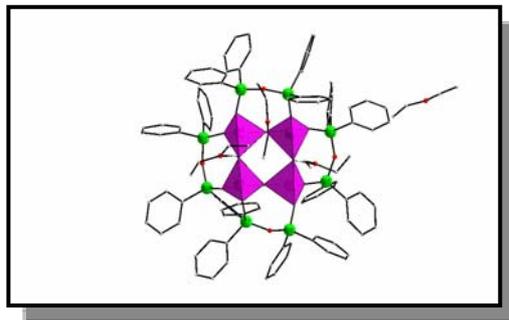


# Ein Alumopolysiloxan mit $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Kern und sein Verhalten gegenüber Diaminen und Metallorganyle



## 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

***Hinka Hreleva-Caparrotti***

aus Gabrovo, Bulgarien

Saarbrücken

2006

**Tag des Kolloquiums:** 11.12. 2006  
**Dekan:** Prof. Dr. K. Hegetschweiler  
**Berichterstatter:** Prof. Dr. M. Veith  
Prof. Dr. Dr. h. c. Theophil Eicher  
Prof. Dr. P. Jutzi  
**Akad. Mitarbeiter:** Dr. H. Kohlmann

*Für meinen Vater!*

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Veith, danke ich für die interessante Themenstellung, wertvollen Hinweise und herzliche Unterstützung, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich möchte mich bei folgenden Personen herzlich bedanken, die mich auf unterschiedliche Weise unterstützt haben und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle danke ich ganz herzlich Herrn Dr. Volker Huch für das Vermessen und das Lösen der Kristallstrukturen und ich möchte ihm auch für das gewissenhafte Korrekturlesen, sowie seine herzliche Unterstützung danken!

Ein großer Dank gilt Frau Helga Feuerhake, die für mich viele CHN-Analysen und Metallgehaltbestimmungen gemacht hat und mich ganz herzlich und freundlich unterstützt hat. Dabei war die Zeit mit ihr im Labor für mich von großer Bedeutung.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Michael Zimmer, der zahlreichen NMR-Spektren für mich vermessen hat und Antwort auf viele NMR-Probleme gegeben hat.

Frau Iris Wahlster bin ich sehr dankbar für ihre Unterstützung.

Den folgenden Personen gilt auch mein großer Dank: Herr Hermann Recktenwald, Frau Sylvia Beetz, Frau Eveline Altmeyer, Herr Günther Müller, Herr Armin Kempf, Herr Hans Conrad und Mathias Gasthauer. Alle haben für mich viel getan.

Besonderer Dank gilt an Herrn Dr. Kroum Valtchev und an Herrn Dr. Peter König, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und für die Diskussionsbereitschaft. Herrn Dr. Peter König danke ich recht herzlich für das gewissenhafte Korrekturlesen und für das Beantworten meiner zahlreichen Fragen.

Mein Dank gilt an dieser Stelle allen meinen Kollegen und den Mitgliedern des Arbeitskreises, die sehr freundlich und Hilfsbereit waren und auf verschiedene Weise mich während der Promotion unterstützt haben: Herr Dipl. Chem. Nils Köhler, Frau Dipl. Chem. Stephanie Becker, Frau Dr. Rasa Rapalaviciute, Herr Dr. Vladimir Sivakov, Herr Dr. Chem. Yann Wolf, Frau Dipl. Lebensmittelchem. Dorothea Loytved, Herr Dr. Andreas Rammo, Frau Dr. Jacqueline Freres, Herr Dr. Thorsten Voigt, Frau Dr. Nicole Donia, Herr Dipl. Chem. Omid Yazdani, Herr Dipl. Chem. Antoine Laurent, Herr Dipl. Chem. Amadou Ndiaye, Dr. Markus Burkhart, Frau Dipl. Chem. Hakima Smail, Frau Dipl. Chem. Celine Belot und Frau Dipl. Werkstoffwissenschaft. Eva Sow.

Mein großer Dank gilt ebenfalls Frau Dr. Zhivka Simeonova und Herrn Prof. Dr. Alexander Alexandrov, die mich unterstützt haben und meine ersten Lehrer in der Anorganischen Chemie in Bulgarien waren!

Ein besonderer Dank gilt meiner ganzen Familie, vor allem meinem Vater Herrn Kosta Hrelev, meiner Mutter Radka Hreleva und meinem Mann Herrn Francesco Caparrotti, die mir während dieser Arbeit immer wieder Mut gemacht haben!

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Å</b>	Angström	<b>°C</b>	Grad Celsius
<b>Abb.</b>	Abbildung	<b>°</b>	Grad
<b>ber.</b>	berechnet	<b>Et<sub>2</sub>O</b>	Diethylether
<b>bzw.</b>	beziehungsweise	<b>h</b>	Stunde(n)
<b>d. Th.</b>	der Theorie	<b>Cp</b>	Cyclopentadienyl, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
<b>d<sup>6</sup>-DMSO</b>	Dimethylsulfoxid		
<b>d</b>	Dublett		
<b>Et</b>	Ethyl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
<b>gef.</b>	gefunden		
<b>Gl.</b>	Gleichung		
<b>g</b>	Gramm		
<b><sup>t</sup>Bu</b>	<i>tertiär</i> -Butyl, C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		
<b>IR</b>	Infrarot		
<b>λ</b>	Wellenlänge		
<b>m</b>	Masse		
<b>m</b>	Multipllett		
<b>M</b>	Metall		
<b>MHz</b>	Megahertz		
<b>ml</b>	Milliliter		
<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance		
<b>Ph</b>	Phenyl		
<b>ppm</b>	parts per million		
<b>q</b>	Quartett		
<b>quin</b>	Quintett		
<b>RT</b>	Raumtemperatur		
<b>s</b>	Singulett		
<b>Tab.</b>	Tabelle		
<b>t</b>	Triplett		
<b><i>tert</i></b>	<i>tertiär</i>		
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran		
<b>z.B.</b>	zum Beispiel		
<b>v</b>	Frequenz		

## Nummerierung der Verbindungen

- Verbindung **1-**  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 4 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
- Verbindung **3a-**  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$
- Verbindung **3b-**  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$
- Verbindung **2-**  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$
- Verbindung **4-**  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2 \times 2\text{THF}$
- Verbindung **5-**  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$
- Verbindung **5a-**  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 1,5 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$
- Verbindung **5b-**  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$
- Verbindung **6-**  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$
- Verbindung **7-**  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$
- Verbindung **8-**  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$
- Verbindung **16-**  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
- Verbindung **17-**  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \times \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
- Verbindung **18-**  $[\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}\}_2\text{O}_3]_4 \cdot \text{Al}_4(\text{OH})_4(\text{ZnO})_2 \times 2\text{Et}_2\text{O}$
- Verbindung **19-**  $[\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}\}_2\text{O}_3]_4 \cdot \text{Al}_4\text{O}_4\text{Na}_4 \times 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
- Verbindung **20-**  $[\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}\}_2\text{O}_3]_4 \cdot \text{Al}_4(\text{OH})_2\text{O}_2\text{Sn} \times 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
- Verbindung **21-**  $[\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}\}_2\text{O}_3]_4 \cdot \text{Al}_4(\text{OH})_2\text{O}_2\text{Ge} \times 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
- Verbindung **22-**  $[\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}\}_2\text{O}_3]_4 \cdot \text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 4 \text{NH}(\text{CH}_3)_2$
- Verbindung **23-**  $[\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}\}_2\text{O}_3]_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_6(\text{OH})_2 \times \text{NH}_2(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2 \times 2(15\text{-Kronen-5-Ether})$
- Verbindung **24-**  $[\text{Al}_6(\text{OH})_8\{(\text{Ph}_2\text{SiO}_2)_2\text{O}\}_4\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{OH}\}_2]$

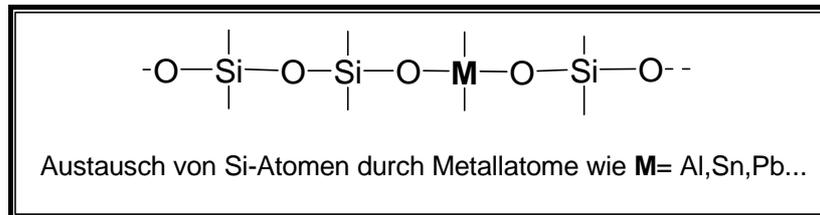
<b>1. Einführung in die Verbindungsklassen der Silanole, Siloxane und Metallsiloxane.....1</b>	
1.1 Beispiele und Synthesepinzipien für Alumosiloxane	1
1.2 Synthese von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 4\text{Et}_2\text{O}$ - Alumopolysiloxan <b>1</b> und Darstellung weiterer Alumopolysiloxane	7
1.3 Verwendung	19
1.4 Aufgabenstellung	20
<b>2. Reaktionen von <math>[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 3\text{Et}_2\text{O}</math> Alumopolysiloxan 1 mit „chelatisierenden“ Diaminen .....</b>	<b>22</b>
<b>I. Umsetzungen mit 1,3- Diaminopropan .....</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Synthese von <math>(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2</math> <b>3a</b></b>	<b>23</b>
2.1.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ <b>3a</b>	26
2.1.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ <b>3a</b>	26
2.1.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <b>3a</b>	30
2.1.2 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ <b>3b</b>	33
2.1.2.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ <b>3b</b>	33
2.1.2.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <b>3b</b>	36
<b>2.2 Synthese von <math>(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2</math> <b>2</b></b>	<b>39</b>
2.2.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ <b>2</b>	40
2.2.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	40
2.2.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <b>2</b>	43
<b>II. Umsetzungen mit 1,4- Diaminobutan .....</b>	<b>46</b>
<b>2.3 Synthese von <math>(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2</math> <b>5b</b></b>	<b>47</b>
2.3.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ <b>5b</b>	48
2.3.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ <b>5b</b>	48
2.3.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <b>5b</b>	51
<b>2.3 Synthese von <math>(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2 \times 2\text{THF}</math> <b>4</b></b>	<b>54</b>
2.4.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2 \times 2\text{THF}$ <b>4</b>	55
2.4.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2 \times 2\text{THF}$ <b>4</b>	55
2.4.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <b>4</b>	58
2.4.2 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 1,5 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ <b>5a</b>	61
2.4.2.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 1,5 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ <b>5a</b>	61
2.4.2.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <b>5a</b>	64
<b>2.5 Synthese von <math>(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2</math> <b>5</b></b>	<b>67</b>
2.5.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ <b>5</b>	69

2.5.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ <b>5</b>	69
2.5.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <b>5</b>	71
<b>2.6 Synthese von <math>(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2</math> <b>6</b></b>	<b>75</b>
2.6.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ <b>6</b>	76
2.6.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ <b>6</b>	76
2.6.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3 \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ <b>6</b>	79
<b>III. Umsetzung mit 1,7- Diaminoheptan .....</b>	<b>83</b>
<b>2.7 Synthese von <math>(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2</math> <b>7</b></b>	<b>83</b>
2.7.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ <b>7</b>	84
2.7.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ <b>7</b>	84
2.7.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ <b>7</b>	87
<b>IV. Umsetzung mit 1,12- Diaminododekan .....</b>	<b>93</b>
<b>2.8 Synthese von <math>(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2</math> <b>8</b></b>	<b>93</b>
2.8.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$ <b>8</b>	94
2.8.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$ <b>8</b>	94
2.8.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$ <b>8</b>	97
<b>2.9 Synthese von <math>(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2</math> <b>16</b> .....</b>	<b>102</b>
2.9.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <b>16</b>	104
2.9.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <b>16</b>	104
2.9.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <b>16</b>	107
<b>2.10 Synthese von <math>(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \times \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2</math> <b>17</b>.....</b>	<b>109</b>
2.10.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \times \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ <b>17</b>	110
2.10.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \times \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ <b>17</b>	110
2.10.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <b>17</b>	113
<b>2.11 Synthese von <math>\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}_3\}_4 \cdot \text{Al}_4(\text{OD})_4</math> <b>26</b>.....</b>	<b>116</b>
<b>2.12 Synthese von <math>(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OD}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2</math> <b>27</b> .....</b>	<b>120</b>

<b>3. Reaktionen von <math>[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 3\text{Et}_2\text{O}</math>-Alumopolysiloxan <u>1</u> mit Metallorganen</b> .....	<b>123</b>
<b>3.1 Synthese von <math>[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4(\text{ZnO})_2 \times 2\text{Et}_2\text{O}</math> <u>18</u></b> .....	<b>123</b>
3.1.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von <u>18</u>	124
3.1.1.a) Die Strukturbestimmung von <u>18</u>	124
3.1.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <u>18</u>	127
<b>3.2 Synthese von <math>[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4\text{O}_4\text{Na}_4 \times 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}</math> <u>19</u></b> .....	<b>129</b>
3.2.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von <u>19</u>	131
3.2.1.a) Die Strukturbestimmung von <u>19</u>	131
3.2.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <u>19</u>	136
<b>3.3 Synthese von <math>[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_2\text{O}_2\text{Sn} \times 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2</math> <u>20</u></b> .....	<b>140</b>
3.3.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von <u>20</u>	142
3.3.1.a) Die Strukturbestimmung von <u>20</u>	142
3.3.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <u>20</u>	146
<b>3.4 Synthese von <math>[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_2\text{O}_2\text{Ge} \times 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2</math> <u>21</u></b> .....	<b>148</b>
3.4.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_2\text{O}_2\text{Ge} \times 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ <u>21</u>	149
3.4.1.a) Die Strukturbestimmung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_2\text{O}_2\text{Ge} \times 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ <u>21</u>	149
3.4.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <u>21</u>	152
<b>4. Reaktionen unter Änderung der Struktureinheit von Alumopolysiloxan <u>1</u> - <math>(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 3\text{Et}_2\text{O}</math></b> .....	<b>154</b>
<b>4.1 Synthese von <math>[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 4 \text{NH}(\text{CH}_3)_2</math> <u>22</u></b> .....	<b>154</b>
4.1.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 4 \text{NH}(\text{CH}_3)_2$ <u>22</u>	155
4.1.1.a) Die Strukturbestimmung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 4 \text{NH}(\text{CH}_3)_2$ <u>22</u>	155
4.1.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <u>22</u>	158
<b>4.2 Synthese von <math>[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{O}_3]_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{OH})_2 \times \text{NH}_2(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2 \times 2(15\text{-Kronen-5-Ether})</math> <u>23</u></b> ....	<b>160</b>
4.2.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{O}_3]_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{OH})_2 \times \text{NH}_2(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2 \times 2(15\text{-Kronen-5-Ether})$ <u>23</u>	161
4.2.1.a) Die Strukturbestimmung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_2\text{O}_3]_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{OH})_2 \times \text{NH}_2(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2 \times 2(15\text{-Kronen-5-Ether})$ <u>23</u>	161
4.2.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <u>23</u>	164
<b>4.3 Synthese von <math>[\text{Al}_6(\text{OH})_8\{(\text{Ph}_2\text{SiO}_2)_2\text{O}\}_4\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{OH}\}_2]</math> <u>24</u></b> .....	<b>166</b>
4.3.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{Al}_6(\text{OH})_8\{(\text{Ph}_2\text{SiO}_2)_2\text{O}\}_4\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{OH}\}_2]$ <u>24</u>	168
4.3.1.a) Die Strukturbestimmung von $[\text{Al}_6(\text{OH})_8\{(\text{Ph}_2\text{SiO}_2)_2\text{O}\}_4\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{OH}\}_2]$ <u>24</u>	168
4.3.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von <u>24</u>	171

<b>5. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>174</b>
<b>6. Experimenteller Teil .....</b>	<b>181</b>
<b>6.1 Allgemeine Arbeitstechniken .....</b>	<b>181</b>
<b>6.2 Versuchsbeschreibungen und Charakterisierungen .....</b>	<b>182</b>
6.2.1 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 2NH_2(CH_2)_3NH_2$ ( <b>2</b> )	182
6.2.2 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 3NH_2(CH_2)_3NH_2$ ( <b>3</b> )	183
6.2.3 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times NH_2(CH_2)_4NH_2$ ( <b>4</b> )	185
6.2.4 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 2NH_2(CH_2)_4NH_2$ ( <b>5</b> )	187
6.2.5 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 3NH_2(CH_2)_4NH_2$ ( <b>6</b> )	188
6.2.6 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 3NH_2(CH_2)_7NH_2$ ( <b>7</b> )	190
6.2.7 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 3NH_2(CH_2)_{12}NH_2$ ( <b>8</b> )	191
6.2.8 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 2NH_2(CH_2)_5NH_2$ ( <b>9</b> )	193
6.2.9 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 3NH_2(CH_2)_5NH_2$ ( <b>10</b> )	195
6.2.10 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 2NH_2(CH_2)_6NH_2$ ( <b>11</b> )	196
6.2.11 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 3NH_2(CH_2)_6NH_2$ ( <b>12</b> )	197
6.2.12 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 3NH_2(CH_2)_8NH_2$ ( <b>13</b> )	199
6.2.13 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 3NH_2(CH_2)_9NH_2$ ( <b>14</b> )	200
6.2.14 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 3NH_2(CH_2)_{10}NH_2$ ( <b>15</b> )	201
6.2.15 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 2(CH_3)_2N(CH_2)_3N(CH_3)_2$ ( <b>16</b> )	202
6.2.16 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times (C_2H_5)_2N(CH_2)_3N(C_2H_5)_2 \times C_4H_8O_2$ ( <b>17</b> )	204
6.2.17 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4O_4Zn_2O_{2x} \cdot 2(C_2H_5)_2O$ ( <b>18</b> )	205
6.2.18 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4O_4Na_{4x} \cdot 2C_4H_8O$ ( <b>19</b> )	206
6.2.19 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_2O_2Sn_x \cdot 2C_4H_8O_2$ ( <b>20</b> )	208
6.2.20 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_2O_2Ge_x \cdot 2C_4H_8O_2$ ( <b>21</b> )	209
6.2.21 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 4(CH_3)_2NH$ ( <b>22</b> )	211
6.2.22 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O]_4 \cdot Al_2O_6(OH)_2 \times NH_2(CH_2)_9NH_2$ (15-Kronen-5-Ether) ( <b>23</b> )	212
6.2.23 Darstellung von $[Al_6(OH)_8\{(Ph_2SiO_2)_2O\}_4\{(Ph_2SiO)_2O-(CH_2)_4OH\}_2]$ ( <b>24</b> )	213
6.2.24 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OD)_4 \times 4(C_2H_5)_2O$ ( <b>26</b> )	215
6.2.25 Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OD)_4 \times 3NH_2(CH_2)_3NH_2$ ( <b>27</b> )	216
<b>7. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>218</b>
<b>8. Anhang .....</b>	<b>224</b>

In der vorliegenden Arbeit geht es um die Darstellung, die Struktur und insbesondere Supramolekulare Chemie eines bestimmten Alumosiloxans, sowie um Abwandlungen der ursprünglichen Verbindung. Metallsiloxane bzw. Alumosiloxane kann man als modifizierte Silicone<sup>1-4)</sup> beschreiben, bei denen Metallatome z.B. Aluminiumatome als Ersatz für Siliciumatome in das silicatische Grundgerüst eingebaut werden (Abb. 1)<sup>5-7)</sup>.



**Abb. 1:** *prinzipieller Aufbau der Silicone und der Metallsiloxane*

Aufgrund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff ist Silicium im Gegensatz zum leichteren homologen Kohlenstoff auf der Erde nicht elementar sondern in Form von Silicaten anzutreffen. Silicate sind Hauptbestandteil der Erdkruste und nicht nur die artenreichste Klasse der Mineralien, sondern auch geologisch außerordentlich wichtig. Sie enthalten außer Silicium und Sauerstoff verschiedene Metallkationen wie z. B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Der strukturelle Aufbau ist sehr vielfältig, es können z. B. Insel-(Neso)-, Gruppen-(Soro)-, Ring-(Cyclo)-, Ketten/Band-(Ino)-, Schicht-(Phyllo)- und Gerüst(Tecto)- Silicate unterschieden werden<sup>8)</sup>, deren essentielle Baueinheit, das Silicat-Anion, als Abkömmling der Kieselsäure zu betrachten ist.

### 1.1 Beispiele und Synthesepinzipien für Alumosiloxane

In der Natur sind Alumosilicate weit verbreitet und in den letzten Jahren wurde viel unternommen, um lösliche molekulare Alumosiloxane herzustellen. Alumosilicate sind eigentlich Tectosilicate, in denen ein Teil des Siliciums durch Aluminium ersetzt ist und die entstehende negative Gerüstladung wird durch Kationen ausgeglichen. Die Gerüst-Silicate sind die häufigsten Minerale, die eine interessante Strukturvielfalt und vielfältige Reaktionen zeigen meist nicht des Gerüsts, sondern der eingelagerten Spezies. Die mineralogisch wichtigste Klasse der Tectosilicate sind die Feldspäte. Sie machen insgesamt 65 Vol.-% der Erdkruste aus. Im Unterschied zu den Zeolithen liegt aber das Al:Si-Verhältnis selten unter 1:3, d.h. es handelt sich um vergleichsweise aluminiumreiche Minerale. Nach

Zusammensetzung kann man zwei Arten von Feldspäten unterscheiden: Alkalifeldspäte  $M[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  mit  $M=\text{Na, K, Rb, Cs}$  und Erdalkalifeldspäte  $M[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  mit  $M=\text{Ca, Sr, Ba}$ .

Die Gerüstsilicate sind aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu Zeolithen (technische Tecto-Silicate) (Abb.2) von Interesse, welche in der selektiven Katalyse eine große Rolle spielen.

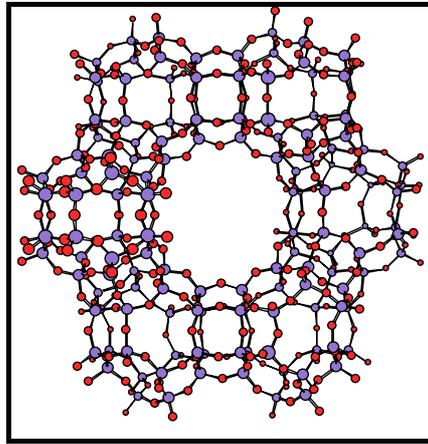


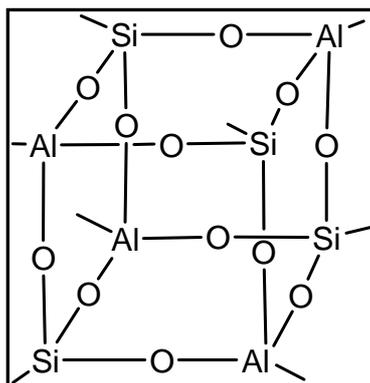
Abb. 2: Zeolith C3T

Die Zeolithe kommen in der Natur als Mineralien vor, werden aber im großen Maßstab auch industriell hergestellt (Nanomaterialien und Katalysatoren)<sup>9-13)</sup>. Ihnen ist ein Aufbau aus bestimmten, miteinander verknüpften Polyedern gemeinsam, wobei Hohlräume und Kanäle verschiedener Größe und Gestalt auftreten. Die verschiedenen Zeolithe unterscheiden sich sehr bezüglich ihrer Hohlräume und Kanäle, so dass sie für die Aufnahme bestimmter Moleküle „maßgeschneidert“ werden können. Man nutzt dies beispielsweise zur selektiven Stofftrennung<sup>14-19)</sup>.

Die Alumophosphate haben chemische und strukturelle Analogie zu den Alumosilicaten. Der einfachste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das  $\text{AlPO}_4$ , das isoelektronisch zu  $\text{SiO}_2$  ist ( $\text{SiOSi}$  ersetzt durch  $\text{AlOP}$ ) und in der Quarz-Struktur vorliegt. Bei den Alumophosphaten ist ebenfalls die unterschiedliche Größe der Kanäle und Hohlräume vorhanden und stellt ein wichtiges strukturelles Motiv dar. Auch hier wurden große Anstrengungen unternommen um Alumophosphate mit verschiedenen organischen Resten herzustellen<sup>20-35)</sup>. Die Sauerstoffatome am Phosphor wurden in diesen Verbindungen durch unterschiedliche organische Reste ersetzt ( $[\text{PO}_4]^{3-}$  zu  $\text{R}[\text{PO}_3]^{2-}$  oder  $\text{R}_2\text{PO}_2^-$ )<sup>36-43)</sup>. Dabei wird die Löslichkeit in organischen Lösemitteln stark erhöht, was die nähere Untersuchung erleichtert.

Die erste Kristallstruktur, die Al-Si Oxid erhält, ist 1987 publiziert worden - „tetrakis“ (Tetramethylammonium) Alumosilicat<sup>44)</sup>. Die Verbindung besitzt keine organischen

Liganden an den Si-Atomen. Die Struktur hat eine  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{12}$  –Einheit wie sie auch in Silsesquioxanen vorkommt (die Hälfte von den Si-Atomen sind durch Al-Atome substituiert). Alle Si- und Al-Atome sind tetraedrisch koordiniert und tragen OH-Gruppen (Abb.3). Diese Struktur ist typisch, nicht nur für das oben beschriebene Tetrakis-Alumosilicat, sondern auch für eine Reihe anderer Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{12}\text{X}_4\text{Y}_4$  [Kohlenstoff-Cobalt Cluster oder Amino-Gruppen an den Si-Atomen sind mit „X“ dargestellt und cyclische Ether-Moleküle als Donor an den Al-Atomen mit (Y)]<sup>45-52</sup>.

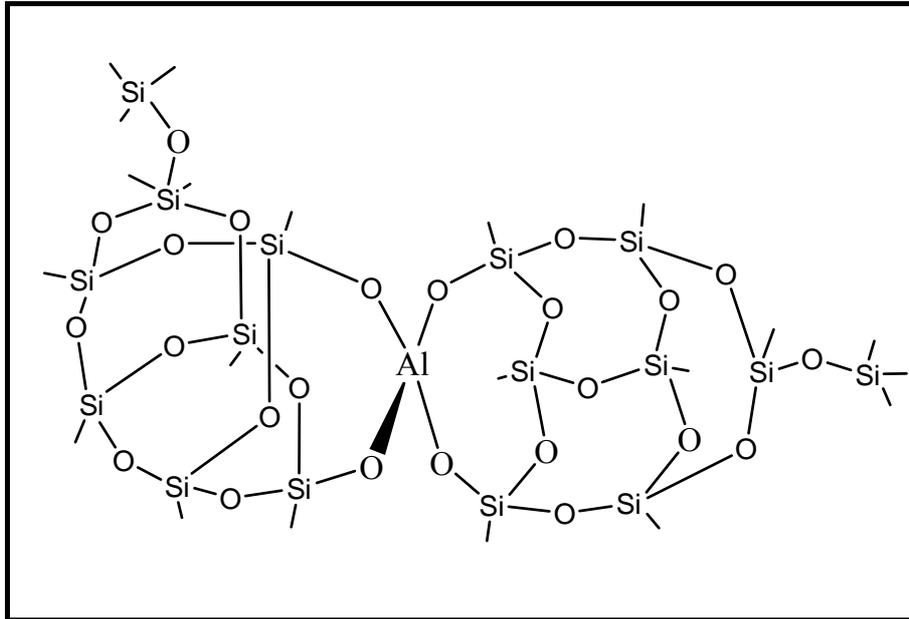


**Abb. 3:** Kubische Struktur von „tetrakis“ (Tetramethylammonium) Alumosilicat, (Anion)

Eine andere Reihe von Verbindungen hat die allgemeine Summenformel:  $(\text{R-Si})_7(\text{AlX})\text{O}_{12}$ . Diese Verbindungen leiten sich von Silsesquioxanen mit der Formel:  $(\text{R-Si})_8\text{O}_{12}$  ab, indem man ein Si-Atom mit organischen Resten durch Aluminium oder einen anderen Liganden (X-geladen oder neutral) austauscht. Ein einfaches Beispiel ist die folgende Struktur  $(\text{cy-Si})_7\text{-[Al-(OPPh}_3)]\text{O}_{12}$  (cy = Cyklohexyl). Das Aluminium-Zentrum sättigt sich mit Triphenylphosphinoxid elektronisch durch Donor Bindung zum Sauerstoff ab<sup>53</sup>). Wenn man die  $\text{OPPh}_3$ -Gruppen durch negativ geladene Ionen substituiert  $[(\text{R-Si})_7(\text{Si-O})\text{O}_{12}]$

(Tetramethylstibonium-Kation als Gegenion), können zwei von diesen Silsesquioxanen über Aluminium durch Sauerstoffbrücken-Bindungen verknüpft werden:  $\{[(\text{cy-Si})_7\text{O}_{12}]\text{Al-O-Si}[\text{O}_{12}(\text{Si-cy})_7]\}^-$ <sup>54</sup>). Eine andere Möglichkeit ist zwei  $(\text{Cy-Si})_7\text{O}_{12}(\text{Al})$ -Einheiten über  $\text{O}^{2-}$  zu binden um die folgende Struktur zu erhalten:  $\{[(\text{cy-Si})_7\text{O}_{12}]\text{Al-O-Al}[\text{O}_{12}(\text{Si-cy})_7]\}^{2-}$ . Dieses Dianion ist isoelektronisch mit dem Monoion  $\{[(\text{cy-Si})_7\text{O}_{12}]\text{Al-O-Si}[\text{O}_{12}(\text{Si-cy})_7]\}^-$ , das oben diskutiert wurde<sup>55</sup>). So dargestellte Silsesquioxane gehören zu den geschlossenen kubischen Silsesquioxanen. Es gibt auch solche, die ein geöffnetes Gerüst haben, wobei das Aluminiumatom beide Gerüste verbindet. Die allgemeine Summenformel für solche Verbindungen ist:  $\{[(\text{R-Si})_7\text{O}_{11}(\text{O-SiR}_3)]\text{Al}[(\text{R}_3\text{Si-O})\text{O}_{11}(\text{Si-R})_7]\}^-$  mit Alkylammonium-

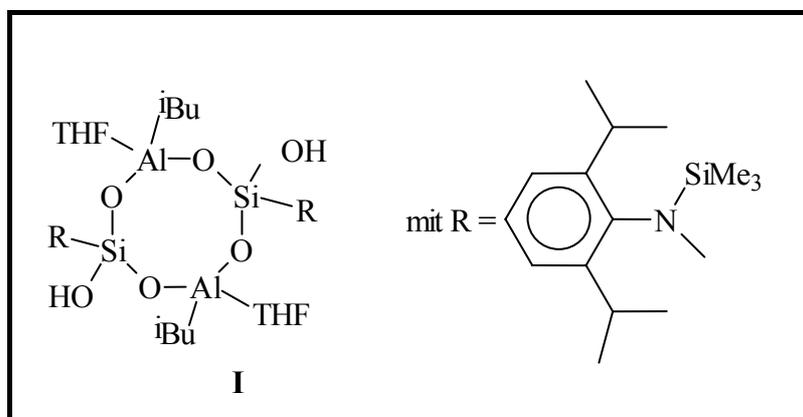
Kation als Gegenion (Abb.4) <sup>52-55</sup>. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist das Al-Atom tetraedrisch koordiniert.



**Abb. 4:** Die Anion Struktur von  $\{[(R-Si)_7O_{11}(O-SiR_3)]Al [(R_3Si-O)O_{11}(Si-R)_7]\}^-$ ,  
ohne organische Reste für bessere Übersicht.

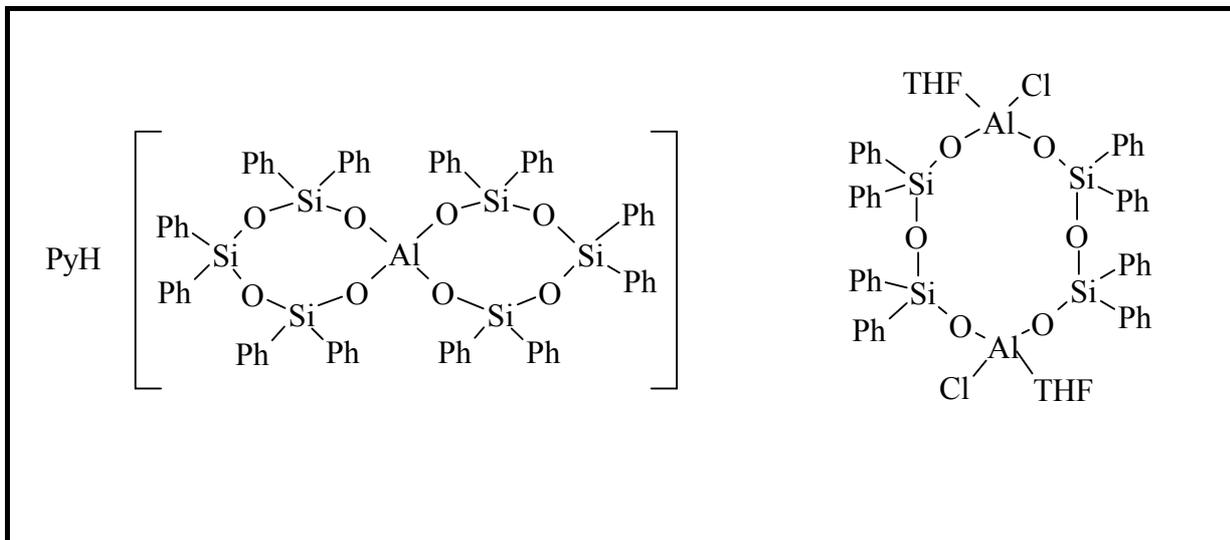
Die Bildung kleiner Alumosiloxane ist auch trotz noch vorhandener freier OH-Funktion am Silizium möglich, wenn man anspruchsvolle Reste wie  $N(SiMe_3)(C_6H_3iPr_2)$  am Silizium hat. Solche Alumosiloxane sind bei RT stabil und kondensieren nicht <sup>56</sup>.

**Gl. 1**



**Abb. 5:** Der Zusammenhang zwischen R und der Kondensation des Alumosiloxans I

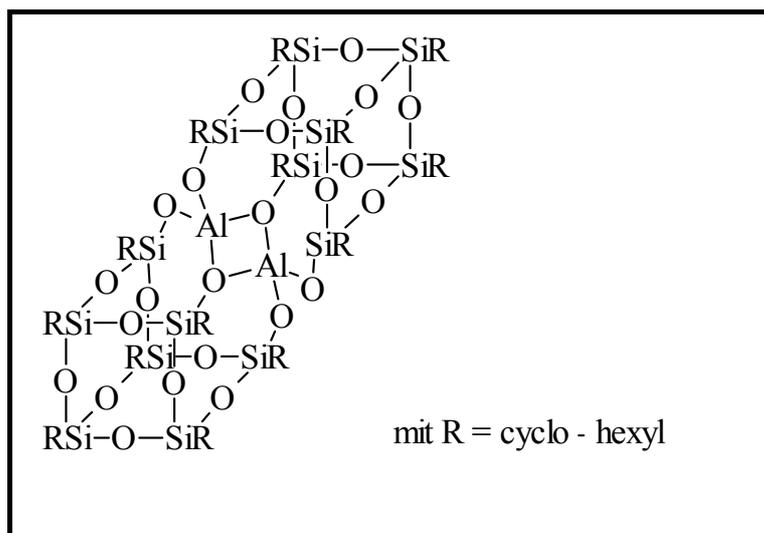
2001 wurden in der Arbeitsgruppe von V.C. Kessler und Mitarbeitern zwei andere Alumosiloxane beschrieben<sup>57)</sup> (Abb. 6).



**Abb. 6:** Produkte der Umsetzung von Diphenylsilandiol mit Aluminiumchlorid in Gegenwart von Pyridin

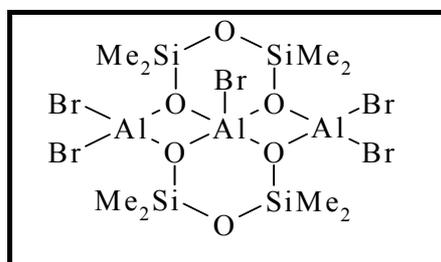
$(\text{Ph}_2\text{Si})_4\text{O}_6(\text{AlCl}_2 \times \text{THF})_2$  besteht aus einem  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_6$ -Zwölfiring in dem das Aluminiumatom durch Donor-Bindung elektronisch mit einem THF-Molekül abgesättigt ist. Das  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_6(\text{AlO}_2)]^-$  Anion liegt mit einem Pyridiniumkation vor. Das Aluminiumatom ist in der Mitte von einem Sauerstoff-Tetraeder und bindet spirocyclisch zwei Acht-Ringsysteme.

Silanole, die schon kondensiert worden sind, können mit Trimethylalan bzw. Aluminium-tri-*iso*-propanolat unter Methan- / *iso*-Propanolabspaltung zu folgendem Alumosiloxan umgesetzt werden<sup>5; 58; 59)</sup> (Abb. 7).



**Abb. 7:** Beispiel für ein Aluminiumsilsesquioxan

Die erste Struktur für ein Alumopolysiloxan ist 1966 beschrieben worden. Das Molekül  $(\text{Me}_2\text{SiO})_4(\text{OAlBr}_2)_2(\text{AlBr})$  hat ein  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_6$  Zwölf-Ringsystem, das spirocyclisch eine AlBr-Einheit koordiniert<sup>60)</sup> (Abb. 8).



**Abb. 8:** Spaltungsprodukt einer Umsetzung von  $\text{AlBr}_3$  mit Octamethylcyclotetrasiloxan

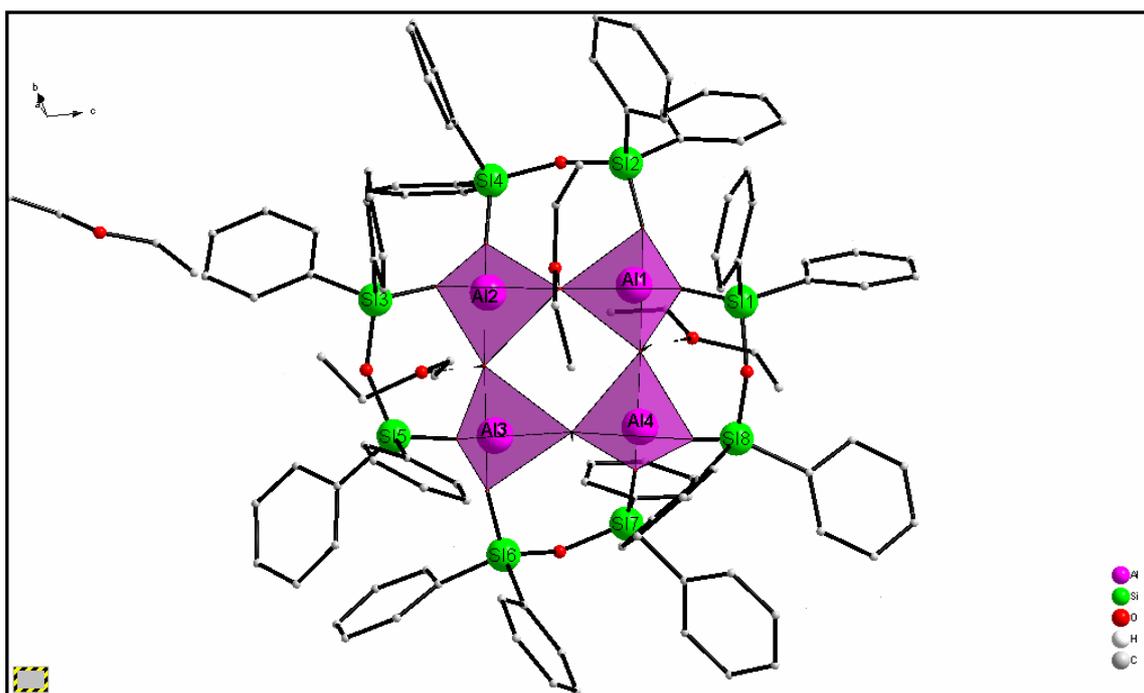
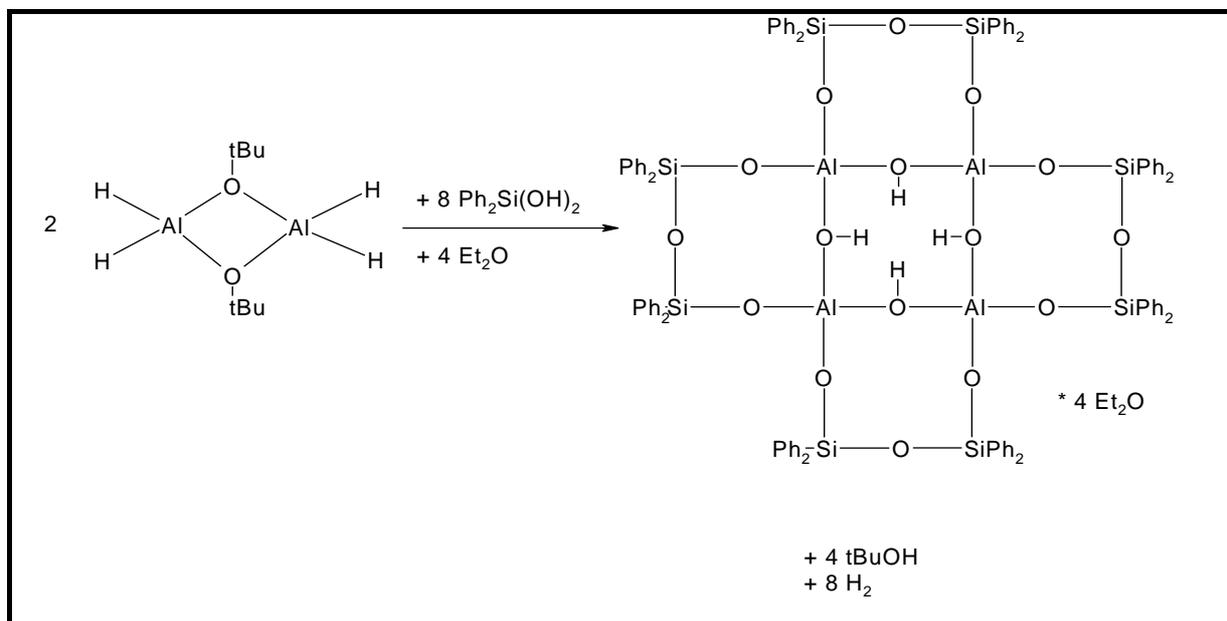
Die entsprechende Chlor-Verbindung wurde 2000 veröffentlicht und ist isotypisch mit der Brom-Struktur<sup>61)</sup>. Die beiden Verbindungen haben tetraedrisch koordinierte Silizium- und Aluminium-Atome nur die spirocyclische Bromo(Chloro)-Aluminium Einheit ist pentakoordiniert mit vier Sauerstoff Bindungen und einer Cl- bzw. Br-Bindung

## 1.2 Synthese von $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 4\text{Et}_2\text{O}$ - Alumopolysiloxan<sub>1</sub> und Darstellung weiterer Alumopolysiloxane

1997 wurde von M. Veith und Mitarbeiter ein Artikel über die Umsetzung von *tert*-Butoxy-aluminium-dihydrid <sup>62; 63)</sup> mit Diphenylsilandiol in Diethylether veröffentlicht <sup>64)</sup>. Dabei entsteht ein polycyclisches System aus fünf anellierten Achtringen, das einen  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Ring als zentrale Baueinheit enthält. Dieser Achtring wird durch Donor-Akzeptor-Bindungen zwischen den Aluminiumatomen und den benachbarten Sauerstoffatomen zusammengehalten. Die vier  $\text{AlO(H)Al}$ -Kanten des inneren Rings sind jeweils von einer Disiloxanbrücke überspannt. Auf diese Weise sättigt sich das Aluminium(III)-Zentrum sowohl koordinativ, als auch elektronisch ab. Dies führt dazu, dass das Molekül annähernd eine  $S_4$ -Symmetrie besitzt. Die systematische Name der Verbindung ist: tetrakis (( $\mu$ -2-hydroxo)-( $\mu$ -2 tetraphenylsiloxanoxy diolato)- aluminium) diethylether solvat.

Die Hydroxygruppen im inneren Achtring zeichnen sich durch eine relativ hohe Brösted-Säure-Acidität aus. Dies ist auch der Grund dafür, dass die Verbindung mit Diethylether auskristallisiert. Wie aus der Röntgenstrukturanalyse hervorgeht sind drei Ethermoleküle an die OH-Gruppen des Alumooligosiloxans über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden. Ein weiteres Ethermolekül erhält aus sterischen Gründen keinen Zugang zur vierten OH-Gruppe. Es scheint im Festkörper keine Anordnung dieses Moleküls möglich zu sein, in der auch die letzte OH-Gruppe koordiniert werden könnte. Im Kristall fungiert das vierte Ethermolekül daher lediglich als Platzfüller im van-der-Waals Gitter. Das freie Molekül ohne koordinierte Lewis-Basen, solange Donormoleküle vorhanden sind, konnte bisher nicht erhalten werden. Wenn keine Donormoleküle vorhanden sind, könnte sich vielleicht ein derartiges Molekül isolieren lassen.

Gl. 2



**Abb. 9:** (( $\mu_2$ -hydroxo)-( $\mu_2$  tetraphenyldisilanoxy diolato)- aluminium) diethyl ether solvat-  
 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$  Alumopolysiloxan- Ether- Addukt(1)  
 (Polyederdarstellung)

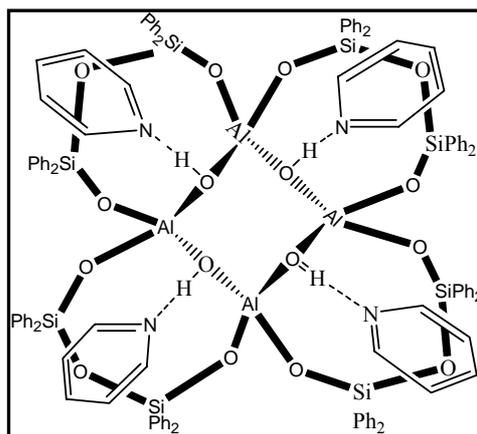
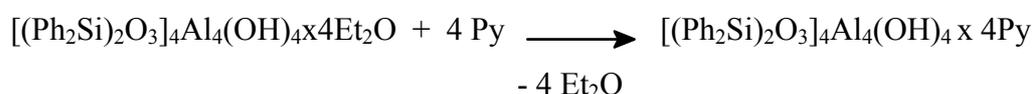
Der zentrale Achtring ist nicht planar, der Winkel zwischen den anellierten Ringen beträgt etwa  $131,5^\circ$  (O-Al---O). Die O-O-Abstände der O-H...O-Wasserstoffbrücken betragen

Werte zwischen 2,60-2,70 Å was auf starke Wasserstoffbrückenbindungen hinweist. Die Aluminiumatome des  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtringes **1** sind verzerrt tetraedrisch von den Sauerstoffatomen umgeben und über zwei Ecken miteinander verknüpft. Die Al-O(H)-Abständen haben einen mittleren Wert von 1,800 Å.

Bis heute wurde die Reaktivität dieses Achtringes in vier verschiedenen Richtungen untersucht.

**I.** Der Diethylether kann durch stärkere sauerstoff- oder stickstoffhaltige Lewis-Basen ausgetauscht werden. Aus diesem Grund wurde die Verbindung vielfach mit verschiedenen Basen umgesetzt. Dabei wurde zumeist ein quantitativer Austausch erzielt. In den so erhaltenen Strukturen sind entweder zwei, drei oder auch alle OH-Gruppen des zentralen Achtrings über Wasserstoffbrücken koordiniert. Diese Abstufung kommt durch unterschiedliche Basenstärke, Raumbedarf und Stöchiometrie der jeweils gebundenen Base zustande. Beispiele für unterschiedliche Addukte sind:  $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 4\text{Et}_2\text{O}$ ,  $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (alle vier Pyridinmoleküle koordinieren jeweils eine OH-Gruppe),  $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_2\text{O}_2]^{2-}(\text{Et}_3\text{NH}^+)_2$  (Ionenpaar)<sup>64; 65</sup>.

**Gl. 3**



**Abb. 10:** Kristallstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 4\text{Py}$

Die Al-O(H)-Abstände betragen im Mittel 1,769 Å und sind dabei um 0,031 Å kürzer als die Abstände des Diethyletheraddukt (Mittelwert 1,800 Å) und um 0,041 Å kürzer als die Al-O-Abstände des Triethylaminaddukt (Mittelwert 1,728 Å). Die unterschiedliche Basizität der Moleküle führt zu Veränderungen bei den Abständen im inneren  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Ring. Je stärker die angelagerte Base an der OH-Gruppe der Al-O(H)-Al-Einheit ist, desto kürzer ist die Al-O-Bindungslänge im Zentralring. Die Si-O-Al-Winkel des Pyridinaddukt betragen Werte von  $154,4^\circ$  und  $166,6^\circ$ , dabei ist im Vergleich zum Alumopolysiloxan **1** die Symmetrie des  $\text{Ph}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ -Henkels etwas gestört.

Die Oligoalumosiloxanverbindung, die keine Basen an den OH-Zentren des  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Zentralachtrings koordiniert, konnte bisher nicht hergestellt werden. Aufgrund der Basenstärke, Basengröße und unterschiedliche Stöchiometrie der Reaktanden kann man verschiedene Produkte der Ausgangsverbindung erhalten. Es ist zu erwarten, dass die Siloxyreste des Moleküls nach Zugabe von Basen die Öffnung derselben zum Zentralring auf den „beiden Seiten“ des Moleküls unterschiedlich beeinflussen. Damit man die Veränderung des Winkels zwischen den Siloxyflügeln und der zentralen Achtringeinheit vergleichen kann, werden die Winkel zwischen den besten Ebenen der Ringe betrachtet.

Bei dem Alumopolysiloxan-Pyridinaddukt sind alle vier Pyridinmoleküle koordiniert, weil die Hälfte der Phenyrringe, die  $\text{Ph}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ -Siloxyreste tragen, sich parallel zueinander einstellen und mit den Pyridinmolekülen eine sandwichähnliche Struktur bilden. Dadurch wird auf das molekulare Grundgerüst der geringste Zwang ausgeübt und es kann sich eine hochsymmetrische Struktur ausbilden ( $S_4$ ). In dieser Verbindung beträgt der Winkel zwischen den besten Ebenen der kantenverknüpften Achtringe jeweils  $134,3^\circ$ . Man kann diese sterisch „optimale“ Verbindung als Referenz heranziehen um Vergleiche zwischen den in dieser Arbeit dargestellten Basenaddukte anzustellen. Insbesondere konnte der Zusammenhang zwischen der Einstellung der Siloxyflügel (Öffnungswinkel) und der Raumerfüllung der Basen so quantitativ besser erfasst werden.

Gl. 4

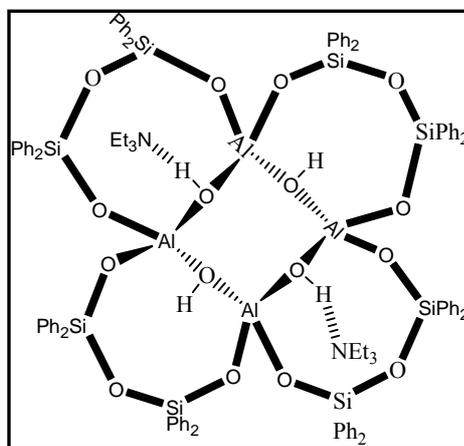
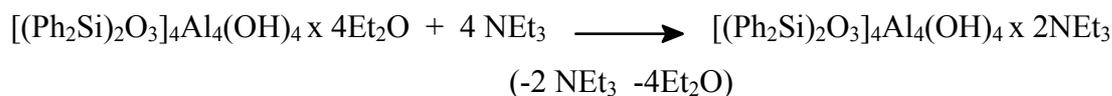
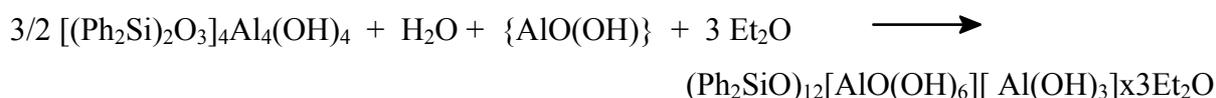


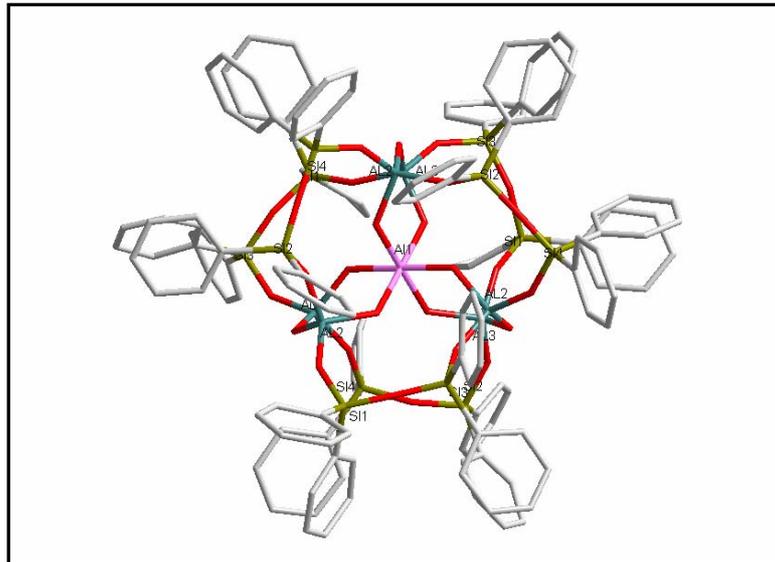
Abb. 11: Kristallstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 2\text{NEt}_3$

Die Stöchiometrie spielt bei dem Triethylaminaddukt keine Rolle und an den  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring werden immer nur zwei Moleküle des Triethylamin koordiniert. Nach Zugabe von Triethylamin werden zwei der  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ -Achtringe „zugeklappt“ und dadurch ist der Rest der OH-Gruppen schlecht zugänglich. Das Alumopolysiloxan-Triethylaminaddukt ist  $C_2$ -punktsymmetrisch, wobei die zweizählige Achse senkrecht durch den zentralen  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring verläuft.

II. Die Verbindung 1 ist thermisch relativ stabil. Mit Wasser reagiert sie erst nach längerer Exposition<sup>66)</sup>. Die folgende polycyclische Verbindung konnte dabei als Feststoff gewonnen werden:  $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_2]_6[\text{AlO}(\text{OH})_{0,5}]_6[\text{Al}(\text{OH})_6 \times 3\text{Et}_2\text{O}]$ , die sechs  $\text{AlO}_4$  Tetraeder und ein  $\text{AlO}_6$  Oktaeder besitzt.

Gl. 5

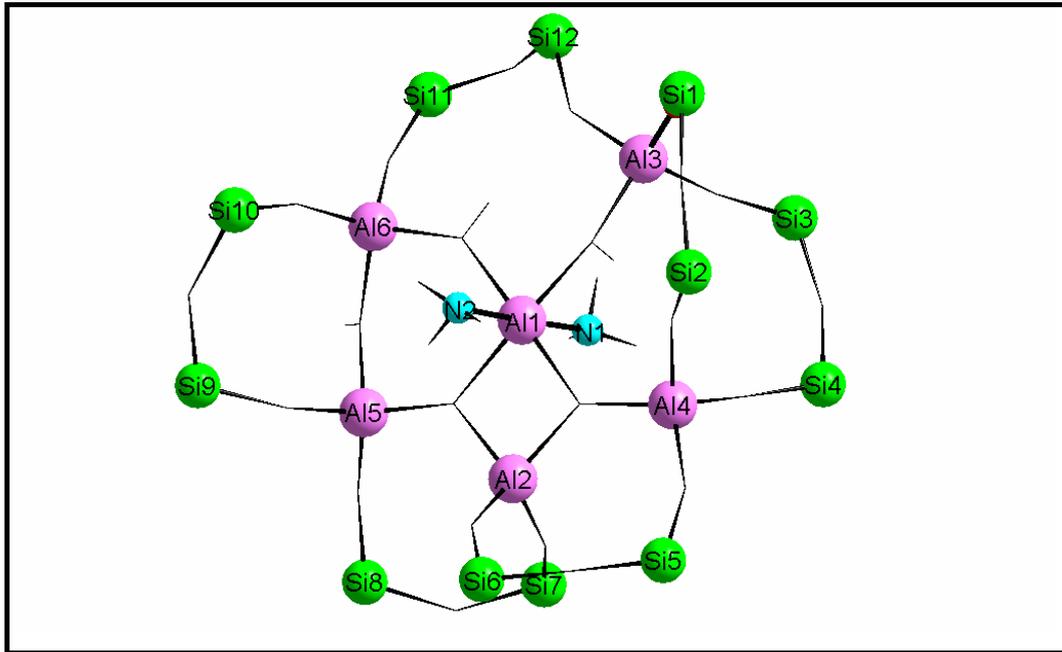




**Abb. 12:** Kristallstruktur von  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_{12}[\text{AlO}(\text{OH})_6][\text{Al}(\text{OH})_3]_x3\text{Et}_2\text{O}$

Dabei wird der zentrale Al-O-Ring gespalten und die Bruchstücke organisieren sich neu. Die Verbindung besitzt eine annähernde  $D_3$ -Symmetrie. Dieses Oligoalumosiloxan kann man auch wie einen molekularen Komplex vom  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ -Anion beschreiben, der sich in der Mitte von einem käfigartigen Alumopolysiloxankation  $([(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_6\text{Al}_6(\text{OH})_3 \times 3\text{Et}_2\text{O})^{3+}$  befindet.

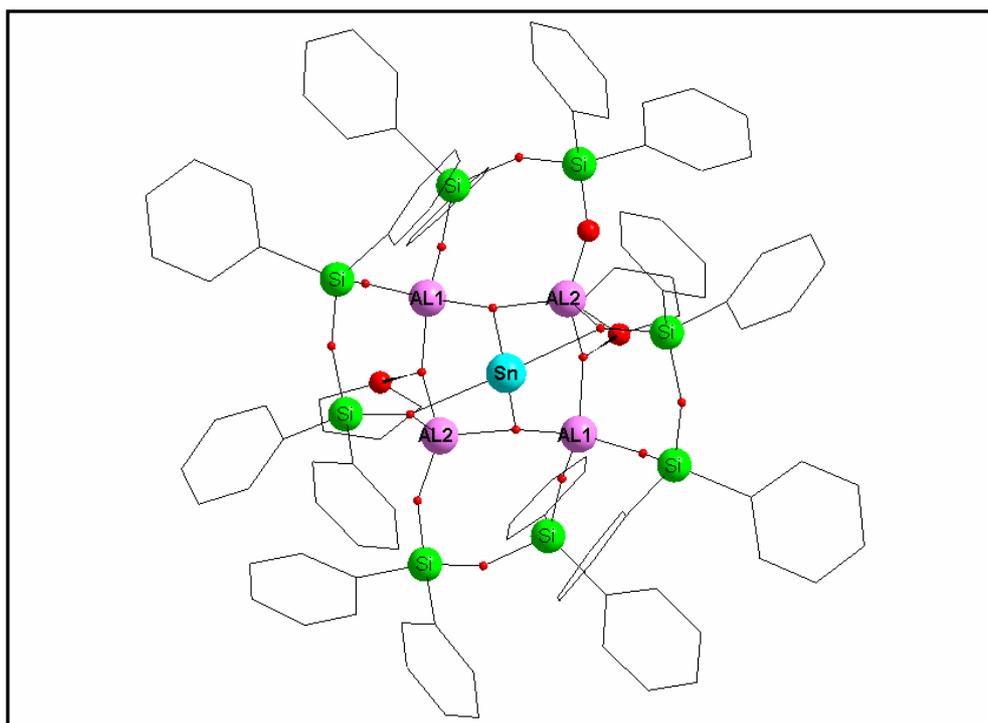
**III.** Eine ähnliche Verbindung bekommt man auch durch Reaktion mit Ammoniak. Die cyclische  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit wird zerstört und es entsteht folgendes Anion:  $\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_{12}[\text{Al}_5\text{O}_7(\text{OH})][\text{Al}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]\text{OEt}_2\}^-$  <sup>66; 67</sup>. Die Kristallstruktur besitzt einen  $\text{AlO}_4\text{N}_2$ -Oktaeder, der mit  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern polycyclisch verknüpft ist.



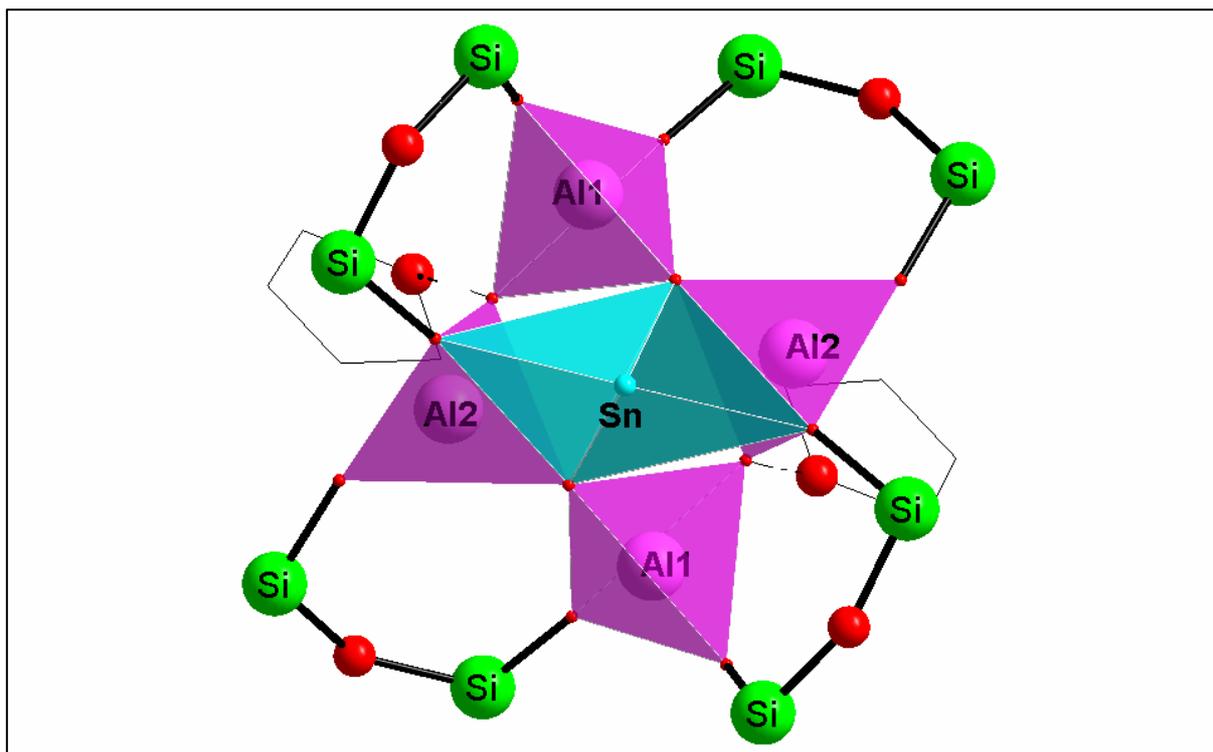
**Abb. 13:** Die Struktur aus der Umsetzung mit Ammoniak  
 $\{(Ph_2SiO)_{12}[Al_5O_7(OH)][Al(OH)_2(NH_3)_2]OEt_2\}$   
(die Ph-Gruppen sind für bessere Übersicht weggelassen)

**IV.** Eine weitere Reaktionsmöglichkeit der Verbindung ist der Austausch der Wasserstoffatome durch Metallkationen im zentralen Achtring. Es wurden bisher verschiedene Organometallverbindungen wie z.B.: Butyllithium, Phenyllithium (Abb. 17; Gl.6) oder Zinnorganyle: (Bis(hexamethyldisilazyl)Zinn(II)) und  $([Sn(O^tBu)_2]_2)^{68)}$  (Abb. 14a und 15) und Bleiverbindungen: (Bis(hexamethyldisilazyl)Blei(II)) (Abb. 16)<sup>69)</sup> benutzt, um die entsprechenden Metallverbindungen herzustellen<sup>70, 71)</sup>.

Die Abbildung **14a** zeigt die Molekülstruktur von  $[\{(C_6H_5)_2Si\}O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_2O_2Sn \times 2C_4H_8O$ . Das Produkt wird nach der Umsetzung von  $Al_4(OH)_4$ -Etheraddukt mit dem Bis(hexamethyldisilazyl)Zinn(II) erhalten. Das Grundgerüst von **1** bleibt durch Einführung des Zinnatoms unverändert. Zwei Wasserstoffatome sind auf einer Seite des Alumooligosiloxans ersetzt worden. Die gegenüberliegenden Wasserstoffatome bilden mit THF-Molekülen Wasserstoffbrückenbindungen, die eine mittlere O...O-Bindungslänge von 2,60 Å haben und dabei vergleichbar sind mit den Wasserstoffbrückenbindungen des Etheraddukt **1** (mittlerer Wert 2,65 Å). Die Struktur besitzt eine  $C_2$ -Symmetrie, wobei die zweizählige Drehachse durch das Zinnatom und das Zentrum des Achtringes verläuft. Die Geometrie am Sn-Atom kann man mit einer trigonal-bipyramidalen Koordination beschreiben. In der Polyederdarstellung besteht die Struktur aus einem  $SnO_4$ -Koordinationspolyeder, der jeweils mit zwei  $AlO_4$ -Tetraedern kantenverknüpft ist (s. Abb. **14b**). Die Aluminiumatome haben eine verzerrte tetraedrische Geometrie.

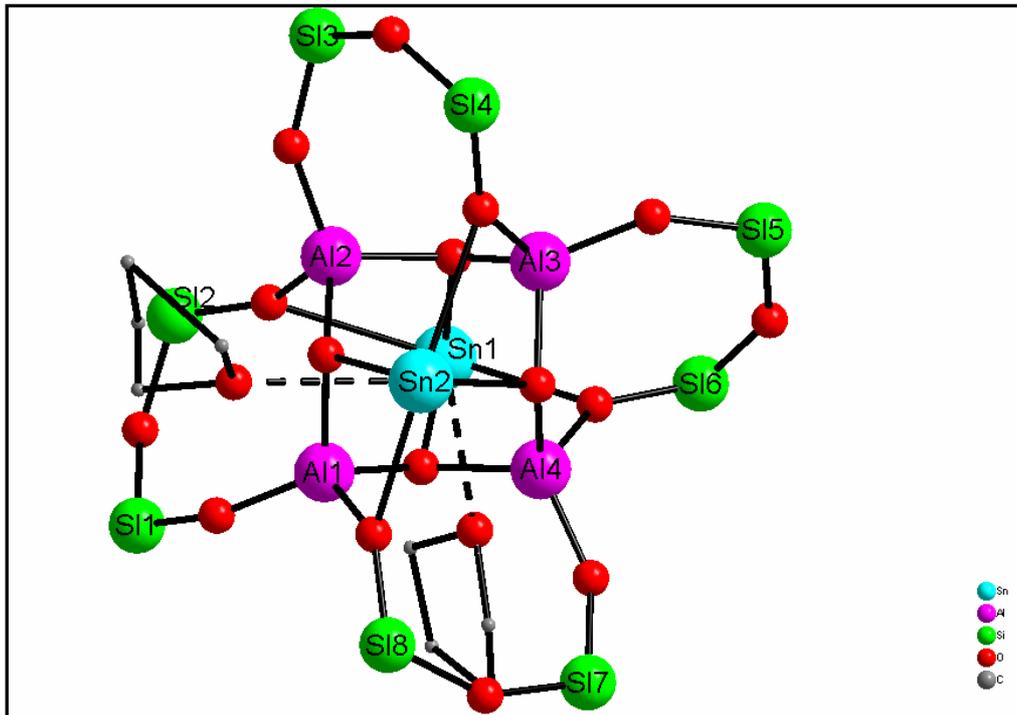


**Abb. 14a:** Die Kristallstruktur von  $(Ph_2SiO)_8(AlO_2)_2[AlO(OH)]_2Sn$



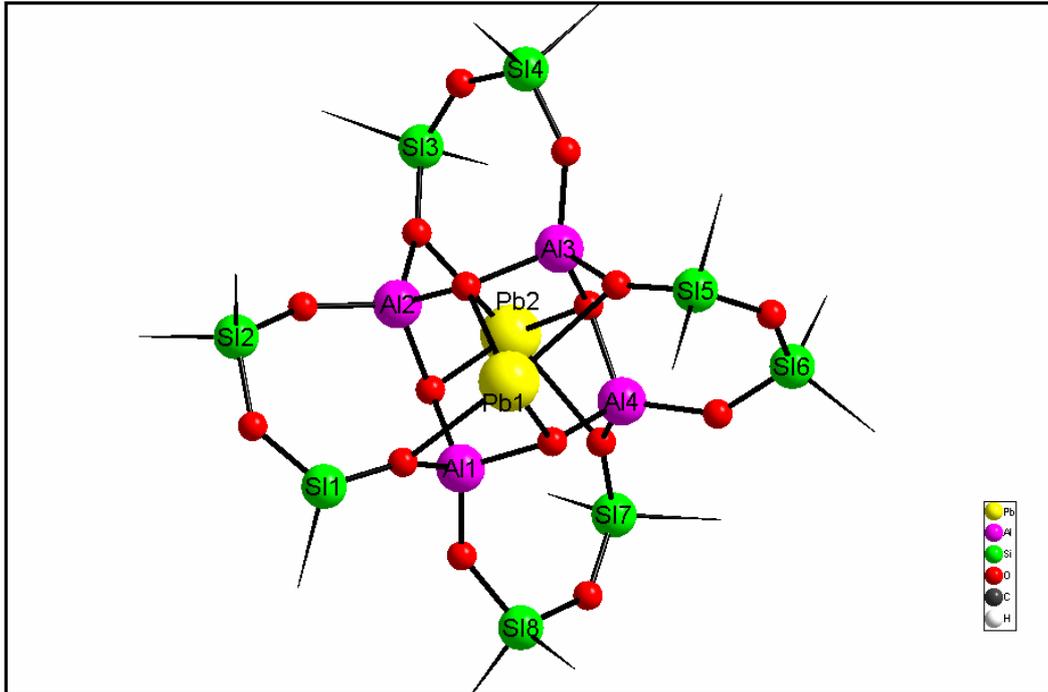
**Abb. 14b:** Die Koordinationspolyederdarstellung von  $(Ph_2SiO)_8(AlO_2)_2[AlO(OH)]_2Sn$

Auf der Abbildung **15** ist die Molekülstruktur von  $[\{(C_6H_5)_2Si\}O_3]_4 \cdot (AlO)_4Sn_2 \times 2THF$  zu sehen. Die Verbindung hat man durch Umsetzung von **1** mit dem Zinn(II)alkoholat  $[Sn(O^tBu)_2]_2$  dargestellt. Kristalle der Disubstitutionsverbindung sind auch nach mehreren Wochen aus der Reaktionslösung des Monosubstitutionsprodukts erhalten worden <sup>70</sup>. Im Unterschied zur oben schon diskutierten  $(Ph_2SiO)_8(AlO_2)_2[AlO(OH)]_2Sn \times 2THF$ -Molekülstruktur werden hier alle Protonen der Verbindung **1** durch  $Sn^{2+}$ -Kationen ersetzt. Die mögliche hohe Symmetrie ist aber durch Addition zweier THF-Moleküle an den Zinnatomen gestört. Die Sn-Atome und die vier Aluminiumatome bilden ein verzerrtes Oktaeder. Um die Zinnatome der Verbindung bildet sich durch die zusätzlich gebundenen THF-Moleküle eine verzerrte oktaedrische Umgebung. Die Aluminiumatome sind verzerrt tetraedrisch von den Resten umgeben. Benutzt man zur Verdeutlichung der Struktur der Polyederdarstellung, so sieht man sehr schön die zwei  $SnO_5$ -Koordinationspolyeder, die mit vier  $AlO_4$ -Tetraedern kantenverknüpft sind.



**Abb. 15:** Die Kristallstruktur von  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_2)_4\text{Sn}_2 \cdot 2\text{THF}$   
(die Ph-Gruppen sind für bessere Übersicht weggelassen)

Nach den gleichen Reaktionsbedingungen wie beim  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_2)_4\text{Sn}_2 \cdot 2\text{THF}$ -Addukt kann man die analoge Bleiverbindung  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_2)_4\text{Pb}_2$ <sup>71)</sup> (Abb. 16) erhalten. Die Bleiverbindung erreicht annähernd eine hohe Symmetrie, wobei die Blei(II)atome in einer verzerrten trigonal-bipyramidalen Sauerstoffumgebung koordiniert sind. Die zwei  $\text{PbO}_4$ -Koordinationspolyeder sind hier ebenfalls mit den vier  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern kantenverknüpft.

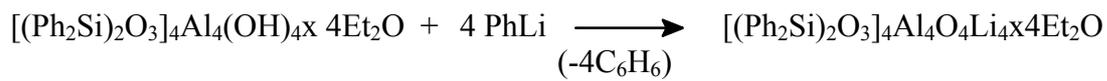


**Abb. 16:** Die Kristallstruktur von  $(Ph_2SiO)_8(AlO_2)_4Pb_2$   
(die Ph-Gruppen sind für bessere Übersicht weggelassen)

Ein Hauptproblem dieser Herstellungsmethode sind Nebenreaktionen des freigesetzten Hexamethyldisilazan und des tert-Butanols, die zu sehr geringen Ausbeuten an den gewünschten Blei- und Zinndisubstitutionsprodukten führen <sup>71)</sup>.

Beim Lithiumalumopolysilosan (Abb.17) wurden alle vier Wasserstoffatome des  $Al_4(OH)_4$ -Achtrings **1** durch Lithiumatome ersetzt, dabei wurde das Grundgerüst des Alumopolysiloxan **1** nicht umstrukturiert (Gl.6).

Gl. 6



Das Lithiumalumosiloxan besitzt die zentrale, cyclische  $\text{Al}_4\text{O}_4$ - Struktureinheit, die durch vier anellierte  $\text{AlO}_2\text{Li}$ -Vierringe ergänzt wird. Bei der Verbindung ist an jedes Lithiumatom als weiterer Ligand ein Diethylethermolekül gebunden. Das Molekül besitzt eine  $\text{C}_2(2)$ -Symmetrie. Die vier  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder sind miteinander eckenverknüpft und mit den  $\text{LiO}_3$ -Koordinationspolyeder werden die Kanten verbrückt. Die Ähnlichkeit zu den Lithiumalumosilicaten wird durch diese Formelschreibweise  $[\{\text{Ph}_2\text{SiO}\}_8] [\{\text{LiAlO}_2\}_4] \times 4 \text{Et}_2\text{O}$  verdeutlicht.

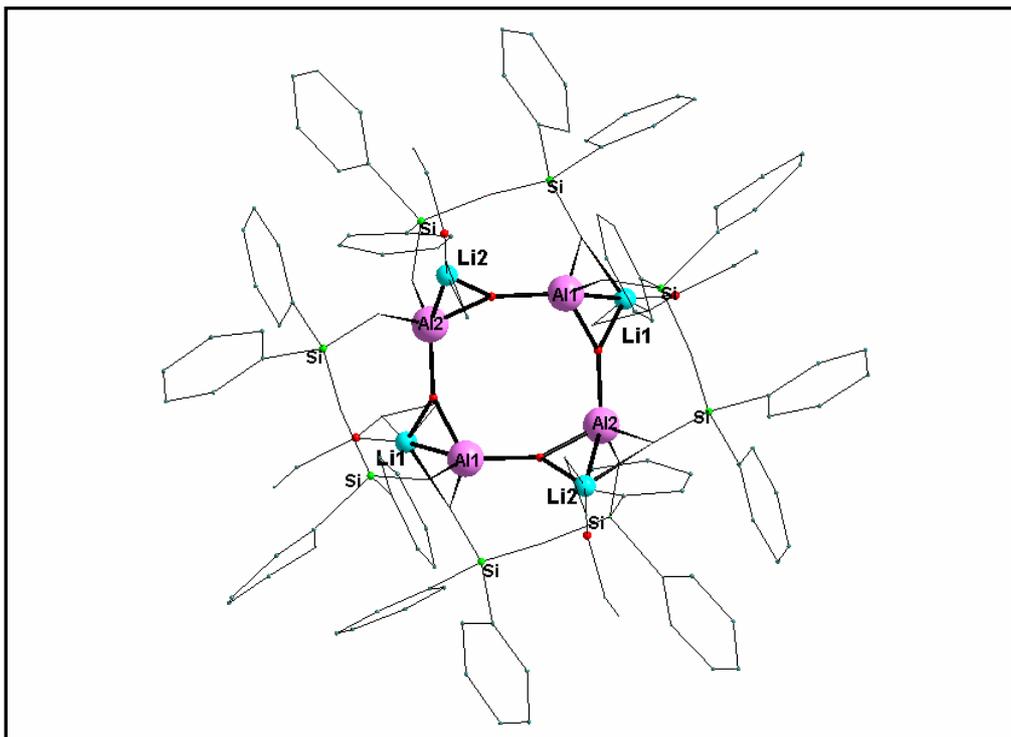


Abb. 17: Die Kristallstruktur von  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_2)_4(\text{Li} \cdot \text{Et}_2\text{O})_4$

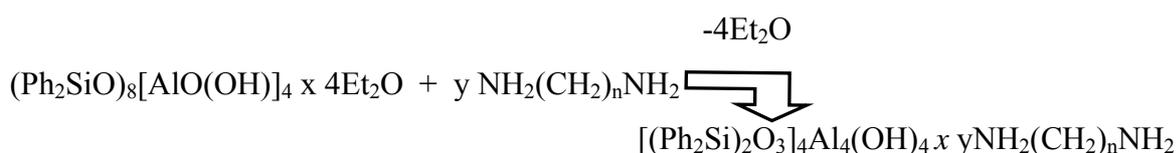
**1.3 Verwendung:**

Das Al-O-Si-Skelett des Alumosiloxans funktioniert prinzipiell wie eine „selektive Falle“, die über ihre Lewis-aciden OH-Gruppen unterschiedliche Mengen an Base koordiniert <sup>72; 73)</sup>. Diese Eigenschaft könnte nach weiterer Forschung bzw. Entwicklung eine Anwendung im Bereich der Festphasensynthese oder Sensorik und Supramolekulare Chemie <sup>74-81)</sup> eröffnen. Ebenso ist denkbar, dass ausgehend von dem Alumosiloxan komplexere käfigartige Aggregate aufgebaut werden können.

### 1.4 Aufgabenstellung

Der Polycyclus **1** wird aus Diethylether erhalten <sup>64)</sup>, wie oben in der Einleitung schon diskutiert wurde. Bisher sind einzähnige organische und anorganische Basen untersucht worden, die an den OH-Gruppen des Alumopolysiloxan **1** angreifen, und die Et<sub>2</sub>O- Moleküle austauschen können.

Im ersten Teil dieser Arbeit steht die Synthese neuer Verbindungen ausgehend von (Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>8</sub>[AlO(OH)]<sub>4</sub>·4Et<sub>2</sub>O im Vordergrund, wobei man verschiedene Alkyldiamine verwendet, die als zweizähnige Liganden fungieren können. Zweizähnige Liganden unterscheiden sich von einzähnigen in der Eigenschaft mit dem Zentralring zwei H-Brückenbindungen gleichzeitig ausbilden zu können.



$$n=2,3,4,5,6,7,8,9,10 \text{ und } 12$$

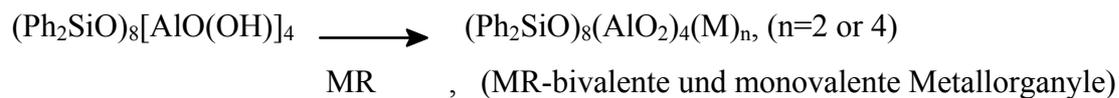
$$y = 1; 1,5; 2; 2,5; 3$$

#### Gl. 7: Basenaustausch durch verschiedene Alkyldiamine

Dabei ist interessant zu beobachten, welche Rolle die Stöchiometrie bei solchen zweizähnigen Liganden spielt und wie die an den OH-Gruppen des Achtringes koordinieren. In der vorliegenden Arbeit werden Alkyldiamine von Ethylendiamin bis 1,12-Diaminododekan verwendet und mit dem Alumooligosiloxan **1** umgesetzt (s. **Gl. 7**).

In einem weiteren Teil dieser Arbeit sollen die Protonen der Hydroxygruppen des  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring durch verschiedene bivalente und monovalente Kationen ausgetauscht werden. In unserem Arbeitskreis wurden schon solche Metallverbindungen hergestellt, wobei man Bis(hexamethyldisilazyl)M(II) und M(II)alkoholat als Metallierungsmittel benutzt hat. Dabei ergab sich aber das Problem, dass die Reaktionsprodukte Hexamethyldisilazan oder Alkohol selber als Reaktionspartner von **1** auftreten und zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Die Ausbeuten werden dadurch so stark beeinträchtigt, dass hier unbedingt alternative Reaktionsrouten gesucht werden müssen. In dieser Arbeit sollen daher Metallorganyle wie z. B. die Metallcyclopentadienyle hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit bei den Metallierungen der Verbindung **1** untersucht werden.

### Gl. 8

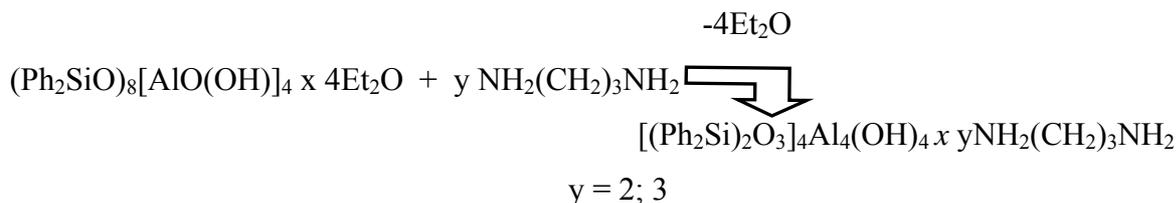


## 2. Reaktionen von $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 3\text{Et}_2\text{O}$ -Alumopolysiloxan 1 mit „chelatisierenden“ Diaminen.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden die Wechselwirkungen zwischen den OH-Gruppen der Ausgangsverbindung 1 und einer Reihe von Diaminoalkanen, die als zweizählige Liganden fungieren können, untersucht. Die Diaminoalkane werden in der anorganische Chemie hauptsächlich als Chelatliganden für Metallatomen<sup>82-87)</sup> verwendet.

### I. Umsetzungen mit 1,3-Diaminopropan

Zuerst wird die Verwendung von 1,3-Diaminopropan als Verknüpfungsligand gegenüber 1 vorgestellt. Die Kristallstrukturen der neu entstandenen Verbindungen kann man als Momentanaufnahmen<sup>88)</sup> von Gleichgewichtsreaktionen betrachten. So kann man durch Änderungen des Molverhältnisses zwischen Diamin und Oligoalumosiloxan unterschiedliche Verbindungen isolieren (*Gl. 9*).



*Gleichung 9: Propylendiamin als Verknüpfungsligand gegenüber 1*

## 2.1 Synthese von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ **3a**

Zuerst gibt man das Propylendiamin im Überschuss zu und erwartet, dass alle vier OH-Reaktionszentren der Verbindung **1** mit Propylendiaminmolekülen koordinieren könnten. Die Umsetzung von Alumopolysiloxan **1** mit vier Äquivalenten Propylendiamin wird bei Raumtemperatur und in Toluol durchgeführt. Nach circa 3 Stunden wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wobei sich ein farbloser Feststoff bildet. Der Feststoff lässt sich in Toluol auflösen und daraus in Form farblose Kristalle erhalten. Nach Kristallisation wird eine Ausbeute an **3a** von 90,9 % erhalten. Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurde das Produkt in Benzen aufgelöst. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man wieder ein Multiplett von 6,98-7,25 ppm (48 H) für die meta- und paraständigen Wasserstoffatome an den Phenylringen und ein Multiplett von 7,97-7,99 ppm (32 H) für die orthoständigen. Bei 4,84 ppm ist ein breiter Peak zu beobachten, den man den Protonen der  $\text{RNH}_3^+$ -Gruppe (12 H) zuordnen kann. Wie erwartet, erhält man im  $^1\text{H}$ -NMR ein Quintett bei 0,78-0,84 ppm (6 H) und ein Triplet bei 1,86-1,93 ppm (12 H) für die Methylengruppen des Diamins. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liefert das Alumopolysiloxan **3a** wieder 8 Signale im aromatischen Bereich und zwei Singuletts im Verhältnis von 1:2 für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen des 1,3-Propylendiamines. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum weist ein Singulett bei -46,7 ppm auf. Dieses Si-Spektrum deutet auf eine hohe Molekülsymmetrie hin, die so aber nur in Lösung vorliegt und man kann von einer intramolekularen Fluktuation der Aminliganden in Lösung ausgehen. Wie die später durchgeführte Röntgenstrukturanalyse gezeigt hat, ist die Symmetrie im Festkörper nicht vorhanden. Die durchgeführten Tieftemperatur  $^{29}\text{Si}$ -Spektren zeigen, dass die Signale breiter werden und schließlich im Untergrund verschwinden<sup>88)</sup>, wobei die Lösungen viskos werden dieser Vorgang ist umkehrbar (s. Abb.18). In der Abbildung **18** ist deutlich zu sehen, dass beim 203 K (aus technischen Gründen konnte man beim noch tieferen Temperaturen nicht messen) das Signal sehr breit wird aber noch keine Aufspaltung des Signal vorliegt. Dies kann man mit der großen Aktivierungsenergie dieses Gleichgewichtsprozess erklären.

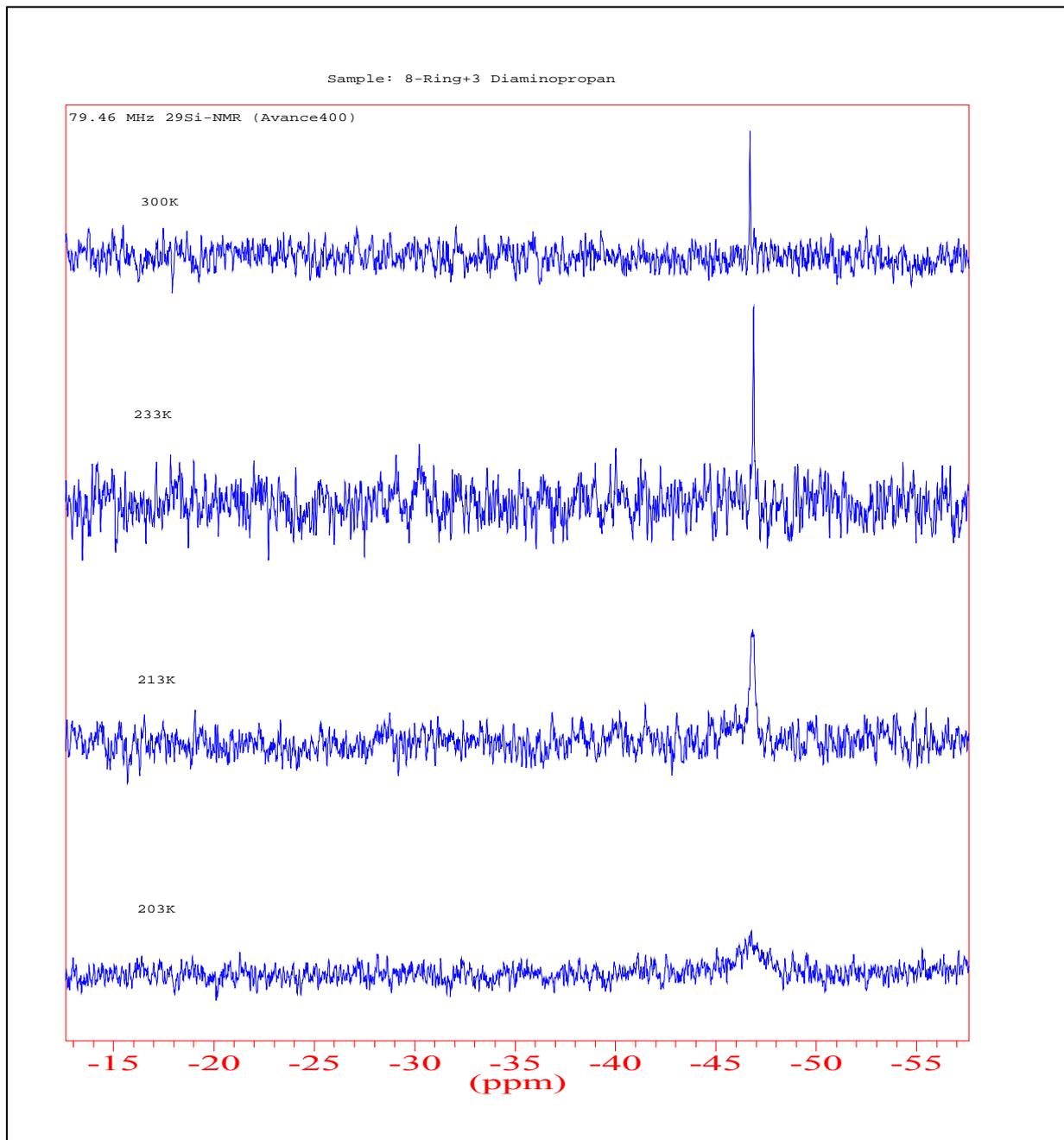


Abb. 18: Tieftemperatur Messung einem  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum des Alumopolysiloxan 3a

Das in diffuser Reflexion aufgenommene IR-Spektrum des mit KBr verriebenen Feststoffes **3a** zeigt zwei Banden bei  $3359\text{ cm}^{-1}$  und  $3290\text{ cm}^{-1}$ , was NH-Valenzschwingungen entspricht. Die beiden Banden bei  $3560\text{ cm}^{-1}$  und bei  $3619\text{ cm}^{-1}$  der Ausgangsverbindung sind nicht mehr zu sehen (Abb. 19).

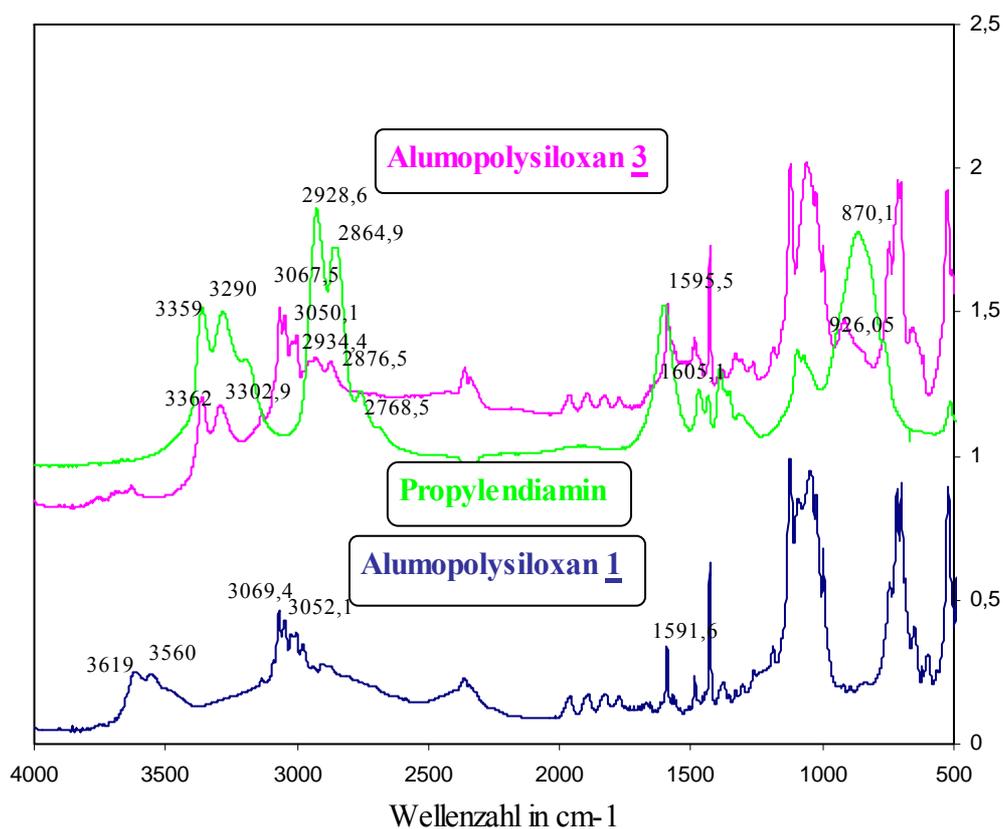


Abb. 19: IR-Spektren von **3a**, **1** und 1,3- Propylendiamin

## 2.1.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$

### 3a

#### 2.1.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ 3a

Für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Kristalle von 3a x 2,5 Toluol konnten aus einer Toluol-Lösung erhalten werden. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe P-1 im triklinen 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  $R_1 = 0.06$ .

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 3a sind in den nachfolgenden Tabellen enthalten.

**Wie hier, sind auch in allen anderen folgenden Tabellen zum Teil die Standardabweichungen mit zwei Kommastellen enthalten, die natürlich physikalisch so nicht sinnvoll sind, aber vom Rechenprogramm leider so ausgegeben werden. Man sollte beim lesen der Daten diesen Sachverhalt (Computerausdruck) berücksichtigen.**

Tabelle 1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3a

Identifizierungscode	sh2329	
Summenformel	$\text{C}_{105}\text{H}_{114}\text{Al}_4\text{N}_6\text{O}_{16}\text{Si}_8 \times 2,5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	
Molmasse	2279.00	
Temperatur	103(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	$a = 14.7882(13) \text{ Å}$	$\alpha = 92,329(4)^\circ$
	$b = 16.290(14) \text{ Å}$	$\beta = 100.064(4)^\circ$
	$c = 25.664(2) \text{ Å}$	$\gamma = 99,852(4)^\circ$
Zellvolumen	$5981.9(9) \text{ Å}^3$	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Density (calculated)	$1.265 \text{ Mg/m}^3$	
Röntgenographische Dichte	$0.185 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2406	
Kristallgröße	$0.54 \times 0.36 \times 0.21 \text{ mm}^3$	
Gemessener Theta-Bereich	1.27 to 27.29°	
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19, -20 \leq k \leq 20, -33 \leq l \leq 33$	
Anzahl gemessener Reflexe	110504	
Unabhängige Reflexe	26254 [R(int) = 0.0358]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 29.57°	97,6 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix-block least-squares on $F^2$	
Daten / Restraints / Parameters	26254 / 0 / 1426	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.115	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0602, wR_2 = 0.1387$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0909, wR_2 = 0.1635$	
Restelektronendichte	1.114 and $-0.666 \text{ e. Å}^{-3}$	

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

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Al(1)	4760(1)	6547(1)	2965(1)	15(1)
Al(2)	6192(1)	6483(1)	2176(1)	15(1)
Al(3)	7206(1)	8383(1)	2569(1)	15(1)
Al(4)	5532(1)	8537(1)	3183(1)	15(1)
Si(1)	5365(1)	4872(1)	3488(1)	16(1)
Si(2)	6168(1)	4606(1)	2466(1)	16(1)
Si(3)	6361(1)	6923(1)	963(1)	16(1)
Si(4)	7542(1)	8658(1)	1371(1)	17(1)
Si(5)	8677(1)	9388(1)	3567(1)	18(1)
Si(6)	6983(1)	9744(1)	4083(1)	16(1)
Si(7)	3458(1)	8732(1)	2611(1)	16(1)
Si(8)	2840(1)	7048(1)	3051(1)	17(1)
O(1)	5133(1)	6547(1)	2359(1)	18(1)
O(2)	7126(1)	7273(1)	2515(1)	18(1)
O(3)	6189(2)	8668(1)	2686(1)	19(1)
O(4)	5339(1)	7476(1)	3357(1)	18(1)
O(5)	5038(2)	5721(1)	3323(1)	21(1)
O(6)	5948(2)	4510(1)	3066(1)	19(1)
O(7)	6544(2)	5546(1)	2342(1)	19(1)
O(8)	6066(2)	6595(1)	1496(1)	20(1)
O(9)	6763(2)	7933(1)	1002(1)	20(1)
O(10)	7376(2)	8764(1)	1964(1)	21(1)
O(11)	8153(2)	8788(1)	3059(1)	21(1)
O(12)	8012(2)	9608(1)	3977(1)	22(1)
O(13)	6134(2)	9079(1)	3765(1)	21(1)
O(14)	4477(1)	8838(1)	2963(1)	20(1)
O(15)	2749(2)	7916(1)	2757(1)	20(1)
O(16)	3564(1)	6553(1)	2838(1)	19(1)
N(1)	3813(2)	6225(2)	1536(1)	30(1)
C(97)	3055(3)	5540(2)	1606(1)	30(1)
C(98)	2337(3)	5294(3)	1101(2)	40(1)
C(99)	1750(3)	5949(3)	934(2)	53(1)
N(2)	2348(3)	6721(3)	827(2)	62(1)
N(3)	6051(2)	9939(2)	2094(1)	26(1)
C(100)	6464(3)	10758(2)	2389(1)	33(1)
C(101)	6366(3)	11484(2)	2045(2)	39(1)
C(102)	5372(3)	11608(3)	1882(2)	52(1)
N(4)	4794(3)	10853(3)	1566(2)	58(1)
N(5)	8313(3)	6598(3)	3181(2)	58(1)
C(103)	8251(3)	6754(3)	3761(2)	52(1)
C(104)	7336(3)	6993(2)	3799(2)	36(1)
C(105)	7183(3)	7271(3)	4352(2)	40(1)
N(6)	6200(2)	7362(2)	4327(1)	32(1)
C(106)	693(3)	3403(3)	1509(2)	50(1)

Tabelle 3 Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für sh2329.

Al(1)-O(5)	1.726(2)	O(5)-Al(1)-O(1)	112.28(11)
Al(1)-O(1)	1.739(2)	O(5)-Al(1)-O(16)	112.64(11)
Al(1)-O(16)	1.744(2)	O(1)-Al(1)-O(16)	107.60(11)
Al(1)-O(4)	1.779(2)	O(5)-Al(1)-O(4)	106.73(11)
Al(2)-O(1)	1.731(2)	O(1)-Al(1)-O(4)	108.87(10)
Al(2)-O(7)	1.740(2)	O(16)-Al(1)-O(4)	108.63(10)
Al(2)-O(8)	1.741(2)	O(1)-Al(2)-O(7)	111.23(10)
Al(2)-O(2)	1.788(2)	O(1)-Al(2)-O(8)	107.61(11)
Al(3)-O(3)	1.719(2)	O(7)-Al(2)-O(8)	111.76(11)
Al(3)-O(11)	1.726(2)	O(1)-Al(2)-O(2)	112.85(10)
Al(3)-O(10)	1.736(2)	O(7)-Al(2)-O(2)	104.50(11)
Al(3)-O(2)	1.790(2)	O(8)-Al(2)-O(2)	108.92(10)
Al(4)-O(13)	1.720(2)	O(3)-Al(3)-O(11)	112.50(11)
Al(4)-O(14)	1.724(2)	O(3)-Al(3)-O(10)	105.91(11)
Al(4)-O(3)	1.732(2)	O(11)-Al(3)-O(10)	110.16(11)
Al(4)-O(4)	1.791(2)	O(3)-Al(3)-O(2)	112.23(11)
Si(1)-O(5)	1.591(2)	O(11)-Al(3)-O(2)	107.48(11)

Si(1)-O(6)	1.647(2)	O(10)-Al(3)-O(2)	108.51(10)
Si(2)-O(7)	1.602(2)	O(13)-Al(4)-O(14)	112.91(11)
Si(2)-O(6)	1.636(2)	O(13)-Al(4)-O(3)	110.67(11)
Si(3)-O(8)	1.594(2)	O(14)-Al(4)-O(3)	108.27(11)
Si(3)-O(9)	1.644(2)	O(13)-Al(4)-O(4)	103.44(11)
Si(4)-O(10)	1.592(2)	O(14)-Al(4)-O(4)	109.82(11)
Si(4)-O(9)	1.637(2)	O(3)-Al(4)-O(4)	111.73(10)
Si(5)-O(11)	1.594(2)	O(5)-Si(1)-O(6)	112.45(11)
Si(5)-O(12)	1.630(2)	O(7)-Si(2)-O(6)	114.24(11)
Si(6)-O(13)	1.587(2)	O(8)-Si(3)-O(9)	113.65(11)
Si(6)-O(12)	1.641(2)	O(8)-Si(3)-C(25)	110.77(13)
Si(7)-O(14)	1.593(2)	O(11)-Si(5)-O(12)	115.02(12)
Si(7)-O(15)	1.644(2)	O(14)-Si(7)-O(15)	112.12(12)
Si(8)-O(16)	1.601(2)	O(16)-Si(8)-O(15)	112.58(11)
Si(8)-O(15)	1.646(2)	Al(2)-O(1)-Al(1)	133.38(13)
C(99)-N(2)	1.473(6)	Al(2)-O(2)-Al(3)	129.45(12)
N(3)-C(100)	1.485(4)	Al(3)-O(3)-Al(4)	135.80(13)
C(100)-C(101)	1.516(5)	Al(1)-O(4)-Al(4)	130.30(12)
C(101)-C(102)	1.506(6)	Si(1)-O(5)-Al(1)	162.89(15)
C(102)-N(4)	1.489(6)	Si(2)-O(6)-Si(1)	142.19(14)
N(5)-C(103)	1.522(6)	Si(2)-O(7)-Al(2)	143.26(14)
C(103)-C(104)	1.489(6)	Si(3)-O(8)-Al(2)	156.38(15)
C(104)-C(105)	1.538(6)	Si(4)-O(9)-Si(3)	140.99(14)
C(105)-N(6)	1.476(5)	Si(4)-O(10)-Al(3)	152.85(14)
Si(7)-O(14)-Al(4)	154.41(15)	Si(5)-O(11)-Al(3)	154.05(15)
Si(7)-O(15)-Si(8)	137.37(14)	Si(5)-O(12)-Si(6)	149.51(15)
Si(8)-O(16)-Al(1)	138.49(14)	Si(6)-O(13)-Al(4)	150.99(15)

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

Tabelle 4  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2[h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Al(1)	17(1)	13(1)	17(1)	2(1)	5(1)	4(1)
Al(2)	17(1)	13(1)	15(1)	1(1)	5(1)	3(1)
Al(3)	17(1)	13(1)	17(1)	1(1)	5(1)	2(1)
Al(4)	15(1)	14(1)	17(1)	0(1)	3(1)	4(1)
Si(1)	18(1)	14(1)	18(1)	2(1)	6(1)	3(1)
Si(2)	17(1)	13(1)	18(1)	2(1)	5(1)	5(1)
Si(3)	18(1)	17(1)	15(1)	2(1)	4(1)	4(1)
Si(4)	19(1)	15(1)	18(1)	4(1)	6(1)	4(1)
Si(5)	14(1)	19(1)	21(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
Si(6)	16(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	4(1)	3(1)
Si(7)	15(1)	16(1)	18(1)	2(1)	4(1)	5(1)
Si(8)	15(1)	16(1)	19(1)	0(1)	5(1)	2(1)
O(1)	18(1)	17(1)	18(1)	1(1)	4(1)	4(1)
O(2)	19(1)	14(1)	21(1)	1(1)	5(1)	3(1)
O(3)	20(1)	18(1)	20(1)	4(1)	6(1)	6(1)
O(4)	21(1)	13(1)	20(1)	0(1)	3(1)	3(1)
O(5)	25(1)	17(1)	22(1)	4(1)	7(1)	7(1)
O(6)	20(1)	18(1)	21(1)	2(1)	7(1)	5(1)
O(7)	20(1)	14(1)	24(1)	5(1)	7(1)	5(1)
O(8)	22(1)	21(1)	17(1)	2(1)	6(1)	4(1)
O(9)	21(1)	18(1)	21(1)	3(1)	4(1)	3(1)
O(10)	26(1)	17(1)	21(1)	3(1)	8(1)	3(1)
O(11)	20(1)	22(1)	23(1)	-1(1)	6(1)	5(1)
O(12)	19(1)	26(1)	21(1)	0(1)	5(1)	6(1)
O(13)	19(1)	21(1)	20(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
O(14)	16(1)	21(1)	23(1)	2(1)	4(1)	5(1)
O(15)	19(1)	17(1)	23(1)	3(1)	5(1)	2(1)
O(16)	16(1)	18(1)	23(1)	-1(1)	5(1)	3(1)
N(1)	28(2)	34(2)	26(2)	2(1)	1(1)	3(1)
C(97)	31(2)	28(2)	30(2)	-1(1)	4(1)	3(2)
C(98)	36(2)	43(2)	34(2)	-5(2)	-1(2)	-3(2)
C(99)	28(2)	76(3)	49(3)	-6(2)	-5(2)	9(2)
N(2)	67(3)	53(2)	62(3)	2(2)	-12(2)	23(2)
N(3)	33(2)	22(1)	27(1)	6(1)	9(1)	12(1)
C(100)	34(2)	30(2)	31(2)	-1(2)	5(2)	2(2)

---

C(101)	49(2)	21(2)	49(2)	2(2)	22(2)	0(2)
C(102)	63(3)	38(2)	74(3)	26(2)	35(3)	32(2)
N(4)	41(2)	72(3)	66(3)	31(2)	3(2)	22(2)
N(5)	44(2)	54(2)	68(3)	-11(2)	-15(2)	17(2)
C(103)	35(2)	39(2)	78(3)	0(2)	2(2)	3(2)
C(104)	34(2)	33(2)	41(2)	9(2)	6(2)	2(2)
C(105)	36(2)	43(2)	35(2)	12(2)	1(2)	-2(2)
N(6)	47(2)	26(2)	24(1)	4(1)	6(1)	7(1)

---

### 2.1.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von **3a**

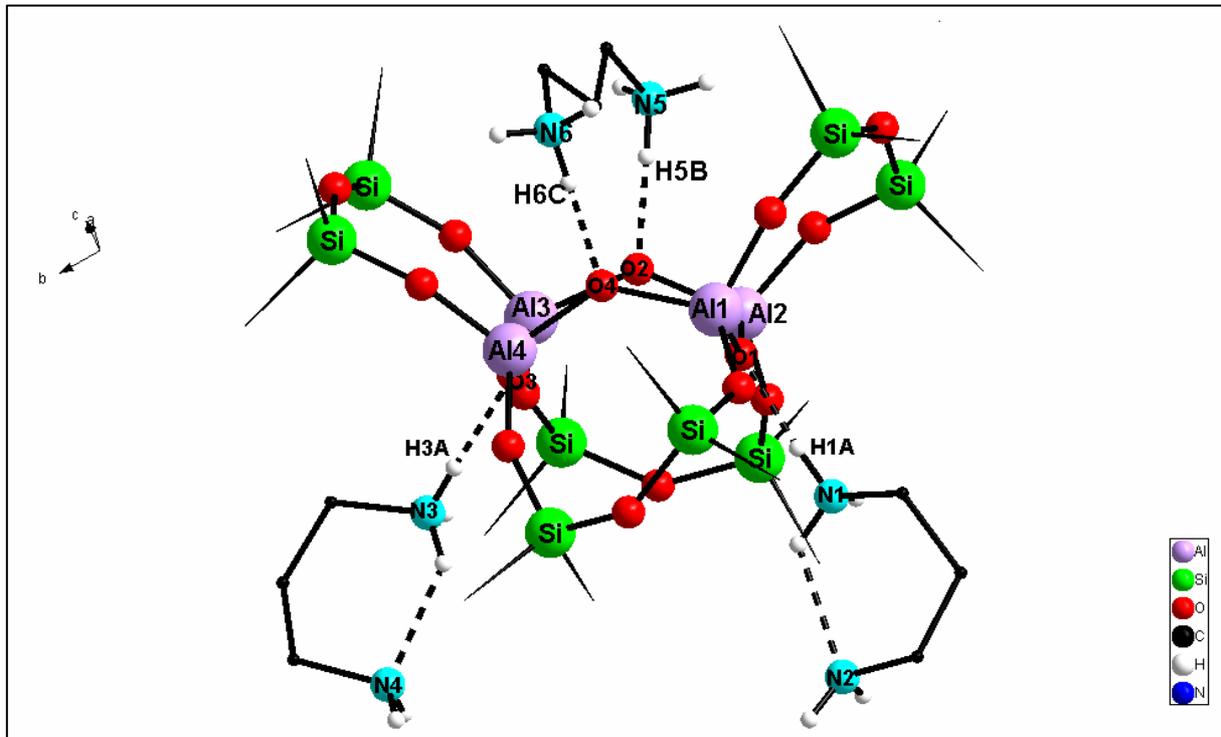
Das Grundgerüst der Startverbindung **1** bleibt nach Zugabe von Diamin weiterhin erhalten. Die Kristallstruktur von **3a** besteht auch wie **1** aus einem  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring in der Mitte, der an jeder  $\text{AlO}(\text{H})\text{Al}$ -„Kante“ mit einer Disiloxankette überbrückt ist. Drei Propylendiaminmoleküle sind an die Wasserstoffatome der OH-Gruppen der  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit koordiniert. Ein Propylendiaminmolekül bildet eine Überbrückung mit den OH-Zentren auf „einer Seite“ des Achtringes. Die beiden anderen 1,3-Diaminopropanmoleküle sind nur über eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe auf der „anderen Seite“ des Moleküls gebunden, wie es schon von den einzähligen Liganden bekannt ist. Aus der Röntgenstrukturuntersuchung findet man noch 2,5 Moleküle Toluol im Kristallgitter des Endprodukts **3a**.

Die fast gleichlangen  $\text{NH}\dots\text{O}$ -Abstände des 1:3-Addukts können nicht als eindeutige Aussage für die Stärke der Anbindung der unterschiedlichen Diamine genutzt werden (die Abstände betragen für die nicht überbrückten Diamine 2,633(4) Å für  $\text{N}(3)\dots\text{O}(3)$  und 2,582(4) Å für  $\text{N}(1)\dots\text{O}(1)$ , die H-Brücken für die verbrückten Propylendiaminmoleküle haben Werte von 2,622(4) Å für  $\text{N}(6)\dots\text{O}(4)$  und 2,641(4) Å für  $\text{N}(5)\dots\text{O}(2)$ ). Allerdings ist der Unterschied der Al-O Bindungslängen von 0,054(2) Å auf den beiden Seiten des zentralen Achtrings deutlicher und deutet auf eine schwächere Anbindung des Henkels an den  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring im Vergleich zu den nicht überbrückten Diaminen. Die Al-O-Abstände des Henkels betragen: 1,779(2) Å für  $\text{Al}(1)\text{-O}(4)$ , 1,788(2) Å für  $\text{Al}(2)\text{-O}(2)$ , 1,790(2) Å für  $\text{Al}(3)\text{-O}(2)$  und 1,791(2) Å für  $\text{Al}(4)\text{-O}(4)$ . Die Al-O-Bindungslängen der einseitig gebundenen Diamine sind 1,739(2) Å für  $\text{Al}(1)\text{-O}(1)$ , 1,731(2) Å für  $\text{Al}(2)\text{-O}(1)$ , 1,719(2) Å für  $\text{Al}(3)\text{-O}(3)$  und 1,732(2) Å für  $\text{Al}(4)\text{-O}(3)$ .

Die Propylendiaminmoleküle, die nur mit einem  $\text{NH}_2$ -Rest an die OH-Zentren des Startdukts **1** koordiniert sind, bilden innerhalb der Diaminmoleküle zwischen den Stickstoffatomen schwache H-Brücken, deren  $\text{N}\dots\text{N}$ -Bindungslänge Werte von 2,827(4) Å für  $\text{N}(1)\dots\text{N}(2)$  und 2,782(4) Å für  $\text{N}(3)\dots\text{N}(4)$  betragen.

Aus der Röntgenstrukturanalyse des Alumopolysiloxans **3a** kann man auf eine Zuordnung der Protonen eher zu den Stickstoffatomen schließen, was aus der IR-Spektroskopie des Endprodukts **3a** nicht eindeutig entschieden werden kann. Die  $\text{NH}$ -Valenzschwingung der Ammoniumionen der Verbindung **3a** sind durch mehrere Banden im Bereich von 3066 - 2870  $\text{cm}^{-1}$ , die  $\text{CH}$ -Valenzschwingungen entsprechen, verdeckt. Zur Aufklärung dieser Problematik wurde die deuteriumanaloge Verbindung von **1** und **3** innerhalb dieser Arbeit hergestellt und weiterhin die Verschiebung der O-D- und N-D-Banden verfolgt (s. S. 116).

Die Aluminium- und Siliciumatome sind verzerrt tetraedrisch von deren Resten umgeben und diese Koordinationstetraeder sind miteinander eckenverknüpft. Die Stickstoffatome N(1), N(2), N(5) und N(6)-Atome sind tetraedrisch koordiniert.



**Abb. 20:** Molekülstruktur von ***3a***

(Die Ph-Gruppen wurden zur besseren Übersicht weggelassen)

Betrachtet man die Winkel der besten Ebenen zwischen den Siloxyringen und dem Zentralring, so kann man auf der Seite der Diaminbrücke eine deutliche Öffnung ( $136,6^\circ$ ,  $148,5^\circ$ ) feststellen. Im Gegenzug wird auf der anderen Seite das Molekül „geschlossen“, die Winkel betragen nur noch  $135,7^\circ$  und  $129,8^\circ$ . Dieser sehr kleine Wert führt dazu, dass ein Phenylring zwischen die Amine geschoben wird, wodurch eine räumliche Trennung dieser erfolgt. In Abb. 21 ist dieser Phenylrest hervorgehoben.

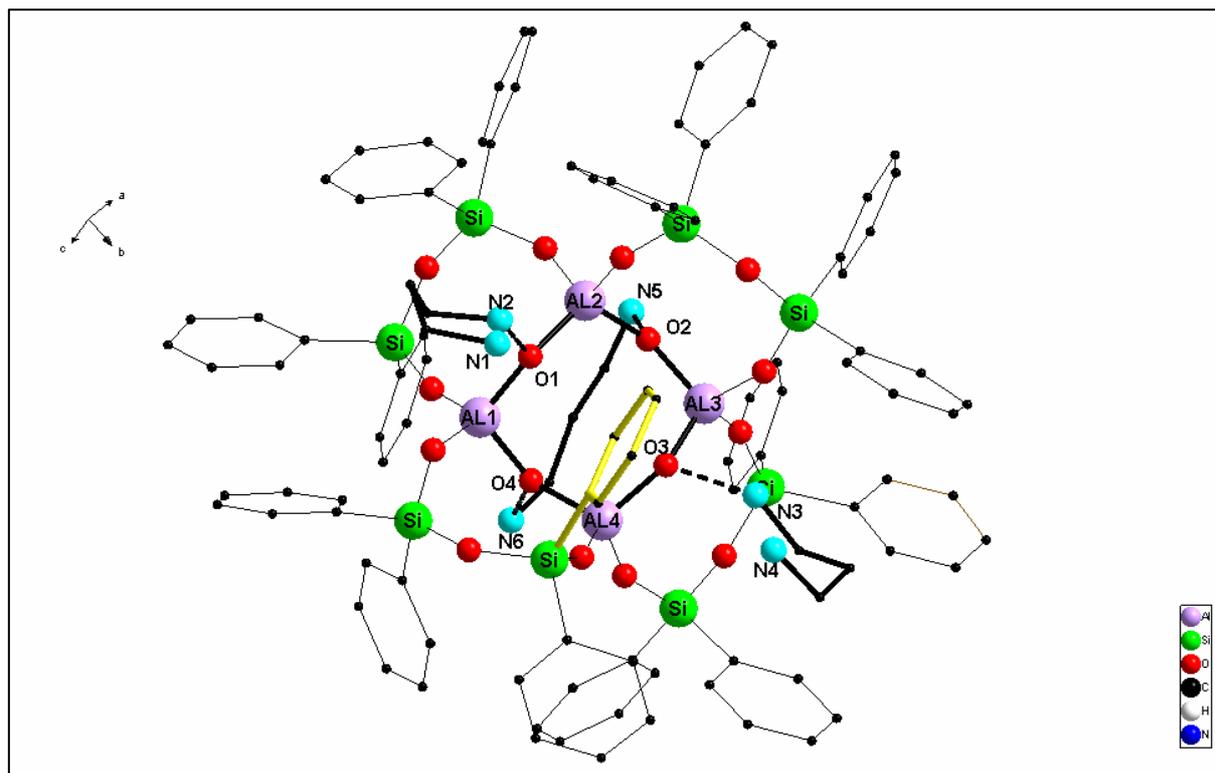


Abb. 21: Molekülstruktur von **3a**

## 2.1.2 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ **3b**

### 2.1.2.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ **3b**

Kristalle von **3b** x 0,5 Benzol x 0,5 Toluol wurden aus einer Toluol/Benzol-Lösung bei Raumtemperatur gewonnen. Ein geeigneter Kristall wurde abgefüllt und einer Einkristallröntgenstrukturanalyse zugeführt. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe C2 im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Es ergab sich ein Zuverlässigkeitsfaktor von  $R1 = 0.06$ .

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 5 zusammengefasst:

Tabelle 5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **3b**

Identifizierungscode	sh2318	
Summenformel	$\text{C}_{105}\text{H}_{114}\text{Al}_4\text{N}_6\text{O}_{16}\text{Si}_8 \times 0,5 \text{C}_6\text{H}_6 \times 0,5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	
Molmasse	2133.78	
Temperatur	103(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2	
Gitterkonstanten	a = 27.279(7) Å b = 17.257(4) Å c = 23.840(6) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 94.706(8)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	11185(5) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten	4	
Density (calculated)	1.267 Mg/m <sup>3</sup>	
Röntgenographische Dichte	0.193 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4496	
Kristallgröße	0.6 x 0.5 x 0.3 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.40 to 28.33°	
Indexbereich	-33 ≤ h ≤ 36, -22 ≤ k ≤ 20, -31 ≤ l ≤ 31	
Anzahl gemessener Reflexe	60520	
Unabhängige Reflexe	25237 [R(int) = 0.0366]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 29.57°	98,0 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameters	25237 / 1 / 1382	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.037	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0617, wR2 = 0.1505	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0810, wR2 = 0.1623	
Absolute structure parameter	-0.01(8)	
Restelektronendichte	0.886 and -0.575 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 6 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) für **3b**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	7687(1)	109(1)	7080(1)	21(1)
Al(2)	7386(1)	1656(1)	7746(1)	19(1)
Al(3)	6541(1)	730(1)	8287(1)	19(1)
Al(4)	6934(1)	-841(1)	7717(1)	22(1)
Si(1)	8735(1)	851(1)	7015(1)	26(1)
Si(2)	8513(1)	2134(1)	7899(1)	24(1)
Si(3)	6643(1)	3118(1)	7435(1)	22(1)
Si(4)	5813(1)	2177(1)	7909(1)	23(1)

Si(5)	6236(1)	-347(1)	9279(1)	19(1)
Si(6)	6816(1)	-1753(1)	8897(1)	23(1)
Si(7)	6566(1)	-1802(1)	6577(1)	27(1)
Si(8)	7312(1)	-841(1)	5949(1)	24(1)
O(1)	7402(1)	1036(2)	7155(1)	22(1)
O(2)	7122(1)	1172(2)	8304(1)	21(1)
O(3)	6532(1)	-31(2)	7784(1)	22(1)
O(4)	7516(1)	-515(2)	7596(1)	24(1)
O(5)	8321(1)	242(2)	7148(1)	29(1)
O(6)	8768(1)	1575(2)	7457(1)	31(1)
O(7)	7970(1)	1875(2)	8017(1)	26(1)
O(8)	7042(1)	2451(2)	7536(1)	26(1)
O(9)	6087(1)	2796(2)	7526(1)	26(1)
O(10)	6100(1)	1381(2)	8030(1)	26(1)
O(11)	6461(1)	359(2)	8943(1)	21(1)
O(12)	6605(1)	-1099(2)	9314(1)	24(1)
O(13)	6993(1)	-1365(2)	8339(1)	29(1)
O(14)	6645(1)	-1353(2)	7162(1)	30(1)
O(15)	6838(1)	-1373(2)	6079(1)	31(1)
O(16)	7461(1)	-193(2)	6413(1)	26(1)
N(1)	7042(1)	1480(2)	6157(1)	37(1)
N(2)	5893(1)	113(2)	6921(1)	39(1)
N(3)	7678(2)	1180(4)	9210(2)	86(2)
N(5)	8173(2)	-1257(3)	8227(2)	59(1)
N(6)	9385(2)	-1889(6)	8526(4)	122(3)
C(106)	4957(4)	430(6)	5273(4)	48(2)

Tabelle 7 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2318.

Al(1)-O(4)	1.728(3)	O(4)-Al(1)-O(5)	109.87(14)
Al(1)-O(5)	1.738(3)	O(4)-Al(1)-O(16)	111.65(14)
Al(1)-O(16)	1.738(3)	O(5)-Al(1)-O(16)	113.62(13)
Al(1)-O(1)	1.795(3)	O(4)-Al(1)-O(1)	109.96(12)
Al(2)-O(7)	1.713(3)	O(5)-Al(1)-O(1)	107.98(14)
Al(2)-O(8)	1.712(3)	O(16)-Al(1)-O(1)	103.50(13)
Al(2)-O(2)	1.772(3)	O(7)-Al(2)-O(8)	113.83(15)
Al(2)-O(1)	1.774(3)	O(7)-Al(2)-O(2)	104.09(13)
Al(3)-O(11)	1.722(2)	O(8)-Al(2)-O(2)	110.54(13)
Al(3)-O(10)	1.722(3)	O(7)-Al(2)-O(1)	110.48(13)
Al(3)-O(2)	1.757(3)	O(8)-Al(2)-O(1)	107.40(13)
Al(3)-O(3)	1.777(3)	O(2)-Al(2)-O(1)	110.50(13)
Al(4)-O(14)	1.727(3)	O(11)-Al(3)-O(10)	115.35(13)
Al(4)-O(4)	1.732(3)	O(11)-Al(3)-O(2)	108.75(12)
Al(4)-O(13)	1.735(3)	O(10)-Al(3)-O(2)	109.14(14)
Al(4)-O(3)	1.791(3)	O(11)-Al(3)-O(3)	110.05(13)
Si(1)-O(5)	1.595(3)	O(10)-Al(3)-O(3)	105.82(13)
Si(1)-O(6)	1.633(3)	O(2)-Al(3)-O(3)	107.44(12)
Si(2)-O(7)	1.594(3)	O(14)-Al(4)-O(4)	114.00(13)
Si(2)-O(6)	1.626(3)	O(14)-Al(4)-O(13)	113.11(15)
Si(3)-O(8)	1.589(3)	O(4)-Al(4)-O(13)	106.80(14)
Si(3)-O(9)	1.646(3)	O(14)-Al(4)-O(3)	102.93(14)
Si(4)-O(10)	1.594(3)	O(4)-Al(4)-O(3)	109.79(14)
Si(4)-O(9)	1.627(3)	O(13)-Al(4)-O(3)	110.19(13)
Si(5)-O(11)	1.606(3)	O(5)-Si(1)-O(6)	112.20(15)
Si(5)-O(12)	1.641(3)	O(7)-Si(2)-O(6)	113.71(15)
Si(6)-O(13)	1.597(3)	O(8)-Si(3)-O(9)	111.33(15)
Si(6)-O(12)	1.639(3)	O(10)-Si(4)-O(9)	115.34(14)
Si(7)-O(14)	1.594(3)	O(11)-Si(5)-O(12)	111.48(14)
Si(7)-O(15)	1.628(3)	O(13)-Si(6)-O(12)	111.16(15)
Si(8)-O(16)	1.602(3)	O(14)-Si(7)-O(15)	112.32(16)
Si(8)-O(15)	1.636(3)	O(16)-Si(8)-O(15)	114.85(14)
Si(4)-O(10)-Al(3)	160.83(19)	Al(2)-O(1)-Al(1)	130.97(15)
Si(5)-O(11)-Al(3)	144.81(17)	Al(3)-O(2)-Al(2)	127.43(14)
Si(6)-O(12)-Si(5)	139.38(16)	Al(3)-O(3)-Al(4)	131.44(15)
Si(6)-O(13)-Al(4)	156.58(19)	Al(1)-O(4)-Al(4)	128.65(16)
Si(7)-O(14)-Al(4)	159.92(19)	Si(1)-O(5)-Al(1)	141.66(19)
Si(7)-O(15)-Si(8)	143.86(18)	Si(2)-O(6)-Si(1)	150.28(19)
Si(8)-O(16)-Al(1)	153.09(19)	Si(2)-O(7)-Al(2)	147.68(17)
N(1)-C(99)-C(98)	111.8(4)	Si(3)-O(8)-Al(2)	167.45(18)
C(101)-C(100)-N(3)	118.1(10)	Si(4)-O(9)-Si(3)	139.89(17)
C(100)-C(101)-C(102)	120.3(11)	C(105)-C(104)-C(103)	113.4(8)
C(101)-C(102)-N(4)	108.6(8)	C(104)-C(105)-N(6)	111.5(10)
N(5)-C(103)-C(104)	115.3(7)		

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

Tabelle 8  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Al(1)	17(1)	32(1)	15(1)	-3(1)	3(1)	0(1)
Al(2)	16(1)	26(1)	16(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
Al(3)	17(1)	26(1)	15(1)	2(1)	4(1)	1(1)
Al(4)	23(1)	28(1)	18(1)	-4(1)	7(1)	-3(1)
Si(1)	15(1)	38(1)	24(1)	-2(1)	4(1)	2(1)
Si(2)	18(1)	36(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	-6(1)
Si(3)	21(1)	25(1)	20(1)	3(1)	3(1)	-1(1)
Si(4)	16(1)	29(1)	23(1)	6(1)	2(1)	2(1)
Si(5)	17(1)	25(1)	15(1)	2(1)	3(1)	1(1)
Si(6)	26(1)	23(1)	18(1)	1(1)	1(1)	5(1)
Si(7)	26(1)	33(1)	24(1)	-9(1)	7(1)	-5(1)
Si(8)	22(1)	34(1)	15(1)	-4(1)	4(1)	-1(1)
O(1)	19(1)	30(1)	17(1)	0(1)	2(1)	1(1)
O(2)	19(1)	27(1)	17(1)	-1(1)	4(1)	-3(1)
O(3)	21(1)	30(1)	15(1)	-3(1)	3(1)	-2(1)
O(4)	20(1)	32(2)	20(1)	0(1)	7(1)	0(1)
O(5)	18(1)	43(2)	25(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
O(6)	23(1)	41(2)	29(1)	-7(1)	5(1)	-4(1)
O(7)	21(1)	34(2)	23(1)	-2(1)	3(1)	-6(1)
O(8)	25(1)	29(2)	26(1)	2(1)	4(1)	1(1)
O(9)	22(1)	30(2)	25(1)	6(1)	1(1)	0(1)
O(10)	21(1)	31(2)	25(1)	9(1)	4(1)	5(1)
O(11)	19(1)	29(1)	16(1)	2(1)	5(1)	-1(1)
O(12)	25(1)	30(2)	19(1)	2(1)	2(1)	5(1)
O(13)	32(1)	27(2)	28(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
O(14)	35(2)	35(2)	23(1)	-8(1)	8(1)	-6(1)
O(15)	31(2)	38(2)	25(1)	-6(1)	6(1)	-3(1)
O(16)	22(1)	40(2)	17(1)	-4(1)	5(1)	-2(1)
N(1)	37(2)	51(2)	24(2)	2(2)	2(1)	-4(2)
N(2)	37(2)	49(2)	28(2)	-1(2)	-9(2)	-1(2)
N(3)	81(4)	130(5)	41(2)	33(3)	-28(2)	-52(4)
N(4)	117(6)	106(6)	160(8)	-26(6)	-34(6)	23(5)
N(5)	66(3)	62(3)	50(3)	10(2)	6(2)	31(3)
N(6)	45(3)	171(8)	154(7)	23(7)	23(4)	3(4)

### 2.1.2.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von **3b**

Bei der Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse wurde noch eine analoge Verbindung (Abb.22) des schon bekannten Oligoalumosiloxan **3a** gefunden. Bei der Verbindung **3b** könnte es sich um ein Zwischenprodukt handeln, welches nach der Zugabe von Propylendiamin zu der symmetrischen Verbindung **2**-  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$  und bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen isoliert werden kann. Im Vergleich zu Verbindung **3a**, die mit 2,5 Moleküle Toluol auskristallisiert, ist das Alumopolysiloxan **3b** mit 0,5 Molekülen Benzol und 0,5 Molekülen Toluol pro Formeleinheit entstanden. Dabei wird der Henkel auf „einer Seite“ der Verbindung **2** geöffnet und es wird Platz für noch ein weiteres Diaminmolekül geschaffen. Beim Alumopolysiloxan **3b** ist das Propylendiaminmolekül des Henkels, der geöffnet wird, mit seinem  $\text{NH}_2$ -Rest sehr nahe an den  $\text{NH}_2$ -Gruppen des Diamins, welches neue  $\text{NH}\dots\text{O}$  -H-Brücken mit der  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit bildet. Aus diesem Grund können zwischen den Stickstoffatomen der Diamine schwache  $\text{NH}\dots\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen auftreten ( $\text{N}(4)\dots\text{N}(5)$  - 2,82(3) Å und  $\text{N}(4)\dots\text{N}(6)$  - 3,12(3) Å) (s. Abb. 22).

Der Winkel der besten Ebenen zwischen den Siloxyflügeln und dem  $\text{Al}_4\text{O}_4$ -Zentralachtring weist wie bei **3** für die beiden Seiten des Moleküls unterschiedliche Werte auf, wobei die Werte auf der Seite des Henkels vergleichbar mit denen vom Py-Addukt sind:  $135,6^\circ$  und  $135,7^\circ$  (Der Winkel der besten Ebenen des Py-Addukt ist  $134,3^\circ$ ). Im Unterscheid zu **3a** ist aber bei **3b** der Winkel der Ebenen auf die „Henkelseite“ kleiner im Vergleich zur Seite der nicht überbrückten Propylendiamine-  $143,8^\circ$  und  $146,9^\circ$ . Bei diesem großen Winkel zwischen den Ebenen bildet sich ein großer zentraler Hohlraum in dem die nicht verbrückten Diamine untereinander wechselwirken können.

Im Festkörper konnten so zwei unterschiedliche isomere Verbindungen: **3a** und **3b** isoliert werden, die die gleiche Zusammensetzung:  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$  haben.

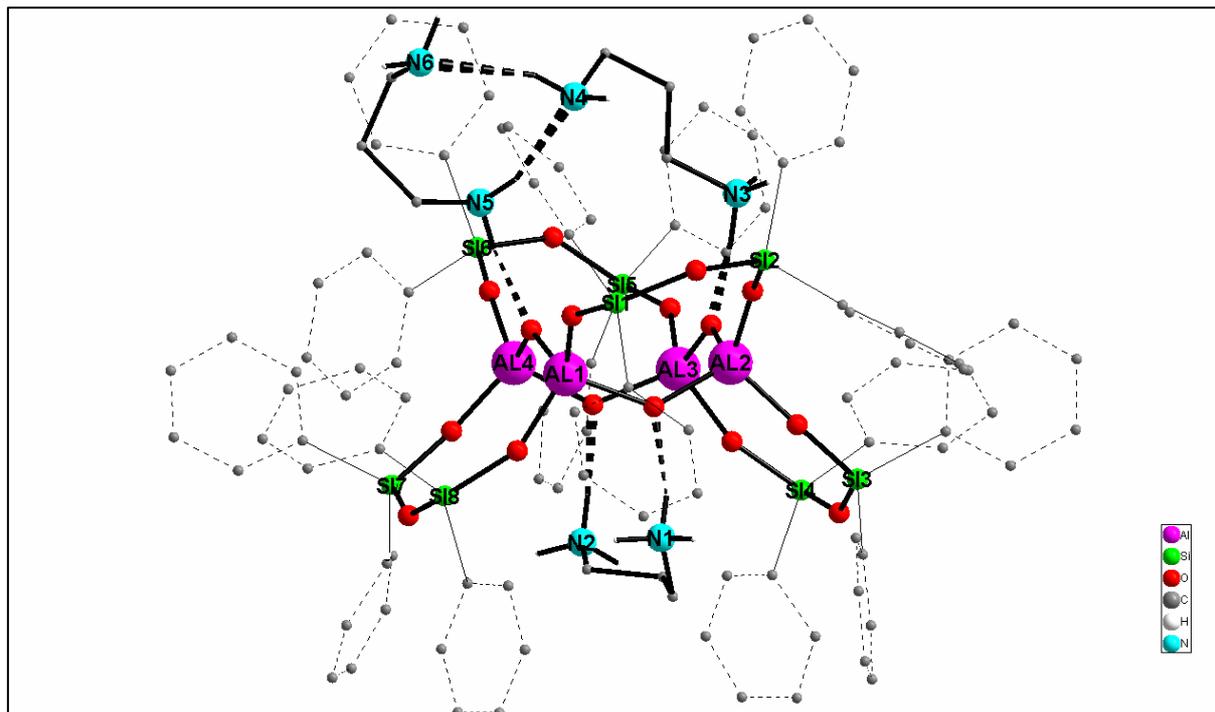
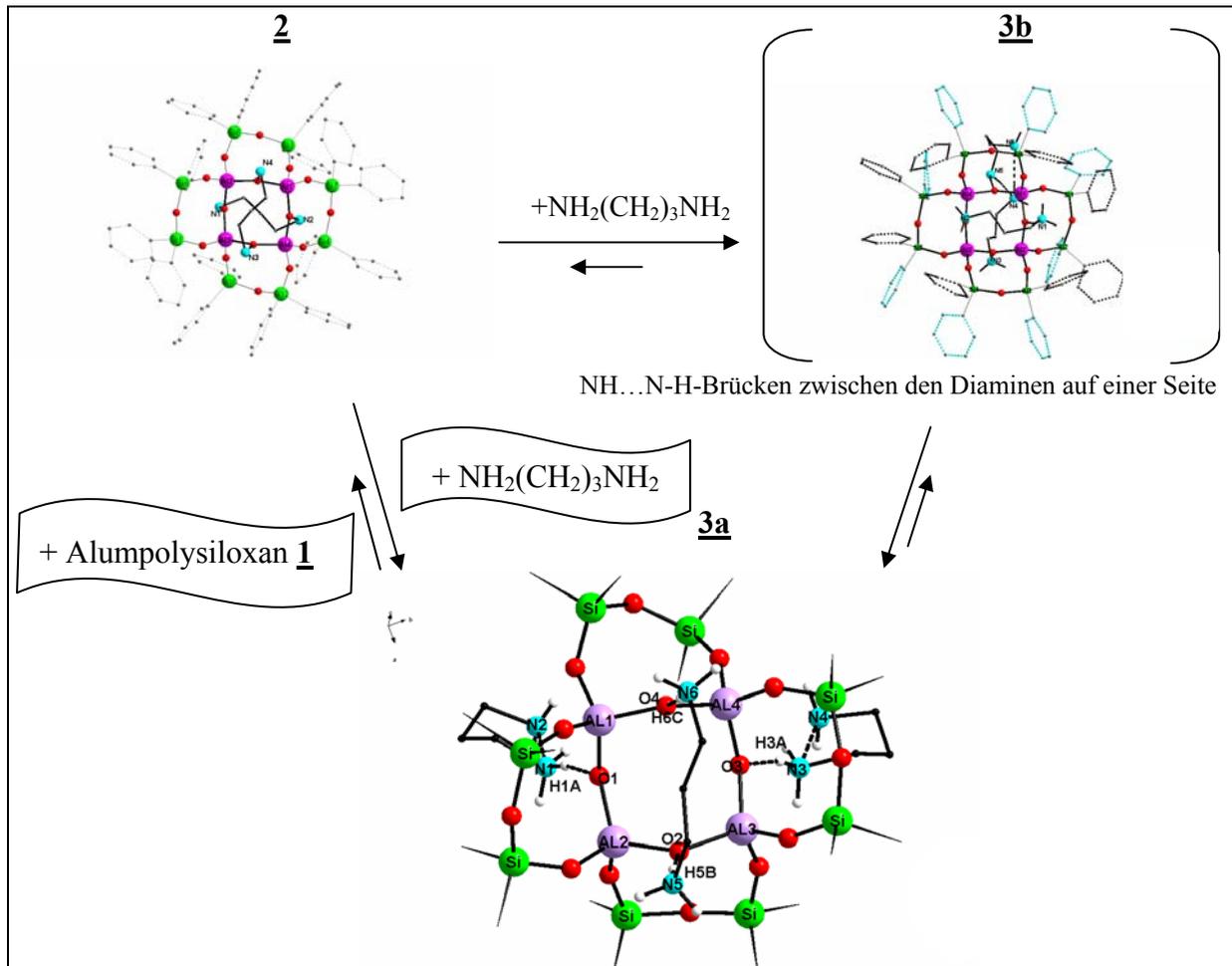


Abb. 22: Molekülstruktur von **3b**

In Abbildung 23 ist gezeigt, wie man sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Verbindungen **2**, **3a** und **3b** vorstellen kann und wie sich das Gleichgewicht bei Zugabe von Diamin oder  $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 4\text{Et}_2\text{O}$  verschiebt.



**Abb. 23:** Vorschlag für den Gleichgewicht- Mechanismus bei der Adduktbildung mit Propylendiamin

## 2.2 Synthese von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ **2**

Wie sich bei der Umsetzung von **1** mit einem Überschuss an Diamin gezeigt hat, können bis zu drei Diaminmoleküle an das Alumopolysiloxan gebunden werden. Es soll nun versucht werden durch Veränderung der Stöchiometrie ein 1:2 Addukt herzustellen.

Bei Raumtemperatur werden in Toluol zwei Äquivalente 1,3-Propylendiamin zum aufgelösten Alumopolysiloxan langsam zugegeben. Nach circa 2h wird das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt und die Bildung eines farblosen Feststoffs festgestellt. Dieser Feststoff wird abgetrennt und untersucht. Da Verbindung **2** in Diethylether nicht löslich ist, wird der erhaltene Feststoff für die Aufnahme der NMR-Spektren in Toluol gelöst. Man erhält im aromatischen Bereich für die orthoständigen Wasserstoffatome der Phenylgruppen ein Multiplett bei 7,85-7,91 ppm (32H) und für die meta- und paraständigen Wasserstoffatome ein Multiplett von 6,98-7,20 ppm (48H). Für die Propylenkette weist das Spektrum ein Quintett bei 1,05-1,12 ppm (4H) auf, das der mittleren  $\text{CH}_2$ -Gruppe zugeordnet wird und ein Triplet bei 1,71-1,78 ppm (8H) für die Protonen der  $\text{CH}_2$ - Reste am Ende der Kette. Bei 5,85 ppm ist ein etwas breites Singulett zu sehen, das sich den Protonen der  $\text{RNH}_3^+$ -Gruppe zuordnen lässt (12 H).

Das  $^{29}\text{Si}$  zeigt ein Singulett bei -47,11 ppm.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhält man erwartungsgemäß acht Singuletts im aromatischen Bereich für die verschiedenen Phenylringe am Si-Atom. Dies kann man dadurch begründen, dass die Phenylgruppen sowohl äquatorial als auch axial vorliegen. Es sind vier Singuletts für jeden einzelnen Phenylring (ortho- und meta-C sowie para- und Si-C), sowie zwei Singuletts für die Methylengruppen von 1,3-Propylendiamin zu erwarten.

Das in diffuser Reflexion aufgenommene IR-Spektrum des mit KBr verriebenen Feststoffes **2** zeigt zwei Banden bei  $3358\text{ cm}^{-1}$  und  $3287\text{ cm}^{-1}$ , die den NH-Valenzschwingungen (für die  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Diamins) zuzuordnen sind. Die beiden Banden bei  $3560\text{ cm}^{-1}$  und bei  $3619\text{ cm}^{-1}$  der Ausgangsverbindung, die den OH-Valenzschwingungen zuzuordnen sind, werden nicht mehr beobachtet.

Nach Kristallisation wird 90,2 % Ausbeute an Alumopolysiloxan **2** erhalten.

## 2.2.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ **2**

### 2.2.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ **2**

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2** wurden bei Raumtemperatur aus Toluol erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe  $P 2_1/n$  in monoklinem Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Für die Berechnung der Lagen der Wasserstoffatome wurden die entsprechenden idealisierten Geometrien verwendet. Der Zuverlässigkeitsfaktor für die so erhaltene Struktur kann bis zu einem Wert von  $R1=0.06$  verfeinert werden.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von **2**:

Tabelle 9 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **2**.

Identifizierungscode	sh2330a	
Summenformel	$\text{C}_{102}\text{H}_{104}\text{Al}_4\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Si}_8 \times 3 \text{C}_6\text{H}_6$	
Molmasse	2208.86	
Temperatur	103(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P 2_1/n$	
Gitterkonstanten	$a = 17.0965(8) \text{ \AA}$ $b = 24.7045(14) \text{ \AA}$ $c = 28.0194(13) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 92.969(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$11818,4(10) \text{ \AA}^3$	
Anzahl der Formeleinheiten	4	
Röntgenographische Dichte	$1.241 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0.184 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	4648	
Kristallgröße	$0.3 \times 0.22 \times 0.15 \text{ mm}^3$	
Gemessener Theta-Bereich	$1.36 \text{ to } 24.33^\circ$	
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19, -28 \leq k \leq 28, -32 \leq l \leq 32$	
Anzahl gemessener Reflexe	105252	
Unabhängige Reflexe	19180 [ $R(\text{int}) = 0.0363$ ]	
Datenvollständigkeit bis $\text{Theta} = 24.10^\circ$	99.5 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	19180 / 0 / 1364	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.187	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0653, wR2 = 0.1520$	
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0844, wR2 = 0.1626$	
Restelektronendichte	$0.770 \text{ and } -0.502 \text{ e.\AA}^{-3}$	

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

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Al(1)	9150(1)	7424(1)	4077(1)	18(1)
Al(2)	7606(1)	7151(1)	4630(1)	19(1)
Al(3)	6668(1)	8046(1)	4010(1)	20(1)
Al(4)	8185(1)	8248(1)	3381(1)	18(1)
Si(1)	10175(1)	7385(1)	5076(1)	22(1)
Si(2)	8723(1)	6776(1)	5456(1)	22(1)
Si(3)	6026(1)	6419(1)	4557(1)	20(1)

Si(4)	5154(1)	7242(1)	3887(1)	22(1)
Si(5)	6233(1)	9310(1)	3912(1)	22(1)
Si(6)	7472(1)	9382(1)	3128(1)	20(1)
Si(7)	9050(1)	7713(1)	2495(1)	23(1)
Si(8)	10008(1)	6909(1)	3157(1)	22(1)
O(1)	8329(1)	7052(1)	4222(1)	21(1)
O(2)	7165(2)	7798(1)	4539(1)	22(1)
O(3)	7272(1)	7960(1)	3520(1)	20(1)
O(4)	8861(2)	8085(1)	3863(1)	20(1)
O(5)	9774(2)	7560(1)	4572(1)	24(1)
O(6)	9582(2)	7055(1)	5412(1)	26(1)
O(7)	8024(2)	7136(1)	5213(1)	24(1)
O(8)	6903(2)	6648(1)	4525(1)	24(1)
O(9)	5439(2)	6669(1)	4135(1)	23(1)
O(10)	5850(2)	7667(1)	3862(1)	29(1)
O(11)	6470(2)	8720(1)	4103(1)	26(1)
O(12)	6788(2)	9522(1)	3492(1)	25(1)
O(13)	8087(2)	8943(1)	3343(1)	22(1)
O(14)	8447(2)	7924(1)	2874(1)	26(1)
O(15)	9580(2)	7200(1)	2690(1)	25(1)
O(16)	9624(2)	7081(1)	3643(1)	24(1)
N(1)	8049(2)	6068(2)	3952(1)	33(1)
N(2)	6808(2)	7192(2)	2957(1)	30(1)
N(3)	7603(3)	8416(2)	5234(2)	70(2)
N(4)	9539(3)	8858(2)	4360(2)	55(1)

Tabelle 11 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2330a.

Al(1)-O(16)	1.720(3)	O(11)-Al(3)-O(2)	107.24(14)
Al(1)-O(5)	1.737(3)	O(3)-Al(3)-O(2)	109.41(13)
Al(1)-O(1)	1.742(3)	O(14)-Al(4)-O(13)	116.27(15)
Al(1)-O(4)	1.802(3)	O(14)-Al(4)-O(3)	105.34(14)
Al(2)-O(8)	1.743(3)	O(13)-Al(4)-O(3)	109.20(13)
Al(2)-O(1)	1.744(3)	O(14)-Al(4)-O(4)	109.70(14)
Al(2)-O(7)	1.749(3)	O(13)-Al(4)-O(4)	109.19(14)
Al(2)-O(2)	1.782(3)	O(3)-Al(4)-O(4)	106.68(13)
Al(3)-O(10)	1.717(3)	O(5)-Si(1)-O(6)	113.14(15)
Al(3)-O(11)	1.722(3)	O(7)-Si(2)-O(6)	112.61(15)
Al(3)-O(3)	1.774(3)	O(8)-Si(3)-O(9)	111.40(15)
Al(3)-O(2)	1.778(3)	O(11)-Si(5)-O(12)	112.83(15)
Al(4)-O(14)	1.713(3)	O(13)-Si(6)-O(12)	112.68(15)
Al(4)-O(13)	1.727(3)	O(16)-Si(8)-O(15)	112.24(15)
Al(4)-O(3)	1.776(3)	Al(1)-O(1)-Al(2)	133.32(17)
Al(4)-O(4)	1.777(3)	Al(3)-O(2)-Al(2)	127.55(16)
Si(1)-O(5)	1.598(3)	Al(3)-O(3)-Al(4)	132.42(16)
Si(1)-O(6)	1.637(3)	Al(4)-O(4)-Al(1)	127.94(16)
Si(2)-O(7)	1.611(3)	Si(1)-O(5)-Al(1)	150.51(19)
Si(2)-O(6)	1.633(3)	Si(2)-O(6)-Si(1)	147.18(19)
Si(3)-O(8)	1.610(3)	Si(2)-O(7)-Al(2)	131.54(18)
Si(3)-O(9)	1.633(3)	Si(3)-O(8)-Al(2)	151.34(19)
Si(4)-O(10)	1.592(3)	Si(3)-O(9)-Si(4)	142.33(18)
Si(4)-O(9)	1.639(3)	Si(4)-O(10)-Al(3)	162.0(2)
Si(5)-O(11)	1.596(3)	Si(5)-O(11)-Al(3)	151.6(2)
Si(5)-O(12)	1.637(3)	Si(6)-O(12)-Si(5)	147.62(19)
Si(6)-O(13)	1.607(3)	Si(6)-O(13)-Al(4)	138.87(18)
Si(6)-O(12)	1.629(3)	Si(7)-O(14)-Al(4)	154.97(19)
Si(7)-O(14)	1.603(3)	Si(8)-O(15)-Si(7)	145.77(18)
Si(7)-O(15)	1.636(3)	Si(8)-O(16)-Al(1)	164.3(2)
Si(8)-O(16)	1.599(3)	O(1)-Al(1)-O(4)	110.17(13)
Si(8)-O(15)	1.634(3)	O(8)-Al(2)-O(1)	107.18(14)
		O(8)-Al(2)-O(7)	112.87(14)
O(16)-Al(1)-O(5)	111.51(14)	O(1)-Al(2)-O(7)	109.94(13)
O(16)-Al(1)-O(1)	108.71(14)	O(8)-Al(2)-O(2)	109.37(13)
O(5)-Al(1)-O(1)	112.69(14)	O(1)-Al(2)-O(2)	109.89(13)
O(16)-Al(1)-O(4)	110.01(14)	O(7)-Al(2)-O(2)	107.58(14)
O(5)-Al(1)-O(4)	103.67(14)	O(10)-Al(3)-O(11)	113.57(15)
O(11)-Al(3)-O(3)	111.17(14)	O(10)-Al(3)-O(3)	104.24(14)
O(10)-Al(3)-O(2)	111.20(14)		

Tabelle 12  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2[h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al(1)	15(1)	20(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
Al(2)	17(1)	20(1)	19(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
Al(3)	17(1)	18(1)	24(1)	3(1)	2(1)	0(1)
Al(4)	18(1)	18(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
Si(1)	18(1)	27(1)	22(1)	0(1)	-3(1)	-4(1)
Si(2)	21(1)	24(1)	22(1)	3(1)	0(1)	-3(1)
Si(3)	19(1)	19(1)	22(1)	2(1)	2(1)	-3(1)
Si(4)	17(1)	24(1)	27(1)	4(1)	-1(1)	-2(1)
Si(5)	23(1)	20(1)	23(1)	0(1)	6(1)	3(1)
Si(6)	21(1)	19(1)	19(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
Si(7)	21(1)	30(1)	19(1)	-5(1)	0(1)	2(1)
Si(8)	17(1)	27(1)	23(1)	-4(1)	1(1)	2(1)
O(1)	18(1)	20(2)	24(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
O(2)	21(1)	21(2)	24(2)	3(1)	3(1)	-1(1)
O(3)	18(1)	20(2)	23(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
O(4)	20(1)	23(2)	19(1)	1(1)	1(1)	0(1)
O(5)	20(1)	28(2)	23(2)	-1(1)	0(1)	-3(1)
O(6)	24(2)	29(2)	24(2)	1(1)	-1(1)	-4(1)
O(7)	25(1)	24(2)	23(2)	2(1)	1(1)	-2(1)
O(8)	22(1)	23(2)	27(2)	2(1)	0(1)	-2(1)
O(9)	20(1)	23(2)	26(2)	1(1)	0(1)	-3(1)
O(10)	20(1)	27(2)	40(2)	8(1)	-3(1)	-3(1)
O(11)	25(2)	23(2)	29(2)	2(1)	7(1)	2(1)
O(12)	30(2)	22(2)	23(2)	1(1)	6(1)	0(1)
O(13)	23(1)	21(2)	22(2)	0(1)	1(1)	-2(1)
O(14)	22(1)	32(2)	23(2)	-4(1)	-1(1)	4(1)
O(15)	23(1)	30(2)	22(2)	-7(1)	2(1)	5(1)
O(16)	20(1)	26(2)	26(2)	-2(1)	1(1)	0(1)
N(1)	30(2)	23(2)	44(2)	-1(2)	-12(2)	2(2)
N(2)	27(2)	31(2)	32(2)	-7(2)	-6(2)	0(2)
N(3)	104(4)	67(4)	38(3)	-21(3)	-5(3)	4(3)
N(4)	52(3)	43(3)	68(3)	-20(2)	-22(2)	0(2)

### 2.2.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von 2

Bei dem Alumopolysiloxan 2 wurden alle vier Ethermoleküle im Verlauf der Reaktion aus dem Molekül verdrängt. Dabei wurde eine nahezu quantitative Ausbeute an  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \times 2 \text{NH}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$  erzielt. Die Diaminopropanmoleküle koordinieren verbrückend jeweils zwei sich gegenüberliegende Sauerstoffatome des zentralen Achtrings. Betrachtet man die zentrale Al-O-Fläche, so bindet ein Molekül von „unten“, das andere von „oben“ über Wasserstoffbrücken an das Alumooligosiloxan. Die Ketten der beiden Diaminmoleküle stehen so in einem Winkel von etwa  $90^\circ$  zueinander. Die Verbindung 2 kristallisiert mit drei Molekülen Benzen aus, was sich aus der Röntgenstrukturanalyse ergeben hat. Das Molekül hat annähernd  $S_4(4)$ -Symmetrie. Im Vergleich zum Diethyletheraddukt (nur 3 Moleküle koordinieren an die OH-Gruppen) sind in 2 alle OH-Gruppen koordinativ abgesättigt. Die Abstände der Wasserstoffverbrückten-Atome betragen: O(3)...N(2): 2,564(7) Å, O(1)...N(1): 2,579(7) Å, O(4)...N(4): 2,601(7) Å, und für O(2)...N(3): 2,553(7) Å. Tabelle 13 gibt einen Vergleich zwischen der Abständen der O...N- und Al-O-Bindungslängen im Achtring.

Bindungslänge (O...N)	[Å]	Bindungslänge (Al-O)	[Å]	Bindungslänge (Al-O)	[Å]
O(1)...N(1)	2,564(7)	O(4) -Al(1)	1,802(3)	Al(1)-O(1)	1,742(3)
O(3)...N(2)	2,579(7)	Al(2)-O(2)	1,782(3)	O(1) -Al(2)	1,744(3)
O(2)...N(3)	2,601(7)	O(2) -Al(3)	1,778(3)	Al(3)-O(3)	1,774(3)
O(4)...N(4)	2,553(7)	Al(4)-O(4)	1,77(7)	O(3) -Al(4)	1,776(3)

Tabelle 13: Vergleich zwischen der O...N- und Al-O-Bindungslängen.

Die Tabelle 13 zeigt, dass die Al-O-Abstände im Zentralring und die Wasserstoffbrückenbindungen der Diaminmoleküle keine deutliche Differenz für die „beiden Seiten“ des Moleküls ergeben (Die Abstände des Diamins-N(1)...N(2) Al(2)-O(1)-Al(1) und Al(3)-O(3)-Al(4) betragen im Mittel 1,785(3) Å und die des Diamins-N(3)...N(4) Al(2)-O(2)-Al(3) und Al(1)-O(4)-Al(4) betragen gemittelt 1,759(3) Å). Die N...O-Abstände weisen Mittelwerte von 2,571(7) Å für N(1)...N(2) und 2,577(7) Å für N(3)...N(4) auf und unterscheiden sich somit fast nicht. Auch die mittleren Al-O-Bindungslängen unterscheiden sich nur so marginal, dass man von einer sehr gleichmäßigen Anbindung der beiden Diamine ausgehen kann.

Die Ergebnisse aus der Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 2 deuten auf eine Zuordnung des Protons eher zum Stickstoff des 1,3-Propylendiamins hin als zum Sauerstoff des  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtrings, was aus der IR-Spektroskopie des Alumopolysiloxans 2 nicht eindeutig entschieden werden kann. Grund dafür sind mehrere Banden im Bereich von  $3070\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ , die CH-Valenzschwingungen entsprechen und die NH-Valenzschwingungen der Ammoniumionen der Verbindungen 2 und 3 überdecken.

Das Propylendiaminmolekül ist eine ideale Brücke mit einer guten Ausfüllung des Raumes, dabei kann sich das Alumopolysiloxan so anordnen, dass der Raum für die zwei Propylendiaminmoleküle ausreicht. Das Molekül nähert sich dadurch einer C<sub>2</sub>-Symmetrie an. Wenn man das 1:2- und das 1:3-Addukt vergleicht, kann man sagen, dass einer dieser Henkel geöffnet werden kann, um Platz für noch ein Diaminmolekül auf derselben Seite des Moleküls zu schaffen (1:3-Addukt) (s. Abb. 24).

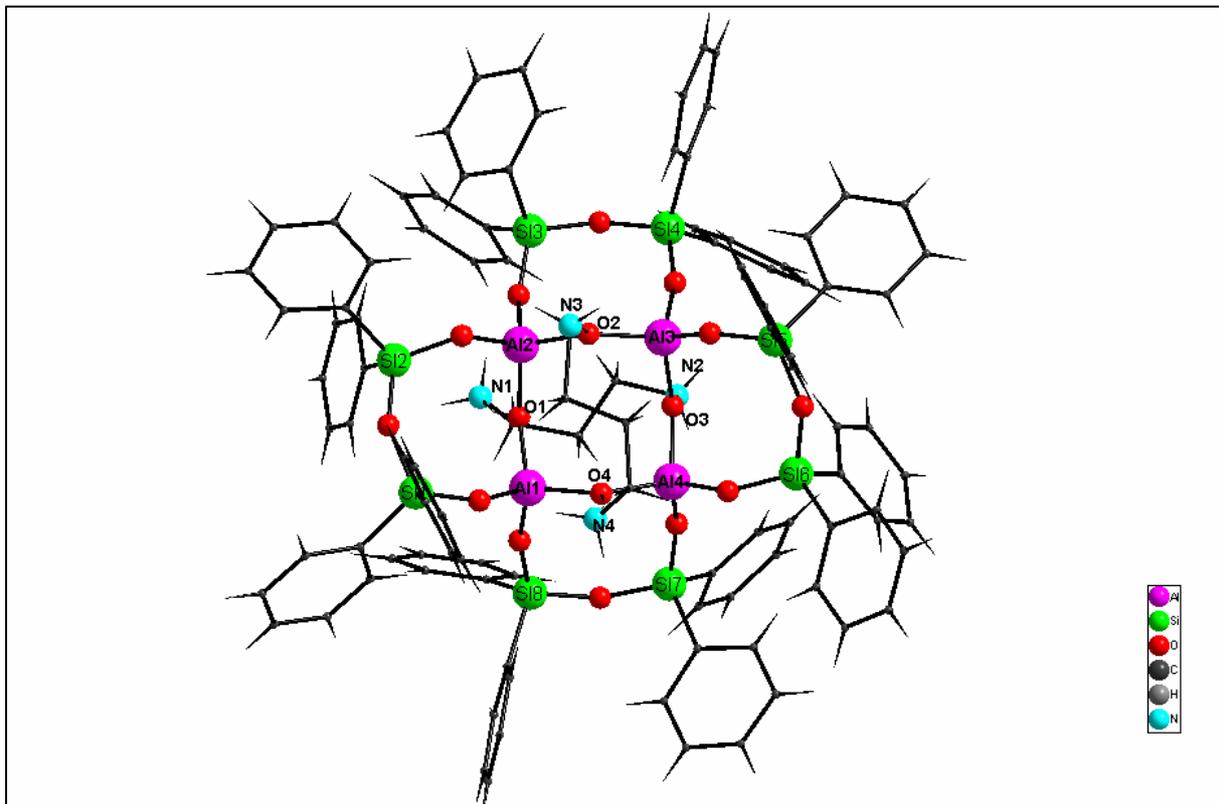
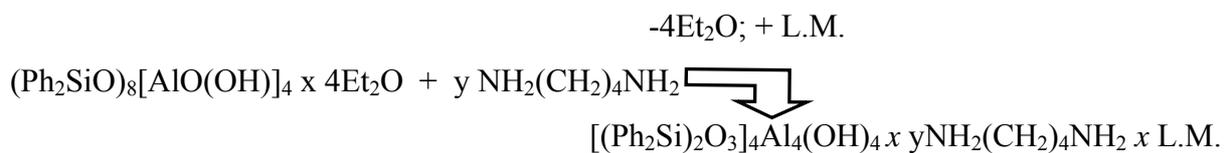


Abb. 24 Molekülstruktur von 2

Sehr interessant ist in diesem Zusammenhang die Betrachtung der Winkel zwischen den Ringebenen. Im Gegensatz zu den sehr ausgeglichenen Bindungsverhältnissen ist hier ein eklatanter Unterschied zu beobachten. Während die eine „Seite“ normale Werte mit  $137,7^\circ$  und  $137,9^\circ$  zeigt, ist die Rückseite mit  $148,2^\circ$  und  $145,8^\circ$  deutlich geöffnet. Sehr schön ist hier die Analogie zu Verbindung **3a** ( $143,8^\circ$ ,  $146,8^\circ$ ,  $135,6^\circ$  und  $135,7^\circ$ ) zu erkennen. Das Eintrittsfenster für ein weiteres Amin ist bei dieser Verbindung also schon geöffnet.

## II. Umsetzungen mit 1,4-Diaminobutan

In diesem Kapitel werden die Umsetzungen von Verbindung **1** mit 1,4-Diaminobutan beschrieben. Durch die Veränderung der Molverhältnisse und die Variation der Lösungsmittel konnte so eine Reihe neuer Verbindungen erhalten werden (s. **Gl. 10**).



$$y = 1; 1,5; 2; 2,5; 3$$

*Gleichung 10: 1,4-Butylendiamin als Verknüpfungsligand gegenüber **1***

### 2.3 Synthese von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ **5b**

Das Alumopolysiloxan **1** wird in Toluol vorgelegt und das Diaminobutan in Toluol verdünnt langsam zugetropft. In wenigen Minuten bildet sich ein farbloser Feststoff von Alumopolysiloxan **5b**, der in Benzen löslich ist und aus Benzen-Lösung Kristalle bildet. Von der Mutterlösung werden NMR-Untersuchungen ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ) gemacht und man stellt fest, dass die 4  $\text{Et}_2\text{O}$ -Moleküle der Ausgangsverbindung freigesetzt worden sind und kein freies Amin mehr zu finden ist. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - NMR-Spektren von **5b** wurden in THF gemacht, dabei sind die Resonanzen für die aromatischen Gruppen und die Signale der Diaminmoleküle zu sehen. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum weist ein Singulett bei -47,6 ppm auf und wurde in Benzen aufgenommen. Die Aufnahme der IR-Spektren von Alumopolysiloxan **1** und Alumopolysiloxan **5b** erfolgte an Feststoffen in diffuser Reflexion auf KBr. Die zwei Banden bei  $3359\text{ cm}^{-1}$  und  $3290\text{ cm}^{-1}$  entsprechen den NH-Valenzschwingungen. Die OH-Valenzschwingungen bei  $3619\text{ cm}^{-1}$  und  $3559\text{ cm}^{-1}$  der OH-Gruppen des Eduktes **1** sind nicht mehr vorhanden.

### 2.3.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ **5b**

#### 2.3.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ **5b**

Bei Raumtemperatur konnten farblose Kristalle von **5b** aus Benzen isoliert und ein geeigneter Kristall einer Einkristallröntgenstrukturanalyse zugeführt werden. Verbindung **5b**  $\times 4\text{C}_6\text{H}_6$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der ermittelten Struktur erreichte einen Wert von  $R1=0.05$ .

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 14 zusammengefasst:

Tabelle 14 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **5b**.

Identifizierungscode	sh2139	
Summenformel	$\text{C}_{104} \text{H}_{108} \text{Al}_4 \text{N}_4 \text{O}_{16} \text{Si}_8 \times 4 \text{C}_6\text{H}_6$	
Molmasse	2315.02	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	$a = 29.148(6) \text{ Å}$ $b = 14.500(3) \text{ Å}$ $c = 33.036(7) \text{ Å}$	$a = 90^\circ$ $b = 115.12(3)^\circ$ $g = 90^\circ$
Zellvolumen	$12642(5) \text{ Å}^3$	
Anzahl der Formeleinheiten	4	
Röntgenographische Dichte	$1.216 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0.176 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	4880	
Kristallgröße	$0.57 \times 0.44 \times 0.2 \text{ mm}^3$	
Gemessener Theta-Bereich	1.86 to $24.02^\circ$ .	
Indexbereich	$-30 \leq h \leq 32$ , $-16 \leq k \leq 12$ , $-37 \leq l \leq 37$	
Anzahl gemessener Reflexe	24928	
Unabhängige Reflexe	9432 [ $R(\text{int}) = 0.1148$ ]	
Datenvollständigkeit bis $\Theta = 24.10^\circ$	94.6 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	9432 / 0 / 721	
Goodness-of-fit on $F^2$	0.806	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0556$ , $wR2 = 0.1160$	
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.1201$ , $wR2 = 0.1353$	
Restelektronendichte	0.312 and $-0.326 \text{ e.Å}^{-3}$	

Tabelle15 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

für **5b**  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Al(1)	271(1)	7692(1)	1928(1)	27(1)
Al(2)	-800(1)	7871(1)	1975(1)	26(1)
Si(1)	1197(1)	8917(1)	1958(1)	31(1)
Si(2)	1517(1)	9526(1)	2942(1)	31(1)
Si(3)	-201(1)	6055(1)	1184(1)	30(1)
Si(4)	-1281(1)	6500(1)	1134(1)	31(1)
O(1)	-277(1)	8245(2)	1888(1)	29(1)

O(2)	607(1)	7292(2)	2495(1)	29(1)
O(3)	647(1)	8485(2)	1818(1)	33(1)
O(4)	1383(1)	9583(2)	2402(1)	36(1)
O(5)	1135(1)	8858(2)	3031(1)	33(1)
O(6)	143(1)	6730(2)	1584(1)	33(1)
O(7)	-789(1)	5991(2)	1118(1)	36(1)
O(8)	-1148(1)	7039(2)	1596(1)	36(1)
N(1)	-403(2)	9903(3)	1598(1)	65(1)
C(49)	-59(4)	10594(8)	1742(4)	52(3)
C(50A)	-63(4)	10982(9)	2168(3)	45(3)
C(50B)	-86(4)	10664(9)	2018(4)	48(3)
C(51)	0	10254(5)	2500	54(2)
N(2)	951(2)	5599(3)	2555(1)	69(1)
C(52A)	922(4)	4878(8)	2789(3)	50(3)
C(53A)	373(4)	4529(8)	2555(3)	44(3)
C(53B)	564(5)	4868(9)	2647(4)	54(3)
C(54)	0	5241(5)	2500	55(2)

Tabelle 16 Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für sh2139.

Al(1)-O(3)	1.728(3)	O(1)-Al(1)-O(2)	107.68(13)
Al(1)-O(6)	1.737(3)	O(8)-Al(2)-O(5)#1	114.51(15)
Al(1)-O(1)	1.742(3)	O(8)-Al(2)-O(1)	112.41(14)
Al(1)-O(2)	1.802(3)	O(5)#1-Al(2)-O(1)	105.62(15)
Al(2)-O(8)	1.725(3)	O(8)-Al(2)-O(2)#1	102.92(14)
Al(2)-O(5)#1	1.729(3)	O(5)#1-Al(2)-O(2)#1	109.76(14)
Al(2)-O(1)	1.752(3)	O(1)-Al(2)-O(2)#1	111.75(13)
Al(2)-O(2)#1	1.802(3)	O(3)-Si(1)-O(4)	113.40(16)
Si(1)-O(3)	1.597(3)	O(5)-Si(2)-O(4)	111.36(15)
Si(1)-O(4)	1.645(3)	O(6)-Si(3)-O(7)	113.36(16)
Si(2)-O(5)	1.592(3)	O(8)-Si(4)-O(7)	112.91(15)
Si(2)-O(4)	1.657(3)	Al(1)-O(1)-Al(2)	132.71(17)
Si(3)-O(6)	1.607(3)	Al(1)-O(2)-Al(2)#1	131.82(17)
Si(3)-O(7)	1.636(3)	Si(2)-O(5)-Al(2)#1	159.6(2)
Si(4)-O(8)	1.609(3)	Si(3)-O(6)-Al(1)	155.9(2)
Si(4)-O(7)	1.634(3)	Si(4)-O(8)-Al(2)	149.2(2)
O(2)-Al(2)#1	1.802(3)	N(1)-C(49)-C(50A)	107.8(10)
O(5)-Al(2)#1	1.729(3)	C(51)-C(50A)-C(49)	112.1(10)
N(1)-C(49)	1.352(11)	C(50A)#1-C(51)-C(50A)	88.7(11)
C(49)-C(50A)	1.520(14)	N(2)-C(52A)-C(53A)	106.1(9)
C(50A)-C(51)	1.476(11)	C(54)-C(53A)-C(52A)	113.2(9)
C(51)-C(50A)#1	1.476(11)	C(53A)#1-C(54)-C(53A)	89.5(11)
N(2)-C(52A)	1.324(11)		
C(52A)-C(53A)	1.537(15)		
C(53A)-C(54)	1.454(11)		
C(54)-C(53A)#1	1.454(11)		
C(55)-C(56)	1.370(9)		
O(3)-Al(1)-O(6)	112.18(15)		
O(3)-Al(1)-O(1)	108.67(15)		
O(6)-Al(1)-O(1)	112.58(14)		
O(3)-Al(1)-O(2)	108.59(13)		
O(6)-Al(1)-O(2)	106.97(14)		

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

Tabelle 17  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2[h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$ 

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al(1)	29(1)	22(1)	29(1)	0(1)	12(1)	-1(1)
Al(2)	26(1)	22(1)	30(1)	-1(1)	11(1)	1(1)
Si(1)	33(1)	26(1)	38(1)	-1(1)	19(1)	-2(1)
Si(2)	32(1)	24(1)	37(1)	-3(1)	17(1)	-4(1)
Si(3)	33(1)	24(1)	33(1)	-4(1)	14(1)	-2(1)
Si(4)	30(1)	28(1)	32(1)	-2(1)	10(1)	-3(1)
O(1)	29(2)	24(2)	32(1)	1(1)	13(1)	-1(1)
O(2)	31(2)	26(2)	27(1)	1(1)	9(1)	0(1)
O(3)	36(2)	28(2)	39(2)	1(1)	20(1)	-3(1)
O(4)	44(2)	32(2)	35(2)	-3(1)	20(1)	-6(2)

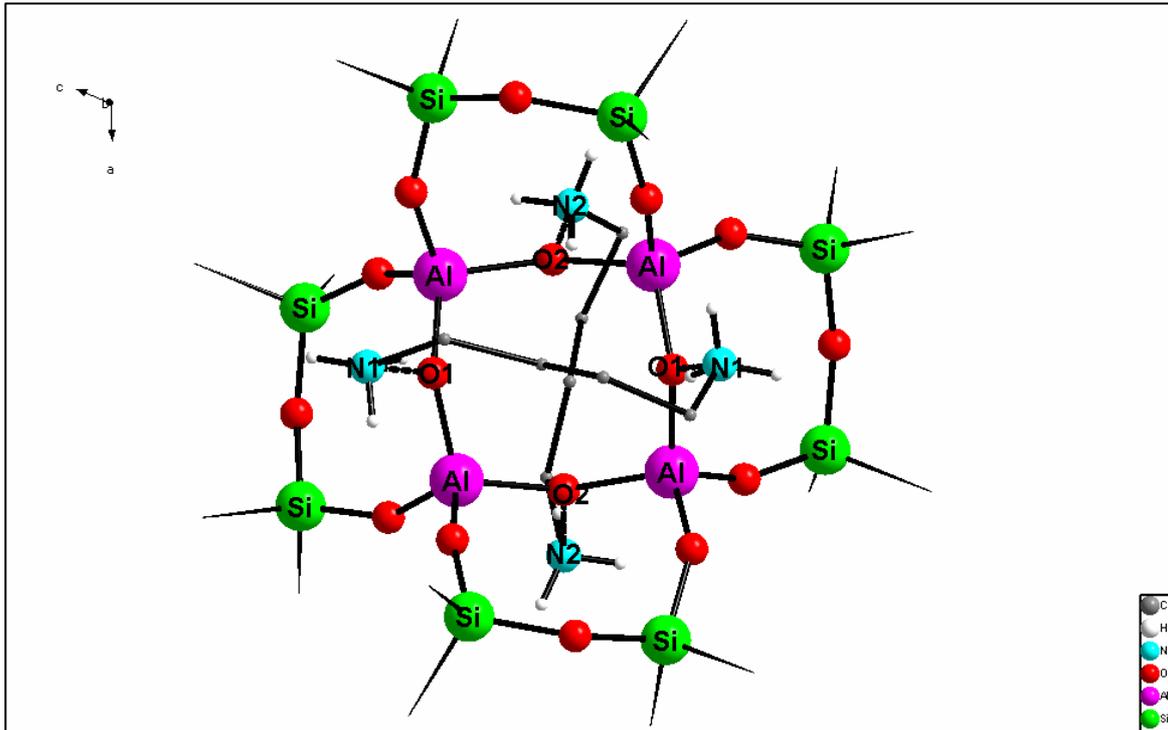
---

O(5)	36(2)	28(2)	39(2)	-2(1)	18(1)	-8(1)
O(6)	41(2)	24(2)	32(1)	-7(1)	15(1)	-3(1)
O(7)	32(2)	35(2)	44(2)	0(1)	18(1)	-1(1)
O(8)	38(2)	35(2)	31(1)	-9(1)	10(1)	-5(1)
N(1)	98(4)	46(3)	64(3)	17(2)	46(3)	16(3)
N(2)	84(4)	43(3)	63(3)	-8(2)	16(2)	11(3)

---

### 2.3.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ **5b**

Die Ausgangsverbindung **1** wurde mit zwei Äquivalenten 1,4-Diaminobutan umgesetzt und das 1:2-Addukt wird erhalten. Das Grundgerüst von **1** bleibt nach Zugabe von Diamin weiterhin erhalten, wie es bei den anderen Aminderivaten der Ausgangsverbindung **1** der Fall ist. Das Molekül besteht aus fünf cyclische Einheiten: dem zentralen  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring und den vier  $(\text{Ph}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_3$ - Siloxyhenkeln, die an die Aluminiumatome geknüpft sind. Die Butylendiaminmoleküle, die als zweizählige Liganden fungieren, koordinieren verbrückend die zwei sich gegenüber befindenden OH-Zentren des zentralen Achtrings. Es wurde so eine analoge Verbindung der Oligoalumosiloxane **2**-  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$  und **16**-  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  erhalten. Pro Formeleinheit kristallisiert **5b** mit 4 Molekülen Benzen aus. Das Molekül besitzt kristallographisch die zweizählige Achse der Raumgruppe, es hat aber darüber hinaus wie die Verbindungen **2** und **16** annähernd  $S_4$ -Symmetrie. Die Abstände zwischen den Stickstoff- und Sauerstoffatomen betragen 2,556(1) Å für O1...N1 und 2,626(1) Å für O2...N2. Auch die Al-O-Bindungslängen zeigen hier einen Unterschied auf den beiden Seiten des  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtrings und betragen Werte von: 1,742(3) Å für Al(1)-O(1), 1,752(3) Å für Al(2)-O(1) des Diamins „N1...N1“ und für Butylendiamin „N2...N2“ 1,802(3) Å für Al(2)-O(2), 1,802(3) Å für Al(1)-O(2). Der 0,055(3) Å- Bindungslängenunterschied der Al-O-Abstände im Zentralring der Verbindung **5b** deutet darauf hin, dass ein Amin stärker koordiniert ist als das andere. Anscheinend ist das Diamin ab dieser Kettenlänge sterisch so anspruchsvoll, dass eine gleichmäßige Anbindung beider Amine nicht gelingt. Im Vergleich zu den Verbindungen **2**, **3** und **3a** ist die Kette des 1,4-Diaminobutanes lang genug um die Alumopolysiloxaneinheiten auch untereinander (wie bei den Verbindungen **5a**, **6**) zu verbinden und polymere Verbindungen auszubilden. Die Verwendung verschiedener Lösemittel und Reaktionsbedingungen sind wahrscheinlich auch hier der Grund dafür, dass man die monomere Verbindung erhalten kann.



**Abb. 25:** Molekülstruktur von **5b**  
(ohne fehlgeordnete C-Atome der Diaminmoleküle und Ph-Gruppen der Siloxyreste)

Die Werte der Winkel zwischen den besten Ebenen, die die Siloxyflügel und der  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring einschließen, unterscheiden sich nur um  $1,1^\circ$  voneinander ( $137,6^\circ$ ,  $137,6^\circ$  und  $136,5^\circ$ ,  $136,5^\circ$ ). Die fast gleichen Winkelwerte zwischen den Ringebenen dieser Verbindung belegen die hohe Symmetrie und eine optimale Ausrichtung der Ph-Gruppen, was den perfekten Einbau der Diaminmoleküle ermöglicht.

Wie aus der Röntgenkristallstrukturanalyse hervorgeht, sind die Kohlenstoffatome der Butylendiaminmoleküle fehlgeordnet. Dies wird in Abb.26 dargestellt. Die kristallographische zweizählige Achse verläuft asymmetrisch durch die Kohlenstoffatome (C(54) und C(51)) der Diaminmoleküle. Die ganze Moleküleinheit, außer den Diaminen, entspricht dieser Symmetrie. Für die unsymmetrisch angeordneten Diaminbrücken kommt somit im Strukturmodell dieses, auf den ersten Blick befremdliche, Überlagerungsbild zustande.

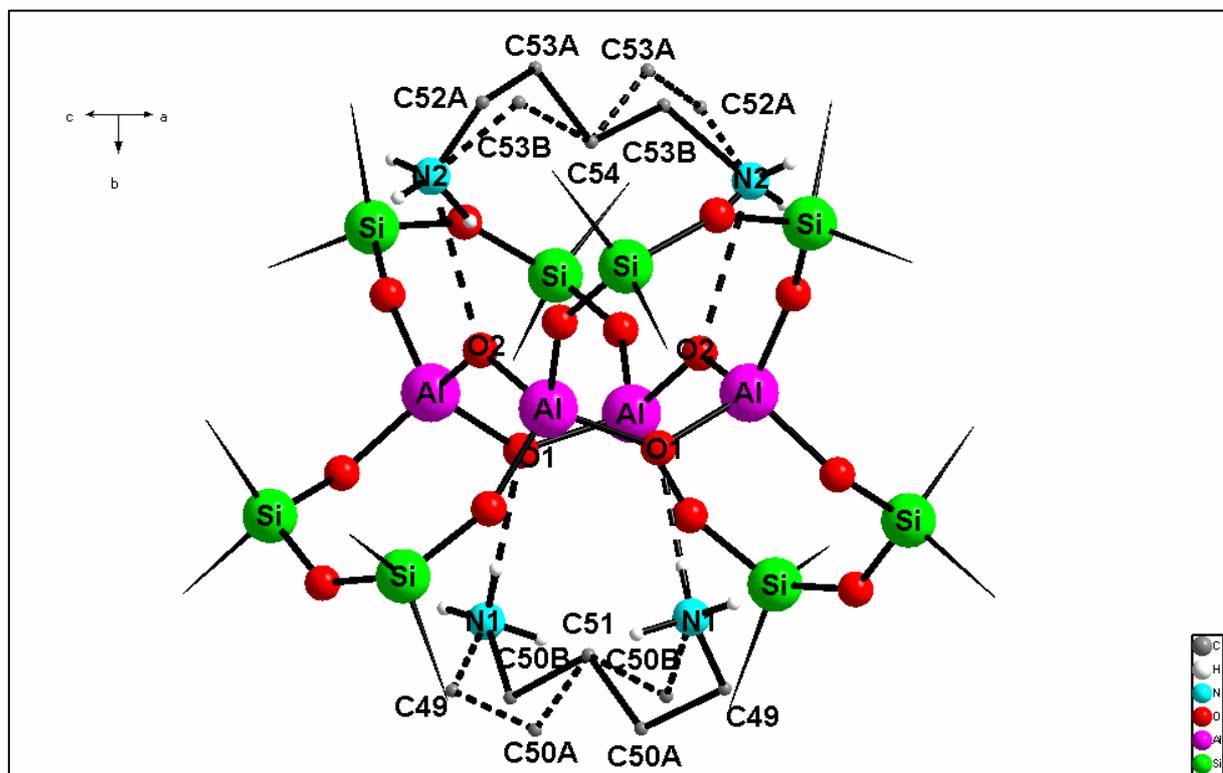


Abb. 26: Molekülstruktur von 5b

## 2.4 Synthese von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2 \times 2\text{THF}$ **4**

Die gezielte Synthese eines 1:1-Addukts wurde hier und bei den anderen Diaminderivaten versucht, es konnte aber auf diesem direkten Weg nicht isoliert werden. Durch Zufall konnte allerdings bei der Umsetzung von Alumopolysiloxan **5b** mit einem Äquivalent Zinndichlorid aus THF die Verbindung **4** erhalten werden. Durch diesen Reaktionsweg sollte erreicht werden ein Zinnatom in das Alumooligosiloxan **5b** auf „einer Seite“ des Achtringes einzubauen und dabei auf der „anderen Seite“ des Ringes die NH...O-Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Butylendiaminmolekül nicht zu zerstören. Bei der Umsetzung sollte eine Salzeliminierung ( $\text{Cl}^-\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ ) stattfinden und das Gleichgewicht der Umsetzung nach rechts verschoben werden. Das Endprodukt **4** zeigt aber ein anderes Endergebnis. Die Reaktionsmischung von  $\text{SnCl}_2$  und Verbindung **5b** wurde über Nacht bei 70°C gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und nach Entfernen des Lösemittels erhält man einen farblosen Feststoff, der einer Ausbeute von 94,27 % entspricht. Kristalle von **4** werden durch Umkristallisieren des Feststoffes aus THF erhalten. Die Aufnahme der NMR-Spektren wird in THF durchgeführt. Für die orthoständigen Wasserstoffatome der Phenylgruppen erhält man ein Multiplett bei 7,65-7,71 ppm (32H) und für die meta- und paraständigen Wasserstoffatome ein Multiplett von 6,91-7,15 ppm (48H). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bekommt man erwartungsgemäß noch zwei Singulets bei 1,01 ppm und bei 1,70 ppm für die Methylengruppen des Butylendiamins. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liefert das Alumopolysiloxan **4** 8 Signale im aromatischen Bereich für die verschiedenen Phenylringe an Si-Atom und zwei Singulets bei 30,31 ppm und bei 39,46 ppm im Verhältnis von 1:1 für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen des 1,4-Diaminobutanes.

Das  $^{29}\text{Si}$ -Spektrum weist zwei Singulets bei -47,33 ppm und bei -48,31 ppm mit etwa gleicher Intensität auf, was sich mit der Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindung **4** erklären lässt. Eine Symmetriehöhung in Lösung durch Austauschvorgänge der Aminliganden wird bei dieser Verbindung also nicht beobachtet.

## 2.4.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2 \times 2\text{THF}$ **4**

### 2.4.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2 \times 2\text{THF}$ **4**

Bei Raumtemperatur konnten farblose Kristalle von **4** aus THF isoliert und ein geeigneter Kristall einer Einkristallröntgenstrukturanalyse zugeführt werden. Verbindung **4** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Es ergab sich ein Zuverlässigkeitsfaktor von  $R_1 = 0.12$ .

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 18 zusammengefasst:

Tabelle 18 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **4**

Identifizierungscode	sh2072	
Summenformel	$\text{C}_{108} \text{H}_{112} \text{Al}_4 \text{N}_2 \text{O}_{21} \text{Si}_8 \times 3 \text{ THF} \times 3,5 \text{ C}_6\text{H}_6$	
Molmasse	2548,33	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	$a = 17,405(3) \text{ Å}$ $b = 18,160(4) \text{ Å}$ $c = 25,165(5) \text{ Å}$	$\alpha = 110,69(3)^\circ$ $\beta = 97,91(3)^\circ$ $\gamma = 91,98(3)^\circ$
Zellvolumen	$7340(3) \text{ Å}^3$	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Density (calculated)	$1,111 \text{ Mg/m}^3$	
Röntgenographische Dichte	$0,159 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2698	
Kristallgröße	$0,53 \times 0,4 \times 0,23 \text{ mm}^3$	
Gemessener Theta-Bereich	1,95 to 24,04°	
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 18, -20 \leq k \leq 20, -28 \leq l \leq 28$	
Anzahl gemessener Reflexe	46726	
Unabhängige Reflexe	21490 [R(int) = 0,1140]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 29,57°	92,8 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix-block least-squares on $F^2$	
Daten / Restraints / Parameters	21490 / 0 / 1497	
Goodness-of-fit on $F^2$	1,893	
Endgültige R-Werte [ $>2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,1216, wR_2 = 0,3022$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1695, wR_2 = 0,3184$	
Restelektronendichte	1,677 and $-0,646 \text{ e.Å}^{-3}$	

Tabelle 19 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für **4**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Al(1)	6431(1)	4778(1)	3015(1)	24(1)
Al(2)	5917(1)	3501(1)	1712(1)	23(1)
Al(3)	7566(2)	2777(1)	1787(1)	25(1)
Al(4)	8192(1)	4352(1)	2928(1)	25(1)
Si(1)	4836(1)	4147(1)	3327(1)	27(1)
Si(2)	4232(1)	3129(1)	2030(1)	28(1)
Si(3)	5973(1)	3202(1)	383(1)	27(1)
Si(4)	7170(1)	1979(1)	467(1)	29(1)

Si(5)	8589(1)	1776(1)	2415(1)	29(1)
Si(6)	9345(2)	3331(1)	3424(1)	30(1)
Si(7)	8516(2)	6167(1)	3037(1)	31(1)
Si(8)	7192(2)	6485(1)	3761(1)	31(1)
O(1)	6127(3)	4482(3)	2250(2)	25(1)
O(2)	6602(3)	2900(3)	1867(2)	27(1)
O(3)	8134(3)	3703(3)	2183(2)	28(1)
O(4)	7269(3)	4342(3)	3130(2)	28(1)
O(5)	5707(3)	4432(3)	3302(2)	33(1)
O(6)	4422(3)	3438(3)	2735(2)	34(1)
O(7)	5006(3)	3133(3)	1755(2)	33(1)
O(8)	5963(3)	3613(3)	1058(2)	30(1)
O(9)	6514(3)	2473(3)	242(2)	31(1)
O(10)	7690(3)	2500(3)	1068(2)	32(1)
O(11)	7903(3)	2105(3)	2093(2)	32(1)
O(12)	8975(3)	2428(3)	3032(2)	35(1)
O(13)	8776(3)	3977(3)	3366(2)	32(1)
O(14)	8563(4)	5244(3)	2939(2)	37(2)
O(15)	8014(4)	6604(3)	3545(2)	39(2)
O(16)	6582(3)	5801(3)	3288(2)	31(1)
N(1)	6077(7)	1711(5)	2084(4)	75(3)
N(2)	7290(7)	4030(5)	4061(4)	74(3)
O(17)	5448(5)	5632(4)	2027(3)	74(2)
C(101)	5609(11)	6452(6)	2365(5)	104(6)
C(102)	5338(13)	6888(8)	2022(7)	136(8)
C(103)	5005(16)	6310(10)	1451(8)	193(12)
C(104)	5136(10)	5514(8)	1445(5)	95(5)
O(18)	9071(5)	4129(5)	1589(3)	73(2)
C(105)	8770(9)	4030(9)	1020(6)	97(5)
C(106)	9991(12)	3612(12)	953(8)	148(8)
C(107)	9213(13)	3535(15)	642(8)	182(11)
C(108)	9826(10)	3944(10)	1596(6)	112(5)

Tabelle 20 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2072.

Al(1)-O(4)	1.723(6)	O(8)-Al(2)-O(2)	112.7(3)
Al(1)-O(16)	1.733(5)	O(7)-Al(2)-O(1)	108.2(3)
Al(1)-O(5)	1.738(6)	O(8)-Al(2)-O(1)	105.5(3)
Al(1)-O(1)	1.800(5)	O(2)-Al(2)-O(1)	108.6(3)
Al(2)-O(7)	1.731(6)	O(2)-Al(3)-O(11)	109.3(3)
Al(2)-O(8)	1.739(5)	O(2)-Al(3)-O(10)	111.7(3)
Al(2)-O(2)	1.740(5)	O(11)-Al(3)-O(10)	112.4(3)
Al(2)-O(1)	1.804(5)	O(2)-Al(3)-O(3)	108.5(3)
Al(3)-O(2)	1.730(6)	O(11)-Al(3)-O(3)	106.9(3)
Al(3)-O(11)	1.737(5)	O(10)-Al(3)-O(3)	107.8(3)
Al(3)-O(10)	1.744(5)	O(14)-Al(4)-O(13)	113.6(3)
Al(3)-O(3)	1.798(6)	O(14)-Al(4)-O(4)	115.5(3)
Al(4)-O(14)	1.713(6)	O(13)-Al(4)-O(4)	105.2(3)
Al(4)-O(13)	1.725(6)	O(14)-Al(4)-O(3)	103.9(3)
Al(4)-O(4)	1.752(6)	O(13)-Al(4)-O(3)	109.4(3)
Al(4)-O(3)	1.814(5)	O(4)-Al(4)-O(3)	109.1(3)
Si(1)-O(5)	1.603(6)	O(5)-Si(1)-O(6)	113.3(3)
Si(1)-O(6)	1.637(5)	O(7)-Si(2)-O(6)	111.7(3)
Si(2)-O(7)	1.599(6)	O(8)-Si(3)-O(9)	112.0(3)
Si(2)-O(6)	1.641(5)	O(10)-Si(4)-O(9)	112.8(3)
Si(3)-O(8)	1.598(5)	O(11)-Si(5)-O(12)	112.1(3)
Si(3)-O(9)	1.616(5)	O(13)-Si(6)-O(12)	112.5(3)
Si(4)-O(10)	1.600(6)	O(14)-Si(7)-O(15)	112.0(3)
Si(4)-O(9)	1.637(5)	O(16)-Si(8)-O(15)	113.8(3)
Si(5)-O(11)	1.601(6)	Al(1)-O(1)-Al(2)	129.3(3)
Si(5)-O(12)	1.620(5)	Al(3)-O(2)-Al(2)	135.2(3)
Si(6)-O(13)	1.593(6)	Al(3)-O(3)-Al(4)	130.3(3)
Si(6)-O(12)	1.639(6)	Al(1)-O(4)-Al(4)	134.6(3)
Si(7)-O(14)	1.612(5)	Si(1)-O(5)-Al(1)	155.5(4)
Si(7)-O(15)	1.633(6)	Si(1)-O(6)-Si(2)	146.0(4)
Si(8)-O(16)	1.613(6)	Si(2)-O(7)-Al(2)	155.6(3)
Si(8)-O(15)	1.633(7)	Si(3)-O(8)-Al(2)	147.9(3)
O(4)-Al(1)-O(16)	112.1(3)	Si(3)-O(9)-Si(4)	149.4(3)
O(4)-Al(1)-O(5)	108.7(3)	Si(4)-O(10)-Al(3)	134.4(4)
O(16)-Al(1)-O(5)	112.3(3)	Si(5)-O(11)-Al(3)	151.2(4)
O(4)-Al(1)-O(1)	108.2(3)	Si(5)-O(12)-Si(6)	150.0(4)
O(16)-Al(1)-O(1)	107.0(2)	Si(6)-O(13)-Al(4)	148.8(3)

O(5)-Al(1)-O(1)	108.5(3)	Si(7)-O(14)-Al(4)	152.9(4)
O(7)-Al(2)-O(8)	113.2(3)	Si(7)-O(15)-Si(8)	140.9(4)
O(7)-Al(2)-O(2)	108.3(3)	Si(8)-O(16)-Al(1)	138.6(4)

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

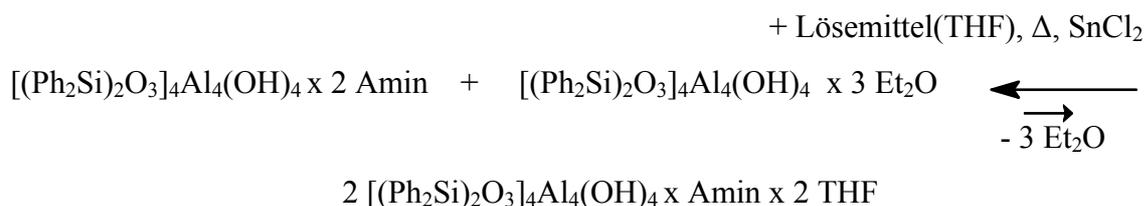
Tabelle 21  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2[h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Al(1)	27(2)	20(1)	21(1)	3(1)	5(1)	4(1)
Al(2)	23(2)	22(1)	21(1)	5(1)	1(1)	4(1)
Al(3)	28(2)	22(1)	21(1)	5(1)	1(1)	7(1)
Al(4)	25(2)	23(1)	24(1)	7(1)	0(1)	3(1)
Si(1)	28(2)	30(1)	21(1)	4(1)	5(1)	1(1)
Si(2)	26(2)	29(1)	23(1)	2(1)	3(1)	0(1)
Si(3)	32(2)	27(1)	21(1)	8(1)	3(1)	9(1)
Si(4)	35(2)	27(1)	22(1)	3(1)	3(1)	11(1)
Si(5)	29(2)	26(1)	28(1)	7(1)	0(1)	7(1)
Si(6)	31(2)	30(1)	26(1)	6(1)	-2(1)	5(1)
Si(7)	35(2)	23(1)	32(1)	9(1)	-1(1)	-4(1)
Si(8)	36(2)	22(1)	28(1)	3(1)	2(1)	1(1)
O(1)	37(4)	17(2)	21(3)	5(2)	4(2)	4(2)
O(2)	20(4)	27(3)	32(3)	7(2)	6(2)	7(2)
O(3)	33(4)	27(3)	22(3)	7(2)	5(2)	2(2)
O(4)	31(4)	25(3)	27(3)	8(2)	8(2)	9(2)
O(5)	33(4)	33(3)	34(3)	8(2)	19(3)	8(3)
O(6)	38(4)	32(3)	23(3)	1(2)	-2(3)	-5(3)
O(7)	29(4)	37(3)	26(3)	5(2)	1(3)	-1(3)
O(8)	43(4)	28(3)	23(3)	12(2)	9(3)	14(3)
O(9)	30(4)	32(3)	26(3)	6(2)	4(2)	17(3)
O(10)	39(4)	27(3)	26(3)	6(2)	7(3)	10(3)
O(11)	32(4)	30(3)	32(3)	12(2)	2(3)	11(3)
O(12)	39(4)	29(3)	30(3)	8(2)	-9(3)	2(3)
O(13)	25(4)	33(3)	34(3)	11(2)	-4(3)	5(3)
O(14)	50(5)	19(3)	36(3)	7(2)	-1(3)	-6(3)
O(15)	46(5)	29(3)	39(3)	7(2)	8(3)	-4(3)
O(16)	40(4)	18(3)	27(3)	2(2)	-3(3)	-1(2)
N(1)	121(10)	37(5)	68(6)	21(4)	18(6)	-16(5)
N(2)	107(10)	78(6)	55(5)	45(5)	8(5)	4(6)
O(17)	103(7)	45(4)	66(5)	22(4)	-20(4)	24(4)
C(101)	176(18)	50(7)	72(8)	17(6)	-19(9)	29(8)
C(102)	210(20)	52(8)	127(13)	35(9)	-44(13)	24(10)
C(103)	320(30)	98(13)	132(15)	67(12)	-125(18)	-38(16)
C(104)	132(15)	88(9)	60(7)	30(7)	-14(8)	27(9)
O(18)	60(7)	88(6)	71(5)	25(4)	28(5)	-3(5)
C(105)	96(14)	122(12)	80(10)	49(9)	4(9)	-25(10)
C(106)	90(18)	171(18)	152(18)	13(14)	35(14)	45(14)
C(107)	120(20)	290(30)	83(12)	5(15)	36(14)	-49(19)
C(108)	98(16)	118(13)	97(11)	23(9)	-10(10)	-24(11)

### 2.4.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von **4**

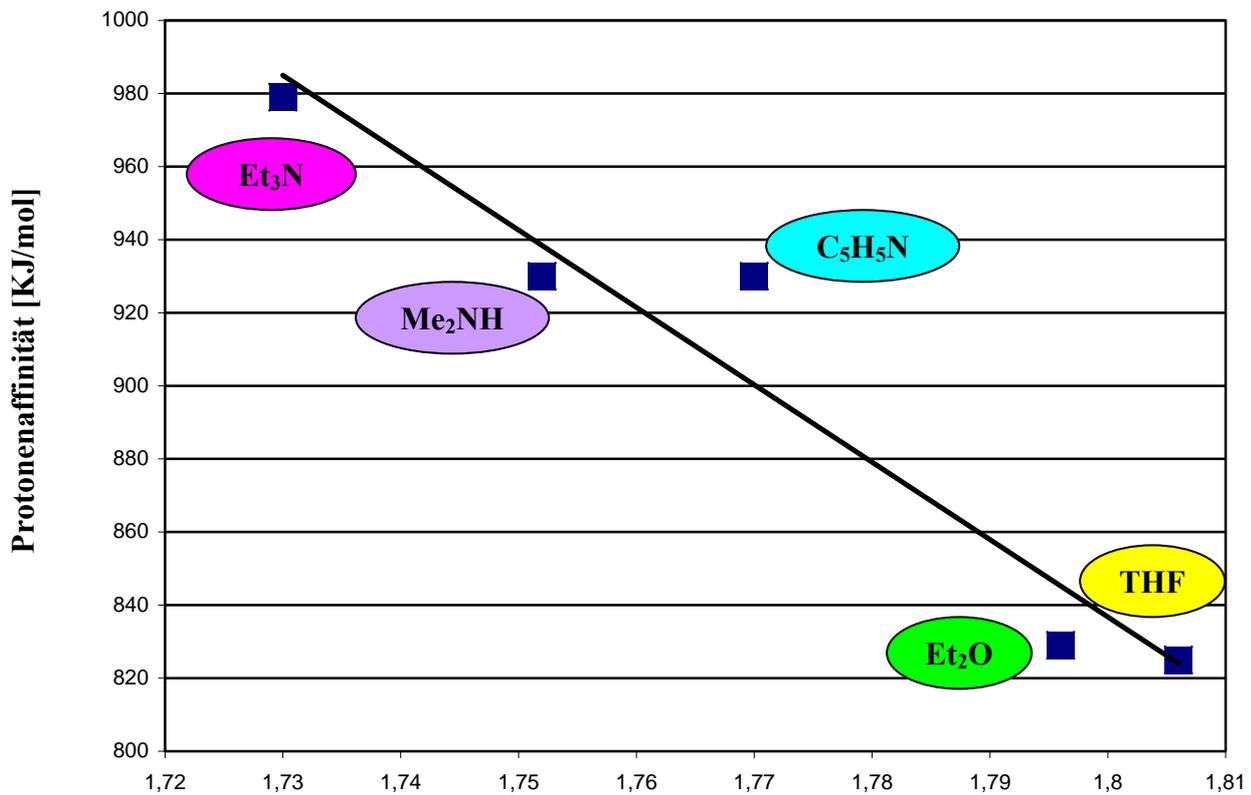
In Abbildung **28** ist die Molekülstruktur von  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2 \times 2\text{THF}$  gezeigt. Wie sich bei den Umsetzungen von **1** mit Propylendiamin ergeben hat, kann man das Gleichgewicht durch Zugabe von Diamin oder  $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 4\text{Et}_2\text{O}$  verschieben, sodass man verschiedene Diaminaddukte des Alumooligosiloxans **1** erhalten kann.

#### Gleichung 11



Hier ist es aufgrund der Reaktionsbedingungen- ( $\text{SnCl}_2$ , L.M.) zufällig gelungen das Gleichgewicht nach rechts zu verschieben, sodass man das 1:1-Addukt erhalten kann. Alle Versuche dieses stöchiometrische Verhältnis direkt einzustellen waren nicht erfolgreich.

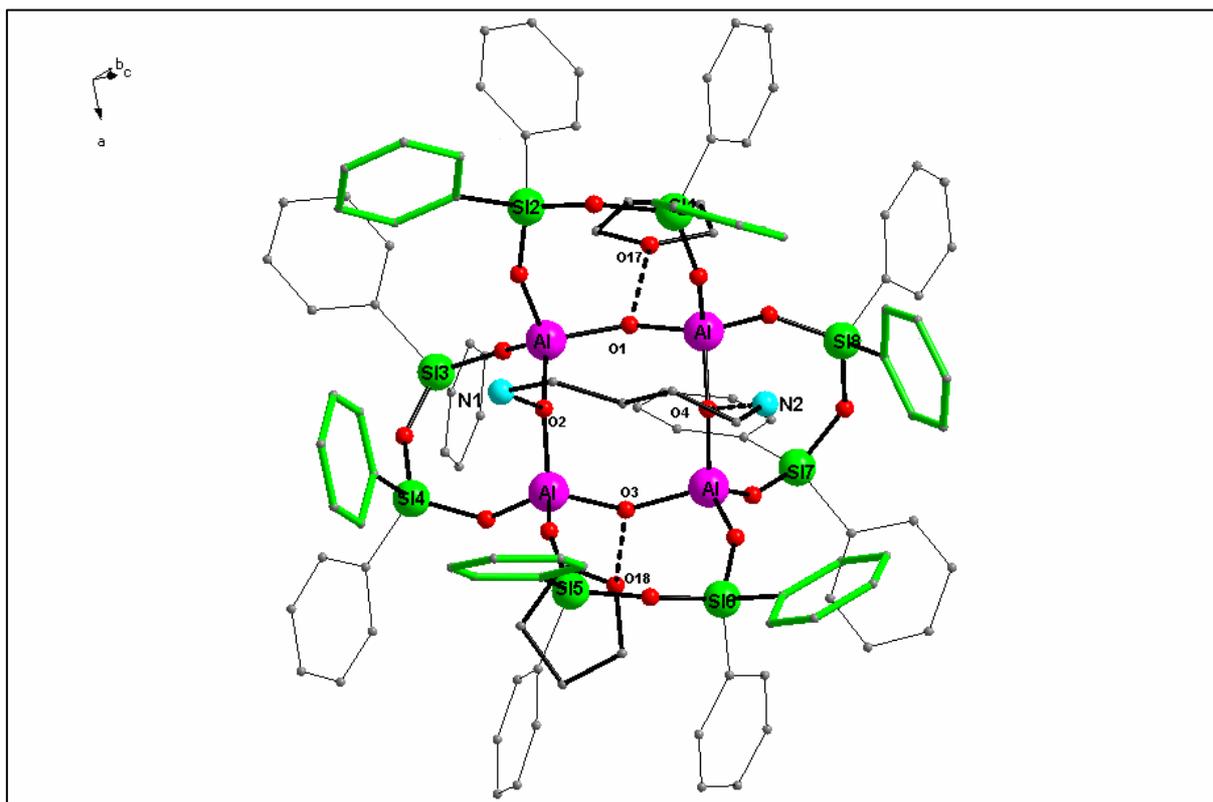
Auf einer Seite des Alumooligosiloxans ist ein 1,4-Diaminobutanmolekül verbrückend mit den OH-Gruppen des Ringes koordiniert, wobei die NH...O-Wasserstoffbrückenbindungen Werte von 2,56(2) Å für N(1)...O(2) und 2,59(2) Å für N(2)...O(4) haben. Auf der anderen Seite der Verbindung **4** bilden die OH-Gruppen des  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtringes Wasserstoffbrückenbindungen mit den THF-Molekülen. Die Abstände für die wasserstoffverbrückten Atome betragen für O(17)...O(1): 2,63(2) Å und für O(3)...O(18): 2,63(2) Å. Dabei sind die NH...O-Wasserstoffbrückenbindungen im Vergleich zu den O...O-Brücken nur etwa 0,04(2) Å kürzer. Dies kann man aber nicht als definitive Aussage für die Basizität der O-Atome des  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtrings verwenden. Die Al-O(H)-Bindungslängen zeigen einen deutlicheren Unterschied auf den beiden Seiten der  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit und sie betragen Werte von: auf der Diaminseite- 1,723(6) Å für Al(1)-O(4), 1,752(6) Å für Al(4)-O(4), 1,740(5) Å für Al(2)-O(2) und 1,730(6) Å für Al(3)-O(2); auf der THF-Seite- 1,804(5) Å für Al(2)-O(1), 1,800(5) Å für Al(1)-O(1), 1,814(5) Å für Al(4)-O(3) und 1,798(6) Å für Al(3)-O(3). Hieraus kann man schließen, dass das Butylendiaminmolekül stärker gebunden wird, wobei die resultierende größere Basizität der O-Atome die kürzeren Al-O-Abstände bewirkt. Außerdem ist nicht nur die Stärke der Basen wichtig für die kürzeren Al-O-Abstände im Zentralring sondern eher das Vermögen der Basen  $\text{H}^+$ -Ionen anzuziehen (s. Abb. **27**)<sup>52)</sup>. Entsprechend schwächer ist die Anbindung der THF-Moleküle<sup>52)</sup> der Verbindung **4**.



### Bindungslänge Al-O(H) [Å] im Zentralring bei der Koordination von Basen

**Abb. 27** <sup>52)</sup>: Abhängigkeit der Al-O(H)-Bindungslänge im Zentralring-  
[(Ph<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> von der Protonenaffinität der koordinierte Basen.

In Abb. 27 ist die Abhängigkeit der Al-O(H)-Bindungslänge des Zentralrings von der Protonenaffinität der koordinierten Basen dargestellt. Die Protonenaffinität der untersuchten Basen wurde in der Gasphase gemessen <sup>89)</sup>.



**Abb. 28:** Molekülstruktur von **4**

(die Ph-Gruppen, die ein Käfig um das Diaminhenkel bilden, sind in Abb. in grün dargestellt)

Die Winkel zwischen den  $(\text{Ph}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_3$ - „Achttringebenen“ und der zentralen  $\text{Al}_4\text{O}_4$ -„Fläche“ besitzen für die Verbindung **4** Werte von  $137,7^\circ$ ,  $135,8^\circ$ ,  $141,9^\circ$  und  $131,9^\circ$ . Auf der Seite der THF-Moleküle sind die Winkel sehr unterschiedlich. Der eine Ring ist auch sehr verdrillt, wodurch wieder ein Phenylring in die Mitte zwischen die THF-Moleküle geschoben wird. Diese Anordnung wurde schon bei einigen anderen Verbindungen mit monodentale Basenaddukten beobachtet. Hier ist auch sehr schön zu beobachten wie sich die Ph-Reste, außer denen an Si(3) und Si(7), auf der Seite des Henkels, in eine Käfigform ordnen. Die Ph-Gruppen der Si(3)- und Si(7)-Atome können aus Platzgründen an dieser Ph-Konformation ums Diaminobutan nicht teilnehmen.

## 2.4.2 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 1,5 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ 5a

### 2.4.2.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 1,5 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ 5a

Kristalle von 5a wurden durch Auflösen des Feststoffes in einer THF- und Toluol-Mischung erhalten. Ein geeigneter Kristall wurde gefunden und eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Die THF- und Toluol-Moleküle sind fehlgeordnet. Der Zuverlässigkeitsfaktor der ermittelten Struktur liegt bei  $R_1 = 0.06$ .

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 5a sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Tabelle 22 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 5a.

Identifizierungscode	sh2333	
Summenformel	$\text{C}_{102}\text{H}_{102}\text{Al}_4\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Si}_8 \times 3 \text{ THF} \times 2,5 \text{ Toluol}$	
Molmasse	2405.15	
Temperatur	103(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P - 1	
Gitterkonstanten	$a = 16.0204(8) \text{ Å}$ $b = 24.7045(14) \text{ Å}$ $c = 28.0194(13) \text{ Å}$	$\alpha = 85,484(2)^\circ$ $\beta = 82,799(2)^\circ$ $\gamma = 67,510(2)^\circ$
Zellvolumen	6321,3(5) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Röntgenographische Dichte	1.264 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient F(000)	0.180 mm <sup>-1</sup> 2544	
Kristallgröße	0.15 x 0.29 x 0.38 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.38 to 28.20°	
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 18, -34 ≤ l ≤ 34	
Anzahl gemessener Reflexe	110738	
Unabhängige Reflexe	30354 [R(int) = 0.0434]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 24.10°	97.5 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	30354 / 0 / 1433	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.653	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0655, wR2 = 0.1796	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1004, wR2 = 0.1952	
Restelektronendichte	1.809 and -0.829 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 23 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>)

für 5a. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	4180(1)	7677(1)	2712(1)	16(1)
Al(2)	2754(1)	9513(1)	3227(1)	16(1)
Al(3)	2399(1)	10309(1)	2101(1)	17(1)
Al(4)	3274(1)	8392(1)	1655(1)	16(1)
Si(1)	3776(1)	6577(1)	3733(1)	18(1)

Si(2)	2250(1)	8315(1)	4167(1)	19(1)
Si(3)	2110(1)	11466(1)	3497(1)	19(1)
Si(4)	2787(1)	11971(1)	2413(1)	18(1)
Si(5)	701(1)	10803(1)	1419(1)	17(1)
Si(6)	1403(1)	8851(1)	1141(1)	17(1)
Si(7)	5033(1)	7016(1)	1117(1)	19(1)
Si(8)	6062(1)	7256(1)	1996(1)	18(1)
O(1)	3875(1)	8716(1)	3028(1)	18(1)
O(2)	2163(1)	9794(1)	2685(1)	18(1)
O(3)	3219(1)	9484(1)	1707(1)	19(1)
O(4)	3459(1)	7813(1)	2244(1)	18(1)
O(5)	4000(1)	6916(1)	3165(1)	20(1)
O(6)	2862(1)	7283(1)	4043(1)	23(1)
O(7)	2255(1)	8983(1)	3690(1)	21(1)
O(8)	2818(1)	10453(1)	3460(1)	21(1)
O(9)	2268(1)	12073(1)	2995(1)	22(1)
O(10)	2880(1)	11068(1)	2171(1)	20(1)
O(11)	1394(1)	10767(1)	1818(1)	22(1)
O(12)	687(1)	9816(1)	1350(1)	20(1)
O(13)	2251(1)	8438(1)	1476(1)	19(1)
O(14)	4169(1)	7924(1)	1183(1)	20(1)
O(15)	5821(1)	6933(1)	1479(1)	23(1)
O(16)	5316(1)	7366(1)	2480(1)	20(1)
N(1)	2886(2)	6524(2)	2360(1)	29(1)
N(2)	643(2)	9613(2)	2789(1)	37(1)
N(3)	4373(3)	9881(3)	1086(2)	99(2)

Tabelle 24 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2333.

Al(1)-O(16)	1.733(2)	O(10)-Al(3)-O(11)	112.85(10)
Al(1)-O(4)	1.736(2)	O(10)-Al(3)-O(2)	113.42(10)
Al(1)-O(5)	1.736(2)	O(11)-Al(3)-O(2)	106.98(10)
Al(1)-O(1)	1.822(2)	O(10)-Al(3)-O(3)	105.53(10)
Al(2)-O(7)	1.731(2)	O(11)-Al(3)-O(3)	109.89(10)
Al(2)-O(8)	1.743(2)	O(2)-Al(3)-O(3)	108.06(9)
Al(2)-O(2)	1.745(2)	O(13)-Al(4)-O(14)	111.49(10)
Al(2)-O(1)	1.812(2)	O(13)-Al(4)-O(4)	108.75(10)
Al(3)-O(10)	1.727(2)	O(14)-Al(4)-O(4)	112.03(10)
Al(3)-O(11)	1.730(2)	O(13)-Al(4)-O(3)	108.96(10)
Al(3)-O(2)	1.7618(19)	O(14)-Al(4)-O(3)	105.05(10)
Al(3)-O(3)	1.774(2)	O(4)-Al(4)-O(3)	110.50(10)
Al(4)-O(13)	1.736(2)	O(5)-Si(1)-O(6)	113.40(11)
Al(4)-O(14)	1.745(2)	O(7)-Si(2)-O(6)	113.59(11)
Al(4)-O(4)	1.747(2)	O(8)-Si(3)-O(9)	111.91(11)
Al(4)-O(3)	1.772(2)	O(10)-Si(4)-O(9)	111.37(10)
Si(1)-O(5)	1.5980(19)	O(11)-Si(5)-O(12)	111.45(10)
Si(1)-O(6)	1.642(2)	O(13)-Si(6)-O(12)	111.74(10)
Si(2)-O(7)	1.598(2)	O(14)-Si(7)-O(15)	112.99(11)
Si(2)-O(6)	1.633(2)	O(16)-Si(8)-O(15)	114.21(11)
Si(3)-O(8)	1.615(2)	Al(2)-O(1)-Al(1)	128.60(11)
Si(3)-O(9)	1.642(2)	Al(2)-O(2)-Al(3)	129.23(11)
Si(4)-O(10)	1.603(2)	Al(4)-O(3)-Al(3)	126.12(11)
Si(4)-O(9)	1.638(2)	Al(1)-O(4)-Al(4)	135.53(12)
Si(5)-O(11)	1.602(2)	Si(1)-O(5)-Al(1)	154.37(13)
Si(5)-O(12)	1.650(2)	Si(2)-O(6)-Si(1)	147.19(13)
Si(6)-O(13)	1.606(2)	Si(2)-O(7)-Al(2)	154.74(14)
Si(6)-O(12)	1.647(2)	Si(3)-O(8)-Al(2)	132.56(12)
Si(7)-O(14)	1.602(2)	Si(4)-O(9)-Si(3)	140.56(13)
Si(7)-O(15)	1.634(2)	Si(4)-O(10)-Al(3)	148.06(13)
Si(8)-O(16)	1.603(2)	Si(5)-O(11)-Al(3)	154.66(13)
Si(8)-O(15)	1.636(2)	Si(6)-O(12)-Si(5)	137.49(13)
N(1)-C(97)	1.488(4)	Si(6)-O(13)-Al(4)	151.99(13)
C(100)-N(2)	1.501(4)	Si(7)-O(14)-Al(4)	136.52(12)
N(3)-C(1A1)	1.258(8)	Si(7)-O(15)-Si(8)	146.57(14)
		Si(8)-O(16)-Al(1)	148.27(13)
O(16)-Al(1)-O(4)	114.35(10)	N(1)-C(97)-C(98)	112.6(3)
O(16)-Al(1)-O(5)	111.92(10)	N(2)-C(100)-C(99)	110.8(3)
O(4)-Al(1)-O(5)	106.81(10)	N(3)-C(1A1)-C(102)	113.4(6)
O(16)-Al(1)-O(1)	105.99(9)	O(17)-C(103)-C(104)	104.7(3)
O(4)-Al(1)-O(1)	109.73(9)	O(17)-C(106)-C(105)	108.6(3)
O(5)-Al(1)-O(1)	107.88(9)	O(18)-C(107)-C(108)	106.3(3)
O(7)-Al(2)-O(8)	111.81(10)	O(18)-C(110)-C(109)	105.6(3)
O(7)-Al(2)-O(2)	110.62(10)		

O(8)-Al(2)-O(2)	110.00(9)
O(7)-Al(2)-O(1)	106.63(10)
O(8)-Al(2)-O(1)	111.07(10)
O(2)-Al(2)-O(1)	106.54(9)

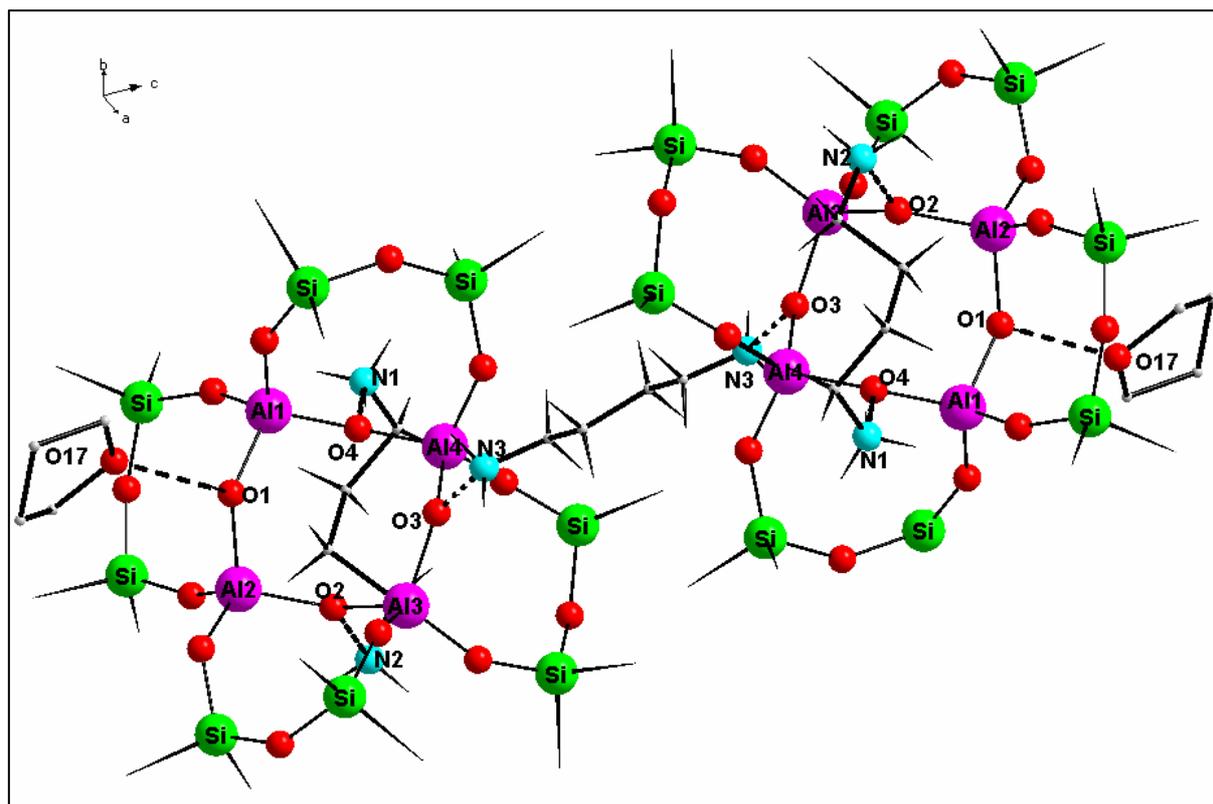
Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 -x,-y+1,-z+2

Tabelle 25  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al(1)	15(1)	17(1)	16(1)	2(1)	-1(1)	-6(1)
Al(2)	16(1)	15(1)	18(1)	1(1)	-1(1)	-7(1)
Al(3)	17(1)	14(1)	19(1)	1(1)	-4(1)	-7(1)
Al(4)	14(1)	16(1)	16(1)	0(1)	-1(1)	-5(1)
Si(1)	20(1)	16(1)	18(1)	2(1)	0(1)	-7(1)
Si(2)	21(1)	18(1)	19(1)	-1(1)	3(1)	-9(1)
Si(3)	23(1)	18(1)	18(1)	0(1)	-3(1)	-9(1)
Si(4)	18(1)	15(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	-8(1)
Si(5)	14(1)	17(1)	19(1)	0(1)	-2(1)	-5(1)
Si(6)	16(1)	18(1)	18(1)	0(1)	-2(1)	-7(1)
Si(7)	17(1)	20(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	-4(1)
Si(8)	14(1)	19(1)	20(1)	1(1)	0(1)	-6(1)
O(1)	15(1)	20(1)	20(1)	1(1)	-2(1)	-9(1)
O(2)	18(1)	17(1)	19(1)	2(1)	-3(1)	-8(1)
O(3)	19(1)	16(1)	21(1)	-1(1)	-1(1)	-7(1)
O(4)	18(1)	17(1)	18(1)	1(1)	-3(1)	-6(1)
O(5)	21(1)	19(1)	19(1)	3(1)	0(1)	-8(1)
O(6)	25(1)	18(1)	23(1)	0(1)	5(1)	-7(1)
O(7)	22(1)	20(1)	22(1)	0(1)	2(1)	-11(1)
O(8)	23(1)	19(1)	22(1)	0(1)	-5(1)	-10(1)
O(9)	26(1)	19(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	-11(1)
O(10)	23(1)	17(1)	24(1)	-1(1)	-2(1)	-10(1)
O(11)	22(1)	17(1)	26(1)	1(1)	-7(1)	-5(1)
O(12)	17(1)	21(1)	23(1)	0(1)	0(1)	-7(1)
O(13)	18(1)	20(1)	20(1)	1(1)	-3(1)	-7(1)
O(14)	18(1)	21(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	-6(1)
O(15)	18(1)	23(1)	25(1)	-2(1)	0(1)	-6(1)
O(16)	16(1)	22(1)	22(1)	1(1)	0(1)	-8(1)
N(1)	34(2)	23(1)	35(2)	-2(1)	-1(1)	-17(1)
N(2)	24(2)	45(2)	45(2)	3(1)	-2(1)	-19(1)
N(3)	51(2)	158(5)	109(4)	96(3)	-36(2)	-73(3)

### 2.4.2.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von **5a**

Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt, dass sich ein neues Molekül **5a** gebildet hat, das aus zwei Alumopolysiloxanen und drei Butylendiaminmolekülen aufgebaut ist. Wie bei den Alumopolysiloxanen des Propylendiamins spielt auch hier die Stöchiometrie der Reaktanden (Butylendiamin und  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring) und die Reaktionsbedingungen eine wichtige Rolle für das Endprodukt. Wie aus der Kristallstrukturanalyse hervorgeht, kann man sich das Molekül aus zwei Einheiten **4** aufgebaut vorstellen, die über ein Diaminmolekül miteinander verbrückt sind. Das Amin hat jeweils einen THF-Donor am Achtring ersetzt. Die so entstandene Verbindung **5a** stellt damit den ersten Kondensationsschritt eines sich bildenden Kettenpolymers dar. Die anderen Diamine sind wie in **4** überbrückend mit den OH-Zentren des Startdukts über Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert und schließen das Molekülsystem „zu“. In der Mitte des verbindenden Amins liegt das kristallographische Inversionszentrum. Die Verbindung **5a** kristallisiert mit 3 Molekülen THF und 2,5 Molekülen Toluol pro Formeleinheit aus. Die Abstände zwischen Sauerstoff und Stickstoff sind für die überbrückten Diamine gemittelt  $2,567(5)\text{Å}$  ( $\text{O}(4)\dots\text{N}(1)$  ist  $2,590(5)\text{Å}$  und  $\text{O}(2)\dots\text{N}(2)$  ist  $2,543(5)\text{Å}$ ) und für das intermolekular verbundene Diamin  $2,549(5)\text{Å}$  ( $\text{O}(3)\dots\text{N}(3)$ ). Der O...O-Abstand zwischen den THF-Molekülen und den OH-Gruppen des Moleküls hat einen Wert von  $2,643(5)\text{Å}$ .



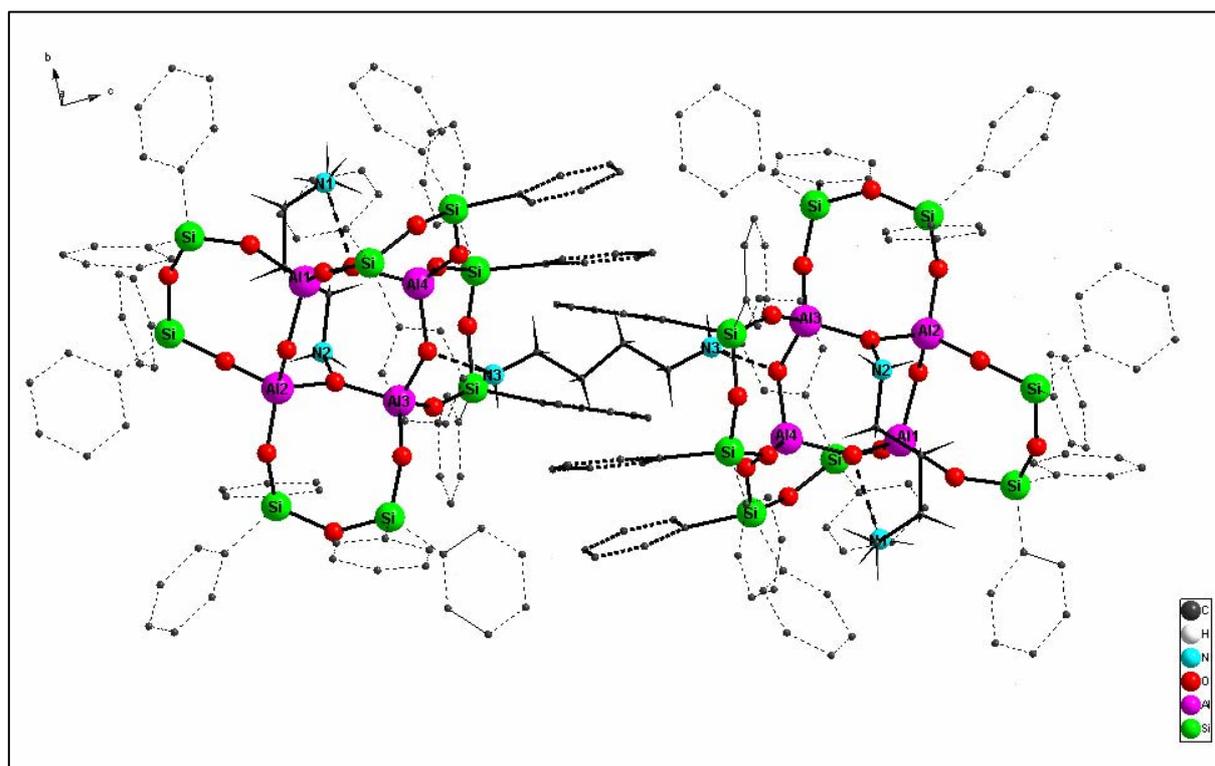
**Abb. 29:** Molekülstruktur von **5a**

( Die Ph-Gruppen wurden zur besseren Übersicht weggelassen )

Die Al-O Bindungslängen für die OH-Gruppen des Henkels haben einen mittleren Wert von 1,747(2) Å im Gegensatz zum Al-O-Bindungsabstand der OH-Gruppen, an die das intermolekular verbindende Diamin angelagert ist und einen Mittelwert von 1,773(2) Å haben. Die Al-O-Abstände um O(1), das die THF-Moleküle durch O...O(H)-Wasserstoffbrückenbindung anbinden, haben einen mittleren Wert von 1,817(2) Å und sind dabei immerhin 0,070(2) Å länger als um O(2) und O(4). Das intermolekulare Butylendiaminmolekül, das zwei Alumopolysiloxanen verbindet, bildet schwächere H-Brücken im Vergleich zu den, die überbrückend (intramolekular) koordinieren. Diesen Unterschied kann man aus den Al-O-Bindungen ablesen. Je kürzer der Al-O-Abstand ist, desto basischer sollten die Sauerstoffatome sein, was bedeutet, dass die Protonen stärker vom Elektronpaar der Stickstoffatome angezogen werden. Bei den Unterschieden der Bindungslängen, die die Wasserstoffbrückenbindungen und die Al-O-Al-Abstände des Zentralachtringes aufweisen, kann man schließen, dass die THF-Moleküle am schwächsten an den OH-Zentren des Moleküls angebunden sind.

Aufgrund der Länge der CH-Kette des Butylendiamins ist es möglich auch andere Alumopolysiloxaneinheiten untereinander zu verbinden. Damit die Energie dieser oligomeren Verbindungen auch entsprechend gering ist, werden die Siloxyflügel und deren Ph-Gruppen im Raum optimal passend zueinander ausgerichtet. Die Winkelwerte zwischen den Siloxyresten und der Zentralachtringfläche sind auf der Seite des Diamins (N1...N2):  $139,2^\circ$ ,  $136,7^\circ$  und  $133,2^\circ$ ,  $142,2^\circ$  auf der Seite des nicht verbrückten Diamins und des THF-Moleküls. Die Öffnung der Winkel der Siloxyachtringe zum Zentralachtring und die optimale Ausrichtung der Arylreste sind für die Entstehung solch einer centrosymmetrischen Verbindung nötig.

Das Diaminmolekül, das die beiden  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtringeneinheiten verbindet, passt perfekt zwischen die parallel ausgerichteten Phenylgruppen der Siloxyreste der Alumopolysiloxane. Dies kann man deutlich in Abb. 30 sehen.



**Abb. 30:** Molekülstruktur von 5a

(die parallel ausgerichteten Ph-Gruppen sind in schwarz in Abb.24a dargestellt und die THF-Moleküle sind zur einfacheren Übersicht weggelassen)

## 2.5 Synthese von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ **5**

Nachdem sich gezeigt hatte, dass mit 1,4-Butylendiamin nicht nur die 1:2 Verbindung gewonnen werden kann, sondern auch Produkte mit nicht ganzzahligen Verhältnissen und intermolekularen Verbrückungen, wurden weitere Versuche mit größerem Aminüberschuss durchgeführt. Zu dem Etheraddukt gibt man 2,5 Moläquivalente 1,4-Butylendiamin unter vollständiger Substitution der Ethermoleküle zu. Die Verbindung kristallisiert aus der Toluollösung und kann nahezu quantitativ erhalten werden. Der sofort entstandene Niederschlag wird nach 3 Stunden Rühren abgetrennt und aus THF umkristallisiert. Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurde der Feststoff **5** in Benzol und THF gelöst. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum erhält man ein Singulett bei  $-46,37 \text{ ppm}$ , was bedeutet, dass in Lösung dieses Koordinationspolymer nicht so vorliegt wie im Kristall. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren findet man die Signale von 1,4-Diaminobutan.

Die Aufnahme der IR-Spektren von **1** und **5** erfolgte an Feststoffen in diffuser Reflexion auf KBr (Abb. 31).

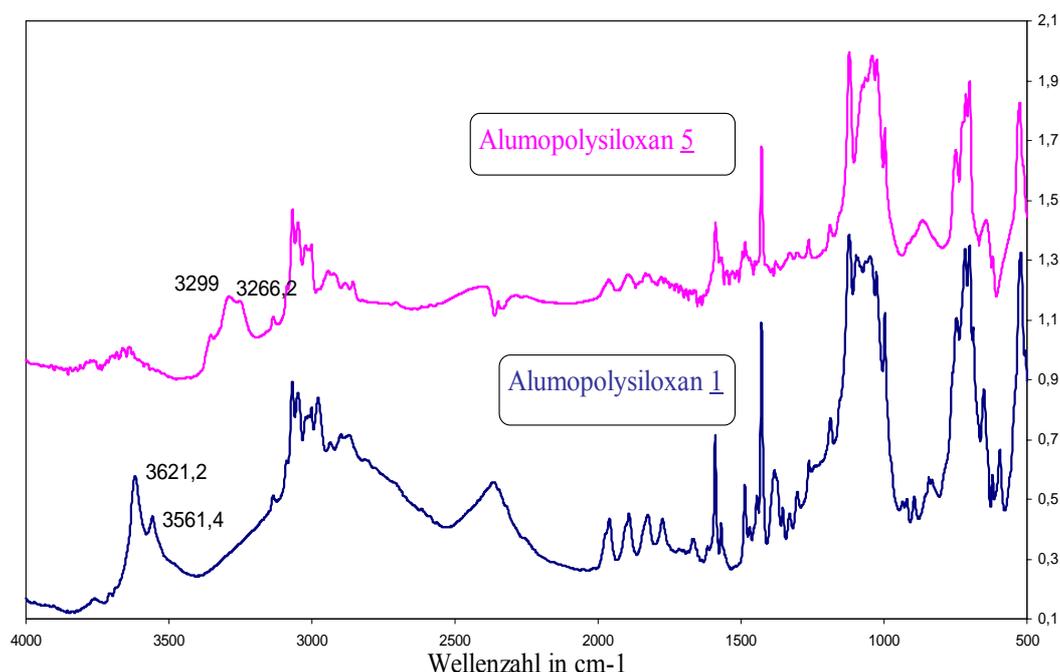


Abb. 31: IR-Spektren von **5** und **1**

Die Banden für **1** bei  $3621,2 \text{ cm}^{-1}$  und  $3561,4 \text{ cm}^{-1}$ , die OH-Valenzschwingungen entsprechen, sind für **5** nicht mehr vorhanden. Dabei sind für **5** neue Banden bei  $3299,0 \text{ cm}^{-1}$  und  $3266,2 \text{ cm}^{-1}$  entstanden, die NH-Valenzschwingungen zuzuordnen sind.

## 2.5.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ **5**

### 2.5.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ **5**

Nach Umkristallisation des Alumopolysiloxanes **5** aus THF konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von  $R1 = 0.18$ .

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$  **5**.

Tabelle 26 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **5**.

Identifizierungscode	sh2024	
Summenformel	$\text{C}_{106} \text{H}_{114} \text{Al}_4 \text{N}_5 \text{O}_{16} \text{Si}_8$	
Molmasse	2046.66	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P - 1	
Gitterkonstanten	$a = 15.132(3) \text{ Å}$	$\alpha = 84.87(3)^\circ$
	$b = 17.175(3) \text{ Å}$	$\beta = 71.83(3)^\circ$
	$c = 24.217(5) \text{ Å}$	$\gamma = 64.66(3)^\circ$
Zellvolumen	$5397.5(18) \text{ Å}^3$	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Röntgenographische Dichte	$1.259 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0.197 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2154	
Kristallgröße	$0.44 \times 0.28 \times 0.2 \text{ mm}^3$	
Gemessener Theta-Bereich	2.03 to 25.20°	
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 17, -18 \leq k \leq 18, -27 \leq l \leq 27$	
Anzahl gemessener Reflexe	33570	
Unabhängige Reflexe	15752 [R(int) = 0.1736]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 24.10°	81.1 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	15752 / 0 / 1269	
Goodness-of-fit on $F^2$	2.679	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.1865, wR2 = 0.4050$	
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.2482, wR2 = 0.4219$	
Restelektronendichte	0.636 and $-0.611 \text{ e. Å}^{-3}$	

Tabelle 27 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

für **5**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	11750(3)	1045(2)	2329(1)	48(1)
Al(2)	11227(3)	2612(2)	1428(1)	45(1)
Al(3)	9691(3)	3905(2)	2556(1)	49(1)
Al(4)	10031(3)	2305(2)	3435(1)	47(1)
Si(1)	11655(3)	-212(2)	1407(1)	51(1)
Si(2)	11062(3)	1314(2)	569(1)	54(1)
Si(3)	11960(3)	4089(2)	887(1)	55(1)

Si(4)	10489(3)	5304(2)	1997(1)	53(1)
Si(5)	7232(3)	4632(2)	3198(1)	54(1)
Si(6)	7578(3)	3089(3)	4017(1)	55(1)
Si(7)	11765(3)	1702(2)	4046(1)	50(1)
Si(8)	13247(3)	193(2)	3119(1)	54(1)
O(1)	12013(6)	1812(5)	1819(3)	48(2)
O(2)	10060(6)	3242(5)	1929(3)	53(2)
O(3)	10057(6)	3297(5)	3150(3)	55(2)
O(4)	10583(6)	1538(5)	2872(3)	52(2)
O(5)	11683(7)	291(5)	1918(3)	58(2)
O(6)	11224(7)	435(5)	924(3)	59(2)
O(7)	11017(7)	2071(5)	944(3)	59(2)
O(8)	11893(6)	3182(6)	1047(3)	55(2)
O(9)	11050(6)	4895(5)	1329(3)	53(2)
O(10)	10254(7)	4620(5)	2449(3)	56(2)
O(11)	8371(6)	4389(6)	2765(3)	58(2)
O(12)	7124(7)	3822(5)	3569(3)	58(2)
O(13)	8767(7)	2462(6)	3740(3)	60(2)
O(14)	10666(6)	2070(6)	3970(3)	55(2)
O(15)	12502(7)	732(5)	3753(3)	59(2)
O(16)	12787(7)	602(5)	2591(3)	59(2)
N(1)	8595(11)	3349(9)	1600(5)	89(4)
N(2A)	9240(40)	860(40)	3090(20)	106(13)
N(2B)	9530(30)	500(40)	2877(18)	33(16)
N(3)	13918(9)	1290(7)	1113(4)	72(4)
N(4)	10354(11)	4345(8)	3750(4)	86(4)
N(5)	9770(40)	-380(20)	3841(10)	239(17)

Tabelle 28 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2024.

Al(1)-O(16)	1.720(9)	O(2)-Al(3)-O(3)	112.7(4)
Al(1)-O(4)	1.742(8)	O(4)-Al(4)-O(13)	107.6(4)
Al(1)-O(5)	1.755(9)	O(4)-Al(4)-O(14)	115.2(4)
Al(1)-O(1)	1.809(8)	O(13)-Al(4)-O(14)	111.0(4)
Al(2)-O(8)	1.711(9)	O(4)-Al(4)-O(3)	109.0(4)
Al(2)-O(7)	1.737(9)	O(13)-Al(4)-O(3)	108.8(4)
Al(2)-O(2)	1.739(8)	O(14)-Al(4)-O(3)	105.1(4)
Al(2)-O(1)	1.807(8)	O(5)-Si(1)-O(6)	112.0(5)
Al(3)-O(11)	1.720(9)	O(7)-Si(2)-O(6)	112.1(4)
Al(3)-O(10)	1.735(10)	O(8)-Si(3)-O(9)	113.4(4)
Al(3)-O(2)	1.774(8)	O(10)-Si(4)-O(9)	112.3(5)
Al(3)-O(3)	1.790(8)	O(11)-Si(5)-O(12)	112.7(5)
Al(4)-O(4)	1.723(8)	O(13)-Si(6)-O(12)	112.7(4)
Al(4)-O(13)	1.729(10)	O(14)-Si(7)-O(15)	113.0(5)
Al(4)-O(14)	1.764(8)	O(16)-Si(8)-O(15)	112.8(4)
Al(4)-O(3)	1.791(9)	Al(2)-O(1)-Al(1)	131.0(5)
		Al(2)-O(2)-Al(3)	134.5(5)
O(16)-Al(1)-O(4)	113.3(4)	Al(3)-O(3)-Al(4)	132.9(5)
O(16)-Al(1)-O(5)	112.5(4)	Al(4)-O(4)-Al(1)	138.6(6)
O(4)-Al(1)-O(5)	109.2(5)	Si(1)-O(5)-Al(1)	164.0(5)
O(16)-Al(1)-O(1)	104.4(4)	Si(1)-O(6)-Si(2)	151.1(6)
O(4)-Al(1)-O(1)	111.5(4)	Si(2)-O(7)-Al(2)	162.3(5)
O(5)-Al(1)-O(1)	105.6(4)	Si(3)-O(8)-Al(2)	150.0(6)
O(8)-Al(2)-O(7)	109.3(4)	Si(4)-O(9)-Si(3)	147.3(5)
O(8)-Al(2)-O(2)	113.9(4)	Si(4)-O(10)-Al(3)	141.3(5)
O(7)-Al(2)-O(2)	109.3(5)	Si(5)-O(11)-Al(3)	155.9(5)
O(8)-Al(2)-O(1)	108.2(4)	Si(5)-O(12)-Si(6)	144.9(6)
O(7)-Al(2)-O(1)	107.8(4)	Si(6)-O(13)-Al(4)	150.5(6)
O(2)-Al(2)-O(1)	108.2(3)	Si(7)-O(14)-Al(4)	142.2(5)
O(11)-Al(3)-O(10)	114.3(5)	Si(7)-O(15)-Si(8)	142.5(5)
O(11)-Al(3)-O(2)	105.1(4)	Si(8)-O(16)-Al(1)	149.2(6)
O(10)-Al(3)-O(2)	113.8(4)		
O(11)-Al(3)-O(3)	107.1(4)		
O(10)-Al(3)-O(3)	104.0(4)		

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

Tabelle 29  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2[h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$ 

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al(1)	54(2)	45(2)	34(2)	-1(1)	-7(2)	-15(2)
Al(2)	48(2)	46(2)	37(2)	2(1)	-9(2)	-19(2)
Al(3)	52(2)	45(2)	34(2)	2(1)	-6(2)	-11(2)
Al(4)	52(2)	47(2)	35(2)	1(1)	-11(2)	-15(2)
Si(1)	58(2)	48(2)	38(2)	-1(1)	-8(2)	-18(2)
Si(2)	65(2)	52(2)	37(2)	-2(1)	-12(2)	-20(2)
Si(3)	60(2)	55(2)	40(2)	2(2)	-8(2)	-21(2)
Si(4)	63(2)	49(2)	42(2)	0(1)	-8(2)	-22(2)
Si(5)	49(2)	59(2)	37(2)	1(2)	-5(1)	-13(2)
Si(6)	53(2)	64(2)	36(2)	2(2)	-8(2)	-18(2)
Si(7)	59(2)	50(2)	34(2)	0(1)	-10(1)	-18(2)
Si(8)	54(2)	53(2)	41(2)	0(2)	-12(2)	-13(2)
O(1)	52(5)	53(5)	34(4)	5(3)	-15(3)	-18(4)
O(2)	53(5)	50(5)	43(4)	4(4)	-17(4)	-7(4)
O(3)	55(6)	50(5)	45(4)	6(4)	-9(4)	-15(4)
O(4)	61(6)	49(5)	43(4)	0(4)	-11(4)	-24(4)
O(5)	86(7)	49(6)	48(4)	3(4)	-21(4)	-35(5)
O(6)	70(6)	59(6)	45(4)	10(4)	-12(4)	-29(5)
O(7)	88(7)	49(5)	33(4)	8(3)	-23(4)	-22(5)
O(8)	50(5)	61(6)	53(4)	8(4)	-15(4)	-24(4)
O(9)	60(6)	58(6)	36(4)	-1(4)	-13(4)	-21(4)
O(10)	70(6)	52(5)	37(4)	9(3)	-12(4)	-22(5)
O(11)	34(5)	64(6)	54(5)	2(4)	-4(4)	-6(4)
O(12)	66(6)	57(6)	40(4)	0(4)	-6(4)	-23(5)
O(13)	64(6)	58(6)	42(4)	-4(4)	-9(4)	-14(5)
O(14)	51(5)	72(6)	33(4)	-4(4)	-6(3)	-21(4)
O(15)	70(6)	57(6)	38(4)	4(4)	-14(4)	-17(5)
O(16)	61(6)	55(6)	51(4)	8(4)	-20(4)	-13(5)
N(1)	90(11)	78(10)	89(9)	-10(7)	-25(7)	-25(8)
N(2A)	170(30)	100(30)	90(30)	10(20)	-80(20)	-60(30)
N(2B)	40(30)	50(30)	11(19)	-32(15)	9(15)	-31(19)
N(3)	74(9)	69(8)	41(5)	-8(5)	3(5)	-14(7)
N(4)	148(14)	81(9)	39(6)	-1(5)	-26(7)	-58(9)
N(5)	520(50)	240(30)	118(17)	107(18)	-170(30)	-270(30)

### 2.5.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von 5

Die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt, dass sich ein neues Molekül 5 bildet, das nach Zugabe von 2,5 Äquivalenten Diamin entsteht. In diesem Fall wird das Molverhältnis nur um 0,5 Mol erhöht um die neue Anordnung der Alumopolysiloxane zu initiieren. Die Stöchiometrie der Reaktanden spielt hier die bedeutende Rolle für das Endprodukt. Wie aus der Kristallstrukturanalyse hervorgeht ist ein Polymernetzwerk auskristallisiert, das sich von dem im Weiteren beschriebenen Koordinationspolymer 6 durch ein halbes Mol 1,4-Butylendiamin unterscheidet. Man kann den Aufbau des Festkörpers in drei Schritte aufteilen, um eine deutlichere Übersicht zu bekommen.

Zuerst wird die Monomereinheit betrachtet (s. Abb. 32). An jedem Alumopolysiloxan ist ein Diamin intramolekular verbrückend über der Fläche des zentralen Achtringes angeordnet. Das andere Butylendiamin bildet Wasserstoffbrückenbindungen intermolekular zwischen den Alumopolysiloxanen aus. Die NH...O-Wasserstoffbrückenbindungen des Henkels besitzen Werte von 2,649(3) Å für N(2A)...O(4) und 2,513(3) Å für N(1)...O(2). Die H-Brücken, die die beiden noch übrigen OH-Funktionen mit je einem weiteren Diamin über Wasserstoffbrücken verknüpfen, sind etwa gleich lang und haben Werte von 2,65(3) Å für N(3)...O(1) und 2,67(3) Å für N(3)...O(4). Für das Diaminmolekül, das die anderen Achtringeinheiten verbindet und ein dreidimensionales Netzwerk ausbildet, ist der Wert der NH...N-Wasserstoffbrückenbindung 2,692(3) Å für N(2A)...N(5). Die Bindungslängen zwischen den Aluminium- und Sauerstoffatomen sind auch hier unterschiedlich für die „beiden Seiten“ des Al<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>-Zentralrings und sie sind dabei aussagekräftiger für die Stärke der Anbindung der Diamine im Vergleich zu den H-Brückenbindungen (s. Tabelle 30).

Diamin-moleküle	Bindungslänge (Al(1)-O(4)- Al(4)), [Å]	Bindungslänge (Al(2)-O(2)- Al(3)), [Å]	Bindungslänge (Al(2)-O(1)- Al(1)), [Å]	Bindungslänge (Al(3)-O(3)- Al(4)), [Å]
„N(1)-N(2A)“	<u>1,742(8)</u> ; <u>1,723(8)</u>	<u>1,739(8)</u> ; <u>1,774(8)</u>		
„N(3)-N(3)“			<u>1,807(8)</u> ; <u>1,809(8)</u>	
„N(4)-N(4)“				<u>1,790(8)</u> ; <u>1,791(9)</u>

Tabelle 30: Vergleich zwischen den Al-O-Bindungslängen.

Aus dem Unterschied der Al-O-Bindungslängen des Zentralachtrings ergibt sich, dass im Vergleich zu den anderen Diaminmolekülen der Butylendiaminhenkel stärkere H-Brücken mit den OH-Zentren des Moleküls bildet. Am schwächsten sind die Diamine „N(3)...N(3)“, „N(4)...N(4)“ von den OH-Funktionen des Achtrings angezogen.

In Abbildung 32 sind die Ph-Reste der Verbindung mit verschiedene Farben dargestellt, damit man eine Übersicht bekommt, wie die Siloxyhenkel und deren Arylreste sich untereinander anordnen, um den Butylendiaminmolekülen den Zugang zu OH-Zentren zu ermöglichen. Die Winkel zwischen den besten Ebenen der „Siloxyachtringflächen“ zur „Zentralachtringfläche“ betragen Werte von  $134,3^\circ$ ,  $135,7^\circ$ ,  $141,5^\circ$  und  $130,8^\circ$ . Die Hälfte der Ph-Gruppen, außer Ph-Ring 3', sind parallel zueinander ausgerichtet und ermöglichen damit die Koordination der Diaminobutylketten zwischen den flachen aromatischen Systemen. Auch hier ist wieder ein Siloxyring sehr verdreht, wodurch der Phenylring 3' über den Zentralring gedrückt wird und so zwischen den Aminen liegt. Dadurch wird gleichzeitig auf der Gegenseite der Raum für die Anbindung des Diamins N(5)...N(5') ausreichend Platz geschaffen. Der andere Siloxyhenkel ist im Gegenteil dazu um  $10,7^\circ$  weiter geöffnet, wodurch das Atom N(1) durch die Phenylgruppen räumlich abgeschirmt wird und so eine weitere Aminanlagerung verhindert wird.

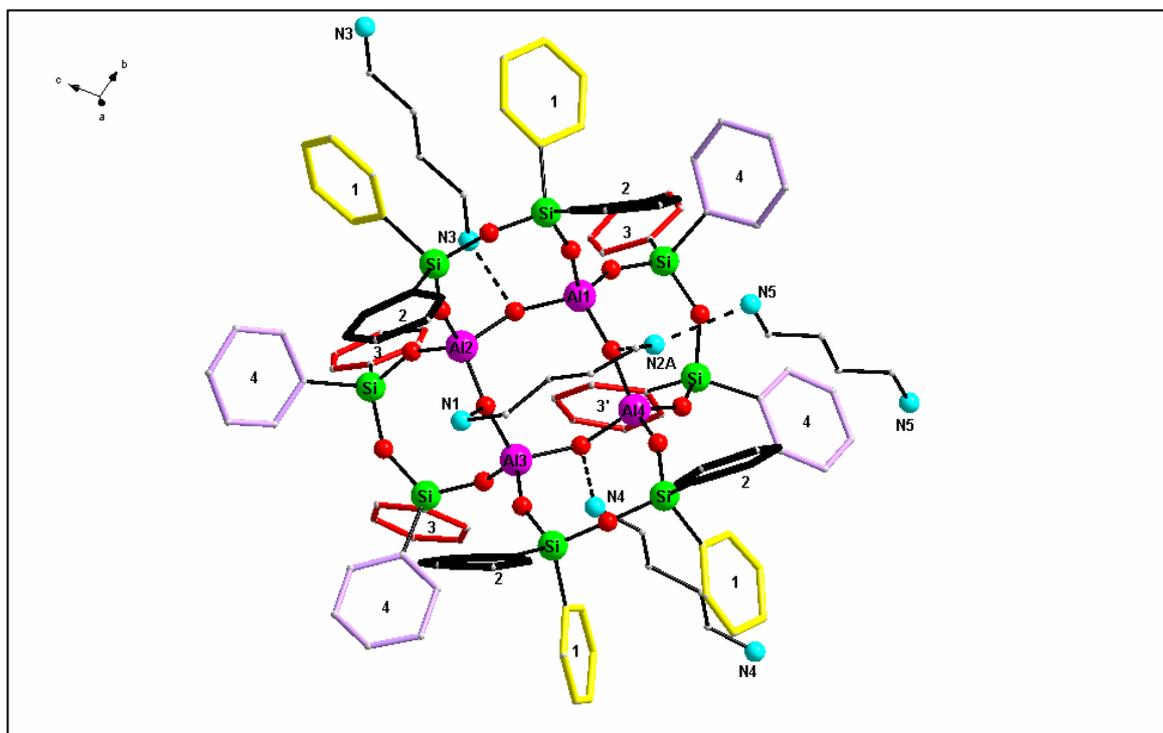
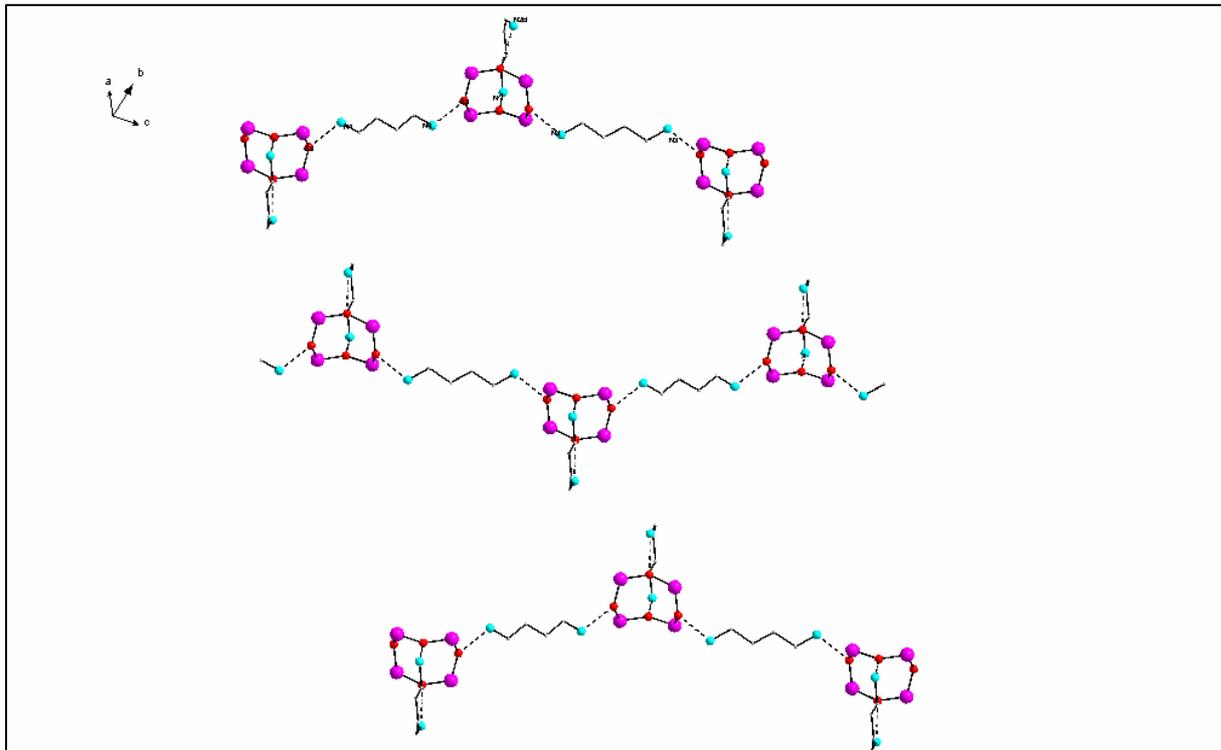


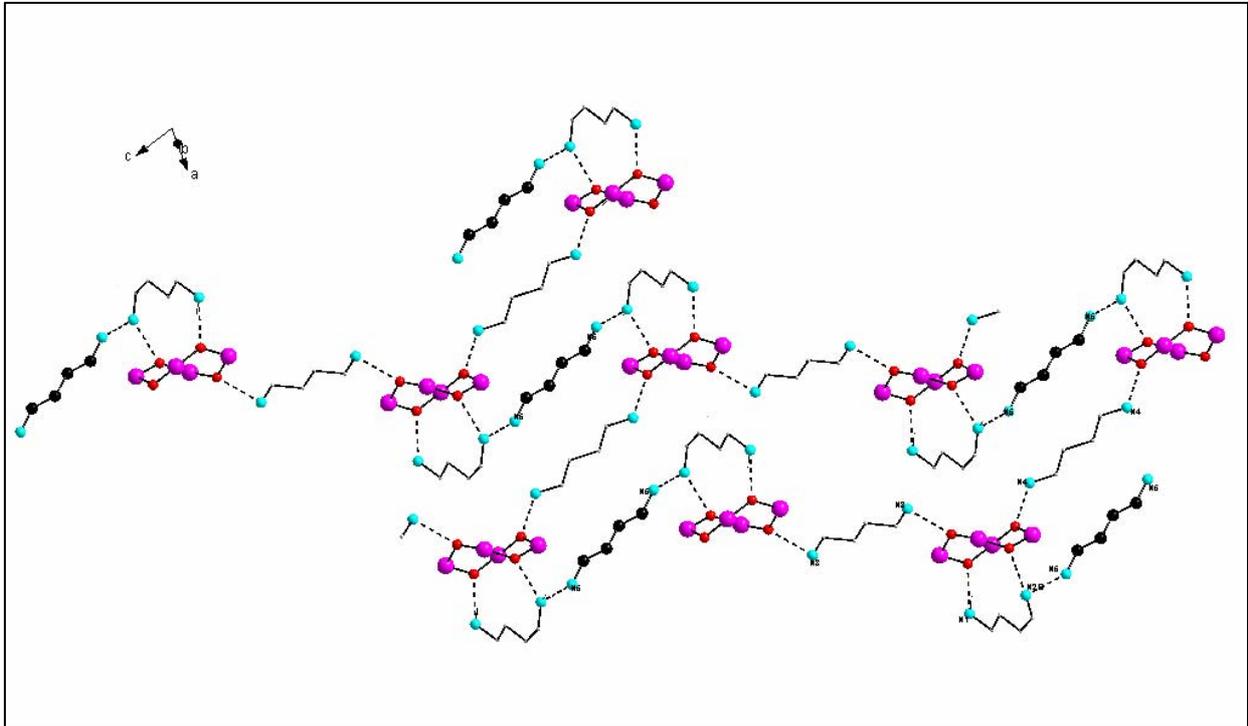
Abb. 32: Molekülstruktur von 5

Wie sich hier zeigt ist die 1,4-Diaminobutankette lang genug um ein Polymernetzwerk zu bilden. Als nächstes betrachten wir die Diamine „N(3)...N(3)“ und „N(4)...N(4)“ Dabei verknüpfen diese Diamine die Alumopolysiloxaneinheiten abwechselnd auf einander gegenüberliegenden Seiten. In der Mitte der Diamine liegen jeweils Inversionszentren der Raumgruppe, wodurch eine Zick-Zack-Kette der miteinander verbindenden Alumopolysiloxaneinheiten entsteht. (s. Abb. 33). Es bilden sich inversionssymmetrische Ketten.



**Abb. 33:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 5  
(die Siloxyreste der Alumopolysiloxane und die Diamine „N(5)...N(5)“ wurden zur besseren Übersicht weggelassen)

Diese Zick-Zack-Ketten werden vom Diamin „N(5)...N(5')“, das keine direkten N...O-Wasserstoffbrücken zu Achtring **1** bildet, sondern an N(2A) über N...HN – Gruppen bindet, miteinander verbunden, wodurch das zweidimensionale Leiternetzwerk vollendet wird (s. Abb. 34).



**Abb. 34:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5** (die Siloxyflügel der Alumopolysiloxanen wurden zur einfacheren Übersicht weggelassen)

## 2.6 Synthese von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ **6**

Die Umsetzung von Alumopolysiloxan **1** mit vier Äquivalenten 1,4-Butylendiamin wird bei Raumtemperatur und in THF durchgeführt. Nach etwa 2 Stunden wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei sich ein farbloser Feststoff bildet. Der Feststoff lässt sich in THF umkristallisieren und man erhält von **6** farblose Kristalle. Die Ausbeute an **6** ist sehr gut und beträgt 90,16%. Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurde das Produkt in Benzen und THF aufgelöst. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man wieder ein Multiplett von 6,78-7,02 ppm (48 H) für die meta- und paraständigen Wasserstoffatome der Phenylringe und ein Multiplett bei 7,62-7,73 ppm (32 H) für die orthoständigen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bekommt man erwartungsgemäß noch zwei Singulets für die Methylengruppen des Diamins. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liefert das Alumopolysiloxan **6** wieder 8 Signale im aromatischen Bereich und zwei Singulett im Verhältnis von 1:1 für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen des 1,4-Diaminobutanes.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum weist ein Singulett bei -46,72 ppm auf, was darauf hinweist, dass es in Lösung wahrscheinlich ein dynamisches Gleichgewicht gibt bzw. die Verbindung nicht so vorliegt, wie im Kristall.

Das in diffuser Reflexion aufgenommene IR-Spektrum des mit KBr verriebenen Feststoffes **6** zeigt Banden bei  $3358\text{ cm}^{-1}$  und  $3287\text{ cm}^{-1}$ , was NH-Valenzschwingungen entspricht. Die beiden Banden bei  $3560\text{ cm}^{-1}$  und bei  $3619\text{ cm}^{-1}$  der Ausgangsverbindung sind nicht mehr zu beobachten.

## 2.6.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ **6**

### 2.6.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$ **6**

Kristalle von **6** wurden durch Umkristallisieren des Feststoffes in 1,4- Dioxan erhalten. Ein geeigneter Einkristall wurde ausgesucht und in ein Markröhrchen abgefüllt, und eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der ermittelten Struktur liegt bei  $R_1 = 0.10$ .

Die Daten zur Molekülstruktur sind in den Tabellen **31-34** zusammengefasst.

Tabelle 31 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **6**.

Identifizierungscode	sh2338	
Summenformel	$\text{C}_{108} \text{H}_{120} \text{Al}_4 \text{N}_6 \text{O}_{16} \text{Si}_8 \times 3,5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	
Molmasse	2399.10	
Temperatur	103(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P - 1	
Gitterkonstanten	$a = 17.4253(14) \text{ Å}$ $b = 17.9309(14) \text{ Å}$ $c = 24.267(3) \text{ Å}$	$\alpha = 93.363(5)^\circ$ $\beta = 102.747(5)^\circ$ $\gamma = 118.734(3)^\circ$
Zellvolumen	$6363.2(10) \text{ Å}^3$	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Röntgenographische Dichte	$1.252 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0.181 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	2540	
Kristallgröße	$0.43 \times 0.35 \times 0.2 \text{ mm}^3$	
Gemessener Theta-Bereich	1.32 to $28.93^\circ$	
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 23, -24 \leq k \leq 24, -19 \leq l \leq 33$	
Anzahl gemessener Reflexe	81002	
Unabhängige Reflexe	32898 [R(int) = 0.0447]	
Datenvollständigkeit bis $\Theta = 24.10^\circ$	97.9 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	32898 / 0 / 1483	
Goodness-of-fit on $F^2$	2.153	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.1088, wR_2 = 0.2808$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1631, wR_2 = 0.2953$	
Restelektronendichte	1.451 and $-1.053 \text{ e. Å}^{-3}$	

Tabelle 32 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

für **6**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Al(1)	3565(1)	2643(1)	2326(1)	20(1)
Al(2)	4884(1)	2460(1)	3428(1)	22(1)
Al(3)	5332(1)	1427(1)	2503(1)	19(1)
Al(4)	3976(1)	1584(1)	1406(1)	17(1)
Si(1)	2189(1)	2386(1)	3084(1)	22(1)
Si(2)	3204(1)	1722(1)	3998(1)	24(1)

Si(3)	7043(1)	3632(1)	4096(1)	32(1)
Si(4)	7371(1)	2387(1)	3293(1)	27(1)
Si(5)	4447(1)	-572(1)	1907(1)	23(1)
Si(6)	2856(1)	-485(1)	1041(1)	22(1)
Si(7)	4378(1)	3082(1)	615(1)	19(1)
Si(8)	3714(1)	3915(1)	1427(1)	19(1)
O(1)	4514(2)	2868(2)	2874(1)	23(1)
O(2)	5009(2)	1594(2)	3133(1)	24(1)
O(3)	4946(2)	1805(2)	1931(1)	22(1)
O(4)	3253(2)	1778(2)	1751(1)	21(1)
O(5)	2600(2)	2349(2)	2563(1)	26(1)
O(6)	2591(3)	2104(2)	3658(1)	32(1)
O(7)	4141(3)	2021(2)	3846(1)	34(1)
O(8)	5972(3)	3278(3)	3854(1)	40(1)
O(9)	7404(3)	3160(2)	3710(1)	31(1)
O(10)	6532(2)	1985(2)	2715(1)	25(1)
O(11)	4883(2)	317(2)	2347(1)	26(1)
O(12)	3591(3)	-747(2)	1369(1)	33(1)
O(13)	3322(2)	526(2)	1015(1)	22(1)
O(14)	4306(2)	2306(2)	933(1)	23(1)
O(15)	4267(2)	3792(2)	996(1)	21(1)
O(16)	3850(2)	3566(2)	2015(1)	21(1)
N(1)	5802(3)	4543(3)	3085(2)	37(1)
N(2)	6337(3)	2948(3)	1582(2)	29(1)
N(3)	5016(4)	419(3)	3744(2)	51(2)
N(4)	1458(3)	848(3)	1237(2)	32(1)
N(5)	5066(5)	5129(4)	3834(2)	69(2)
N(6)	6513(3)	1750(3)	883(2)	36(1)

Tabelle 33 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2338

Al(1)-O(1)	1.730(3)	O(16)-Al(1)-O(4)	105.66(14)
Al(1)-O(5)	1.746(4)	O(1)-Al(2)-O(7)	114.61(18)
Al(1)-O(16)	1.755(3)	O(1)-Al(2)-O(8)	108.71(19)
Al(1)-O(4)	1.802(3)	O(7)-Al(2)-O(8)	111.10(19)
Al(2)-O(1)	1.715(3)	O(1)-Al(2)-O(2)	108.90(14)
Al(2)-O(7)	1.736(4)	O(7)-Al(2)-O(2)	106.02(17)
Al(2)-O(8)	1.760(4)	O(8)-Al(2)-O(2)	107.21(18)
Al(2)-O(2)	1.799(3)	O(3)-Al(3)-O(11)	112.20(16)
Al(3)-O(3)	1.726(3)	O(3)-Al(3)-O(10)	109.65(17)
Al(3)-O(11)	1.732(3)	O(11)-Al(3)-O(10)	111.24(17)
Al(3)-O(10)	1.757(4)	O(3)-Al(3)-O(2)	113.58(15)
Al(3)-O(2)	1.799(3)	O(11)-Al(3)-O(2)	104.06(16)
Al(4)-O(3)	1.727(3)	O(10)-Al(3)-O(2)	105.85(16)
Al(4)-O(13)	1.741(3)	O(3)-Al(4)-O(13)	115.44(16)
Al(4)-O(14)	1.753(3)	O(3)-Al(4)-O(14)	108.13(17)
Al(4)-O(4)	1.806(3)	O(13)-Al(4)-O(14)	109.33(15)
Si(1)-O(5)	1.596(3)	O(3)-Al(4)-O(4)	108.15(14)
Si(1)-O(6)	1.637(3)	O(13)-Al(4)-O(4)	106.95(16)
Si(2)-O(7)	1.594(4)	O(14)-Al(4)-O(4)	108.67(15)
Si(2)-O(6)	1.634(3)	O(5)-Si(1)-O(6)	114.53(18)
Si(3)-O(8)	1.601(4)	O(7)-Si(2)-O(6)	114.58(18)
Si(3)-O(9)	1.634(3)	O(8)-Si(3)-O(9)	112.99(18)
Si(4)-O(10)	1.610(3)	O(11)-Si(5)-O(12)	114.08(18)
Si(4)-O(9)	1.638(3)	O(13)-Si(6)-O(12)	112.60(19)
Si(5)-O(11)	1.592(3)	O(14)-Si(7)-O(15)	112.65(16)
Si(5)-O(12)	1.633(4)	Al(2)-O(1)-Al(1)	142.7(2)
Si(6)-O(13)	1.603(3)	Al(3)-O(2)-Al(2)	131.55(18)
Si(6)-O(12)	1.634(4)	Al(3)-O(3)-Al(4)	142.7(2)
Si(7)-O(14)	1.597(3)	Al(1)-O(4)-Al(4)	129.13(19)
Si(7)-O(15)	1.642(3)	Si(1)-O(5)-Al(1)	148.1(2)
Si(8)-O(16)	1.606(3)	Si(2)-O(6)-Si(1)	151.9(2)
Si(8)-O(15)	1.641(3)	Si(2)-O(7)-Al(2)	153.6(2)
N(1)-C(97)	1.501(7)	Si(3)-O(8)-Al(2)	149.2(2)
C(100)-N(2)	1.493(7)	Si(3)-O(9)-Si(4)	158.2(3)
N(3)-C(101)	1.474(6)	Si(4)-O(10)-Al(3)	139.6(2)
N(4)-C(103)	1.486(6)	Si(5)-O(11)-Al(3)	152.0(2)
N(5)-C(105)	1.502(10)	Si(6)-O(12)-Si(5)	151.0(2)
N(6)-C(107)	1.495(7)	Si(6)-O(13)-Al(4)	146.3(2)
		Si(7)-O(14)-Al(4)	157.2(2)
		Si(8)-O(15)-Si(7)	144.6(2)
		Si(8)-O(16)-Al(1)	145.3(2)
O(1)-Al(1)-O(5)	112.79(16)		

O(1)-Al(1)-O(16)	107.43(16)	N(1)-C(97)-C(98)	111.8(5)
O(5)-Al(1)-O(16)	111.10(16)	N(2)-C(100)-C(99)	112.6(5)
O(1)-Al(1)-O(4)	113.00(15)	N(3)-C(101)-C(102)	114.4(4)
O(5)-Al(1)-O(4)	106.67(16)	N(4)-C(103)-C(104)	112.8(4)
		N(5)-C(105)-C(106)	115.3(7)
		N(6)-C(107)-C(108)	114.6(4)

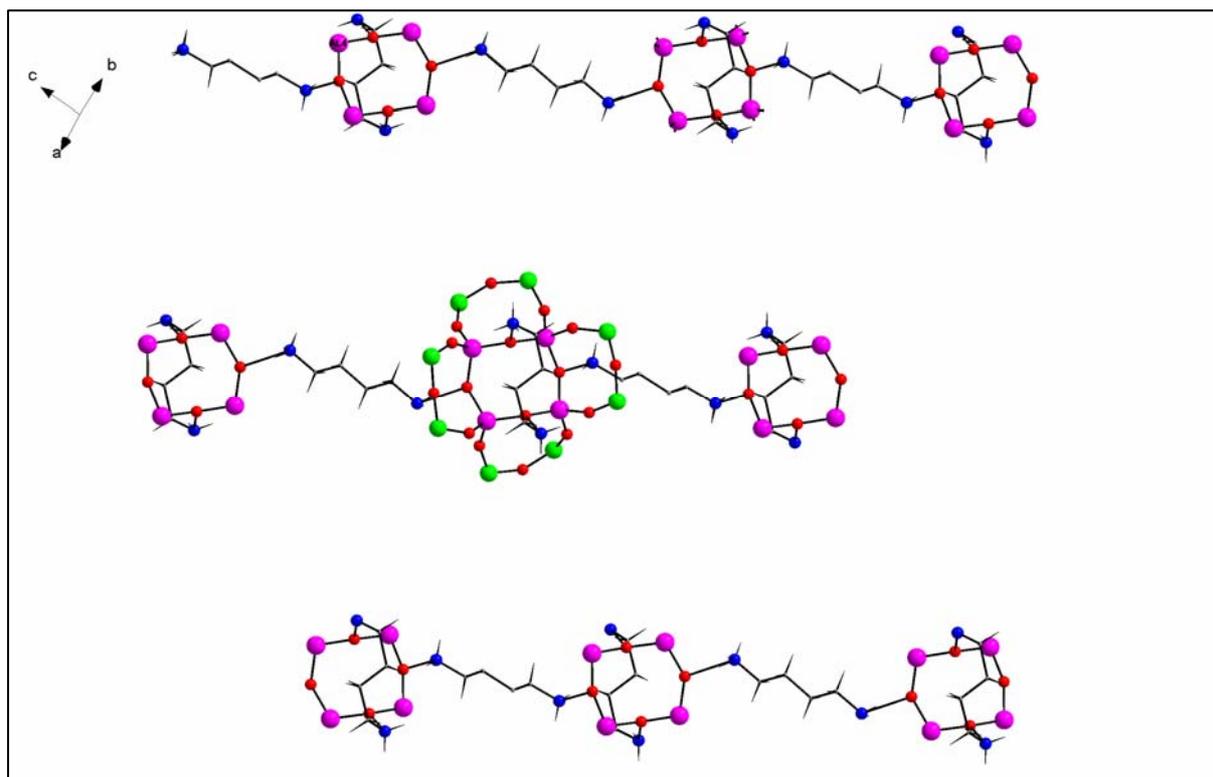
Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 -x,-y+1,-z+2

Tabelle 34  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2[h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al(1)	28(1)	18(1)	12(1)	3(1)	4(1)	11(1)
Al(2)	30(1)	31(1)	10(1)	4(1)	5(1)	20(1)
Al(3)	25(1)	22(1)	13(1)	3(1)	4(1)	14(1)
Al(4)	22(1)	16(1)	12(1)	2(1)	2(1)	9(1)
Si(1)	24(1)	26(1)	19(1)	10(1)	8(1)	14(1)
Si(2)	37(1)	30(1)	15(1)	10(1)	11(1)	21(1)
Si(3)	39(1)	41(1)	17(1)	-6(1)	-3(1)	26(1)
Si(4)	32(1)	33(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	20(1)
Si(5)	31(1)	19(1)	19(1)	5(1)	4(1)	14(1)
Si(6)	27(1)	18(1)	17(1)	1(1)	1(1)	10(1)
Si(7)	24(1)	20(1)	14(1)	6(1)	7(1)	11(1)
Si(8)	24(1)	18(1)	14(1)	5(1)	5(1)	10(1)
O(1)	32(2)	20(2)	11(1)	1(1)	-1(1)	12(2)
O(2)	38(2)	32(2)	14(1)	9(1)	10(1)	25(2)
O(3)	28(2)	27(2)	12(1)	6(1)	6(1)	14(2)
O(4)	26(2)	19(2)	13(1)	0(1)	3(1)	10(2)
O(5)	39(2)	27(2)	18(2)	7(1)	10(1)	20(2)
O(6)	46(2)	45(2)	20(2)	17(2)	15(2)	32(2)
O(7)	53(3)	47(2)	28(2)	24(2)	26(2)	38(2)
O(8)	43(2)	56(3)	21(2)	-12(2)	-5(2)	33(2)
O(9)	36(2)	40(2)	17(2)	-5(1)	-2(2)	23(2)
O(10)	29(2)	31(2)	17(2)	2(1)	6(1)	17(2)
O(11)	34(2)	22(2)	20(2)	3(1)	5(1)	15(2)
O(12)	36(2)	25(2)	32(2)	3(1)	-4(2)	16(2)
O(13)	27(2)	18(2)	18(1)	1(1)	4(1)	9(2)
O(14)	33(2)	25(2)	17(1)	10(1)	12(1)	17(2)
O(15)	24(2)	19(2)	18(1)	4(1)	6(1)	10(2)
O(16)	29(2)	19(2)	13(1)	4(1)	3(1)	10(2)
N(1)	42(3)	25(2)	31(2)	1(2)	0(2)	12(2)
N(2)	32(3)	30(2)	20(2)	9(2)	8(2)	11(2)
N(3)	99(5)	61(4)	37(3)	31(2)	38(3)	64(4)
N(4)	21(2)	31(2)	32(2)	-3(2)	6(2)	6(2)
N(5)	71(5)	79(5)	62(4)	-22(3)	-6(3)	55(4)
N(6)	32(3)	34(3)	40(3)	9(2)	12(2)	13(2)

### 2.6.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 3 \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ **6**

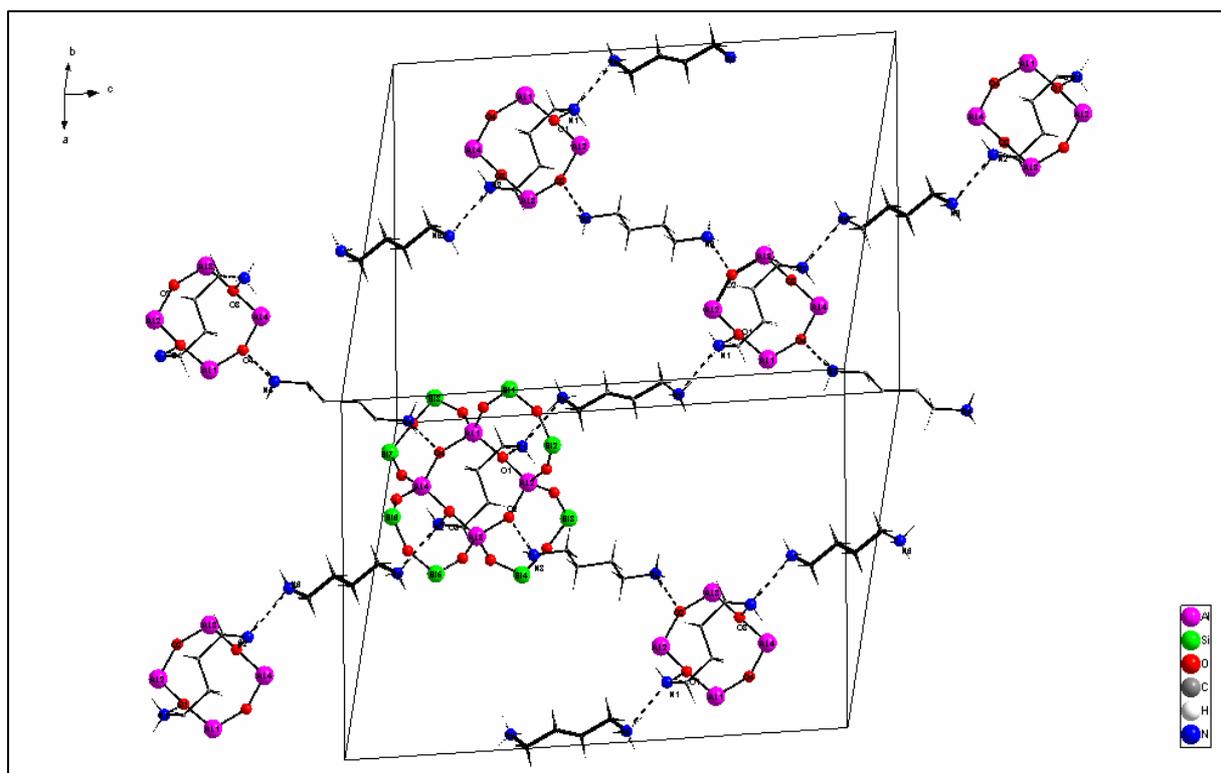
Wenn man Alumopolysiloxan **1** in Überschuss mit 1,4-Diaminobutan umsetzt, bekommt man unter vollständiger Substitution der Ethermoleküle des Alumooligosiloxan **1** die Verbindung **6**. Die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigt eindeutig, dass das Grundgerüst von **1** durch Addition der 1,4-Butyldiaminmoleküle unverändert bleibt und die neu entstandene Verbindung unterscheidet sich von dem in 2.5.1b) schon beschriebene Alumopolysiloxan **5** nur um ein halbes Mol 1,4-Butylendiamin. An jeder Monomereinheit des Alumopolysiloxanes **6**, ist wie bei **5**, auf einer Seite der  $\text{A}_4\text{O}_4$ -„Fläche“ ein Diamin „N(1)...N(2)“ verbrückend koordiniert. Zwei weitere Diaminmoleküle „N(3)...N(3)“ und „N(4)...N(4)“ sind auf der andere Seite des Moleküls einseitig gebunden und verbinden auch hier wiederum intermolekular die Alumopolysiloxaneinheiten Kettenförmig. In der Mitte der Diamine verlaufen die Inversionszentren der Raumgruppe. Es bilden sich Stöße von inversionssymmetrischen Ketten (s. Abb. 35).



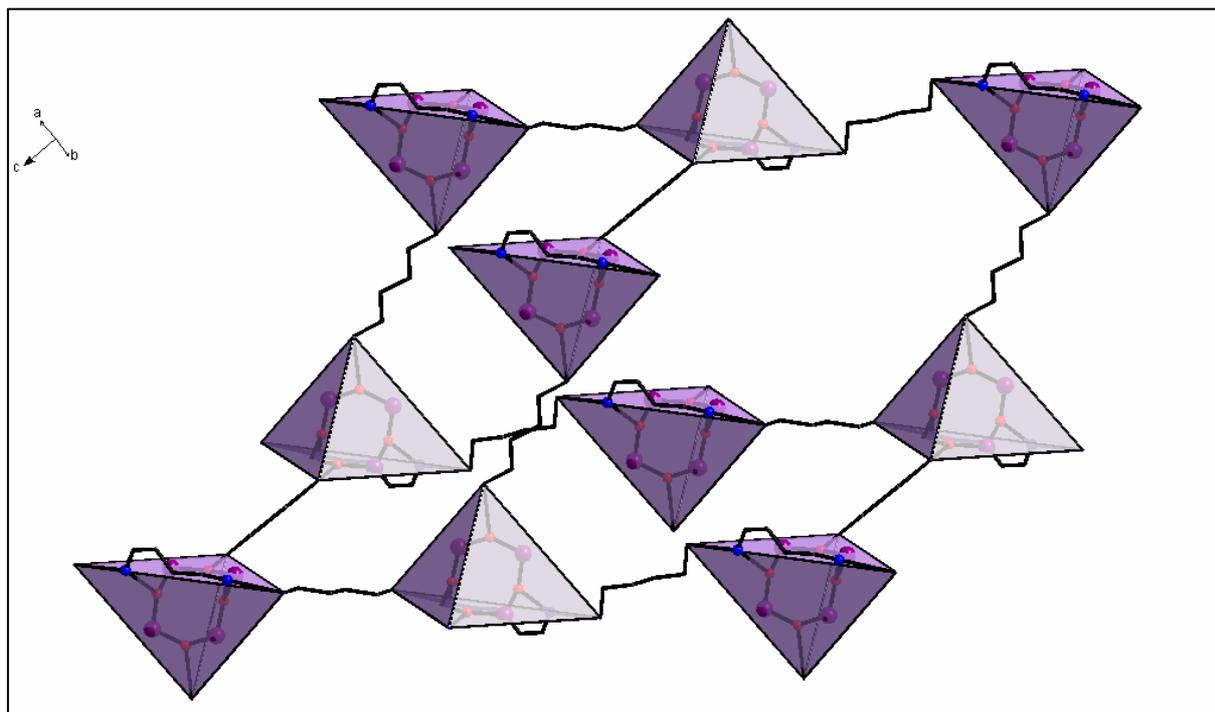
**Abb. 35:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **6**,  
ohne Diamine „N(5)...N(5)“ und „N(6)...N(6)“

(die Siloxyreste der Alumopolysiloxane wurden zur besseren Übersicht weggelassen)

Weiterhin sind noch zwei Diamine „N(5)...N(5')“ und „N(6)...N(6')“ intermolekular eingebaut, die eine Brücke zwischen den Zick-Zack-Ketten bilden (in Abb. 36). Die Verknüpfung geschieht hier über Wasserstoffbrücken zwischen den Diaminen. Es wird eine Bindung an das intramolekular verbrückende Diamin „N(1)...N(2)“ über N-H...N Wasserstoffbrückenbindungen gebildet (s. Abb. 36). Es entsteht so ein dreidimensionales Netzwerk, das an diamantartige Strukturen erinnert, wenn man die Alumopolysiloxane als Tetraeder betrachtet, die über alle Ecken durch die Diaminketten miteinander verknüpft sind (s. Abb. 36a).



**Abb. 36:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 6  
(die Siloxyreste der Alumopolysiloxane wurden zur besseren Übersicht weggelassen)



**Abb. 36a:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **6**  
(an den Spitzen der Tetraeder befinden sich die N-Atome der Diaminen)

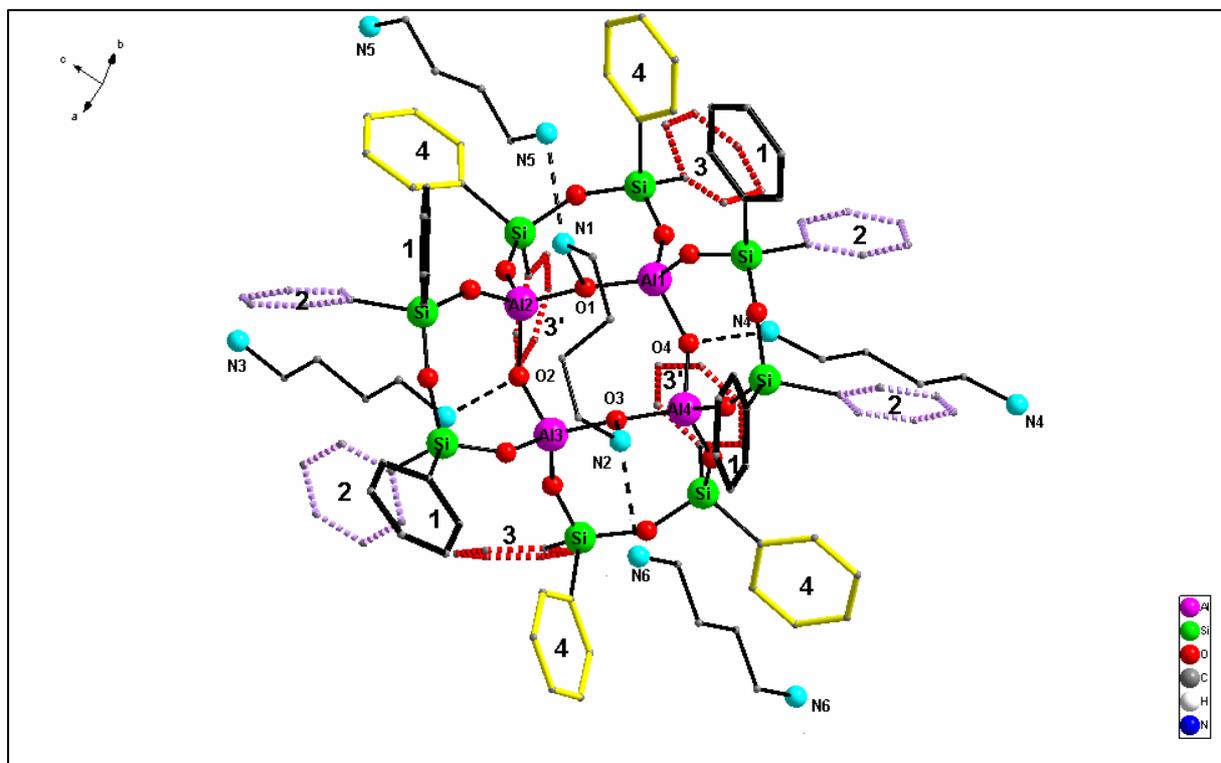
Eine Aussage bezüglich der Anbindung der unterschiedlichen Diaminmoleküle kann anhand der Wasserstoffbrückenabstände nicht getroffen werden. Die Abstände N(3)...O(2) 2,65(3) Å, N(4)...O(4) 2,67(3) Å für die intermolekular verbindenden Amine zeigt keinen signifikanten Unterschied zu den Abständen N(1)...O(1) 2,67(2) Å, N(2)...O(3) 2,67(2) Å des intramolekularen Aminhenkels.

Eine deutliche Abstufung ergibt sich allerdings aus den Al-O- Bindungslängen des zentralen Achtrings. Die Abstände um O(4) (1,802(3), 1,806(3)) und O(2) (1,799(3), 1,799(3)) unterscheiden sich doch ganz deutlich von denen um O(1) (1,715(3), 1,730(3)) und O(3) (1,726(3), 1,727(3)). Daraus folgt, dass die intramolekulare Brücke stärker ist als die intermolekulare.

Die intermolekularen „N(5)...N(5')“- und „N(6)...N(6')“-„Bindemoleküle“, die die Ketten zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfen, weisen wesentlich längere H-Brückenbindungen auf: 2,86(2) Å für N(1)...N(5) und 2,83(2) Å für N(2)...N(6).

In Abbildung 37 sind die Ph-Ringe der Siloxyflügel mit verschiedenen Farben dargestellt, damit man einen einfacheren Überblick über die Orientierung der Siloxyachtringe und deren

Phenylreste bekommt. Die Winkel zwischen den Siloxyringebenen und dem zentrale Achtring haben Werte von  $128,9^\circ$  bzw.  $135,5^\circ$  auf der einen Seite der Ringebene und  $137,7^\circ$ ,  $134,9^\circ$  auf der anderen Seite. Die kleineren Winkelwerte  $128,9^\circ$  bzw.  $135,5^\circ$ , die die Siloxyringebenen und der Zentralring auf der Seite der einseitiggebundene Diamine „N(5)...N(5’)“ und „N(6)...N(6’)“ aufweisen, ermöglichen auf der andere Seite der Verbindung eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Aminen „N(5)...N(5’)“ und „N(6)...N(6’)“ mit dem intramolekularen Diaminhenkel „N(1)...N(2)“. Die Arylreste (4, 2) werden um der Diamine fast parallel zueinander angeordnet und bilden damit eine Art Korridor für die ausgehenden Aminketten.



**Abb. 37:** Molekülstruktur von 6

(die Ph-Gruppen sind in verschiedene Farben dargestellt, um eine einfachere Übersicht zu bekommen, wie sich die Siloxyflügel und die Arylringe einordnen)

## 2.7 Synthese von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ **7**

Nach dem gleichen Reaktionsprinzip und unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie bei den Synthesen der anderen Aminaddukte erfolgt die Umsetzung des Etheradduktes **1** mit vier Äquivalenten 1,7-Diaminoheptan. Restliche Mengen Diamin und THF als Lösemittel wurden unter vermindertem Druck entfernt, wobei sich das Rohprodukt in Form eines farblosen Pulvers von Alumooligosiloxan **7** bildet. Der Feststoff lässt sich gut aus THF umkristallisieren und man erhält farblose Kristalle. Die Ausbeute an **7** beträgt 81,19%. Die spektroskopische Überprüfung des farblosen Feststoffes **7** ergibt im  $^1\text{H}$ -Spektrum neben den Signalen für die Diphenylsilylgruppen des Achtringes und die Signale der Kohlenstoffatome des 1,7-Diaminoheptanes sind auch die neu entstandenen Wasserstoffbrückenbindungen ( $\text{O} \cdots ^+\text{NH}_3$ ) (12 H). Das protonenkoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weist Signale für die Ph-Gruppen der Siloxyflügel und die C-Atome der Diaminlinker auf. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum erhält man ein Signal bei -48,06 ppm was wieder auf eine höhere Symmetrie dieser Verbindung **7** in Lösung hinweist als sie im Kristall vorliegt. Die Aufnahme des IR-Spektrums von Alumopolysiloxan **7** erfolgt am Feststoff in diffuser Reflexion auf KBr. Die  $\text{NH}_3^+$ -Ionen der Verbindung **7** konnten im IR-Spektrum anhand zweier breiter Banden bei  $3293\text{ cm}^{-1}$  und  $3356\text{ cm}^{-1}$ , die für NH-Valenzschwingungen typisch sind und mehrerer Banden im Bereich von  $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ , die CH-Valenzschwingungen zuzuordnen sind, nicht identifiziert werden. Die OH-Gruppen des Eduktes **1**, die OH-Valenzschwingungen bei  $3619\text{ cm}^{-1}$  und  $3559\text{ cm}^{-1}$  aufweisen, sind nicht mehr vorhanden (Abb. 38).

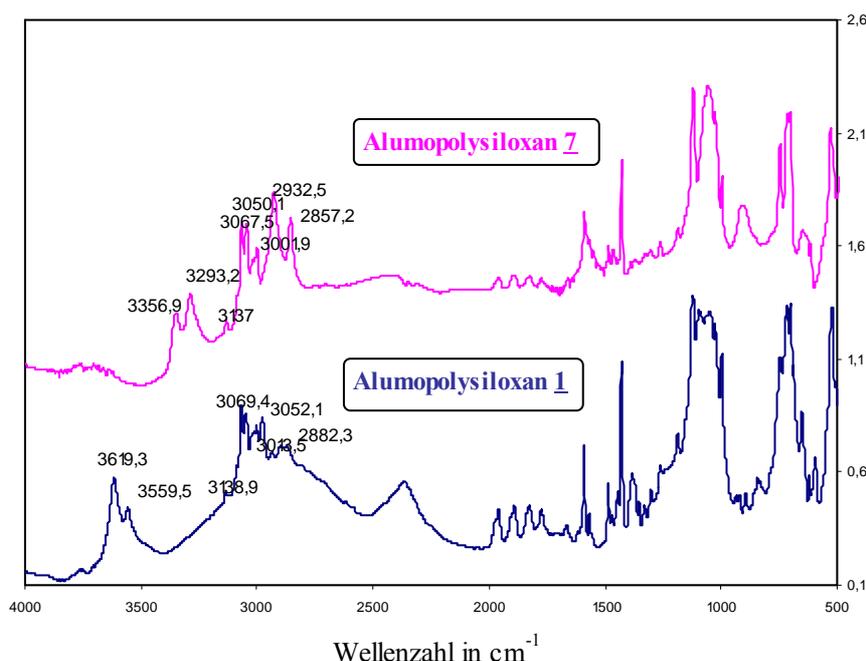


Abb. 38: IR-Spektren von **7** und **1**

## 2.7.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ **7**

### 2.7.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ **7**

Durch Umkristallisation aus THF bei Raumtemperatur konnten Einkristalle der Verbindung **7** gewonnen werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Messung erfolgte auf einem IPDS-Flächendetektor der Firma Stoe mit  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) und Graphitmonochromator bei Raumtemperatur. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1$  im orthorhombischen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Zuverlässigkeitsfaktor der ermittelten Struktur erreichte einen Wert von  $R1 = 0.08$ .

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von **7** sind in Tabelle 35 zusammengestellt:

Tabelle 35 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **7**

Identifizierungscode	sh2049	
Summenformel	$\text{C}_{110}\text{H}_{114}\text{Al}_4\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Si}_8 \times 4 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	
Molmasse	2369.11	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 $\text{\AA}$	
Kristallsystem	orthorhombic	
Raumgruppe	$P 2(1) 2(1) 2(1)$	
Gitterkonstanten	$a = 17.067(3) \text{ \AA}$ $b = 17.267(3) \text{ \AA}$ $c = 47.357(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$13956(4) \text{ \AA}^3$	
Anzahl der Formeleinheiten	4	
Density (calculated)	$1.128 \text{ Mg/m}^3$	
Röntgenographische Dichte	$0.162 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	5016	
Kristallgröße	$0.32 \times 0.25 \times 0.15 \text{ mm}^3$	
Gemessener Theta-Bereich	$1.68$ to $20.97^\circ$	
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 17, -47 \leq l \leq 46$	
Anzahl gemessener Reflexe	60713	
Unabhängige Reflexe	14542 [ $R(\text{int}) = 0.1180$ ]	
Datenvollständigkeit bis $\Theta = 29.57^\circ$	97,5 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix-block least-squares on $F^2$	
Daten / Restraints / Parameters	14542 / 0 / 1403	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.817	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0838, wR2 = 0.1961$	
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.1155, wR2 = 0.2118$	
Absolute structure parameter	-0.11(18)	
Restelektronendichte	$0.863$ and $-0.409 \text{ e.\AA}^{-3}$	

Tabelle 36 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für **7**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Al(1)	7044(2)	4922(1)	8926(1)	39(1)
Al(2)	5275(2)	4466(2)	9121(1)	42(1)

Al(3)	5481(2)	2892(1)	8768(1)	43(1)
Al(4)	7126(2)	3489(1)	8476(1)	40(1)
Si(1)	7420(2)	4719(1)	9586(1)	45(1)
Si(2)	5687(2)	5167(1)	9715(1)	47(1)
Si(3)	3473(2)	4591(2)	8897(1)	50(1)
Si(4)	3619(2)	2944(2)	8631(1)	57(1)
Si(5)	6201(2)	1201(1)	8797(1)	51(1)
Si(6)	7692(2)	1776(1)	8450(1)	46(1)
Si(7)	7205(2)	4781(1)	8004(1)	46(1)
Si(8)	7833(2)	5968(1)	8467(1)	46(1)
O(1)	6017(3)	5030(3)	8956(1)	42(1)
O(2)	5480(3)	3492(3)	9065(1)	45(1)
O(3)	6129(3)	3181(3)	8494(1)	45(1)
O(4)	7388(3)	4112(3)	8747(1)	43(1)
O(5)	7468(3)	4910(3)	9262(1)	50(2)
O(6)	6647(4)	5063(4)	9741(1)	58(2)
O(7)	5295(3)	4599(3)	9487(1)	49(2)
O(8)	4363(3)	4725(3)	8986(1)	51(2)
O(9)	3331(4)	3823(4)	8704(1)	65(2)
O(10)	4564(4)	2866(3)	8614(1)	54(2)
O(11)	5752(4)	1981(3)	8884(1)	53(2)
O(12)	7054(4)	1352(3)	8659(1)	55(2)
O(13)	7748(4)	2688(3)	8499(1)	48(2)
O(14)	7267(3)	3955(3)	8154(1)	45(1)
O(15)	7623(4)	5484(3)	8183(1)	56(2)
O(16)	7311(4)	5748(3)	8738(1)	53(2)
N(1)	5756(7)	6462(5)	8864(2)	91(3)
N(2)	4655(8)	8092(7)	6974(3)	114(4)
N(3)	8927(4)	3965(4)	8770(2)	55(2)
N(4)	10523(5)	2256(5)	10477(2)	66(2)
O(17)	-183(5)	3534(5)	8268(2)	96(3)
O(18)	9279(10)	10550(12)	7747(4)	209(7)
O(19B)	3305(19)	8827(17)	9024(7)	171(10)
O(19A)	6009(14)	6841(13)	11713(5)	127(7)
O(20A)	3010(16)	7093(16)	10344(6)	155(9)
O(20B)	6140(20)	8071(19)	10533(7)	184(11)

Tabelle 37 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2049.

Al(1)-O(4)	1.736(6)	O(4)-Al(1)-O(1)	117.4(3)
Al(1)-O(16)	1.740(6)	O(16)-Al(1)-O(1)	102.4(3)
Al(1)-O(5)	1.752(6)	O(5)-Al(1)-O(1)	109.7(3)
Al(1)-O(1)	1.768(6)	O(2)-Al(2)-O(8)	111.9(3)
Al(2)-O(2)	1.738(6)	O(2)-Al(2)-O(7)	106.0(3)
Al(2)-O(8)	1.740(7)	O(8)-Al(2)-O(7)	110.4(3)
Al(2)-O(7)	1.750(6)	O(2)-Al(2)-O(1)	108.6(3)
Al(2)-O(1)	1.781(6)	O(8)-Al(2)-O(1)	109.5(3)
Al(3)-O(10)	1.727(7)	O(7)-Al(2)-O(1)	110.5(3)
Al(3)-O(11)	1.731(6)	O(10)-Al(3)-O(11)	110.7(3)
Al(3)-O(2)	1.748(6)	O(10)-Al(3)-O(2)	110.8(3)
Al(3)-O(3)	1.774(6)	O(11)-Al(3)-O(2)	106.3(3)
Al(4)-O(4)	1.736(6)	O(10)-Al(3)-O(3)	105.4(3)
Al(4)-O(14)	1.742(6)	O(11)-Al(3)-O(3)	108.7(3)
Al(4)-O(13)	1.747(6)	O(2)-Al(3)-O(3)	114.9(3)
Al(4)-O(3)	1.786(7)	O(4)-Al(4)-O(14)	109.1(3)
Si(1)-O(5)	1.568(6)	O(4)-Al(4)-O(13)	106.7(3)
Si(1)-O(6)	1.624(7)	O(14)-Al(4)-O(13)	109.8(3)
Si(2)-O(7)	1.603(6)	O(4)-Al(4)-O(3)	113.2(3)
Si(2)-O(6)	1.652(7)	O(14)-Al(4)-O(3)	108.2(3)
Si(3)-O(8)	1.594(7)	O(13)-Al(4)-O(3)	109.9(3)
Si(3)-O(9)	1.629(7)	O(5)-Si(1)-O(6)	114.1(3)
Si(4)-O(10)	1.620(7)	O(7)-Si(2)-O(6)	113.4(3)
Si(4)-O(9)	1.633(7)	O(8)-Si(3)-O(9)	114.1(3)
Si(5)-O(11)	1.602(6)	O(10)-Si(4)-O(9)	112.8(3)
Si(5)-O(12)	1.617(7)	O(11)-Si(5)-O(12)	113.5(3)
Si(6)-O(13)	1.595(6)	O(13)-Si(6)-O(12)	113.0(3)
Si(6)-O(12)	1.645(7)	O(14)-Si(7)-O(15)	113.7(3)
Si(7)-O(14)	1.595(6)	O(16)-Si(8)-O(15)	114.7(3)
Si(7)-O(15)	1.645(6)	Si(1)-O(5)-Al(1)	150.5(4)
Si(8)-O(16)	1.607(7)	Si(1)-O(6)-Si(2)	144.2(4)
Si(8)-O(15)	1.622(6)	Si(2)-O(7)-Al(2)	139.1(4)
O(4)-Al(1)-O(16)	108.8(3)	Si(3)-O(8)-Al(2)	155.7(4)
O(4)-Al(1)-O(5)	107.0(3)	Si(3)-O(9)-Si(4)	146.1(4)

O(16)-Al(1)-O(5)	111.5(3)	Si(4)-O(10)-Al(3)	151.5(4)
Al(1)-O(1)-Al(2)	133.1(3)	Si(5)-O(11)-Al(3)	144.1(4)
Al(2)-O(2)-Al(3)	134.1(3)	Si(5)-O(12)-Si(6)	155.7(4)
Al(3)-O(3)-Al(4)	135.6(3)	Si(6)-O(13)-Al(4)	137.3(4)
Al(4)-O(4)-Al(1)	140.6(4)	Si(7)-O(14)-Al(4)	142.5(4)
Si(8)-O(16)-Al(1)	138.3(4)	Si(8)-O(15)-Si(7)	154.7(4)
C(98)-C(97)-N(1)	126.3(17)	N(3)-C(104)-C(105)	111.6(8)
N(2)-C(103)-C(102)	122.3(16)	N(4)-C(110)-C(109)	113.8(10)

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

Tabelle 38  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2[h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^* U_{12}])$

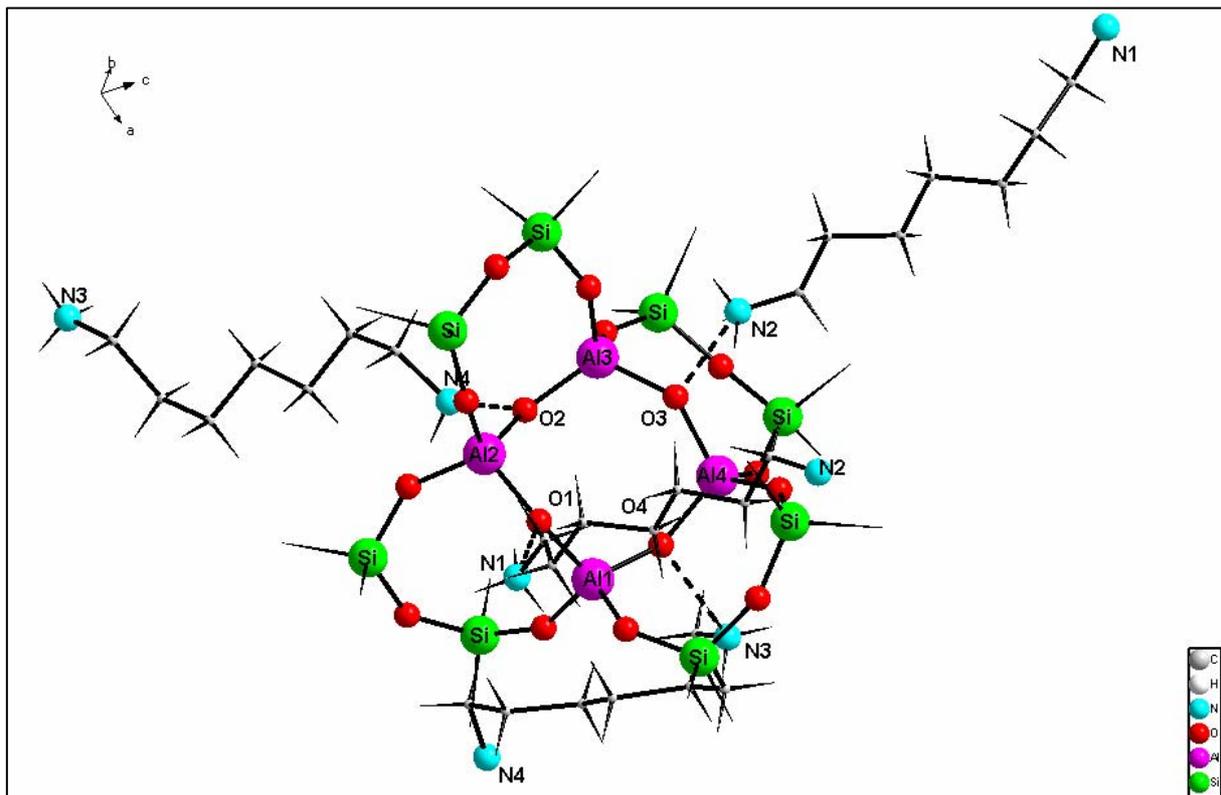
	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al(1)	51(2)	35(1)	32(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)
Al(2)	50(2)	42(2)	36(2)	-4(1)	3(1)	0(1)
Al(3)	54(2)	36(1)	40(2)	-3(1)	2(1)	-1(1)
Al(4)	52(2)	35(1)	32(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
Si(1)	52(2)	50(1)	35(1)	-5(1)	0(1)	1(1)
Si(2)	57(2)	47(1)	38(1)	-6(1)	1(1)	3(1)
Si(3)	49(2)	54(2)	46(2)	-4(1)	-2(1)	5(1)
Si(4)	54(2)	61(2)	56(2)	-18(1)	-2(1)	-4(1)
Si(5)	65(2)	35(1)	53(2)	-1(1)	2(1)	2(1)
Si(6)	54(2)	37(1)	46(2)	-3(1)	-1(1)	4(1)
Si(7)	61(2)	42(1)	36(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
Si(8)	58(2)	36(1)	44(2)	3(1)	1(1)	0(1)
O(1)	47(4)	40(3)	39(3)	-1(3)	1(3)	5(3)
O(2)	53(4)	45(3)	36(3)	5(3)	-1(3)	2(3)
O(3)	53(4)	47(3)	37(3)	0(3)	-4(3)	5(3)
O(4)	54(4)	42(3)	34(3)	-1(3)	-2(3)	0(3)
O(5)	53(4)	49(3)	47(4)	-2(3)	-9(3)	-3(3)
O(6)	55(4)	67(4)	50(4)	-7(3)	-5(3)	4(3)
O(7)	54(4)	55(4)	37(3)	-5(3)	-3(3)	0(3)
O(8)	51(4)	52(4)	49(4)	-2(3)	-4(3)	-2(3)
O(9)	54(4)	75(4)	67(5)	-21(4)	-9(3)	6(3)
O(10)	60(4)	45(3)	57(4)	-11(3)	2(3)	0(3)
O(11)	72(4)	37(3)	49(4)	-2(3)	6(3)	-1(3)
O(12)	68(4)	40(3)	57(4)	3(3)	4(3)	-2(3)
O(13)	57(4)	39(3)	49(4)	-7(3)	1(3)	1(3)
O(14)	60(4)	42(3)	32(3)	-1(3)	-1(3)	-1(3)
O(15)	70(4)	49(3)	50(4)	-3(3)	-8(3)	-6(3)
O(16)	62(4)	46(3)	49(4)	2(3)	2(3)	-9(3)
N(1)	137(10)	46(5)	91(8)	17(5)	34(7)	25(6)
N(2)	130(10)	115(9)	97(10)	-3(8)	-36(8)	-2(8)
N(3)	51(5)	58(5)	55(5)	4(4)	-7(4)	6(4)
N(4)	79(7)	69(6)	49(5)	16(4)	-6(4)	-8(5)

### 2.7.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2\text{NH}_2(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ 7

Wie aus der Kristallstrukturanalyse hervorgeht, stellt Verbindung 7 ein Polyalumosiloxan dar, das mit zwei 1,7-Diaminoheptanmolekülen durch Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert ist. Das Grundgerüst von 1 bleibt durch Addition des 1,7-Diaminoheptanes unverändert (wie bei allen Diaminaddukten des Alumooligosiloxans 1) (s. Abb. **39**). Einerseits ist die Kette des 1,7-Diaminoheptanes lang genug, um ein dreidimensional verknüpftes Polymernetzwerk auszubilden, andererseits scheint die Möglichkeit Henkel, wie bei Verbindungen 2, 3, 5, 6, 9 und 16, auszubilden, ungünstiger ab dieser Kettenlänge. Die Abstände zwischen den Stickstoff- und den Sauerstoffatomen der Wasserstoffbrücken betragen für das Diamin „N(1)...N(2)“- O(1)...N(1): 2,55(2) Å, O(3)...N(2): 2,59(2) Å und für das Diamin „N(3)...N(4)“- O(2)...N(4): 2,52(2) Å, O(4)...N(3): 2,64(2) Å. Berücksichtigt man die Standardabweichungen, so ergeben sich hier keine Unterschiede. Eine deutliche Aussage ergibt sich aber aus der Betrachtung der Al-O-Bindungslänge innerhalb des  $\text{Al}_4\text{O}_4$ -Zentralrings.

Die Abstände um O(4) (1,736(6), 1,774(6)) und O(2) (1,748(6), 1,738(6)) unterscheiden sich doch ganz deutlich von denen um O(1) (1,768(6), 1,781(6)) und O(3) (1,786(7), 1,774(6)), woraus man schließen kann, dass das Diaminoheptan-„N(3)...N(4)“ stärker an den OH-Gruppen des Zentralrings gebunden ist im Vergleich zum „N(1)...N(2)“-1,7-Diaminoheptanmolekül.

Die Winkel zwischen den besten Ebenen der Siloxyflügel und des  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Zentralringes haben oberhalb und unterhalb dieser Ebenen folgende Werte: 138,3°, 128,5° und 127,7°, 140,1°. Jeweils zwei Siloxyflügel haben einen sehr kleinen Winkel wohin gegen die beiden anderen eine recht normale Stellung zum Zentrum haben. Die zwei Ringe mit den spitzeren Winkeln zum Zentralring weisen eine stärkere Verdrillung auf, wodurch jeweils eine Phenylgruppe senkrecht oberhalb des Al-O-Rings steht. Sie bildet eine Art Trennwand zwischen den abgehenden Diaminoheptanketten. Gleichzeitig wird auf der Gegenseite durch diese Stellung die Öffnung für das angebundene Amin vergrößert. Man kann sehr schön erkennen wie sich alle Phenylringe so anordnen, dass vier Kanäle gebildet werden, in denen die Amine bis an den Zentralring gelangen können.



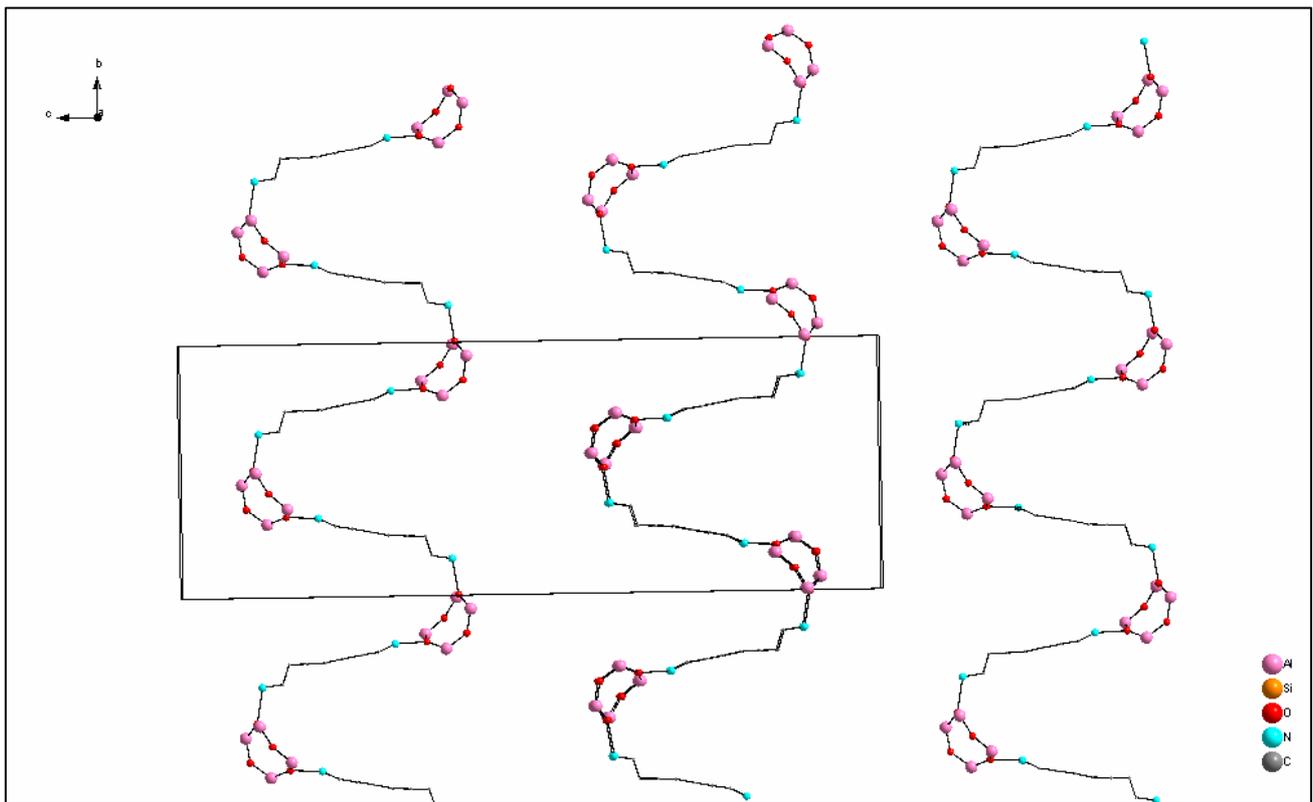
**Abb. 39:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Z

(die Phenylreste der Siloxyflügel wurden zur besseren Übersicht weggelassen)

Die Oligoalumosiloxane sind an allen vier OH-Gruppen durch 1,7-Diaminoheptanlinker intermolekular verknüpft. Da alle Diaminoheptane als Verbindungen zwischen den Alumopolysiloxanen auftreten, ergibt sich so eine Stöchiometrie von 1:2. Die Monomereinheiten sind durch Polyaddition (es entstehen keine Nebenprodukte) über das 1,7-Diaminoheptan intermolekular verknüpft. In Abb. 40, 41 und 42 sind die Siloxyflügel der Alumopolysiloxane weggelassen, damit man eine einfachere Übersicht bekommt. Um die räumliche Anordnung besser verstehen zu können, wird der Aufbau schrittweise erklärt.

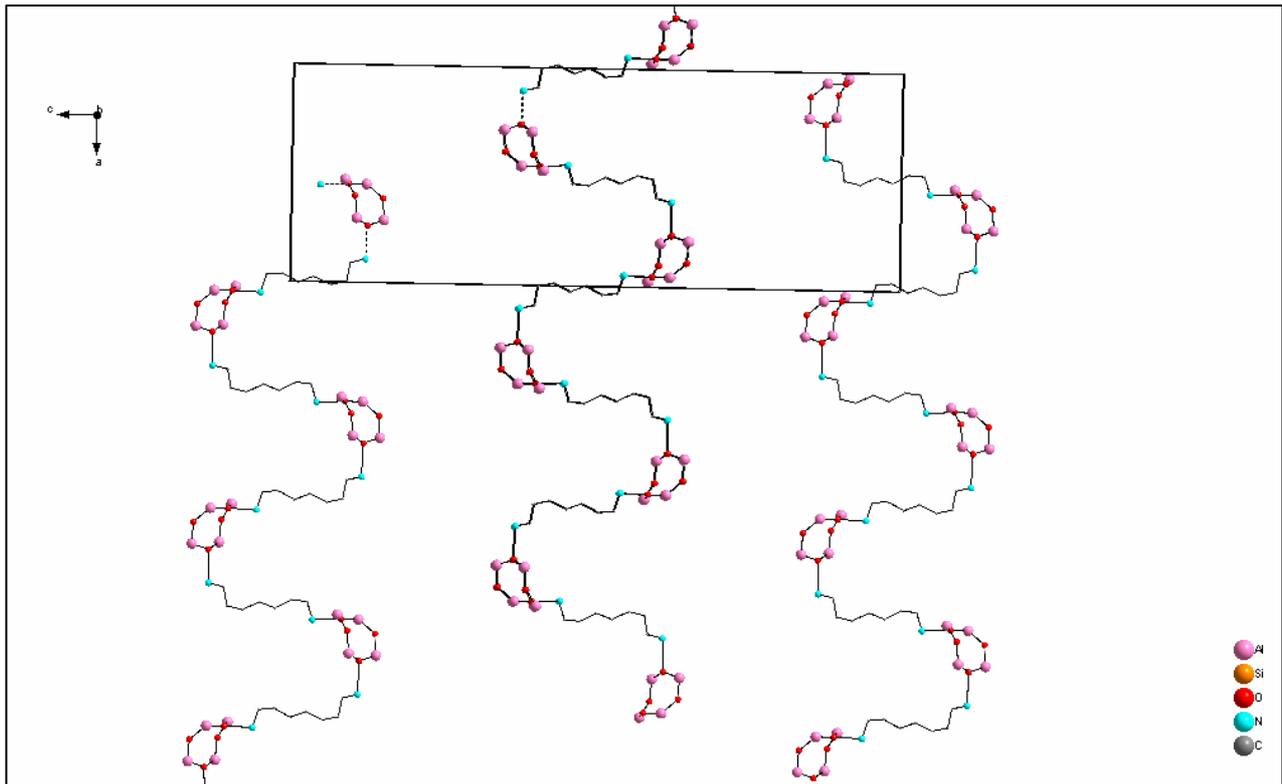
Als erstes betrachten wir das Diamin „N(1)…N(2)“. Es verbindet jeweils zwei  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtringe an den Sauerstoffatomen O(1) und O(3).

Dabei entstehen zweidimensionale Zick-Zack-Ketten von miteinander verknüpften Alumopolysiloxaneinheiten, in Richtung der b-Achse. Es bilden sich in Richtung c-Achse Stöße von gedrehten Ketten.



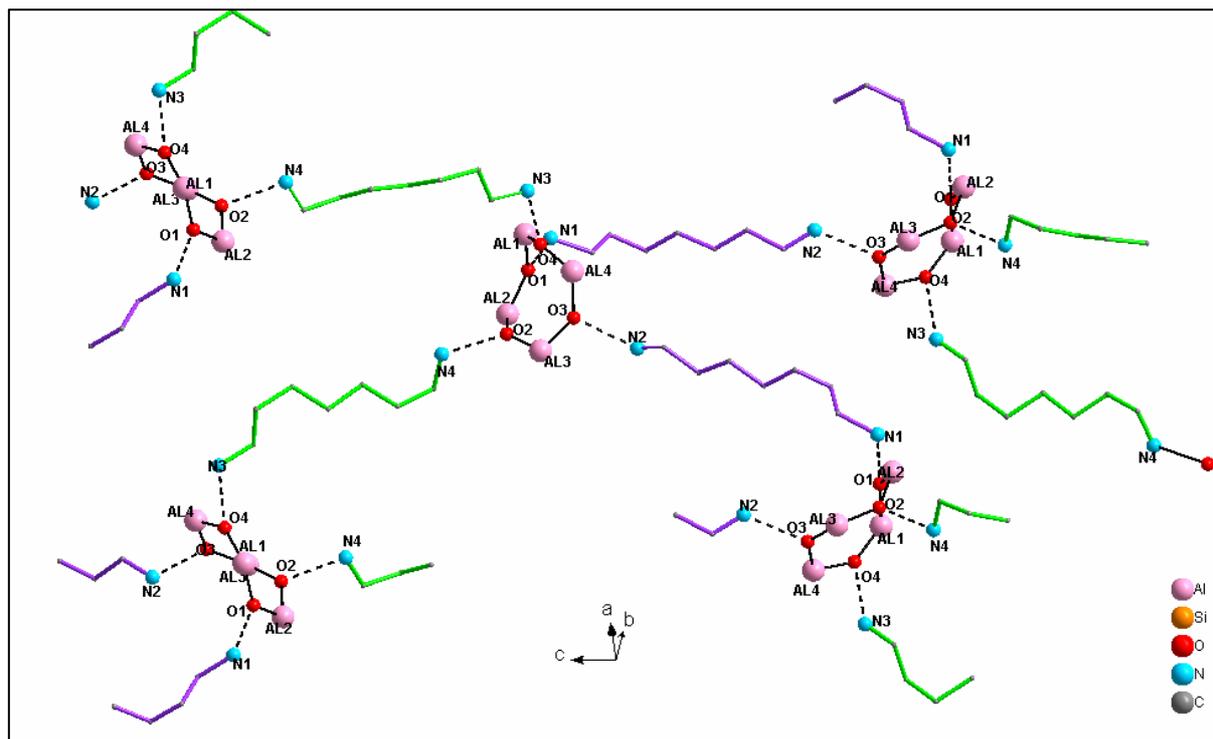
**Abb. 40:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **Z** (die Siloxyreste der Alumopolysiloxanen und die Diamine „N(3)...N(4)“ wurden zur besseren Übersicht weggelassen)

Als zweites betrachten wir das Diamin „N(3)...N(4)“. Mit dem N(3)-Ende bilden die Diamine H-Brücken über die O(4)-Atome eines Alumopolysiloxan. Das N(4)-Ende bildet mit dem nächsten  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring Wasserstoffbrückenbindung über die O(2)-Atome der OH-Gruppen. In Richtung der a-Achse entstehen so wiederum Zick-Zack-Ketten von miteinander verknüpften Alumooligosiloxaneinheiten.



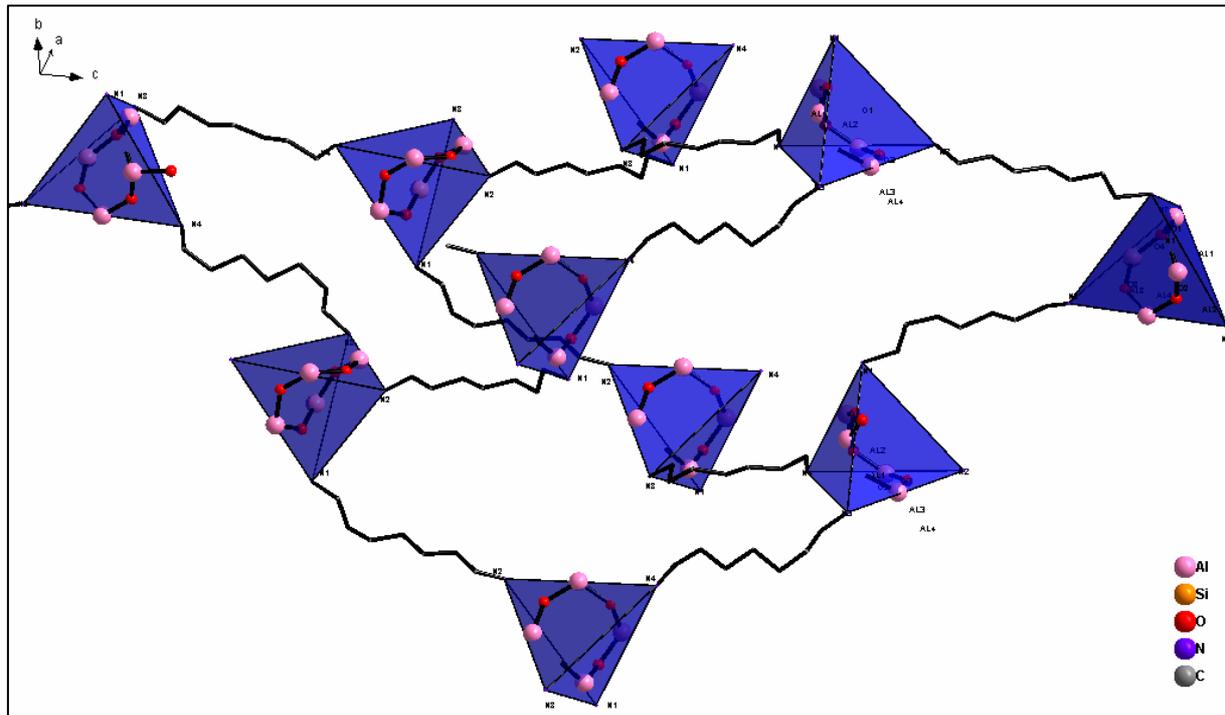
**Abb. 41:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Z  
(die Siloxyreste der Alumopolysiloxanen und die Diamine „N(1)...N(2)“ wurden zur besseren Übersicht weggelassen)

In Abb. 42 sind diese beiden Verknüpfungen nun zusammengefasst, wodurch man so sehr schön den Aufbau des Polymers entlang der drei sich nicht schneidenden  $2_1$ -Achsen der Raumgruppe erkennt. Es ist ein dreidimensionales Netzwerk entstanden.



**Abb. 42:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 7  
(die Siloxyreste der Alumopolysiloxanen wurden zur besseren Übersicht weggelassen)

Im Vergleich zu den Polymeren 6 und 8, die Diaminreste haben, die keine Bindung zu den zentralen OH-Gruppen des Alumooligosiloxans haben und mit den anderen Diaminmolekülen N-H...N Wasserstoffbrückenbindungen bilden, wurden im Polymernetzwerk 7 alle Diaminmoleküle nur mit den OH-Gruppen der Monomereinheiten verbunden. Das so entstandene ebene Gebilde zeigt, dass genau bei dieser Kettenlänge eine dreidimensionale Verknüpfung mit nur zwei Diaminketten perfekt möglich ist (Abb.42). Betrachtet man die Alumopolysiloxane vereinfacht wieder als über alle Ecken verknüpfte Tetraeder, ergibt sich in diesem Fall kein wirklich diamantartiger Aufbau, da durch die Länge der Aminketten und deren Faltung nicht die benachbarten Tetraederecken gradlinig verbunden sind. Um dieses zu verdeutlichen sind in Abb. 42a die N-Atome der 1,7-Diaminoheptanketten als Ecken der Tetraeder dargestellt.



**Abb. 42a:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 7  
(an den Spitzen der Tetraeder befinden sich die N-Atome der Diaminen)

## 2.8 Synthese von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$ **8**

Die Umsetzung von Alumooligosiloxan **1** mit vier Äquivalenten 1,12-Diaminododekan in THF bei Raumtemperatur führt zum Alumopolysiloxan **8**. Dabei wird sowohl Diethylether als auch überschüssiges Diamin abgespalten. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck kann das Rohprodukt in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen werden. Durch Auflösen des Feststoffes in einer Mischung aus THF und Toluol erhält man farblose Kristalle von **8** in einer Ausbeute von 87,30 %.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen des farblosen Feststoffes ergeben neben den Signalen für die Diphenylsilylgruppen Signale für die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des 1,12-Diaminododekanes. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum erhält man ein Singulett bei -48,03 ppm. Das darauf hinweist, dass diese Verbindung in Lösung nicht so vorliegt, wie im Kristall.

Die Aufnahme der IR-Spektren von Alumopolysiloxan **1**, 1,12-Diaminododekan und Alumopolysiloxan **8** erfolgte als Feststoff in diffuser Reflexion auf KBr. Die IR-Spektren zeigen, dass die Banden der OH-Valenzschwingungen beim Produkt **8** nicht mehr vorhanden sind. Das Alumopolysiloxan **8** weist CH- und NH-Valenzschwingungen des Eduktes (1,12-Diaminododekan) auf (s. Abb. 43).

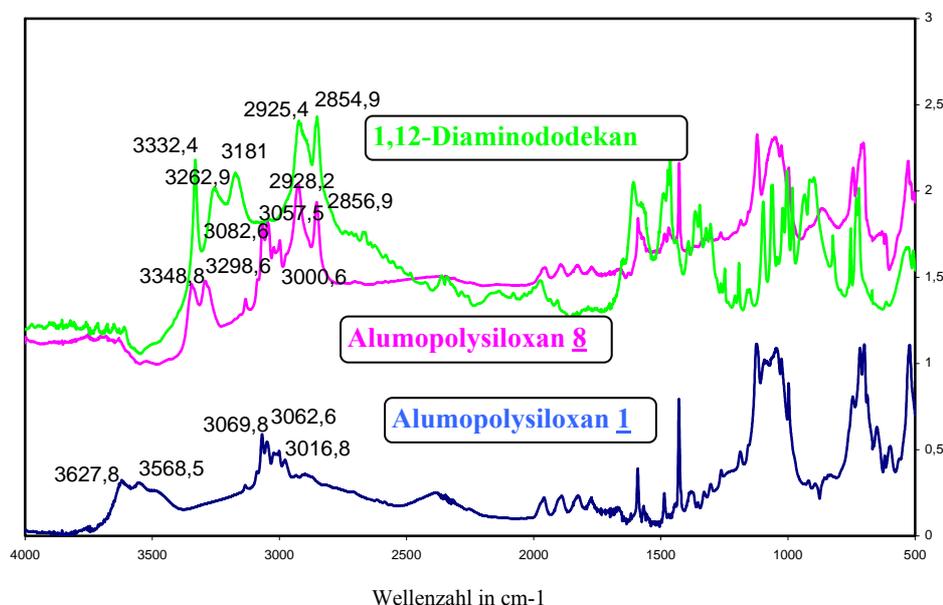


Abb. 43: IR-Spektren von **8** und **1**

## 2.8.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$ 8

### 2.8.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$ 8

Kristalle von 8 x THF wurden durch Auflösen des Feststoffes in einer Mischung aus THF und Toluol erhalten. Ein geeigneter Kristall wurde in ein Markröhrchen abgefüllt und eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Die THF-Moleküle sind fehlgeordnet. Die Verbindung 8 kristallisiert mit einem THF-Molekül pro Formeleinheit aus. Der Zuverlässigkeitsfaktor der ermittelten Struktur liegt bei  $R_1=0.05$ .

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 8 sind in Tabelle 39 zusammengestellt:

Tabelle 39. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 8.

Identifizierungscode	sh2084a		
Summenformel	$\text{C}_{126} \text{H}_{159} \text{Al}_4 \text{N}_5 \text{O}_{16} \text{Si}_8 \times \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$		
Molmasse	2399,29		
Temperatur	293,0(2) K		
Wellenlänge	0,71073 Å		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Gitterkonstanten	$a = 16,808(3) \text{ Å}$	$\alpha = 87,48(3)^\circ$	
	$b = 18,765(4) \text{ Å}$	$\beta = 74,88(3)^\circ$	
	$c = 22,445(4) \text{ Å}$	$\gamma = 79,44(3)^\circ$	
Zellvolumen	$6718(2) \text{ Å}^3$		
Anzahl der Formeleinheiten	2		
Röntgenographische Dichte	$1,186 \text{ Mg/m}^3$		
Absorptionskoeffizient	$0,168 \text{ mm}^{-1}$		
F(000)	2554		
Kristallgröße	$0,32 \times 0,25 \times 0,18 \text{ mm}^3$		
Gemessener Theta-Bereich	2,16 to 24,04°		
Indexbereich	-18<=h<=18, -21<=k<=21, -25<=l<=25		
Anzahl gemessener Reflexe	51806		
Unabhängige Reflexe	19591 [R(int) = 0,0958]		
Datenvollständigkeit bis Theta = 24,10°	92,4 %		
Absorptionskorrektur	N/A		
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$		
Daten / Restraints / Parameter	19591 / 0 / 1452		
Goodness-of-fit on $F^2$	0,785		
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0583$ , $wR_2 = 0,1350$		
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,1612$ , $wR_2 = 0,1747$		
Restelektronendichte	0,489 and -0,282 e.Å <sup>-3</sup>		

Tabelle 40 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

für 8.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Al(1)	7276(1)	7253(1)	1384(1)	66(1)

Al(2)	5372(1)	6980(1)	1722(1)	64(1)
Al(3)	5324(1)	7021(1)	3147(1)	68(1)
Al(4)	6982(1)	7735(1)	2804(1)	69(1)
Si(1)	6952(1)	7819(1)	131(1)	69(1)
Si(2)	5037(1)	8263(1)	758(1)	70(1)
Si(3)	4613(1)	5492(1)	1890(1)	68(1)
Si(4)	4740(1)	5451(1)	3271(1)	72(1)
Si(5)	4819(1)	8013(1)	4358(1)	74(1)
Si(6)	5981(1)	9073(1)	3754(1)	74(1)
Si(7)	8950(1)	7164(1)	2698(1)	73(1)
Si(8)	9125(1)	6397(1)	1420(1)	70(1)
O(1)	6458(2)	6765(2)	1481(1)	66(1)
O(2)	5030(2)	7325(2)	2479(1)	65(1)
O(3)	6405(2)	7030(2)	3054(1)	68(1)
O(4)	7079(2)	7886(2)	2004(1)	66(1)
O(5)	7310(2)	7794(2)	730(1)	67(1)
O(6)	5955(3)	8179(2)	276(2)	75(1)
O(7)	4955(3)	7632(2)	1261(1)	71(1)
O(8)	5051(3)	6167(2)	1646(2)	71(1)
O(9)	4684(3)	5240(2)	2583(1)	72(1)
O(10)	5188(3)	6131(2)	3291(2)	77(1)
O(11)	4738(3)	7586(2)	3769(1)	74(1)
O(12)	5159(3)	8781(2)	4170(2)	76(1)
O(13)	6485(3)	8544(2)	3178(2)	76(1)
O(14)	7965(3)	7450(2)	2919(2)	82(1)
O(15)	9245(3)	6622(2)	2090(1)	76(1)
O(16)	8191(2)	6645(2)	1356(2)	70(1)
N(1)	3666(4)	8253(3)	2549(2)	93(2)
N(2)	7216(4)	6034(3)	3605(2)	96(2)
N(3)	2629(6)	7168(4)	2956(3)	136(3)
N(4)	7013(4)	5452(3)	1129(2)	94(2)
N(5)	7116(5)	9183(3)	1605(3)	116(2)
O(17)	2315(11)	3211(9)	2183(7)	240(6)

Tabelle 41 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2084a.

Al(1)-O(16)	1.728(4)	O(7)-Al(2)-O(1)	112.5(2)
Al(1)-O(5)	1.741(4)	O(8)-Al(2)-O(1)	103.6(2)
Al(1)-O(1)	1.751(4)	O(7)-Al(2)-O(2)	106.57(19)
Al(1)-O(4)	1.794(4)	O(8)-Al(2)-O(2)	113.20(19)
Al(2)-O(7)	1.734(4)	O(1)-Al(2)-O(2)	111.64(19)
Al(2)-O(8)	1.738(4)	O(10)-Al(3)-O(2)	110.0(2)
Al(2)-O(1)	1.738(4)	O(10)-Al(3)-O(11)	111.0(2)
Al(2)-O(2)	1.756(3)	O(2)-Al(3)-O(11)	109.8(2)
Al(3)-O(10)	1.731(4)	O(10)-Al(3)-O(3)	106.8(2)
Al(3)-O(2)	1.739(4)	O(2)-Al(3)-O(3)	110.36(19)
Al(3)-O(11)	1.754(4)	O(11)-Al(3)-O(3)	108.8(2)
Al(3)-O(3)	1.777(4)	O(14)-Al(4)-O(13)	112.3(2)
Al(4)-O(14)	1.724(5)	O(14)-Al(4)-O(3)	107.3(2)
Al(4)-O(13)	1.728(4)	O(13)-Al(4)-O(3)	112.0(2)
Al(4)-O(3)	1.768(4)	O(14)-Al(4)-O(4)	108.91(19)
Al(4)-O(4)	1.775(3)	O(13)-Al(4)-O(4)	106.99(19)
Si(1)-O(5)	1.607(4)	O(3)-Al(4)-O(4)	109.34(19)
Si(1)-O(6)	1.641(4)	O(5)-Si(1)-O(6)	112.5(2)
Si(2)-O(7)	1.601(4)	O(7)-Si(2)-O(6)	113.5(2)
Si(2)-O(6)	1.623(4)	O(8)-Si(3)-O(9)	113.1(2)
Si(3)-O(8)	1.585(4)	O(10)-Si(4)-O(9)	115.0(2)
Si(3)-O(9)	1.636(3)	Al(2)-O(1)-Al(1)	134.9(2)
Si(4)-O(10)	1.604(4)	Al(3)-O(2)-Al(2)	131.1(2)
Si(4)-O(9)	1.641(4)	Al(4)-O(3)-Al(3)	129.9(2)
Si(5)-O(11)	1.622(4)	Al(4)-O(4)-Al(1)	130.4(2)
Si(5)-O(12)	1.644(4)	Si(1)-O(5)-Al(1)	136.3(2)
Si(6)-O(13)	1.614(4)	Si(2)-O(6)-Si(1)	147.2(2)
Si(6)-O(12)	1.624(4)	Si(2)-O(7)-Al(2)	152.2(3)
Si(7)-O(14)	1.595(4)	Si(3)-O(8)-Al(2)	154.9(2)
Si(7)-O(15)	1.651(4)	Si(3)-O(9)-Si(4)	149.4(3)
Si(8)-O(16)	1.595(4)	Si(4)-O(10)-Al(3)	154.0(3)
Si(8)-O(15)	1.652(4)	Si(5)-O(11)-Al(3)	142.7(3)
N(1)-C(97)	1.492(7)	Si(6)-O(12)-Si(5)	139.6(3)
C(108)-N(2)	1.470(8)	Si(6)-O(13)-Al(4)	156.9(3)
N(3)-C(109)	1.446(11)	Si(7)-O(14)-Al(4)	154.1(2)
N(4)-C(115)	1.458(8)	Si(7)-O(15)-Si(8)	149.5(3)
C(126)-N(5)	1.477(12)	Si(8)-O(16)-Al(1)	155.3(3)
O(17)-C(127)	1.415(18)	N(1)-C(97)-C(98)	110.8(5)
O(17)-C(129)	1.55(2)	N(2)-C(108)-C(107)	112.8(5)

O(16)-Al(1)-O(5)	113.97(19)	N(3)-C(109)-C(110)	110.7(8)
O(16)-Al(1)-O(1)	108.3(2)	N(4)-C(115)-C(116)	111.1(6)
O(5)-Al(1)-O(1)	109.11(19)	C(125)-C(126)-N(5)	108.7(10)
O(16)-Al(1)-O(4)	109.87(19)	O(17)-C(127)-C(128)	93.5(15)
O(5)-Al(1)-O(4)	104.30(18)	C(130)-C(129)-O(17)	95.0(17)
O(1)-Al(1)-O(4)	111.23(18)		
O(7)-Al(2)-O(8)	109.4(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

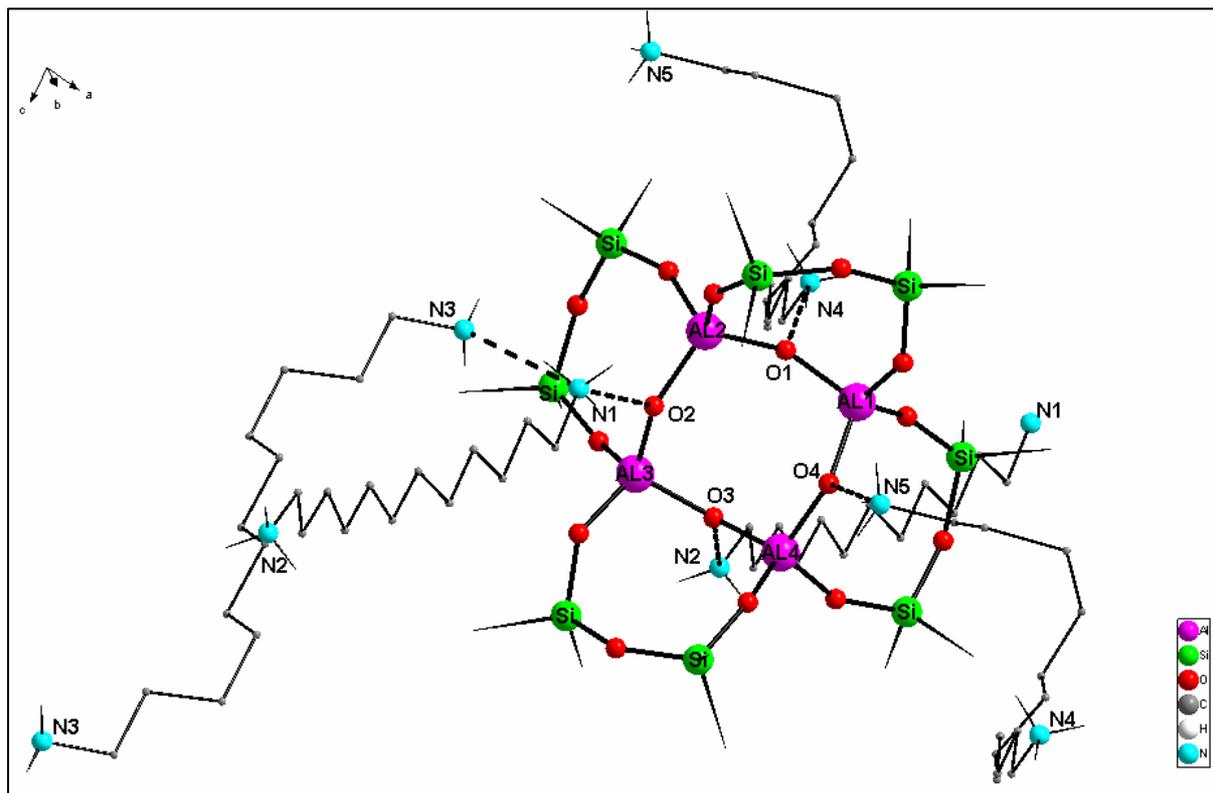
#4 x,y-1,z #5 x,y+1,z

Tabelle 42  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2[h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al(1)	71(1)	70(1)	55(1)	-5(1)	-17(1)	-8(1)
Al(2)	69(1)	65(1)	57(1)	-3(1)	-17(1)	-7(1)
Al(3)	78(2)	69(1)	56(1)	-7(1)	-17(1)	-5(1)
Al(4)	66(1)	78(1)	63(1)	-11(1)	-20(1)	-4(1)
Si(1)	73(1)	76(1)	59(1)	-1(1)	-16(1)	-14(1)
Si(2)	77(1)	70(1)	62(1)	0(1)	-20(1)	-7(1)
Si(3)	76(1)	68(1)	60(1)	-5(1)	-16(1)	-10(1)
Si(4)	83(1)	71(1)	60(1)	-2(1)	-19(1)	-7(1)
Si(5)	84(2)	75(1)	60(1)	-9(1)	-18(1)	-6(1)
Si(6)	83(2)	71(1)	65(1)	-13(1)	-21(1)	-3(1)
Si(7)	76(2)	81(1)	61(1)	-9(1)	-19(1)	-9(1)
Si(8)	72(1)	78(1)	59(1)	-8(1)	-15(1)	-7(1)
O(1)	68(3)	69(2)	60(2)	-7(2)	-14(2)	-12(2)
O(2)	77(3)	68(2)	48(2)	-8(2)	-16(2)	-6(2)
O(3)	72(3)	68(2)	60(2)	-7(2)	-17(2)	-7(2)
O(4)	74(3)	72(2)	52(2)	-10(2)	-16(2)	-10(2)
O(5)	83(3)	68(2)	53(2)	1(2)	-25(2)	-12(2)
O(6)	65(3)	82(3)	70(2)	1(2)	-9(2)	-7(2)
O(7)	81(3)	66(2)	63(2)	3(2)	-23(2)	-4(2)
O(8)	81(3)	67(3)	70(2)	-3(2)	-20(2)	-21(2)
O(9)	90(3)	75(3)	51(2)	-2(2)	-22(2)	-8(2)
O(10)	101(4)	64(3)	67(2)	1(2)	-23(2)	-17(2)
O(11)	79(3)	83(3)	56(2)	-19(2)	-14(2)	-2(2)
O(12)	86(3)	74(3)	66(2)	-4(2)	-13(2)	-18(2)
O(13)	85(3)	70(3)	62(2)	-26(2)	-8(2)	3(2)
O(14)	69(3)	101(3)	72(2)	-22(2)	-20(2)	3(2)
O(15)	88(3)	84(3)	55(2)	-17(2)	-24(2)	-5(2)
O(16)	62(3)	78(3)	68(2)	-6(2)	-18(2)	0(2)
N(1)	92(5)	96(4)	77(3)	-13(3)	-20(3)	20(3)
N(2)	93(5)	92(4)	91(3)	11(3)	-20(3)	9(3)
N(3)	159(8)	124(6)	120(5)	-30(4)	-31(5)	-13(5)
N(4)	94(5)	71(4)	103(4)	-21(3)	-3(3)	-9(3)
N(5)	153(7)	75(4)	124(5)	14(3)	-38(5)	-30(4)

### 2.8.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2,5 \text{ NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$ **8**

Wenn man  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ - Alumooligosiloxan **1** mit einem Überschuss von 1,12-Diaminododekan umgesetzt, kann man die Verbindung **8** erhalten. Das Grundgerüst des Alumopolysiloxans **1** bleibt weiterhin erhalten. Der Übersichtlichkeit halber wird hier zuerst die Monomereinheit betrachtet und dann auf das gebildete, dreidimensionale Netzwerk eingegangen.



**Abb. 44:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **8**

(die Phenylreste der Siloxyflügel und die H-Atome wurden zur besseren Übersicht weggelassen)

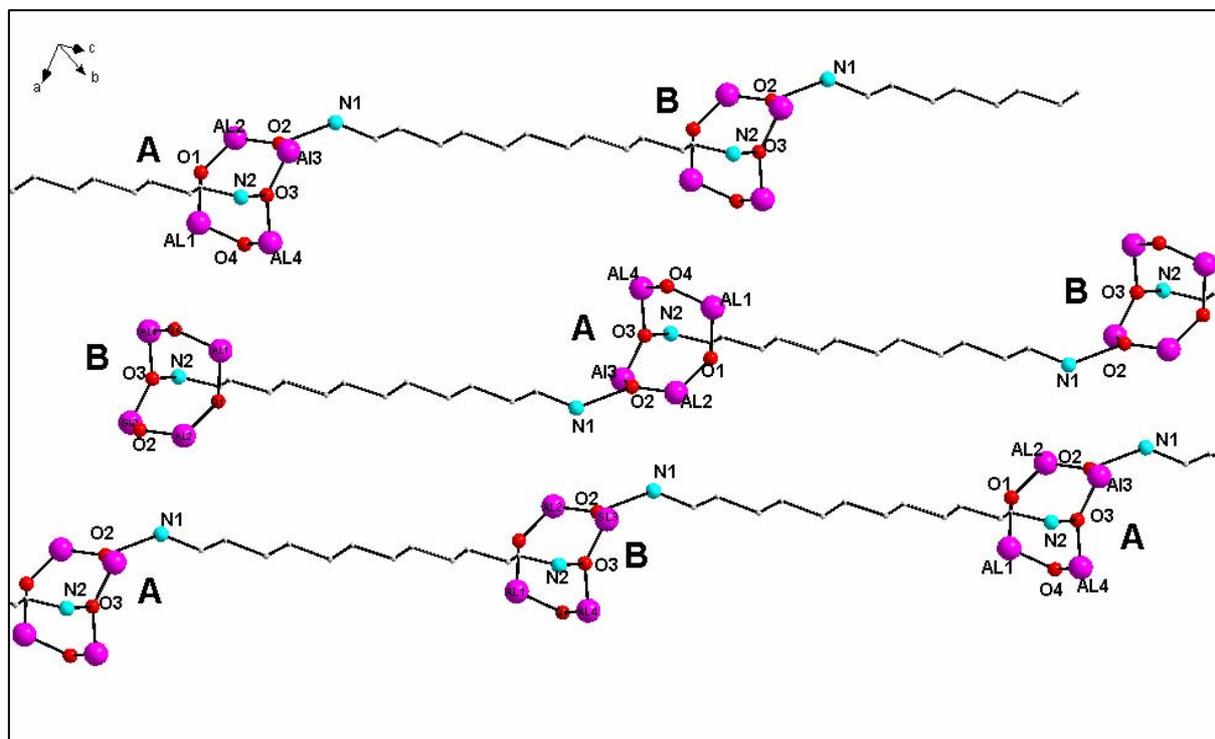
Die  $\text{Et}_2\text{O}$ -Moleküle werden durch 1,12-Diaminododekan ersetzt und bilden mit den OH-Gruppen der  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Längen der H-Brücken am Zentralring betragen als Mittelwert etwa  $2,56(2)\text{Å}$  und damit sind sie einerseits den Wasserstoffbrückenbindungen (mittlerer Wert -  $2,57(2)\text{Å}$ ) bei Alumopolysiloxan **7** ähnlich und andererseits etwa kürzer als die H-Brücken des  $\text{Et}_2\text{O}$ -Addukts **1** (mittlerer Wert  $2,62\text{Å}$ ). Es werden pro Alumooligosiloxanmolekül 2,5 Moleküle 1,12 Diamindodekan gebunden, von denen eines keine direkte Bindung zu den OH-Gruppen des  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -

Achtringes hat und über eine NH...N-Brücke anbindet. Diese intermolekulare NH...N-Wasserstoffbrückenbindung besteht zwischen den Atomen N(1) und N(3). Sie ist wesentlich länger und hat einen Wert von 2,88(2) Å.

Die Winkel der besten Ringebenen der  $(\text{Ph}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_3$ -Flügel zum Zentralring sind auf der Seite der Diamine N(1)...N(2) und N(5)...N(4) fast gleich und sie betragen Werte von 134,9° bzw. 135,5°. Diese Winkel sind mit denen des Py-Addukts (134,4°) vergleichbar. Die Winkel zwischen den Siloxyflügeln auf der Seite des Diamins N(4)...N(5) und N(2)...N(1) zum  $\text{Al}_4\text{O}_4$ -Zentralring haben unterschiedliche Winkelwerte: 132,1° und 139,3°. Der Siloxyring mit dem kleinen Winkel ist stärker verdreht, was man mit Packungseffekten und dem Raumbedarf der Diaminmoleküle erklären kann.

Die Abstände um O(4) (1,794(4), 1,775(3)) und O(2) (1,756(3), 1,739(4)) sind vergleichbar mit denen um O(1) (1,751(4), 1,738(4)) und O(3) (1,768(4), 1,777(4)). Daraus kann man ableiten, dass die Anbindung der Diamine keine erkennbaren Unterschiede aufweist.

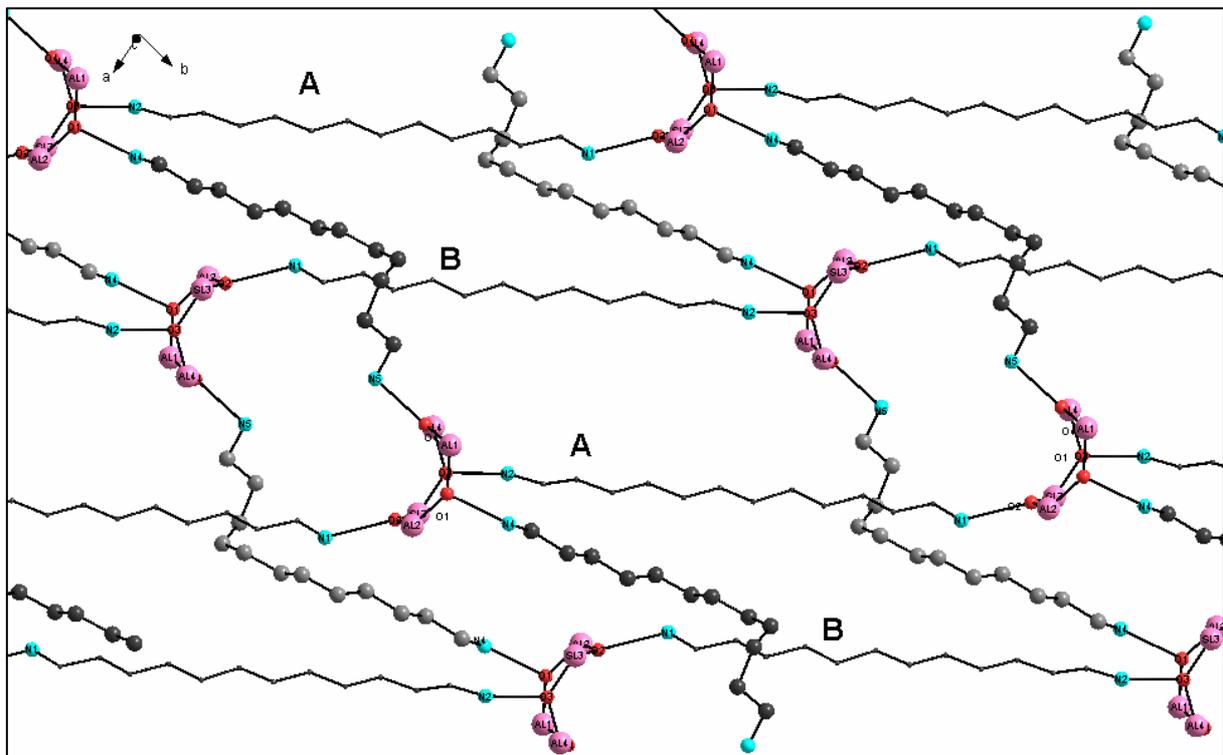
Die Alumopolysiloxane sind durch drei verschiedene (1:2,5 Moleküle, stöchiometrisches Verhältnis) 1,12-Diaminododekanketten intramolekular verknüpft. In Abbildung 45 sind die Siloxyreste der Alumopolysiloxane weggelassen, damit man eine einfachere Übersicht bekommt.



**Abb. 45:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **8**

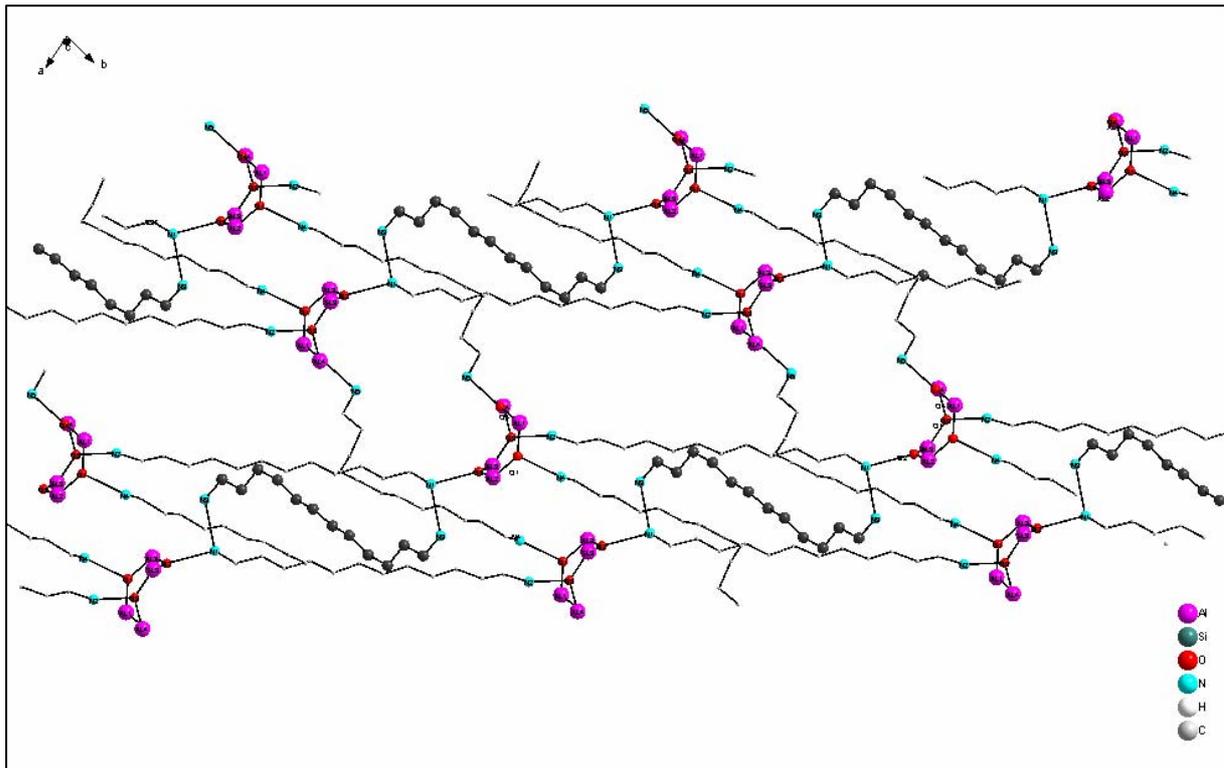
(die Siloxyreste der Alumopolysiloxane, sowie die Diamine „N(4)...N(5)“ und „N(3)...N(3’)“ wurden zur besseren Übersicht weggelassen)

Um die räumliche Anordnung besser zu verstehen, kann man den Aufbau in drei Schritte aufteilen. Zuerst betrachten wir das Diamin „N(1)...N(2)“, das mit N(1) eine H-Brücke mit dem Atom O(2) der OH-Gruppe des Alumopolysiloxan A bildet. Das andere Ende (N(2)) desselben Diamins bindet an den benachbarten  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring-B über Atom O(3) (Schema 1). Als erstes Strukturmotiv entsteht so eine Kette in Richtung der Diagonalen  $-\vec{ab}$ . Diese parallelen Ketten werden durch das Diamin „N(4)...N(5)“ zu einem zweidimensionalen Netz verknüpft. Die Verbindung erfolgt in Richtung der b-Achse, wobei nur die „translationsidentischen“ Ketten miteinander vernetzt werden (A...A bzw. B...B).



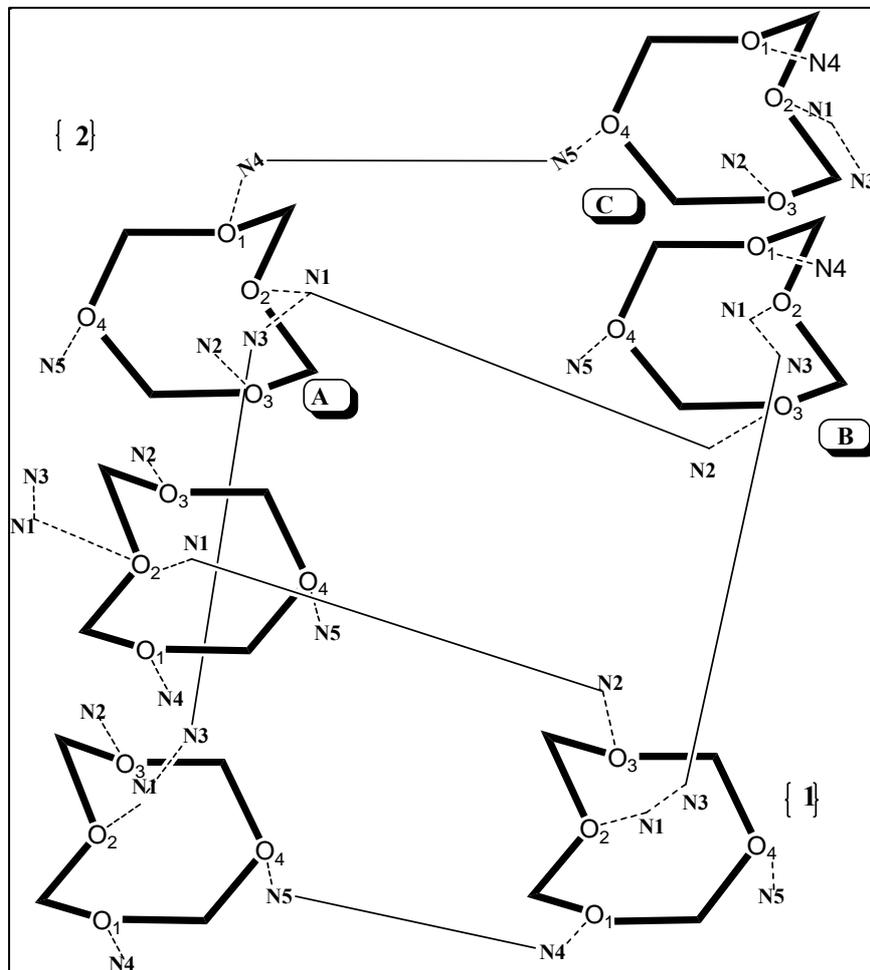
**Abb. 46:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von 8  
(die Siloxyreste der Alumopolysiloxanen, sowie die Diamine „N(3)...N(3’)“ wurden zur  
besseren Übersicht weggelassen)

Es entstehen so in Richtung der *c*-Achse Stapel von inversionssymmetrischen Schichten. Diese Netze werden vom Diamin N(3)...N(3') über das Inversionszentrum miteinander verlinkt, wodurch die dreidimensionale Verknüpfung vollendet ist. Dieses letzte Diamin bildet keine direkten N...O-Wasserstoffbrücken zu **1** aus, sondern bindet an N(1) über N...H-N-Kontakte (Abb. 47).



**Abb. 47:** Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **8**  
(die Siloxyreste der Alumopolysiloxanen wurden zur besseren Übersicht weggelassen)

Durch die Sterik dieser Diaminmoleküle entstehen große Hohlräume. Aufgrund dessen könnte ein Vergleich zu den lehrbuchbekannten Tektosilikaten <sup>1, 2)</sup> gezogen werden, die aufgrund ihrer Struktur als Molekülspeicher und -austauscher verwendet werden. Dieses Verhalten konnte leider innerhalb dieser Doktorarbeit nicht weiter verfolgt werden.



**Schema 1** : Einfache Darstellung der Verbindung **8**

(die Siloxyreste der Alumopolysiloxanen wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt)

## 2.9 Synthese von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ **16**

Bisher wurden verschiedene primäre Alkyldiamine zu der Startverbindung **1** zugegeben, die die  $\text{Et}_2\text{O}$ -Moleküle austauschen und mit den OH-Gruppen des Achtring **1** Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Es ist aber interessant zu verfolgen, welche Auswirkungen auf die Basenstärke und Raumauffüllung die tertiäre Diamine haben, deren Protonen am N-Atom durch Alkylgruppen substituiert sind (hier Z.B.  $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -Tetramethyl-1,3-diaminopropan,  $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -Tetraethylen-1,3-diaminopropan).

Auch die Umsetzung von Alumopolysiloxan **1** mit zwei Äquivalenten  $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -Tetramethyl-1,3-diaminopropan bei Raumtemperatur führt zum Basenaustausch, wobei die Ethermoleküle erfolgreich verdrängt werden können. Durch Auflösen des Feststoffes **16** und Umkristallisieren aus 1,4-Dioxan erhält man farblose Kristalle in einer Ausbeute von etwa 92%. Die NMR-Spektren von **16** wurden in Dioxan aufgenommen. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum weist ein Singulett bei -46,4 ppm auf, was dem Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse entspricht. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erwartet man im aromatischen Bereich acht Resonanzen für die verschiedenen Phenylringe an Si und das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt Multipletts für die ortho- (7,33-7,45ppm), meta- und paraständige (6,72-7,11ppm) Wasserstoffatome der Phenylgruppen. Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektrum sind noch die Signale von  $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -Tetramethyl-1,3-diaminopropan zu sehen.

Die Aufnahme der IR-Spektren von Alumopolysiloxan **1** und Alumopolysiloxan **16** erfolgte als Feststoff in diffuser Reflexion auf KBr. Die IR-Spektren zeigen die Banden der OH-Valenzschwingungen beim Produkt nicht mehr. Sehr gut sind auch die CH-Valenzschwingungen des  $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -Tetramethyl-1,3-diaminopropan im Spektrum des Produkts zu erkennen (Abb. **48**).

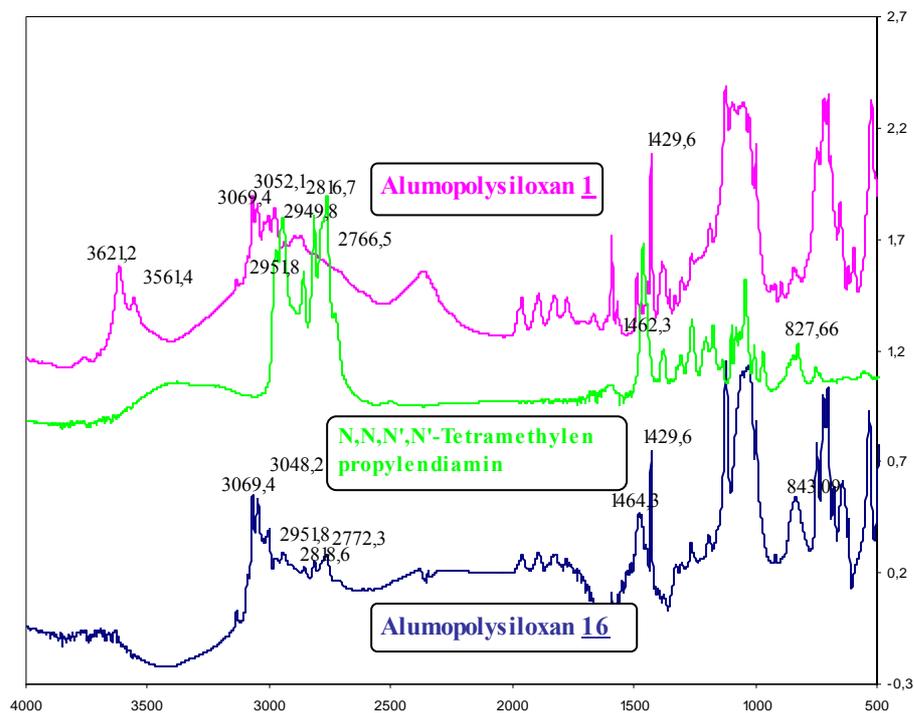


Abb. 48: IR-Spektren von 1, 16 und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-diaminopropan

## 2.9.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ **16**

### 2.9.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 2(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ **16**

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **16** wurden aus Dioxan bei Raumtemperatur erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die centrosymmetrische Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome der Verbindung **16** wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von  $R1 = 0.09$ .

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von **16**.

Tabelle 43 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **16**.

Identifizierungscode	sh2155	
Summenformel	$\text{C}_{110}\text{H}_{120}\text{Al}_4\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Si}_8 \times 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	
Molmasse	2262.95	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 17.251(3) Å b = 17.560(4) Å c = 22.629(5) Å	$\alpha = 86.90(3)^\circ$ $\beta = 79.95(3)^\circ$ $\gamma = 77.38(3)^\circ$
Zellvolumen	6586(2) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Röntgenographische Dichte	1.141 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.169 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2392	
Kristallgröße	0.34 x 0.22 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.88 to 24.10°	
Indexbereich	-19<=h<=19, -19<=k<=18, -25<=l<=25	
Anzahl gemessener Reflexe	38321	
Unabhängige Reflexe	18906 [R(int) = 0.0886]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 24.10°	90.4 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	18906 / 0 / 1499	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.536	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0970, wR2 = 0.2529	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1592, wR2 = 0.2818	
Restelektronendichte	0.753 and -0.474 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 44 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> $\times 10^3$ )

für **16**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	8986(1)	8647(1)	2872(1)	42(1)
Al(2)	8973(1)	6940(1)	2522(1)	41(1)
Al(3)	7587(1)	7671(1)	1717(1)	45(1)
Al(4)	7489(1)	9377(1)	2154(1)	45(1)
Si(1)	10859(1)	8129(1)	2853(1)	47(1)
Si(2)	10894(1)	6439(1)	2527(1)	45(1)

Si(3)	8237(1)	5420(1)	2771(1)	45(1)
Si(4)	6884(1)	6108(1)	2032(1)	47(1)
Si(5)	7117(1)	8398(1)	478(1)	61(1)
Si(6)	6928(1)	10101(1)	935(1)	66(1)
Si(7)	6768(1)	10603(1)	3232(1)	53(1)
Si(8)	8238(1)	9993(1)	3846(1)	49(1)
O(1)	8725(2)	7740(2)	2994(2)	40(1)
O(2)	8606(2)	7242(3)	1828(2)	43(1)
O(3)	7179(2)	8503(2)	2145(2)	46(1)
O(4)	8531(2)	9170(3)	2255(2)	46(1)
O(5)	10016(2)	8577(3)	2663(2)	50(1)
O(6)	11165(2)	7255(3)	2578(2)	52(1)
O(7)	10004(2)	6575(3)	2367(2)	47(1)
O(8)	8521(2)	6203(2)	2871(2)	46(1)
O(9)	7353(2)	5642(3)	2564(2)	50(1)
O(10)	7007(2)	6983(3)	1936(2)	49(1)
O(11)	7638(2)	7893(3)	947(2)	53(1)
O(12)	7017(3)	9324(3)	543(2)	71(2)
O(13)	7410(2)	9922(3)	1488(2)	59(1)
O(14)	6926(2)	9916(3)	2764(2)	49(1)
O(15)	7280(2)	10324(3)	3782(2)	52(1)
O(16)	8610(2)	9192(3)	3506(2)	50(1)
N(1)	7904(3)	7409(3)	4049(3)	53(2)
N(2)	5777(3)	8428(3)	2843(3)	55(2)
C(97)	6682(4)	7999(4)	3600(4)	57(2)
C(98)	7128(4)	7281(4)	3900(3)	54(2)
C(99)	6075(4)	7800(5)	3255(4)	58(2)
C(100)	5275(4)	8181(5)	2431(4)	75(3)
C(101)	8348(4)	6678(5)	4303(4)	65(2)
C(102)	7768(5)	8060(5)	4471(4)	70(2)
C(103)	5313(4)	9139(4)	3160(4)	68(2)
N(3)	9669(3)	7084(5)	797(3)	76(2)
N(4)	9521(4)	9769(5)	1358(3)	79(2)
C(104)	9836(5)	8423(6)	1005(4)	86(3)
C(105)	9624(5)	7923(5)	564(4)	80(3)
C(106)	9511(5)	9291(6)	870(5)	85(3)
C(107)	10505(5)	6731(6)	890(4)	92(3)
C(108)	9413(5)	6689(7)	350(5)	95(3)
C(109)	10337(5)	9734(6)	1470(4)	94(3)
C(110)	9178(5)	10613(6)	1190(5)	106(4)
C(122)	2231(14)	3314(16)	3270(20)	159(16)

Table 45 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2155.

Al(1)-O(16)	1.716(5)	O(16)-Al(1)-O(5)	111.6(2)
Al(1)-O(5)	1.736(4)	O(16)-Al(1)-O(1)	108.6(2)
Al(1)-O(1)	1.744(4)	O(5)-Al(1)-O(1)	112.9(2)
Al(1)-O(4)	1.826(5)	O(16)-Al(1)-O(4)	107.6(2)
Al(2)-O(7)	1.734(4)	O(5)-Al(1)-O(4)	105.6(2)
Al(2)-O(8)	1.739(5)	O(1)-Al(1)-O(4)	110.4(2)
Al(2)-O(1)	1.742(4)	O(7)-Al(2)-O(8)	108.1(2)
Al(2)-O(2)	1.807(5)	O(7)-Al(2)-O(1)	112.1(2)
Al(3)-O(10)	1.731(4)	O(8)-Al(2)-O(1)	108.8(2)
Al(3)-O(3)	1.743(5)	O(7)-Al(2)-O(2)	109.1(2)
Al(3)-O(11)	1.756(5)	O(8)-Al(2)-O(2)	110.1(2)
Al(3)-O(2)	1.809(4)	O(1)-Al(2)-O(2)	108.5(2)
Al(4)-O(3)	1.734(5)	O(10)-Al(3)-O(3)	108.7(2)
Al(4)-O(14)	1.737(5)	O(10)-Al(3)-O(11)	111.2(2)
Al(4)-O(13)	1.749(5)	O(3)-Al(3)-O(11)	111.0(2)
Al(4)-O(4)	1.808(4)	O(10)-Al(3)-O(2)	107.7(2)
Si(1)-O(5)	1.614(5)	O(3)-Al(3)-O(2)	111.8(2)
O(7)-Si(2)-O(6)	111.7(2)	O(11)-Al(3)-O(2)	106.3(2)
O(7)-Si(2)-C(19)	111.4(3)	O(3)-Al(4)-O(14)	109.1(2)
O(6)-Si(2)-C(19)	106.2(3)	O(3)-Al(4)-O(13)	112.7(3)
O(7)-Si(2)-C(13)	112.6(3)	O(14)-Al(4)-O(13)	110.4(2)
O(6)-Si(2)-C(13)	107.6(3)	O(3)-Al(4)-O(4)	108.9(2)
C(19)-Si(2)-C(13)	107.0(3)	O(14)-Al(4)-O(4)	107.5(2)
O(8)-Si(3)-O(9)	109.3(2)	O(13)-Al(4)-O(4)	108.2(2)
O(12)-Si(5)-O(11)	112.9(3)	O(5)-Si(1)-O(6)	112.4(2)
O(13)-Si(6)-O(12)	112.1(3)	O(5)-Si(1)-C(7)	112.9(3)
O(14)-Si(7)-O(15)	110.2(2)	O(6)-Si(1)-C(7)	103.1(3)
O(16)-Si(8)-O(15)	112.0(2)	O(5)-Si(1)-C(1)	110.1(3)
Al(2)-O(1)-Al(1)	129.0(2)	O(6)-Si(1)-C(1)	108.3(3)
Si(4)-O(10)-Al(3)	152.8(3)	Al(2)-O(2)-Al(3)	128.5(2)
Si(5)-O(11)-Al(3)	141.2(3)	Al(4)-O(3)-Al(3)	131.2(2)

Si(5)-O(12)-Si(6)	152.4(4)	Al(4)-O(4)-Al(1)	128.9(2)
Si(6)-O(13)-Al(4)	144.3(3)	Si(1)-O(5)-Al(1)	140.6(3)
Si(7)-O(14)-Al(4)	152.5(3)	Si(2)-O(6)-Si(1)	143.4(3)
Si(7)-O(15)-Si(8)	136.5(3)	Si(2)-O(7)-Al(2)	152.3(3)
Si(8)-O(16)-Al(1)	152.9(3)	Si(3)-O(8)-Al(2)	145.1(3)
		Si(3)-O(9)-Si(4)	141.8(3)

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

Tabelle 46  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al(1)	27(1)	33(1)	64(1)	0(1)	-2(1)	-5(1)
Al(2)	27(1)	35(1)	59(1)	0(1)	-4(1)	-7(1)
Al(3)	32(1)	39(1)	63(1)	4(1)	-8(1)	-8(1)
Al(4)	29(1)	38(1)	65(1)	6(1)	-4(1)	-5(1)
Si(1)	28(1)	42(1)	69(1)	2(1)	-3(1)	-10(1)
Si(2)	27(1)	39(1)	64(1)	-1(1)	-3(1)	-2(1)
Si(3)	41(1)	35(1)	60(1)	3(1)	-6(1)	-12(1)
Si(4)	35(1)	40(1)	66(1)	-1(1)	-8(1)	-10(1)
Si(5)	38(1)	81(2)	63(1)	14(1)	-10(1)	-13(1)
Si(6)	50(1)	61(2)	71(2)	20(1)	0(1)	11(1)
Si(7)	33(1)	39(1)	82(2)	-4(1)	-2(1)	-3(1)
Si(8)	38(1)	37(1)	71(1)	-5(1)	-2(1)	-9(1)
O(1)	33(2)	28(3)	57(3)	-2(2)	-1(2)	-9(2)
O(2)	27(2)	48(3)	56(3)	5(2)	-14(2)	-6(2)
O(3)	31(2)	38(3)	67(3)	2(2)	-4(2)	-10(2)
O(4)	31(2)	43(3)	60(3)	-1(2)	-4(2)	-5(2)
O(5)	35(2)	45(3)	67(3)	4(2)	-2(2)	-12(2)
O(6)	33(2)	45(3)	74(3)	-2(2)	-2(2)	-10(2)
O(7)	30(2)	46(3)	62(3)	-3(2)	-6(2)	-6(2)
O(8)	43(2)	33(3)	63(3)	1(2)	-9(2)	-12(2)
O(9)	41(2)	44(3)	65(3)	5(2)	-12(2)	-13(2)
O(10)	39(2)	34(3)	75(3)	3(2)	-7(2)	-15(2)
O(11)	44(2)	60(3)	54(3)	13(2)	-13(2)	-14(2)
O(12)	61(3)	59(4)	75(4)	10(3)	0(3)	15(2)
O(13)	44(2)	53(3)	68(3)	17(2)	-2(2)	3(2)
O(14)	35(2)	39(3)	69(3)	-2(2)	2(2)	-6(2)
O(15)	41(2)	39(3)	72(3)	-2(2)	-4(2)	-3(2)
O(16)	41(2)	33(3)	69(3)	-6(2)	-1(2)	-2(2)
N(1)	46(3)	49(4)	62(4)	-5(3)	9(3)	-20(3)
N(2)	36(3)	43(4)	82(5)	0(3)	1(3)	-9(3)
C(97)	50(4)	41(5)	80(6)	-5(4)	1(4)	-16(3)
C(98)	44(4)	38(5)	81(5)	-9(4)	3(4)	-19(3)
C(99)	40(4)	50(5)	81(6)	-4(4)	4(4)	-12(3)
C(100)	47(4)	57(6)	130(8)	-6(5)	-27(5)	-16(4)
C(101)	58(4)	57(6)	79(6)	3(4)	-7(4)	-17(4)
C(102)	72(5)	58(6)	82(6)	-13(5)	8(4)	-29(4)
C(103)	43(4)	54(6)	95(6)	1(4)	14(4)	-4(3)
N(3)	49(4)	99(6)	70(5)	-6(4)	5(3)	-7(3)
N(4)	50(4)	90(6)	87(6)	16(5)	8(4)	-14(4)
C(104)	70(5)	93(8)	80(7)	14(6)	-1(5)	-2(5)
C(105)	63(5)	63(7)	103(8)	14(5)	2(5)	-11(4)
C(106)	67(5)	91(8)	95(7)	10(6)	1(5)	-27(5)
C(107)	62(5)	107(8)	90(7)	5(6)	-2(5)	6(5)
C(108)	75(6)	116(9)	99(8)	-28(7)	-7(5)	-32(6)
C(109)	60(5)	119(9)	106(8)	13(6)	-11(5)	-29(5)
C(110)	84(6)	73(8)	150(10)	17(7)	-21(6)	4(5)

### 2.9.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von **16**

Wie beim Alumopolysiloxan **2** und **9** wurden auch bei der Verbindung **16** alle vier Et<sub>2</sub>O-Moleküle aus der Ausgangsverbindung **1** durch N,N,N',N'-Tetramethylenpropylendiaminmoleküle ausgetauscht. Die Diaminmoleküle als zweizählige Liganden verbinden hier wieder die beiden gegenüberliegenden OH-Gruppen des Alumopolysiloxanes über Wasserstoffbrückenbindungen. Im Vergleich zu 1,3-Propylendiamin ist das N,N,N',N'-Tetramethylenpropylendiamin basischer auf Grund der CH<sub>3</sub>-Gruppen (+I Effekt) am Stickstoff. Es ist zu erwarten, dass die H-Brückenbindungen bei **16** stärker als bei **2** und **9** sind. Die Wasserstoffbrückenbindungen zeigen aber keinen deutlichen Unterschied, was sich mit den Raum beanspruchenden CH<sub>3</sub>-Resten erklären lässt. Hier die O...N-Abstände (N4...O4: 2.73(2) Å, N3...O2: 2.69(2) Å, N1...O1: 2.66(2) Å, N2...O3: 2,67(2) Å). Die CH<sub>3</sub>-Reste sind wahrscheinlich auch der Grund dafür, dass das 1:3-Addukt nicht erhalten werden kann. Das Molekül dieser Verbindung besitzt wieder angenähert eine S<sub>4</sub>-Symmetrie, wobei der Grundaufbau des Gerüsts von **16** dem von **2** und **9** ähnelt. Die gemittelte Al-O-Bindung beträgt 1.777(5) Å, was in etwa der mittleren Al-O-Bindung (1.772(3) Å) im Alumopolysiloxan **2** entspricht und ist dabei 0.023 Å kürzer als die mittlere Bindung im Alumopolysiloxan **1**.

In Tabelle **47** sind die Al-O-Bindungslängen des Al<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>-Zentralrings gezeigt, wobei auf der linken Seite der Tabelle die Abstände für das Diamin „N(1)...N(2)“ dargestellt sind und auf der rechten Seite die Al-O-Bindungslängen der OH-Gruppen, die das Diamin „N(3)...N(4)“ koordinieren. Es ergibt sich eine Differenz von 0,072(4) Å für die Al-O-Abstände auf den beiden Seiten des Zentralrings. Daraus kann man folgen, dass das Diamin-N(1)...N(2) etwas stärker von den OH-Gruppen des Moleküls angezogen wird als das Diamin-N(3)...N(4) auf der „anderen Seite“.

Bindungslänge (Al-O)	[Å]	Bindungslänge (Al-O)	[Å]
Al(1)-O(1)	1,744(4)	O(4) -Al(1)	1,826(5)
Al(2)-O(1)	1,742(4)	O(2) -Al(2)	1,807(5)
Al(3)-O(3)	1,743(5)	O(2) -Al(3)	1,809(4)
Al(4)-O(3)	1,734(5)	O(4) -Al(4)	1,808(4)

Tabelle 47: Vergleich zwischen den Al-O-Bindungslängen „auf den beiden Seiten des Moleküls“.

Hier sind die Winkelwerte der besten Ebenen auf den „beiden Seiten“ des Moleküls fast gleich: 146,9°, 148,2° und 146,7°, 144,8°. Die Winkel sind alle sehr flach und deutlich größer als die beim Py-Addukt (134,3°), was wohl auf die Raumerfüllung der Diamine zurück zu führen ist. Bei dieser Ausrichtung der Siloxyhenkel zum Zentralring wird jede zweite Ph-Gruppe mit dem nächsten Ph-Rest parallel zueinander angeordnet, damit der Platz oberhalb und unterhalb des „A<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Korbes“ für die Diaminmoleküle ausreichend ist.

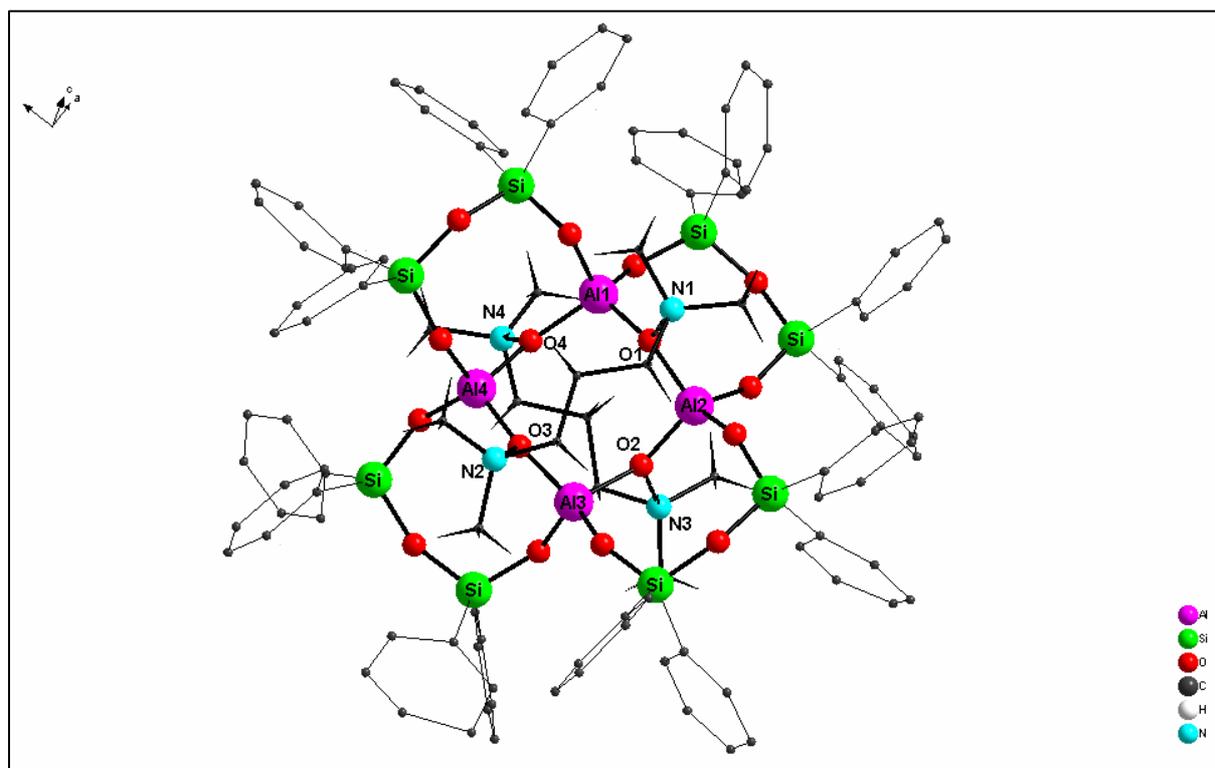


Abb. 49: Molekülstruktur von 16

## 2.10 Synthese von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \times \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ **17**

Um den Einfluss der Größe der Alkylreste des tertiäre Diamins bei der Umsetzung mit **1** zu untersuchen wurde auch das N,N,N',N'-Tetraethylen-1,3-diaminopropan eingesetzt. Es ist dabei interessant zu verfolgen, welche Auswirkung auf die Basenstärke und Raumauffüllung die größeren Reste am N-Atom besitzen. Alumopolysiloxan **1** wird mit zwei Äquivalenten N,N,N',N'-Tetraethylen-1,3-diaminopropan bei Raumtemperatur umgesetzt. Dabei werden die Ethermoleküle ausgetauscht und restliche Menge von Diamin und flüchtige Bestandteile werden unter vermindertem Druck entfernt. Durch Auflösen des Feststoffes **17** erhält man farblose Kristalle in einer Ausbeute von etwa 61,8%. Beim Alumooligosiloxan **17** zeigt sich, dass die Stöchiometrie bei der Herstellung der Verbindung keine Rolle spielt und man immer das 1:1 Produkt erhält, selbst bei einem großen Überschuss von Diamin. Die Diaminmoleküle sind mit den OH-Gruppen des Starteduktes **1** verbrückend koordiniert und man erhält ein ähnliches Produkt wie bei der Verbindung **2**.

Die NMR-Spektren von **17** wurden in einer Mischung von DMSO und Dioxan aufgenommen. Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektrum sind entsprechend die Signale von N,N,N',N'-Tetraethylen-1,3-diaminopropan zu sehen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhält man im aromatischen Bereich die erwarteten Resonanzen für die verschiedenen Phenylringen am Silicium. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt Multipletts für die ortho-, meta- und paraständigen (5,71-6,81ppm) Wasserstoffatome der Phenylgruppen. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum weist zwei Singulets im Verhältnis von 1:1 bei -46,89 ppm und -45,89 auf, was mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturbestimmung gut übereinstimmt. Dass die Molekülsymmetrie in Lösung und im Festkörper übereinstimmen, ist bei den hier untersuchten Diaminaddukten eher selten der Fall.

### 2.10.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \times \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ **17**

#### 2.10.1.a) Die Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \times \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ **17**

Kristalle von **17** wurden durch Auflösen des Feststoffes in Dioxan erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe  $P2_1$  im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der ermittelten Struktur liegt bei  $R1 = 0.04$ .

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von **17** sind in Tabelle **48** zusammengestellt.

Tabelle 48 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **17**.

Identifizierungscode	sh2315	
Summenformel	$\text{C}_{111}\text{H}_{128}\text{Al}_4\text{N}_2\text{O}_{18}\text{Si}_8 \times 5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	
Molmasse	2541.23	
Temperatur	103(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2(1)$	
Gitterkonstanten	$a = 14.5990(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 27.9082(11)$ Å	$\beta = 107.067(2)^\circ$
	$c = 16.8743(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$6572.4(5)$ Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Density (calculated)	1.284 Mg/m <sup>3</sup>	
Röntgenographische Dichte	0.181 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2692	
Kristallgröße	0.3 x 0.25 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.26 to 29.57°	
Indexbereich	$-20 \leq h \leq 20, -38 \leq k \leq 38, -23 \leq l \leq 17$	
Anzahl gemessener Reflexe	84867	
Unabhängige Reflexe	34913 [R(int) = 0.0398]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 29.57°	99.5 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameters	34913 / 1 / 1623	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.022	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0476, wR2 = 0.1102	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0630, wR2 = 0.1197	
Absolute structure parameter	0.02(5)	
Restelektronendichte	0.546 and -0.331 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 49 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für **17**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	1690(1)	2833(1)	-1654(1)	14(1)

Al(2)	-210(1)	3515(1)	-1869(1)	15(1)
Al(3)	644(1)	3920(1)	-68(1)	16(1)
Al(4)	2360(1)	3086(1)	219(1)	14(1)
Si(1)	455(1)	2178(1)	-3141(1)	17(1)
Si(2)	-1412(1)	2724(1)	-3093(1)	16(1)
Si(3)	-867(1)	4574(1)	-2582(1)	19(1)
Si(4)	126(1)	4978(1)	-801(1)	18(1)
Si(5)	1058(1)	3889(1)	1866(1)	18(1)
Si(6)	2199(1)	2919(1)	2076(1)	17(1)
Si(7)	4504(1)	3330(1)	105(1)	16(1)
Si(8)	3899(1)	2844(1)	-1613(1)	16(1)
N(1)	-1417(1)	3102(1)	-232(1)	18(1)
N(2)	1070(1)	1917(1)	-262(1)	17(1)
O(1)	963(1)	3367(1)	-1964(1)	16(1)
O(2)	-154(1)	3585(1)	-828(1)	17(1)
O(3)	1853(1)	3692(1)	44(1)	17(1)
O(4)	1760(1)	2737(1)	-617(1)	16(1)
O(5)	1123(1)	2360(1)	-2263(1)	19(1)
O(6)	-629(1)	2378(1)	-3327(1)	21(1)
O(7)	-942(1)	3032(1)	-2269(1)	19(1)
O(8)	-502(1)	4034(1)	-2443(1)	23(1)
O(9)	-286(1)	4917(1)	-1802(1)	23(1)
O(10)	672(1)	4516(1)	-326(1)	20(1)
O(11)	477(1)	3829(1)	902(1)	21(1)
O(12)	1720(1)	3424(1)	2243(1)	22(1)
O(13)	2168(1)	2872(1)	1120(1)	19(1)
O(14)	3556(1)	3171(1)	328(1)	20(1)
O(15)	4571(1)	3106(1)	-771(1)	19(1)
O(16)	2786(1)	2963(1)	-1792(1)	19(1)
O(17)	1896(1)	4106(1)	-2380(1)	37(1)
O(18)	3073(2)	4840(1)	-2674(2)	77(1)
O(19)	2210(2)	6669(1)	-3295(2)	59(1)
C(98A)	2162(4)	4506(2)	-1769(4)	29(1)
C(99A)	2734(6)	4505(3)	-3191(4)	54(2)
C(97B)	2669(6)	4860(3)	-2116(6)	55(2)
C(98B)	1781(5)	4599(2)	-2292(6)	51(2)
C(99B)	3293(6)	4267(3)	-2813(6)	58(2)
C(100)	2537(4)	4035(1)	-2847(3)	75(2)
C(101)	401(2)	2075(1)	208(1)	19(1)
C(102)	-402(2)	2386(1)	-329(1)	19(1)
C(103)	-810(2)	2698(1)	229(1)	21(1)
C(104)	-2236(2)	2942(1)	-958(1)	21(1)
C(105)	-2976(2)	2637(1)	-724(2)	30(1)
C(106)	-1720(2)	3401(1)	388(2)	22(1)
C(107)	-2278(2)	3845(1)	20(2)	30(1)
C(108)	1930(2)	1669(1)	306(2)	23(1)
C(109)	2735(2)	1610(1)	-87(2)	31(1)
C(110)	582(2)	1636(1)	-1028(2)	22(1)
C(111)	22(2)	1205(1)	-886(2)	32(1)

Tabelle 50 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2315.

Al(1)-O(16)	1.7212(16)	Al(3)-O(2)-Al(2)	128.97(9)
Al(1)-O(5)	1.7291(17)	Al(3)-O(3)-Al(4)	131.85(10)
Al(1)-O(4)	1.7441(16)	Al(4)-O(4)-Al(1)	126.81(9)
Al(1)-O(1)	1.8149(17)	Si(1)-O(5)-Al(1)	148.07(11)
Al(2)-O(8)	1.7264(18)	Si(1)-O(6)-Si(2)	150.64(12)
Al(2)-O(7)	1.7293(17)	Si(2)-O(7)-Al(2)	144.36(10)
Al(2)-O(2)	1.7442(16)	Si(3)-O(8)-Al(2)	153.41(12)
Al(2)-O(1)	1.8144(17)	Si(4)-O(9)-Si(3)	146.94(11)
Al(3)-O(10)	1.7215(17)	Si(4)-O(10)-Al(3)	149.13(12)
Al(3)-O(2)	1.7328(17)	Si(5)-O(11)-Al(3)	139.20(11)
Al(3)-O(11)	1.7430(17)	Si(6)-O(12)-Si(5)	148.60(11)
Al(3)-O(3)	1.8343(17)	Si(6)-O(13)-Al(4)	152.89(11)
Al(4)-O(14)	1.7183(17)	Si(7)-O(14)-Al(4)	159.32(11)
Al(4)-O(4)	1.7256(16)	Si(7)-O(15)-Si(8)	140.67(10)
Al(4)-O(13)	1.7315(16)	Si(8)-O(16)-Al(1)	149.71(11)
Al(4)-O(3)	1.8350(17)	C(106)-N(1)-C(103)	107.73(17)
Si(1)-O(5)	1.5988(17)	C(106)-N(1)-C(104)	113.87(17)
Si(1)-O(6)	1.6200(17)	C(103)-N(1)-C(104)	113.89(18)
Si(1)-C(7)	1.870(2)	C(101)-N(2)-C(110)	113.11(18)
Si(1)-C(1)	1.873(2)	C(101)-N(2)-C(108)	110.62(18)
Si(2)-O(7)	1.6071(17)	C(110)-N(2)-C(108)	113.76(19)
Si(2)-O(6)	1.6318(17)	O(13)-Si(6)-O(12)	110.96(9)
O(7)-Si(2)-O(6)	111.97(9)	O(14)-Si(7)-O(15)	113.07(9)
O(8)-Si(3)-O(9)	111.09(9)	O(16)-Si(8)-O(15)	112.71(9)

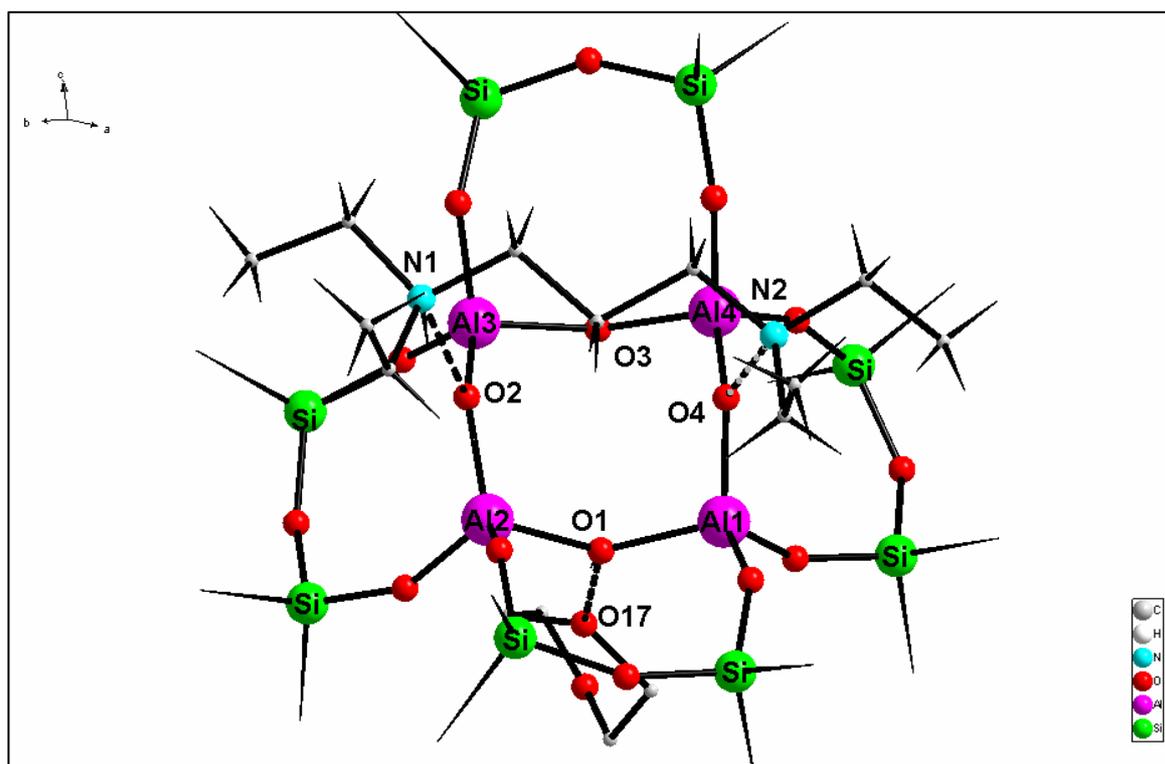
O(10)-Si(4)-O(9) 114.36(9) Al(2)-O(1)-Al(1) 130.45(9)  
 O(11)-Si(5)-O(12) 112.74(9)

Tabelle 51  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2[h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al(1)	15(1)	13(1)	15(1)	0(1)	5(1)	1(1)
Al(2)	17(1)	12(1)	17(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
Al(3)	19(1)	12(1)	17(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
Al(4)	16(1)	13(1)	15(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
Si(1)	17(1)	16(1)	17(1)	-2(1)	4(1)	2(1)
Si(2)	16(1)	14(1)	19(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
Si(3)	24(1)	13(1)	18(1)	2(1)	7(1)	3(1)
Si(4)	22(1)	11(1)	22(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
Si(5)	22(1)	17(1)	18(1)	-2(1)	9(1)	2(1)
Si(6)	20(1)	16(1)	16(1)	0(1)	7(1)	1(1)
Si(7)	15(1)	16(1)	17(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
Si(8)	16(1)	16(1)	17(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
N(1)	18(1)	19(1)	19(1)	-2(1)	8(1)	1(1)
N(2)	20(1)	13(1)	20(1)	3(1)	7(1)	0(1)
O(1)	17(1)	15(1)	19(1)	2(1)	8(1)	0(1)
O(2)	19(1)	15(1)	20(1)	-2(1)	8(1)	0(1)
O(3)	18(1)	13(1)	22(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
O(4)	17(1)	15(1)	17(1)	0(1)	6(1)	0(1)
O(5)	22(1)	19(1)	17(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
O(6)	17(1)	22(1)	24(1)	-5(1)	5(1)	2(1)
O(7)	20(1)	17(1)	20(1)	-2(1)	6(1)	-2(1)
O(8)	27(1)	15(1)	25(1)	2(1)	5(1)	5(1)
O(9)	29(1)	16(1)	24(1)	3(1)	9(1)	1(1)
O(10)	26(1)	13(1)	22(1)	0(1)	6(1)	1(1)
O(11)	24(1)	20(1)	20(1)	0(1)	11(1)	3(1)
O(12)	27(1)	22(1)	19(1)	0(1)	9(1)	5(1)
O(13)	21(1)	17(1)	20(1)	1(1)	7(1)	0(1)
O(14)	17(1)	25(1)	20(1)	-2(1)	7(1)	0(1)
O(15)	18(1)	21(1)	21(1)	-2(1)	8(1)	-2(1)
O(16)	17(1)	20(1)	20(1)	0(1)	8(1)	1(1)
O(17)	36(1)	21(1)	64(1)	5(1)	29(1)	-2(1)
O(18)	76(2)	77(2)	75(2)	14(2)	17(2)	-55(2)
C(101)	21(1)	19(1)	18(1)	1(1)	8(1)	1(1)
C(102)	20(1)	17(1)	20(1)	-1(1)	5(1)	3(1)
C(103)	23(1)	21(1)	21(1)	-1(1)	8(1)	2(1)
C(104)	20(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	6(1)	2(1)
C(105)	25(1)	28(1)	36(2)	-3(1)	8(1)	-5(1)
C(106)	25(1)	22(1)	23(1)	-5(1)	11(1)	1(1)
C(107)	33(1)	23(1)	33(1)	-4(1)	10(1)	5(1)
C(108)	21(1)	22(1)	27(1)	6(1)	8(1)	5(1)
C(109)	24(1)	24(1)	47(2)	10(1)	15(1)	7(1)
C(110)	26(1)	18(1)	23(1)	1(1)	10(1)	2(1)
C(111)	40(2)	18(1)	35(2)	-3(1)	8(1)	-7(1)

### 2.10.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von 17

Wenn man die Startverbindung 1 mit zwei Äquivalenten N,N,N',N'-Tetraethylen-1,3-diaminopropan umsetzt, wird unter vollständiger Substitution der Ethermoleküle die Verbindung 17 erhalten. Wie aus der Kristallstrukturanalyse hervorgeht, bleibt das Alumosiloxangrundgerüst unverändert (wie bei allen Diaminaddukten der Startverbindung) und nur ein Diaminmolekül ist auf einer Seite der  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit verbrückend koordiniert. Grund dafür sind die anspruchsvolleren Ethylreste am Stickstoffatom des Diamins, wie bei der Verbindung mit dem Triethylamin:  $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 2\text{NEt}_3$ , wo immer nur zwei  $\text{NEt}_3$ -Moleküle an das Alumopolysiloxan 1 koordinieren (s. S. 11). Die Verbindung 17 kristallisiert pro Formeleinheit mit fünf Molekülen 1,4-Dioxan aus, was sich aus der Röntgenstrukturuntersuchung ergeben hat (s. Abb. 50).



**Abb. 50:** Molekülstruktur von 17

(die Ph-Reste der Siloxyflügel sind weggelassen)

Aufgrund des +I-Effekts der größeren Alkylreste sollte das Stickstoffatom des N,N,N',N'-Tetraethylen-1,3-diaminopropan basischer wirken im Vergleich zum Stickstoffatom des N,N,N',N'-Tetramethylenpropylendiamins und dabei erwartet man stärkere Wasserstoffbrückenbindungen bei **17** als bei **16**. Die H-Brückenbindungen des Produkts **17** sind aber mit den Wasserstoffbrücken des Alumopolysiloxan **16** zu vergleichen, was sich wahrscheinlich mit der höheren Raumbeanspruchung der C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Reste erklären lässt. Hier sind die mittleren O...N-Abstände des Alumooligosiloxan **16** und **17** (N...O: 2.69(2) Å und N...O: 2.672(3) Å). Nur eine der noch verbleibenden zwei OH-Gruppen, bildet Wasserstoffbrückenbindung mit einem 1,4-Dioxan-Molekül, dessen Abstand für die wasserstoffverbrückten Atome O(17)...O(1): 2,676(4)Å ist. Die NH...O-Wasserstoffbrückenbindungen zeigen im Vergleich zu den O...O-Brücken keine deutliche Differenz. Die Al-O(H)-Bindungsabständen zeigen einen deutlicheren Unterschied innerhalb des Zentralrings und betragen Werte von: um das O(4)-Atom (1,725(2) Å, 1,744 (2) Å), sowie um das O(2)-Atom (1,744(2) Å, 1,732(2) Å ) und um das O(1)-Atom (1,814(2) Å, 1,814(2) Å), sowie um das O(3)-Atom (1,834(2) Å, 1,835(2) Å). Der Unterschied von 0,09 Å der Al-O-Bindungslängen ist aussagekräftiger für die Basizität der Sauerstoffatome der OH-Gruppen des Moleküls und die Fähigkeit der Lewis-Basen Protonen anzuziehen (s. S. 59<sup>89)</sup>).

Durch die Anbindung des N,N,N',N'-Tetraethylen-1,3-diaminopropan werden die (Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Achtringe auf der Seite des Diaminhenkels breiter geöffnet. Dies wirkt sich deutlich auf die Winkel der besten Ebenen aus, die 148,5°, 148,9° auf der Seite des Diamins und 138,3°, 133,4° auf der Dioxanseite betragen. Man kann deutlich den Unterschied von 10° für die Siloxyflügel auf einer Seite des Moleküls sehen, was sich mit dem Einfluss der anspruchsvolleren C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Reste am Stickstoff des Diamins erklären lässt. Durch diese erzwungene Ausrichtung der Siloxyflügel wird der Zugang zu der zweiten OH-Gruppe auf der Dioxan Seite erschwert, wobei ein Ph-Rest (in gelb in Abb. **51** dargestellt) den Raum über dem O(3)-Zentrum abschirmt.

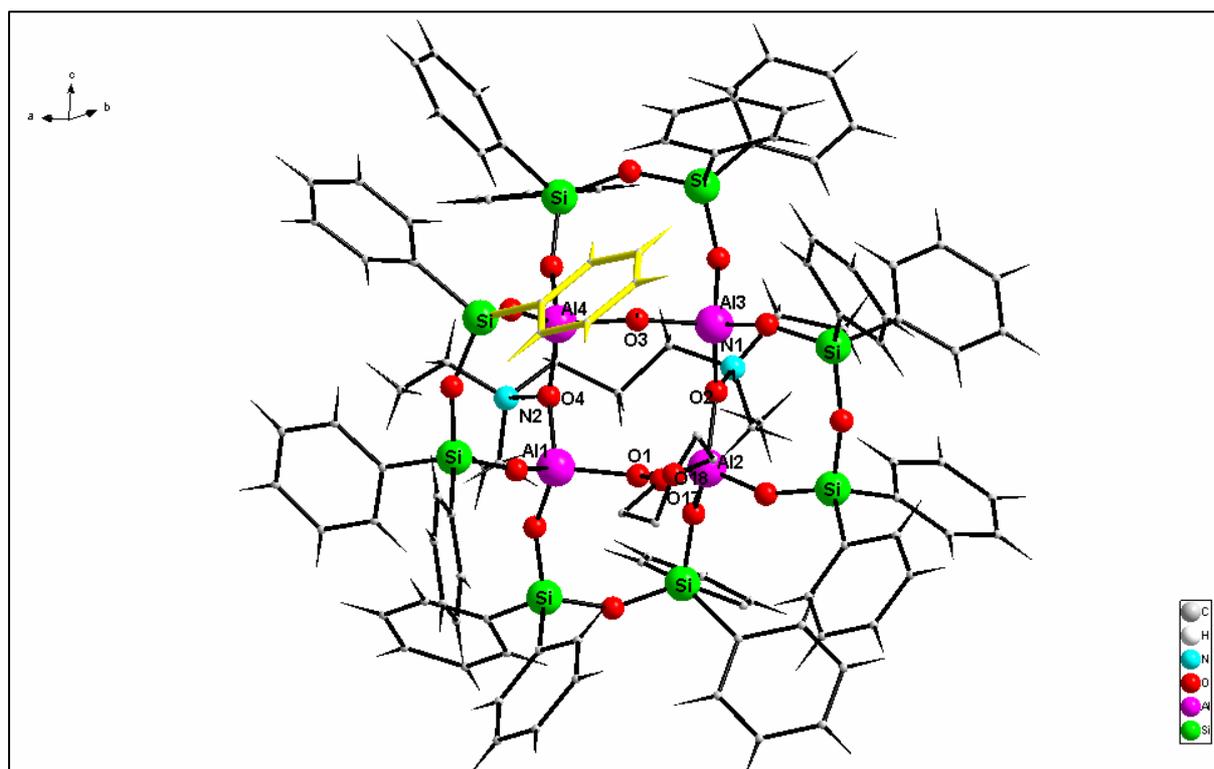
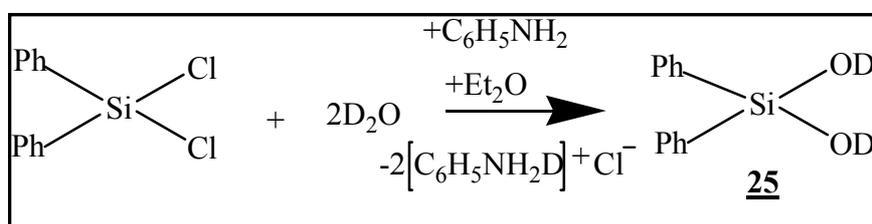


Abb. 51: Molekülstruktur von 17

### 2.11 Synthese von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OD)_4$ (**26**)

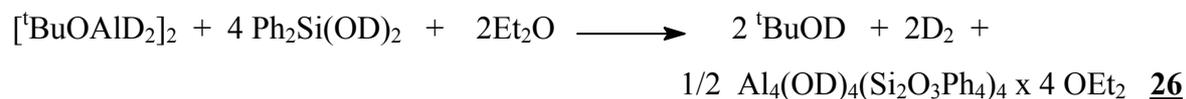
Um den Verbleib der Protonen der OH-Gruppen der Ausgangsverbindung mit Hilfe der IR-Spektroskopie besser verfolgen zu können, wurde die analoge deuterierte Verbindung **26** dargestellt. Da die zu erwartenden O-D bzw. N-D Banden in einem Bereich liegen, der nicht von anderen Banden überlagert wird, sollte hierdurch eine klarere Aussage möglich sein.

Es wurde Diphenyldichlorsilan in einer  $Et_2O/D_2O/C_6H_5NH_2$ -Suspension unter Eiskühlung zugetropft und die Verbindung **25** wurde erhalten (Gl. 12).



Gleichung 12

Setzt man **25** mit  $[^t\text{BuOAlD}_2]_2$  in Diethylether bei den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Herstellung des Alumooligosiloxans **1** um, so bildet sich die deuterierte Verbindung **26** analog zum  $Al_4(OH)_4$ - Achtring **1** (Abb. 52). Die Ausbeute beträgt etwa 50%. Es wurden keine Kristalle von Alumopolysiloxan **26** röntgenographisch untersucht. Die Verbindung wurde durch NMR- und IR-Spektroskopie nachgewiesen.



Gleichung 13

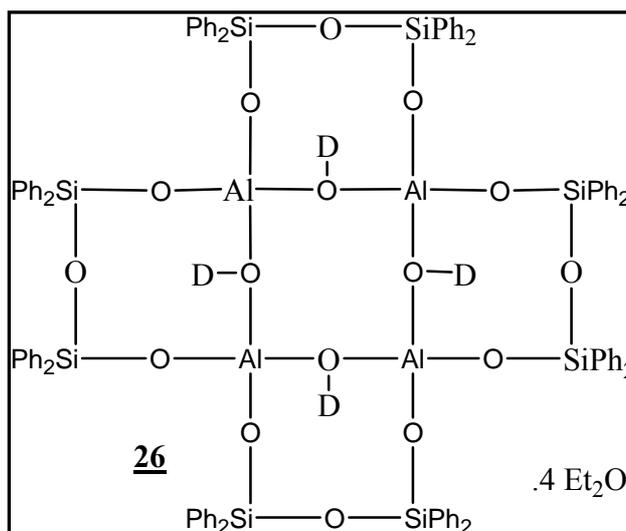


Abb. 52: Die erwartete Molekülstruktur von **26**

Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurde der Feststoff **26** in 1,4-Dioxan gelöst. Man erhält im aromatischen Bereich für die orthoständigen Wasserstoffatome der Phenylgruppen ein Multiplett bei 7.51-7.62 ppm (32H) und für die meta- und paraständigen Wasserstoffatome ein Multiplett von 6.96-7.22 ppm (48H). Außer den Phenylresonanzen weist das Spektrum ein Triplet bei 0.98-1.03 ppm (24H) auf, das der CH<sub>3</sub>-Gruppe des Ethers zugeordnet wird und das Quartett bei etwa 3 ppm (16H) für die Protonen der CH<sub>2</sub>- Reste am das Et<sub>2</sub>O-Molekül wurde aufgrund der Verwendung von Dioxan als Lösemittel überlagert. Das <sup>29</sup>Si-Spektrum zeigt genau wie beim Alumopolysiloxans **1** ein Singulett bei -44.11 ppm. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erhält man erwartungsgemäß acht Singulets im aromatischen Bereich für die verschiedenen Phenylringe. Dies kann durch die äquatoriale und axiale Stellung der Ringe begründet werden. Man beobachtet vier Singulets für jeden einzelnen Phenylring (ortho- und meta-C sowie para- und Si-C), sowie zwei Singulets für die Methyl- und Methylengruppen des Ethylethers.

Das IR-Spektrum des Feststoffs **26** wurde in diffuser Reflexion auf KBr vermessen und zeigt bei  $3069\text{ cm}^{-1}$  bis  $2976\text{ cm}^{-1}$  Banden, die aromatischen und aliphatischen CH-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Die breite Bande bei  $3615\text{ cm}^{-1}$  des Oligoalumosiloxans **26** (s. Abb. **54**) kann dem Rest der undeuterten OH-Gruppen, die man noch bei der Herstellung von **25** durch IR-Spektroskopie nachgewiesen hat (s. Abb. **53**), zugeordnet werden. Abbildung **53** zeigt zwei sehr breite Banden bei  $3225\text{ cm}^{-1}$  und bei  $2335\text{ cm}^{-1}$ , die OH- und OD-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Die neu entstandenen O-D-Banden sind erwartungsgemäß zu kleineren Wellenzahlen verschoben <sup>90)</sup> und es ist anhand die durchgeführte IR-Spektroskopie deutlich zu sehen, dass die OD-Valenzschwingungen bei  $2335\text{ cm}^{-1}$  auftreten (s. Abb. **53**) (theoretisch berechnet  $\nu(\text{D})/\nu(\text{H})\approx 0,707\Rightarrow$  gefunden aus dem IR-Spektrum  $\nu(3225\text{ cm}^{-1})/\nu(2335\text{ cm}^{-1})\approx 0,724$ ).

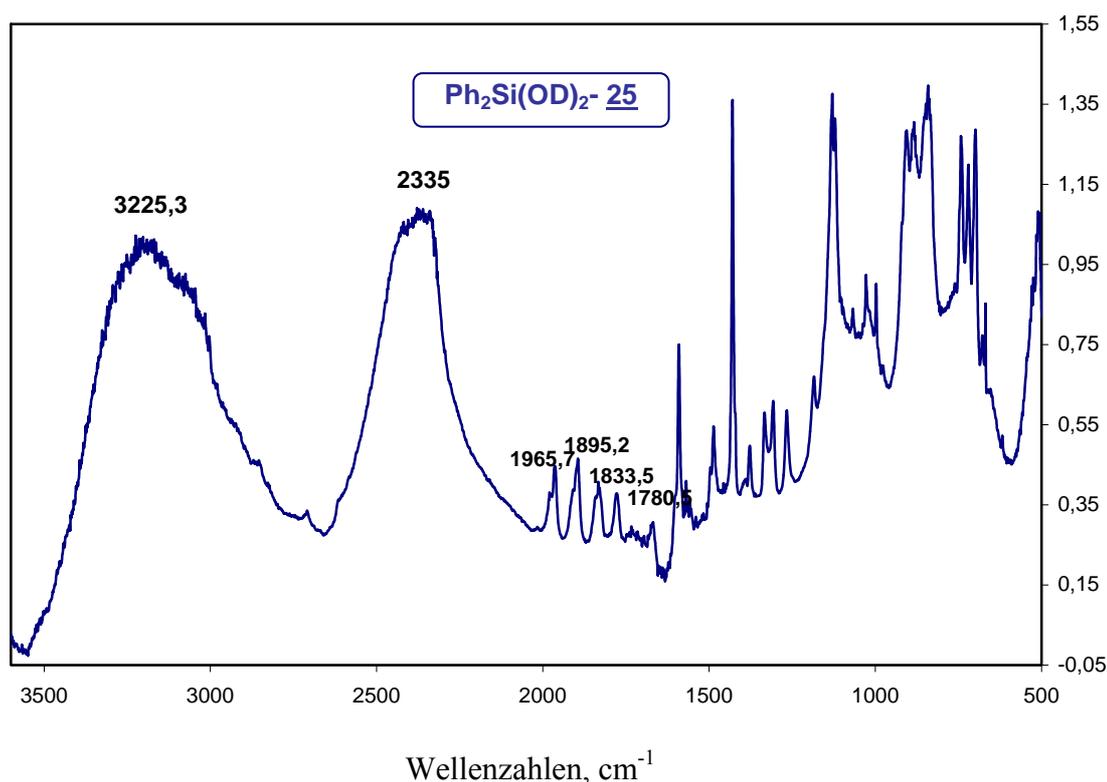


Abb. 53: IR-Spektrum von **25**

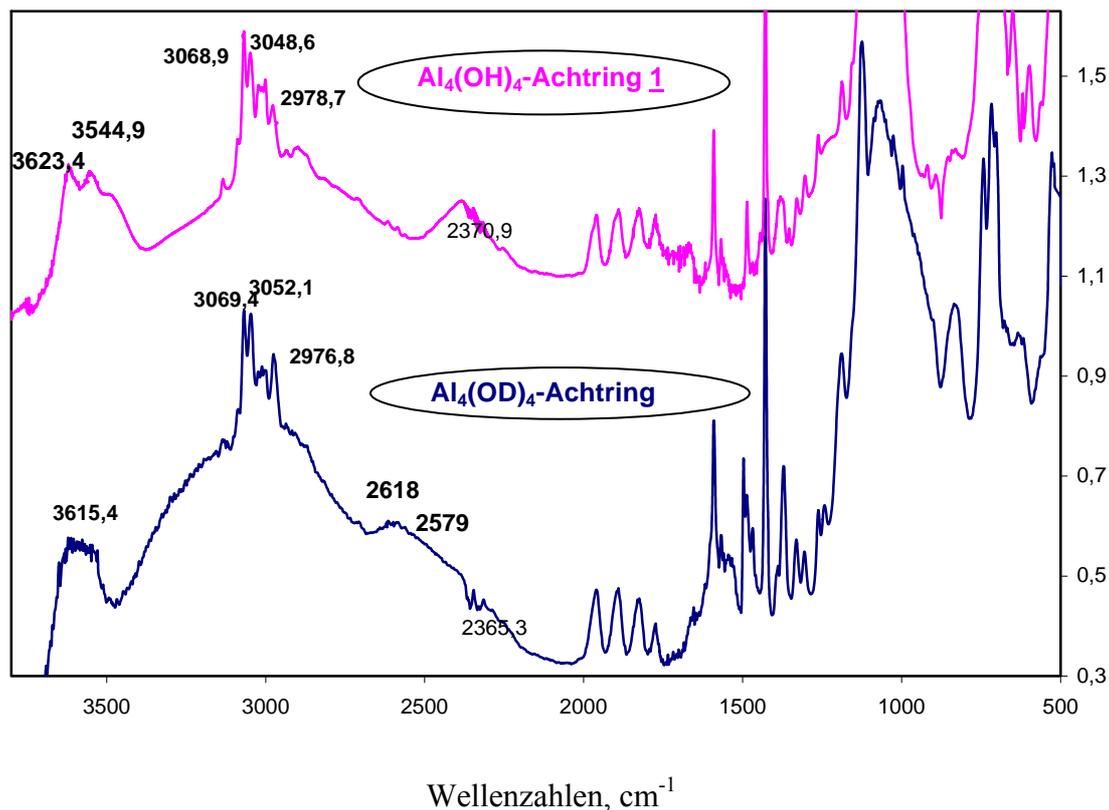


Abb. 54: IR-Spektren von 1 und 26

Ein Vergleich der IR-Daten für die H-O-Al-Gruppe der Verbindung 1 mit der deuterierten Verbindung 26 zeigt die erwartete Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen<sup>90)</sup>. Die Verschiebung der Wellenzahlen kann man durch folgende Formel berechnen:

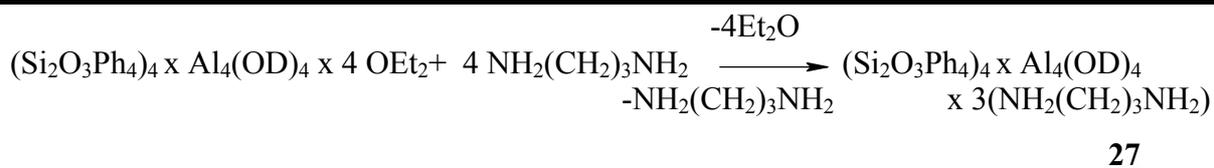
$$\frac{\nu(D)}{\nu(H)} \approx \sqrt{\frac{mH}{mD}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707$$

Das Verhältnis der Wellenzahlen entspricht ungefähr der Quadratwurzel des reziproken Massenquotienten.

Die neu entstandenen O-D-Banden sind zu kleineren Wellenzahlen verschoben und man kann aus dem Spektrum ableiten, dass die OD-Valenzschwingungen bei 2618 cm<sup>-1</sup> und 2579 cm<sup>-1</sup> auftreten (s. Abb. 54) (theoretisch berechnet  $\nu(D)/\nu(H) \approx 0,707 \Rightarrow$  gefunden aus dem IR-Spektrum  $\nu(2618 \text{ cm}^{-1}) / \nu(3623 \text{ cm}^{-1}) \approx 0,722$  und  $\nu(2579 \text{ cm}^{-1}) / \nu(3544 \text{ cm}^{-1}) \approx 0,727$ ).

## 2.12 Synthese von $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OD}]_4 \times 3\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ 27

Die Umsetzung von Alumopolysiloxan 26 (Gl. 14) mit vier Äquivalenten Propylendiamin wird bei Raumtemperatur und in Toluol durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen sind gleich mit der Herstellung des Alumooligosiloxans 6.



### Gleichung 14

Nach circa 5 Stunden wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt wobei sich ein farbloser Feststoff von 27 bildet. Der Feststoff lässt sich in THF und Toluol auflösen. Man bekommt, wie bei der Herstellung des Alumopolysiloxans 6, eine sehr gute Ausbeute an 27, von 95,9 %. Die Verbindung 27 wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie untersucht. Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurde das Produkt in Toluol aufgelöst. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man wieder ein Multiplett von 6,98-7,25 ppm (48 H) für die meta- und paraständigen Wasserstoffatome an den Phenylringen und ein Multiplett von 7,97-7,99 ppm (32 H) für die orthoständigen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bekommt man erwartungsgemäß noch zwei Multipletts für die Methylengruppen des Diamins. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum entspricht natürlich dem der Verbindung 3, 8 Signale im aromatischen Bereich und zwei Singulets im Verhältnis von 1:2 für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen des 1,3-Propylendiamines. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum weist ebenfalls ein Singulett bei -47,0 ppm auf. Die Substanz 27 wurde auf Kaliumbromid in diffuser Reflexion mit Hilfe eines IR-Spektrometers vermessen. Die Verbindung zeigt eine sehr breite Bande bei  $2133 \text{ cm}^{-1}$ , was der N-D-Valenzschwingung der Ammoniumionen oder eine  $\text{H}_2\text{N}\dots\text{D}\dots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung zugeordnet werden könnte. Die NH-Bande der Ammoniumionen der Verbindung 3 müsste bei etwa  $3000 \text{ cm}^{-1}$  <sup>91; 92</sup> auftreten. Aus dem IR-Spektrum konnte man eine neue sehr breite Bande für 27 bei  $2133 \text{ cm}^{-1}$ :  $\nu(2133 \text{ cm}^{-1})/\nu(3000 \text{ cm}^{-1}) \approx 0,711$ , beobachten (s. Abb. 55). Die zwei OD-Banden von Edukt 26 sind beim Alumopolysiloxan 27 nicht mehr zu beobachten. Die NH-Valenzschwingungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppen treten bei  $3389 \text{ cm}^{-1}$  und  $3273 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die CH-Valenzschwingungen im Bereich von  $3065\text{-}2874 \text{ cm}^{-1}$  sind mit den CH-Valenzschwingungen der Ausgangsverbindung vergleichbar. Die Ergebnisse aus der IR-Spektroskopie der deuterierten Verbindung deuten

eher auf eine Zuordnung des Protons zum Stickstoff des 1,3-Propylendiamins hin, was aus der IR-Spektroskopie des Alumopolysiloxans **3** und aller untersuchten Diaminverbindungen nicht eindeutig entschieden werden kann.

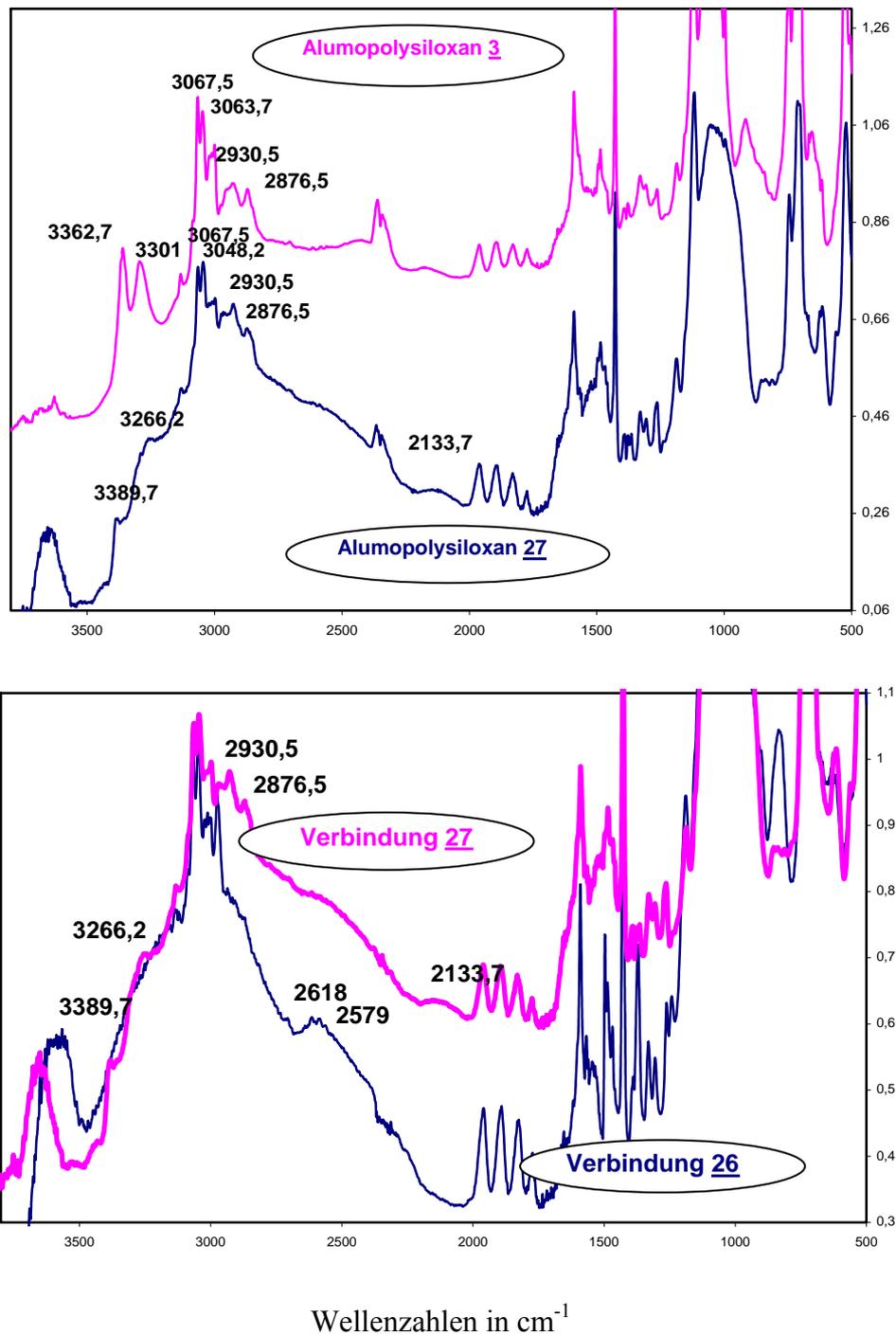


Abb. 55: IR-Spektren von **26**, **27** und **3**

### 3. Reaktionen von $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 4\text{Et}_2\text{O}$ - Alumopolysiloxan **1** mit Metallorganylen.

Im ersten Teil dieser Doktorarbeit wurden die  $\text{Et}_2\text{O}$ -Moleküle des Alumopolysiloxans **1** durch verschiedene Alkyldiamine ausgetauscht. Es wurden neue und interessante Basenaddukte von **1** hergestellt und untersucht.

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit der Startverbindung **1**, der Austausch der Wasserstoffatome durch Metallkationen im zentralen Achtring, wird im zweiten Kapitel dieser Arbeit diskutiert. Es wurden bivalente- Bis(cyclopentadienyl)-zinn(II), Dimethylzink, Bis(cyclopentadienyl)-germanium(II) und monovalente- Cyclopentadienyl-Natrium Metallorganyle umgesetzt, damit man die entsprechenden Metallverbindungen erhalten kann.



### 3.1.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von **18**

#### 3.1.1.a) Die Strukturbestimmung von **18**

Beim Abfiltrieren des entstandenen Niederschlags, aus der Mutterlösung erhält man farblose Kristalle von **18**. Ein geeigneter Kristall wurde in ein Markröhrchen abgefüllt und röntgenographisch untersucht. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Es ergab sich ein Zuverlässigkeitsfaktor von  $R_1 = 0.08$ .

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind in Tabelle **52** zusammengefasst.

Tabelle 52 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **18**.

Identifizierungscode	sh2159	
Summenformel	$C_{52} H_{51} Al_2 O_{10} Si_4 Zn \times 2 C_6H_5CH_3$	
Molmasse	1251.89	
Temperatur	103(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 13.909(3) Å	a = 64.33(3)°.
	b = 15.666(3) Å	b = 73.92(3)°.
	c = 17.529(4) Å	g = 80.74(3)°.
Zellvolumen	3304.2(12) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Röntgenographische Dichte	1.258 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.526 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1310	
Kristallgröße	0.8 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	2.64 to 31.89°.	
Indexbereich	-19<=h<=20, -23<=k<=23, -25<=l<=26	
Anzahl gemessener Reflexe	88906	
Unabhängige Reflexe	21994 [R(int) = 0.0286]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 31.89°	96.7 %	
Absorptionskorrektur	None	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/ Restraints / Parameter	21994 / 0 / 672	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	2.599	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0872, wR2 = 0.2708	
R-Werte (all Daten)	R1 = 0.1061, wR2 = 0.2952	
Restelektronendichte	4.840 and -1.068 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 53 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für **18**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Zn	942(1)	5938(1)	9518(1)	22(1)
Si(1)	772(1)	3736(1)	7388(1)	20(1)
Si(2)	2292(1)	2550(1)	8538(1)	21(1)
Al(1)	96(1)	5150(1)	8425(1)	19(1)
Al(2)	1459(1)	3808(1)	9689(1)	21(1)
Si(3)	-2713(1)	6814(1)	8891(1)	26(1)
Si(4)	-689(1)	7390(1)	7468(1)	25(1)
O(1)	957(1)	4959(1)	9093(1)	21(1)
O(2)	1037(1)	5337(1)	10749(1)	23(1)
O(3)	295(2)	3258(1)	10412(1)	24(1)
O(4)	481(2)	4520(1)	7791(1)	25(1)
O(5)	1536(2)	2865(1)	7879(1)	25(1)

O(6)	2081(2)	3199(1)	9077(1)	27(1)
O(8)	2242(2)	3893(1)	10283(1)	25(1)
O(9)	-127(2)	6360(1)	7852(1)	27(1)
O(10)	-1848(2)	7411(2)	8044(1)	36(1)
O(11)	2149(2)	6725(2)	8780(2)	54(1)
C(49A)	2672(6)	6614(6)	7953(5)	67(1)
C(49B)	3150(16)	6268(16)	8383(13)	67(1)
C(50A)	3499(6)	5861(5)	8097(5)	67(1)
C(50B)	3012(16)	6392(15)	7580(14)	67(1)
C(51A)	2657(6)	7336(5)	8875(5)	50(1)
C(51B)	2242(10)	7567(9)	9063(8)	50(1)
C(52A)	2069(8)	7508(7)	9626(7)	68(2)
C(52B)	3034(10)	7372(9)	9553(8)	68(2)
C(53)	6763(7)	8922(7)	3211(6)	119(3)
C(54)	6781(9)	8570(9)	4105(7)	137(3)
C(55)	6441(7)	9139(7)	4504(6)	111(3)
C(56)	6009(7)	9981(6)	4104(6)	108(2)
C(57)	5855(10)	10352(10)	3230(9)	155(4)
C(58)	6361(8)	9790(8)	2771(7)	128(3)
C(59)	6431(14)	8676(13)	5501(11)	218(7)
C(60)	7513(10)	2914(9)	4649(8)	147(4)
C(61)	8050(7)	2261(7)	5018(6)	113(3)
C(62)	8007(11)	1262(11)	5531(10)	167(5)
C(63)	7212(16)	801(13)	5760(12)	211(7)
C(64)	6429(15)	1549(15)	5344(13)	203(6)
C(65)	6319(16)	2324(16)	4911(13)	211(7)
C(66A)	6899(17)	3557(16)	4214(14)	129(6)
C(66B)	5640(20)	2940(20)	4695(17)	151(8)

Tabelle 54 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für 18.

Zn-O(3)#1	1.969(2)	Al(2)-O(1)-Al(1)	122.64(11)
Zn-O(1)	1.9693(18)	Al(2)-O(1)-Zn	116.58(10)
Zn-O(2)	1.9799(19)	Al(1)-O(1)-Zn	116.90(9)
Zn-O(11)	2.024(3)	Al(1)#1-O(2)-Zn	117.41(10)
Si(1)-O(4)	1.6150(19)	Al(2)-O(3)-Zn#1	119.19(10)
Si(1)-O(5)	1.659(2)	Si(1)-O(4)-Al(1)	167.81(13)
Si(1)-C(1)	1.884(3)	Si(2)-O(5)-Si(1)	143.58(13)
Si(1)-C(7)	1.903(3)	Si(2)-O(6)-Al(2)	160.96(15)
Si(2)-O(6)	1.610(2)	Si(3)#1-O(8)-Al(2)	137.31(13)
Si(2)-O(5)	1.643(2)	Si(4)-O(9)-Al(1)	162.15(15)
Si(2)-C(19)	1.887(3)	Si(3)-O(10)-Si(4)	146.32(14)
Si(2)-C(13)	1.892(3)	C(2)-C(1)-C(6)	117.5(2)
Al(1)-O(4)	1.7163(19)	C(2)-C(1)-Si(1)	121.99(19)
Al(1)-O(9)	1.740(2)	C(51A)-O(11)-C(49A)	108.9(5)
Al(1)-O(1)	1.803(2)	C(51A)-O(11)-C(49B)	92.6(9)
Al(1)-O(2)#1	1.825(2)	C(49A)-O(11)-C(49B)	39.8(8)
Al(2)-O(6)	1.707(2)	C(51A)-O(11)-C(51B)	25.5(4)
Al(2)-O(8)	1.756(2)	C(49A)-O(11)-C(51B)	128.4(6)
Al(2)-O(1)	1.7881(19)	C(49B)-O(11)-C(51B)	118.1(10)
Al(2)-O(3)	1.827(2)	C(51A)-O(11)-Zn	134.2(4)
Si(3)-O(8)#1	1.630(2)	C(49A)-O(11)-Zn	116.7(4)
Si(3)-O(10)	1.642(3)	C(49B)-O(11)-Zn	120.9(8)
Si(3)-C(25)	1.877(3)	C(51B)-O(11)-Zn	113.1(5)
Si(3)-C(31)	1.884(4)	C(50A)-C(49A)-O(11)	111.3(6)
Si(4)-O(9)	1.618(2)	C(50B)-C(49B)-O(11)	103.4(16)
Si(4)-O(10)	1.651(2)	O(11)-C(51A)-C(52A)	107.2(7)
Si(4)-C(43)	1.871(3)	C(52B)-C(51B)-O(11)	114.3(10)
Si(4)-C(37)	1.885(3)	C(65)-C(66B)-C(66A)	72.2(17)
O(2)-Al(1)#1	1.825(2)	O(3)#1-Zn-O(1)	117.00(8)
O(3)-Zn#1	1.969(2)	O(3)#1-Zn-O(2)	101.23(8)
O(8)-Si(3)#1	1.631(2)	O(1)-Zn-O(2)	110.10(8)
C(1)-C(2)	1.410(4)	O(3)#1-Zn-O(11)	111.54(10)
C(1)-C(6)	1.417(4)	O(1)-Zn-O(11)	107.45(11)
C(2)-C(3)	1.412(4)	O(2)-Zn-O(11)	109.28(12)
C(3)-C(4)	1.391(5)		
O(4)-Al(1)-O(9)	114.61(10)	O(6)-Al(2)-O(8)	109.83(10)
O(4)-Al(1)-O(1)	111.51(9)	O(6)-Al(2)-O(1)	115.12(9)
O(9)-Al(1)-O(1)	110.06(10)	O(8)-Al(2)-O(1)	109.88(10)
O(4)-Al(1)-O(2)#1	109.89(10)	O(6)-Al(2)-O(3)	111.65(11)
O(9)-Al(1)-O(2)#1	108.69(10)	O(8)-Al(2)-O(3)	110.88(10)
O(1)-Al(1)-O(2)#1	101.21(9)	O(1)-Al(2)-O(3)	99.08(10)

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

Tabelle 55  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Zn	28(1)	19(1)	19(1)	-8(1)	-3(1)	-3(1)
Si(1)	26(1)	18(1)	15(1)	-7(1)	-5(1)	1(1)
Si(2)	26(1)	19(1)	16(1)	-7(1)	-5(1)	3(1)
Al(1)	27(1)	15(1)	15(1)	-6(1)	-6(1)	2(1)
Al(2)	27(1)	18(1)	18(1)	-8(1)	-8(1)	2(1)
Si(3)	29(1)	28(1)	24(1)	-14(1)	-12(1)	8(1)
Si(4)	39(1)	17(1)	17(1)	-5(1)	-9(1)	4(1)
O(1)	28(1)	19(1)	17(1)	-6(1)	-7(1)	1(1)
O(2)	24(1)	25(1)	20(1)	-8(1)	-6(1)	0(1)
O(3)	29(1)	19(1)	21(1)	-5(1)	-5(1)	0(1)
O(4)	34(1)	24(1)	22(1)	-13(1)	-10(1)	5(1)
O(5)	34(1)	21(1)	21(1)	-10(1)	-9(1)	6(1)
O(6)	33(1)	27(1)	25(1)	-15(1)	-9(1)	6(1)
O(8)	29(1)	25(1)	24(1)	-11(1)	-12(1)	3(1)
O(9)	40(1)	16(1)	21(1)	-5(1)	-9(1)	2(1)
O(10)	41(1)	31(1)	25(1)	-7(1)	-7(1)	10(1)
O(11)	41(1)	44(1)	59(2)	-14(1)	9(1)	-17(1)

### 3.1.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von **18**

Das Grundgerüst von **18** besteht aus zwei  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Zn}$  Sechsringen, die annähernd parallel vorliegen und in einer typischen Wanne Konformation angeordnet sind. An den „Zipfeln“ der Wanne sind die beiden Sechsringe durch eine Zn-O-Bindung verknüpft. Daraus entsteht der zentrale  $\text{AlZnO}$ -Polycyclus. Das Molekül besetzt das kristallographische Inversionszentrum und besitzt  $C_1$ -Symmetrie. Die  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder sind verzerrt von ihren Resten umgeben. Die Sauerstoffatome, die von zwei Aluminium- und einem Zinkatom umgeben sind, haben eine annähernd planare Geometrie (gemittelte Winkelsumme =  $356,1^\circ$ ) und können als  $\text{sp}^2$ -hybridisiert betrachtet werden. Die mittleren Abstände ausgehend vom Aluminiumatom zu den  $\mu_3$ -Sauerstoffatomen betragen etwa  $1,78 \text{ \AA}$  und sind fast gleich lang, weshalb nicht zwischen einer koordinativen und einer kovalenten Bindung unterschieden werden kann. Die beiden Zinkatome erhalten durch die Koordination eines Ethermoleküls eine tetraedrische Umgebung. Der mittlere Wert der Zn-O-Bindungslängen ist  $1,96(7) \text{ \AA}$ . Die Aluminiumzentren sind mit Siloxybrücken überspannt. Die  $\text{Si}_2\text{O}_3$ -Einheit verbindet zwei Aluminiumatome aus den  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Zn}$ -Sechsringen und jedes Aluminiumatom wird durch einen Siloxyrest mit den Aluminiumatomen des anderen Sechsrings verknüpft. An jedem Si-Atom sind zwei Phenylreste koordiniert, die sich im Raum äquatorial und axial einordnen.

In der Polyederdarstellung besteht das Grundgerüst der Struktur aus vier  $\text{AlO}_4$ - und zwei  $\text{ZnO}_4$ -Tetraedern, wobei jeweils zwei  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder über eine Ecke verknüpft sind. Die zwei  $\text{ZnO}_4$ -Tetraeder verbinden alle vier  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder über drei Ecken oberhalb und unterhalb der Ebene der Al-Atome (s. Abb. 57).

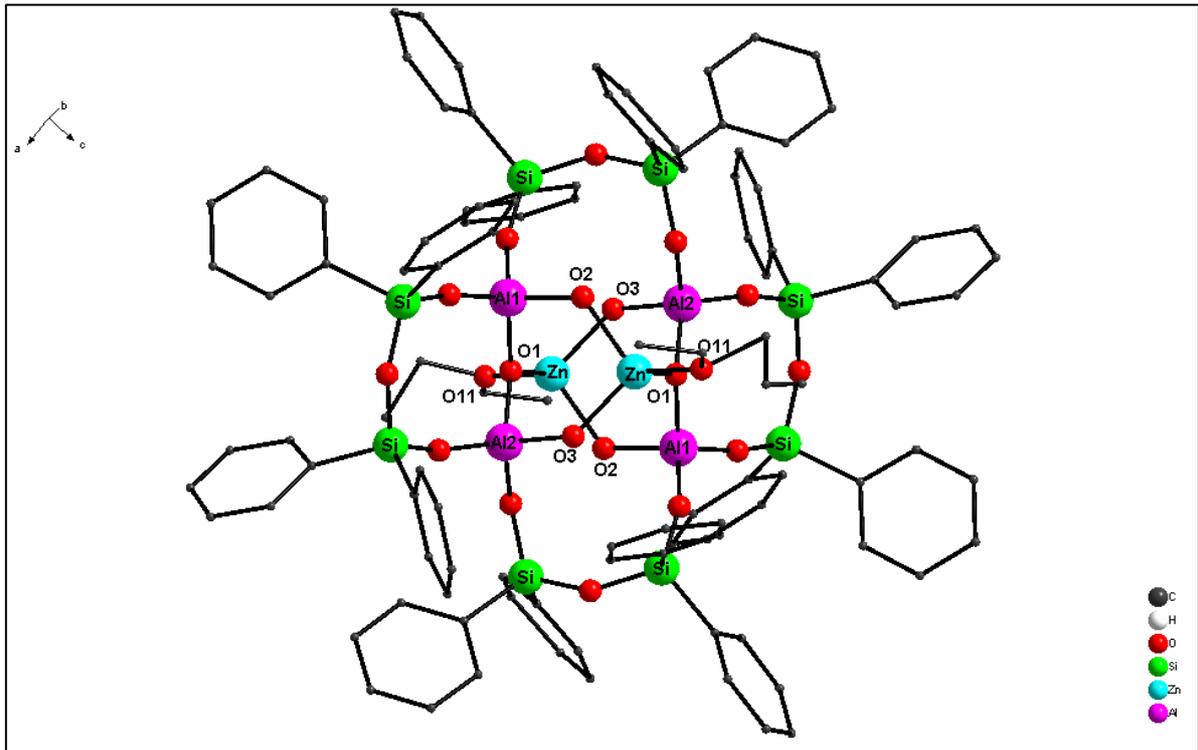


Abb. 56: Molekülstruktur von 18

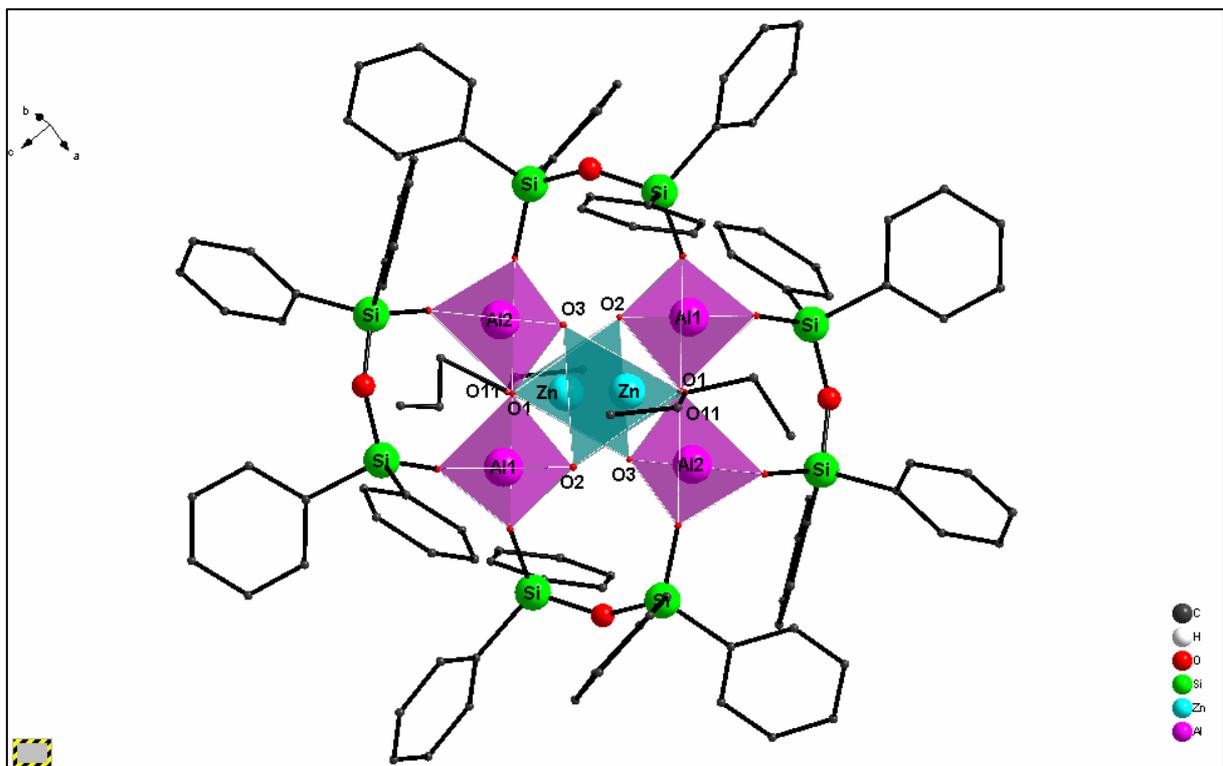
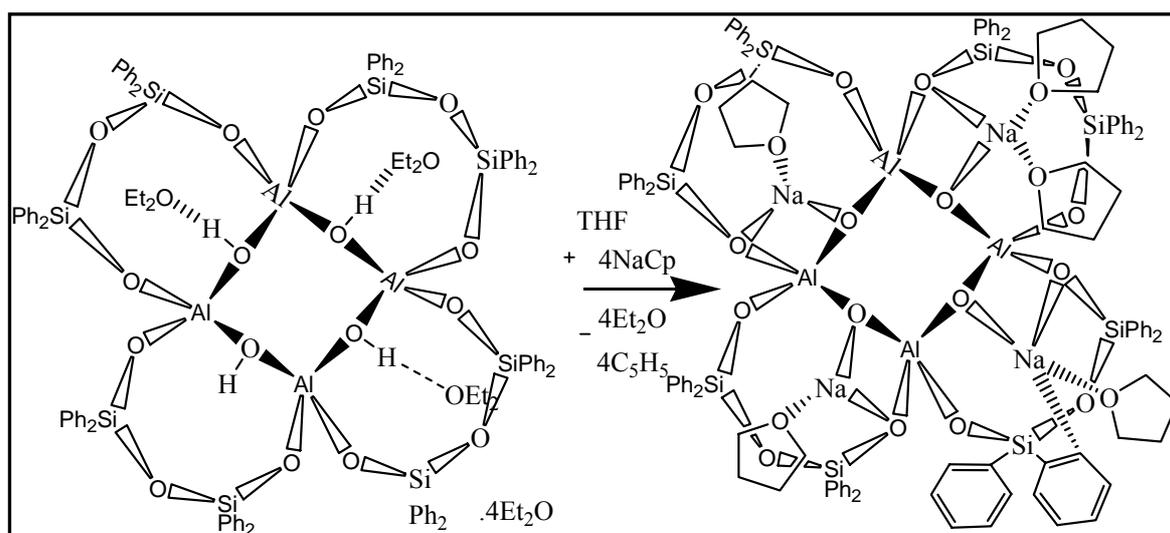


Abb. 57: Molekülstruktur von 18  
(Polyederdarstellung)

### 3.2 Synthese von **19** - $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4O_4Na_4 \cdot x \cdot 2C_4H_8O$ .

Zum Alumopolysiloxan **1** wurden vier Äquivalenten Cyclopentadienyl-Natrium <sup>94)</sup> langsam zugegeben, wobei sich die dunkelviolette Lösung des Cyclopentadienyl-Natrium entfärbt. Nach zirka 7 Stunden bekommt man einen farblosen Niederschlag, der in THF umkristallisiert wird. Durch diese Umsetzung wurden alle vier Wasserstoffatome der Hydroxygruppen durch Natriumatome ersetzt. Es wird sowohl Diethylether als auch Cyclopentadien abgespalten (Gl. **16**). Man erhält die Verbindung **19** in einer Ausbeute von 66,82 %.



Gleichung 16

Kristalle von **19** wurden in THF aufgelöst und mittels NMR- und IR-Spektroskopie untersucht. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erhält man ein Multiplett von 6,42-6,51 ppm (48 H) für die meta- und paraständigen Wasserstoffatome an den Phenylringen und ein Multiplett bei 6,86-6,91 ppm (32 H) für die orthoständigen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bekommt man erwartungsgemäß noch zwei Singulets für die Methylengruppen des THFs. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liefert das Alumooligosiloxan **19** 4 Signale für (ortho- und meta-C sowie para- und Si-C) auf und zwei Singulets im Verhältnis von 1:1 für die CH<sub>2</sub>-Gruppen des Tetrahydrofuranen.

Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum weist ein Singulett bei -39,18 ppm auf, was auf eine symmetrische Ligandenverteilung in Lösung hindeutet.

Stattdessen weist das durchgeführte <sup>29</sup>Si-CP/MAS-Spektrum vier breite Signale bei -45,35 ppm, -47,56 ppm, -48,54 ppm und -49,16 ppm auf. Dies könnte als ein Nachweis für die acht (aufgrund der relativ hohen Basisbreite der Resonanzen in diesem Bereich konnten nicht alle

acht Singulettts der Si-Atome beobachtet werden) unterschiedlich koordinierten Siliciumatome in kristalliner Phase des Moleküls angesehen werden.

Das in diffuser Reflexion aufgenommene IR-Spektrum des mit KBr verriebenen Feststoffes **19** zeigt Banden bei  $3137\text{ cm}^{-1}$ ,  $3069\text{ cm}^{-1}$ ,  $3050\text{ cm}^{-1}$  und  $3050\text{ cm}^{-1}$  was CH-Valenzschwingungen entspricht. Die beiden Banden bei  $3560\text{ cm}^{-1}$  und bei  $3619\text{ cm}^{-1}$  der Ausgangsverbindung **1** sind nicht mehr zu beobachten.

### 3.2.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von **19**

#### 3.2.1.a) Die Strukturbestimmung von **19**

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer THF-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die centrosymmetrische Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von  $R1 = 0.06$ .

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von **19**:

Tabelle 56 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **19**.

Identifizierungscode	sh2374	
Summenformel	$C_{116} H_{120} Al_4 Na_4 O_{21} Si_8$	
Molmasse	2274.72	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 14.532(7) Å	a = 90.53(10)°
	b = 16.791(8) Å	b = 93.05(10)°
	c = 24.78(3) Å	g = 102.78(6)°
Zellvolumen	5886(7) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Dichte (berechnet)	1.284 Mg/m <sup>3</sup>	
Röntgenographische Dichte	0.202 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2384	
Kristallgröße	0.52 x 0.33 x 0.25 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.85 to 23.90°	
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 17, -27 ≤ l ≤ 27	
Anzahl gemessener Reflexe	34571	
Unabhängige Reflexe	16839 [R(int) = 0.0602]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 29.57°	92.2 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameters	16839 / 0 / 1359	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.228	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0672, wR2 = 0.1635	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1046, wR2 = 0.1757	
Restelektronendichte	0.659 and -0.592 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 57 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für **19**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	3907(1)	2015(1)	2727(1)	29(1)
Al(2)	3483(1)	3550(1)	2080(1)	26(1)
Al(3)	1245(1)	2866(1)	2252(1)	34(1)
Al(4)	1726(1)	1419(1)	2973(1)	32(1)
Na(1)	4647(1)	3572(1)	3376(1)	46(1)
Na(2)	2381(1)	3215(1)	993(1)	56(1)
Si(1)	5357(1)	1782(1)	1849(1)	31(1)
Si(2)	4882(1)	3251(1)	1194(1)	29(1)
Si(3)	3251(1)	5104(1)	2696(1)	30(1)
Si(4)	1021(1)	4664(1)	2441(1)	35(1)

Si(5)	3(1)	1416(1)	1499(1)	39(1)
Si(6)	-173(1)	328(1)	2514(1)	41(1)
Si(7)	2319(1)	1020(1)	4201(1)	41(1)
Si(8)	4467(1)	1659(1)	3966(1)	41(1)
O(1)	3995(2)	3025(2)	2564(1)	32(1)
O(2)	2283(2)	3224(2)	1933(1)	33(1)
O(3)	1255(2)	2247(2)	2818(1)	39(1)
O(4)	2799(2)	1377(2)	2723(1)	37(1)
O(5)	4578(2)	1560(2)	2291(1)	35(1)
O(6)	5051(2)	2349(2)	1360(1)	36(1)
O(7)	3950(2)	3456(2)	1426(1)	30(1)
O(8)	3733(2)	4591(2)	2295(1)	31(1)
O(9)	2146(2)	5070(2)	2529(1)	41(1)
O(10)	770(2)	3688(2)	2488(1)	40(1)
O(11)	440(2)	2311(2)	1741(1)	39(1)
O(12)	-462(2)	757(2)	1953(1)	51(1)
O(13)	938(2)	526(2)	2667(1)	38(1)
O(14)	1755(2)	1317(2)	3692(1)	41(1)
O(15)	3452(2)	1452(2)	4249(1)	55(1)
O(16)	4445(2)	2138(2)	3404(1)	36(1)
Na(3A)	2266(2)	265(2)	2218(1)	69(1)
Na(3B)	3243(10)	396(9)	2168(6)	69(1)
Na(4B)	524(3)	2165(3)	3665(2)	67(1)
Na(4A)	-106(3)	2498(3)	3065(2)	67(1)

Tabelle 58 Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2374.

Al(1)-O(4)	1.725(3)	Na(3B)-C(113)	2.59(2)
Al(1)-O(1)	1.726(3)	Na(4A)-C(10)#2	3.122(7)
Al(1)-O(5)	1.770(4)		
Al(1)-O(16)	1.802(4)	O(4)-Al(1)-O(1)	118.57(16)
Al(1)-Na(3B)	2.978(15)	O(4)-Al(1)-O(5)	106.75(18)
Al(1)-Na(1)	3.011(4)	O(1)-Al(1)-O(5)	109.82(16)
Al(1)-Na(3A)	3.524(5)	O(4)-Al(1)-O(16)	110.32(17)
Al(2)-O(2)	1.725(3)	O(1)-Al(1)-O(16)	100.19(17)
Al(2)-O(1)	1.728(3)	O(5)-Al(1)-O(16)	111.12(17)
Al(2)-O(8)	1.775(4)	O(4)-Al(1)-Na(3B)	52.1(3)
Al(2)-O(7)	1.808(4)	O(1)-Al(1)-Na(3B)	136.6(3)
Al(2)-Na(2)	3.040(4)	O(5)-Al(1)-Na(3B)	54.8(3)
Al(2)-Na(1)	3.546(5)	O(16)-Al(1)-Na(3B)	123.1(3)
Al(3)-O(2)	1.731(3)	O(4)-Al(1)-Na(1)	128.19(14)
Al(3)-O(3)	1.755(3)	O(1)-Al(1)-Na(1)	48.58(12)
Al(3)-O(10)	1.782(4)	O(5)-Al(1)-Na(1)	125.01(13)
Al(3)-O(11)	1.783(4)	O(16)-Al(1)-Na(1)	51.67(13)
Al(3)-Na(4A)	2.863(5)	Na(3B)-Al(1)-Na(1)	174.8(3)
Al(3)-Na(2)	3.598(5)	O(4)-Al(1)-Na(3A)	29.92(13)
Al(4)-O(3)	1.718(4)	O(1)-Al(1)-Na(3A)	129.05(13)
Al(4)-O(4)	1.725(3)	O(5)-Al(1)-Na(3A)	76.94(13)
Al(4)-O(14)	1.791(4)	O(16)-Al(1)-Na(3A)	125.12(14)
Al(4)-O(13)	1.805(4)	Na(3B)-Al(1)-Na(3A)	23.0(3)
Al(4)-Na(3A)	2.938(4)	Na(1)-Al(1)-Na(3A)	158.05(8)
Al(4)-Na(4B)	2.967(6)	O(2)-Al(2)-O(1)	117.43(16)
Al(4)-Na(4A)	3.551(5)	O(2)-Al(2)-O(8)	109.13(17)
Na(1)-O(1)	2.273(4)	O(1)-Al(2)-O(8)	107.15(17)
Na(1)-O(17)	2.288(4)	O(2)-Al(2)-O(7)	101.71(17)
Na(1)-O(16)	2.363(4)	O(1)-Al(2)-O(7)	111.17(17)
Na(1)-C(36)	2.878(6)	O(8)-Al(2)-O(7)	110.12(16)
Na(1)-C(31)	2.997(5)	O(2)-Al(2)-Na(2)	49.99(13)
Na(1)-C(35)	3.028(6)	O(1)-Al(2)-Na(2)	138.77(14)
Na(1)-Si(8)	3.503(4)	O(8)-Al(2)-Na(2)	114.04(14)
Na(2)-O(18)	2.312(5)	O(7)-Al(2)-Na(2)	52.64(11)
Na(2)-O(2)	2.340(4)	O(2)-Al(2)-Na(1)	125.72(13)
Na(2)-O(19)	2.371(6)	O(1)-Al(2)-Na(1)	32.01(12)
Na(2)-O(7)	2.417(4)	O(8)-Al(2)-Na(1)	75.49(13)
Si(1)-O(5)	1.602(3)	O(7)-Al(2)-Na(1)	128.24(12)
Si(1)-O(6)	1.651(3)	Na(2)-Al(2)-Na(1)	170.08(7)
Si(2)-O(7)	1.602(3)	O(2)-Al(3)-O(3)	119.51(17)
Si(2)-O(6)	1.641(3)	O(2)-Al(3)-O(10)	111.07(16)
Si(3)-O(8)	1.595(4)	O(3)-Al(3)-O(10)	103.83(17)
Si(3)-O(9)	1.625(3)	O(2)-Al(3)-O(11)	105.11(17)

Si(4)-O(10)	1.605(4)	O(3)-Al(3)-O(11)	108.73(17)
Si(4)-O(9)	1.628(3)	O(10)-Al(3)-O(11)	108.23(17)
Si(5)-O(11)	1.595(4)	O(2)-Al(3)-Na(4A)	162.14(15)
Si(5)-O(12)	1.649(4)	O(3)-Al(3)-Na(4A)	51.01(15)
Si(6)-O(13)	1.599(3)	O(10)-Al(3)-Na(4A)	63.22(15)
Si(6)-O(12)	1.648(4)	O(11)-Al(3)-Na(4A)	92.70(15)
Si(7)-O(14)	1.609(3)	O(2)-Al(3)-Na(2)	32.84(12)
Si(7)-O(15)	1.643(4)	O(3)-Al(3)-Na(2)	138.69(14)
Si(8)-O(16)	1.616(3)	O(10)-Al(3)-Na(2)	114.87(13)
Si(8)-O(15)	1.636(4)	O(11)-Al(3)-Na(2)	73.12(13)
O(3)-Na(4A)	2.226(6)	Na(4A)-Al(3)-Na(2)	164.61(11)
O(3)-Na(4B)	2.392(6)	O(3)-Al(4)-O(4)	118.25(16)
O(4)-Na(3A)	2.204(5)	O(3)-Al(4)-O(14)	107.95(19)
O(4)-Na(3B)	2.353(16)	O(4)-Al(4)-O(14)	111.13(18)
O(5)-Na(3B)	2.433(15)	O(3)-Al(4)-O(13)	107.51(17)
O(10)-Na(4A)	2.603(6)	O(4)-Al(4)-O(13)	102.84(18)
O(13)-Na(3A)	2.397(5)	O(14)-Al(4)-O(13)	108.71(17)
O(14)-Na(4B)	2.520(6)	O(3)-Al(4)-Na(3A)	127.64(14)
C(10)-Na(4A)#1	3.122(7)	O(4)-Al(4)-Na(3A)	48.25(14)
C(59)-Na(3B)	2.954(15)	O(14)-Al(4)-Na(3A)	124.25(15)
C(59)-Na(3A)	2.989(7)	O(13)-Al(4)-Na(3A)	54.61(13)
C(60)-Na(3A)	2.911(6)	O(3)-Al(4)-Na(4B)	53.72(15)
C(71)-Na(4A)	3.096(14)	O(4)-Al(4)-Na(4B)	152.26(16)
C(72)-Na(4A)	2.662(13)	O(14)-Al(4)-Na(4B)	57.83(17)
O(20)-Na(4B)	2.147(13)	O(13)-Al(4)-Na(4B)	104.86(16)
Na(3A)-O(21)	2.220(6)	Na(3A)-Al(4)-Na(4B)	159.47(12)
Na(3B)-O(21)	2.341(16)	O(3)-Al(4)-Na(4A)	29.60(12)
O(4)-Al(4)-Na(4A)	147.84(14)	Al(2)-O(1)-Na(1)	124.23(19)
O(14)-Al(4)-Na(4A)	89.25(17)	Al(2)-O(2)-Al(3)	140.43(18)
O(13)-Al(4)-Na(4A)	93.09(14)	Al(2)-O(2)-Na(2)	95.63(17)
Na(3A)-Al(4)-Na(4A)	137.71(11)	Al(3)-O(2)-Na(2)	123.51(18)
Na(4B)-Al(4)-Na(4A)	31.56(12)	Al(4)-O(3)-Al(3)	134.8(2)
O(1)-Na(1)-O(17)	127.23(16)	Al(4)-O(3)-Na(4A)	127.99(19)
O(1)-Na(1)-O(16)	71.43(14)	Al(3)-O(3)-Na(4A)	91.20(19)
O(17)-Na(1)-O(16)	130.50(16)	Al(4)-O(3)-Na(4B)	90.89(19)
O(1)-Na(1)-C(36)	84.86(16)	Al(3)-O(3)-Na(4B)	134.2(2)
O(17)-Na(1)-C(36)	119.63(18)	Na(4A)-O(3)-Na(4B)	47.33(19)
O(16)-Na(1)-C(36)	106.23(15)	Al(4)-O(4)-Al(1)	136.0(2)
O(1)-Na(1)-C(31)	92.05(15)	Al(4)-O(4)-Na(3A)	96.03(17)
O(17)-Na(1)-C(31)	94.31(16)	Al(1)-O(4)-Na(3A)	127.1(2)
O(16)-Na(1)-C(31)	133.65(14)	Al(4)-O(4)-Na(3B)	131.3(4)
C(36)-Na(1)-C(31)	27.66(13)	Al(1)-O(4)-Na(3B)	92.5(4)
O(1)-Na(1)-Al(1)	34.71(10)	Na(3A)-O(4)-Na(3B)	35.6(3)
O(17)-Na(1)-Al(1)	141.72(14)	Si(1)-O(5)-Al(1)	141.8(2)
O(16)-Na(1)-Al(1)	36.75(9)	Si(1)-O(5)-Na(3B)	121.9(4)
C(36)-Na(1)-Al(1)	95.24(14)	Al(1)-O(5)-Na(3B)	88.8(4)
C(31)-Na(1)-Al(1)	114.97(12)	Si(2)-O(6)-Si(1)	146.0(2)
O(1)-Na(1)-C(35)	102.59(17)	Si(2)-O(7)-Al(2)	137.50(19)
O(17)-Na(1)-C(35)	119.99(19)	Si(2)-O(7)-Na(2)	127.97(17)
O(16)-Na(1)-C(35)	92.48(16)	Al(2)-O(7)-Na(2)	90.87(15)
C(36)-Na(1)-C(35)	27.14(14)	Si(3)-O(8)-Al(2)	133.85(18)
C(31)-Na(1)-C(35)	48.08(14)	Si(3)-O(9)-Si(4)	156.9(2)
Al(1)-Na(1)-C(35)	98.21(15)	Si(4)-O(10)-Al(3)	136.09(19)
O(1)-Na(1)-Si(8)	93.42(13)	Si(4)-O(10)-Na(4A)	143.1(2)
O(17)-Na(1)-Si(8)	120.99(13)	Al(3)-O(10)-Na(4A)	79.10(17)
O(16)-Na(1)-Si(8)	22.95(8)	Si(5)-O(11)-Al(3)	143.3(2)
C(36)-Na(1)-Si(8)	102.64(13)	Si(6)-O(12)-Si(5)	141.2(2)
C(31)-Na(1)-Si(8)	128.86(11)	Si(6)-O(13)-Al(4)	131.6(2)
Al(1)-Na(1)-Si(8)	58.83(8)	Si(6)-O(13)-Na(3A)	133.2(2)
C(35)-Na(1)-Si(8)	81.19(13)	Al(4)-O(13)-Na(3A)	87.52(15)
O(1)-Na(1)-Al(2)	23.76(9)	Si(7)-O(14)-Al(4)	144.0(2)
O(17)-Na(1)-Al(2)	115.33(14)	Si(7)-O(14)-Na(4B)	130.1(2)
O(16)-Na(1)-Al(2)	94.52(13)	Al(4)-O(14)-Na(4B)	85.19(19)
C(36)-Na(1)-Al(2)	72.45(13)	Si(8)-O(15)-Si(7)	148.5(2)
C(31)-Na(1)-Al(2)	71.61(12)	Si(8)-O(16)-Al(1)	141.5(2)
Al(1)-Na(1)-Al(2)	57.85(9)	Si(8)-O(16)-Na(1)	122.3(2)
C(35)-Na(1)-Al(2)	96.57(14)	Al(1)-O(16)-Na(1)	91.57(16)
Si(8)-Na(1)-Al(2)	115.51(10)	C(11)-C(10)-Na(4A)#1	124.5(4)
O(18)-Na(2)-O(2)	110.95(18)	C(9)-C(10)-Na(4A)#1	88.4(4)
O(18)-Na(2)-O(19)	92.46(18)	C(32)-C(31)-Na(1)	85.5(3)
O(2)-Na(2)-O(19)	150.55(16)	C(36)-C(31)-Na(1)	71.4(3)
O(18)-Na(2)-O(7)	95.69(15)	Si(3)-C(31)-Na(1)	105.0(2)
O(2)-Na(2)-O(7)	70.34(14)	C(34)-C(35)-Na(1)	88.0(4)
O(19)-Na(2)-O(7)	126.59(19)	C(36)-C(35)-Na(1)	70.4(3)
O(18)-Na(2)-Al(2)	101.96(15)	C(35)-C(36)-Na(1)	82.5(3)
O(2)-Na(2)-Al(2)	34.38(9)	C(31)-C(36)-Na(1)	80.9(3)
O(19)-Na(2)-Al(2)	158.20(17)	C(60)-C(59)-Na(3B)	94.9(5)

O(7)-Na(2)-Al(2)	36.49(9)	C(58)-C(59)-Na(3B)	110.0(6)
O(18)-Na(2)-Al(3)	115.43(15)	C(60)-C(59)-Na(3A)	73.3(3)
O(2)-Na(2)-Al(3)	23.66(8)	C(58)-C(59)-Na(3A)	106.4(5)
O(19)-Na(2)-Al(3)	129.45(14)	Na(3B)-C(59)-Na(3A)	27.2(3)
O(7)-Na(2)-Al(3)	93.32(12)	C(59)-C(60)-Na(3A)	79.7(3)
Al(2)-Na(2)-Al(3)	57.95(7)	C(55)-C(60)-Na(3A)	103.4(3)
O(5)-Si(1)-O(6)	113.08(18)	C(72)-C(67)-Na(4A)	62.0(5)
O(7)-Si(2)-O(6)	113.83(16)	C(68)-C(67)-Na(4A)	108.9(4)
O(8)-Si(3)-O(9)	113.55(19)	Si(6)-C(67)-Na(4A)	101.7(2)
O(10)-Si(4)-O(9)	113.47(18)	C(70)-C(71)-Na(4A)	110.9(10)
O(11)-Si(5)-O(12)	113.8(2)	C(72)-C(71)-Na(4A)	59.0(7)
O(13)-Si(6)-O(12)	113.81(18)	C(67)-C(72)-Na(4A)	91.4(6)
O(14)-Si(7)-O(15)	113.72(18)	C(71)-C(72)-Na(4A)	94.2(10)
O(16)-Si(8)-O(15)	113.77(19)	C(100)-O(17)-Na(1)	137.6(3)
O(16)-Si(8)-Na(1)	34.76(14)	C(97)-O(17)-Na(1)	114.9(3)
O(15)-Si(8)-Na(1)	106.30(16)	C(101)-O(18)-Na(2)	114.7(3)
C(91)-Si(8)-Na(1)	138.30(18)	C(104)-O(18)-Na(2)	136.2(5)
C(85)-Si(8)-Na(1)	78.19(16)	C(108)-O(19)-Na(2)	130.2(6)
Al(1)-O(1)-Al(2)	136.3(2)	C(105)-O(19)-Na(2)	124.8(4)
Al(1)-O(1)-Na(1)	96.71(15)	C(112)-O(20)-Na(4B)	69.9(8)
C(109)-O(20)-Na(4B)	144.8(10)	C(112)-Na(4B)-Al(4)	156.7(3)
C(1A1)-O(20)-Na(4B)	122.2(11)	O(20)-Na(4B)-Al(4)	148.6(4)
O(20)-C(112)-Na(4B)	76.2(8)	O(3)-Na(4B)-Al(4)	35.38(12)
C(1B1)-C(112)-Na(4B)	173.1(11)	O(14)-Na(4B)-Al(4)	36.98(11)
C(1A1)-C(112)-Na(4B)	122.9(10)	O(3)-Na(4A)-C(112)	120.9(3)
O(20)-C(112)-Na(4A)	121.5(9)	O(3)-Na(4A)-O(10)	69.92(16)
C(1B1)-C(112)-Na(4A)	136.2(10)	C(112)-Na(4A)-O(10)	107.5(3)
C(1A1)-C(112)-Na(4A)	120.8(9)	O(3)-Na(4A)-C(72)	110.2(3)
Na(4B)-C(112)-Na(4A)	50.6(3)	C(112)-Na(4A)-C(72)	105.8(4)
O(4)-Na(3A)-O(21)	145.0(2)	O(10)-Na(4A)-C(72)	139.9(3)
O(4)-Na(3A)-O(13)	73.58(15)	O(3)-Na(4A)-Al(3)	37.79(11)
O(21)-Na(3A)-O(13)	124.4(2)	C(112)-Na(4A)-Al(3)	134.6(3)
O(4)-Na(3A)-C(60)	89.88(18)	O(10)-Na(4A)-Al(3)	37.68(11)
O(21)-Na(3A)-C(60)	116.6(2)	C(72)-Na(4A)-Al(3)	119.1(3)
O(13)-Na(3A)-C(60)	91.32(17)	O(3)-Na(4A)-C(67)	87.0(2)
O(4)-Na(3A)-Al(4)	35.72(10)	C(112)-Na(4A)-C(67)	109.2(3)
O(21)-Na(3A)-Al(4)	150.9(2)	O(10)-Na(4A)-C(67)	142.9(2)
O(13)-Na(3A)-Al(4)	37.87(10)	C(72)-Na(4A)-C(67)	26.55(18)
C(60)-Na(3A)-Al(4)	90.07(16)	Al(3)-Na(4A)-C(67)	108.1(2)
O(4)-Na(3A)-C(59)	101.24(19)	O(3)-Na(4A)-C(71)	133.0(3)
O(21)-Na(3A)-C(59)	95.3(2)	C(112)-Na(4A)-C(71)	80.5(4)
O(13)-Na(3A)-C(59)	117.88(19)	O(10)-Na(4A)-C(71)	148.3(3)
C(60)-Na(3A)-C(59)	26.95(16)	C(72)-Na(4A)-C(71)	26.8(3)
Al(4)-Na(3A)-C(59)	113.52(17)	Al(3)-Na(4A)-C(71)	144.9(3)
O(4)-Na(3A)-Al(1)	22.98(9)	C(67)-Na(4A)-C(71)	46.1(2)
O(21)-Na(3A)-Al(1)	130.2(2)	O(3)-Na(4A)-C(10)#2	138.4(2)
O(13)-Na(3A)-Al(1)	96.34(14)	C(112)-Na(4A)-C(10)#2	91.5(3)
C(60)-Na(3A)-Al(1)	86.22(15)	O(10)-Na(4A)-C(10)#2	76.09(17)
Al(4)-Na(3A)-Al(1)	58.51(9)	C(72)-Na(4A)-C(10)#2	81.4(2)
C(59)-Na(3A)-Al(1)	87.99(17)	Al(3)-Na(4A)-C(10)#2	101.08(18)
O(21)-Na(3B)-O(4)	128.1(6)	C(67)-Na(4A)-C(10)#2	107.5(2)
O(21)-Na(3B)-O(5)	156.9(7)	C(71)-Na(4A)-C(10)#2	73.0(2)
O(4)-Na(3B)-O(5)	71.8(4)	O(3)-Na(4A)-Al(4)	22.41(10)
O(21)-Na(3B)-C(113)	32.4(3)	C(112)-Na(4A)-Al(4)	114.8(3)
O(4)-Na(3B)-C(113)	150.4(7)	O(10)-Na(4A)-Al(4)	92.33(15)
O(5)-Na(3B)-C(113)	124.5(7)	C(72)-Na(4A)-Al(4)	93.5(2)
O(21)-Na(3B)-C(59)	93.7(5)	Al(3)-Na(4A)-Al(4)	58.82(11)
O(4)-Na(3B)-C(59)	98.7(5)	C(67)-Na(4A)-Al(4)	67.90(14)
O(5)-Na(3B)-C(59)	94.5(5)	C(71)-Na(4A)-Al(4)	112.5(2)
C(113)-Na(3B)-C(59)	103.8(6)	C(10)#2-Na(4A)-Al(4)	153.52(19)
O(21)-Na(3B)-Al(1)	160.0(6)	C(113)-O(21)-Na(3A)	119.2(7)
O(4)-Na(3B)-Al(1)	35.4(2)	C(116)-O(21)-Na(3A)	129.4(8)
O(5)-Na(3B)-Al(1)	36.5(2)	C(113)-O(21)-Na(3B)	83.7(8)
C(113)-Na(3B)-Al(1)	151.2(6)	C(116)-O(21)-Na(3B)	158.9(10)
C(59)-Na(3B)-Al(1)	99.9(5)	Na(3A)-O(21)-Na(3B)	35.6(4)
C(112)-Na(4B)-O(20)	33.9(3)	O(21)-C(113)-C(114)	100.2(11)
C(112)-Na(4B)-O(3)	121.5(3)	O(21)-C(113)-Na(3B)	63.8(7)
O(20)-Na(4B)-O(3)	131.5(4)	C(114)-C(113)-Na(3B)	144.9(12)
C(112)-Na(4B)-O(14)	159.7(4)		
O(20)-Na(4B)-O(14)	125.8(4)		
O(3)-Na(4B)-O(14)	70.54(19)		

Tabelle 59  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2[h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$ 

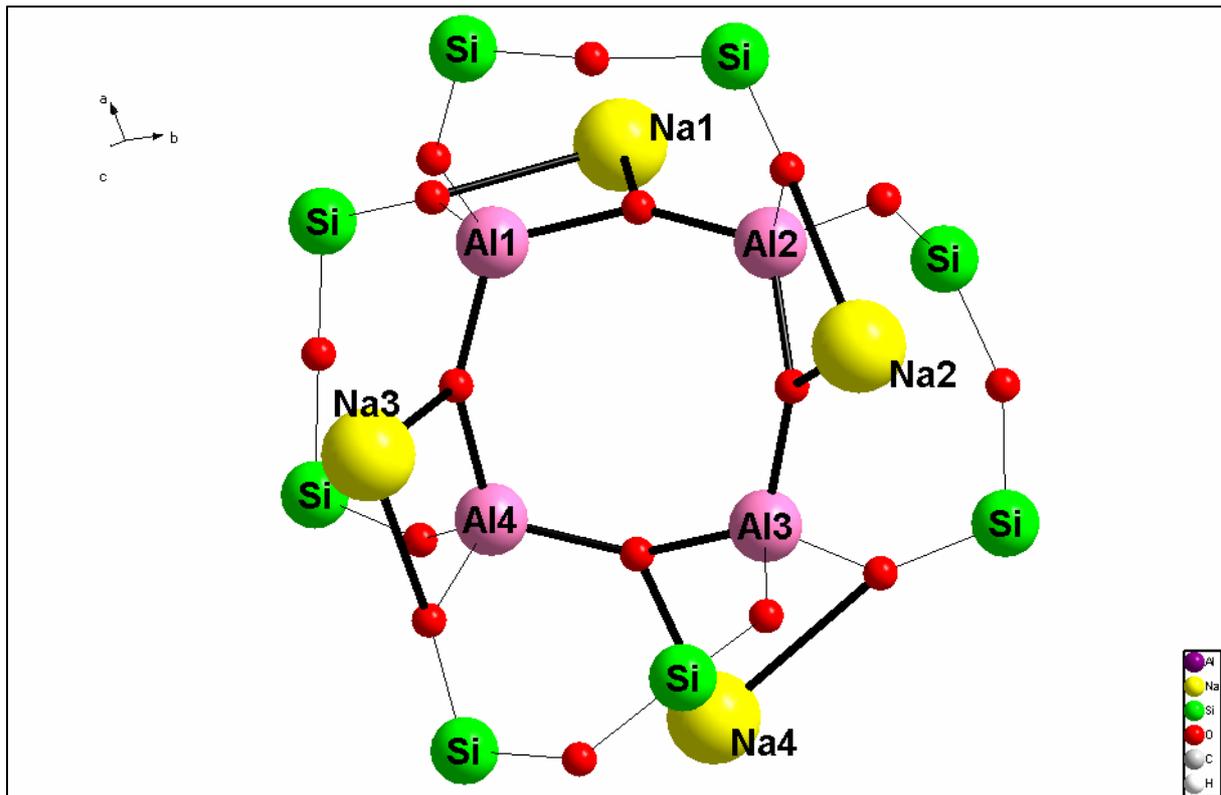
	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al(1)	27(1)	34(1)	27(1)	14(1)	4(1)	6(1)
Al(2)	27(1)	26(1)	24(1)	9(1)	3(1)	5(1)
Al(3)	25(1)	37(1)	37(1)	16(1)	-2(1)	1(1)
Al(4)	30(1)	35(1)	28(1)	14(1)	3(1)	2(1)
Na(1)	50(1)	45(1)	41(1)	4(1)	-3(1)	7(1)
Na(2)	54(1)	69(2)	38(1)	15(1)	-12(1)	2(1)
Si(1)	31(1)	29(1)	33(1)	7(1)	5(1)	7(1)
Si(2)	32(1)	32(1)	23(1)	8(1)	5(1)	5(1)
Si(3)	32(1)	34(1)	25(1)	7(1)	3(1)	7(1)
Si(4)	31(1)	51(1)	26(1)	8(1)	4(1)	15(1)
Si(5)	31(1)	41(1)	40(1)	14(1)	-1(1)	0(1)
Si(6)	31(1)	40(1)	47(1)	19(1)	2(1)	-3(1)
Si(7)	42(1)	49(1)	27(1)	20(1)	5(1)	2(1)
Si(8)	39(1)	48(1)	34(1)	24(1)	-4(1)	2(1)
O(1)	34(2)	33(2)	28(2)	14(1)	0(1)	7(1)
O(2)	28(2)	34(2)	36(2)	12(1)	1(1)	4(1)
O(3)	33(2)	42(2)	40(2)	19(2)	7(1)	6(2)
O(4)	34(2)	37(2)	37(2)	13(1)	3(1)	2(1)
O(5)	34(2)	33(2)	41(2)	9(1)	7(1)	7(1)
O(6)	39(2)	35(2)	34(2)	8(1)	5(1)	10(2)
O(7)	29(2)	34(2)	26(2)	9(1)	1(1)	3(1)
O(8)	30(2)	30(2)	30(2)	7(1)	3(1)	4(1)
O(9)	28(2)	57(2)	41(2)	14(2)	6(1)	11(2)
O(10)	34(2)	51(2)	37(2)	15(2)	8(1)	15(2)
O(11)	31(2)	42(2)	42(2)	8(2)	-4(1)	2(2)
O(12)	38(2)	56(2)	50(2)	27(2)	-5(2)	-7(2)
O(13)	33(2)	38(2)	40(2)	12(2)	2(1)	3(2)
O(14)	44(2)	47(2)	29(2)	17(1)	1(1)	0(2)
O(15)	46(2)	77(3)	31(2)	24(2)	0(2)	-7(2)
O(16)	35(2)	42(2)	30(2)	19(1)	2(1)	7(1)
O(17)	69(3)	60(3)	46(2)	10(2)	-5(2)	2(2)
O(19)	86(3)	77(4)	61(3)	6(2)	-19(2)	3(3)
O(21)	122(5)	64(4)	137(5)	-25(3)	-8(4)	36(3)

### 3.2.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von **19**

Durch Umsetzung von Alumopolysiloxan **1** mit vier Äquivalenten von NaCp gelingt es genau wie bei dem Lithiumderivat (Abb. 17), alle vier Wasserstoffatome des zentralen Achtrings zu ersetzen. Die Strukturanalyse von **19** zeigt eindeutig, dass das Grundgerüst von **1** durch die Einführung der Natriumatome nicht umstrukturiert wurde. Die Verbindung **19** hat die bekannte zentrale, cyclische  $Al_4O_4$ - Struktureinheit, die durch vier anellierte  $AlO_2Na$ -Vierringe ergänzt wird. Im Vergleich zum Lithiumalumopolysiloxan bei dem an jedes Lithiumatom als weiterer Ligand ein Diethylethermolekül gebunden ist, ist bei der Verbindung **19** THF als weiterer Ligand koordiniert. Hier sind die vier Natriumatome unterschiedlich koordiniert. Das Na(3)-Atom wird durch ein THF-Molekül koordiniert, wobei eine verzerrte trigonal-planare Koordinationsumgebung resultiert. Das Na(2)-Atom wird durch zwei THF-Moleküle koordiniert. Die Atome Na(4) und Na(1) wechselwirken mit den Aromaten- $\pi$ -Systemen der Siloxyreste. In kristalliner Phase stabilisieren sich die Natriumatome mittels intramolekularen  $\pi$ -Komplexierungen mit den Phenylresten der benachbarten Siloxygruppen. Der mittlere Abstand zwischen den Ionenradien der Natriumatome und den van-der-Waals-Radien der  $sp^2$ -hybridisierten C-Atome <sup>95)</sup> der Aromaten liegt im Bereich von 2,77 Å. Eine Wechselwirkung zwischen den Natriumatomen und den aromatischen  $\pi$ -Systeme <sup>96-100)</sup> sollte sich im  $^{13}C$ -NMR-Festkörperspektrum der Verbindung **19** durch eine Signalaufspaltung der orthostehenden C-Atome der Phenylgruppen belegen lassen, die diese im Feld des Quadrupolkerns  $^{23}Na$  bekommen. Es konnte leider kein positiver Nachweis aufgrund der relativ hohen Basisbreite der Resonanzen im Ph-Bereich getroffen werden.

Die asymmetrische Ligandenverteilung führt zur Punktsymmetrie  $C_1$  im Molekül. Die Sauerstoffatome in den  $AlO_2Na$ -Vierringen sind annähernd trigonal-planar von deren Resten umgeben und können als  $sp^2$  hybridisiert betrachtet werden (gemittelte Winkelsumme = 358,99°). Der mittlere Na-O-Abstand zeigt einen Wert von 2,339(6) Å und entspricht dabei der normalen Na-O-Bindungslänge <sup>101)</sup>.

In der Polyederdarstellung besteht das Grundgerüst der Struktur aus vier  $\text{AlO}_4$ - Tetraeder, die durch die vier Ecken miteinander verknüpft sind. Die Al-O-Abstände betragen im Mittel  $1,72(9) \text{ \AA}$  und dabei sind sie vergleichbar mit denen des Lithiumaluminumoligosiloxans (mittlerer Wert Al-O-Bindungslänge  $1,729(4) \text{ \AA}$ ). In Abb. 58 ist die symmetrische Anordnung der Na-Atome der Verbindung 19 dargestellt.



**Abb. 58:** Molekülstruktur von 19

( die Ph-Gruppen der Siloxyresten und die Donormoleküle (THF) sind für die einfachere Übersicht weggelassen)

Wie aus der Röntgenkristallstrukturanalyse hervorgeht sind die Na(3)- und Na(4)-Atome fehlgeordnet, woraus man noch drei isomere Verbindungen des Alumooligosiloxan **19** ableiten kann (Abb. 59). Die Atome Na(3) und Na(4) können mit den Sauerstoffatomen zweier unterschiedlicher Siloxybrücken eine Na-O-Bindung bilden, wobei zwischen diesen alternativen Lagen anscheinend kein wesentlicher energetischer Unterschied besteht.

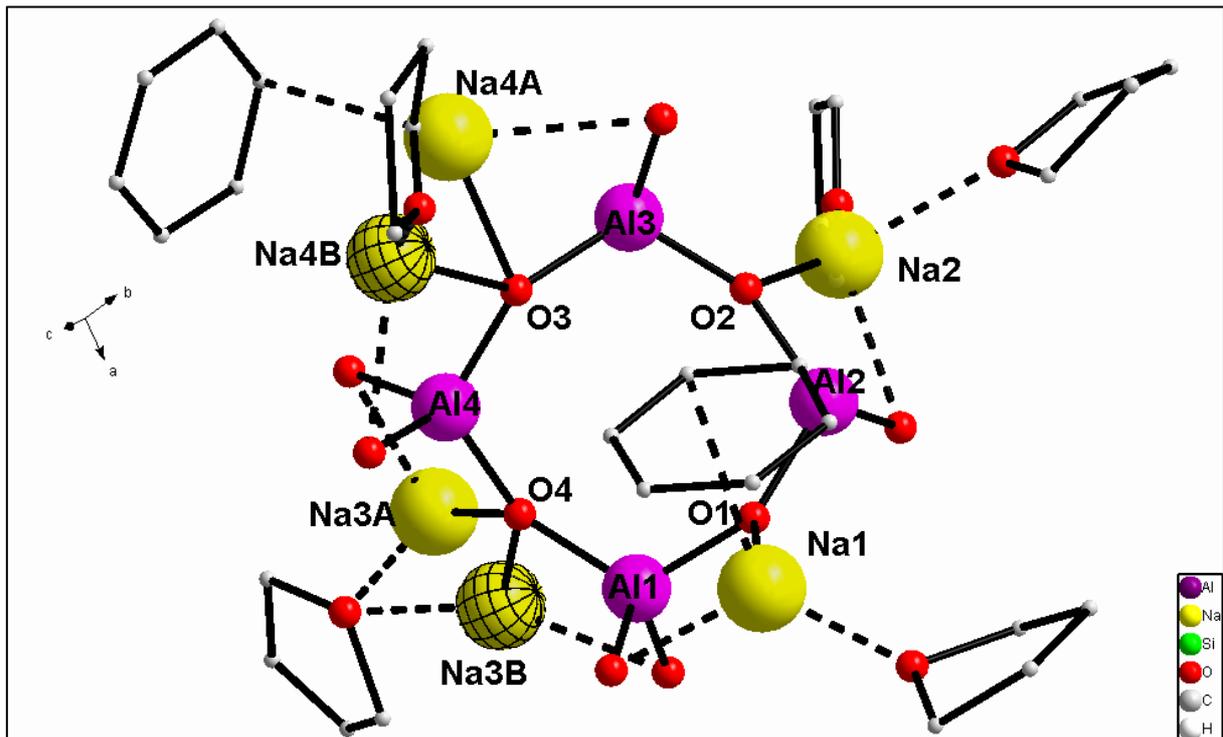
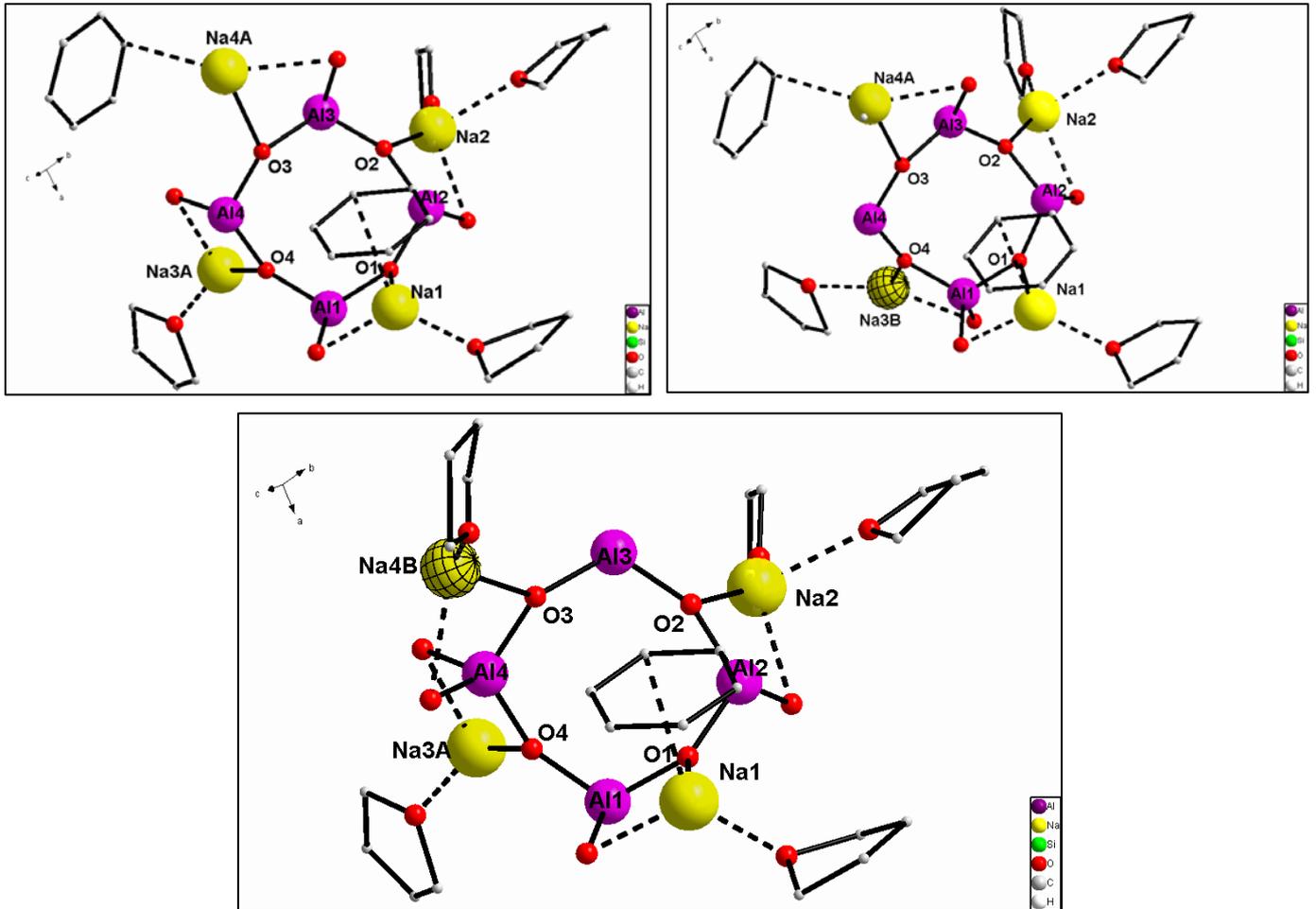


Abb. 59: Molekülstruktur von **19**  
( die Siloxyreste sind für einfachere Übersicht weggelassen)

In Abbildung 60 sind die drei möglichen isomeren Verbindungen des Alumopolysiloxans **19** dargestellt, was durch die unterschiedliche Anordnung der Natriumatome hervorgerufen wird.

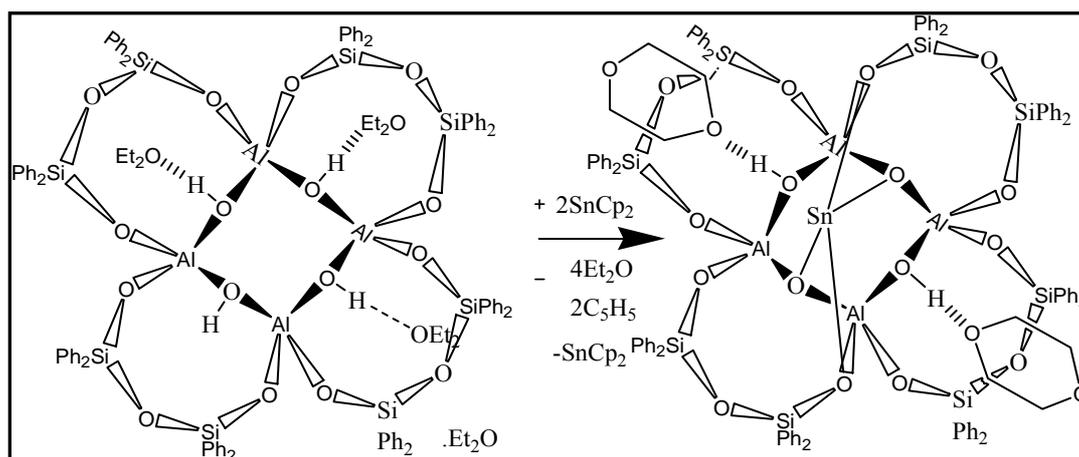


**Abb. 60:** Molekülstruktur von **19**  
(Die drei möglichen isomeren Verbindungen)

### 3.3 Synthese von **20** - $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_2O_2Sn_x \cdot 2C_4H_8O_2$ .

Die Verbindung **20** wurde schon in unserem Arbeitskreis mit  $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ <sup>102)</sup> hergestellt. Das Problem bei der Synthese war, dass hierbei  $HN(SiMe_3)_2$  entsteht und die Bildung von Nebenprodukten verursacht. Daher wurden in dieser Arbeit Zinnorganyle mit solchen Resten am Zinn benutzt, die nicht weiter mit der Ausgangsverbindung **1** reagieren und so zu unerwünschten Reaktionsabläufen führen.

Die Umsetzung von  $(Ph_2SiO)_8[Al(O)OH]_4 \cdot 4(C_2H_5)_2O$  **1** mit zwei Äquivalenten  $SnCp_2$ <sup>103; 104)</sup> in Dioxan führt zum zinnhaltigen Alumopolysiloxan **20** (Gleichung 17). Wie sich herausstellte, erfolgt eine Umsetzung nur mit einem Äquivalent  $SnCp_2$ , dabei wird sowohl Diethylether als auch Cyclopentadien abgespalten. Durch Auflösen des Feststoffes in Toluol erhält man farblose Kristalle von **20** in einer Ausbeute von circa 49 %.



Gleichung 17

Von der Mutterlösung wurden NMR-Untersuchungen ( $^1H$  und  $^{13}C$ ) gemacht und man stellt fest, dass die 4  $Et_2O$ -Moleküle der Ausgangsverbindung freigesetzt und zwei Äquivalente Cyclopentadien gebildet worden sind. Kristalle von **20** wurden in THF aufgelöst und über NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Verbindung **20** weist im  $^1H$ -NMR-Spektrum zwei Multipletts im aromatischen Bereich für die orthoständigen Wasserstoffatome der Phenylgruppen bei 7.33-7.52 ppm (32H) und für die meta- und paraständigen Wasserstoffatome bei 6.92-7.12 ppm (48H) auf. Außer den Phenylresonanzen weist das Spektrum ein Singulett für die Dioxanmoleküle auf. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum liefert das Alumopolysiloxan **20** im Phenylbereich 16 Resonanzen. Das lässt sich gut mit der Kristallstruktur von **20** erklären: 8 Signale gehören zu den Phenylgruppen der Siloxyreste, die

das Sn-Atom umgeben und die anderen 8 Singulets entsprechen den Phenylringen der Siloxybrücken (ortho- und meta-C sowie para- und Si-C), die die Dioxanmoleküle auf der anderen Seite des Alumopolysiloxanes **20** umgeben. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum bekommt man erwartungsgemäß zwei Signale bei -39,70 ppm und -43,94 ppm, was mit der Kristallstruktur übereinstimmt. Die spektroskopischen Ergebnisse in Lösung zeigen, dass bei der Verbindung **20** das Zinnatom auf einer Seite „des Korbes“ fest gebunden und somit das Gleichgewicht dieser Umsetzung ganz in Richtung des Produkts **20** verschoben ist. Es wurde ein  $^{119}\text{Sn}$ -Spektrum von Alumooligosiloxan **20** gemessen und man findet ein Singulett bei -455,60 ppm. Für die Aufnahme des IR-Spektrums wurden Kristalle von Alumopolysiloxan **20** mit KBr verrieben. Das erhaltene Spektrum zeigt die Banden der OH-Valenzschwingungen bei  $3615\text{cm}^{-1}$  und  $3559\text{cm}^{-1}$ . Alumopolysiloxan **20** weist auch aromatische und aliphatische CH-Valenzschwingungen bei  $3069 - 2895\text{cm}^{-1}$  auf.

### 3.3.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von **20**

#### 3.3.1.a) Die Strukturbestimmung von **20**

Kristalle von **20** wurden aus Toluol bei Raumtemperatur gewonnen. Ein geeigneter Kristall wurde in ein Markröhrchen abgefüllt und einer Einkristallröntgenstrukturanalyse zugeführt. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Die Toluolmoleküle sind fehlgeordnet. Es ergab sich ein Zuverlässigkeitsfaktor von  $R1 = 0.06$ .

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind in Tabelle **60** zusammengefasst:

Tabelle 60 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **20**.

Identifizierungscode	sh2212	
Summenformel	$C_{104} H_{98} Al_4 SnO_{20} Si_8 \times C_6H_5CH_3$	
Molmasse	2211.29	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 14.6637(12) Å	$\alpha = 89,008(6)^\circ$
	b = 15.1005(13) Å	$\beta = 88,012(6)^\circ$
	c = 24.463(2) Å	$\gamma = 81,251(6)^\circ$
Zellvolumen	5350.2(8) Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Dichte (berechnet)	1.373 Mg/m <sup>3</sup>	
Röntgenographische Dichte	0.430 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2292	
Kristallgröße	0.20 x 0.13 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.36 to 29.91°	
Indexbereich	-20<=h<=20, -20<=k<=21, -34<=l<=32	
Anzahl gemessener Reflexe	127671	
Unabhängige Reflexe	30154 [R(int) = 0.1677]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 29.57°	97,5 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameters	30154 / 0 / 1298	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.128	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0692, wR2 = 0.1440	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1742, wR2 = 0.1732	
Absolute structure parameter	0.02(5)	
Restelektronendichte	1.791 and -1.515 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 61 Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> $\times 10^3$ ) für **21**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sn	1270(1)	1278(1)	2548(1)	21(1)
Al(1)	1686(1)	2791(1)	3257(1)	19(1)
Al(2)	3499(1)	1422(1)	2953(1)	17(1)
Al(3)	2853(1)	1657(1)	1755(1)	17(1)
Al(4)	1468(1)	3405(1)	2038(1)	18(1)
Si(1)	2511(1)	3192(1)	4412(1)	21(1)
Si(2)	4443(1)	2344(1)	3921(1)	20(1)
Si(3)	3321(1)	-608(1)	3108(1)	21(1)
Si(4)	2970(1)	-495(1)	1905(1)	19(1)
Si(5)	3363(1)	2465(1)	566(1)	18(1)
Si(6)	2544(1)	4327(1)	1041(1)	19(1)

Si(7)	-656(1)	3322(1)	1952(1)	21(1)
Si(8)	-531(1)	2915(1)	3164(1)	19(1)
O(1)	2288(2)	1743(2)	3041(1)	19(1)
O(2)	3683(2)	1782(2)	2258(1)	19(1)
O(3)	1767(2)	2234(2)	1988(1)	17(1)
O(4)	1824(2)	3590(2)	2723(1)	18(1)
O(5)	1902(2)	3180(2)	3877(1)	26(1)
O(6)	3559(2)	2672(2)	4331(1)	25(1)
O(7)	4089(2)	2029(2)	3352(1)	21(1)
O(8)	3792(2)	283(2)	3012(1)	21(1)
O(9)	2942(2)	-903(2)	2525(1)	23(1)
O(10)	2595(2)	583(2)	1906(1)	20(1)
O(11)	3282(2)	1907(2)	1130(1)	21(1)
O(12)	2988(2)	3525(2)	630(1)	23(1)
O(13)	2112(2)	3924(2)	1583(1)	21(1)
O(14)	298(2)	3724(2)	1987(1)	20(1)
O(15)	-951(2)	2936(2)	2556(1)	22(1)
O(16)	577(2)	2530(2)	3120(1)	21(1)
C(1)	1976(3)	2611(3)	4990(2)	23(1)
C(2)	2518(3)	2209(3)	5412(2)	29(1)
C(3)	2128(3)	1816(4)	5866(2)	39(1)
C(4)	1193(4)	1807(4)	5912(3)	44(2)
C(5)	639(4)	2185(4)	5496(2)	42(1)
C(6)	1019(3)	2583(3)	5043(2)	32(1)
C(7)	2609(3)	4348(3)	4606(2)	25(1)
C(8)	1956(4)	5076(4)	4495(2)	43(1)
C(9)	2032(4)	5936(4)	4668(3)	56(2)
C(10)	2778(4)	6076(4)	4951(2)	43(1)
C(11)	3469(4)	5375(4)	5058(2)	41(1)
C(12)	3376(3)	4528(4)	4882(2)	37(1)
C(13)	5176(3)	1404(3)	4269(2)	22(1)
C(14)	5345(3)	549(3)	4047(2)	23(1)
C(15)	5839(3)	-164(3)	4331(2)	27(1)
O(17)	5248(2)	2322(2)	1966(1)	31(1)
C(97)	5816(3)	1734(4)	1595(2)	35(1)
C(98)	6347(4)	966(4)	1902(2)	43(1)
C(99)	6379(4)	1873(4)	2652(2)	43(1)
C(100)	5829(3)	2632(4)	2367(2)	36(1)
O(18)	6938(2)	1291(3)	2281(2)	52(1)
O(19)	1835(3)	5267(2)	2894(2)	51(1)
C(101)	2465(4)	5790(4)	2656(3)	52(2)
C(102)	2456(6)	6613(5)	2977(3)	79(2)
C(103)	874(5)	6596(5)	3228(3)	71(2)
C(104)	890(4)	5779(4)	2899(3)	59(2)
O(20)	1539(4)	7128(3)	3002(2)	80(2)

Tabelle 62: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2212.

Sn-O(1)	2.155(3)	O(1)-Sn-O(3)	79.73(10)
Sn-O(3)	2.163(3)	O(1)-Sn-O(16)	68.84(10)
Sn-O(16)	2.442(3)	O(3)-Sn-O(16)	88.55(10)
Sn-Al(1)	3.0378(13)	O(1)-Sn-Al(1)	34.92(8)
Sn-Al(3)	3.0888(12)	O(3)-Sn-Al(1)	74.45(7)
Al(1)-O(5)	1.694(3)	O(16)-Sn-Al(1)	35.73(7)
Al(1)-O(1)	1.771(3)	O(1)-Sn-Al(3)	73.49(7)
Al(1)-O(16)	1.774(3)	O(3)-Sn-Al(3)	34.09(8)
Al(1)-O(4)	1.790(3)	O(16)-Sn-Al(3)	115.77(7)
Al(2)-O(7)	1.695(3)	Al(1)-Sn-Al(3)	88.43(3)
Al(2)-O(8)	1.712(3)	O(5)-Al(1)-O(1)	119.01(16)
Al(2)-O(1)	1.774(3)	O(5)-Al(1)-O(16)	120.43(15)
Al(2)-O(2)	1.801(3)	O(1)-Al(1)-O(16)	94.78(14)
Al(3)-O(11)	1.690(3)	O(5)-Al(1)-O(4)	111.68(15)
Al(3)-O(10)	1.751(3)	O(1)-Al(1)-O(4)	107.35(14)
Al(3)-O(3)	1.776(3)	O(16)-Al(1)-O(4)	101.01(14)
Al(3)-O(2)	1.793(3)	O(5)-Al(1)-Sn	150.00(13)
Al(4)-O(13)	1.692(3)	O(1)-Al(1)-Sn	44.15(9)
Al(4)-O(14)	1.718(3)	O(16)-Al(1)-Sn	53.49(9)
Al(4)-O(3)	1.760(3)	O(4)-Al(1)-Sn	98.12(10)
Al(4)-O(4)	1.812(3)	O(7)-Al(2)-O(8)	115.24(16)
Si(1)-O(5)	1.612(3)	O(7)-Al(2)-O(1)	111.62(14)
Si(1)-O(6)	1.623(3)	O(8)-Al(2)-O(1)	110.86(14)
Si(2)-O(7)	1.607(3)	O(7)-Al(2)-O(2)	106.67(14)
Si(2)-O(6)	1.631(3)	O(8)-Al(2)-O(2)	110.37(14)
Si(3)-O(8)	1.613(3)	O(1)-Al(2)-O(2)	101.06(14)
Si(3)-O(9)	1.642(3)	O(11)-Al(3)-O(10)	120.87(14)
Si(4)-O(9)	1.630(3)	O(11)-Al(3)-O(3)	119.47(15)

Si(4)-O(10)	1.636(3)	O(10)-Al(3)-O(3)	95.47(14)
Si(5)-O(11)	1.615(3)	O(11)-Al(3)-O(2)	109.03(14)
Si(5)-O(12)	1.620(3)	O(10)-Al(3)-O(2)	102.10(15)
Si(6)-O(13)	1.600(3)	O(3)-Al(3)-O(2)	107.87(13)
Si(6)-O(12)	1.630(3)	O(11)-Al(3)-Sn	152.68(12)
Si(7)-O(14)	1.612(3)	O(10)-Al(3)-Sn	56.12(9)
Si(7)-O(15)	1.646(3)	O(3)-Al(3)-Sn	43.04(9)
Si(8)-O(15)	1.626(3)	O(2)-Al(3)-Sn	97.67(10)
Si(8)-O(16)	1.642(3)	O(13)-Al(4)-O(14)	114.15(15)
O(3)-Al(4)-O(4)	101.19(14)	O(13)-Al(4)-O(3)	110.21(14)
O(5)-Si(1)-O(6)	113.42(15)	O(14)-Al(4)-O(3)	111.05(14)
O(7)-Si(2)-O(6)	109.61(16)	O(13)-Al(4)-O(4)	108.94(14)
O(8)-Si(3)-O(9)	109.19(16)	O(14)-Al(4)-O(4)	110.51(14)
O(9)-Si(4)-O(10)	110.23(15)	Al(1)-O(16)-Sn	90.78(12)
O(11)-Si(5)-O(12)	112.89(15)	Si(1)-O(5)-Al(1)	153.2(2)
O(13)-Si(6)-O(12)	110.62(16)	Si(1)-O(6)-Si(2)	148.7(2)
O(14)-Si(7)-O(15)	110.08(16)	Si(2)-O(7)-Al(2)	154.9(2)
O(15)-Si(8)-O(16)	108.82(15)	Si(3)-O(8)-Al(2)	140.50(18)
Al(1)-O(1)-Al(2)	127.83(16)	Si(4)-O(9)-Si(3)	133.31(18)
Al(1)-O(1)-Sn	100.93(13)	Si(4)-O(10)-Al(3)	146.32(19)
Al(2)-O(1)-Sn	124.80(14)	Si(5)-O(11)-Al(3)	157.4(2)
Al(3)-O(2)-Al(2)	119.85(15)	Si(5)-O(12)-Si(6)	146.5(2)
Al(4)-O(3)-Al(3)	125.72(16)	Si(6)-O(13)-Al(4)	164.9(2)
Al(4)-O(3)-Sn	124.43(14)	Si(7)-O(14)-Al(4)	142.1(2)
Al(3)-O(3)-Sn	102.87(14)	Si(8)-O(15)-Si(7)	134.88(18)
Al(1)-O(4)-Al(4)	120.06(16)	Si(8)-O(16)-Al(1)	143.40(19)
		Si(8)-O(16)-Sn	124.64(15)

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

Tabelle 63:  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2[h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn	20(1)	21(1)	23(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
Al(1)	15(1)	22(1)	17(1)	-2(1)	-2(1)	2(1)
Al(2)	17(1)	18(1)	16(1)	-1(1)	-2(1)	1(1)
Al(3)	18(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
Al(4)	17(1)	18(1)	18(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
Si(1)	19(1)	26(1)	18(1)	-6(1)	-1(1)	0(1)
Si(2)	17(1)	24(1)	18(1)	-3(1)	-1(1)	-1(1)
Si(3)	25(1)	18(1)	20(1)	0(1)	-2(1)	1(1)
Si(4)	22(1)	15(1)	18(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
Si(5)	20(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
Si(6)	21(1)	18(1)	19(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
Si(7)	16(1)	25(1)	19(1)	-1(1)	-1(1)	1(1)
Si(8)	14(1)	23(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
O(1)	17(1)	19(2)	19(2)	-3(1)	-1(1)	1(1)
O(2)	17(1)	22(2)	17(2)	-3(1)	1(1)	-3(1)
O(3)	17(1)	16(2)	17(2)	2(1)	-3(1)	1(1)
O(4)	16(1)	18(2)	20(2)	-3(1)	-3(1)	-2(1)
O(5)	20(2)	31(2)	24(2)	-7(1)	-4(1)	4(1)
O(6)	21(2)	34(2)	17(2)	-4(1)	-3(1)	3(1)
O(7)	20(2)	23(2)	20(2)	1(1)	-4(1)	0(1)
O(8)	18(1)	23(2)	21(2)	0(1)	-4(1)	4(1)
O(9)	30(2)	18(2)	21(2)	2(1)	-4(1)	-5(1)
O(10)	24(2)	16(2)	20(2)	0(1)	-3(1)	-1(1)
O(11)	25(2)	17(2)	21(2)	1(1)	2(1)	2(1)
O(12)	29(2)	19(2)	20(2)	-1(1)	1(1)	-2(1)
O(13)	20(2)	22(2)	20(2)	2(1)	1(1)	0(1)
O(14)	18(2)	20(2)	20(2)	4(1)	0(1)	2(1)
O(15)	18(2)	27(2)	21(2)	1(1)	-1(1)	-1(1)
O(16)	17(1)	24(2)	18(2)	1(1)	-3(1)	3(1)
C(97)	31(3)	46(3)	26(3)	-4(2)	1(2)	0(2)
C(98)	37(3)	53(4)	37(3)	-13(3)	-4(3)	0(3)
C(99)	31(3)	57(4)	35(3)	-12(3)	-5(2)	11(3)
C(100)	33(3)	42(3)	33(3)	-8(2)	4(2)	-6(2)
O(18)	30(2)	76(3)	43(2)	-22(2)	-9(2)	17(2)
O(19)	66(3)	24(2)	63(3)	-10(2)	19(2)	-8(2)
C(101)	42(3)	48(4)	69(4)	-12(3)	6(3)	-15(3)

---

C(102)	100(6)	60(5)	86(6)	2(4)	-38(5)	-37(5)
C(103)	103(6)	48(4)	56(4)	-5(4)	11(4)	5(4)
C(104)	53(4)	46(4)	74(5)	-9(3)	18(3)	1(3)
O(20)	143(5)	35(3)	64(3)	-6(2)	5(3)	-19(3)

---

### 3.3.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von 20

Setzt man Alumopolysiloxan 1 mit zwei Äquivalenten Bis(cyclopentadienyl)-zinn um, erhält man nach Umkristallisieren aus Toluol das Alumopolysiloxan 20.

Abbildung **61** zeigt die Molekülstruktur von  $[\{(C_6H_5)_2Si\}O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_2O_2Sn \times 2C_4H_8O_2$ . Das Grundgerüst von 1 bleibt durch Einführung des Zinnatoms unverändert, wobei zwei Wasserstoffatome auf der einen Seite des Zentralrings ersetzt worden sind.

Die gegenüberliegenden Wasserstoffatome bilden mit 1,4-Dioxan-Molekülen Wasserstoffbrückenbindungen, die eine mittlere O...O-Bindungslänge von 2,60(6) Å haben und dabei vergleichbar sind mit den Wasserstoffbrückenbindungen des Etheradduktes (mittlerer Wert 2,63 Å). Die Struktur besitzt eine  $C_2$ -Symmetrie, wobei die zweizählige Drehachse durch das Zinnatom und das Zentrum des Achtringes verläuft. Die koordinative Geometrie um das Zinnatom lässt sich durch ein quadratisch-pyramidales (aufgrund der mit 2,155(3) Å [Sn-O(1)], 2,163(3) Å [Sn-O(3)] und 2,442(3) Å [Sn-O(16)], 2,564(3) Å [Sn-O(10)] deutlich differierenden Bindungslängen) Modell befriedigend beschreiben. Die Geometrie am Sn-Atom lässt sich unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares auch mit einer  $\psi$ -trigonalbipyramidalen Koordination beschreiben. O1 und O3 sowie das freie Elektronenpaar sind äquatorial und O16 und O10 axial angeordnet. In der Polyederdarstellung besteht die Struktur aus einem  $SnO_4$ -Koordinationspolyeder, der jeweils mit zwei  $AlO_4$ -Tetraedern kantenverknüpft ist (s. Abb. **62**). Die Aluminiumatome haben eine verzerrte tetraedrische Geometrie. Die Sauerstoffatome am Zinn sind annähernd trigonal-planar von deren Resten umgeben. Die Anordnung der Liganden am Zinn entspricht eher einer  $sp^3d$ -Hybridisierung und das Zinnatom hat so die Koordinationszahl 4 erreicht. Zwei Koordinationstellen am Zinnatom werden von den Sauerstoffatomen der Siloxyreste, die sich in *trans*-Stellung zueinander befinden besetzt. Die Sn-O-Koordinativbindungslängen sind Sn-O(16): 2,442(3) Å und Sn-O(10): 2,564(3) Å. Die dativen Bindungen am Zinn haben Werte von Sn-O(1): 2,155(3) Å und Sn-O(3): 2,163(3) Å. Aufgrund der koordinativen Sn-O Bindungen werden die Werte der O-Al-O- Winkel: O(1)-Al(1)-O(16): 94,78° und O(3)-Al(3)-O(10): 95,47° mit 12,02° kleiner als die mittleren O-Al-O- Winkel in Alumopolysiloxan 1.

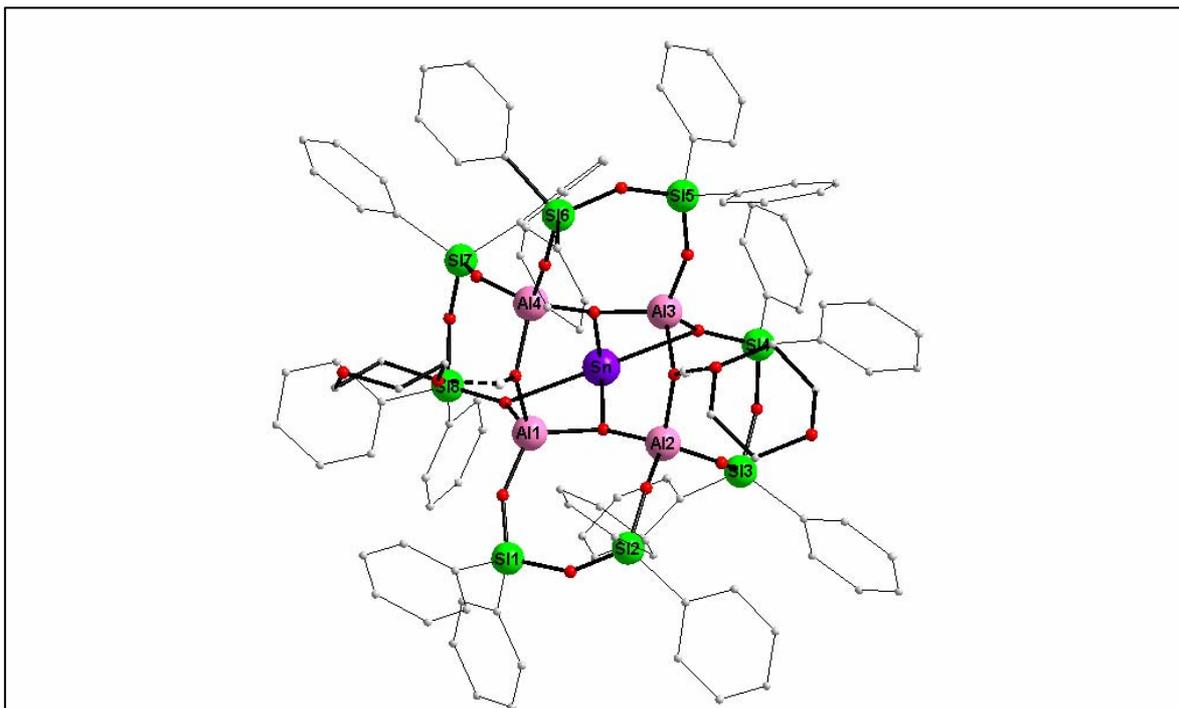


Abb. 61: Molekülstruktur von 20

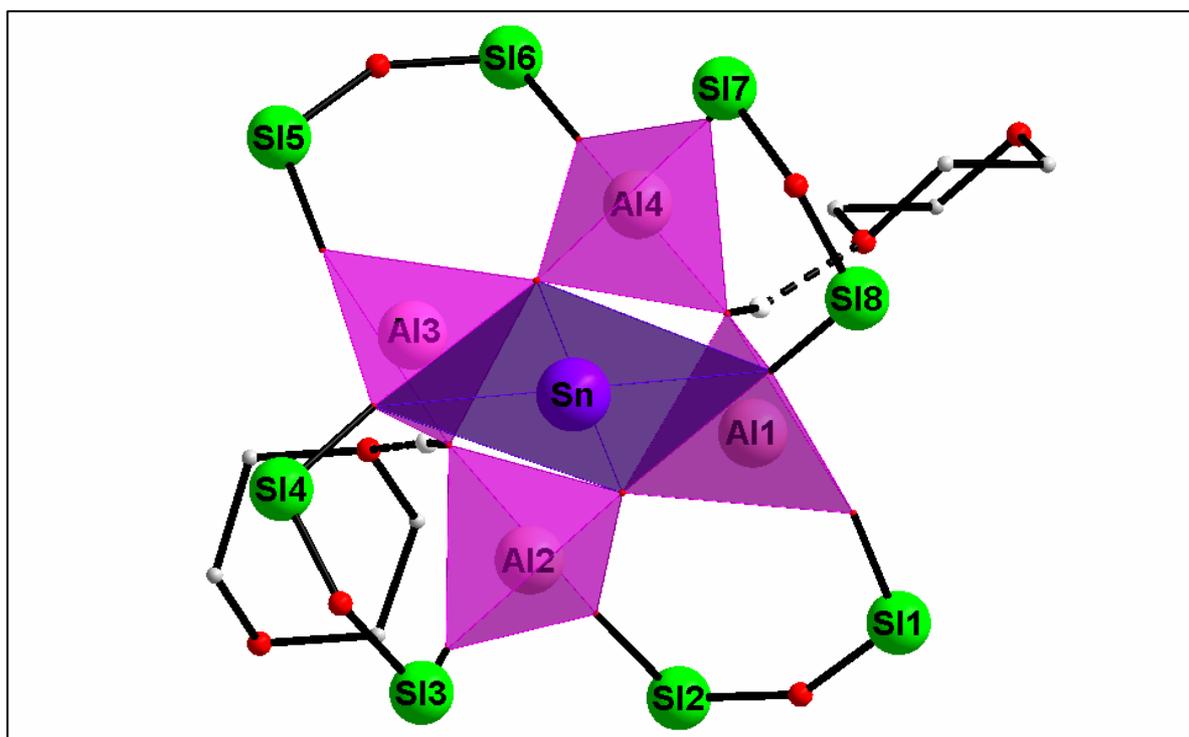
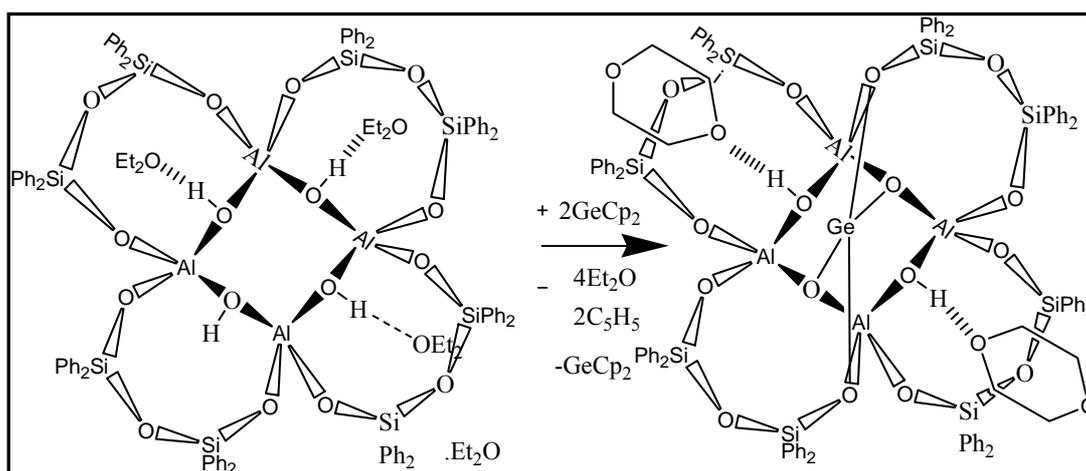


Abb. 62: Polyederdarstellung von 20

### 3.4 Synthese von **21** - $\{[(C_6H_5)_2Si]_2O_3\}_4 \cdot Al_4(OH)_2O_2Ge \times 2C_4H_8O_2$ .

Es wurde Bis(cyclopentadienyl)-germanium<sup>105; 106)</sup> im Überschuss (2 Äquivalente) zum Alumopolysiloxan **1** zugegeben, dabei spalten zwei Wasserstoffatome ab und bilden jeweils zwei Äquivalente Cyclopentadien (Gl. **18**). Nach Kristallisation wird eine Ausbeute an **21** von 71,53 % erhalten.



#### Gleichung 18

Die Ethermoleküle wurden freigesetzt, was durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie untersucht wurde. Kristalle von **21** wurden in THF aufgelöst und die entsprechenden NMR- und IR-Spektren wurden gemacht. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist die Verbindung **21** zwei Multipletts im aromatischen Bereich für die orthoständigen Wasserstoffatome der Phenylgruppen bei 7.33-7.53 ppm (32H) und für die meta- und paraständigen Wasserstoffatome bei 6.92-7.12 ppm (48H) sowie ein Singulett für die Dioxanmoleküle auf. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt ebenfalls wie beim Alumopolysiloxan **20** im Phenylbereich 16 Resonanzen: acht davon entsprechen den Phenylringen der Siloxyreste, die das Germaniumatom umgeben und die restlichen Signale sind den Phenylgruppen auf der anderen Seite des Alumooligosiloxans **21** zuzuordnen. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum weist zwei Signale bei -41,00 ppm und -44,71 ppm auf. Für die Aufnahme des IR-Spektrums wurden Kristalle der Verbindung mit KBr verrieben. Das Spektrum zeigt die Banden der OH-Valenzschwingungen bei 3616cm<sup>-1</sup> und 3559 cm<sup>-1</sup>. Alumopolysiloxan **21** weist auch CH-Valenzschwingungen bei 3068 - 2861 cm<sup>-1</sup> auf.

### 3.4.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von 21.

#### 3.4.1.a) Die Strukturbestimmung von 21.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 21 wurden aus einer Toluol-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die centrosymmetrische Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von  $R1 = 0.05$ .

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von 21.

Tabelle 64: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21.

Identifizierungscode	sh2339	
Summenformel	$C_{104} H_{98} Al_4 GeO_{20} Si_8 \times 2,5 C_6H_5CH_3$	
Molmasse	2297,38	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	$a = 14,5120(14) \text{ \AA}$ $b = 16,493(2) \text{ \AA}$ $c = 28,091(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 100,100(6)^\circ$ $\beta = 91,758(4)^\circ$ $\gamma = 115,977(4)^\circ$
Zellvolumen	$5906,7(11) \text{ \AA}^3$	
Anzahl der Formeleinheiten	2	
Dichte (berechnet)	1,292 Mg/m <sup>3</sup>	
Röntgenographische Dichte F(000)	0,436 mm <sup>-1</sup> 2400	
Kristallgröße	0,53 x 0,35 x 0,22 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1,40 to 29,09°	
Indexbereich	-19<=h<=19, -22<=k<=22, -38<=l<=38	
Anzahl gemessener Reflexe	136214	
Unabhängige Reflexe	31358 [R(int) = 0,0436]	
Datenvollständigkeit bis Theta = 29,57°	99 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix-block least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameters	31358 / 0 / 1372	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,038	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0567, wR2 = 0,1386	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0,0920, wR2 = 0,1630	
Absolute structure parameter	0,02(5)	
Restelektronendichte	1,728 and -0,914 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 65: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für 21. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ge(1)	2865(1)	7887(1)	3116(1)	16(1)
Al(1)	4934(1)	8734(1)	2488(1)	13(1)
Al(2)	4445(1)	7311(1)	3135(1)	13(1)
Al(3)	2630(1)	5976(1)	2343(1)	13(1)

Al(4)	2620(1)	7686(1)	2054(1)	14(1)
Si(1)	7068(1)	8496(1)	2493(1)	14(1)
Si(2)	6738(1)	7607(1)	3386(1)	14(1)
Si(3)	2763(1)	6383(1)	3853(1)	14(1)
Si(4)	1554(1)	4602(1)	3047(1)	15(1)
Si(5)	1980(1)	5116(1)	1207(1)	16(1)
Si(6)	861(1)	6316(1)	1178(1)	16(1)
Si(7)	2607(1)	9623(1)	2541(1)	16(1)
Si(8)	5022(1)	10748(1)	2662(1)	18(1)
O(1)	4280(1)	8240(1)	2971(1)	14(1)
O(2)	3940(1)	6390(1)	2615(1)	15(1)
O(3)	2446(1)	6993(1)	2500(1)	14(1)
O(4)	3962(1)	8101(1)	1964(1)	15(1)
O(5)	5941(2)	8461(1)	2440(1)	17(1)
O(6)	7125(2)	7850(1)	2866(1)	17(1)
O(7)	5587(2)	7509(1)	3413(1)	17(1)
O(8)	3364(1)	7030(1)	3466(1)	15(1)
O(9)	2127(2)	5319(1)	3571(1)	18(1)
O(10)	1805(2)	5108(1)	2597(1)	18(1)
O(11)	2613(2)	5751(1)	1724(1)	17(1)
O(12)	1153(2)	5460(1)	1029(1)	19(1)
O(13)	1773(2)	7181(1)	1542(1)	19(1)
O(14)	2625(2)	8629(1)	2443(1)	18(1)
O(15)	3781(2)	10456(1)	2619(1)	21(1)
O(16)	5262(2)	9879(1)	2575(1)	19(1)

Tabelle 66: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2339.

Ge(1)-O(3)	1.9469(19)	O(3)-Ge(1)-Al(2)	79.71(6)
Ge(1)-O(1)	1.9513(19)	O(1)-Ge(1)-Al(2)	38.28(6)
Ge(1)-O(8)	2.1970(19)	O(8)-Ge(1)-Al(2)	38.53(5)
Ge(1)-Al(2)	2.8435(9)	O(3)-Ge(1)-Al(4)	36.41(6)
Ge(1)-Al(4)	2.9362(9)	O(1)-Ge(1)-Al(4)	78.47(6)
Al(1)-O(16)	1.703(2)	O(8)-Ge(1)-Al(4)	122.21(5)
Al(1)-O(5)	1.710(2)	Al(2)-Ge(1)-Al(4)	95.22(2)
Al(1)-O(1)	1.787(2)	O(16)-Al(1)-O(5)	115.37(10)
Al(1)-O(4)	1.814(2)	O(16)-Al(1)-O(1)	111.90(10)
Al(2)-O(7)	1.679(2)	O(5)-Al(1)-O(1)	106.08(10)
Al(2)-O(8)	1.772(2)	O(16)-Al(1)-O(4)	109.92(10)
Al(2)-O(2)	1.778(2)	O(5)-Al(1)-O(4)	110.44(10)
Al(2)-O(1)	1.784(2)	O(1)-Al(1)-O(4)	102.30(9)
Al(3)-O(10)	1.704(2)	O(7)-Al(2)-O(8)	119.49(10)
Al(3)-O(11)	1.710(2)	O(7)-Al(2)-O(2)	114.99(10)
Al(3)-O(3)	1.794(2)	O(8)-Al(2)-O(2)	101.34(10)
Al(3)-O(2)	1.805(2)	O(7)-Al(2)-O(1)	119.82(10)
Al(4)-O(13)	1.688(2)	O(8)-Al(2)-O(1)	91.05(9)
Al(4)-O(14)	1.734(2)	O(2)-Al(2)-O(1)	106.38(10)
Al(4)-O(3)	1.792(2)	O(7)-Al(2)-Ge(1)	146.10(8)
Al(4)-O(4)	1.802(2)	O(8)-Al(2)-Ge(1)	50.58(6)
Si(1)-O(5)	1.612(2)	O(2)-Al(2)-Ge(1)	98.87(7)
Si(1)-O(6)	1.645(2)	O(1)-Al(2)-Ge(1)	42.66(6)
Si(2)-O(7)	1.612(2)	O(10)-Al(3)-O(11)	117.46(10)
Si(2)-O(6)	1.635(2)	O(10)-Al(3)-O(3)	111.70(10)
Si(3)-O(9)	1.615(2)	O(11)-Al(3)-O(3)	106.79(10)
Si(3)-O(8)	1.655(2)	O(10)-Al(3)-O(2)	110.25(10)
Si(4)-O(10)	1.601(2)	O(11)-Al(3)-O(2)	107.96(10)
Si(4)-O(9)	1.646(2)	O(3)-Al(3)-O(2)	101.40(9)
Si(5)-O(11)	1.609(2)	O(13)-Al(4)-O(14)	119.54(11)
Si(5)-O(12)	1.634(2)	O(13)-Al(4)-O(3)	115.81(10)
Si(6)-O(13)	1.607(2)	O(14)-Al(4)-O(3)	96.40(10)
Si(6)-O(12)	1.635(2)	O(13)-Al(4)-O(4)	115.54(10)
Si(7)-O(14)	1.627(2)	O(14)-Al(4)-O(4)	102.08(10)
Si(7)-O(15)	1.631(2)	O(3)-Al(4)-O(4)	104.69(9)
Si(8)-O(16)	1.598(2)	O(13)-Al(4)-Ge(1)	144.77(8)
Si(8)-O(15)	1.642(2)	O(14)-Al(4)-Ge(1)	58.67(7)
O(3)-Ge(1)-O(1)	86.21(8)	O(3)-Al(4)-Ge(1)	40.16(6)
O(3)-Ge(1)-O(8)	91.10(7)	O(4)-Al(4)-Ge(1)	98.05(7)
O(1)-Ge(1)-O(8)	75.15(7)	O(5)-Si(1)-O(6)	111.11(11)
O(11)-Si(5)-O(12)	109.93(11)	O(7)-Si(2)-O(6)	110.07(10)
O(13)-Si(6)-O(12)	111.54(11)	O(9)-Si(3)-O(8)	109.89(10)
O(14)-Si(7)-O(15)	110.22(11)	Al(4)-O(3)-Al(3)	117.96(11)
O(16)-Si(8)-O(15)	113.05(11)	Al(4)-O(3)-Ge(1)	103.43(9)
Al(2)-O(1)-Al(1)	118.68(11)	Al(3)-O(3)-Ge(1)	128.70(10)

Al(2)-O(1)-Ge(1)	99.06(9)	Al(4)-O(4)-Al(1)	118.69(11)
Al(1)-O(1)-Ge(1)	131.14(11)	Si(2)-O(7)-Al(2)	150.32(14)
Al(2)-O(2)-Al(3)	119.53(11)	Si(3)-O(8)-Al(2)	141.73(12)
Si(1)-O(5)-Al(1)	163.52(14)	Si(3)-O(8)-Ge(1)	127.27(10)
Si(2)-O(6)-Si(1)	138.89(13)	Al(2)-O(8)-Ge(1)	90.89(8)
Si(6)-O(13)-Al(4)	153.54(14)	Si(3)-O(9)-Si(4)	146.34(14)
Si(7)-O(14)-Al(4)	151.32(13)	Si(4)-O(10)-Al(3)	149.31(14)
Si(7)-O(15)-Si(8)	147.06(14)	Si(5)-O(11)-Al(3)	147.12(13)
Si(8)-O(16)-Al(1)	154.08(14)	Si(5)-O(12)-Si(6)	139.72(13)

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

Tabelle 67:  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2[h^2 a^* U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Ge(1)	15(1)	16(1)	15(1)	3(1)	4(1)	7(1)
Al(1)	13(1)	13(1)	14(1)	4(1)	2(1)	5(1)
Al(2)	13(1)	14(1)	13(1)	4(1)	1(1)	6(1)
Al(3)	14(1)	12(1)	13(1)	4(1)	0(1)	5(1)
Al(4)	13(1)	14(1)	14(1)	5(1)	1(1)	6(1)
Si(1)	13(1)	15(1)	15(1)	4(1)	2(1)	6(1)
Si(2)	13(1)	16(1)	14(1)	4(1)	0(1)	7(1)
Si(3)	14(1)	14(1)	12(1)	4(1)	2(1)	5(1)
Si(4)	15(1)	13(1)	16(1)	5(1)	1(1)	4(1)
Si(5)	17(1)	17(1)	14(1)	4(1)	0(1)	7(1)
Si(6)	15(1)	17(1)	16(1)	5(1)	0(1)	7(1)
Si(7)	20(1)	18(1)	16(1)	5(1)	3(1)	12(1)
Si(8)	20(1)	12(1)	21(1)	5(1)	5(1)	6(1)
O(1)	14(1)	13(1)	15(1)	4(1)	3(1)	6(1)
O(2)	14(1)	16(1)	16(1)	2(1)	-1(1)	7(1)
O(3)	14(1)	13(1)	15(1)	5(1)	1(1)	5(1)
O(4)	15(1)	19(1)	13(1)	5(1)	2(1)	7(1)
O(5)	15(1)	18(1)	19(1)	4(1)	1(1)	8(1)
O(6)	17(1)	20(1)	17(1)	7(1)	4(1)	10(1)
O(7)	14(1)	21(1)	16(1)	5(1)	0(1)	7(1)
O(8)	15(1)	16(1)	14(1)	5(1)	3(1)	7(1)
O(9)	18(1)	15(1)	18(1)	5(1)	1(1)	5(1)
O(10)	19(1)	15(1)	17(1)	5(1)	0(1)	4(1)
O(11)	19(1)	18(1)	15(1)	5(1)	0(1)	7(1)
O(12)	19(1)	20(1)	18(1)	2(1)	-1(1)	10(1)
O(13)	18(1)	18(1)	18(1)	4(1)	-2(1)	7(1)
O(14)	21(1)	18(1)	18(1)	5(1)	5(1)	10(1)
O(15)	23(1)	17(1)	26(1)	6(1)	4(1)	11(1)
O(16)	17(1)	14(1)	25(1)	5(1)	4(1)	6(1)
C(91)	43(2)	16(2)	25(2)	7(1)	11(1)	9(1)
C(92)	25(2)	70(3)	31(2)	22(2)	3(2)	14(2)
C(93)	33(2)	60(3)	35(2)	13(2)	8(2)	1(2)
C(94)	113(5)	40(3)	60(3)	24(2)	56(3)	32(3)
C(95A)	55(4)	41(3)	53(4)	35(3)	23(3)	32(3)
C(96A)	39(3)	31(3)	39(3)	17(2)	14(2)	22(2)
C(95B)	96(13)	54(9)	30(7)	23(7)	9(8)	52(10)
C(96B)	59(9)	39(7)	32(6)	21(6)	14(6)	40(7)
C(97)	71(3)	29(2)	36(2)	14(2)	25(2)	15(2)
C(98)	60(3)	46(2)	44(2)	23(2)	17(2)	28(2)
C(99)	49(2)	47(2)	34(2)	20(2)	6(2)	22(2)
C(100)	46(2)	34(2)	36(2)	10(2)	6(2)	17(2)
C(101)	42(2)	40(2)	47(2)	15(2)	4(2)	14(2)
C(102)	50(3)	38(2)	39(2)	15(2)	0(2)	-5(2)
O(17)	34(1)	47(2)	20(1)	16(1)	1(1)	-3(1)
O(18)	35(1)	44(2)	45(2)	25(1)	-5(1)	8(1)
O(19)	34(1)	27(1)	49(2)	7(1)	17(1)	19(1)
O(20)	60(2)	27(1)	44(2)	5(1)	22(1)	21(1)

### 3.4.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von 21.

Wenn man Alumopolysiloxan 1 mit zwei Äquivalenten Bis(cyclopentadienyl)-germanium umsetzt, bekommt man nach Umkristallisieren aus Toluol das Alumopolysiloxan 21.

Abbildung 63 zeigt die Molekülstruktur von  $[(C_6H_5)_2SiO_3]_4Al_4(OH)_2O_2Ge \times 2C_6H_6$ .

Zwei Wasserstoffatome auf der einen Seite des Alumopolysiloxanes 1 wurden ersetzt, wobei das Germaniumatom zwei kovalente Bindungen mit den Sauerstoffatomen bildet. Die koordinativen Bindungen am Germaniumatom werden von den Sauerstoffatomen der Siloxyreste gebildet, die in *trans*-Stellung zueinander stehen. Sie unterscheiden sich allerdings stark voneinander. Die Ge-O-koordinativen Bindungslängen sind für Ge(1)-O(14): 2,516(2) Å und für Ge(1)-O(8): 2,197(2) Å, wobei die Ge(1)-O(14)-Bindungslänge um 0,319(2) Å länger ist als der Ge(1)-O(8)-Abstand. Man muss hier wohl eher von einer Dreifachkoordination des Germaniumatoms sprechen. Der Abstand des Germaniumatoms zu den beiden Sauerstoffatomen der zentralen, cyclische  $Al_4O_4$ - Struktureinheit beträgt für Ge(1)-O(1): 1,951(2) Å und für Ge(1)-O(3): 1,947(2) Å und entspricht üblichen Ge-O-Bindungslängen. Das Grundgerüst von 21 ist isotyp mit der Zinn-Struktur 20, wobei es für die kleineren Germaniumatome im Vergleich zu den großen Zinnatomen wesentlich schwieriger ist ihre Koordinationssphäre optimal zu gestalten <sup>71)</sup>. Im Vergleich zu Verbindung 20, die nur mit einem Molekül Toluol auskristallisiert, packt die Germanium-Struktur 21 noch 1,5 Moleküle Toluol in ihre Kristallgitter ein. Die zwei verbleibenden Wasserstoffatome bilden mit 1,4-Dioxan-Molekülen Wasserstoffbrückenbindungen, die einen mittleren O...O-Abstand von 2,598(4) Å haben. Man findet neben O(1) und O(3) gemeinsam mit dem einsamen Elektronenpaar in der Äquatorebene einen verzerrten  $\psi$ -trigonalbipyramidalen Koordinationspolyeder um das Germaniumatom, in welchem die Sauerstoffatome O(14) und O(8) in einem Winkel von annähernd 156,4° die Axialpositionen besetzen. In der Polyederdarstellung besteht die Struktur aus einem  $GeO_4$ -Koordinationspolyeder, der mit zwei  $AlO_4$ -Tetraedern kantenverknüpft ist (s. Abb. 64). Die Aluminiumatome sind verzerrt tetraedrisch von den Sauerstoffatomen umgeben. Die Sauerstoffatome am Germanium haben annähernd trigonal-planare Geometrie. Das Germaniumatom ist  $sp^3d$ -hybridisiert und hat die Koordinationszahl 3+1 erreicht.

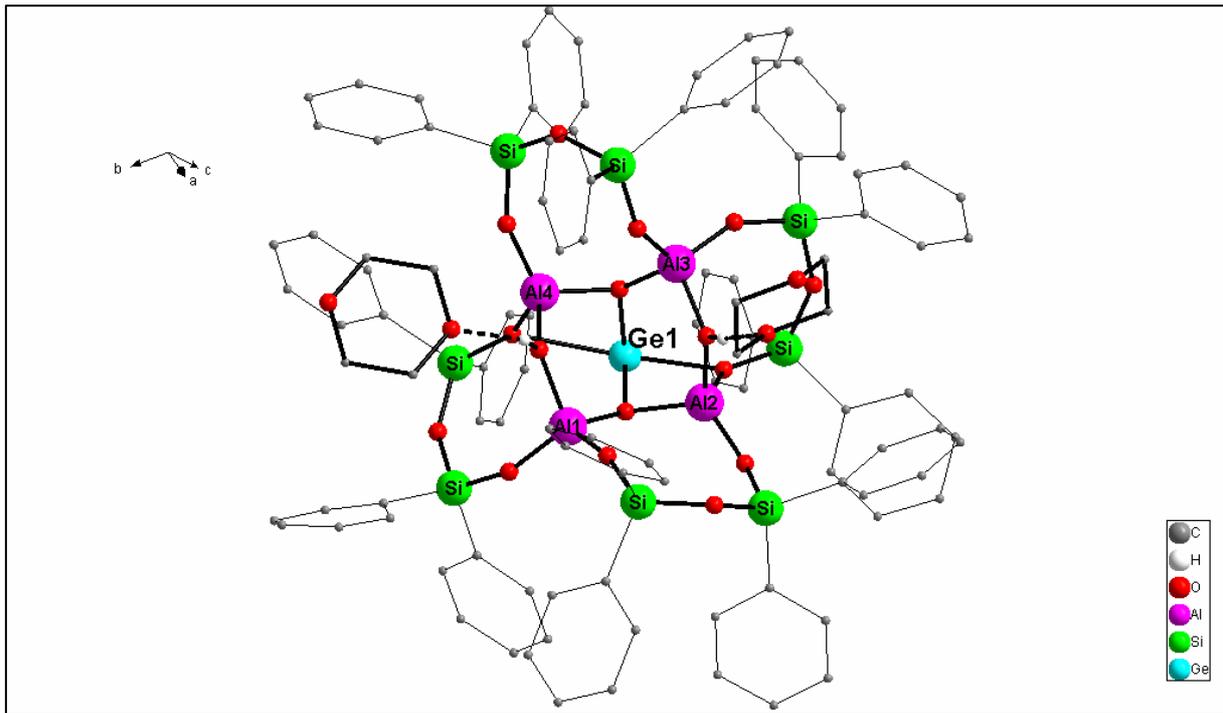


Abb. 63: Molekülstruktur von 21

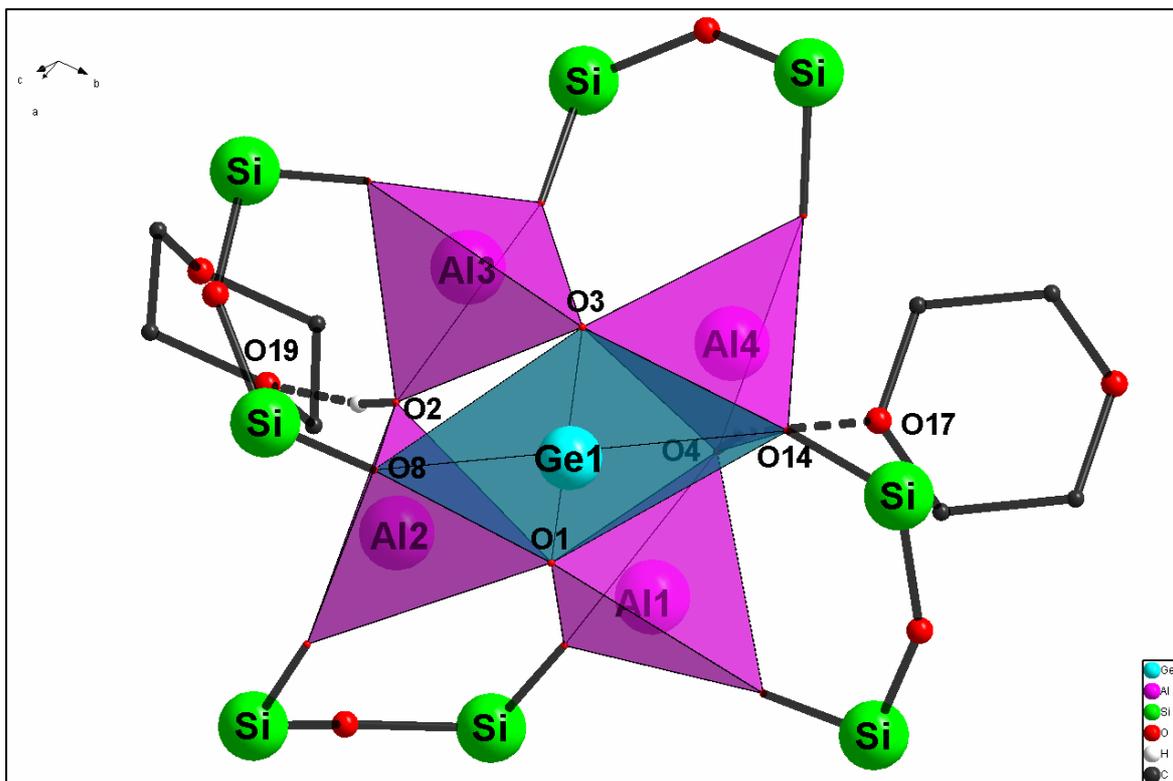


Abb. 64: Polyederdarstellung von 21

#### 4. Reaktionen unter Änderung der Struktureinheit von Alumopolysiloxan 1 - $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 4\text{Et}_2\text{O}$ .

##### 4.1 Synthese von $[\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}\}_2\text{O}_3]_4\cdot\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 4 \text{NH}(\text{CH}_3)_2$ (22)

Das Diethyletheraddukt 1 reagiert mit Bis(dimethylamino)-zinn(II)<sup>107; 108</sup>, wobei aus der Mutterlösung Kristalle des Alumopolysiloxans 22 erhalten wurden. Die Umsetzung mit Bis(dimethylamino)-zinn(II) sollte zum Einbau von Zinn in das Alumopolysiloxan 1 führen. Die spektroskopischen Untersuchungen deuten aber auf eine Produktvielfalt hin. Das Produkt 22 konnte man in einer Ausbeute von etwa 14% erhalten. Der farblose Feststoff wurde mit Hilfe der NMR- und IR-Spektroskopie untersucht. Erwartungsgemäß sind im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektrum die Signale der Phenylgruppen und die Methylreste des Dimethylamin zu beobachten. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum weist ein Singulett bei -39,08 ppm auf, wie bei den anderen Alumopolysiloxanen, die mit Diaminresten koordinieren. Die OH-Valenzschwingungen der Ausgangsverbindung 1 sind im IR-Spektrum nicht mehr zu sehen und man erhält CH- und NH-Valenzschwingungen der neuen Verbindung 22. Das Alumooligosiloxan 22 ist aus einer Mischung von Produkten erhalten worden. Leider konnte im Verlauf dieser Arbeit der genaue Reaktionsweg und die restlichen Produkte nicht charakterisiert werden.

#### 4.1.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $\{[(C_6H_5)_2Si]_2O_3\}_4Al_4(OH)_4 \times 4 NH(CH_3)_2$ (22)

##### 4.1.1.a) Die Strukturbestimmung von $\{[(C_6H_5)_2Si]_2O_3\}_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 4 NH(CH_3)_2$ (22)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **22** wurden aus Benzen erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe  $P2_1/n$  im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Die Moleküldarstellung wurde mit dem Programm DIAMOND angefertigt. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von  $R1 = 0.06$ .

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von **22**.

Tabelle 68: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **22**.

Identifizierungscode	sh2151	
Summenformel	$C_{104}H_{112}Al_4 N_4 O_{16} Si_8 \times 5,5 C_6H_6 \times THF$	
Molmasse	2508,31	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P 2(1)/n$	
Gitterkonstanten	$a = 14,142(3) \text{ Å}$	$a = 90^\circ$
	$b = 35,355(7) \text{ Å}$	$b = 94,36(3)^\circ$
	$c = 28,754(6) \text{ Å}$	$g = 90^\circ$
Zellvolumen	$14335(5) \text{ Å}^3$	
Anzahl der Formeleinheiten	4	
Röntgenographische Dichte	$1,162 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0,160 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	5308	
Kristallgröße	$0,6 \times 0,45 \times 0,4 \text{ mm}^3$	
Gemessener Theta-Bereich	$1,85 \text{ to } 24,08^\circ$	
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15, -39 \leq k \leq 40, -32 \leq l \leq 32$	
Anzahl gemessener Reflexe	90418	
Unabhängige Reflexe	21303 [ $R(\text{int}) = 0,0951$ ]	
Datenvollständigkeit bis $\Theta = 24,10^\circ$	93,8 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	21303 / 0 / 1338	
Goodness-of-fit on $F^2$	0,934	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0,0665, wR2 = 0,1507$	
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0,1363, wR2 = 0,1730$	
Restelektronendichte	$0,704 \text{ and } -0,450 \text{ e. Å}^{-3}$	

Tabelle 69: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

für **22**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Al(1)	1949(1)	9172(1)	3289(1)	32(1)
Al(2)	1887(1)	9001(1)	2178(1)	32(1)
Al(3)	1810(1)	8097(1)	2411(1)	32(1)
Al(4)	2071(1)	8278(1)	3517(1)	32(1)
Si(1)	202(1)	9768(1)	3093(1)	36(1)
Si(2)	566(1)	9720(1)	2030(1)	36(1)

Si(3)	3443(1)	8826(1)	1436(1)	38(1)
Si(4)	2949(1)	7956(1)	1528(1)	38(1)
Si(5)	176(1)	7487(1)	2593(1)	38(1)
Si(6)	866(1)	7552(1)	3671(1)	37(1)
Si(7)	3837(1)	8440(1)	4288(1)	38(1)
Si(8)	3359(1)	9312(1)	4184(1)	36(1)
O(1)	2375(3)	9150(1)	2730(1)	37(1)
O(2)	1428(2)	8544(1)	2201(1)	35(1)
O(3)	2370(3)	8117(1)	2970(1)	35(1)
O(4)	1582(3)	8730(1)	3480(1)	35(1)
O(5)	955(2)	9457(1)	3279(1)	41(1)
O(6)	78(2)	9785(1)	2521(1)	44(1)
O(7)	977(2)	9300(1)	1975(1)	39(1)
O(8)	2795(3)	9015(1)	1803(1)	43(1)
O(9)	3434(3)	8366(1)	1442(1)	44(1)
O(10)	2623(2)	7905(1)	2047(1)	41(1)
O(11)	793(2)	7818(1)	2392(1)	41(1)
O(12)	304(2)	7459(1)	3163(1)	45(1)
O(13)	1228(2)	7978(1)	3731(1)	38(1)
O(14)	3109(2)	8274(1)	3885(1)	41(1)
O(15)	3859(2)	8900(1)	4289(1)	41(1)
O(16)	2874(2)	9348(1)	3662(1)	38(1)
N(1)	3959(4)	9486(2)	2653(2)	92(2)
C(97)	3944(7)	9880(3)	2813(3)	121(3)
C(98)	4708(8)	9267(3)	2878(4)	140(4)
N(2)	-181(4)	8461(1)	1751(2)	63(1)
C(99)	-152(6)	8602(2)	1272(2)	86(2)
C(100)	-905(6)	8633(2)	2018(3)	99(2)
N(3)	4013(4)	7834(2)	3098(2)	81(2)
C(101)	4032(7)	7440(3)	2982(3)	129(3)
C(102)	4669(8)	8054(3)	2849(4)	147(4)
N(4)	-37(4)	8805(1)	3791(2)	62(1)
C(103)	-736(7)	8537(2)	3588(3)	113(3)
C(104)	50(7)	8796(2)	4296(3)	115(3)

Tabelle 70: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2151.

Al(1)-O(5)	1.727(3)	O(8)-Al(2)-O(2)	110.10(17)
Al(1)-O(16)	1.742(3)	O(7)-Al(2)-O(1)	110.50(16)
Al(1)-O(4)	1.748(3)	O(8)-Al(2)-O(1)	107.00(18)
Al(1)-O(1)	1.762(4)	O(2)-Al(2)-O(1)	111.37(17)
Al(2)-O(7)	1.732(3)	O(3)-Al(3)-O(11)	111.57(17)
Al(2)-O(8)	1.738(4)	O(3)-Al(3)-O(10)	107.14(19)
Al(2)-O(2)	1.747(3)	O(11)-Al(3)-O(10)	109.94(17)
Al(2)-O(1)	1.763(3)	O(3)-Al(3)-O(2)	112.84(16)
Al(3)-O(3)	1.740(4)	O(11)-Al(3)-O(2)	105.43(18)
Al(3)-O(11)	1.741(3)	O(10)-Al(3)-O(2)	109.94(16)
Al(3)-O(10)	1.749(3)	O(13)-Al(4)-O(14)	110.46(17)
Al(3)-O(2)	1.760(3)	O(13)-Al(4)-O(4)	107.50(18)
Al(4)-O(13)	1.741(3)	O(14)-Al(4)-O(4)	110.85(17)
Al(4)-O(14)	1.743(4)	O(13)-Al(4)-O(3)	109.75(17)
Al(4)-O(4)	1.743(3)	O(14)-Al(4)-O(3)	106.93(19)
Al(4)-O(3)	1.755(4)	O(4)-Al(4)-O(3)	111.37(17)
Si(1)-O(5)	1.597(3)	O(5)-Si(1)-O(6)	112.19(18)
Si(1)-O(6)	1.641(3)	O(7)-Si(2)-O(6)	113.10(17)
Si(2)-O(7)	1.607(3)	O(8)-Si(3)-O(9)	113.88(18)
Si(2)-O(6)	1.634(4)	O(10)-Si(4)-O(9)	113.16(18)
Si(3)-O(8)	1.596(3)	O(11)-Si(5)-O(12)	112.73(18)
Si(3)-O(9)	1.627(3)	O(13)-Si(6)-O(12)	114.48(18)
Si(4)-O(10)	1.604(3)	O(14)-Si(7)-O(15)	112.19(18)
Si(4)-O(9)	1.630(3)	O(16)-Si(8)-O(15)	112.95(18)
Si(5)-O(11)	1.595(3)	Al(1)-O(1)-Al(2)	134.2(2)
Si(5)-O(12)	1.639(3)	Al(2)-O(2)-Al(3)	137.6(2)
Si(6)-O(13)	1.599(3)	Al(3)-O(3)-Al(4)	135.9(3)
Si(6)-O(12)	1.642(4)	Al(4)-O(4)-Al(1)	135.5(3)
Si(7)-O(14)	1.601(4)	Si(1)-O(5)-Al(1)	158.4(2)
Si(7)-O(15)	1.628(3)	Si(2)-O(6)-Si(1)	147.3(2)
Si(8)-O(16)	1.608(3)	Si(2)-O(7)-Al(2)	142.8(2)
Si(8)-O(15)	1.637(3)	Si(3)-O(8)-Al(2)	152.5(2)
N(1)-C(98)	1.427(11)	Si(3)-O(9)-Si(4)	153.5(2)
N(1)-C(97)	1.468(10)	Si(4)-O(10)-Al(3)	139.6(2)
N(1)-H(1)	1.57(8)	Si(5)-O(11)-Al(3)	151.4(2)
N(2)-C(100)	1.459(9)	Si(5)-O(12)-Si(6)	152.5(2)
N(2)-C(99)	1.468(8)	Si(6)-O(13)-Al(4)	139.3(2)
N(2)-H(2)	1.53(7)	Si(7)-O(14)-Al(4)	154.4(2)

N(3)-C(101)	1.435(10)	Si(7)-O(15)-Si(8)	151.9(2)
N(3)-C(102)	1.443(11)	Si(8)-O(16)-Al(1)	142.5(2)
N(3)-H(3)	1.74(8)	C(98)-N(1)-C(97)	113.6(7)
N(4)-C(104)	1.450(9)	C(98)-N(1)-H(1)	105(2)
N(4)-C(103)	1.459(9)	C(97)-N(1)-H(1)	114(2)
N(4)-H(4)	1.69(6)	C(100)-N(2)-C(99)	115.0(5)
C(105)-C(106)	1.343(12)	C(100)-N(2)-H(2)	105(2)
C(105)-C(107)	1.393(13)	C(99)-N(2)-H(2)	114(2)
		C(101)-N(3)-C(102)	112.6(7)
O(5)-Al(1)-O(16)	111.97(17)	C(101)-N(3)-H(3)	115(3)
O(5)-Al(1)-O(4)	105.37(19)	C(102)-N(3)-H(3)	105(3)
O(16)-Al(1)-O(4)	110.70(17)	C(104)-N(4)-C(103)	113.0(6)
O(5)-Al(1)-O(1)	110.12(17)	C(104)-N(4)-H(4)	114(2)
O(16)-Al(1)-O(1)	106.53(18)	C(103)-N(4)-H(4)	108.4(19)
O(4)-Al(1)-O(1)	112.25(17)	C(106)-C(105)-C(107)	116.3(11)
O(7)-Al(2)-O(8)	109.86(17)		
O(7)-Al(2)-O(2)	108.02(18)		

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

Tabelle 71:  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2[h^2 a^* U_{11} + \dots + 2hk a^* b^* U_{12}])$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al(1)	29(1)	33(1)	32(1)	0(1)	2(1)	2(1)
Al(2)	33(1)	33(1)	31(1)	1(1)	5(1)	1(1)
Al(3)	32(1)	32(1)	33(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
Al(4)	30(1)	33(1)	33(1)	2(1)	3(1)	0(1)
Si(1)	33(1)	35(1)	39(1)	0(1)	2(1)	5(1)
Si(2)	37(1)	34(1)	37(1)	3(1)	-1(1)	3(1)
Si(3)	38(1)	40(1)	38(1)	0(1)	12(1)	-1(1)
Si(4)	39(1)	38(1)	38(1)	-4(1)	9(1)	2(1)
Si(5)	36(1)	39(1)	38(1)	1(1)	5(1)	-6(1)
Si(6)	38(1)	37(1)	35(1)	4(1)	6(1)	-4(1)
Si(7)	31(1)	44(1)	38(1)	6(1)	-1(1)	1(1)
Si(8)	32(1)	41(1)	34(1)	-1(1)	1(1)	-3(1)
O(1)	31(2)	44(2)	37(2)	1(2)	1(2)	-6(2)
O(2)	28(2)	35(2)	41(2)	2(1)	2(2)	-1(1)
O(3)	30(3)	40(2)	36(2)	2(1)	6(2)	4(2)
O(4)	27(2)	36(2)	43(2)	1(1)	6(2)	-2(2)
O(5)	33(2)	40(2)	49(2)	2(2)	-1(2)	10(2)
O(6)	46(3)	46(2)	38(2)	-3(2)	0(2)	5(2)
O(7)	39(2)	37(2)	39(2)	2(1)	-1(2)	6(2)
O(8)	45(2)	44(2)	41(2)	0(2)	17(2)	-2(2)
O(9)	48(3)	33(2)	52(2)	-1(2)	17(2)	-3(2)
O(10)	42(2)	43(2)	41(2)	-4(2)	13(2)	3(2)
O(11)	39(2)	39(2)	45(2)	0(2)	9(2)	-11(2)
O(12)	43(3)	54(2)	40(2)	1(2)	3(2)	-8(2)
O(13)	40(2)	32(2)	43(2)	5(1)	9(2)	-5(2)
O(14)	37(2)	45(2)	41(2)	4(2)	-2(2)	0(2)
O(15)	36(2)	39(2)	48(2)	9(2)	1(2)	2(2)
O(16)	38(2)	41(2)	33(2)	-3(1)	-1(1)	-5(2)
N(1)	70(5)	152(6)	55(3)	-1(4)	17(3)	-14(4)

#### 4.1.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von **(22)**

Wie aus der Röntgenstrukturanalyse hervorgeht, wurden vier Moleküle  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  durch H-Brücken an die  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit koordiniert. Das Molekül ist annähernd  $S_4$ -symmetrisch. Im Unterschied zum Diethyletheraddukt **1** (drei Moleküle pro vier OH-Gruppen) und zum Triethylaminaddukt (nur zwei Moleküle pro vier OH-Gruppen) wurden im Alumooligosiloxan **22** wie im Pyridinaddukt alle OH-Gruppen „koordinativ abgesättigt“<sup>57)</sup>. Der Pyridinkomplex wurde dadurch erhalten, dass sich die Hälfte der Phenylgruppen parallel zu den Pyridinmolekülen anordnet (s. Abb. **10**). Die vierfache Einlagerung von Dimethylamin zeigt, dass das Molekül noch klein genug ist alle OH-Gruppen zu erreichen. Auch hier ist die Hälfte der Phenylringen parallel zueinander ausgerichtet (s. Abb. **65**).

Die O...N-Abstände der N-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen betragen Werte von: O(1)...N(1)-2,558(4) Å, O(2)...N(2)-2,548(4) Å, O(3)...N(3)-2,534(4) Å und O(4)...N(4)-2,532(4) Å. Die Al-O-Bindungslängen des zentralen Achtrings unterscheiden sich kaum von einander und sie haben Werte um O(4) (1,748(3) Å, 1,743(3) Å), um O(2) (1,747(3) Å, 1,760(3) Å) auf einer Seite und um O(1) (1,762(4) Å, 1,763(3) Å) und O(3) (1,740(4) Å, 1,755(4) Å) auf der anderen Seite des Ringes. Die Länge der Al-O-Abstände des Zentralrings sind nicht nur von der Stärke-(pK<sub>a</sub>-Wert) der Lewis-Basen abhängig, sondern auch vom Vermögen der Basen Protonen anzuziehen, die man mit der Ausgangsverbindung umsetzt (s. S. 59<sup>52)</sup>). Umso größer die Protonenaffinität der Base ist, desto kürzer sollte der Al-O-Abstand im  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Zentralachtring sein. Da das Vermögen von  $\text{Et}_2\text{O}$  die  $\text{H}^+$ -Ionen anzuziehen kleiner als vom  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  ist (s. Abb. **27**), ist die mittlere Al-O-Bindungslänge des Achtringes für **1** (1,796 Å) richtigerweise größer als für **22** (1,748(4) Å). Die Winkel zwischen den besten Ebenen, die die Siloxyflügel mit dem Zentralachtring einschließen, betragen Werte von 136,89°, 139,17° und 138,37°, 138,82°. Der unbedeutend kleine Unterschied der Winkel auf den beiden Seiten der Verbindung belegt weiterhin den ebenmäßigen Aufbau des Moleküls. Die Phenylgruppen sind wiederum platzsparend parallel zueinander angeordnet. Der etwas größere Raumbedarf des Dimethylamins drückt sich nur in der etwa 4° größeren Öffnung der Siloxyringe im Vergleich zum Pyridinaddukt (134,3°) aus.

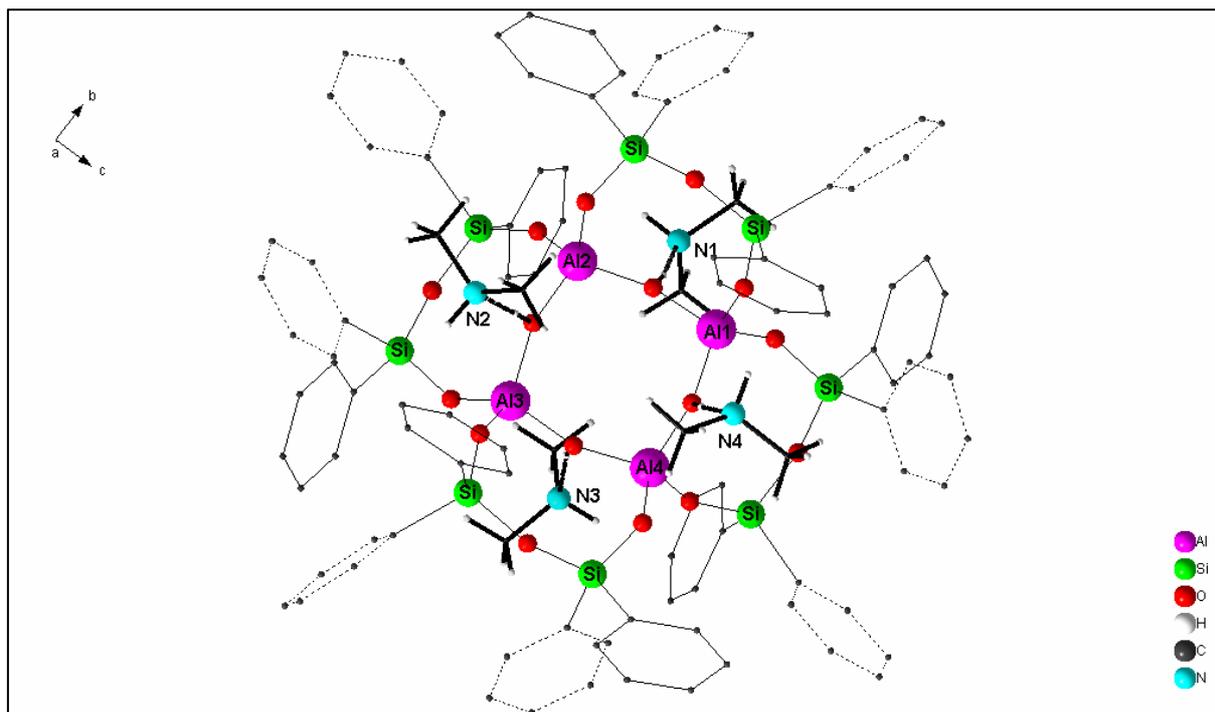


Abb. 65: Molekülstruktur von 22

#### 4.2 Synthese von $\{[(C_6H_5)_2Si]_2O\}_4Al_2O_6(OH)_2 \times NH_2(CH_2)_9NH_2 \times 2(15\text{-Kronen-5-Ether})$ (**23**)

Die Umsetzung der Ausgangsverbindung **1** mit dem 1,9-Diaminononan im Überschuss ergibt die neue Verbindung **14**, die aber sehr schlecht löslich war und nur mit Hilfe der NMR-Spektren, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden konnte. Nach Zugabe von 15-Kronen-5-Ether konnte der farblose Feststoff **14** vollständig aufgelöst werden. Nach einigen Wochen wurden farblose Kristalle von **23** erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 14%. Durch Abfiltrieren wurden die Kristalle des Alumopolysiloxanes **23** getrennt und spektroskopisch untersucht. Die NMR-Spektren von **23** wurden in DMSO aufgenommen. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **23** weist die entsprechenden Resonanzen für die Protonen der Phenylgruppen der Siloxyreste und die Methylengruppen des Diamines auf. Für einen einfachsubstituierten Phenylring erwartet man im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum vier Resonanzen im aromatischen Bereich. Die acht Resonanzen für das Oligoalumosiloxan **23** können mit den unterschiedlichen Phenylgruppen an den Si-Atomen des  $Al_2Si_4O_6$ -Zwölfring und an den Si-Atomen der  $AlO_3Si_2$ -Sechsringe erklärt werden. Dabei bekommt man jeweils vier Singulets für ortho-, meta-, para- und Si-C, sowie fünf Singulets für die  $CH_2$ -Gruppen des 1,9-Diaminonons und ein Singulett für die Methylengruppen der 15-Kronen-5-Ether. Das  $^{29}Si$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets bei -40,02 ppm ( $Al_2Si_4O_6$ -Zwölfring) und -54,02 ppm ( $AlO_3Si_2$ -Sechsringe) in etwa gleicher Intensität.

Die Aufnahme des IR-Spektrums von Alumopolysiloxan **23** erfolgt an Feststoff in diffuser Reflexion auf KBr. Im IR-Spektrum kann man zwei breiten Banden bei  $3293\text{ cm}^{-1}$  und  $3356\text{ cm}^{-1}$ , die für NH-Valenzschwingungen der  $NH_2$ -Gruppen typisch sind und mehreren Banden im Bereich von  $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ , die CH-Valenzschwingungen zuzuordnen sind, identifizieren.

#### 4.2.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $\{[(C_6H_5)_2Si]_2O\}_4Al_2O_6(OH)_2 \times NH_2(CH_2)_9NH_2 \times 2(15\text{-Kronen-5-Ether})$ (**23**)

##### 4.2.1.a) Die Strukturbestimmung von $\{[(C_6H_5)_2Si]_2O\}_4Al_2O_6(OH)_2 \times NH_2(CH_2)_9NH_2 \times 2(15\text{-Kronen-5-Ether})$ (**23**)

Kristalle von **23** wurden aus 15-Kronen-5-Ether bei Raumtemperatur gewonnen. Ein geeigneter Kristall wurde in ein Markröhrchen abgefüllt und einer Einkristallröntgenstrukturanalyse zugeführt. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe  $P 2_1/c$  im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Alle Atome außer Wasserstoff wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Für die Berechnung der Lagen der Wasserstoffatome wurden die entsprechenden idealisierten Geometrien verwendet. Es ergab sich ein Zuverlässigkeitsfaktor von  $R1 = 0.10$ .

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 72 zusammengefasst.

Tabelle 72: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **23**.

Identifizierungscode	sh2283	
Summenformel	$C_{125}H_{144}Al_2N_2O_{22}Si_8 \times 1,5 C_6H_5CH_3$	
Molmasse	2445.32	
Temperatur	103(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P 2(1)/c$	
Gitterkonstanten	$a = 14.6979(11)$ Å	$a = 90^\circ$ .
	$b = 37.059(3)$ Å	$b = 106.069(3)^\circ$ .
	$c = 25.009(2)$ Å	$g = 90^\circ$ .
Zellvolumen	$13090(2)$ Å <sup>3</sup>	
Anzahl der Formeleinheiten	4	
Röntgenographische Dichte	$1.240$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$0.163$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	5188	
Kristallgröße	$0.25 \times 0.3 \times 0.53$ mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	$1.01$ to $26.35^\circ$	
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 14$ , $-46 \leq k \leq 46$ , $-31 \leq l \leq 31$	
Anzahl gemessener Reflexe	177285	
Unabhängige Reflexe	26675 [R(int) = 0.1291]	
Datenvollständigkeit bis Theta = $24.10^\circ$	99.8 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	26675 / 1 / 1459	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.537	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.1042$ , $wR2 = 0.2245$	
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.2158$ , $wR2 = 0.2574$	
Restelektronendichte	$1.407$ and $-0.570$ e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 73: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> $\times 10^3$ )

für **23**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

	x	y	z	U(eq)

Al(1)	3370(1)	4593(1)	2182(1)	30(1)
Al(2)	3004(1)	3077(1)	2027(1)	29(1)
Si(1)	2084(1)	4282(1)	989(1)	31(1)
Si(2)	1520(1)	3451(1)	989(1)	32(1)
Si(3)	2933(1)	3360(1)	3261(1)	35(1)
Si(4)	2723(1)	4215(1)	3209(1)	40(1)
Si(5)	4097(1)	5361(1)	2151(1)	33(1)
Si(6)	5465(1)	4748(1)	2250(1)	31(1)
Si(7)	4839(1)	2979(1)	1670(1)	45(1)
Si(8)	3726(1)	2332(1)	1846(1)	50(1)
O(1)	2599(2)	4393(1)	1616(2)	37(1)
O(2)	1945(2)	3848(1)	905(1)	34(1)
O(3)	2045(2)	3280(1)	1577(1)	37(1)
O(4)	3087(2)	3202(1)	2704(2)	45(1)
O(5)	3095(2)	3796(1)	3277(2)	42(1)
O(6)	3166(2)	4415(1)	2776(2)	42(1)
O(7)	3311(2)	5064(1)	2162(1)	32(1)
O(8)	5102(2)	5166(1)	2143(1)	33(1)
O(9)	4572(2)	4489(1)	2222(1)	31(1)
O(10)	4070(2)	3211(1)	1878(2)	39(1)
O(11)	4602(3)	2550(1)	1690(2)	64(1)
O(12)	2956(2)	2610(1)	1951(2)	39(1)
N(1)	4612(3)	3791(1)	2640(2)	39(1)
N(2)	9936(3)	3785(1)	7159(2)	63(2)
O(13)	8524(5)	3392(2)	7642(4)	142(3)
O(14)	7442(4)	3175(2)	6520(3)	106(2)
O(15)	8829(5)	2737(2)	6258(3)	127(3)
O(16)	10731(4)	2864(2)	6938(3)	92(2)
O(17)	10401(4)	3158(1)	7925(2)	94(2)
O(18)	11747(6)	3969(2)	6944(3)	146(3)
O(19)	11826(4)	3869(2)	8037(3)	120(2)
O(20)	10322(4)	4257(2)	8235(2)	93(2)
O(21)	8800(4)	4412(2)	7276(4)	110(2)
O(22)	10335(7)	4532(2)	6798(3)	142(3)

Tabelle 74: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2283.

Al(1)-O(1)	1.717(4)	Si(7)-C(73)	1.861(8)
Al(1)-O(6)	1.726(4)	Si(8)-O(12)	1.605(4)
Al(1)-O(7)	1.747(4)	Si(8)-O(11)	1.654(4)
Al(1)-O(9)	1.785(3)	Si(8)-C(85)	1.846(7)
Al(2)-O(3)	1.714(4)	Si(8)-C(91)	1.862(7)
Al(2)-O(4)	1.727(4)	N(1)-C(97)	1.477(7)
Al(2)-O(12)	1.740(4)	C(105)-N(2)	1.471(8)
Al(2)-O(10)	1.778(3)		
Si(1)-O(1)	1.596(4)		
Si(1)-O(2)	1.626(4)	O(1)-Al(1)-O(6)	108.15(18)
Si(1)-C(7)	1.861(5)	O(1)-Al(1)-O(7)	113.03(18)
Si(1)-C(1)	1.864(5)	O(6)-Al(1)-O(7)	112.83(18)
Si(2)-O(3)	1.591(4)	O(1)-Al(1)-O(9)	111.68(17)
Si(2)-O(2)	1.635(3)	O(6)-Al(1)-O(9)	105.90(18)
Si(2)-C(19)	1.870(6)	O(7)-Al(1)-O(9)	105.04(16)
Si(2)-C(13)	1.871(5)	O(3)-Al(2)-O(4)	110.41(18)
Si(3)-O(4)	1.584(4)	O(3)-Al(2)-O(12)	111.33(19)
Si(3)-O(5)	1.630(4)	O(4)-Al(2)-O(12)	111.32(19)
Si(3)-C(31)	1.866(5)	O(3)-Al(2)-O(10)	110.60(18)
Si(3)-C(25)	1.867(6)	O(4)-Al(2)-O(10)	107.56(18)
Si(4)-O(6)	1.593(4)	O(12)-Al(2)-O(10)	105.45(17)
Si(4)-O(5)	1.641(4)	O(1)-Si(1)-O(2)	112.99(19)
Si(4)-C(43)	1.854(7)	O(10)-Si(7)-O(11)	109.58(19)
Si(4)-C(37)	1.867(6)	O(12)-Si(8)-O(11)	110.8(2)
Si(5)-O(7)	1.600(3)	Si(1)-O(1)-Al(1)	161.2(2)
Si(5)-O(8)	1.650(3)	Si(1)-O(2)-Si(2)	155.8(2)
Si(5)-C(55)	1.859(6)	Si(2)-O(3)-Al(2)	151.9(2)
Si(5)-C(49)	1.866(6)	Si(3)-O(4)-Al(2)	166.6(3)
Si(6)-O(9)	1.613(3)	Si(3)-O(5)-Si(4)	153.2(2)
Si(6)-O(8)	1.635(4)	Si(4)-O(6)-Al(1)	164.7(3)
Si(6)-C(67)	1.835(6)	Si(5)-O(7)-Al(1)	131.0(2)
Si(6)-C(61)	1.858(5)	Si(6)-O(8)-Si(5)	131.7(2)
Si(7)-O(10)	1.617(4)	Si(6)-O(9)-Al(1)	130.8(2)
Si(7)-O(11)	1.633(4)	Si(7)-O(10)-Al(2)	130.8(2)
Si(7)-C(79)	1.835(7)	Si(7)-O(11)-Si(8)	132.0(2)
		Si(8)-O(12)-Al(2)	130.4(2)

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

Tabelle 75 :  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2[h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al(1)	28(1)	28(1)	33(1)	3(1)	10(1)	-5(1)
Al(2)	27(1)	30(1)	30(1)	4(1)	8(1)	2(1)
Si(1)	28(1)	27(1)	39(1)	2(1)	8(1)	-2(1)
Si(2)	33(1)	28(1)	33(1)	3(1)	5(1)	-4(1)
Si(3)	37(1)	36(1)	36(1)	2(1)	18(1)	-3(1)
Si(4)	49(1)	35(1)	43(1)	1(1)	26(1)	-7(1)
Si(5)	36(1)	27(1)	37(1)	-3(1)	15(1)	-6(1)
Si(6)	31(1)	33(1)	31(1)	-2(1)	11(1)	-5(1)
Si(7)	40(1)	52(1)	51(1)	7(1)	24(1)	9(1)
Si(8)	67(1)	33(1)	59(1)	14(1)	32(1)	15(1)
O(1)	32(2)	37(2)	40(2)	-6(2)	9(2)	-7(2)
O(2)	37(2)	26(2)	37(2)	4(2)	9(2)	-3(2)
O(3)	34(2)	41(2)	34(2)	11(2)	4(2)	4(2)
O(4)	45(2)	59(3)	30(2)	-3(2)	10(2)	-1(2)
O(5)	45(2)	34(2)	48(3)	7(2)	15(2)	-3(2)
O(6)	37(2)	52(3)	40(2)	10(2)	16(2)	-7(2)
O(7)	35(2)	26(2)	39(2)	1(2)	16(2)	-2(2)
O(8)	29(2)	31(2)	39(2)	0(2)	11(2)	-4(2)
O(9)	31(2)	29(2)	34(2)	5(2)	11(2)	-2(2)
O(10)	29(2)	42(2)	47(3)	-5(2)	14(2)	-3(2)
O(11)	80(3)	42(3)	90(4)	22(2)	60(3)	25(2)
O(12)	51(2)	28(2)	45(2)	10(2)	24(2)	5(2)
N(1)	35(3)	30(3)	56(3)	6(2)	20(3)	-2(2)
N(2)	54(3)	56(4)	76(4)	-3(3)	14(3)	-1(3)
O(13)	96(5)	191(8)	161(7)	-84(6)	71(5)	-38(5)
O(14)	79(4)	96(5)	140(6)	-18(4)	24(4)	-8(3)
O(15)	85(4)	100(5)	195(7)	-80(5)	37(5)	-8(4)
O(16)	108(4)	69(4)	112(5)	0(4)	52(4)	16(3)
O(17)	144(5)	70(4)	79(4)	1(3)	50(4)	12(4)
O(18)	151(7)	136(7)	182(8)	-31(6)	99(6)	-44(6)
O(19)	89(5)	104(5)	142(7)	10(5)	-7(4)	4(4)
O(20)	118(5)	80(4)	92(5)	-11(3)	46(4)	-11(3)
O(21)	72(4)	89(5)	168(7)	-31(5)	31(4)	15(3)
O(22)	249(10)	67(5)	122(6)	-14(4)	73(6)	-39(6)

#### 4.2.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von 23

Wie aus der Röntgenkristallstrukturanalyse hervorgeht, wurde das Zentrum des Oligoalumosiloxans 1 nach der Zugabe des 15-Kronen-5-Ethers zu dem Polycyclus  $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O]_4Al_2O_6(OH)_2 \times NH_2(CH_2)_9NH_2 \times 2(15\text{-Kronen-5-Ether})$  23 umgelagert. Als Nebenprodukt müsste dabei „ $\{Al_2O_3 \cdot (H_2O)\}$ “ entstehen, das aber nicht nachgewiesen werden konnte.

Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von 23 besteht aus einem Tricyclus mit einem zentralen  $Al_2Si_4O_6$ -Zwölfring, an dessen Aluminiumatome zwei sechsgliedrige  $Si_2O_3Al$ -Ringe anelliert sind (Abb. 66).

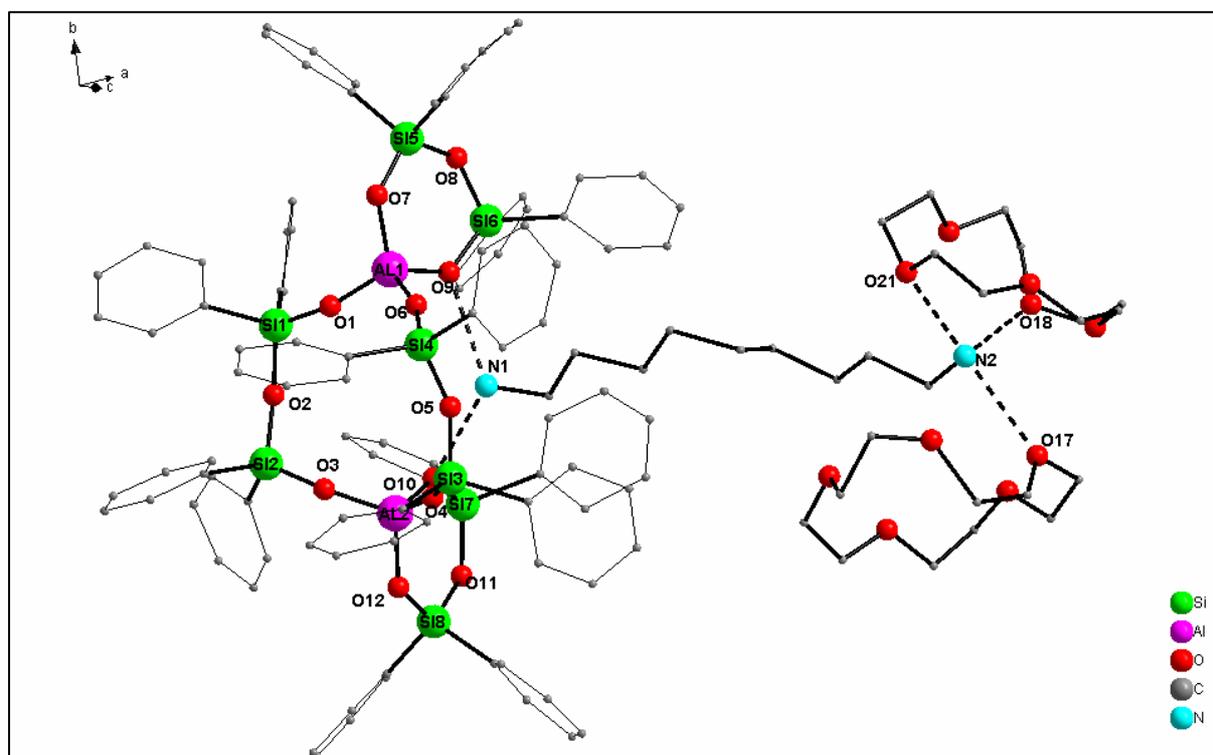


Abb. 66: Molekülstruktur von 23

Diese zentrale  $AlSiO$ -Einheit hat eine annähernd pseudo- $C_2$ -Achse, die durch das Stickstoffatom N(1) und das Zentrum des Zwölfrings verläuft. Die Aluminiumatome in diesem Zwölfring sind verzerrt tetraedrisch von den Sauerstoffatomen umgeben. Der Abstand des Aluminiumatoms zu den  $\lambda^2$ -Sauerstoffatomen beträgt für  $Al(2)-O(4)$ : 1,727(4) Å,  $Al(2)-O(12)$ : 1,740(4) Å,  $Al(2)-O(3)$ : 1,714(4) Å und  $Al(1)-O(6)$ : 1,726(4) Å,  $Al(1)-O(1)$ : 1,717(4) Å,  $Al(1)-O(7)$ : 1,747(4) Å. Dagegen sind die Bindungen  $Al(1)-O(9)$ : 1,785(3) Å und

Al(2)-O(10): 1,778(3) Å länger und können als koordinativen Al-O Bindungen zugeordnet werden. Die Si-O- Bindungslängen im Zentralzwölfring betragen Werte von: für Si(1)-O(1): 1,596(4) Å, Si(1)-O(2): 1,626(4) Å, Si(2)-O(2): 1,635(3) Å, Si(2)-O(3): 1,591(4) Å, Si(3)-O(4): 1,584(4) Å, Si(3)-O(5): 1,630(4) Å, Si(4)-O(5): 1,641(4) Å und Si(4)-O(6): 1,593(4) Å, dabei entsprechen sie den Si-O-Abstände der äußeren Sechsringe mit Werten von: für Si(5)-O(7): 1,600(3) Å, Si(5)-O(8): 1,650(3) Å, Si(6)-O(8): 1,635(4) Å, Si(6)-O(9): 1,613(3) Å und für Si(7)-O(10): 1,617(4) Å, Si(7)-O(11): 1,633(4) Å, Si(8)-O(11): 1,654(4) Å, Si(8)-O(12): 1,605(4) Å. Die Abstände zwischen dem Stickstoffatom N(1) und den Sauerstoffatomen betragen für N(1)-O(10): 2,83(7) Å und N(1)-O(9): 2,78(7) Å und liegen im Bereich üblicher O-N-Abstände von 2,80 Å in OH...N-Wasserstoffbrückenbindungen<sup>109)</sup>. Die Bindungslängen zwischen dem Stickstoffatom N(2) und den Sauerstoffatomen des 15-Krone-5-Ethers sind länger und sie betragen im Mittel 2,94(8) Å (für N(2)...O(17): 2,96(8) Å, N(2)...O(18): 2,93(8) Å und N(2)...O(21): 2,92(8) Å). Der polycyclische Grundkörper von **23** müsste zwei OH-Gruppen enthalten, wenn er ladungsneutral vorliegen soll. Die Koordination des Ethers am N2-Ende des Diamins ist aber nur mit einem Protonentransfer (Kation) zum Stickstoff erklärbar. Da die Wasserstoffatome durch die Strukturbestimmung nicht zweifelsfrei ermittelt werden konnten, können nur die Bindungen der schwereren Elemente hinweise auf die Position der OH-Gruppen geben. Die Koordination des Kronenethers am Stickstoff und die auffällig längeren Al-O- Abstände für O(9) und O(10) deuten aber auf einen ionischen Aufbau mit Protonentransfer zum Diamin hin.

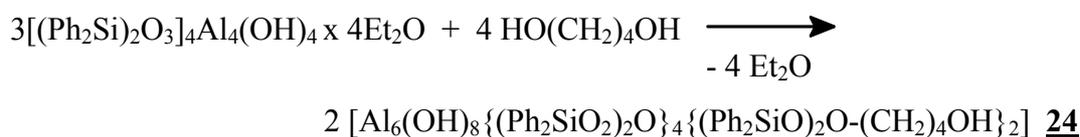
### 4.3 Synthese von $[\text{Al}_6(\text{OH})_8\{(\text{Ph}_2\text{SiO}_2)_2\text{O}\}_4\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{OH}\}_2]$ (**24**)

Im ersten Teil dieser Doktorarbeit sind verschiedene Diaminaddukte des Alumopolysiloxans **1** hergestellt und untersucht worden. Die Diamine und die Dihydroxyalkane haben grundsätzlich ähnliche chemische Eigenschaften. Die chemischen Unterschiede dieser Verbindungen ergeben sich aus der kleineren Elektronenaffinität des Stickstoffs im Vergleich zum Sauerstoff. Die Diamine sind im Vergleich zu den Diolen schwächere Säure, stärkere Basen und damit stärkere nucleophile Reagenzien. Der kleinere Wert der Elektronenaffinität des Stickstoffs erlaubt, dass das Atom sein Elektronenpaar in eine kovalente Bindung (Donor Akzeptor) leichter abgeben kann. Die basischen Eigenschaften des Stickstoffatoms werden durch den +I-Effekt der CH-Kette verstärkt.

Es war nun von Interesse gewesen, in welcher Weise die aziden OH-Gruppen der Ausgangsverbindung mit verschiedenen Alkyldiolen reagieren. Die Hydroxyalkane sind aufgrund der größeren Elektronendichte am Sauerstoffatom durch den elektronischen Einfluss der Alkylgruppe schwächere OH-Säure im Vergleich zum Wassermolekül, dessen Umsetzung mit **1** zur Umorientierung des Grundgerüsts führt (s. S. 12<sup>66</sup>). Es sollte daher untersucht werden, ob mit Alkyldiolen ähnliche Verbindungen gebildet werden, wie sie mit den Diaminen erhalten werden konnten.

Es wurden einige Verbindungen dieser chemische Reihe untersucht. Es konnten aber leider nur die Kristalle der Umsetzung mit 1,4-Butandiol erhalten und röntgenographisch untersucht werden.

Die Umsetzung von  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]_4 \times 4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  **1** mit vier Äquivalenten 1,4-Butandiol führt zum Alumopolysiloxan **24** (*Gl. 19*). Nach Kristallisation wird eine Ausbeute an **24** von 18,8 % erhalten.



*Gleichung 19*

Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, und <sup>29</sup>Si - NMR-Spektren von **24** wurden in Diethylether gemessen, dabei sind die Resonanzen für die aromatischen Gruppen und die Signale der Butandiolmoleküle zu sehen. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum weist vier Signale bei -39,63 ppm, -40,29 ppm, -41,09 ppm und bei -49,60 ppm auf, wobei drei Signale der Verbindung **24** zuzuordnen sind und noch ein

Signal, das wahrscheinlich noch zum Edukt 1 gehört. Es wurde ein  $^{27}\text{Al}$ -Spektrum aufgenommen und man erhält ein Signal bei 6,79 ppm und noch ein breites Signal bei 69,76 ppm. Das Signal bei 6,79 ppm entspricht dem Bereich, in dem man oktaedrisch-kordinierte Aluminiumatome erwartet. Bei 69,76 ppm kann man leider keine eindeutige Aussage treffen, da hier die Signale für trigonal-bipyramidal- und tetraedrisch koordinierte Aluminiumatome auftreten.

### 4.3.1 Die Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{Al}_6(\text{OH})_8\{(\text{Ph}_2\text{SiO}_2)_2\text{O}\}_4\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{OH}\}_2]$ (**24**)

#### 4.3.1.a) Die Strukturbestimmung von $[\text{Al}_6(\text{OH})_8\{(\text{Ph}_2\text{SiO}_2)_2\text{O}\}_4\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{OH}\}_2]$ (**24**)

Kristalle von **24** konnten aus Diethylether nach Abfiltrieren des entstandenen Feststoffes bei Raumtemperatur gewonnen werden. Die Kristalle waren für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Die Messung erfolgte auf einem IPDS-Flächendetektor der Firma Stoe mit  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) und Graphitmonochromator bei Raumtemperatur. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Zuverlässigkeitsfaktor der ermittelten Struktur erreichte einen Wert von  $R1 = 0.07$ .

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von **24** sind in Tabelle 76 zusammengestellt.

Tabelle 76: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **24**.

Identifizierungscode	sh2125	
Summenformel	$\text{C}_{125} \text{H}_{144} \text{Al}_2 \text{N}_2 \text{O}_{22} \text{Si}_8 \times 1,5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	
Molmasse	3075.86	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	$a = 14.613(3) \text{ \AA}$	$a = 61.86(3)^\circ$
	$b = 18.079(4) \text{ \AA}$	$b = 78.94(3)^\circ$
	$c = 18.574(4) \text{ \AA}$	$g = 73.01(3)^\circ$
Zellvolumen	$4129.7(15) \text{ \AA}^3$	
Anzahl der Formeleinheiten	1	
Röntgenographische Dichte	$1.237 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0.193 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1612	
Kristallgröße	$0.3 \times 0.22 \times 0.2 \text{ mm}^3$	
Gemessener Theta-Bereich	$1.72 \text{ to } 24.03^\circ$	
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15, -20 \leq k \leq 20, -20 \leq l \leq 20$	
Anzahl gemessener Reflexe	32320	
Unabhängige Reflexe	12013 [R(int) = 0.1128]	
Datenvollständigkeit bis Theta = $24.10^\circ$	92.2 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Daten / Restraints / Parameter	12013 / 0 / 912	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.479	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0749, wR2 = 0.1899$	
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0966, wR2 = 0.2008$	
Restelektronendichte	$0.759 \text{ and } -0.473 \text{ e. \AA}^{-3}$	

Tabelle 77: Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

für **24**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

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

Al(1)	5190(1)	4660(1)	856(1)	26(1)
Al(2)	4157(1)	6670(1)	-33(1)	28(1)
Al(3)	3371(1)	4112(1)	2291(1)	30(1)
Si(1)	5943(1)	7647(1)	-662(1)	32(1)
Si(2)	7702(1)	6460(1)	-1293(1)	35(1)
Si(3)	2240(1)	7594(1)	742(1)	36(1)
Si(4)	2309(1)	5873(1)	2413(1)	45(1)
Si(5)	3860(1)	2696(1)	4138(1)	43(1)
Si(6)	6088(1)	2697(1)	3670(1)	50(1)
O(1)	4376(2)	4628(1)	191(1)	28(1)
O(2)	4410(2)	5683(1)	886(1)	30(1)
O(3)	6007(2)	3641(2)	790(2)	29(1)
O(4)	4591(2)	3972(2)	1846(2)	31(1)
O(5)	5056(2)	7213(2)	-379(2)	41(1)
O(6)	3048(2)	5187(2)	2120(2)	39(1)
O(7)	6882(2)	7084(2)	-956(2)	44(1)
O(8)	2061(2)	6800(2)	1629(2)	54(1)
O(9)	3076(2)	7254(2)	190(2)	40(1)
O(10)	5040(2)	2517(2)	4041(2)	64(1)
O(11)	3407(2)	3404(2)	3304(2)	53(1)
O(12)	2736(2)	3914(2)	1737(2)	61(1)
O(13)	6134(2)	4633(2)	1478(2)	38(1)
O(14)	6084(3)	3725(2)	3111(2)	62(1)

Tabelle 78: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2125.

Al(1)-O(1)#1	1.867(3)	O(10)-Si(5)-C(53)	109.8(2)
Al(1)-O(4)	1.884(3)	O(11)-Si(5)-C(59)	111.89(19)
Al(1)-O(2)	1.887(2)	O(10)-Si(5)-C(59)	106.8(2)
Al(1)-O(1)	1.902(3)	C(53)-Si(5)-C(59)	108.5(2)
Al(1)-O(3)	1.925(2)	O(10)-Si(6)-O(14)	113.8(2)
Al(1)-O(13)	1.938(3)	O(10)-Si(6)-C(71)	107.5(2)
Al(1)-Al(1)#1	2.921(2)	O(14)-Si(6)-C(71)	108.6(3)
Al(2)-O(5)	1.714(3)	O(10)-Si(6)-C(65)	109.9(2)
Al(2)-O(9)	1.723(3)	O(14)-Si(6)-C(65)	103.24(19)
Al(2)-O(2)	1.794(3)	C(71)-Si(6)-C(65)	114.0(2)
Al(2)-O(3)#1	1.818(3)	Al(1)#1-O(1)-Al(1)	101.57(13)
Al(3)-O(11)	1.707(3)	Al(2)-O(2)-Al(1)	121.29(13)
Al(3)-O(12)	1.717(3)	Al(2)#1-O(3)-Al(1)	120.86(14)
Al(3)-O(6)	1.743(3)	Al(3)-O(4)-Al(1)	132.58(14)
Al(3)-O(4)	1.816(3)	Si(1)-O(5)-Al(2)	175.55(19)
Si(1)-O(5)	1.586(3)	Si(4)-O(6)-Al(3)	144.24(19)
Si(1)-O(7)	1.625(3)	Si(1)-O(7)-Si(2)	170.6(2)
Si(1)-C(5)	1.869(4)	Si(4)-O(8)-Si(3)	157.7(2)
Si(1)-C(11)	1.879(4)	Si(3)-O(9)-Al(2)	157.50(19)
Si(2)-O(12)#1	1.592(3)	Si(6)-O(10)-Si(5)	158.6(3)
Si(2)-O(7)	1.638(3)	Si(5)-O(11)-Al(3)	158.1(2)
Si(2)-C(17)	1.859(5)	Si(2)#1-O(12)-Al(3)	168.1(2)
Si(2)-C(23)	1.870(5)	C(1)-O(13)-Al(1)	128.2(3)
Si(3)-O(9)	1.612(3)	C(4)-O(14)-Si(6)	126.9(4)
Si(3)-O(8)	1.634(3)	O(13)-C(1)-C(2)	115.4(5)
Si(3)-C(29)	1.861(5)	O(2)-Al(1)-O(1)	94.24(11)
Si(3)-C(35)	1.875(5)	O(1)#1-Al(1)-O(3)	91.77(11)
Si(4)-O(8)	1.614(3)	O(4)-Al(1)-O(3)	90.40(11)
Si(4)-O(6)	1.621(2)	O(2)-Al(1)-O(3)	177.98(13)
Si(4)-C(41)	1.861(6)	O(1)-Al(1)-O(3)	85.58(11)
Si(4)-C(47)	1.888(7)	O(1)#1-Al(1)-O(13)	98.78(13)
Si(5)-O(11)	1.583(3)	O(4)-Al(1)-O(13)	89.07(13)
Si(5)-O(10)	1.648(4)	O(2)-Al(1)-O(13)	91.09(12)
Si(5)-C(53)	1.866(5)	O(1)-Al(1)-O(13)	173.79(12)
Si(5)-C(59)	1.891(5)	O(3)-Al(1)-O(13)	88.98(12)
Si(6)-O(10)	1.613(4)	O(1)#1-Al(1)-Al(1)#1	39.65(9)
Si(6)-O(14)	1.645(4)	O(4)-Al(1)-Al(1)#1	132.67(12)
Si(6)-C(71)	1.845(6)	O(2)-Al(1)-Al(1)#1	90.35(9)
Si(6)-C(65)	1.872(5)	O(1)-Al(1)-Al(1)#1	38.78(8)
O(1)-Al(1)#1	1.867(3)	O(3)-Al(1)-Al(1)#1	88.26(9)
O(3)-Al(2)#1	1.818(3)	O(13)-Al(1)-Al(1)#1	138.17(11)
O(12)-Si(2)#1	1.592(3)	O(5)-Al(2)-O(9)	113.57(14)
O(13)-C(1)	1.441(5)	O(5)-Al(2)-O(2)	113.54(14)
O(14)-C(4)	1.440(7)	O(9)-Al(2)-O(2)	105.20(13)
O(1)#1-Al(1)-O(4)	171.88(14)	O(5)-Al(2)-O(3)#1	109.74(14)
O(1)#1-Al(1)-O(2)	86.22(11)	O(9)-Al(2)-O(3)#1	108.89(14)
O(4)-Al(1)-O(2)	91.62(11)	O(2)-Al(2)-O(3)#1	105.47(12)
		O(11)-Al(3)-O(12)	114.77(19)

O(1)#1-Al(1)-O(1)	78.43(13)	O(11)-Al(3)-O(6)	112.90(15)
O(4)-Al(1)-O(1)	93.95(13)	O(12)-Al(3)-O(6)	112.56(16)
O(11)-Al(3)-O(4)	106.86(15)	C(17)-Si(2)-C(23)	112.0(2)
O(12)-Al(3)-O(4)	104.40(15)	O(9)-Si(3)-O(8)	110.87(14)
O(6)-Al(3)-O(4)	104.20(14)	O(9)-Si(3)-C(29)	109.55(17)
O(5)-Si(1)-O(7)	112.10(16)	O(8)-Si(3)-C(29)	106.7(2)
O(5)-Si(1)-C(5)	110.11(18)	O(9)-Si(3)-C(35)	111.2(2)
O(7)-Si(1)-C(5)	107.03(18)	O(8)-Si(3)-C(35)	109.2(2)
O(5)-Si(1)-C(11)	108.21(19)	C(29)-Si(3)-C(35)	109.17(19)
O(7)-Si(1)-C(11)	108.91(19)	O(8)-Si(4)-O(6)	109.18(15)
C(5)-Si(1)-C(11)	110.49(18)	O(8)-Si(4)-C(41)	109.2(2)
O(12)#1-Si(2)-O(7)	112.82(18)	O(6)-Si(4)-C(41)	109.7(2)
O(12)#1-Si(2)-C(17)	110.2(2)	O(8)-Si(4)-C(47)	107.4(2)
O(7)-Si(2)-C(17)	107.84(19)	O(6)-Si(4)-C(47)	109.9(2)
O(12)#1-Si(2)-C(23)	108.3(2)	C(41)-Si(4)-C(47)	111.3(3)
O(7)-Si(2)-C(23)	105.65(17)	O(11)-Si(5)-O(10)	110.91(19)
		O(11)-Si(5)-C(53)	108.8(2)

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

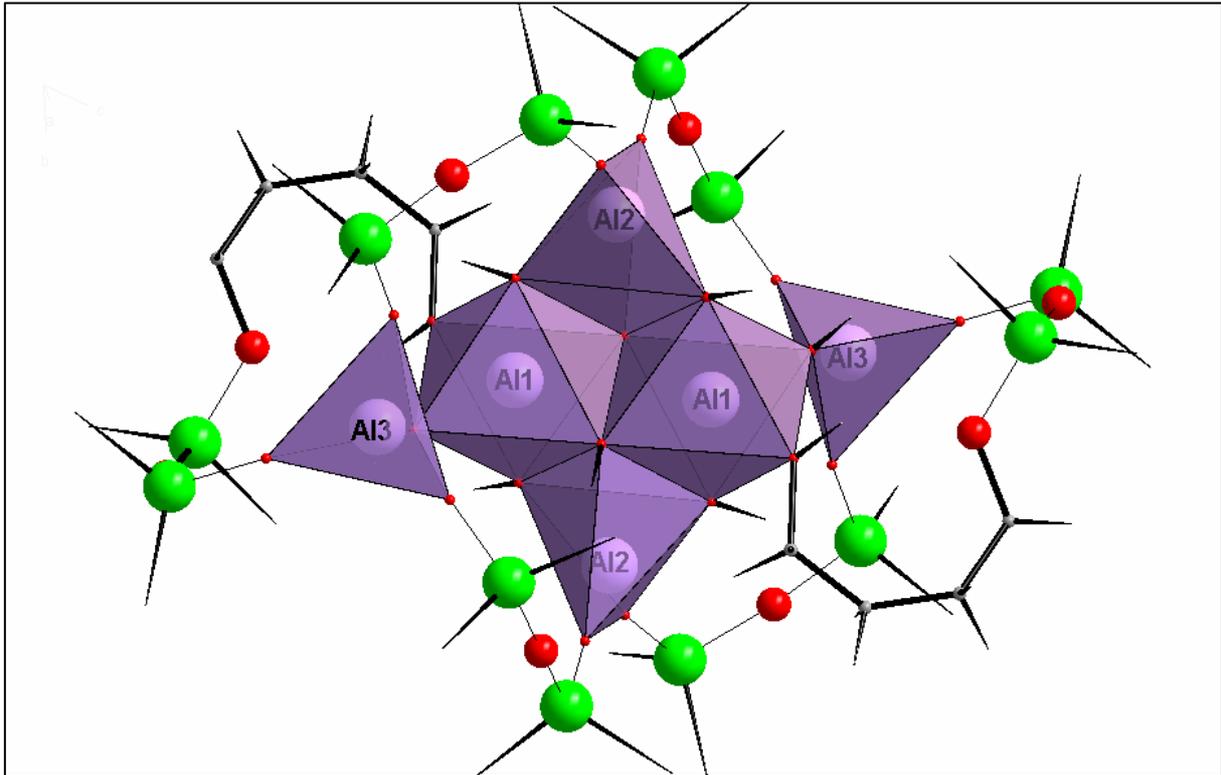
Tabelle 79:  $U_{ij}$ -Werte ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des Temperaturfaktors  $\exp(-2p^2[h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}])$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Al(1)	27(1)	24(1)	20(1)	-9(1)	-3(1)	1(1)
Al(2)	29(1)	23(1)	25(1)	-10(1)	-1(1)	1(1)
Al(3)	33(1)	28(1)	24(1)	-11(1)	1(1)	-3(1)
Si(1)	34(1)	27(1)	32(1)	-14(1)	-2(1)	-3(1)
Si(2)	27(1)	40(1)	39(1)	-21(1)	-2(1)	-3(1)
Si(3)	35(1)	30(1)	36(1)	-17(1)	2(1)	4(1)
Si(4)	55(1)	33(1)	33(1)	-16(1)	11(1)	2(1)
Si(5)	43(1)	43(1)	29(1)	-11(1)	2(1)	-3(1)
Si(6)	50(1)	50(1)	37(1)	-11(1)	-7(1)	-5(1)
O(1)	29(2)	26(1)	24(1)	-8(1)	-1(1)	-6(1)
O(2)	36(2)	28(1)	20(1)	-11(1)	0(1)	0(1)
O(3)	28(2)	27(1)	24(1)	-10(1)	-7(1)	6(1)
O(4)	32(2)	25(1)	23(1)	-6(1)	0(1)	2(1)
O(5)	46(2)	31(1)	40(2)	-12(1)	0(1)	-10(1)
O(6)	42(2)	30(1)	36(2)	-17(1)	8(1)	-1(1)
O(7)	38(2)	41(2)	46(2)	-22(1)	3(1)	1(1)
O(8)	62(2)	36(2)	40(2)	-14(1)	8(2)	9(1)
O(9)	37(2)	37(2)	35(2)	-18(1)	1(1)	10(1)
O(10)	40(2)	82(2)	61(2)	-33(2)	3(2)	-5(2)
O(11)	55(2)	45(2)	31(2)	-3(1)	8(1)	-3(1)
O(12)	47(2)	79(2)	81(3)	-57(2)	-9(2)	-6(2)
O(13)	43(2)	30(1)	38(2)	-12(1)	-17(1)	-1(1)
O(14)	98(3)	51(2)	36(2)	-17(2)	-12(2)	-13(2)
C(1)	55(3)	48(3)	54(3)	-18(2)	-15(2)	-14(2)
C(2)	378(17)	135(7)	54(4)	-36(5)	4(7)	-173(9)
C(3)	369(17)	92(5)	70(5)	-17(4)	-48(7)	-120(8)
C(4)	307(14)	96(6)	60(5)	-44(4)	26(6)	-80(7)
C(5)	42(3)	29(2)	47(3)	-14(2)	-10(2)	-8(2)
C(6)	68(4)	45(3)	40(3)	-7(2)	-1(2)	-3(2)
C(7)	103(5)	68(4)	52(4)	5(3)	-2(3)	-7(4)
C(8)	107(6)	44(3)	83(5)	10(3)	-26(4)	-11(3)
C(9)	99(5)	35(3)	100(5)	-28(3)	-32(4)	5(3)
C(10)	71(4)	39(2)	68(3)	-27(3)	-12(3)	-2(2)

#### 4.3.1.b) Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von **(24)**

Wie aus der Kristallstrukturanalyse hervorgeht, ist das Molekülgerüst der Ausgangsverbindung **1** vollständig umgebaut worden. Bei dieser neue Verbindung **24** wird nicht nur die  $\text{Al}_4\text{O}_4$ - Zentralachtringeinheit des Alumopolysiloxan **1** gespalten, sondern auch die Al-O-Si- Bindungen. Zwei  $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{Ph}_2)_2$ - Henkel wurden geöffnet und die Ketten wurden durch die Butandiolmoleküle ergänzt. Das Oligoalumosiloxan **24** besetzt das kristallographische Inversionszentrum. Das Zentrum bildet eine  $\text{Al}_4(\text{OH})_6$ -Einheit. Alle Al-Atome werden über OH-Gruppen verbunden. Am Al(2) und Al(3) sind weiterhin noch die Siloxyketten gebunden, wobei eine durch die Butandioleinheit verlängert ist. Al(1) und Al(3) sind dadurch in einen Zwölfring integriert. Die Verbindung **24** besitzt drei verschiedene Typen von Aluminiumatomen: das Al(1)-Atom ist oktaedrisch koordiniert, das Al(2)-Atom ist trigonal-bipyramidal und das Al(3)-Atom ist tetraedrisch umgeben. Die Al-O-Abstände um Al(1) sind aufgrund der Oktaederkoordination größer. An Al(2) und Al(3) sind die Abstände zu den OH-Gruppen deutlich größer und entsprechen somit dem dativen Charakter der Bindung. Alle Siliciumatome sind verzerrt tetraedrisch von deren Resten umgeben.

In der Polyederdarstellung besteht die Struktur aus drei verschiedenen  $\text{Al}(3)\text{O}_4$ -,  $\text{Al}(2)\text{O}_5$ -,  $\text{Al}(1)\text{O}_6$ -Koordinationspolyedern, die miteinander verknüpft sind. Die Geometrie am Al(1)-Atom lässt sich mit einem Sauerstoff-Oktaeder beschreiben. Die  $\text{Al}(2)\text{O}_5$ -,  $\text{Al}(1)\text{O}_6$ -Koordinationspolyeder sind miteinander kantenverknüpft. Die Al(3)-Atome haben eine verzerrte tetraedrische Geometrie und sind mit den  $\text{Al}(1)\text{O}_6$ -Polyedern eckenverknüpft (Abb.67).



**Abb. 67:** Molekülstruktur von 24 (Polyederdarstellung)

Die  $\mu^3$ -Sauerstoffatome- (O2, O3, O4 und O13) sind von deren Resten trigonal-planar koordiniert. Diese Konfiguration der Sauerstoffatome ist für Aluminiumhydroxide und Alumosilicate üblich.  $\mu^4$ - und  $\mu^5$ -Sauerstoffatome sind in der molekularen Oxochemie selten<sup>110)</sup>. Die O(1)-Atome sind vierfach (verzerrt tetraedrisch) von deren Resten koordiniert, wobei die Sauerstoffatome als  $sp^3$ -hybridisiert betrachtet werden können.

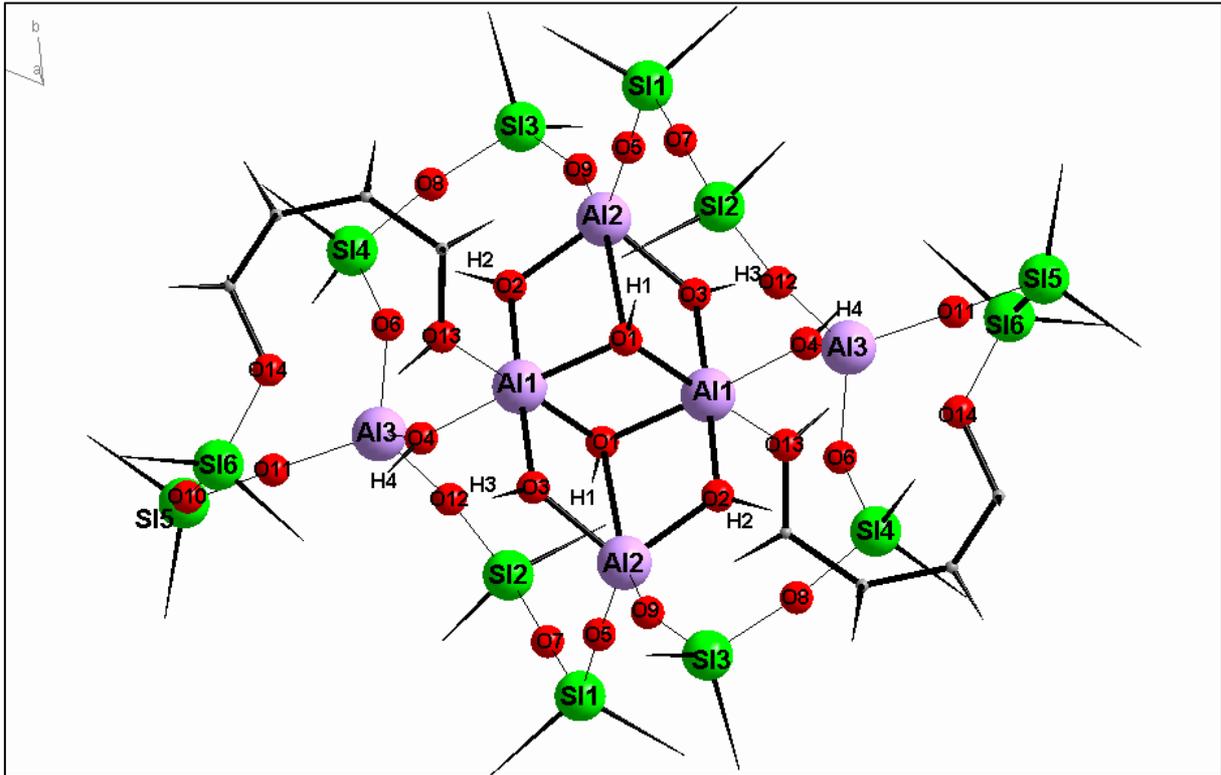
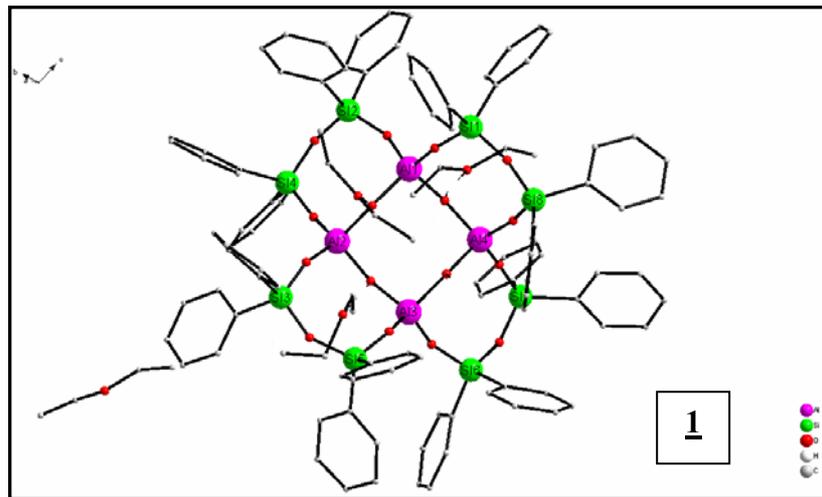


Abb. 68: Molekülstruktur von 24

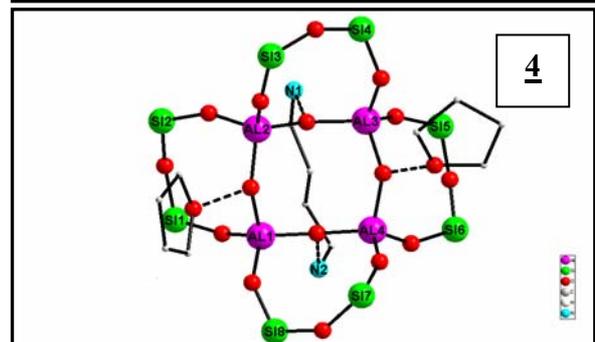
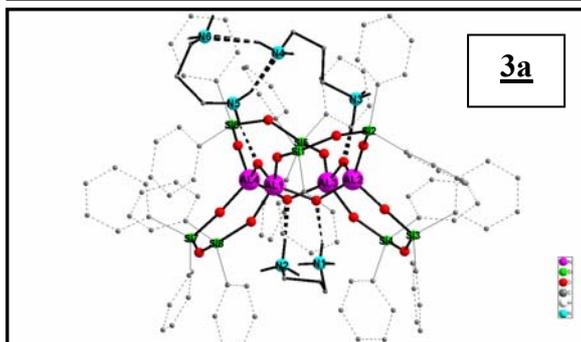
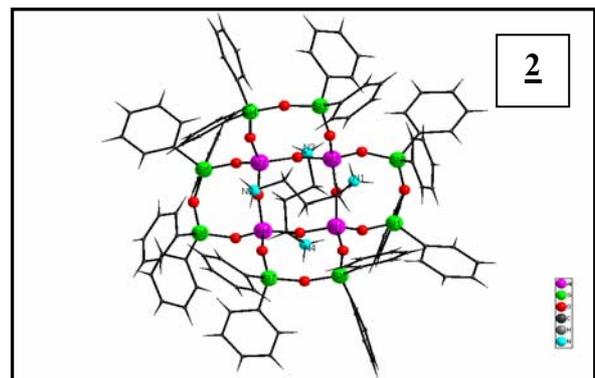
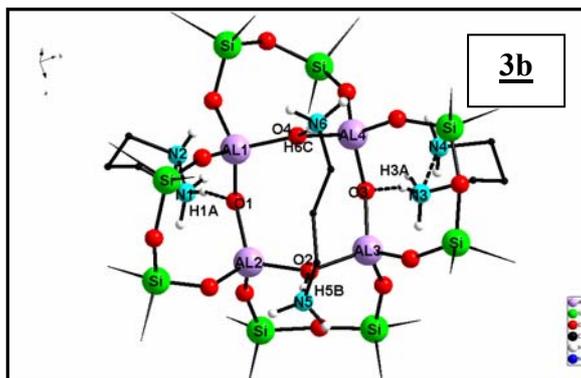
Zwischen den Atomen O(13)...O(14) und O(2)...O(6) können sich schwache OH...O - Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung neuer Basenaddukte ausgehend von  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})_4] \times 4\text{Et}_2\text{O}$  **1**. Die Verdrängung des Ethers durch die Stickstoffbasen war in allen Fällen leicht möglich (s. Abb. **69**).



Alumopolysiloxan **1**



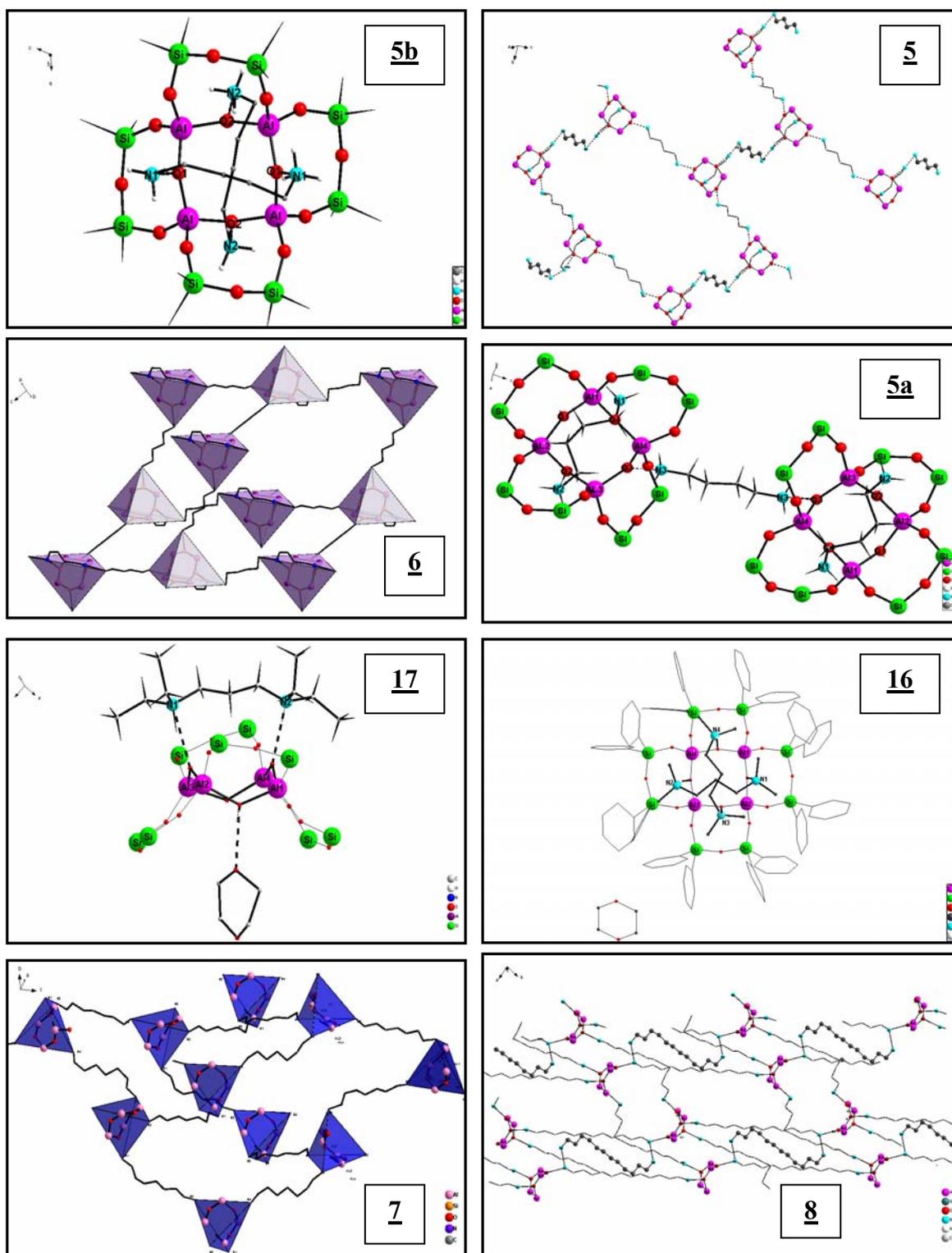


Abb. 69: Basenaustausch an 1 durch verschiedene Alkyldiamine

Es gelang im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche interessante kristalline organisch-anorganische Verbindungen herzustellen und zu untersuchen, die der faszinierenden Welt der Supramolekularen Chemie zugeordnet werden können. Die organischen Alkyldiaminsubstrate wurden von der anorganischen Molekülverbindung **1**, die als Rezeptor dient, erkannt und gebunden. Man kann von molekularer Erkennung oder von Schlüssel- Schlüssellock- Prinzip reden. Die organische und anorganische Komponente dieser makromolekularen Strukturen wurde durch eine der wichtigsten supramolekularen Wechselwirkung - der Wasserstoffbrückenbindung<sup>111-112)</sup> - zusammengehalten. Die Wasserstoffbrückenbindung hat einerseits den Vorteil, dass sie reversibel ausgebildet wird und gerichtet ist. Andererseits ist eine einfache Wasserstoffbrücke recht schwach, aber die Kombination vieler Wasserstoffbrücken führt zu sehr stabilen Gebilden, wie die Natur zeigt: Proteine, DNA, Cellulose. Durch Variation der einzelnen Bausteine, Diamin und Ausgangsmolekül, gelingt es unterschiedliche supramolekulare Strukturen zu erhalten. In Kristallen packen und orientieren sich die Moleküle durch die Bildung schwacher intermolekularer N-H...N- und N-H...O- Brücken. Man erkennt leicht an den vielen diversen Strukturen, wie der Festkörper des Produkts im Raum, abhängig von dem umgesetzten Diamin und den Kristallisationsbedingungen, unterschiedlich orientiert wird. In Lösung wurden diese Wechselwirkungen nicht gefunden, wie sich aus den zahlreichen NMR-Untersuchungen ergeben hat. Man kann davon ausgehen, dass die Kristallstrukturen in Lösung wieder in die einzelnen Bausteine zerfallen. Solche Architekturen sind in der Literatur als Koordinationspolymere in verschiedenen Dimensionen bekannt. Der gezielte Aufbau solcher Polymere wird *Crystal Engineering*<sup>113-115)</sup> genannt. Solche kristallinen Materialien zeigen sehr interessante Charakteristiken, wie z.B. der Selektive Transport, Einbau von Lösungsmitteln oder von Ionen in Kanälen. Allerdings muss man diese Koordinationspolymere von den „echten“ Polymeren unterscheiden. Es könnten sich nach weiterer Erforschung dieser Verbindungen interessante Perspektiven für viel versprechenden Zielstrukturen für die Katalyse, sowie für das Design von chemischen Sensoren ergeben.

Wie sich aus den Strukturbestimmungen ergab, konnten mit den Diaminen mit einer Kohlenstoffkettenlänge von drei und vier, intramolekulare Brücken zwischen den OH-Zentren des Zentralrings gebildet werden. Die Additionsverbindungen im Molverhältnis 1:2 konnten in beiden Fällen (**2**, **5b**) erhalten werden, wohingegen die einfachen 1:1 Verbindungen nur über Umwege oder zufällig erhalten wurden (**4**, **17**). Wird das Diamin im Überschuss eingesetzt, so kommt es zur Konkurrenz der Amine um die OH-Gruppen der Verbindung **1**. Im Fall des Diaminopropan können maximal drei Moleküle angebunden werden. Die

Verbindung **3a** kann hier als eingefangene Zwischenstufe für den Reaktionsverlauf zur Bildung des 1:3 Addukt **3b** angesehen werden. Man erkennt sehr schön wie sich das dritte Diamin in die Wasserstoffbrücke des einen Diaminhenkels einschleibt.

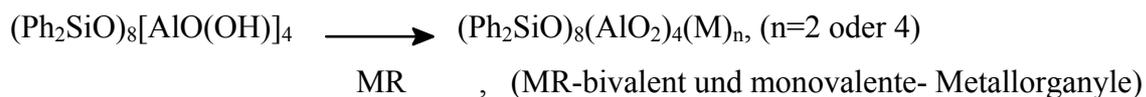
Beim Diaminobutan erweitert sich die Produktvielfalt noch mehr, weil die Kettenlänge nun ausreicht um auch intermolekulare Verknüpfungen zu erzeugen. Die einfachste Verbindung in dieser Reihe ist **5a**. Hier sind zwei Alumopolysiloxanmoleküle miteinander über ein Diamin verbunden. Das Molverhältnis ist hier (1:1,5), wobei die noch freie OH-Funktion durch ein THF-Molekül abgeschlossen wird. Wird der Anteil des Diamins weiter erhöht (1:2,5), so gelangt man zu Verbindung **5**. Durch die Einführung eines zusätzlichen Aminmoleküls wird eine Schichtstruktur ausgebildet, wobei ein Diamin die Alumopolysiloxanmoleküle als Ketten verknüpft. Was man als direkten Ausbau der Verbindung **5** verstehen kann. Diese Ketten verbindet dann ein weiteres Diamin zu Schichten. Da aber alle OH-Gruppen am AlO-Achtring schon besetzt sind, lagert sich dieses Amin an den inneren Diaminhenkel über eine N-H...N-Brücke an. Steigert man den Diaminanteil weiter (1:3) so erreicht man ein dreidimensionales Netzwerk. In Verbindung **6** ist im Gegensatz zu **5**, an beiden Stickstoffatomen des Diaminhenkels eine weitere Diaminobutankette angebunden. Es ergibt sich so ein diamantartiger Aufbau mit allseits eckenverknüpften Tetraedern, wenn man die Stickstoffatome der intermolekular verbindenden Amine als Eckpunkte definiert.

Werden Diamine mit noch längerer Alkylkette mit **1** umgesetzt, so erhält man keine henkelartige Verknüpfung innerhalb des  $Al_4(OH)_4$ -Achtringes mehr. Mit 1,7-Diaminoheptan werden nur intermolekulare Verknüpfungen erzeugt. Die Verbindung **1** ordnet sich dabei so an, dass die Diaminketten an die OH-Gruppen im Zentrum gelangen können. Die peripheren Phenylgruppen richten sich dafür so aus, dass vier Kanäle entstehen. Man erhält so ein dreidimensionales Netzwerk **7** durch die Addition von zwei Diaminmolekülen an das Alumopolysiloxan **1**. Wählt man zur Erklärung des räumlichen Aufbaus wieder die Tetraederdarstellung (Verbindung der N-Atome), so ist durch die längeren Alkylketten und die damit verbundene freizügigere Anordnung der Tetraeder, der Vergleich mit einer Diamantstruktur wie bei **6** nicht so augenfällig. Das längste in dieser Arbeit verwendete Diamin war das 1,12-Diaminododekan. In diesem Fall wird mit 2,5 Molekülen Diamin die Verbindung **8** gebildet. Es entsteht eine recht unübersichtliche dreidimensionale Vernetzung, wobei ein Diamin wieder über N-H...N-Wasserstoffbrücken angelagert ist.

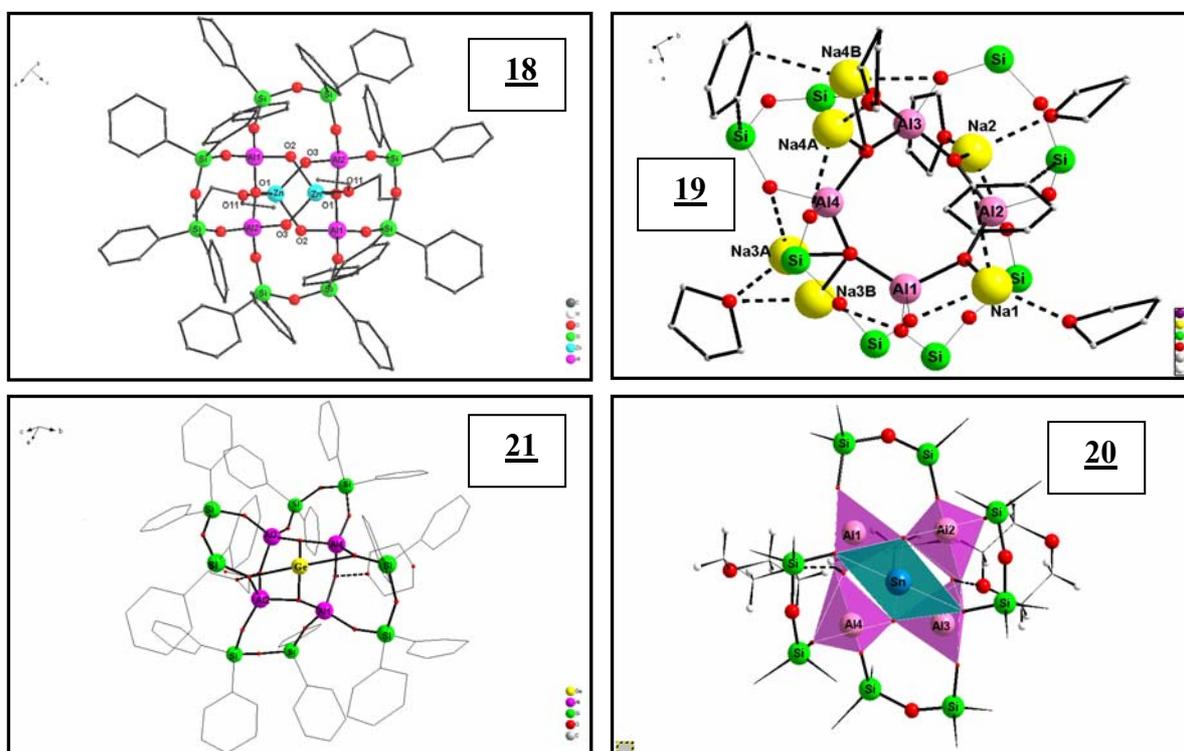
Wie aus den Ergebnissen dieser Arbeit abzulesen ist, scheint das Diaminopropan die optimale Länge zu besitzen, um sich in das Alumooligosiloxanmolekül als innere Brücke einzupassen. Das belegen auch die Verbindungen **16** und **17**, bei denen auch weitere raumbeanspruchende

Gruppen am Stickstoff die Adduktbildung nicht behindern, allerdings auch keine Verstärkung der Adduktbindungen durch den +I Effekt festzustellen ist. Die sperrigen Ethylgruppen bewirken bei Verbindung **17** die Beschränkung auf ein 1:1 Addukt. Die starke Öffnung der Siloxyflügel auf der einen Seite des Zentralrings führt auf der anderen Seite zum „Zuklappen“ und damit zur Abschirmung der OH-Gruppen. Durch die Vielzahl der in dieser Arbeit Dargestellten Verbindungen konnte dieser Auf- und Zuklappeneffekt anhand der Winkel der Ringebenen sehr schön quantifiziert werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden die Protonen der Hydroxygruppen im Inneren des Alumopolysiloxans **1** mit verschiedenen bivalente (Bis(cyclopentadienyl)-zinn, Dimethylzink, Bis(cyclopentadienyl)-germanium) und monovalente (Cyclopentadienyl-Natrium) Metallorganyle umgesetzt. Man konnte die entsprechenden Metallverbindungen so in besseren Ausbeuten und ohne Nebenreaktionen erhalten (s. Gl. 20):



Gl. 20

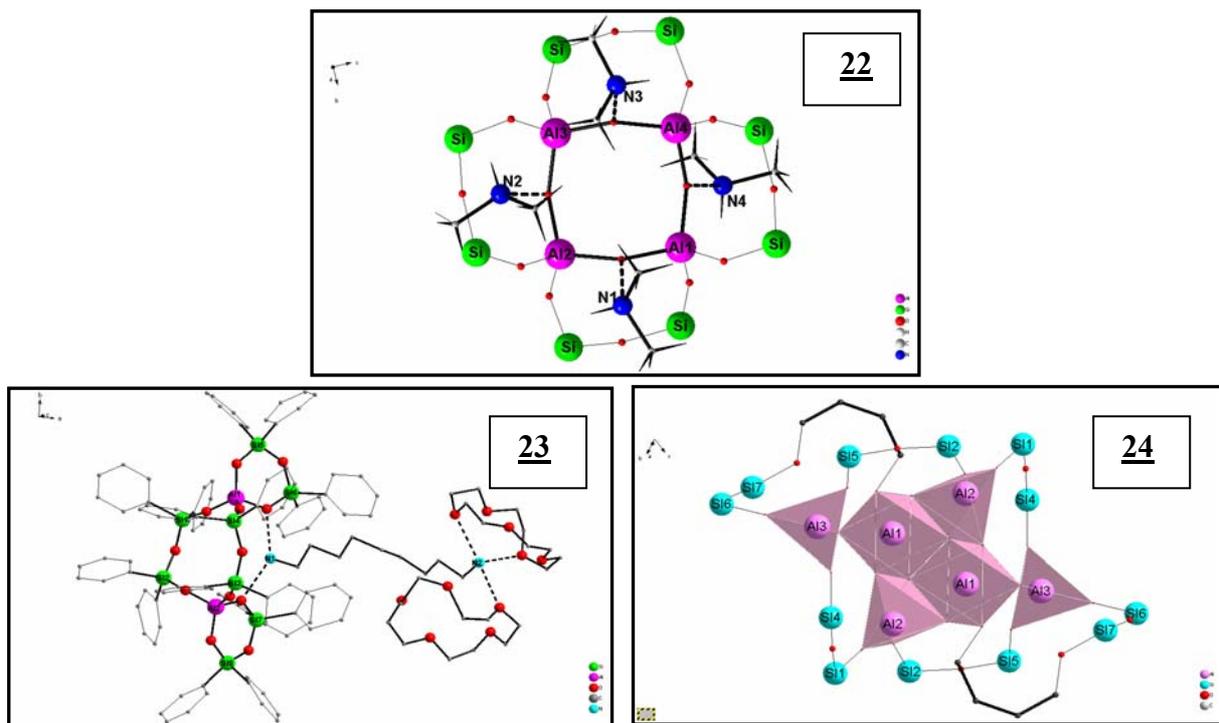


**Abb. 70:** Zn-Alumopolysiloxan **18**, Na-Alumopolysiloxan **19**, Ge-Alumopolysiloxan **21**,  
Sn-Alumopolysiloxan **20**

Bei den Alumooligosiloxanen **19**, **20** und **21** wurde der Zentralring nach Einbauen des Metallatoms nicht umstrukturiert. Im Gegensatz dazu wurde das Alumopolysiloxan **1** nach Zugabe des Dimethylzink zu dem Alumopolysiloxan **18** durch Einschub einer ZnO-Einheit neu strukturiert. Setzt man Oligoalumosiloxan **1** mit Cyclopentadienyl-Natrium um, so wird eine neue Verbindung **19** erhalten, die isotyp mit dem schon bekannten Lithiumderivat ist (s. Abb.17). Bei dieser Verbindung tritt allerdings eine Fehlordnung der Natriumatome auf, da es alternative Positionen gibt, deren Besetzung energetisch anscheinend gleichwertig ist. Die Zinnverbindung **20** und die Germaniumverbindung **21** sind isotyp und sie werden nach Zugabe von den entsprechenden Metallcyclopentadienyle erhalten. Dabei werden nur zwei Wasserstoffatome der OH-Gruppen auf einer Seite des Zentralrings durch ein Metallatom ersetzt und die anderen zwei OH-Funktionen werden durch Dioxanmoleküle mit einer O...O-H-Wasserstoffbrückenbindung abgeschlossen. Nach diesem Reaktionsweg ist leider eine weitere Substitution der noch verbleibenden Protonen der OH-Gruppen durch Metallatome nicht gelungen.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wurden solche Verbindungen zusammengestellt, die mit den theoretischen Erwartungen nicht übereinstimmen (siehe Verbindung **22**) oder eine komplett umstrukturierte Einheit der Ausgangsverbindung **1** besaßen. Die Verbindung **22** wurde nach Zugabe des Bis(dimethylamino)-zinn(II) in geringer Ausbeute erhalten, wobei man ein Zinnatom in dem  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring einbauen wollte. Bei den Alumopolysiloxanen **23** und **24** wurde das Diethyletheraddukt **1** umgelagert und die zentrale Einheit des Achtringes war nicht mehr vorhanden. In dieser Arbeit wurden auch Diaminaddukte (mit  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_9$  und  $\text{C}_{10}$  Kettenlänge) der Ausgangsverbindung **1** hergestellt, die sich aber leider durch eine geringe Löslichkeit auszeichnen und somit keine für eine röntgenographische Untersuchung geeigneten Kristalle erzeugt werden konnten. Bei einem Versuch solch eine Verbindung des 1,9-Diaminononan in Kronenether aufzulösen, ist eine neue und interessante Verbindung **23** entstanden. Die Verbindung **23** besteht aus einem zentralen  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_6$ -Zwölfring, an dessen Aluminiumatome zwei  $\text{Si}_2\text{O}_3\text{Al}$ -Sechsringe anelliert sind. Das Molekül besteht noch aus einem Diaminononanmolekül, das mit dem N1-Ende an die OH-Gruppen der Sechsringe koordiniert. Das andere N2-Ende des Diaminoalkan wurde noch durch zwei Kronenethermoleküle stabilisiert.

Zu Verbindung **24** gelangt man nach Zugabe von 1,4-Butandiol zu Oligoalumosiloxan **1**. Die neue Verbindung **24** enthält ein  $\text{Al}_4(\text{OH})_6$ -Zentrum. Die zwei Butandiolmoleküle sind in zwei geöffneten  $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{Ph}_2)_2$ - Henkel eingeschoben. Alle Al-Atome werden über OH-Gruppen zusammengehalten. Verbindung **24** enthält vier-, fünf- und sechsfach koordinierte Aluminiumatome.



**Abb. 71:** Kristallstrukturen von Alumooligosiloxan **22**, Alumopolysiloxan **23** und Alumopolysiloxan **24**

## Abstract

The aim of the present work has been to synthesize new base adducts starting from  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8 [\text{AlO}(\text{OH})]_4 \times 4\text{Et}_2\text{O}$  **1**. In all cases the ether molecules have been easily displaced by the nitrogen bases (see fig. 69). The organic alkyldiamin substrates have been recognized by the inorganic molecule **1** which plays the role of a receptor and have been bound by it. This phenomenon can be described as molecular recognition or as lock-and-key model.

The organic and inorganic components of these supramolecular structures are held together by one of the most important supramolecular interactions: the hydrogen bond. On the one hand the hydrogen bond has the advantage that it can be formed reversibly and that it is directed. On the other hand a simple hydrogen bond is rather weak. But the combination of many hydrogen bonds leads to much more stable compounds as nature shows: proteins, DNA, and Cellulose. By varying the molecular ratio of diamine and the Compound **1** we can obtain different supramolecular structures. In crystals the molecules arrange and orient themselves by forming weak intermolecular  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ - and  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -bonds. In various structures the solid state of the product orients differently in space, depending on the inserted diamine and the crystallisation conditions. In solution these interactions have not been found as numerous NMR investigations show. Therefore one can assume that the solid state structures resolve in their single units. Such architectures are known in the literature as coordination polymers in different dimensions. The selective composition of such polymers is called *Crystal Engineering*. Such crystalline materials show very interesting properties, as for example: selective transport, integration of solvent molecules or of ions in channels. Indeed, one must distinguish between these coordination polymers and the "real" polymers.

Further research in these fields can result in interesting perspectives for application in catalysis, as well as in design of chemical sensors.

With diamines of the general formula  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$  it is possible to form different intra- and intermolecular adducts. The new addition compounds in the mole ratio 1:2 have been obtained in both cases (**2**, **5b**), whereas simple 1:1 compounds have been obtained indirectly or randomly (**4**, **17**). If the diamine is used in excess, the amines compete for the O-groups of the compound **1**. In the case of the diaminopropane three molecules can be bound at most. The compound **3a** can be seen as an intermediate stage in the formation of 1:3 Adduct **3b**. One can clearly recognize how the third diamine inserts into the hydrogen bond of one diamine loop. In the case of the diaminobutane the product variety increases even more because the

chain is long enough to produce also intermolecular linking. The most simple compound in this sequence is **5a**, where two alumopolysiloxan molecules are connected with each other by a diamin. The mole ratio is (1:1,5). By further increase in the diamin concentration (1:2,5) we reach connection **5**.

A layered structure is formed by introduction of an additional amine molecule whereby one diamin holds the alumopolysiloxan molecules as chains together. At next these chains are connected by another diamin to form layers. However, all OH-groups in the AlO-8-ring are already occupied. For this reason the added amine locates in the internal diamin loop by a N-H...N bond. If one increases the diamin concentration further (1:3) a three-dimensional network is formed. In contrast to compound **5** in compound **6** another diaminobutan chain is bound on both nitrogen atoms of the diamin loop. This results in a diamond-like composition with linked tetrahedra-corners. If diamin molecules with longer alkyl chains react with **1**, we do not obtain loop-like linking within the Al<sub>4</sub>(OH)<sub>4-8</sub> ring any more.

With 1,7-diaminoheptan only intermolecular linking are formed. The peripheral phenyl groups orient in such ways that four channels are created. One obtains a three-dimensional network **7** by the addition of two diamin molecules to the alumopolysiloxan **1**.

The longest diamin used in this work was 1,12-diaminododecan.

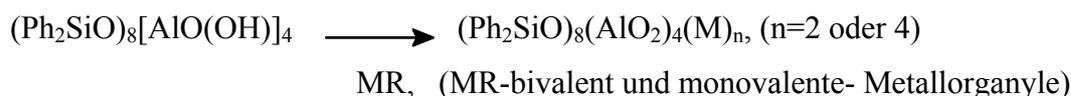
In this case the compound **8** is formed by 2,5 molecules diamin.

A rather unclearly arranged three-dimensional networking is formed with a diamin connected by N-H...N-hydrogen bonds. The diaminopropan seems to possess the optimal length to adapt in the alumooligosiloxanmolekül as an internal bridge. This is confirmed also by the compounds **16** and **17** in which also other space-demanding groups on the nitrogen do not constrain the adduct formation. The bulky ethyl groups cause a restriction on 1:1 Addukt in the compound **17**. The wide opening of the siloxy wings on the one side of the central ring leads on the other side to a "shutting" and thus to shielding of the OH-groups.

This "open and close" effect could be quantified determining the angles between the ring planes in the huge number of compounds investigated in this work.

In the second part of this work the protons of the hydroxy groups inside the alumopolysiloxan **1** have been replaced with different bivalent (bis (cyclopentadienyl) tin, dimethylzink, bis (cyclopentadienyl) germanium) and monovalent (cyclopentadienyl sodium) metallorganyle groups.

Thus for the corresponding metal compounds we have obtained a better yield and no side reaktionen (see eq. **20**): MR bivalent and monovalente-Metallorganyle)



eq. **20**

The central ring in the alumooligosiloxans **19**, **20** and **21** has not been restructured by inserting the metal atom. In contrast to that the alumopolysiloxan **1** has been new structured after the addition of the dimethylzink to the alumopolysiloxan **18** by insertion of a ZnO-unit.

If we add oligoalumosiloxan **1** to cyclopentadienyl sodium, we will obtain a new compound **19** which is isotopic to the already known lithium derivative (see Abb. 17).

However, in this compound a defect structuring of the sodium atoms appears, because energetically equivalent alternative positions can be occupied. The tin compound **20** and the germanium compound **21** are isotopic and they are obtained after addition of the according metallcyclopentadienyls. Thereby, only two hydrogen atoms of the OH-groups on the one side of the central ring are substituted by a metal atom and the other two OH-functions are closed with dioxanmolecules by a O---O H-hydrogen bond. Unfortunately, according to this reaction way a further substitution of the remaining protons of the OH-groups by metal atoms has not been succesful.

In the last part of this work compounds which do not agree with the theoretical expectations (see connection **22**) or such ones with a complete restructured unity of the initial compound **1** have been synthesized. After addition of (dimethylamino) tin (II) the compound **22** has been obtained in low yield, whereby we wanted to insert a tin atom in the  $\text{Al}_4(\text{OH})_8$ -ring **4**.

In the alumopolysiloxans **23** and **24** the diethyletheraddukt **1** has been relocated and the central unity of the 8-ring have not existed any more. In this work also diaminaddukts (with  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_9$  and  $\text{C}_{10}$  chain length) of the source compound **1** have been produced.

Unfortunately, they are characterized by a low solubility and therefore no crystals suitable for a x-ray investigation could be produced.

With the attempt to dissolve such a compound of 1,9-diaminononan in crone ether, a new and interesting compound **23** has been synthesized. The alumopolysiloxan **23** exists of a central  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_6$ -twelve ring where the aluminum atoms are collected with  $\text{Si}_2\text{O}_3\text{Al}_6$ -rings together to form a polycyclical compound. The molecule constitutes of a diaminononanmolecule which coordinates with the N1 end to the OH-groups of the 6-rings. The other N2 end of the diaminoalkan has been additionally stabilized by two crone ether molecules. Compound **24** can be obtained after addition of 1.4-butandiol to oligoalumosiloxan **1**. The new compound **24** possesses an  $\text{Al}_4(\text{OH})_6$  centre. The two butandiolmolecules are inserted into two open  $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{Ph}_2)_2$ -loops. All Al atoms are hold together by O-groups. Compound **24** possesses 4, 5 and six fold coordinated aluminum atoms.

## 6. Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Versuche in dieser Arbeit wurden auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit der dargestellten Verbindungen und einiger Edukte in einer modifizierten Stockschen Hochvakuumapparatur mit über Phosphorpentoxid getrocknetem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach üblichen Standardverfahren getrocknet und über Molekularsieb bzw. Natriumdraht unter Stickstoff aufbewahrt.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden an einem NMR-Spektrometer AC 200 F der Firma Bruker in dem angegebenen Lösungsmittel mit 5-10 Volumenprozent D<sub>6</sub>-Benzol aufgenommen. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR wurden an einem AC 200 P Spektrometer mittels der refokussierenden INEPT-Pulsfrequenz aufgenommen.

Als Standard zur Bestimmung der Verschiebung diente TMS und die Verschiebung wird in ppm gegen C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit 7.15 ppm für  $^1\text{H}$ - und 128 ppm für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren angegeben.

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer FT 165 der Firma Bio Rad in direkter Transmission oder mit einer Spiegeleinheit für die diffuse Reflexion aufgenommen.

Die CHN-Analysen der Substanzen erfolgte durch eine Verbrennungsanalyse auf einem CHN-900 Elemental Analysator der Firma Leco Corporation. Die Metallgehaltsbestimmungen wurden nach Auflösen der Substanz in Salzsäure komplexometrisch durchgeführt. Die Analysen wurden von Frau Helga Feuerhake an der Universität des Saarlandes gemacht.

Die Einkristalle wurden auf einem Imaging Plate Diffraktometer der Firma Stoe (IPDS) vermessen und die Molekülstrukturen mit Hilfe der Programme SHELXS-86,97<sup>116)</sup> und SHELXL-93,97<sup>117)</sup> bestimmt. Die Darstellung der Molekülstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond 2<sup>118)</sup>.

## 6.2 Versuchsbeschreibungen und Charakterisierungen

### Darstellung von $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \cdot 2NH_2(CH_2)_3NH_2(2)$

Zu 1,27g (0,60mmol) Alumopolysiloxan **1** in 13ml Toluol werden unter Rühren 0,10ml (1,19mmol) (0,09g)  $NH_2(CH_2)_3NH_2$  in 2ml Toluol zugetropft. Nach circa 2h wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei das Ausfallen eines weißen Feststoffes festzustellen ist. Der weiße Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Kristalle von **2** werden durch Auflösen des Feststoffes in Toluol erhalten.

Ausbeute an  $[\{(Ph_2Si)_2O_3\}]_4Al_4(OH)_4 \cdot 2NH_2(CH_2)_3NH_2 \cdot xToluol$ : 1,11 g      90,24% d.Th.  
 $(C_{109}H_{112}Al_4N_4O_{16}Si_8)$       Molmasse  $\rightarrow$  2066,72 g/mol

**Charakterisierung** : wenig löslich in Benzen, Dioxan, gut löslich in Toluol, THF, überhaupt nicht in  $Et_2O$  löslich .

#### $^1H$ -NMR-Spektrum[ppm]

$(C_6D_6, Toluol)$		$(C_6D_6, Toluol)$	
		5, 85	s; 12H $O^{\cdot-} \dots \cdot^+ H_3N$
1,05-1,12	q; 4H; $NH_2$ -1- <b>2</b> -1- $NH_2$	6,98-7,20	m; 48H; meta- und para-H
1, 71-1,78	t; 8H; $NH_2$ -1- <b>2</b> -1- $NH_2$	7, 85-7, 91	m; 32H; ortho-H

#### $^{13}C$ -NMR-Spektrum[ppm]

$(C_6D_6, Toluol)$		$(C_6D_6, Toluol)$	
29,76	$NH_2$ -1- <b>2</b> -1- $NH_2$	129,19	para-C
37,72	$NH_2$ -1- <b>2</b> -1- $NH_2$	129,52	para-C
127,42	meta-C	134,67	ortho-C
127,91	meta-C	134,99	ortho-C
139,90	Si-C	139,16	Si-C

$^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum[ppm] s. -47,11  
( $\text{C}_6\text{D}_6$ , Toluol)

IR-Spektrum[ $\text{cm}^{-1}$ ]

3358 NH-Valenzschwingungen  
3287 NH-Valenzschwingungen  
3075 aromatische und aliphatische  
3036 (C-H) Valenz-  
3005 schwingungen  
2917 (C-H) Valenz-  
2860 schwingungen

### Elementaranalyse

	C	H	N
gef. [%]	63,35	5,46	2,71
ber. [%]	63,22	5,21	2,71

### Darstellung von $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}_3\}_4 \cdot \text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (**3**)

Zu 1,53g (0,72mmol)  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Achtring **1** in 6ml Toluol wird unter Rühren 0,24ml (2,87mmol) 1,3-Propylendiamin in 1ml Toluol bei Raumtemperatur zugetropft. Danach wird die Reaktionsmischung 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel (Toluol) wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei sich ein farbloser Feststoff bildet. Der Feststoff lässt sich in Toluol auflösen, aus welcher Lösung man farblose Kristalle erhält.

Ausbeute an  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}_3\}_4 \text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \cdot \text{Toluol}$ : 1,40g 90,90% d. Th.  
( $\text{C}_{112}\text{H}_{122}\text{Si}_8\text{O}_{16}\text{Al}_4\text{N}_6$ ) Molmasse: 2140,84 g/mol

Charakterisierung: Farbloser Feststoff gut in Toluol, Benzen, THF löslich (bei leichter Erwärmung), unlöslich in  $\text{Et}_2\text{O}$ , Hexan, Dioxan .

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [ppm]

(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )		(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	
		4,84	s; 12H O <sup>-</sup> ..... <sup>+</sup> H <sub>3</sub> N
0,78-0,84	q; 6H; NH <sub>2</sub> -1-2-1-NH <sub>2</sub>	6,98-7,25	m; 48H; meta- und para-H
1,86-1,93	t; 12H; NH <sub>2</sub> -1-2-1-NH <sub>2</sub>	7,97-7,99	m; 32H; ortho-H

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum [ppm]

(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )		(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	
30,11	NH <sub>2</sub> -1-2-1-NH <sub>2</sub>	128,5	para-C
38,5	NH <sub>2</sub> -1-2-1-NH <sub>2</sub>	128,8	para-C
126,9	meta-C	134,3	ortho-C
127,3	meta-C	134,6	ortho-C
140,0	Si-C	139,1	Si-C

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum [ppm](C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

s; -46,7

IR-Spektroskopie

3359 cm <sup>-1</sup>	NH-Valenzschwingung
3290 cm <sup>-1</sup>	NH-Valenzschwingung
3066 cm <sup>-1</sup>	aromatische und aliphatische
3047 cm <sup>-1</sup>	(C-H)-Valenz-
3011 cm <sup>-1</sup>	schwingung-
3000 cm <sup>-1</sup>	en
2931 cm <sup>-1</sup>	(C-H)-Valenzschwingun-
2870 cm <sup>-1</sup>	en

**Elementaranalyse**

	C	H	N
gef. [%]	62,45	5,64	4,09
ber. [%]	62,84	5,74	3,93

**Darstellung von  $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times NH_2(CH_2)_4NH_2 \times 2THF$  (**4**)**

Zu einer Suspension aus 0,16 g (0,84 mmol)  $SnCl_2$  werden langsam 1,62 g (0,76 mmol) Alumopolysiloxan **5** in 25 ml Toluol unter Rühren getropft. Man lässt über Nacht bei 70 °C Rühren und filtriert vom ausgefallenen Niederschlag ab. Die Ausbeute dieses Niederschlages beträgt 0,15 g (0,99 mmol). Aus der Reaktionslösung erhält man nach Entfernen des Lösemittels farblosen Feststoff. Kristalle von **4** werden durch Umkristallisieren des Feststoffes aus THF erhalten.

Ausbeute an  $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4Al_4(OH)_4 \times NH_2-(CH_2)_4-NH_2 \times 2THF$ : 1,48g      94,27% d. Th  
 $(C_{108}H_{112}Si_8O_{18}Al_4N_2)$       Molmasse: 2058,69 g/mol

**Charakterisierung** : farbloser Feststoff sehr gut in THF und Benzol löslich.

Ausbeute an  $Cl^-NH_3^+-(CH_2)_4-NH_3^+-Cl^-$  (Vermutung): 0,15g      13,59% d. Th  
 $(C_4H_{14}N_2Cl_2)$       Molmasse: 161,07 g/mol

**Charakterisierung** : farbloser Feststoff weder in polaren noch unpolaren Lösemitteln löslich.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum[ppm] des Hauptproduktes**

(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	
1,01	s; 4H; (NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	6,91-7,15	m; 48 H; meta- und para-H
1,70	s; 4H; (NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	7,65-7,71	m; 32H; ortho-H

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum[ppm] des Hauptproduktes**

(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	
30,31	(NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	129,14	para-C
39,46	(NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	128,73	para-C
127,22	meta-C	134,85	ortho-C
127,52	meta-C	135,19	ortho-C
140,53	Si-C	139,82	Si-C

**<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum[ppm] des Hauptproduktes**(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, THF)

s. -47,33 beide Signale haben etwa die

s. -48,31 gleiche Intensität

**Elementaranalyse des Niederschlages**

	C	H	N	Cl
gef.[%]	29,37	7,60	12,98	39,57
ber.[%]	29,83	8,76	17,39	44,02

**Elementaranalyse des Hauptproduktes**

	C	H	N
gef.[%]	66,36	5,18	1,09
ber.[%]	63,01	5,48	1,36

**Darstellung von  $\{[(C_6H_5)_2Si]_2O_3\}_4 \cdot Al_4(OH)_4 \cdot 2NH_2(CH_2)_4NH_2$  (**5**)**

Zu 1,29g (0,61mmol) Alumooligosiloxan **1** in 5ml Toluol aufgelöst, werden unter Rühren langsam 0,11g (1,25mmol), 1,4-Diaminobutan in 5ml Toluol bei Raumtemperatur zugetropft. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Nach 3h Rühren wird der Niederschlag abfiltriert. Kristalle von  $[(C_6H_5)_2Si]_2O_3)_4Al_4(OH)_4 \cdot (NH_2-(CH_2)_4-NH_2)_2$  bekommt man durch Auflösen des Feststoffes in THF bei höherer Temperatur und langsamen Auskristallisieren lassen.

Ausbeute an  $[(C_6H_5)_2Si]_2O_3)_4Al_4(OH)_4 \cdot 2NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ : 1,20g 99,17% d.Th  
 $(C_{120}H_{108}Si_8O_{16}Al_4N_4)$  Molmasse: 2194,80 g/mol

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff sehr gut in THF, Toluol, Benzol und Dioxan löslich, unlöslich in Et<sub>2</sub>O.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum[ppm]**

$(C_6H_6, C_6D_6)$		$(THF, C_6D_6)$	
0,79	s; 8H; $(NH_2-CH_2-CH_2)_2-$	6,78-7,02	m; 48 H; meta- und para-H
1,86	s; 8H; $(NH_2-CH_2-CH_2)_2-$	7,62-7,73	m; 32H; ortho-H

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum[ppm]**

$(THF, C_6D_6)$		$(THF, C_6D_6)$	
26,68	$(NH_2-CH_2-CH_2)_2-$	128,55	para-C
39,82	$(NH_2-CH_2-CH_2)_2-$	129,30	para-C
127,26	meta-C	134,93	ortho-C
127,63	meta-C	135,26	ortho-C
140,11	Si-C	140,81	Si-C

**<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum[ppm]**

(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, THF)

s. -46,37

**IR-Spektroskopie[cm<sup>-1</sup>]**

3353 cm <sup>-1</sup>	NH-Valenzschwingung
3288 cm <sup>-1</sup>	NH-Valenzschwingung
3245 cm <sup>-1</sup>	NH-Valenzschwingung
3067 cm <sup>-1</sup>	aromatische und
3048 cm <sup>-1</sup>	aliphatische (C-H)
3022 cm <sup>-1</sup>	Valenz-
3001 cm <sup>-1</sup>	schwingungen
2942 cm <sup>-1</sup>	C-H Valenz-
2920 cm <sup>-1</sup>	schwingungen
2865 cm <sup>-1</sup>	C-H Valenz-
2856 cm <sup>-1</sup>	schwingungen

**Elementaranalyse:** nach der Röntgenstrukturbestimmung, mit vier C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Moleküle berechnet

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
gef.[%]	62,30	5,46	2,08
ber.[%]	68,98	5,31	2,23

**Darstellung von  $\{[(C_6H_5)_2Si]_2O_3\}_4 \cdot Al_4(OH)_4 \cdot 3NH_2(CH_2)_4NH_2$  (**6**)**

Zu 1,13g (0,53mmol) Oligoalumosiloxan **1** in 5ml THF werden 0,14g (0,16ml) (1,59 mmol) 1,4-Diaminobutan in 3ml THF langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2h gerührt und über Nacht stehen lassen. Die Reaktionslösung wird unter reduziertem Druck entfernt. Kristalle von  $[(C_6H_5)_2Si]_2O_3\}_4 Al_4(OH)_4 \cdot (NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2)_3$  erhält man durch Umkristallisation des Feststoffes aus THF.

Ausbeute an  $[(C_6H_5)_2Si]_2O_3\}_4 Al_4(OH)_4 \cdot (NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2)_3$ : 1,10g 90,16%d.Th.  
 (C<sub>120</sub>H<sub>144</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>19</sub>Al<sub>4</sub>N<sub>6</sub>) x 3THF Molmasse: 2307,10g/mol

**Charakterisierung** : farbloser Feststoff leicht in Benzol, Toluol und THF löslich, nicht in Et<sub>2</sub>O und Pentan.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum[ppm]**

(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	
0,69	s; 4H; (NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	6,78-7,02	m; 48H; meta- und para-H
1,88	s; 4H; (NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	7,62-7,73	m; 32H; ortho-H

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum[ppm]**

(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	
29,12	(NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	128,27	para-C
40,96	(NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	129,15	para-C
127,14	meta-C	134,82	ortho-C
127,74	meta-C	135,16	ortho-C
140,15	Si-C	140,87	Si-C

**<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum[ppm]**(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, THF)

s.-46,72

**IR-Spektroskopie[cm<sup>-1</sup>]**

3358	NH-Valenzschwingungen
3354	NH-Valenzschwingungen
3282	NH-Valenzschwingungen
3279	NH-Valenzschwingungen
2917	C-H Valenz-
2867	schwingungen

**Elementaranalyse**

	C	H	N
gef.[%]	59,70	6,16	3,68
ber.[%]	62,47	6,29	3,64

**Darstellung von  $\{[(C_6H_5)_2Si]_2O_3\}_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 2NH_2(CH_2)_7NH_2$  (**7**)**

Zu 1,05g (0,49mmol) Verbindung **1** in 5ml THF werden unter Rühren 0,3ml (1,98mmol) 1,7-Diaminoheptan in 5ml THF langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Die klare Reaktionslösung wird 3h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand aus THF umkristallisiert. Die NMR-Untersuchung der Mutter-Lauge zeigt die freigesetzten Et<sub>2</sub>O Moleküle des Alumopolysiloxanes und ein Äquivalent Diaminoheptan, d.h., dass an die OH-Gruppen der Ausgangsverbindung nur drei Äquivalente von 1,7-Diaminoheptan koordinieren.

Ausbeute an  $[(C_6H_5)_2Si]_2O_3 \cdot Al_4(OH)_4 \cdot 2NH_2-(CH_2)_7-NH_2$ : 0,95g 81,19 %d.Th.

$(C_{110}H_{120}Si_8O_{16}Al_4N_4) \times 4THF$  Molmasse: 2375,22 g/mol

**Charakterisierung** : farbloser Feststoff in THF und 15- Kronen-5-Ether löslich, unlöslich in wenig und unpolaren Lösemittel, Ether, Benzol, Hexan u.s.w.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum[ppm]** Die Interpretation des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird durch die Verwendung von THF als Lösemittel verhindert.

(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	
0,83	s; (NH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -NH <sub>2</sub> )	7,12-7,32	m; 48 H; metha- und para-H
5,04	s; 12H; O <sup>-</sup> ... <sup>+</sup> H <sub>3</sub> N	7,81-7,98	m; 32H; ortho-H

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum[ppm]**

(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	
(4) 26,66	(NH <sub>2</sub> -1-2-4) <sub>2</sub> -3-	134,79	ortho-C
(3) 29,40	(NH <sub>2</sub> -1-2-4) <sub>2</sub> -3-	135,26	ortho-C
(2) 32,05	(NH <sub>2</sub> -1-2-4) <sub>2</sub> -3-	127,35	meta-C
(1) 41,18	(NH <sub>2</sub> -1-2-4) <sub>2</sub> -3-	127,77	meta-C
139,93	Si-C	128,93	para-C

140,81	Si-C	129,18	para-C
--------	------	--------	--------

**<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum[ppm]**(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, THF)

s. -48,06

**IR-Spektroskopie[cm<sup>-1</sup>]**

3288 - breite Bande	NH-Valenzschwingungen
3348 -breite Bande	NH-Valenzschwingungen
2927	C-H Valenz-
2855	schwingungen

**Elementaranalyse**

	C	H	N
gef.[%]	60,54	6,58	3,59
ber.[%]	63,72	6,45	2,36

**Darstellung von  $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 2,5NH_2(CH_2)_{12}NH_2$  (**8**)**

Zu 1,12 g (0,53mmol) Alumooligosiloxan **1** in 10 ml THF wird unter Rühren 0,42 g (2,09mmol) 1,12-Diaminododekan in 6 ml THF bei Raumtemperatur langsam zugetropft. Die Lösung trübt sich nach Zugabe des Amines. Es wird für 3h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird unter reduziertem Druck entfernt, wobei sich ein farbloser Feststoff bildet. Kristalle von **8** werden durch Auflösen des Feststoffes in einer Mischung aus THF und Toluol erhalten.

Ausbeute an  $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4Al_4(OH)_4 \cdot 2,5 NH_2-(CH_2)_{12}-NH_2$ : 1.10g      87,30 %d.Th.  
 (C<sub>130</sub>H<sub>162</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>17</sub>Al<sub>4</sub>N<sub>5</sub>): dazu 1 THF berechnet      Molmasse: 2399,35 g/mol

**Charakterisierung** : farbloser Feststoff in THF, Toluol und Benzen löslich.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum[ppm]

(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> - CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> - CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>
0,78	<b>NH<sub>2</sub></b> - CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> - CH <sub>2</sub> - <b>NH<sub>2</sub></b>	6,98-7,27	m; 48 H; meta- und para-H
2,16	NH <sub>2</sub> - <b>CH<sub>2</sub></b> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> - <b>CH<sub>2</sub></b> -NH <sub>2</sub>	7,66-7,78	m; 32H; ortho-H
1,21	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - <b>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub></b> - CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>		

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum[ppm]

(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	H <sub>2</sub> N-(1-2-5-3-3-4-4) <sub>2</sub>	140,91	Si-C
(5) 27,05	H <sub>2</sub> N-(1-2-5-3-3-4-4) <sub>2</sub>	134,71	ortho-C
(4) 29,96	H <sub>2</sub> N-(1-2-5-3-3-4-4) <sub>2</sub>	135,25	ortho-C
(3) 30,13	H <sub>2</sub> N-(1-2-5-3-3-4-4) <sub>2</sub>	127,45	meta-C
(2) 32,88	H <sub>2</sub> N-(1-2-5-3-3-4-4) <sub>2</sub>	127,82	meta-C
(1) 41,47	H <sub>2</sub> N-(1-2-5-3-3-4-4) <sub>2</sub>	128,43	para-C
139,83	Si-C	129,08	para-C

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum[ppm](C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, THF)

s. -48,03

IR-Spektroskopie[cm<sup>-1</sup>]

3348 cm <sup>-1</sup>	NH-Valenzschwingung
3298 cm <sup>-1</sup>	NH-Valenzschwingung
3082 cm <sup>-1</sup>	aromatische und
3057 cm <sup>-1</sup>	aliphatische (C-H)
3000 cm <sup>-1</sup>	Valenz-
3003 cm <sup>-1</sup>	schwingungen
2928 cm <sup>-1</sup>	C-H Valenz-
2920 cm <sup>-1</sup>	schwingung-

2856 cm<sup>-1</sup> -en**Elementaranalyse**

	C	H	N
gef. [%]	63,75	7,05	2,94
ber. [%]	65,08	6,81	2,92

**Darstellung von  $[(C_6H_5)_2Si]_2O_3]_4 \times Al_4(OH)_4 \times 2NH_2(CH_2)_5NH_2$  (**9**)**

Zu 1,19g (0,56mmol) Ausgangsverbindung **1** in 25 ml Toluol werden 0,1 ml (1,12mmol) 1,5-Diaminopentan in 1ml Toluol langsam zugetropft. Die Lösung trübt sich durch das Ausfallen eines weissen Feststoffs. Nach 3h wird der Feststoff abfiltriert und in THF aufgelöst, man erhält farblose Kristalle. Von der Mutterlösung werden NMR-Untersuchung (<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C) gemacht und man stellt fest, dass die 4 Et<sub>2</sub>O-Moleküle der Ausgangsverbindung freigesetzt worden sind und kein freies Amin mehr zu finden ist.

Ausbeute an  $[(C_6H_5)_2Si]_2O_3]_4Al_4(OH)_4 \cdot 2NH_2-(CH_2)_5-NH_2$ : 1,12g      98,25 %d.Th.  
 (C<sub>106</sub>H<sub>112</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>16</sub>Al<sub>4</sub>N<sub>4</sub>)      Molmasse: 2030,68g/mol

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff in THF und Dioxan löslich.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [ppm]** Die Interpretation des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird durch die Verwendung von THF als Lösemittel verhindert.

(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	
0,80	s; (NH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub> )	7,12-7,39	m; 48 H; meta- und para-H
5,30	s; 48H; O <sup>-</sup> ... <sup>+</sup> H <sub>3</sub> N	7,88	m; 32H; ortho-H

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum[ppm]**

(THF,C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	NH <sub>2</sub> -1-2-3-2-1-NH <sub>2</sub>	135,43	ortho-C
(3) 23,86	(NH <sub>2</sub> -1-2) <sub>2</sub> -3-	135,85	ortho-C
(2) 30,36	(NH <sub>2</sub> -1-2) <sub>2</sub> -3-	127,86	meta-C
(1) 40,58	(NH <sub>2</sub> -1-2) <sub>2</sub> -3-	128,34	meta-C
140,75	Si-C	129,09	para-C
141,32	Si-C	129,79	para-C

**<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum[ppm]**(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,THF)

s. -47,60

**IR-Spektroskopie[cm<sup>-1</sup>]**

3622	<b>O-H-</b>
3533	-Valenzschwingungen(H-Brücken)
3291	<b>N-H</b> Valenzschwingung-
3249	-en
2939	<b>C-H</b> Valenzschwingung-
2860	-en

**Elementaranalyse**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
gef.[%]	62,80	5,41	1,42
ber.[%]	62,70	5,56	2,76



$(C_6D_6, THF)$ 

s. -47,75

**IR-Spektroskopie[cm<sup>-1</sup>]**

3348	N-H -
3291	-Valenzschwingung-
3201	-en
2935	C-H-
2858	-Valenzschwingungen

**Elementaranalyse**

	C	H	N
gef. [%]	60,69	5,41	2,85
ber. [%]	62,51	5,95	3,94

**Darstellung von  $[(C_6H_5)_2Si]_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 2NH_2(CH_2)_6NH_2$  (11)**

Zu 1,20g (0,57 mmol) Alumopolysiloxan 1 in 5 ml Toluol wird unter Rühren 0,13g (1,12 mmol) 1,6-Diaminohexan in 5,5 ml Toluol langsam zugegeben. Nach einigen Minuten bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert wird.

Ausbeute an  $[(C_6H_5)_2Si]_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \cdot 2NH_2-(CH_2)_6-NH_2$ : 1,10g 88,71% d. Th  
 $(C_{116}H_{132}Si_8O_{18}Al_4N_4)$ : 2 THF dazu berechnet Molmasse: 2202,95g/mol

**Charakterisierung** : farbloser Feststoff in heißem THF löslich.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum[ppm]** Die Interpretation des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird durch die Verwendung von THF und C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als Lösemittel verhindert.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum[ppm]**

<b>(THF, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)</b>	NH <sub>2</sub> -1-2-3-3-2-1-NH <sub>2</sub>	135,45	ortho-C
(3) 26,05	(NH <sub>2</sub> -1-2-3) <sub>2</sub> -	135,04	ortho-C
(2) 31,46	(NH <sub>2</sub> -1-2-3) <sub>2</sub> -	127,48	meta-C
(1) 40,86	(NH <sub>2</sub> -1-2-3) <sub>2</sub> -	127,75	meta-C
140,92	Si-C	128,67	para-C
140,36	Si-C	129,41	para-C

$^{29}\text{Si-NMR-Spektrum}[\text{ppm}]$ (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, THF) s. -46,51IR-Spektroskopie[cm<sup>-1</sup>]

3360 N-H-Valenzschwingung-  
 3294 -en  
 3254  
 2937 C-H-Valenzschwingung-  
 2859 -en

Elementaranalyse

	C	H	N
gef. [%]	60,41	6,01	2,29
ber. [%]	63,25	6,04	2,54

**Darstellung von  $[\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}\}_2\text{O}_3]_4\cdot\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times 3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  (12)**

Zu 0,98g (0,46mmol) Al<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>-Achtring **1** in 5 ml THF werden unter Rühren 0,22 g (1,85 mmol) 1,6-Diaminohexan, in 5,5 ml THF, langsam zugegeben. Nach der Zugabe des Amins bildet sich nach wenigen Minuten ein farbloser Niederschlag. Der Rückstand wird abfiltriert und aus der THF-Lösung kann man Kristalle erhalten, die aber als kleine Nadeln auskristallisieren und eine erfolgreiche Röntgenstrukturanalyse war mit diesen nicht möglich.

Ausbeute an  $[\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}\}_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4\cdot 3\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ : 0,90g 86,54% d. Th  
 (C<sub>118</sub>H<sub>140</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>17</sub>Al<sub>4</sub>N<sub>6</sub>)xTHF (dazu berechnet) Molmasse. 2247,05g/mol

**Charakterisierung** : farbloser Feststoff in heißen Lösungen von THF und Dioxan löslich .

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum[ppm]** Die Interpretation des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird durch die Verwendung von THF und C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als Lösemittel erschwert.

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum[ppm]**

(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	NH <sub>2</sub> -1-2-3-3-2-1-NH <sub>2</sub>	135,34	ortho-C
(3) 26,50	(NH <sub>2</sub> -1-2-3) <sub>2</sub> -	134,94	ortho-C
(2) 32,17	(NH <sub>2</sub> -1-2-3) <sub>2</sub> -	127,34	meta-C
(1) 41,59	(NH <sub>2</sub> -1-2-3) <sub>2</sub> -	127,81	meta-C
140,91	Si-C	128,85	para-C
140,31	Si-C	129,25	para-C

**<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum[ppm]**

(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, THF) s. -47,53

<b><u>IR-Spektroskopie[cm<sup>-1</sup>]</u></b>	3349	N-H-Valenzschwingung-
	3288	-en
	2928	C-H-Valenzschwingung-
	2856	-en

**Elementaranalyse**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
gef.[%]	61,20	6,18	3,77
ber.[%]	63,07	6,28	3,74



**Darstellung von  $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 3NH_2(CH_2)_9NH_2$  (**14**)**

0,69 g (0,33 mmol) Oligoalumosiloxan **1** wird in 3ml wasserfreiem Toluol vorgelegt und man tropft langsam eine Lösung von 0,21 g (1,33 mmol) 1,9-Diaminononan in 2ml Toluol zu. Es entsteht sofort ein farbloser Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird 3-4 h gerührt und vom Niederschlag abfiltriert. Es können keine Kristalle erhalten werden.

Ausbeute an  $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4Al_4(OH)_4 \cdot 3NH_2-(CH_2)_9-NH_2$ : 0,70g 93,33% d. Th.  
 $(C_{123}H_{150}Si_8O_{16}Al_4N_6)$  Molmasse. 2301,18g/mol

**Charakterisierung** : weisser Feststoff in THF und 15-Kronen-5-Ether löslich.

**$^1H$ -NMR-Spektrum[ppm]** Die Interpretation des  $^1H$ -NMR-Spektrum wird durch die Verwendung von THF und  $C_6D_6$  als Lösemittel erschwert.

**$^{13}C$ -NMR-Spektrum[ppm]** (THF,  $C_6D_6$ )

40,10	$(NH_2-1-2-5-4)_{2-3}$	135,09	ortho-C
32,95	$(NH_2-1-2-5-4)_{2-3}$	134,84	ortho-C
30,15	$(NH_2-1-2-5-4)_{2-3}$	127,38	meta-C
29,90	$(NH_2-1-2-5-4)_{2-3}$	127,66	meta-C
26,19	$(NH_2-1-2-5-4)_{2-3}$	128,94	para-C
140,05	Si-C	129,17	para-C
139,66	Si-C		

**$^{29}Si$ -NMR-Spektrum[ppm]**

( $C_6D_6$ , THF) s. -45,88

**IR-Spektroskopie[ $cm^{-1}$ ]**

3317	N-H-Valenzschwingung-
3285	-en
3046	C-H-Valenzschwingung-
2927	-en
2854	



<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum [ppm](C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, THF) s. -45,78IR-Spektroskopie [cm<sup>-1</sup>]

3297 N-H-Valenzschwingung-  
 3285 -en  
 3066 C-H-Valenzschwingung-  
 2928 -en  
 2854 C-H-Valenzschwingung-  
 2773 -en

Elementaranalyse

	C	H	N
gef. [%]	64,72	6,36	2,53
ber. [%]	64,58	6,71	3,59

**Alumopolysiloxan 1 mit N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-diaminopropan (1:2) (16)**

Zu einer Lösung von 1,42g (0,67 mmol) Alumopolysiloxan 1 in 3 ml Benzen tropft man 0,22 ml (0,17 g) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-propylendiamin in 2 ml Benzen gelöst langsam zu. Dabei erwärmt sich die Reaktionslösung und nach einigen Minuten bildet sich ein farbloser Niederschlag. Man lässt über Nacht rühren. Der Niederschlag wird von der Mutterlösung durch Abfiltrieren getrennt. Kristalle von 16 werden durch Auflösen des Feststoffes in Dioxan erhalten.

Ausbeute an  $[(C_6H_5)_2Si)_2O_3]_4Al_4(OH)_4 \cdot 2(CH_3)_2N-(CH_2)_3-N(CH_3)_2 \cdot 1,43g$  92,26 % d. Th.  
 (C<sub>126</sub>H<sub>128</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>18</sub>Al<sub>4</sub>N<sub>4</sub>)<sub>x</sub>Dioxan (dazu berechnet) Molmasse. 2319,03 g/mol

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff gut in heißem Dioxan löslich.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum[ppm]

(Dioxan,C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		(Dioxan,C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	
1,68	((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )	6,72-7,11	m; 48 H; meta- und para-H
2,09	((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )	7,33-7,45	m; 32H; ortho-H
1,09	((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )		

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum[ppm]

(Dioxan,C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )			
	N(2) <sub>2</sub> -1-3-1-N(2) <sub>2</sub>	135,09	ortho-C
(1) 57,91	N(2) <sub>2</sub> - <b>1</b> -3-1-N(2) <sub>2</sub>	135,09	ortho-C
(2) 45,50	N(2) <sub>2</sub> -1-3-1-N(2) <sub>2</sub>	127,17	meta-C
(3) 26,07	N(2) <sub>2</sub> -1- <b>3</b> -1-N(2) <sub>2</sub>	127,49	meta-C
139,69	Si-C	128,53	para-C
139,21	Si-C	129,08	para-C

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum[ppm]

(Dioxan,C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) s. -46,37

IR-Spektroskopie[cm<sup>-1</sup>]

3069 C-H-Valenzschwingung-  
 3048 -en  
 2951 C-H-Valenzschwingung-  
 2772 -en

Elementaranalyse

	C	H	N
gef. [%]	69,87	6,47	2,47
ber. [%]	65,26	5,56	2,42

**Darstellung von  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}_3]_4\cdot\text{Al}_4(\text{OH})_4 \times$   
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \times \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (**17**)**

Zu einer Lösung von 1,03g (0,48 mmol) Alumopolysiloxan **1** in 8 ml Toluol tropft man 0,22 ml (0,17 g) N,N,N',N'-Tetraethyl-1,3-propylendiamin in 7 ml Toluol gelöst langsam zu. Nach einigen Minuten entsteht ein farbloser Niederschlag. Man lässt über Nacht rühren. Der Niederschlag wird von der Mutterlösung abfiltriert. Durch Auflösen des Feststoffes in 1,4-Dioxan werden Kristalle von **17** erhalten.

Ausbeute an  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}]_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ : 0,63g 61,76 % d. Th.  
 $(\text{C}_{111}\text{H}_{118}\text{Si}_8\text{O}_{18}\text{Al}_4\text{N}_2)$  Molmasse. 2100,77g/mol

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff gut in Dioxan, THF, Benzen und Toluol löslich.

**$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ [ppm]**

(Dioxan, $\text{C}_6\text{D}_6$ )		(Dioxan, $\text{C}_6\text{D}_6$ )	
0,97	t; $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}-$ $(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2$	6,70-übelagert	m; meta- und para-H
2,39	q; $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}-$ $(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2$	7,53-7,71	m; ortho-H
1,56	quin; $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}-$ $(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2$	2,42	t; $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}-$ $(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2$

**$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ [ppm];  $\text{C}_6\text{D}_6$**

67,02	Dioxan	134,42; 135,10	ortho-C
(1) 12,98	$\text{N}(3,4)_2-1-2-1-\text{N}(4,3)_2$	135,17; 135,29	ortho-C
(2) 26,45	$\text{N}(3,4)_2-1-2-1-\text{N}(4,3)_2$	126,72	meta-C
(3) 47,45	$\text{N}(3,4)_2-1-2-1-\text{N}(4,3)_2$	126,93; 127,73	meta-C
(4) 51,27	$\text{N}(3,4)_2-1-2-1-\text{N}(4,3)_2$	128,99; 129,43	para-C
137,37	Si-C	140,02	Si-C
139,19	Si-C	140,50	Si-C

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum[ppm](Dioxan, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

s. -45,89

s. -46,89

Elementaranalyse

	C	H	N
gef.[%]	63,97	5,97	1,21
ber.[%]	63,46	5,66	1,33

**Darstellung von  $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4(ZnO)_2 \times 2(C_2H_5)_2O$  (18)**

Zu 1,56g (0,74 mmol) Alumopolysiloxan 1 in 7 ml wasserfreiem Toluol wurden langsam 0,74 ml (1,74 mmol) einer 2M Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Toluol-Lösung in weiteren 3 ml Toluol verdünnt zugetropft. Dabei ist kräftige Methanentwicklung zu beobachten. Nach einigen Stunden wurde die Reaktionslösung trüblich weiß. Die Reaktionsmischung wurde bei RT über Nacht gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde von der Mutterlösung durch Abfiltrieren getrennt. Der Niederschlag ist nur in THF löslich. Aus der Reaktionslösung erhält man farblose Kristalle in einer Ausbeute von 91,67 %.

Ausbeute an  $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4Zn_2O_2 \times 2(C_2H_5)_2O$ : 1,43g                      82,80 % d. Th.  
(C<sub>104</sub>H<sub>104</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>Al<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>)    Molmasse. 2137,33 g/mol

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff gut in heißem THF und Dioxan löslich.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum[ppm]

(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	
7,41-7,80	m; 32H; ortho-H	6,85-7,21	m; 48 H; meta- und para-H

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum[ppm]

(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		137,9	C-Ph
15,02	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	135,17	C-Ph
65,00	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	129,18	C-Ph
134,89	C-Ph	128,4	C-Ph

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum[ppm]

(Dioxan, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	s. -43,66
	s. -44,68
	s. -45,59

IR-Spektroskopie[cm<sup>-1</sup>]

3068	C-H-Valenzschwingung-
3048	-en

Elementaranalyse

	C	H	N
gef. [%]	61,25	5,04	-
ber. [%]	58,44	4,90	-

**Darstellung von  $\{[(C_6H_5)_2Si]_2O_3\}_4 \cdot Al_4O_4Na_{4x} \cdot 2C_4H_8O$  (19)**

Zu 2,06 g (0,97 mmol) Alumopolysiloxan **1** in 15 ml THF wurden langsam 1,94 ml (3,88 mmol) (2 M THF- Lösung) Cyclopentadienyl-Natrium zugegeben. Die dunkelviolette Lösung des Natriumcyclopentadienyls wurde bei langsamer Zugabe zum Alumopolysiloxan **1** entfärbt. Die Reaktionslösung trübt sich durch das Ausfallen eines weißen Feststoffes. Nach circa 6-7 Stunden wurde der Feststoff von der Mutterlauge abfiltriert und man erhält für **19** eine Ausbeute von 1,43g. Aus dem Filtrat bekommt man Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute an  $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4O_4Na_4 \times 4C_4H_8O$ : 1,43g

66,82% d. Th

$(C_{112}H_{112}Si_8O_{20}Al_4Na_4) \times 4THF$  (dazu berechnet)

Molmasse: 2202,7 g/mol

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff gut in THF löslich.

**$^1H$ -NMR-Spektrum[ppm]**

(THF, $d_6$ DMSO)		(THF, $d_6$ DMSO)	
1,8	s; THF	6,42-6,51	m; 48 H; meta- und para-H
3,7	s; THF	6,86-6,91	m; 32H; ortho-H

**$^{13}C$ -NMR-Spektrum[ppm]**

(THF, $d_6$ DMSO)			
128,14	meta-C	140,74	Si-C
129,80	para-C	26,37	THF
135,32	ortho-C	68,27	THF

**$^{29}Si$ -NMR-Spektrum[ppm]**

s. -39,18

(THF,  $d_6$ DMSO)

**$^{29}Si$ -CP/MAS-Spektrum[ppm]**

s. -45,35

s. -47,56

s. -48,54

s. -49,16

**IR-Spektroskopie[ $cm^{-1}$ ]**

3137 C-H-Valenzschwingung-

3069 -en

3050 C-H-Valenzschwingung-

3018 -en

**Elementaranalyse**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
gef.[%]	62,16	5,13	-
ber.[%]	61,07	5,13	-

<b>Darstellung von <math>[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_2O_2Sn_x \cdot 2C_4H_8O_2</math> (<u>20</u>)</b>
--

Zu 2,11 g (0,99 mmol) Alumopolysiloxan **1** in 11 ml Dioxan wird unter Rühren eine Lösung von 0,84 g (3,41 mmol) Bis(cyclopentadienyl)-zinn in 11 ml Dioxan (im Überschuss) bei Raumtemperatur getropft. Die klare Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der schaumige Rückstand in einer Toluol-Lösung gelöst, aus welcher man farblose Kristalle von **20** erhält.

Ausbeute an  $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4Al_4(OH)_2O_2Sn \cdot 2C_4H_8O_2$ : 1,03g 49,05% d. Th  
 $(C_{104}H_{98}Si_8O_{20}Al_4Sn)$  Molmasse: 2119,23g/mol

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff gut in Toluol, THF und Dioxan löslich.

**$^1H$ -NMR-Spektrum[ppm]**

$(THF, C_6D_6)$		$(THF, C_6D_6)$	
7,33-7,62	m; 32H; ortho-H	6,92-7,12	m; 48 H; meta- und para-H

**$^{13}C$ -NMR-Spektrum[ppm]**

$(THF, C_6D_6)$		$(THF, C_6D_6)$	
67,02	$C_4H_8O_2$		
135,29 ; <u>135,11</u>	ortho-C	127,44 ; <u>127,73</u>	meta-C
135,01 ; <u>134,93</u>	ortho-C	127,86 ; <u>127,99</u>	meta-C
139,02 ; <u>138,61</u>	Si-C	129,27 ; <u>129,39</u>	para-C
137,67 ; <u>137,16</u>	Si-C	129,82 ; <u>130,02</u>	para-C

**$^{29}Si$ -NMR-Spektrum[ppm]**

$(Dioxan, C_6D_6)$  s. -39,70  
s.-43,94

**$^{119}Sn$ -NMR-Spektrum[ppm]**

$(Dioxan, C_6D_6)$  s.-455,60

IR-Spektroskopie[cm<sup>-1</sup>]

3615	O-H-
3559	-Valenzschwingungen(H-Brücken)
3069	C-H Valenzschwingung-
3048	-en
3001	C-H Valenzschwingung-
2895	-en

Elementaranalyse

	C	H	Sn
gef.[%]	57,98	4,25	5,60
ber.[%]	58,94	4,66	5,60

**Darstellung von  $[(C_6H_5)_2Si]_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_2O_2Ge_x \cdot 2C_4H_8O_2$  (**21**)**

1,47 g (0,69 mmol) Alumooligosiloxan **1** wurde in 8 ml Dioxan aufgelöst und dazu wurde langsam unter Rühren 0,28 g (1,38 mmol) Bis(cyclopentadienyl)- germanium in 8 ml Dioxan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt. Es entstand kein Niederschlag und das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, wobei sich ein schaumiger Rückstand gebildet hat. Der entstandene Feststoff wurde in Toluol aufgelöst und man erhält farblose Kristalle von **21**.

Ausbeute an  $[(C_6H_5)_2Si]_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_2O_2Ge \cdot 2C_4H_8O_2$ : 1,03g 71,53% d. Th  
 $(C_{104}H_{98}Si_8O_{20}Al_4Ge)$  Molmasse: 2073,11 g/mol

**Charakterisierung:** farbloser Feststoff gut in Toluol, THF und Dioxan löslich.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum[ppm]

(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		(THF, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	
7,34-7,61	m; 32H; ortho-H	6,99-7,19	m; 48 H; meta- und para-H

<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum[ppm]

(THF,C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )		(THF,C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	
67,00	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		
135,04 ; <u>134,88</u>	ortho-C	127,60; <u>127,87</u>	meta-C
134,62 ; <u>134,72</u>	ortho-C	128,09 ; <u>128,42</u>	meta-C
138,27 ; <u>137,80</u>	Si-C	129,17 ; <u>129,60</u>	para-C
136,67 ; <u>136,76</u>	Si-C	129,65; <u>130,16</u>	para-C

<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum[ppm]

(Dioxan,C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )	s. -41,00
	s.-44,71

IR-Spektroskopie[cm<sup>-1</sup>]

3616	<b>O-H-</b>
3559	-Valenzschwingungen(H-Brücken)
3068	<b>C-H</b> Valenzschwingung-
3049	-en
3003	<b>C-H</b> Valenzschwingung-
2977	-en
2916	<b>C-H</b> Valenzschwingung-
2861	-en

Elementaranalyse

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>Ge</b>
gef.[%]	60,88	5,23	nicht durchgeführt
ber.[%]	60,25	4,76	3,50

**Darstellung von  $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4 \cdot Al_4(OH)_4 \times 4(CH_3)_2NH$  (22)**

Zu 1,36g (0,64mmol) Ausgangsverbindung **1** in 5ml Benzen wird unter Rühren 0,27ml (4,07mmol) Bis(dimethylamino)-zinn(II) in 5ml Benzen bei Raumtemperatur zugetropft. Danach wird die Reaktionsmischung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Tage im Kühlschrank aufbewahrt, wobei sich farblose Kristalle bilden. Die Ausbeute beträgt 13,95%. Die Kristalle wurden abgetrennt und lassen sich gut in Benzen wieder auflösen, aus welcher Lösung man die Kristalle spektroskopisch untersuchen kann.

Ausbeute an  $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O_3]_4Al_4(OH)_4 \cdot 4NH(CH_3)_2$ : 0,18g 13,95% d.Th.  
 $(C_{104}H_{112}Si_8O_{16}Al_4N_4)$  Molmasse: 2006,66 g/mol

Charakterisierung : Farbloser Feststoff gut in Benzen und DMSO löslich, unlöslich in Et<sub>2</sub>O.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum[ppm]**

$(C_6D_6, d^6\text{-DMSO})$		$(C_6D_6, d^6\text{-DMSO})$	
1,60	$(CH_3)_2NH$	6,12-6,45	m; 48H; meta- und para-H
		6,73	m; 32H; ortho-H

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum[ppm]**

$(C_6D_6, d^6\text{-DMSO})$		$(C_6D_6, d^6\text{-DMSO})$	
133,95	meta-C	127,13	para-C
133,81	meta-C	128,3	ortho-C
138,97	Si-C	34,1	$(CH_3)_2NH$

**<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum[ppm]**

$(C_6D_6, d^6\text{-DMSO})$

s; - 39,08

**IR-Spektroskopie**

3359 cm <sup>-1</sup>	NH-Valenzschwingung
3290 cm <sup>-1</sup>	NH-Valenzschwingung
3066 cm <sup>-1</sup>	aromatische und aliphatische
3047 cm <sup>-1</sup>	(C-H)-Valenz-
3011 cm <sup>-1</sup>	schwingung-
3000 cm <sup>-1</sup>	en

**Darstellung von  $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O]_4 \cdot Al_2O_6(OH)_2 \times NH_2(CH_2)_9NH_2 \times 2$  (15-Kronen-5-Ether)(23)**

Zu 1,27g (0,60mmol) Alumopolysiloxan **14** als Feststoff wurden unter Rühren 15-Kronen-5-Ether zugegeben. Der farblose Feststoff **14** lässt sich vollständig auflösen. Nach einigen Wochen wurden Kristalle von **23** erhalten.

Ausbeute an  $[\{(C_6H_5)_2Si\}_2O]_4 \cdot Al_2O_6(OH)_2 \times NH_2(CH_2)_9NH_2 \times 2$  (15-Kronen-5-Ether): 0,18g

14,17 % d.Th

(C<sub>125</sub>H<sub>144</sub>Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>22</sub>Si<sub>8</sub>)

Molmasse: 2305,16 g/mol

**Charakterisierung** : löslich in DMSO

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [ppm]** Die Interpretation des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird durch die Verwendung von d<sub>6</sub>-DMSO als Lösemittel im Bereich von 2 - 3 ppm verhindert.

(d <sub>6</sub> -DMSO)		(d <sub>6</sub> -DMSO)	
1,27	(NH <sub>2</sub> -1-2-5-4) <sub>2</sub> -3	1,58	(NH <sub>2</sub> -1-2-5-4) <sub>2</sub> -3
0,26	(NH <sub>2</sub> -1-2-5-4) <sub>2</sub> -3	6,25-5,72	m; 48H; meta- und para-H
1,56	(NH <sub>2</sub> -1-2-5-4) <sub>2</sub> -3	6,55-6,39	m; 32H; ortho-H

**$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum[ppm] ( $\text{d}_6$ -DMSO)**

29,85	(NH <sub>2</sub> -1-2-5-4) <sub>2</sub> -3	135,77	ortho-C
29,62	(NH <sub>2</sub> -1-2-5-4) <sub>2</sub> -3	135,38	ortho-C
29,07	(NH <sub>2</sub> -1-2-5-4) <sub>2</sub> -3	127,44	meta-C
26,99	(NH <sub>2</sub> -1-2-5-4) <sub>2</sub> -3	127,93	meta-C
22,16	(NH <sub>2</sub> -1-2-5-4) <sub>2</sub> -3	129,35	para-C
142,00	Si-C	130,03	para-C
140,88	Si-C	70,96	15-Kronen-5-Ether

**$^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum[ppm]** s. -40,02  
**( $\text{d}_6$ -DMSO)** s. -54,02

**IR-Spektrum[cm<sup>-1</sup>]**

3358 NH-Valenzschwingungen  
 3287 NH-Valenzschwingungen  
 3075 aromatische und aliphatische  
 3036 (C-H) Valenz-  
 3005 schwingungen  
 2917 (C-H) Valenz-  
 2860 schwingungen

**Darstellung von  $[\text{Al}_6(\text{OH})_8\{(\text{Ph}_2\text{SiO}_2)_2\text{O}\}_4\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{OH}\}_2]$**

**(24)**

Zu 1,39g (0,65 mmol) Alumooligosiloxan **1** in 5ml Diethylether wird unter Rühren 0,23 ml (2,61mmol) 1,4-Butandiol in 5ml Ethylether bei Raumtemperatur zugetropft. Danach wird die Reaktionsmischung 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionslösung trübt sich durch das Ausfallen eines farblosen Feststoffes. Über Nacht wurde das Reaktionsgemisch stehen gelassen. Der Feststoff wurde von der Mutterlauge abfiltriert und man erhält für den Niederschlag eine Ausbeute von 18,8%. Aus dem Filtrat bekommt man Kristalle von **24**, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute an  $[\text{Al}_6(\text{OH})_8\{(\text{Ph}_2\text{SiO}_2)_2\text{O}\}_4\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{OH}\}_2]$ : 0,25g      18,8 %d.Th  
 $(\text{C}_{152}\text{H}_{146}\text{Si}_{12}\text{O}_{36}\text{Al}_6)$       Molmasse: 3047,72 g/mol

Charakterisierung : Farbloser Feststoff nicht vollständig löslich in Benzen, Et<sub>2</sub>O und THF.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum[ppm]**

(d <sub>6</sub> -DMSO)		(d <sub>6</sub> -DMSO)	
2,48	t.; 8H; (HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	5,84-6,81	m.; meta-, para- und ortho-H
0,52	q.; 8H; (HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum[ppm]**

(d <sub>6</sub> -DMSO)		(d <sub>6</sub> -DMSO)	
61,38	(HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	134,61	C-Ph Gruppen
29,77	(HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	129,14	C-Ph Gruppen
134,88	C-Ph Gruppen	127,59	C-Ph Gruppen

**<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum[ppm]**

( d <sub>6</sub> -DMSO)	-39,63
	-40,29
	-41,09
	-49,60

**<sup>27</sup>Al-NMR-Spektrum[ppm]**

( d <sub>6</sub> -DMSO)	6,79
	69,77

**Elementaranalyse**

	C	H	N
gef.[%]	60,31	5,76	-
ber.[%]	59,90	4,83	-

**Darstellung von  $[(C_6H_5)_2Si]_2O_3]_4 \cdot Al_4(OD)_4 \times 4(C_2H_5)_2O$  (**26**)**

Zu einer Suspension von 3,46 g (0,02mmol)  $Ph_2Si(OD)_2$  **25** in 20 ml Ethylether wird unter Rühren 0,81 g (3,97mmol)  $tBuOAlD_2$  in 20 ml Diethylether aufgelöst bei Raumtemperatur zugegeben. Man beobachtet eine Wasserstoffentwicklung. Zuerst wird die Suspension aufgelöst und aus der klaren Lösung fehlt nach einigen Minuten das Produkt **26** aus. Die Hälfte des Lösemittels (Ether) wird unter vermindertem Druck entfernt und der Niederschlag wird aus der Mutterlösung getrennt. Der Feststoff lässt sich in Toluol, Benzen und THF auflösen.

Ausbeute an  $[(C_6H_5)_2Si]_2O_3]_4Al_4(OD)_4 \cdot 4Et_2O$ : 1,47g 34,83 % d.Th.  
 $(C_{112}H_{120}D_4Si_8O_{20}Al_4)$  Molmasse: 2126,85 g/mol

Charakterisierung: Farbloser Feststoff gut in Toluol, Benzen, THF und Dioxan löslich (bei leichter Erwärmung), unlöslich in  $Et_2O$  und Hexan.

 **$^1H$ -NMR-Spektrum[ppm]**

$(C_6D_6, \text{Dioxan})$		$(C_6D_6, \text{Dioxan})$	
0,78-0,84	t; 24H; $(CH_3CH_2)_2O$	6,96-7,23	m; 48H; meta- und para-H
	q; 16H $(CH_3CH_2)_2O$	7,51-7,63	m; 32H; ortho-H

 **$^{13}C$ -NMR-Spektrum[ppm]**

$(C_6D_6, \text{Dioxan})$		$(C_6D_6, \text{Dioxan})$	
15,01	$(CH_3CH_2)_2O$	129,7	para-C
65,10	$(CH_3CH_2)_2O$	129,6	para-C
127,8	meta-C	134,7	ortho-C
129,1	meta-C	134,8	ortho-C
138,3	Si-C	137,7	Si-C

 **$^{29}Si$ -NMR-Spektrum[ppm]**

$(C_6D_6, \text{Dioxan})$

s; -44,11

**IR-Spektroskopie**

3066 cm <sup>-1</sup>	aromatische und aliphatische
3027 cm <sup>-1</sup>	(C-H)-Valenz-
2949 cm <sup>-1</sup>	schwingung-
2919 cm <sup>-1</sup>	en
2881 cm <sup>-1</sup>	(C-H)-Valenzschwingunen
2730 cm <sup>-1</sup>	OD- Valenzschwingun-
2587 cm <sup>-1</sup>	en

**Elementaranalyse**

	C	H	N
gef. [%]	58,31	4,72	-
ber. [%]	63,25	6,07	-

**Darstellung von  $[(C_6H_5)_2Si]_2O_3)_4 \cdot Al_4(OD)_4 \cdot 3NH_2(CH_2)_3NH_2$  (**27**)**

Zu 0,50g (0,24mmol) Etheraddukt **26** in 10ml Toluol wird unter Rühren 0,08ml (0,94mmol) 1,3-Propylendiamin in 5 ml Toluol bei Raumtemperatur zugetropft. Danach wird die Reaktionsmischung 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel (Toluol) wird unter reduziertem Druck entfernt, wobei sich ein farbloser Feststoff bildet. Der Feststoff lässt sich in THF auflösen.

Ausbeute an  $[(C_6H_5)_2Si]_2O_3)_4 \cdot Al_4(OD)_4 \cdot 3NH_2(CH_2)_3NH_2 \cdot Toluol$ : 0,40g      80,00 % d.Th.  
 $(C_{112}H_{118}D_4Si_8O_{16}Al_4N_6)$       Molmasse: 2144,87 g/mol

**Charakterisierung** : Farbloser Feststoff in THF löslich (bei leichter Erwärmung), unlöslich in Et<sub>2</sub>O, Hexan, Dioxan.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [ppm]** Die Interpretation des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wird durch die Verwendung von THF als Lösemittel erschwert.

(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , THF)		(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , THF)	
		4,77	s. 8H; O <sup>-</sup> ..... <sup>+</sup> DH <sub>2</sub> N
7,57-7,69	m. 32H; ortho-H	6,89-7,16	m. 48H; meta- und para-H

**<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum[ppm]**

(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , THF)		(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , THF)	
30,11	NH <sub>2</sub> -1-2-1-NH <sub>2</sub>	128,6	para-C
38,5	NH <sub>2</sub> -1-2-1-NH <sub>2</sub>	129,2	para-C
127,1	meta-C	135,1	ortho-C
127,7	meta-C	134,8	ortho-C
140,7	Si-C	139,9	Si-C

**<sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum[ppm]**

(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, THF)

s; -47,0

**IR-Spektroskopie**

3081 cm <sup>-1</sup>	aromatische und aliphatische
3053 cm <sup>-1</sup>	(C-H)-Valenz-
2997 cm <sup>-1</sup>	schwingung-
2926 cm <sup>-1</sup>	en
2842 cm <sup>-1</sup>	(C-H)-Valenzschwingunen
2248 cm <sup>-1</sup>	OD- Valenzschwingunen

**Elementaranalyse**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>
gef.[%]	61,39	5,85	4,11
ber.[%]	62,72	5,92	3,92

## 7. Literaturverzeichnis

1. Reller, A.; Braungart, M.; Soth, J. und Ole von Uexküll, „Silicone- eine vollsynthetische Materialklasse macht Geschichten“ *GAIA 9/1 2000*, 13-24.
2. Tomanek, A. *Silicone & Technik*, Wacker-Chemie, München, **1990**.
3. Rochow, E. G. *Silicium und Silicone*, Springer-Verlag, Berlin, **1987**.
4. Auner, N.; Weis, J.(Ed.): *Organosilicon Chemistry IV*, Wiley-VCH Verlag; Weinheim; **2000**.
5. Veith, M.; Vogelgesang H.; Huch, V. *Organometallics* **2002**, 21, 380-388.
6. König, P.; *Dissertation* Universität des Saarlandes, **2004**.
7. Vogelgesang, H.; *Dissertation* Universität des Saarlandes, **2001**.
8. Falbe, J.; Regitz, M(Ed.): *Römpf Lexikon Chemie*, Band 5, 9. Auflage, Thieme, Stuttgart **1995**, p. 4168-4172.
9. Budd, P. M.; Makhseed, S. M.; Ghanem, B. S.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E.; McKeown, N. B. *Materialstoday*, **2004**, April, p. 40.
10. Ihlein, G.; Junges, B.; Junges, U.; Laeri, F.; Schüth, F.; Vietze, U. *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, 12, 305.
11. Anderson, M. W.; Ohsuna, T.; Sakamoto, Y.; Liu, Z.; Carlsson, A.; Terasaki, O.; *Chem. Commun.* **2004**, 907.
12. Schüth, F.; Schmidt, W. *Adv. Engen. Mater.* **2002**, 4, 269.
13. Schüth, F.; Sing, K. S. W.; Weitkamp, J. „*Handbook of Porous Solids*“; Wiley-VCH Verlag; Weinheim; **2003**.
14. Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, 930 ff.
15. Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 663.
16. Turro, J. N. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 673.
17. Jones, C. W. *Mater. Science* **2003**, 300.
18. Ullmann Enciclopedia, "Zeolites" , **1995**, A28, 1 ; Urban Schwarzenberg Verlag (5th edition) ; München/Berlin, Germany.
19. Thomas; J. M. *Progr. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 1.
20. Jones, R. H.; Chippindale, A. M.; Natarajan, S.; Thomas, J. M.; *Chem. Commun.* **1994**, 565.
21. Chippindale, A. M.; Natarajan, S.; Thomas, J. M.; Jones, R. H. *J. Solid State Chem.* **1994**, 111, 18.

22. Kongshaug, K. O.; Fjellvag, H.; Lillerud, K. P. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 40, 313.
23. Muncaster, G.; Sanker, G.; Catlow, C. R. A.; Thomas, J.M.; Bell, R. G.; Wright, P. A.; Coles, S.; Teat, S. J.; Clegg, W.; Reeve, W. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 158.
24. Simon, N.; Loiseau, T.; Ferey, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1147.
25. Chippindale, A. M.; Walton, R. I. *J. Solid State Chem.* **1999**, 145, 731.
26. Kedarnath, K.; Choudhury, A.; Natarajan, S. *J. Solid State Chem.* **2000**, 150, 324.
27. Oliver, S.; Kuperman, A.; Lough, A.; Ozin, G. A. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6373.
28. Pluth, J. J.; Smith, J. V. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, 43, 866.
29. Xu, Yao-Hua; Zhang, Bing-Guang; Chen, Xiao-Feng; Liu, Shu-Hua; Duan, Chun-Ying; You, Xiao-Zeng *J. Solid State Chem.* **1999**, 145, 220.
30. Wright, P. A.; Maple, M. J.; Slawin, A. M. Z.; Patinec, V.; Aitken, R. A.; Welsh, S.; Cox, P. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1243.
31. Riou, D.; Loiseau, Th.; Ferey, G. *J. Solid State Chem.* **1992**, 99, 414.
32. Feng, Pingyun; Bu, Xianhui; Stucky, G. D. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2.
33. Jones, R. H.; Thomas, J. M.; Xu, Ruren; Huo, Qisheng; Cheetham, A. K.; Powell, A.V. *Chem. Commun.* **1991**, 1266.
34. Cassidy, J. E.; Jarvis, J. A. J.; Rothon, R. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1497.
35. Loiseau, T.; Mellot-Draznieks, C.; Sassoie, C.; Girard, S.; Guillou, N.; Huguenard, C.; Taulelle, F.; Ferey G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9642.
36. Cabeza, A.; Aranda, M. A. G.; Bruque, S.; Poojary, D. M.; Clearfield, A.; Sanz, J. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4168.
37. Yang, Yu; Walawalkar, M. G.; Pinkas, J.; Roesky, H. W.; Schmidt, H.-G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 96.
38. Mason, M. R.; Perkins, A. M.; Ponomarova, V.V.; Vij, A. *Organometallics* **2001**, 20, 4833.
39. Maeda, K.; Akimoto, J.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F. *Chem. Commun.* **1995**, 1033.
40. Yang, Yu; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M.; Pinkas, J.; Roesky, H. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3609.
41. Chakraborty, D.; Horchler, S.; Kratzner, R.; Varkey, S. P.; Pinkas, J.; Roesky, H. W.; Uson, I.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2620.
42. Corker, J. M.; Browning, D. J.; Webster, M. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, 52, 583.

43. Azais, T.; Bonhomme-Coury, L.; Vaissermann, J.; Maquet, J.; Bonhomme, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2838.
44. Smolin, Yu. I.; Shepelev, Yu. F.; Ershov, A. S.; Khobbel, D. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR (Russ.) (Proc. Nat. Acad. Sci. USSR)* **1987**, 297, 1377.
45. Chandrasekhar, V.; Murugavel, R.; Voigt, A.; Roesky, H. W.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M. *Organometallics* **1996**, 15, 918.
46. Montero, M. L.; Voigt, A.; Teichert, M.; Uson, I.; Roesky, H. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2504.
47. Klemp, A.; Hatop, H.; Roesky, H. W.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5832.
48. Ritter, U.; Winkhofer, N.; Murugavel, R.; Voigt, A.; Stalke, D.; Roesky, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8580.
49. Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Weller, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7288.
50. Feher, F. J.; Weller, K. J. *Organometallics* **1990**, 9, 2638.
51. Feher, F. J.; Weller, K. J.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9686.
52. Veith, M. *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, 54, 49-72.
53. Skowronska-Ptasinska, M. D.; Duchateau, R.; van Santen, R. A.; Yap, G. P. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 133.
54. Edelmann, F. T.; Gun'ko, Y. K.; Giessmann, S.; Olbrich, F.; Jacob, K. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 210.
55. Duchateau, R.; Harmsen, R. J.; Abbenhuis, H. C. L.; van Santen, R. A.; Meetsma, A.; Thiele, S. K.-H.; Kraneburg, M. *Chem.-Eur. J.* **1999**, 5, 3130.
56. Montero, M. L.; Uson, I.; Roesky, H. W.; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2198.
57. Gun'ko, Y. K.; Reilly, R.; Kessler, V. G. *New J. Chem.* **2001**, 25, 528.
58. Shambayati, S.; Blake, J. F.; Wierschke, S. G.; Jorgenson, W. L.; Schrieber, S.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 697.
59. Lickiss, P.D. in: "The Chemistry of Organic Silicon Compounds"; Editors Rappaport, Z.; Apeloig, Y.; John Wiley & Sons Ltd. New York, USA, **2001**, Volume 3, 695.
60. Bonamico, M.; Dessy, G. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 291.
61. McMahon, C. N.; Obrey, S. J.; Keys, A.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2151.
62. Nöth, H.; Suchy, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 358, 44.
63. Veith, M.; Faber, S.; Wolfanger, H.; Huch, V. *Chem. Ber.* **1996**, 129, 381.
64. Veith, M.; Jarczyk, M.; Huch, V. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 109.

65. Veith, M.; Jarczyk, M.; Huch, V. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 110.
66. Veith, M.; Jarczyk, M.; Huch, V. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **1997**, 124&125, 213.
67. Veith, M.; Rammo, A.; Jarczyk, M.; Huch, V. *Monatshefte für Chemie* **1999**, 130, 15.
68. Veith, M.; Hobein, P.; Rosler, R. *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1067.
69. Lappert, M. F.; Power, P. P.; Sanger, A. R.; Srivastava, S. C. "Metal and Metalloid Amides", John Wiley & Sons Ltd. New York, USA, **1980**.
70. Veith, M.; Rammo, A. „*Silicon Chemistry-From the Atom to Extended Systems*“ Jutzi, P. and Schubert, U. editors, Wiley-VCh, Weinheim, Germany **2003**, 360.
71. Veith, M.; Hreleva, H.; Gasthauer, M.; Rammo, A.; Volker, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 985-991.
72. Veith, M.; Hreleva, H.; Biegler, J.; Huch, V.; Rammo, A. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2004**, 179, 651.
73. Veith, M.; Jarczyk, M.; Huch, V. „*Organic-Inorganic Hybrids*“, ISBN 0953691308, **2000**, paper 18.
74. Lehn, M. J.; *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 2455.
75. Lehn, M. J.; *Supramolekular Polymers*, Ciferri, A.; Ed. (Dekker, New York, **2000**), 615-641.
76. Lehn, M. J.; *Angew. Chem.* , **1998**, 100, 91-116.
77. Lehn, M. J.; *Rep. Prog. Phys.* , **2004**, 67, 249-265.
78. Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F., *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 3484-3530.
79. Vögtle, F.; Grimme, S.; Hormes, J.; Dötz, K.-H.; Krause, N. in *Interactions in Molekules* (Hrsg. S.D. Peyerimhoff), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
80. Lukin, O.; Kubota, T.; Okamoto, Y.; Shelhase, F.; Yoneva, A.; Müller, W. M.; Müller, U.; Vögtle, F.; *Angew. Chem.* , **2003**, 115, 4681-4684.
81. Lukin, O.; Vögtle, F.; *Angew. Chem.*, **2003**, 117, 1480-1501.
82. Shevchenko, D., V.; Petrusenko, S.,R.; Kokozay, V., N.; Zhigalko, M., V.; Zubatyuk, R., I.; Shishkin, O.,V.; Skelton, B. W.; Raithby, P. R., *Inorg. Chimica Acta*, **2005**, 13, 358, 3889-3904.
83. Johansson, A.; Wingstrand, E.; Hakansson, M.; , *Inorg. Chimica Acta*, **2005**, 12 358, 3293-3302.
84. Behera, J., N.; Rao, C., N., R.; *Canadian Journal of Chemistry*, **2005** 83, 668-673.

85. Isaacs, F. B.; Tarrant, R. L.; Goren, A. C.; Wang, X.; Jang, D.-S., *Abstracts of papers*, 227th National Meeting, Anaheim, CA, U. S., **2004**.
86. Murata, K.; Konishi, H.; Ito, M.; Ikariya, T., *Organometallics*, **2002**, 21(2), 253-255.
87. Mikami, K.; Aikawa, K., *Org. Lett.*, **2002**, 4, 99-101.
88. Veith, M.; Hreleva, H.; Volker, H. Im Druck.
89. Hunter, E., P.; Lias, S., G., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1998**, 27, 413.
90. Roszinski, H.; Dautel, R.; Zeil, W. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1963**, 36 26-52.
91. Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 6. Auflage.
92. Volkmann, H., *Handbuch der IR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstrasse, **1972**.
93. Petrier, C.; Luche, J. L.; Dupuy, C. *Tetr. Let.* **1984**, 25, 3463-3466.
94. Panda, T. K.; Gamer, M. T.; Roesky P. W. *Organometallics* **2003**, 22, 877-878.
95. Pauling, L. „*The Nature of the Chemical Bond*“, Cornell University Press, 3<sup>rd</sup> Ed., New York **1960**.
96. Brauer, D. J.; Stucky, G. D.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3956.
97. Brauer, D. J.; Stucky, G. D.; *J. Organomet. Chem.* **1972**, 37, 217.
98. Köster, H.; Weiss, E.; *J. Organomet. Chem.* **1979**, 168, 273.
99. Aoyagi, T.; Shearer, H. M. M.; Wade, K.; Whitehead G.; *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 21.
100. Atwood, J. L.; Rogers, R. D.; Rausch, M. D.; Macomber, D. W.; Hart, W. P.; *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238, 79.
101. Hubberstey, P. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 85, 75.
102. Fjeldberg, T.; Hope, H.; Lappert, M. F.; Power, P. P.; Thorne, A. J. *Chem. Commun.* **1983**, 639.
103. Fischer, E. O.; Grubert, H. *Z. Naturforsch.* 11 b, **1956**, 423-424.
104. Fritz, H. P.; Fischer, E. O. *J. Chem. Soc. A* **1961**, 547-551.
105. Scibelli, J. V.; Curtis, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 924-925.
106. Mathur, S.; Shen, H.; Sivakov, V.; Werner, U. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2449-2456.
107. Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 413.
108. Foley, P.; Zeldin, M. *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2264-7.
109. Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R., *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin · New York **1995**, 2. Auflage.

110. Tripathi, M., Upendra; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Z. Naturforsch.* 53 b, **1998**, 434-437.
111. Moulton, B.; Zaworotko, M. J., *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629.
112. Melendez, R. E.; Sharma, C. V. K.; Zaworotko, M. J.; Bauer, C.; Rogers, R. D., *Angew. Chemie*, **1996**, 108/19, 2357.
113. Desiraju, G. R.; *Crystal Engineering- The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
114. Desiraju, G. R.; *Review of General Principles in Comprehensive Supramolekular Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 6, **1996**.
115. Weber, E.; *Design of Organic Solids*, Top. Curr. Chem., Springer Verlag, Berlin, **1998**.
116. Sheldrick, G.; Program for Crystal Structure Dermination, Version SHELXL93, Göttingen, **1990**.
117. Branderburg, K.; Diamond Version 2.1 e, Copyright Crystal Impact GbR 1996-2001, **2001**.
118. Sheldrick, G.; Program for Crystal Structure Solution, Version SHELXS86, Göttingen, **1990**.

## Inhalt der beiliegenden CD-ROM

Alle fo/fc-Tabellen der beschriebenen Verbindungen befinden sich auf der beigelegten CD, entsprechend folgender Zuordnung:

- sh 2329 – Verbindung **3a**
- sh 2318 – Verbindung **3b**
- sh 2330a - Verbindung **2**
- sh 2072 - Verbindung **4**
- sh 2333 – Verbindung **5a**
- sh 2084a - Verbindung **8**
- sh 2155 - Verbindung **16**
- sh 2315 - Verbindung **17**
- sh 2159 - Verbindung **18**
- sh 2212 - Verbindung **20**
- sh 2139 – Verbindung **5b**
- sh 2024 - Verbindung **5**
- sh 2338 - Verbindung **6**
- sh 2049 - Verbindung **7**
- sh 2374 - Verbindung **19**
- sh 2339 - Verbindung **21**
- sh 2151 - Verbindung **22**
- sh 2283 - Verbindung **23**
- sh 2125 - Verbindung **24**

