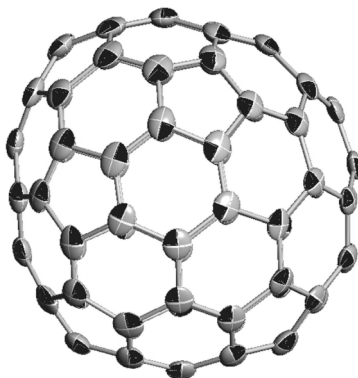


Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

2009



Darstellung und Charakterisierung
neuer leerer und endohedraaler Fullerene

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Lars Epple

aus Ruit / Ostfildern

Gutachter: 1. Prof. Dr. Dr. h. c. M. Jansen
2. Prof. Dr. Th. Schleid

eingereicht: 08.01.2009

Datum der Promotion: 03.03.2009

Zusammenfassung

Mit Hilfe einer Hochfrequenzofenanlage wurden neue leere und endohedrale Fullerene dargestellt. Die vorhandene Hochfrequenzofenanlage (HF-Stand II; 60 kW, 420 KHz) wurde modifiziert und ein Onlinemassenspektrometer adaptiert. Das Feld der Hochfrequenzspule wurde durch einen konischen Induktor homogenisiert und dadurch längere Verdampfungszeiten erreicht.

Zum ersten Mal wurden Samarium-, Thulium- und Ytterbium-Fullerene mit dem Hochfrequenzofenverfahren dargestellt und die Verbindungen massenspektrometrisch nachgewiesen. Die endohedralen Fullerene mit Ytterbium wurden weitergehend untersucht.

Durch einen modifizierten Aufbau zur Probenentnahme während laufendem Versuch, wurde das Darstellungsverhalten der Fullerene im Hochfrequenzofen untersucht. Die Untersuchungen wurden sowohl bei leeren als auch bei endohedralen Barium-Fullerenen durchgeführt.

Neue Kristallstrukturen von leeren Fullerenen wurden dargestellt und eine Methode zur Kristallisation von Fullerenen entwickelt.

1. Modifizierung des Hochfrequenzofenverfahrens und Adaption eines Onlinemassenspektrometers

Bei der Darstellung von Fullerenen mit dem Hochfrequenzofenverfahren, das heißt über die Verdampfung eines Graphitkörpers im Hochfrequenzfeld, treten im Inneren des Graphitkörpers Spannungen auf, die zum Reißen des Verdampfungskörpers führen. Um diese Rissbildung zu verzögern, wurde das entstehende Hochfrequenzfeld durch einen konischen Induktor homogenisiert. Das so erzielte homogenere Feld führt zu einer längeren Laufzeit der Versuche und dadurch zu einer höheren Ausbeute an Fullerenrußen.

Um einen genaueren Einfluss auf die Darstellung der Fullerene nehmen zu können, wurde ein Online-TOF-Massenspektrometer adaptiert. Mit diesem ist es möglich, Fullersignale während laufender Produktion zu detektieren. Die Druckreduktion von

300 mbar im Reaktionsraum bis im unteren 10^{-6} mbar Bereich in der Ionenquelle bei ausreichendem Stofftransport wurde durch ein mehrstufiges Skimmersystem realisiert.

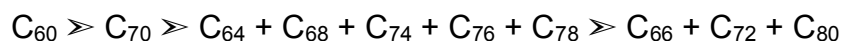
2. Darstellung endohedraaler Fullerene

Es wurden erstmals endohedrale Samarium-, Thulium- und Ytterbium-Fullerene mit dem Hochfrequenzverfahren dargestellt. Die beiden Fullerene $\text{Yb}@C_{76}$ und $\text{Yb}@C_{72}$ (2 verschiedene Isomere) wurden massenspektrometrisch nachgewiesen und mittels UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert.

3. Entstehung der Fullerene beim Hochfrequenzofenverfahren

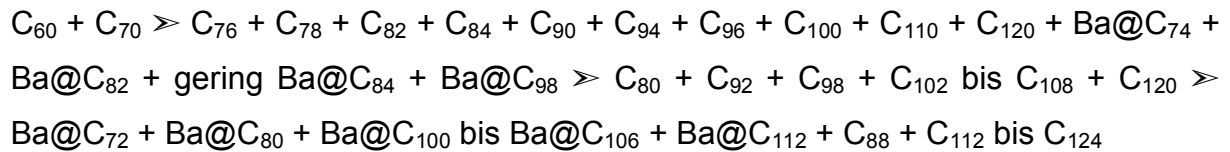
Mittels eines modifizierten Aufbaus zur Probenentnahme während der Darstellung konnte die Fullerenentstehung im Hochfrequenzofen sowohl an leeren als auch an endohedralen Barium-Fullerenen beobachtet werden. Die Untersuchungen haben ein genaueres Bild über die Bildung der Fullerene im Hochfrequenzofen ergeben. Einzelne Fullerenespezies werden nur in gewissen Zeitfenstern gebildet, so z.B. der C_{72} -Käfig. Dies erklärt auch, warum spezielle Fullerene in nur geringen Ausbeuten vorhanden sind.

Eine Abfolge der leeren Fullerene kann wie folgt angegeben werden:



Hierbei sind nur die intensitätsstärkeren Signale berücksichtigt. In den ersten Zeitfenstern (alle 5 Minuten) bilden sich hauptsächlich C_{60} und C_{70} aus, deren Signale nach und nach an Intensität in den Massenspektren zunehmen. Der C_{72} -Käfig tritt allerdings nur in einem gewissen Zeitfenster auf; erhöht man die Spannung des Hochfrequenzofens, so wird das Signal schwächer und verschwindet schließlich ganz.

Die Darstellung von endohedralen Fullerenen gestaltet sich aufgrund des zusätzlichen Elementes etwas anders. Das Heteroelement fungiert als Katalysator bei der Produktion. Die Anzahl der auftretenden Fullerene ist erhöht sowie auch die Intensität der Signale. Die Abfolge der Fullerene kann wie folgt aufgelistet werden.



Demzufolge entsteht das Fulleren $Ba@C_{72}$ nur in einem gewissen Zeitfenster von 61–88 Minuten und einer Spannungsauslastung von 66–67%. Dies erklärt auch die niedrigen Ausbeuten des endohedralen $Yb@C_{72}$ bei der Ytterbium-Fullerendarstellung. Ebenso wird der $Ba@C_{98}$ -Käfig nur in einem breiteren Zeitfenster von 52–98 Minuten gebildet. Nach dieser Zeit tritt dieses Fulleren nicht mehr auf.

4. Strukturbestimmung von neuen Fullerenstrukturen

Mit Hilfe der Temperaturdifferenzmethode wurden Einkristalle von mehreren Fullerenen dargestellt. Durch die verwendete Methode konnten kleinste Mengen von Fullerenen zusammen mit einem Co-Kristallisationsagens kristallisiert werden. Die anschließende Einkristallstrukturanalyse ermöglichte die Bestimmung des Isomers und der Struktur und gab auch Aufschluss über die Bindungsverhältnisse innerhalb des Fullerenkäfigs.

Strukturen mit C_{76} - und C_{78} -Fullerenkäfig:

Die erhaltenen Einkristalle von $C_{76}(D_2) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ und $C_{78}(2)(C_{2v}) \cdot CuTPP \cdot C_6H_6$ wurden mittels Röntgenbeugung auf einem Bruker APEX-II-CCD-Diffraktometer mit Graphitmonochromator und $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71,073 \text{ pm}$) vermessen.

Die erhaltenen Strukturdaten:

$C_{76} \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot C_6H_6$ (Fig. 1) monoklin C_2
 $a = 2533,68(15)$ pm, $b = 2317,59(14)$ pm,
 $c = 1210,05(7)$ pm,
 $\beta = 90,94(1)^\circ$,
 $R_1 = 9,74\%$, $wR_2 = 8,16\%$

$C_{78} \cdot C_{44}H_{28}N_4Cu \cdot C_6H_6$ (Fig. 2) triklin $P\bar{1}$
 $a = 1201,44(8)$ pm, $b = 1419,98(9)$ pm,
 $c = 2168,74(13)$ pm,
 $\alpha = 80,20(1)^\circ$, $\beta = 78,46(1)^\circ$, $\gamma = 77,10(1)^\circ$,
 $R_1 = 14,09\%$, $wR_2 = 14,14\%$

In beiden Fällen konnten die Bindungslängen bestimmt werden und es liegt eine sehr gute Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen vor. Die Struktur des $C_{76}(D_2)$ zeigt eine Überlagerung von zwei Stereoisomeren und für $C_{78}(2)(C_{2v})$ findet man zwei Positionen des Fullerenkäfigs. Die Kristallstruktur von C_{78} stellt die erste Kristallstruktur mit einem leeren C_{78} -Käfig dar.

Struktur mit C_{84} -Fullerenkäfig:

Der erhaltene Kristall von $C_{84}(C_s) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ wurde mittels Röntgenbeugung auf einem Bruker Dreikreis-Diffraktometer SMART 6000 CCD mit Osmic Detektor, "blue" Spiegel CMF12-38Cu6 und Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 154,178$ pm) gemessen.

Die erhaltenen Strukturdaten:

$C_{84} \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot C_6H_6$ (Fig. 3) triklin $P\bar{1}$
 $a = 1191,15(11)$ pm, $b = 1448,79(14)$ pm,
 $c = 2224,4(2)$ pm,
 $\alpha = 81,668(6)^\circ$, $\beta = 80,692(5)^\circ$, $\gamma = 77,854(5)^\circ$,
 $R_1 = 2,42\%$, $wR_2 = 6,22\%$

Diese Struktur bildet die erste Kristallstruktur eines völlig geordneten Fullerenkäfigs mit einer Käfiggröße von größer als 70 Kohlenstoffatomen. Die gemessenen Bindungslängen korrelieren sehr gut mit den Bindungslängen aus den DFT-Rechnungen. Kleine Abweichungen beobachtet man bei kurzen C–C-Abständen, die kürzer sind als theoretisch berechnet. Der kürzeste vorliegende C–C-Bindungsabstand von 134 pm liegt im Bereich von C=C-Doppelbindungen.

Die Temperaturdifferenzmethode ist auch auf andere Systeme unter Variation des Lösemittels und des Co-Kristallisationsagenzes möglich. Die erhaltenen Strukturen im Folgenden:

Weitere Kristallstrukturen mit der Temperaturdifferenzmethode

$C_{70} \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot CHCl_3$ (Fig. 4) orthorhombisch Pnma
a = 2627,1(5) pm, b = 2397,6(5) pm,
c = 2207,2(4) pm,
 $R_1 = 11,96\%$, $wR_2 = 14,09\%$

$C_{70} \cdot C_{10}H_{10}Fe$ (Fig. 5) monoklin C2
a = 2775,62(19) pm, b = 1009,85(7) pm,
c = 1949,65(14) pm,
 $\beta = 123,8890(10)^\circ$,
 $R_1 = 5,67\%$, $wR_2 = 13,51\%$

Abstract

The aim of the present work was obtaining new empty and endohedral fullerenes employing the radio-frequency furnace method. The furnace was partly reconfigured and an online mass spectrometer was connected directly to the furnace. The field of the high-frequency coil was homogenized in order to achieve a longer graphite evaporation time.

Using the radio frequency furnace, samarium, thulium and ytterbium endohedral fullerenes were produced for the first time. Mass spectroscopy was used to determine the composition. The ytterbium endohedral fullerenes were examined more closely.

Using the special setup, the formation mechanism of fullerenes in the radio frequency furnace was investigated both for empty and endohedral barium fullerenes.

New crystal structures of empty fullerenes were determined and a method for the crystallization of fullerenes was developed.

1. Improvement of the radio frequency furnace and the adaptation of an online mass spectrometer

The evaporation of a graphite body in an RF field leads to internal stress within the body. These tensions lead to crack formation that stops the experiment prematurely. To prevent the formation of these cracks, a conical inducer, reducing the internal stress, homogenized the radio frequency field. This way, the evaporation process can be maintained for a longer time, leading to a higher yield of fullerene-containing soot.

To improve the control over the fullerene formation, an online-TOF mass-spectrometer was connected to the furnace. Using this setup, it is possible to measure the concentration of fullerenes in the plasma during the evaporation process. A pressure reduction from 300 mbar in the reaction chamber to 10^{-6} bar in the ion source was achieved while maintaining sufficient mass transport.

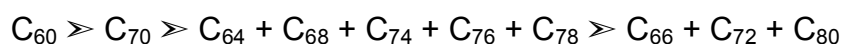
2. Synthesis of endohedral fullerenes

Synthesis of endohedral samarium, thulium and ytterbium fullerenes using the high frequency procedure was achieved for the first time. Ytterbium fullerenes were closely investigated and two species were isolated and characterized. The existence two fullerenes Yb@C_{76} and Yb@C_{72} (2 different isomers) was proven with mass spectroscopy and characterized using UV-Vis spectroscopy.

3. Formation of fullerenes in the radio frequency furnace

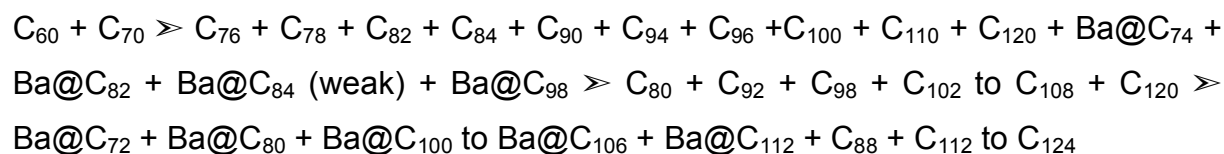
Using a special setup, the formation of the fullerenes in radio frequency furnace empty fullerenes, as well as endohedral barium fullerenes, could be traced. The investigations gave clearer picture of the formation of the fullerenes in the radio frequency furnace. Individual fullerene species, such as the C_{72} cage, were observed only in certain time slots. This also explains why particular fullerenes can be obtained only in low yields.

A sequence of empty fullerenes can be specified as follows:



Only the signals with higher intensities were considered. In the first time window (every 5 minutes), the mass spectra showed that mainly C_{60} and C_{70} were formed. The C_{72} cage, however, occurs only in a short time window. When the voltage of the high-frequency furnace is increased, the signal corresponding to C_{72} becomes weaker and finally disappears altogether.

The formation of endohedral fullerenes shows a different pattern as a consequence of the additional hetero element. The hetero-element acts as a catalyst in the fullerene production. The numbers of different fullerenes that show up in the mass spectrum, as well as the signal intensity, are higher. The sequence of fullerenes can be listed as follows:



Ba@C₇₂ appears only between 61 and 88 minutes and a voltage of 66 to 67% of the maximum capacity. This also explains the low yields of endohedral Yb@C₇₂ during the ytterbium fullerene production. Similarly, the Ba@C₉₈ cage only forms in a time window of between 52 and 98 minutes. At the end of this time window the formation of this fullerene stops.

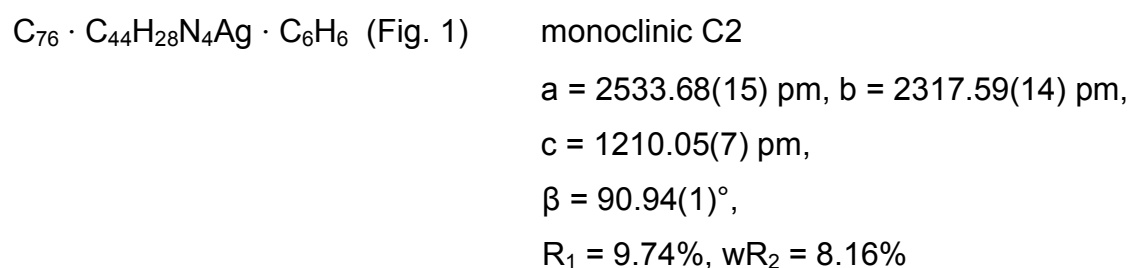
4. Structure determination of new fullerenes

Using the temperature difference method, several fullerene crystals were produced and their crystal structures solved. By this method and with the aid of a co-crystallization agent, very small quantities of fullerenes could be crystallized. The X-ray analysis allowed the determination of the isomer and the structure, but also shows the variations of chemical bonds within the fullerene cages.

Structures of C₇₆ and C₇₈ fullerene cages:

X-ray diffraction measurements were performed on crystals of C₇₆(D₂) · AgTPP · C₆H₆ (Fig. 1) and C₇₈(2)(C_{2v}) · CuTPP · C₆H₆ (Fig. 2) on a Bruker APEX-II-CCD-diffractometer with a graphite monochromator and Mo-K_α-radiation (λ = 71.073 pm).

The analysis yielded the following cell parameters:



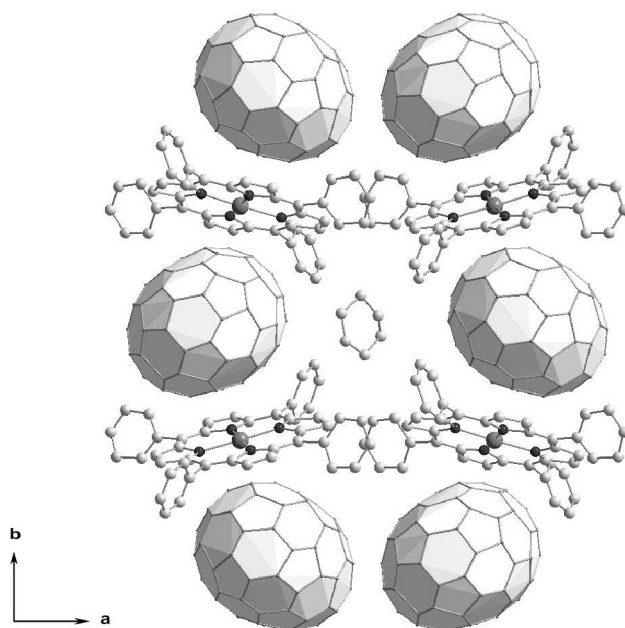


Fig. 1: Crystal structure of $C_{76} \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot C_6H_6$ as viewed along c.

$C_{78} \cdot C_{44}H_{28}N_4Cu \cdot C_6H_6$ (Fig. 2)

monoclinic C2

$a = 1201.44(8)$ pm, $b = 1419.98(9)$ pm,

$c = 2168.74(13)$ pm,

$\alpha = 80.20(1)^\circ$, $\beta = 78.46(1)^\circ$, $\gamma = 77.10(1)^\circ$,

$R_1 = 14.09\%$, $wR_2 = 14.14\%$

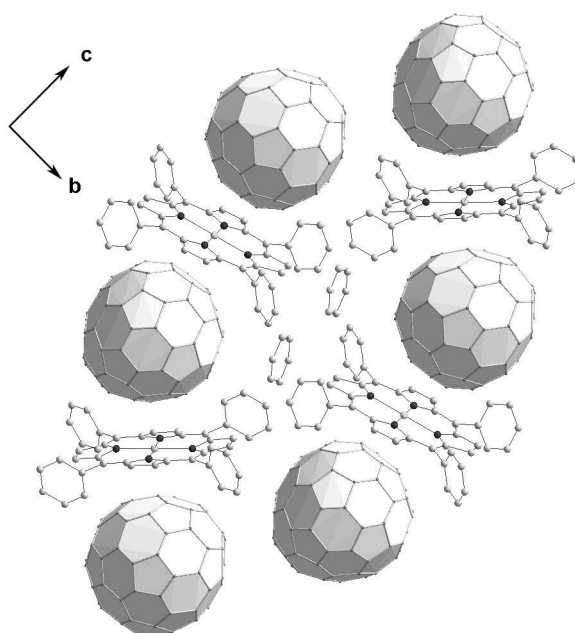


Fig. 2: Crystal structure of $C_{78} \cdot C_{44}H_{28}N_4Cu \cdot C_6H_6$ as viewed along a.

In both cases, the bond lengths could be determined. The values match well with the corresponding DFT calculations. The structure of $C_{76}(D_2)$ is a superposition of two stereoisomers. The $C_{78}(2)(C_{2v})$ structure shows two inequivalent positions for the fullerene cages. The crystal structure of $C_{78} \cdot C_{44}H_{28}N_4Cu \cdot C_6H_6$ is the first known crystal structure with an empty C_{78} cage.

The following structure of $C_{84}(C_s) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ (Fig. 3) was determined using X-ray data acquired on a Bruker SMART 6000 CCD with Osmic detector, "blue" mirror CMF12-38Cu6 and Cu-K α -radiation ($\lambda = 154.178$ pm).

$C_{84} \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot C_6H_6$ (Fig. 3) triclinic $P\bar{1}$
a = 1191.15(11) pm, b = 1448.79(14) pm,
c = 2224.4(2) pm,
 $\alpha = 81.668(6)^\circ$, $\beta = 80.692(5)^\circ$, $\gamma = 77.854(5)^\circ$,
 $R_1 = 2.42\%$, $wR_2 = 6.22\%$

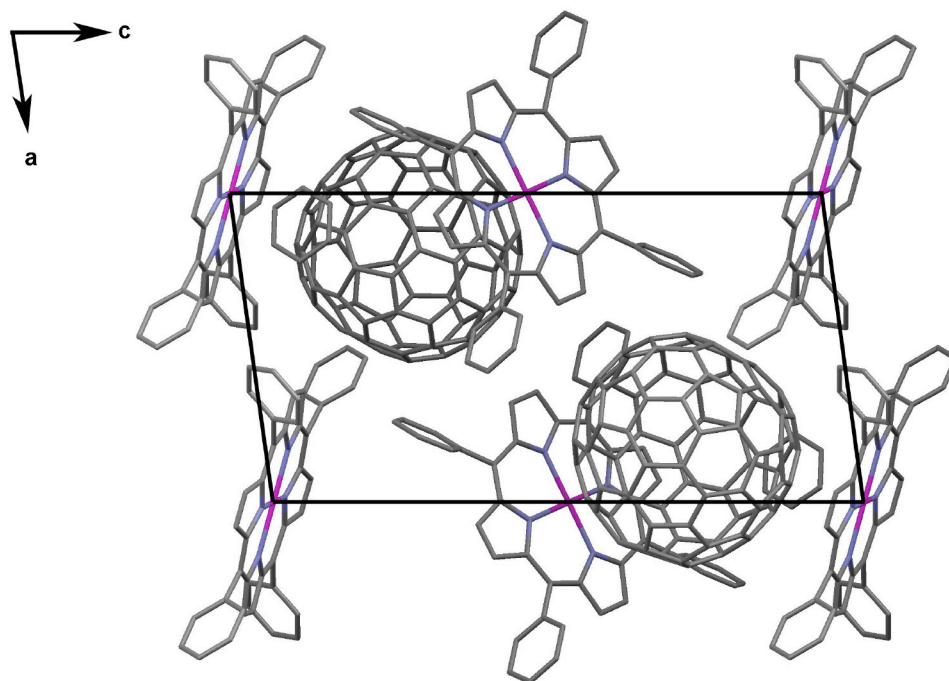


Fig. 3: Crystal structure of $C_{84} \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot C_6H_6$ as viewed along b.

This structure is the first crystal structure of a completely ordered higher fullerene cage. The experimental bond lengths correlate very well with the bond lengths obtained from the DFT calculations. Small deviations were observed with the short C–C bonds, of which the actual bond lengths are shorter than calculated values. The shortest C–C bond distance of 134 pm is in the range of regular C=C double bonds.

The temperature difference method is also applicable to other systems. The type of solvent can be varied and different co-crystallization agents can be used. This resulted in the following crystal structures:

$C_{70} \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot CHCl_3$ (Fig. 4) orthorhombic Pnma
a = 2627.1(5) pm, b = 2397.6(5) pm,
c = 2207.2(4) pm,
R₁ = 11.96%, wR₂ = 14.09%

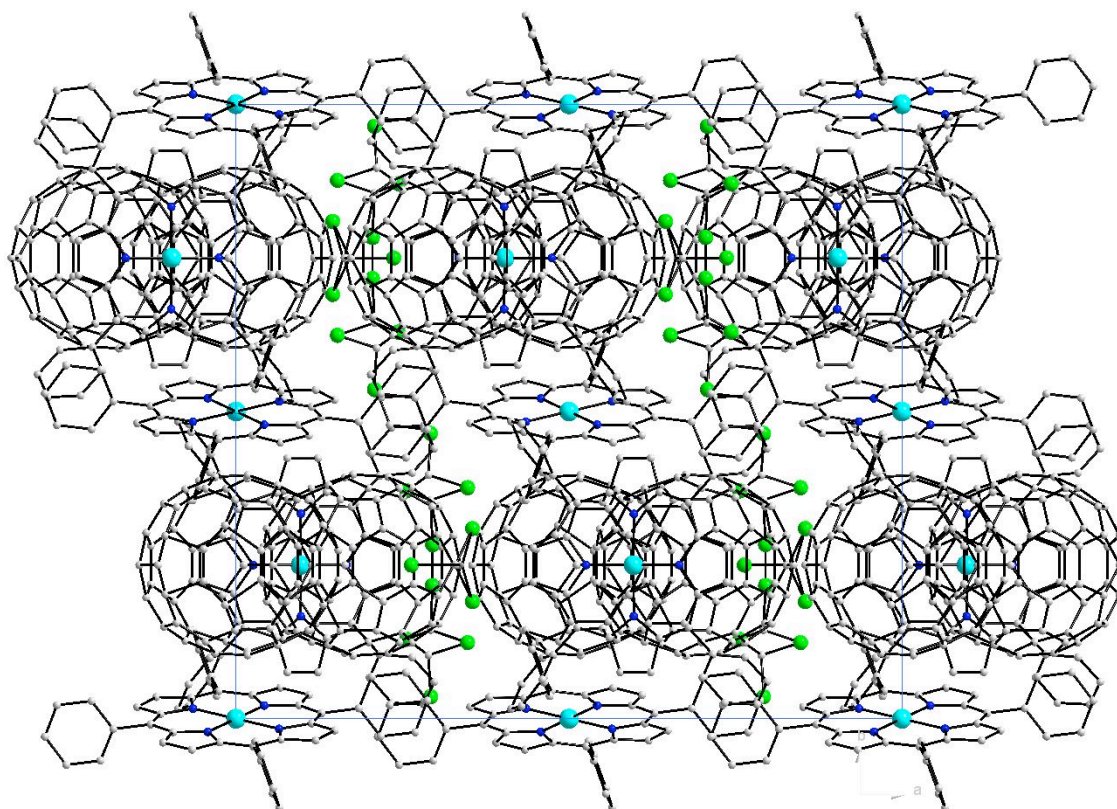


Fig. 4: Crystal structure of $C_{70} \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot CHCl_3$ as viewed along c.

$C_{70} \cdot C_{10}H_{10}Fe$ (Fig. 5) monoclinic C2
a = 2775.62(19) pm, b = 1009.85(7) pm,
c = 1949.65(14) pm,
 $\beta = 123.8890(10)^\circ$,
 $R_1 = 5.67\%$, $wR_2 = 13.51\%$

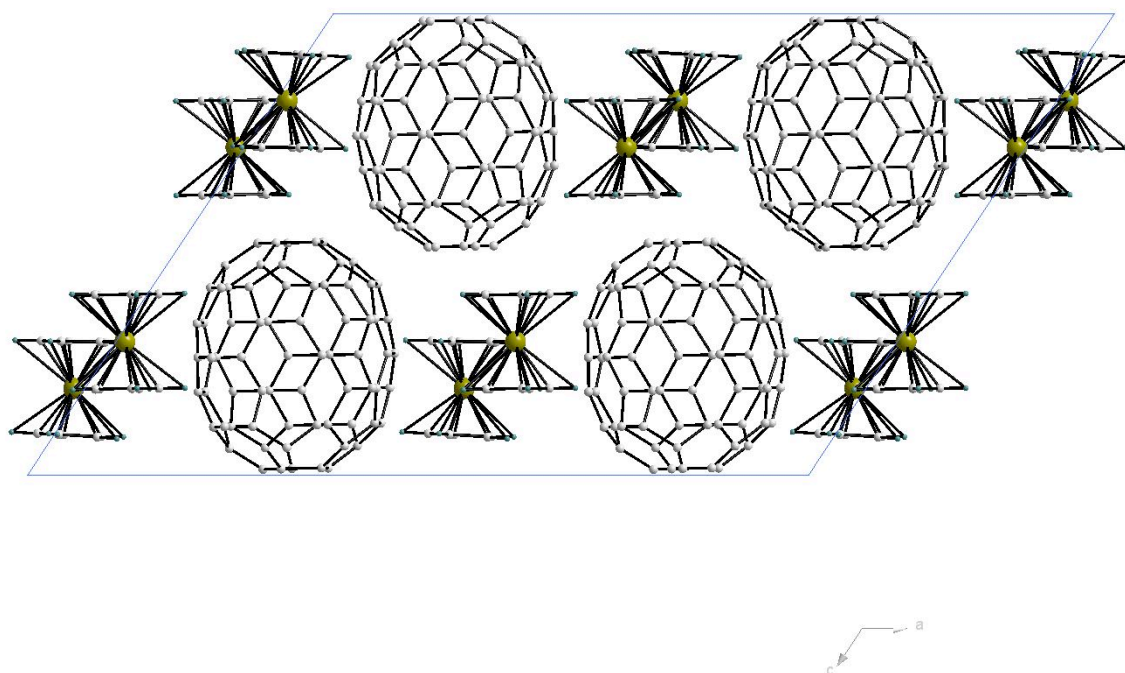


Fig. 5: Crystal structure of $C_{70} \cdot C_{10}H_{10}Fe$ as viewed along b.

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG	1
ABSTRACT	6
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	18
VORWORT	19
1 ALLGEMEINER TEIL	22
1.1 Präparative Arbeitsmethoden und Apparaturen	22
1.1.1 Hochfrequenzofenverfahren	22
1.1.1.1 Funktionsprinzip der Induktionsheizung	22
1.1.1.2 Hochfrequenzofenanlage	24
1.1.1.3 Verwendete Materialien und deren Eigenschaften	29
1.1.1.4 Aufbau der heißen Zone	30
1.1.1.5 Aufbau der Kühlfallen	34
1.1.2 Schutzgas- und Vakuumversorgung der Hochfrequenzofenanlagen	34
1.1.3 Verwendete Hochfrequenzgeneratoren	35
1.1.4 Temperaturmessung	36
1.1.5 Kühlwasser- und Sicherheitssysteme	38
1.1.6 Arbeiten unter Schutzgasbedingungen	39
1.1.6.1 Vakuumschutzgasanlage	39
1.1.6.2 Sublimationsanlage	41
1.1.7 Öfen und Temperaturregler	42
1.1.8 Lösemittelreinigung und Lösemittlextraktion	42
1.2 Analytik	43
1.2.1 Massenspektrometrie	43
1.2.1.1 Laserdesorption/ionisationsmethode (LDI) und matrixunterstützte Messungen (MALDI)	43
1.2.1.2 Online-TOF-Massenspektrometer	45
1.2.2 Röntgenbeugungsmethoden	47
1.2.2.1 Pulverdiffraktometrie	47

1.2.2.2	Einkristalldiffraktometrie	47
1.2.3	Rasterelektronenmikroskopie	48
1.2.4	Energiedispersive Röntgenanalyse.....	48
1.2.5	UV-Vis-NIR-Spektroskopie	49
2	SPEZIELLER TEIL	50
2.1	Darstellung von Fullerenen in der HF-Ofenanlage	50
2.1.1	Weiterentwicklungen und Fortschritte des Hochfrequenzofenverfahren.....	50
2.1.1.1	Rissbildung in Verdampfungskörpern	50
2.1.2	Darstellung leerer und endohedraler Fullerene und Charakterisierung	56
2.1.2.1	Studien zur Fullerenbildung im HF-Ofen	56
2.1.2.1.1	Ex-situ Massenspektrometer-Messungen	56
2.1.2.2	Darstellung von endohedralen Barium-Fullerenen mit dem Hochfrequenzofenverfahren.....	59
2.1.2.2.1	In-situ Massenspektrometer-Messungen.....	62
2.1.2.2.2	Zusammenfassung.....	66
2.1.2.3	Darstellung von endohedralen Ytterbium-, Samarium- und Thulium-Fullerenen	66
2.1.2.4	Darstellung und Charakterisierung von neuen endohedralen Ytterbium-Fullerenen	68
2.1.2.4.1	Darstellung und Charakterisierung von Yb@C ₇₂	70
2.1.2.4.2	Darstellung und Charakterisierung von Yb@C ₇₆	75
2.1.2.4.3	Zusammenfassung.....	76
2.2	Strukturuntersuchungen an leeren Fullerenen.....	77
2.2.1	Kenntnisstand über Kristall- und Molekülstrukturen von leeren Fullerenen.....	77
2.2.2	Darstellung und Isolierung von höheren leeren Fullerenen.....	79
2.2.3	Kristallisationsbedingungen von höheren leeren Fullerenen	80
2.2.4	Einkristallstrukturen von höheren leeren Fullerenen	81
2.2.4.1	Kristallstruktur von C ₇₆ · Silber-Tetraphenylporphyrin · Benzol.....	82
2.2.4.1.1	Röntgenographische Untersuchungen	82
2.2.4.1.2	Kristallstrukturbeschreibung und Diskussion.....	83
2.2.4.2	Kristallstruktur von C ₇₈ · Kupfer-Tetraphenylporphyrin · Benzol	87
2.2.4.2.1	Röntgenographische Untersuchungen	87
2.2.4.2.2	Kristallstrukturbeschreibung und Diskussion.....	89
2.2.4.3	Kristallstruktur von C ₈₄ · Silber-Tetraphenylporphyrin · Benzol.....	95

2.2.4.3.1	Röntgenographische Untersuchungen	95
2.2.4.3.2	Kristallstrukturbeschreibung und Diskussion.....	97
2.2.4.4	Kristallstruktur von C ₇₀ · Kupfer-Tetraphenylporphyrin · Chloroform	104
2.2.4.4.1	Röntgenographische Untersuchungen	104
2.2.4.4.2	Kristallstrukturbeschreibung und Diskussion.....	106
2.2.4.5	Kristallstruktur von C ₇₀ · Ferrocen	107
2.2.4.5.1	Röntgenographische Untersuchungen	107
2.2.4.5.2	Kristallstrukturbeschreibung und Diskussion.....	109
2.2.4.6	Einordnung der Ergebnisse	111
LITERATURVERZEICHNIS		112
ANHANG.....		115
DANKSAGUNG.....		168
LEBENS LAUF		170
PUBLIKATIONEN		171
EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG		172

„Wo man den Kristall als das zweckfrei Schöne sammelt,
knüpft sich ein edles Band zwischen Mensch und Natur.“

Dr. Ludwig Niemann

Abkürzungsverzeichnis

AgTPP	Silber-Tetraphenylporphyrin
ASE	Accelerated Solvent Extraction
CCD	Charged Coupled Devices
CuTPP	Kupfer-Tetraphenylporphyrin
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX-Analysis	Energy dispersive X-ray analysis
FET	Feld-Effekt-Transistoren
HDBN	High density boron nitride
HF	Hochfrequenz
HPLC	High performance liquid chromatography
IPR	Isolated pentagon rule
LDI	Laser desorption ionisation
MALDI	Matrix assisted laser desorption ionisation
NMR	Nuclear magnetic resonance
ORTEP	Oak ridge thermal ellipsoid plot program
PBN	Pyrolitisches Bornitrid
PSD	Position sensitive detector
R_1	R-Wert (observed data)
R_{w2}	R-Wert (all data)
TDT	Temperaturdifferenzmethode
TLS	Translation libration square correlations
TOF-MS	Time of flight mass spectrometer
UV-Vis-NIR	Ultra violet – visible – near infrared

Vorwort

Das Element Kohlenstoff ist in unserer Natur allgegenwärtig und bestimmt unser tägliches Leben – ein Großteil der lebenden Materie besteht aus diesem Element. Neben der belebten Natur gibt es Kohlenstoff sowohl in der anorganischen Natur als auch elementar. Zwei seiner allotropen Modifikationen sind als Graphit und Diamant in der Menschheitsgeschichte lange bekannt. Es sind zwei Festkörper mit Eigenschaften die unterschiedlicher nicht sein könnten: Graphit als weiches, metallisch glänzendes, elektrisch leitendes Material, dagegen Diamant als das härteste Material auf der Erde, transparent, elektrischer Isolator und der beste bisher bekannte Wärmeleiter. Vor über 20 Jahren fand man dann eine weitere Modifikation, die aber schon länger als mögliche Kohlenstoffform erahnt wurde. Schon der Mathematiker L. Euler leitete im 18. Jahrhundert noch ein Baumotiv für konvexe Polyeder ab, das auch auf den Kohlenstoff anwendbar sein sollte: Geschlossene geodätische Körper, die immer zwölf Fünfecke und beliebig viele Sechsecke enthalten. Auch der Architekt R. Buckminster Fuller – nach dem die Fullerene mit Trivialnamen benannt sind – baute nach einem ähnlichen Prinzip seine Kugelbauten bestehend aus regelmäßigen Fünf- und Sechsecken. Aber erst im Jahr 1985 fand man für den Kohlenstoff tatsächlich diese weitere Modifikation. H. Kroto, R. Smalley und R. Curl^[1] entdeckten bei der Laserverdampfung von Graphit im Massenspektrum der entstehenden Gasphase ein starkes Signal bei $m = 720$ Dalton und ein kleineres Signal bei $m = 840$ Dalton. Diese Signale wurden als 60 bzw. 70 Kohlenstoffe identifiziert und es folgte eine Hypothese für kugelförmige Kohlenstoffmoleküle. Diese beiden Fullerenkäfige stellten sich als die stabilsten Fullerenpezies heraus. So war die Entdeckung der neuen kugelartigen Kohlenstoffkäfige vollzogen und wurde dann im Jahre 1996 mit dem Nobelpreis für Chemie belohnt. Der Weg für eine neue Chemie eröffnete sich allerdings erst 1990 mit dem Verfahren von W. Krätschmer und D. Huffman^[2], das die Herstellung von Fullerenen in makroskopischen Mengen ermöglichte: Graphit wird im Lichtbogen in einer Heliumatmosphäre bei vermindertem Druck verdampft und dabei entstehen C_{60} und C_{70} in Grammausbeuten.

Es folgten weitere Darstellungsmethoden für Fullerene, wie das Plasmaverfahren^[3], das Verfahren aus rußenden Flammen^[4], die Direktsynthese^[5] und das Hochfrequenzofenverfahren^[6].

Seit diesem Zeitpunkt der Entdeckung versuchen Forschergruppen um den ganzen Globus, die Eigenschaften der Fullerene zu entschlüsseln und Anwendungen für die Fullerene zu finden. Die Fullerene weisen faszinierende Eigenschaften auf, von denen man sich einige für Anwendungen zu nutze machen kann. Sie sind hitzebeständig, löslich in organischen Lösemitteln, haben Halbleitereigenschaften und sind in Form von Verbindung mit Alkalien bei tiefen Temperaturen supraleitend ^[7]. Ein Tor zu zahllosen neuen Verbindungen hat sich aufgetan – denn jeder Fullerenkäfig hat unterschiedliche Eigenschaften und kann unterschiedlich zur Reaktion gebracht werden.

Um die Eigenschaften der Fullerene zu verstehen oder gar gezielt verändern zu können, ist es wichtig, jeweils ihren strukturellen Aufbau zu kennen.

Ein weiterer wichtiger Punkt sind die Darstellungsmethoden und das Verständnis für die Bildung von Fullerenen. Es bedarf größerer Mengen an Fullerenrohrußen, um die Fullerenespezies zu charakterisieren und später in ausreichenden Mengen für Anwendungen zur Verfügung zu haben. Die Verbesserung der Darstellungsmethode hinsichtlich der Fullerenausbeuten unter kontrollierbaren Synthesebedingungen ist daher eine wichtige Aufgabe.

Was die Fullerene mit ihren unterschiedlichen Eigenschaften so interessant macht, lässt sich auch hier kurz in ein paar Anwendungsbereichen aufzeigen. Fullerene finden Anwendung als Photodetektoren ^[8]. Der Vorteil gegenüber herkömmlichen Photodetektoren auf Siliciumbasis ist zum einen der viel geringere Preis im Vergleich zur teuren Siliciumherstellung, zum anderen aber auch eine längere Lebensdauer. Für die immer weiter fortschreitende Miniaturisierung ist es von Vorteil, dass man mit Hilfe der Fullerene extrem dünne Schichten und Mischungen von Fullerenen und Kunststoffen herstellen kann. Hierbei setzt das eingestrahlte Licht in den Kunststoffen Elektronen frei, die die Fullerene einfangen und die dann an eine Elektrode abtransportiert werden. Seit neuem liest man auch, dass organische Solarzellen auf Fullerenbasis in der Erprobungsphase sind, da sie biegsam und viel billiger als herkömmliche Siliciumsolarzellen sind. Im Bereich der Medizin werden Fullerene modifiziert und dann inkorporiert und sowohl in der Krebsbekämpfung wie auch im Bereich der Sichtbarmachung von bösartigem Gewebe zu Testzwecken eingesetzt ^[9].

Zur Erschließung ihres vollen Anwendungspotentials ist es unerlässlich, die Familie der Fullerene weiter zu erforschen und das Verständnis über den Aufbau zu vertiefen. Dieses ist zugleich ein wichtiges Anliegen der chemischen Grundlagenforschung.

Hauptziel dieser Arbeit ist die Darstellung und Charakterisierung neuer leerer und endohedralear Fullerene. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Charakterisierung höherer leerer Fullerene und neuer endohedralear Fullerenkäfige. Die Entstehung der Fullerene im Hochfrequenzofenverfahren soll weiter vertiefend untersucht werden. Bis zu Beginn der vorgelegten Arbeit waren keine geordneten Strukturen von höheren Fullerenen bekannt. Die genauen Bindungsverhältnisse von höheren Fullerenen waren nur ungenügend bekannt und mussten anhand von Kristallstrukturen bestätigt werden. Für nahezu alle höheren Fullerene fehlte bis zu diesem Zeitpunkt die strukturelle Abklärung mittels Röntgenstrukturanalyse.

1 Allgemeiner Teil

1.1 Präparative Arbeitsmethoden und Apparaturen

1.1.1 Hochfrequenzofenverfahren

Seit der Entdeckung der Fullerene wurde eine Vielzahl von Darstellungsmethoden erarbeitet, bei denen der Kohlenstoff mit seiner Siedetemperatur von über 3550°C in die Gasphase überführt wird. Als erstes Verfahren gilt das Laser-Ablations-Verfahren^[1] bei dem ein Nd-YAG-Laser (532 nm) einen bei 1100°C vorbehandelten Graphitkörper mit einer Pulsrate von 10 Hz bestrahlt. Den Durchbruch hinsichtlich der Erhöhung der Ausbeuten erzielte man durch das Lichtbogen-Verdampfungsverfahren^[2]. Hierbei werden zwei Graphitelektroden im Abstand von ca. 1 cm unter druckreduzierter Helium-Atmosphäre in einer Stahlkammer verdampft. Es folgten weitere Verfahren wie das Plasmaverfahren, bei dem ein induktiv gekoppeltes Plasma in einem Mikrowellenfeld gezündet wird^[3]. Als Kohlenstoffquelle dienen CH₄, C₂H₂, CBrF₃, CCl₂F₂ und C₂Cl₄. Auch werden Fullerene aus unvollständiger Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in einer Niederdruckflamme bei 30 mbar erzeugt^[4]. In jüngster Zeit wird auf direktem Wege durch eine Flash-Pyrolyse von C₆₀H₂₇Cl₃ bei 1100°C das C₆₀-Fulleren ohne Nebenprodukte hergestellt. Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren zur Darstellung von Fullerenen ist das Hochfrequenzofenverfahren^[6].

Bei der Darstellung von Fullerenen im Hochfrequenzofen wird der Kohlenstoff bei etwa 2550°C im Heliumstrom (300 hPa, 400 l/h) verdampft. Die Co-Verdampfung eines Heteroelementes kann mittels Temperaturgradienten^[6] oder einer zusätzlichen Widerstandsheizung^[18] realisiert werden. Das Prinzip der Erwärmung des Graphitkörpers durch Induktion wird im Folgenden beschrieben.

1.1.1.1 Funktionsprinzip der Induktionsheizung

Ein elektrisch leitender Körper wird über Induktion eines Stromes durch Wirbelstromverluste erhitzt. Diesen Effekt beschreibt das Induktionsgesetz (Gleichung 1):

Gleichung 1:
$$U_i = -\frac{d\theta}{dt} = -L \frac{dI}{dt}$$

U_i: Induktionsspannung
L: Selbstinduktionskoeffizient des Leiterkreises
Θ: magnetischer Fluss
I: Stromstärke
t: Zeit

Verändert man nun laut Gleichung 1 die Stromstärke in der Primärspule (Induktor), ändert sich das Magnetfeld im Spulenfeld. Diese Magnetfeldänderungen induzieren in der Sekundärspule, also im leitenden Körper, eine Spannung, welche die Wirbelströme verursacht und nach dem Jouleschen Gesetz (Gleichung 2) Wärmeenergie E erzeugt.

Gleichung 2:
$$E = I^2 \cdot R \cdot t$$

E: Wärmeenergie
R: Ohmsche Komponente der Körperimpedanz

Der Vorteil des induktiven Heizens gegenüber anderen Formen der Erwärmung besteht darin, dass die Wärme unmittelbar am Werkstück erzeugt wird. Die Energie muss also nicht durch Konvektion, Strahlung oder Wärmeleitung auf das Werkstück übertragen werden. Dadurch ist die übertragbare Leistung im Vergleich zu anderen Heiztechniken bei der Induktionserwärmung deutlich höher. Die induzierten Wirbelströme fließen nur an der Oberfläche und erzeugen nach dem Lenzschen Gesetz (Gleichung 3) durch Selbstinduktion weitere Wirbelströme im Körper, welche den primären entgegengerichtet sind.

Gleichung 3:
$$I(x) = I_0 \cdot \exp \left(-2\pi x \cdot \sqrt{\frac{\mu\nu}{\rho}} \right)$$

I₀: Stromflussdichte bei x = 0
μ: Permeabilität des Körpers
ρ: spezifischer Widerstand
x: Ortskoordinate

Gleichung 3 kann man entnehmen, dass die Stromflussdichte exponentiell zum Innern des Körpers hin abnimmt und von der Wechselspannungsfrequenz ν abhängt.

Als Stromeindringtiefe δ bezeichnet man den Abstand von der Oberfläche des Körpers, bei welchem die Stromdichte auf $1/e$ abgesunken ist. Im Bereich der Oberfläche bis zur Eindringtiefe werden ca. 85% der induzierten Energie in Form von Wärme abgegeben. Dies bewirkt einen Energiestau an der Oberfläche des Körpers und kann zur Ausbildung starker Temperaturgradienten und letztlich zu Spannungsrissen im Körper führen. Dieser Effekt ist stark frequenzabhängig und wird als Skin- oder Hauteffekt bezeichnet. Dies beschreibt folgende Gleichung:

Gleichung 4:
$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\mu_0 \pi}} \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\mu \nu}} \approx 503 \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\mu \nu}}$$

δ : Eindringtiefe
 μ_0 : magnetische Feldkonstante
 ν : Wechselspannungsfrequenz

Der spezifische Widerstand ρ ist temperaturabhängig.

Für die Fullerendarstellung wurden im Rahmen dieser Arbeit isostatisch gepresste Kohlenstoffkörper verwendet. Der spezifische Widerstand dieses Körpers fällt bis ca. 1200°C ab und steigt dann mit der Temperatur stetig an. Für den verwendeten Reinstgraphit beträgt der spezifische Widerstand bei 1000°C bis 2000°C 15 $\Omega\text{mm}^2/\text{m}$. Bei den verwendeten Wechselspannungsfrequenzen von 400 bis 500 kHz ergibt sich eine Eindringtiefe von 2,7 bis 3,0 mm, was etwa 10% des Durchmessers des Graphitkörpers entspricht. Um eine optimale Ankopplung zu erreichen, muss die Eindringtiefe im Körper klein sein und im Bereich der Wandstärke des Körpers liegen.

1.1.1.2 Hochfrequenzofenanlage

Zur Darstellung von leeren und endohedralen Fullerenen wird das Hochfrequenzofenverfahren^[6] verwendet, welches im Gegensatz zu den älteren Alternativen, wie der Krättschmer-Hoffmann-Methode^[2], den Vorteil hat, dass man zur Verdampfung des Kohlenstoffs nur Temperaturen von ca. 2500°C benötigt. So ist es einerseits möglich, auch niedrig siedende Metalle simultan in die Gasphase zu überführen, so-

wie andererseits neben den größeren Fullerenkäfigen auch kleinere Käfiggrößen in höheren Ausbeuten zu produzieren. Der schematische Aufbau der Hochfrequenzofenanlage ist in Abbildung 1 dargestellt.

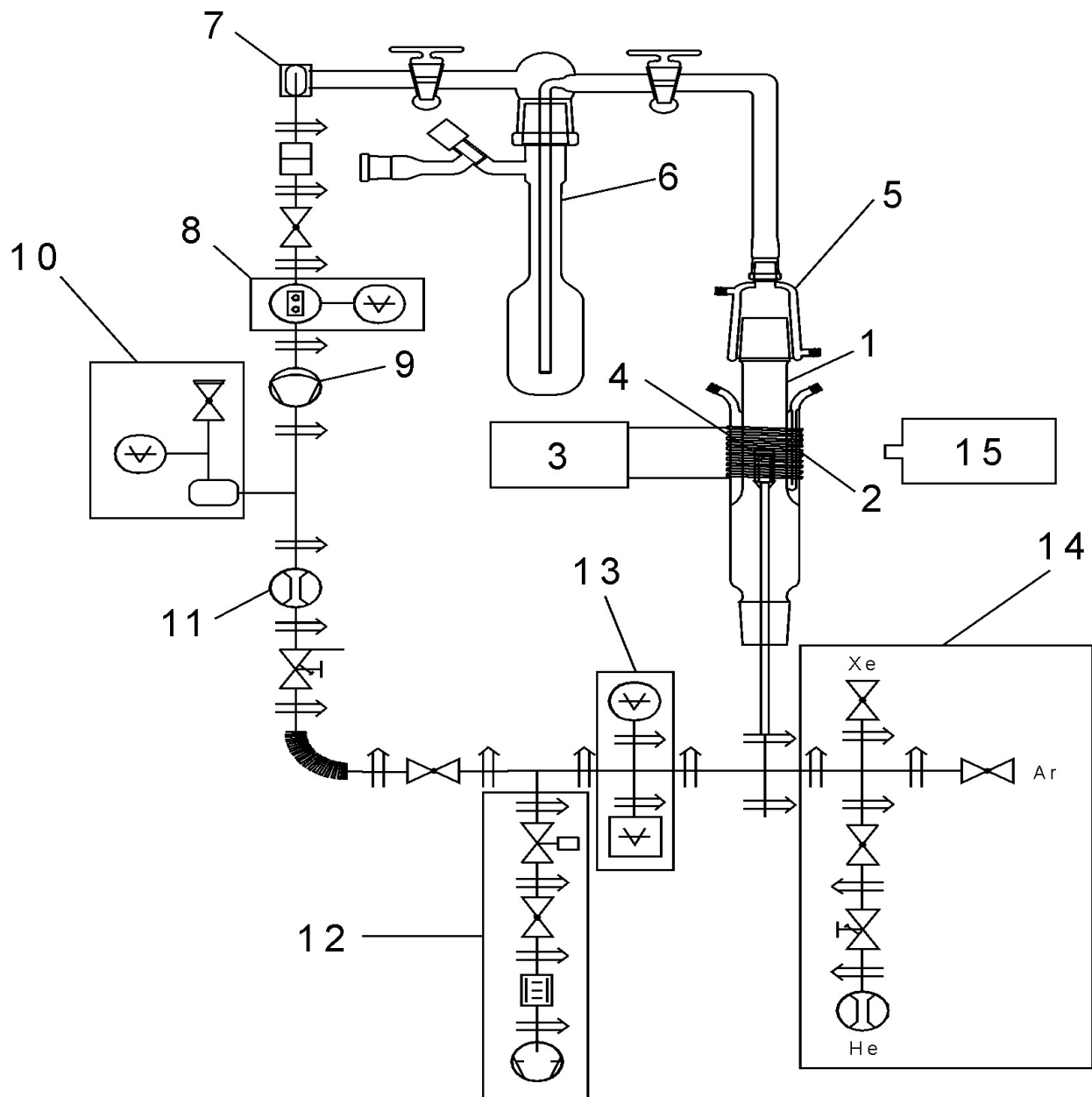


Abb. 1: Schnittzeichnung der Hochfrequenzofenanlage:

1: Quarzglasrohr mit Wasserkühlung, 2: Primärschule, 3: HF-Generator, 4: induktive Heizzone, 5: wassergekühltes Duranglasübergangsstück, 6: Kühlfalle, 7: Filter (Glaswolle), 8: Membranregler, 9: Membranpumpe, 10: Druckbehälter mit Manometer und Überdruckventil, 11: Strömungsmesser, 12: Pumpstand, 13: Druckmesseinheit für Grob- und Feinvakuum, 14: Einlass für das Kühlgas mit Strömungsmessern, 15: Pyrometer.

Grundsätzlich besteht der Hochfrequenzofen zur Fullerenendarstellung aus einem Hochfrequenzgenerator mit Oszillator und einer Induktionsspule. Innerhalb der Induktionsspule hinter dem Quarzglasrohr befindet sich der Innere Aufbau mit dem Reaktionsraum. Neben den Kühlfallen zum Sammeln des entstandenen Fullerenrußes befinden sich an der Hochfrequenzofenanlage eine Schutzgas- und Vakuumversorgung sowie eine Temperaturmesseinheit.

Um den Kohlenstoff in die Gasphase zu überführen, benötigt man mit dem vorliegenden Verfahren Temperaturen von ca. 2500°C und Schutzgasatmosphäre sowie Aufbauten aus temperaturbeständigen und elektrisch nicht leitenden Materialien. Alle elektrisch leitenden Substanzen würden genau wie der Kohlenstoff selbst in der Nähe des Induktorfeldes angekoppelt und erhitzt. Das schränkt die Zahl der verwendbaren Materialien extrem ein. Als äußere Abgrenzung der Anlage zur Umgebungsatmosphäre findet ein wassergekühltes Quarzglasrohr Verwendung. Quarzglas ist ein gutes Dielektrikum und bietet aufgrund seiner Transparenz den Vorteil, dass man den Versuch über eine bestimmte Zeit lang optisch verfolgen und die Temperatur mittels eines Pyrometers messen kann. Da die Erweichungstemperatur von Quarzglas bei ca. 1200°C liegt, muss es aufgrund der im Reaktionsraum herrschenden Temperaturen von etwa 2500°C mit einer Wasserkühlung versehen werden. Es werden Quarzrohre verwendet, die ca. 60 cm lang sind und einen Außendurchmesser von 7 cm haben. Die folgenden Abbildungen (Abb. 2 und Abb. 3) zeigen die zwei Arten von Quarzrohren, die eingesetzt wurden.

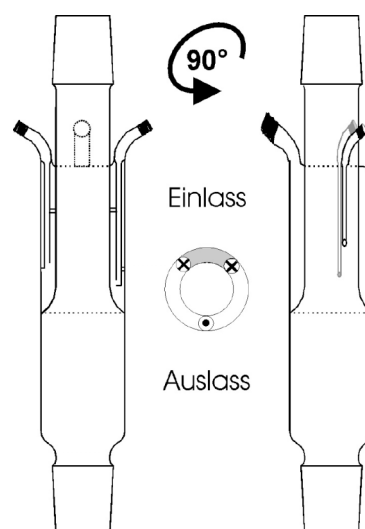


Abb. 2: Ansicht Quarzkühler Variante 1.

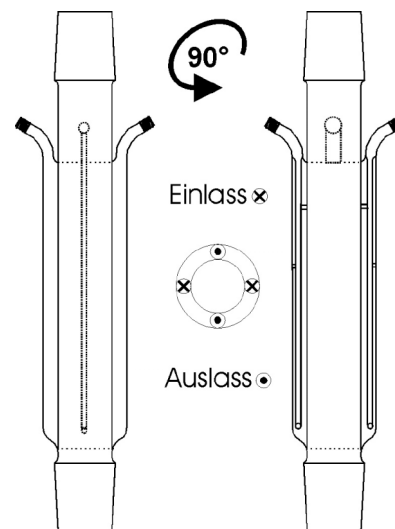


Abb. 3: Ansicht Quarkühler Variante 2.

Dargestellt sind je zwei um 90° gedrehte seitliche Ansichten sowie in der Mitte die Draufsichten auf die Quarkühler, die die Zu- und Abflussleitungen in und aus dem Quarzrohrkühler zeigen. Die Wasserkühlung ist in dem Bereich angebracht, indem sich im Inneren der Reaktionsraum befindet. Abbildung 3 zeigt einen modifizierten Quarzrohrkühler, der für die Verwendung der zweiten Heizung (Widerstandsheizung für das Heteroelement) konzipiert ist. Seitlich befinden sich zwei Einlässe für das Kühlwasser, das durch kleine Glasinnenrohre an die heißeste Zone transportiert wird. An der gegenüberliegenden Seite liegt der Auslass mit dem doppelten Querschnitt. Da bei der zweiten Variante größere Wassermengen fließen und benötigt werden, sind hier zwei Auslässe angebracht statt einem wie bei der ersten Variante. Je nach Kühlwasserdruck treten allerdings kleinere bis größere Verwirbelungen auf, die zu Siedeverzügen im Kühlmantel führen. Dadurch findet eine unterschiedliche Erwärmung statt, und es treten Temperaturdifferenzen am Glas auf, die zu Spannungen im Material führen.

Die Halterung für den inneren Aufbau besteht aus einem Bornitridstab, der nicht an das elektrische Feld ankoppeln kann. Das HDBN (High Density Boron Nitride) besteht aus einem ca. 30 cm langen quaderförmigen Stab, der auf einem Stahlstab sitzt. Dieser Stahlstab ist am unteren Ende des Hochfrequenzofens über einen Standardflansch fixiert, wo man durch mehrere Schrauben den Stab auch zentrieren kann. Das Zentrieren ist sehr wichtig, da im inneren Aufbau ein Kontakt zur Glaswand des Quarzrohrkühlers vermieden werden muss.

Für diese Arbeit wurden zwei verschiedene Hochfrequenzöfen und Aufbauten verwendet: ein Hochfrequenzofen, der zu Forschungszwecken (Hochfrequenzofen 2) dient, und ein weiterer Hochfrequenzofen, der zur Produktion (Hochfrequenzofen 1) von Fullerenen eingesetzt wird (Abb. 4).

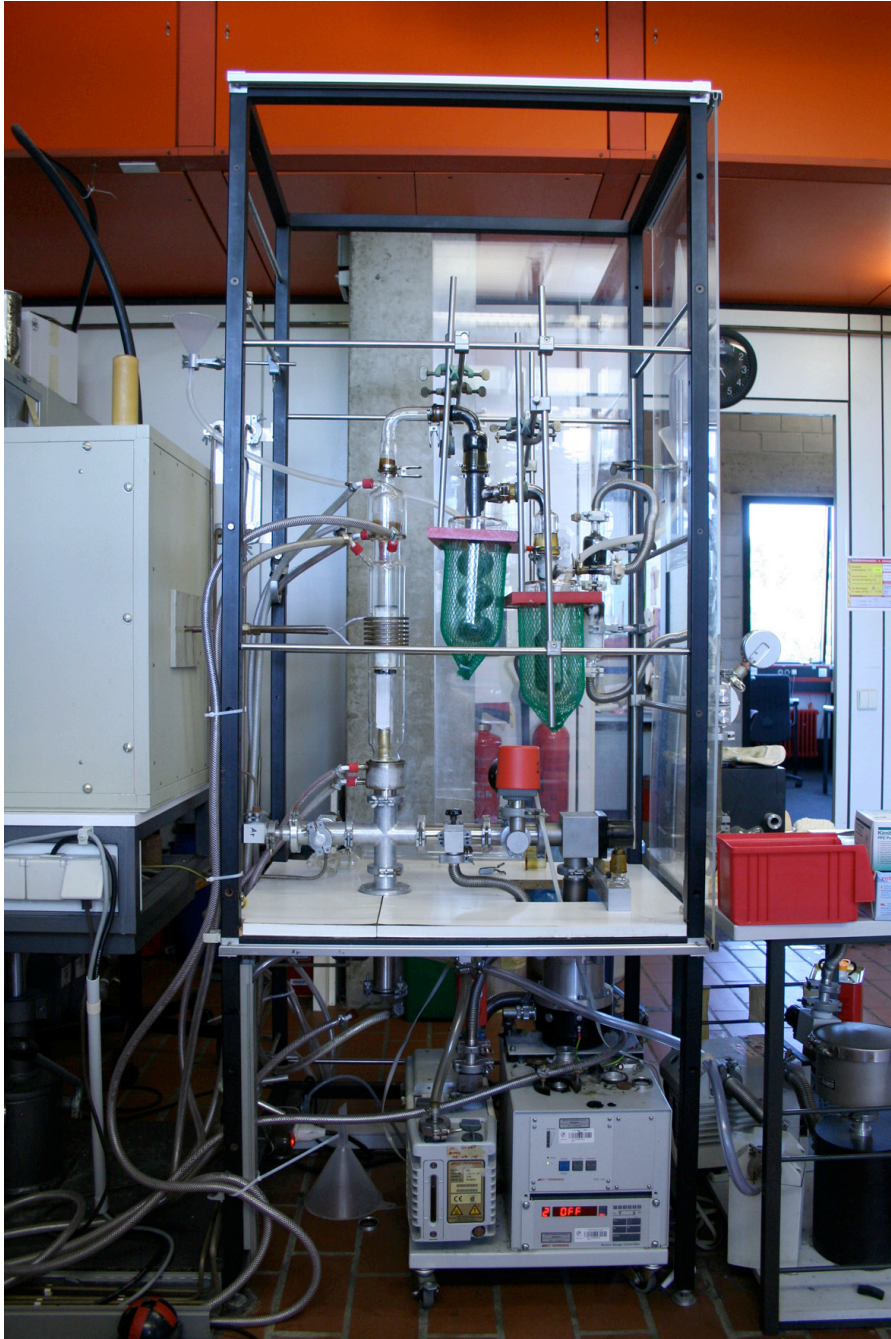


Abb. 4: Hochfrequenzofen 1 – Produktionsstand für Fullerene.

Der Hochfrequenzofen 2 bietet neben der Grundausstattung wie Hochfrequenzofen 1 eine separate Widerstandsheizung zur Coverdampfung von Metallen oder Verbin-

dungen mit niedrigen Siedepunkten. Die Möglichkeit zur Einspeisung weiterer Gase in den Reaktionsraum wurde realisiert. Weiter steht ein modifizierter Induktor (siehe Spezieller Teil) zur Verfügung und die Möglichkeit ein Massenspektrometer (siehe Spezieller Teil) zu adaptieren.

1.1.1.3 Verwendete Materialien und deren Eigenschaften

Für die einzelnen Graphitbauteile werden unterschiedliche Graphitsorten verwendet. Der Graphit, der bei der Fullerenproduktion verdampft werden soll, muss eine sehr hohe Reinheit besitzen. Hierfür wird isostatisch gepresster, isotroper und polykristalliner Reinstgraphit R6650 (Firma Kogo, Windhagen) verwendet. Dieser besitzt eine hohe Härte, einen niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand und eine gute Wärmeleitfähigkeit. Für alle anderen Bauteile aus Graphit, die nicht verdampft werden sollen, benutzt man den Standardgraphit FE379 (Firma Schunk, Gießen). Er besitzt im Wesentlichen dieselben Eigenschaften, hat aber eine niedrigere Reinheit und ist daher billiger.

Pyrolitisches Bornitrid (PBN) wird durch thermische Zersetzung von Borhalogeniden mit Ammoniak in einer Stickstoffatmosphäre hergestellt und bei Temperaturen von über 1800°C auf heißen, graphitischen Flächen abgeschieden. Dabei ordnen sich die graphitanalogen hexagonalen Schichten parallel zur Abscheidungsfläche an. Das pyrolitisch abgeschiedene Bornitrid weist eine extrem gute thermische Stabilität (Zersetzungstemperatur von über 2800°C unter Schutzgas), eine hohe Reinheit (über 99,995%), eine sehr gute thermische Schockbeständigkeit und einen hohen elektrischen Widerstand auf. Aus diesem Grund wird das PBN als Hitzeschild und Schutzrohr für die heiße Zone benutzt (Firma Henze, Kempten).

Als inertes Kühlgas während des Hochfrequenzofenverfahrens wird idealerweise Helium 4.6 (Firma Westfalen, Münster) benutzt, das sich durch seine gute Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität auszeichnet. Während Argon 5.0 (Firma Westfalen, Münster) und Stickstoff 4.8 (Firma Westfalen, Münster) eine deutlich höhere Masse als Helium besitzen und in der Gasphase für andere Moleküle gute Stoßpartner sind, hat sich Helium im Hinblick auf die Fullerenrußausbeuten als das beste Kühlgas erwiesen.

1.1.1.4 Aufbau der heißen Zone

Die heiße Zone im Hochfrequenzofen (Abb. 5) ist das Herzstück der Anlage. Hier wird der Kohlenstoffkörper verdampft und die Fullerene in der Gasphase gebildet. Der Induktor (Spule) des Hochfrequenzgenerators heizt den Graphitverdampfungskörper während des Versuches auf über 2500°C auf. Daher muss alles Material in der Nähe des verdampfenden Graphitkörpers temperaturstabil und gegen Kohlenstoffdämpfe beständig sein. Die eingesetzten Materialien wie Graphit und PBN erfüllen diese Anforderungen.

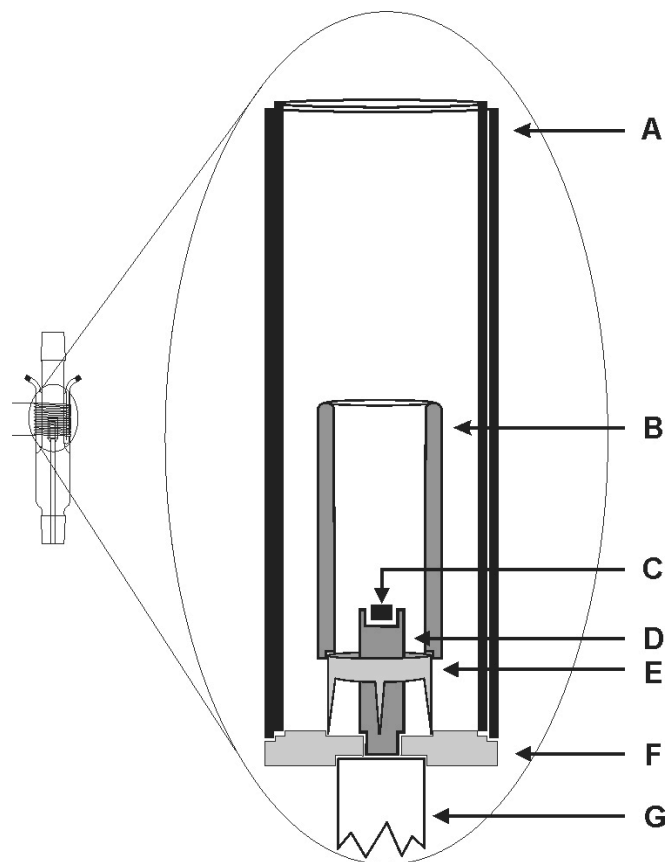


Abb. 5: Schematische Zeichnung des Aufbaus der heißen Zone:

(A) PBN-Doppelschutzrohr, (B) Graphithohlzylinder, (C) Heteroelementpressling, (D) Heteroelementhalter, (E) Krone, (F) Rotor und (G) HDBN-Stab. Dunkelgrau dargestellte Körper bestehen aus Reinstgraphit (R6650), die hellgrau eingefärbten aus Standardgraphit (FE 379).

Im Folgenden werden nun die einzelnen Bauteile des inneren Aufbaus von außen nach innen in ihrer Funktion und Abmessungen näher beschrieben.

Der Quarzrohrkühler (vgl. voriges Kapitel) bildet den äußeren Schutz zur Umgebungsatmosphäre und kühlt gleichzeitig das System nach außen hin ab. Auf den Quarzrohrkühler folgt direkt ein Hitzeschild aus pyrolytischem Bornitrid. Dieser Hitzeschild wird aus zwei ineinander gestellten PBN-Rohren im Doppelrohraufbau gebildet, deren Wandstärken 1–2 mm, Längen ca. 12 cm sowie Außendurchmesser 42 mm bzw. 38 mm betragen. Diese zusätzliche Schutzvorrichtung ist notwendig, da die Wasserkühlung des Quarzrohrkühlers nicht ausreicht, um die gesamte Strahlungswärme abzuführen. Jedoch reagiert PBN bei hohen Temperaturen mit dem Kohlenstoffdampf zu Borcarbid, das elektrisch leitend im Induktionsfeld ankoppelt und zusätzlich zur Erwärmung beiträgt. Dies kann zur vollständigen Umsetzung des PBN zu Borcarbid, $B_{13}C_2$, und veränderten Reaktionsbedingungen führen.

Das Entstehen eines Ringstromes in den PBN Schutzschilden muss daher verhindert werden, weswegen die beiden ineinander gestellten Hitzeschilde längs geschlitzt sind. Drei vertikale Schlitze im Abstand von 120° , mit einer Länge von ca. 10 cm und einer Breite von 1–2 mm reichen aus, einen Ringstrom zu unterbinden. Die beiden ineinander gestellten, geschlitzten Hitzeschilde werden um 60° zueinander verdreht, damit kein direkter Strahlungskontakt des heißen Graphitverdampfungskörpers zum Quarzrohrkühler gegeben ist. Die PBN-Hitzeschilde werden durch Abstandshalter fixiert (vgl. Abb. 6).

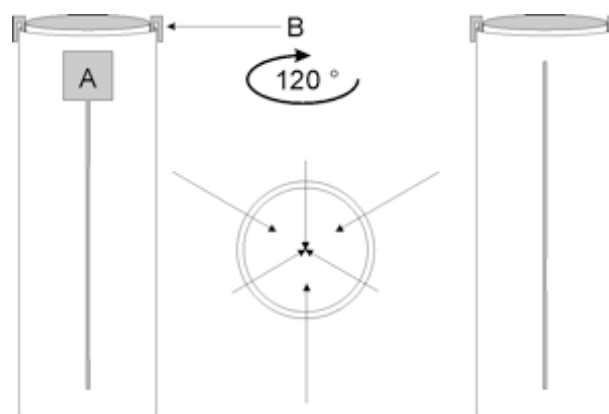


Abb. 6: Schematische Zeichnung der ineinander gestellten PBN-Rohre. Mitte: Draufsicht; die Pfeile deuten die Schlitze in den Rohren an. Links und Rechts: Seitenansicht, jeweils um 120° gedreht. A: Fenster für die pyrometrische Temperaturmessung. B: Abstandhalter aus PBN.

Der Verdampfungskörper (Graphithohlzylinder) besteht aus Reinstgraphit R6650. Bei einem Außendurchmesser von 26 mm und einem Innendurchmesser von 16 mm beträgt die Wandstärke des Verdampfungskörpers 5 mm, wobei seine Länge bei 50 mm liegt und der obere Rand abgerundet ist. Der Graphitverdampfungskörper wird sowohl vertikal als auch horizontal exakt in der Zone optimaler Ankopplung ausgerichtet. In diesem Bereich – auch als „hot spot“ bezeichnet – herrscht die größte Feldliniendichte und somit die höchste Induktionsleistung bei maximaler Temperatur. Der untere Bereich des Verdampfungskörpers ist als Steckverbindung zur Krone konzipiert (Abb. 5).

Der Heteroelementhalter (Abb. 7) ist aus Graphit (Reinstgraphit R6650) und als Stecksystem aufgebaut und enthält den Heteroelementpressling bestehend aus dem Heteroelement und Graphit als Bindemittel. Je nach Element werden ca. 2,45 mmol des Erdalkali- bzw. Seltenerdenelementes, meist als Metallhexaborid, mit 8,3 mmol Kohlenstoff eingewogen und in einem Mörser homogenisiert. Anschließend wird das Pulver mit einem 6 mm Presswerkzeug statisch bei $1,0 \cdot 10^4$ N gepresst. Der Heteroelementhalter wird im gewünschten Temperaturbereich mit Hilfe entsprechender Distanzstücke positioniert.

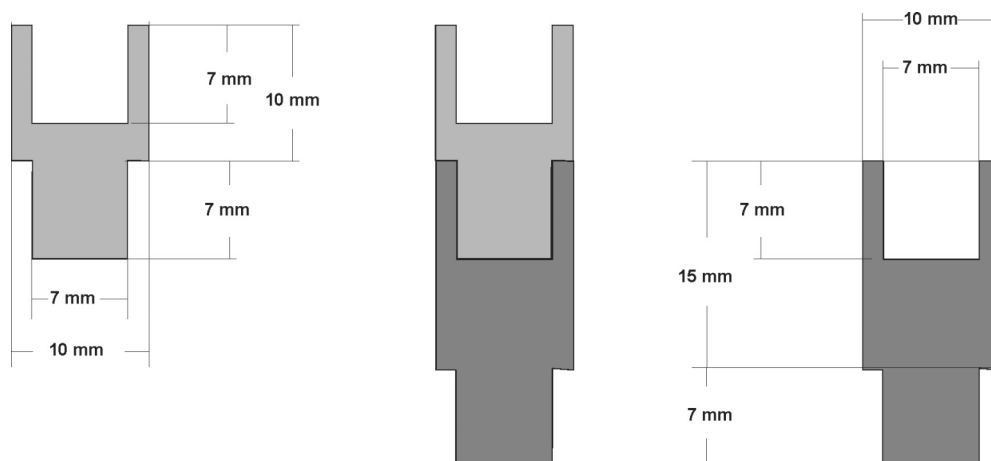


Abb. 7: Schematische Zeichnung des Stecksystems mit unterschiedlichen Längen zur Höhenpositionierung des Heteroelementpresslings.

Die Höhe des Aufbaus der Steckverbindungen hängt von den Siedepunkten der jeweiligen Heteroelemente ab. Die Siedepunkte dienen aber nur als Anhaltspunkte, da die Verbindungen nicht zum Sieden gebracht werden, sondern in der heißen Zone thermisch zerlegt und so in die Gasphase überführt werden.

Das nächste Bauteil des inneren Aufbaus ist die so genannte Krone, die aufgrund der äußeren Form so bezeichnet wird. Die Krone ist wie der Heteroelementhalter aus Reinstgraphit gefertigt. Sie dient der thermischen Isolation des Hohlzylinders und hat einen Außendurchmesser von 22 mm, eine Wandstärke von 2 mm und ist 20 mm hoch. Zur Vermeidung von Ringströmen besteht die Krone aus sechs Füßen.

Als Plattform für den inneren Aufbau dient der Rotor (Abb. 8), ein radial geschlitztes Bauteil aus Reinstgraphit. Die Schlitzte verhindern das Auftreten von Ringströmen und ermöglichen das ungehinderte Strömen des Kühlgases.

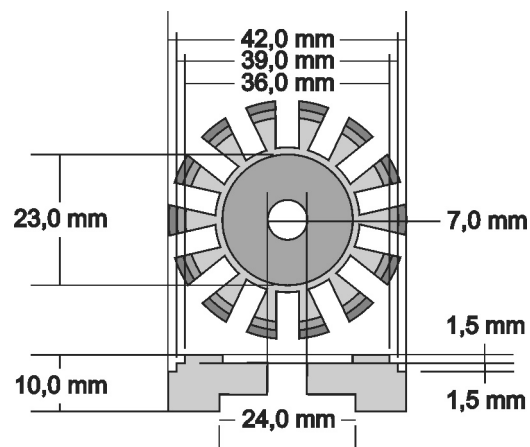


Abb. 8: Technische Zeichnung der Basisplattform – der so genannte Rotor.

Die zentrisch angebrachte Bohrung wird als Steckverbindung für den Heteroelementhalter und die Distanzstücke verwendet sowie bei Benutzung der Widerstandsheizung als Strömungskanal für das Heteroelement. Die 23 mm- und 24 mm-Nut dient als Führung für die Krone und den BN-Stab, auf dem der ganze innere Aufbau angebracht ist. Die beiden Vertiefungen am äußeren Rand des Rotors dienen als Führungsschienen für die PBN-Hitzeschilde.

Der innere Aufbau steht auf einem HDBN-Stab (High Density Boron Nitride, Firma Henze Kempten) mit einer Länge von 30 cm. Er dient als Isolator der heißen Zone zum Rest der Anlage und darf eine Minimallänge von ca. 120 mm nicht unterschreiten, da sonst störende Gasentladungen zwischen dem inneren Aufbau und dem Stahlstab, auf dem der BN-Stab aufsitzt, stattfinden.

1.1.1.5 Aufbau der Kühlfallen

Die Kühlfallen zum Auffangen und Sammeln des produzierten Rußes bestehen aus Quarzglaskugeln, die hintereinander geschaltet sind und eine effiziente Abscheidung sicherstellen (Abb. 9). Sie sind über einen Schliff mit einem Glasrohr verbunden, das den Ruß zuerst in die tiefste Kugel führt. Die Kühlfalle kann über einen Teflonhahn verschlossen werden, wodurch ein Arbeiten unter Inertgasbedingungen ermöglicht wird.



Abb. 9: Quarzglaskühlfalle.

1.1.2 Schutzgas- und Vakuumversorgung der Hochfrequenzofenanlagen

Alle Edukte und Produkte sind oxidationsempfindlich und zum Teil auch hydrolyseempfindlich. Aus diesem Grund werden die Hochfrequenzofenanlagen unter Inertgasatmosphäre betrieben und auch bei nicht laufendem Versuch unter Inertgasbedingungen gehalten. Durch Aufheizen des Hochfrequenzofens auf ca. 1000°C im evakuierten Zustand (10^{-5} – 10^{-6} mbar) wird oberflächlich adsorbiertes Wasser und

Luft entfernt. An beiden Hochfrequenzofenständen ist je ein Turbomolekularpumpenstand der Firma Edwards angebracht, der aus einer magnetgelagerten Turbomolekularpumpe (Ext 255H; 800 m³/h) und einer Drehschieberölpumpe (RV5; 5 m³/h) besteht. Als Druckmesseinheit dient ein Aktiv-Pirani (APG-M-NW16 AL) für Drücke bis 10⁻³ mbar und ein Aktiv-Penning (AIM-S-NW25) für Drücke zwischen 10⁻² und 10⁻⁸ mbar. Als Steuer- und Anzeigeeinheit wird ein Active Gauge Controller und ein Turbomolekularpumpencontroller (EXC120 Controller) verwendet.

Als Schutzgase werden Helium 4.6 (Fa. Westfalen) und Argon 5.0 (Fa. Westfalen) verwendet. Die Glasschliffe werden zur Sicherstellung von Drücken bis 10⁻⁵ mbar bei Temperaturen über 1000°C mit einem speziellen Hochtemperaturvakuumfett Apiezon (Firma M&I Materials Ltd.) gefettet. Der untere Schliff verbindet den Quarzglaskühler mit dem Turbomolekularpumpenstand und der Schutzgasversorgung, der obere Schliffkern ist über ein Übergangsstück mit den Kühlfallen verbunden. An dieser Stelle ist auch eine Druckregeleinheit für den Druck bei laufendem Versuch angebracht, die aus einer ölgedichteten Drehschieberpumpe des Typ Trivac D8B (Firma Leybold) mit einem Saugvermögen von 8 m³/h und einem Membranregler MR 16 (Firma Leybold) besteht. Dies ermöglicht die Einstellung verschiedener Drücke für das strömende Gas. Zum Schutz des Membranreglers befindet sich vorgeschaltet ein mit Glaswolle gefüllter Rußpartikelfilter. Die einzelnen Gase werden durch Dreiwegehähne (Firma Swagelok) und Sperrventile (Firma Leybold) dosiert. Zur Justage und Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit der Gase werden variable Flussmeter (Firma AALBORG) eingesetzt.

1.1.3 Verwendete Hochfrequenzgeneratoren

Für die Fullerendarstellung standen zwei verschiedene Generatoren der Firma Hüttinger (Freiburg, IG 30/400 Baujahr: 1992, IG 60/200 Baujahr: 1998) zur Verfügung, die unterschiedliche Frequenz- und Klemmleistung erbringen (Tab. 1).

Tab. 1: Verwendete Hochfrequenzgeneratoren.

HF-Generator	1: IG 30/400	2: IG 60/200	
Max. Klemmleistung	36 kW	72 kW	
Max. Leistung im Werkstück	30 kW	60 kW	
Leistungsaufnahme Leerlauf	2 kVA	2 kVA	
Leistungsaufnahme Vollast	63 kVA	126 kVA	
Netzfrequenz	50 Hz	50 Hz	
Arbeitsfrequenz	480 kHz	420 kHz	
Windungszahl der Induktorspule	8	9	8
Höhe der Induktorspule	70 mm	80 mm	75 mm
Innendurchmesser der Induktorspule	75 mm	75 mm	75–95 mm
Außendurchmesser der Induktorspule	91 mm	95 mm	92–115 mm
Abmessungen des Kupferrohrs der Spule	8 x 5 mm	10 x 6 mm	10 x 6 mm

Es wurden Innenfeldrundinduktoren mit einem geringen Windungsabstand verwendet. Die Primärspule ist für eine optimale Ankopplung an das Werkstück angepasst. An beiden Anlagen ist eine hydraulische bzw. elektrohydraulische Hubtischvorrichtung installiert, um die Position des Induktors zum Werkstück einzustellen. Der innere Aufbau kann durch verschiedene Distanzstücke in der Höhe variiert werden.

1.1.4 Temperaturmessung

Die Fullendarstellung läuft bei Temperaturen bis 2500°C ab, einem Temperaturbereich, in dem viele Temperaturmessmethoden versagen. Die Temperaturmessung erfolgt daher optisch über ein Infrarot-Strahlungsthermometer TMRS 485-2-Dalton (Firma Maurer), wobei für diese Arbeit zwei Thermometer mit unterschiedlichen Brennweiten (100 mm und 160 mm) zur Verfügung standen. Die Temperatur wird hierbei direkt auf der Oberfläche der heißen Zone am Graphitkörper gemessen. Das Pyrometer TMRS 485-2-D misst die emittierte Strahlungsintensität bei einer Wellen-

länge von 850 nm mittels eines hochempfindlichen Photomultipliers und ermittelt daraus die Temperatur. Der Messbereich erstreckt sich von 660°C bis 3050°C.

Die pyrometrische Temperaturmessung beruht auf der Eigenschaft von Körpern, in Abhängigkeit der Temperatur bei gleicher Wellenlänge elektromagnetische Strahlung unterschiedlicher Intensität (Abb. 10) auszusenden. Diese wird als Wärme- oder Temperaturstrahlung bezeichnet.

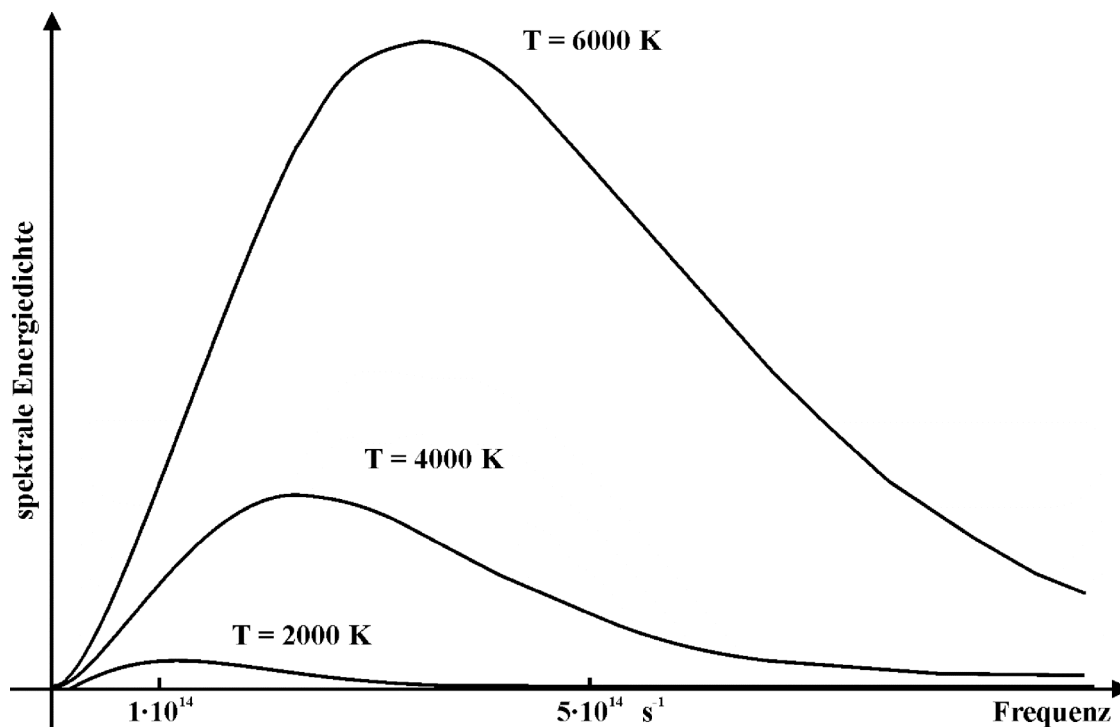


Abb. 10: Abhängigkeit der spektralen Energiedichte von der Frequenz.

Grundlage hierfür bildet das Plancksche Strahlungsgesetz (Gleichung 5):

Gleichung 5:
$$dU = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{-hc/\lambda kT} - 1}$$

- U: Energiedichte
- T: Temperatur
- h: Plancksche Konstante
- k: Boltzmannkonstante
- c: Lichtgeschwindigkeit
- λ : Wellenlänge

Da dieses Gesetz jedoch nur für schwarze Körper exakt gültig ist und der zu verdampfende Körper als grauer Körper gilt, muss ein Proportionalitätsfaktor eingeführt werden (Gleichung 6).

Gleichung 6:
$$\varepsilon = \frac{I_{GK}}{I_{SK}}$$

I_{GK} : abgestrahlte Energie des grauen Körpers

I_{SK} : abgestrahlte Energie des schwarzen Körpers bei der gegebenen Temperatur

Die Emissionsfaktoren für die verschiedenen Elemente und Verbindungen sind tabelliert. Der Wert für Graphit wurde am Pyrometer mit 0,85 eingestellt.

Die pyrometrisch gemessene Gesamtenergie ist die Summe aus emittierter (E), reflektierter (R) und transmittierter (T) Infrarotstrahlung (Gleichung 7):

Gleichung 7:
$$E + R + T = 1$$

E: emittierte Strahlung

R: reflektierte Strahlung

T: transmittierte Strahlung

Eine genaue Ausrichtung des Pyrometers ist erforderlich, um reflektierte bzw. durchgelassene Energiemengen zu minimieren. Zur Justage dient eine eingebaute Lichtstrahlzieleinrichtung.

1.1.5 Kühlwasser- und Sicherheitssysteme

Beide Hochfrequenzofenstände sind mit Kühlwasser und gekoppelten Sicherheitssystemen ausgestattet. Im Allgemeinen wird zur Fullerenarstellung ein Graphitkörper auf 2500°C erhitzt. Das in unmittelbarer Nähe befindliche Kühlsystem ist aus Quarzglas, als Kühlmittel dient Wasser. Weitere Sicherheits- und Kühleinrichtungen sind angebracht in Form von einer internen Hochfrequenzgenerator Kühlung und einer Oszillator- und Induktorkühlung. Die Quarzbauteile um die heiße Zone sowie das

Glasmittelübergangsstück des Quarzrohrkühlers, die Stromzufuhr der Widerstandsheizung und die Turbomolekularpumpen sind ebenfalls mit Wasser gekühlt.

Das Kühlwasser ist durch Wasserdurchflusswächter abgesichert. Unterschreitet der Kühlwasserfluss einen Grenzwert, dann wird automatisch der Generatorstrom unterbrochen und der ganze Versuchsaufbau stromlos. Pro Stand sind zwei weitere Stromunterbrechungen angebracht, die im Notfall manuell vom Bediener betätigt werden können.

1.1.6 Arbeiten unter Schutzgasbedingungen

1.1.6.1 Vakuumschutzgasanlage

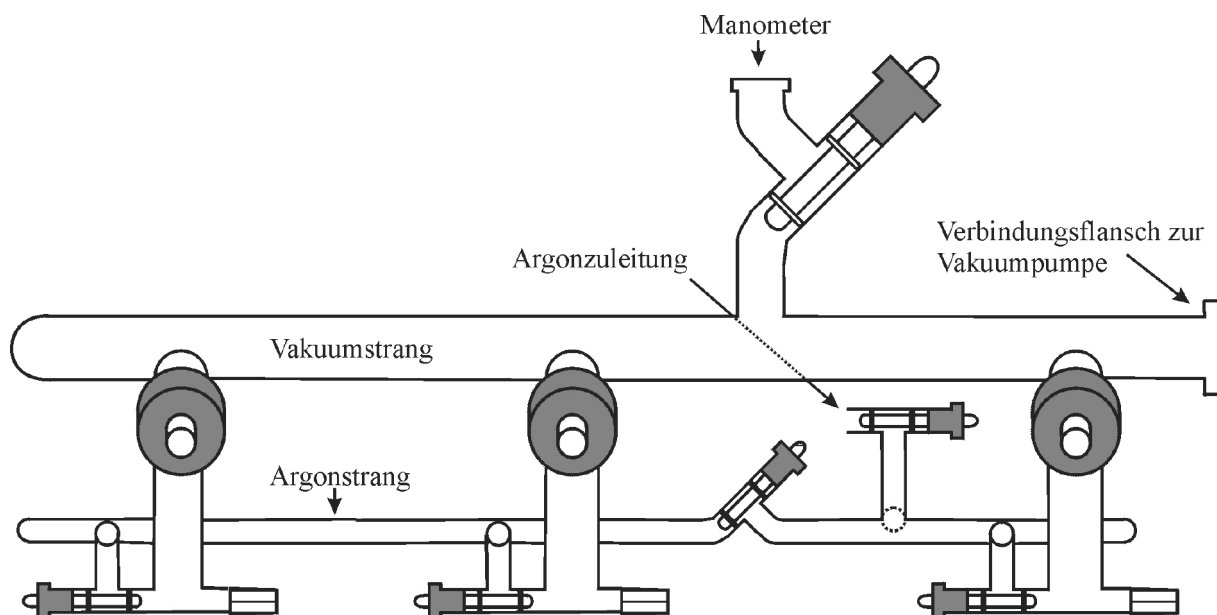


Abb. 11: Vakuumschutzgasanlage.

Das Arbeiten mit sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen erfordert eine spezielle Vakuumschutzgasanlage (Abb. 11), die aus einem Vakuumschlauch und einem Argonstrang besteht. Beide Stränge sind über Brücken mit Teflonhähnen abgetrennt. Arbeitsgefäße werden mit Glaswinkelstücken über Glasschliffe spannungsfrei an die Anlage angebracht und können unabhängig voneinander evakuiert oder

mit Argongas geflutet werden. Evakuiert wird die Schutzgasanlage mit einer zweistufigen ölgedichteten Drehschieberpumpe (RV5 Firma Edwards, Saugvermögen $5 \text{ m}^3/\text{h}$, Vakuum bis $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$), die über einen Metallbalgenschlauch und eine vorgeschaltete Kühlfalle an die Anlage angeschlossen ist. Die Druckkontrolle erfolgt über ein Pirani-Manometer TR211 (Leybold).

Als Schutzgas wird Argon 5.0 (Firma Westfalen AG) verwendet, das zusätzlich durch eine Gasreinigungsanlage (Abb. 12) geleitet wird, um Feuchtigkeit und Fremdgase zu entfernen. Das Gas strömt dabei durch einen mit Parafinöl gefüllten Blasenähler, über je eine Säule mit Blaugel, KOH, Molsieb und P_4O_{10} sowie zum Schluss durch ein mit Titanschwamm gefülltes, auf 750°C geheiztes Ofenrohr. Das Blaugel dient zur Vortrocknung, das KOH zur Trocknung und Entfernung saurer Gase. Das Molekularsieb und das Phosphorpentoxid binden die niedrigen Kohlenwasserstoffe sowie Wasser, der Titanschwamm Reste an Sauerstoff und Stickstoff.

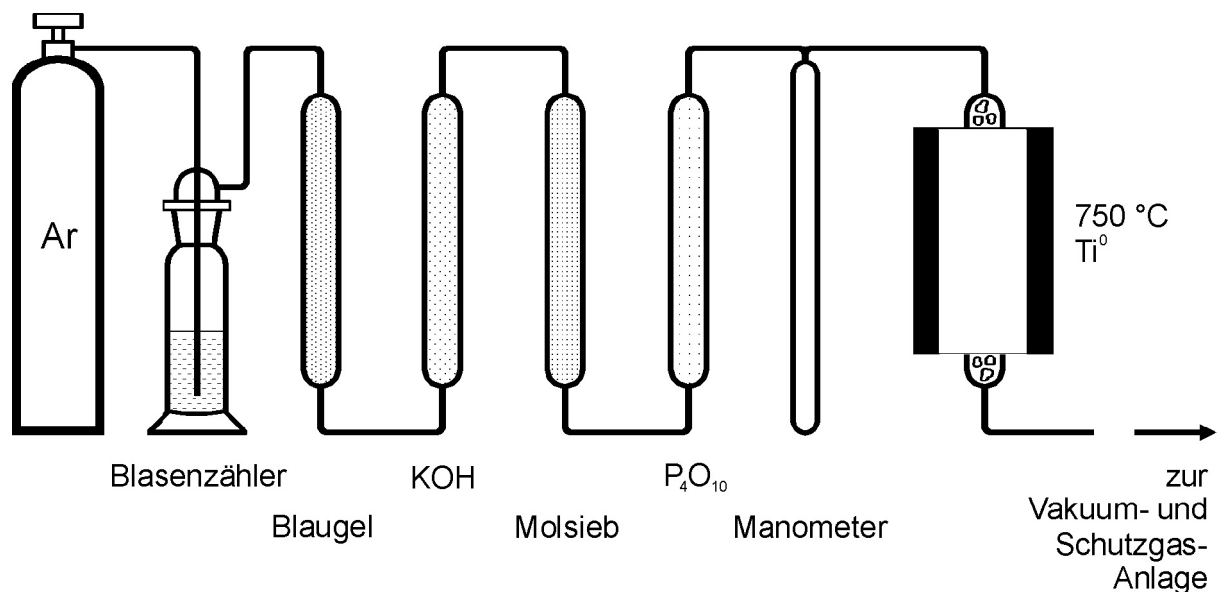


Abb. 12: Argongasreinigung.

1.1.6.2 Sublimationsanlage

Die Abtrennung der Fullerene von den Rohrußen erfolgt über eine Sublimationsanlage (Abb. 14), welche die Herstellung von hochreinen, lösemittelfreien Sublimaten ermöglicht. Die verwendete Sublimationsanlage besteht aus einer wie in 1.1.6.1 beschriebenen Vakuum- und Schutzgasanlage mit zwei Abgriffen. Um thermisch milde Bedingungen sicherzustellen, sind zur Sublimation von Fullerenen Drücke von $p \leq 1,0 \cdot 10^{-5}$ mbar nötig. Die Anlage ist deshalb über einen Metallbalgenschlauch und eine Stickstoffkühlfalle mit einem Turbomolekularpumpenstand TMH 071 P (Firma Pfeiffer) verbunden, der aus einer Turbomolekularpumpe (TMH 071 P, 3P, Saugleistung 33 l/s) und einer zweistufigen Membranvorpumpe (MZ 2T) besteht. Die Sublimate werden an einem wassergekühlten Kühlfinger aus Messing oder Glas (Abb. 13) aufgefangen. Der Messing-Kühlfinger ist am unteren Ende mit einem Magneten versehen, an dem ein Edelstahlprobenträger für das Massenspektrometer befestigt wird. Diese Probenträger können nach der Sublimation direkt in das Massenspektrometer eingebracht werden, um so die Substanzen ohne weitere Vorbehandlung analysieren zu können.



Abb. 13: Links: Glaskühlfinger (Typ a) mit Schliffverbindung. Rechts: Messingkühlfinger (Typ b) mit MS-Probenträger.

Die Glaskühlfinger dienen der quantitativen Aufarbeitung von leeren und endohedralen Fullerenen aus den Rohrußen und werden standardmäßig verwendet, wenn die zu sublimierenden Substanzgemische ausreichend charakterisiert sind.

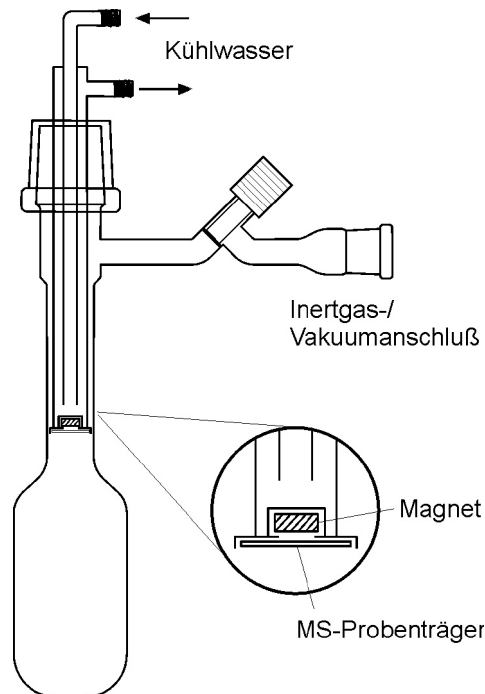


Abb. 14: Sublimationsvorrichtung mit Messingkühlfinger und Kühlfalle.

1.1.7 Öfen und Temperaturregler

Die für die Festkörperreaktionen und die Sublimationen benötigten Temperaturen werden mit elektrischen Widerstandsröhrenöfen erzeugt, die Temperaturen bis zu 1100°C erzielen können. Die Öfen werden mit Steinwolle verschlossen, um eine homogene Temperaturverteilung zu erlangen. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Nickelchrom/Nickel-Thermoelement, die Temperatursteuerung mittels Eurothermregler 2416 (Eurotherm, Limburg).

1.1.8 Lösemittelreinigung und Lösemittlextraktion

Die verwendeten Lösemittel werden gereinigt, indem sie unter Rückflusskühlung mit einem geeigneten Trocknungsmittel unter Schutzgasbedingungen erhitzt und an-

schließlich über eine Destillationsbrücke vom Trocknungsmittel abgetrennt werden. Die so absolutierten Lösemittel werden über Natriumdraht oder Molekularsieb unter Schutzgas aufbewahrt.

Es gibt mehrere Verfahren zur Extraktion von fullerenhaltigen Rußen. Die gängigste und am meisten verwendete ist die so genannte Soxhletextraktion. Hierbei wird der zu lösende Feststoff in eine lösemitteldurchlässige Extraktionshülse überführt und das Lösemittel im Kreis immer wieder zum Sieden gebracht und als Kondensat durch das Extrakt geleitet. So ist eine quantitative Gewinnung der löslichen Verbindungen möglich. Die Soxhletextraktion ist abgeschlossen, wenn das Lösemittel an der Extraktionshülse keine Färbung mehr aufweist.

Eine Extraktion von Fullerenen ist auch möglich unter Verwendung von Ultraschall und Lösemittel bei Raumtemperatur. Der zu extrahierende Fullerenruß wird zusammen mit dem Lösemittel (im Überschuss) so lange im Ultraschallbad (Firma Bender & Hobein AG, Zürich – Arbeitsfrequenz 40 kHz) behandelt, bis das Lösemittel nach mehrmaligem Tauschen keine Färbung mehr aufweist.

Es gibt auch spezielle Apparaturen, mit denen man unter Druck und Temperatur mit beliebigen Lösemitteln Rohruße extrahieren kann. In dieser Arbeit wurde dazu eine beschleunigte Lösemittlextraktion verwendet. Die so genannte ASE 100 (Accelerated Solvent Extraction) (Firma Dionex, Idstein) verwendet das Lösemittel oberhalb des Siedepunktes. Im Vergleich zur konventionellen Soxhletextraktion oder Ultraschallbehandlung verläuft diese Methode aufgrund des Überdrucks und der höheren Temperatur schneller.

1.2 Analytik

1.2.1 Massenspektrometrie

1.2.1.1 Laserdesorption/ionisationsmethode (LDI) und matrixunterstützte Messungen (MALDI)

Einer der Schwerpunkte dieser Arbeit liegt auf der massenspektrometrischen Untersuchung von Fullerenrußen. Dafür wurden ein Bruker Biflex 2 (Firma Bruker-Daltronik

GmbH, Bremen) und ein Bruker Biflex 4 (Firma Bruker-Daltronik GmbH, Bremen) zur Anwendung gebracht. Die eingesetzte Laserdesorptionsmethode eignet sich besonders für nicht flüchtige oder thermolabile Verbindungen^[10]. Als Massenanalysator stand neben einem Flugzeitdetektor ein Reflektron zur Verfügung.

Die Fullerenprobe wurde als Ruß oder Lösung unter Schutzgasbedingungen auf den Probenträger aufgebracht und in die Ionenquelle überführt.

Im Falle des Biflex 2 und 4 wurde die Ionisierung durch einen Laser (Nitrogen-VSL-337i, Firma Bruker-Daltronik GmbH, Leipzig) mit einer Wellenlänge von 337 nm erreicht. Die Pulsdauer betrug 3 ns. Mit einer logarithmisch abgestuften Abschwächer-scheibe war eine Feineinstellung der auf die Probe treffenden Laserenergiedichte möglich. Dabei muss darauf geachtet werden, dass keine zu hohe Energiedichte auf die Probe einwirkt, da diese zu einer Fragmentierung der Probenmoleküle sowie zu einer unerwünschten Verschiebung des Schwerpunktes des Massensignals führen kann^[11].

Die erzeugten Ionen wurden im Vakuum ($< 4,2 \cdot 10^{-6}$ mbar) mit einer Beschleunigungsspannung von 19,5 kV zum Massenanalysator beschleunigt. In dem 1 m langen feldfreien Driftrohr werden die Ionen entsprechend ihres Masse-Ladungsverhältnisses getrennt.

Im Reflexionsmodus (Abb. 15) erfolgt die Detektion der Ionen mit einem ETP-Detektor (Verzögerungszeit 1 ns, Detektorspannung 1,7 kV). Zur Auswertung der Daten wurden die Softwarepakete XACQ^[12] und XMASS^[13] eingesetzt. Die Kalibrierung der Daten wurde intern mit leeren Fullerenen sowie Natrium- und Kaliumionen durchgeführt, die in allen Spektren vorhanden sind.

Instabile Moleküle versagen bei der Desorption und lassen sich auch schlecht oder gar nicht ionisieren. Aus diesem Grund verwendet man bei dieser Stoffklasse die MALDI-Methode (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation), bei der zur Probe ein Überschuss an Matrix zugegeben wird. Dadurch absorbiert die Probe das Laserlicht besser. Als Folge wird die stabilere Matrixsubstanz ionisiert und teilweise desorbiert, wobei die schwerflüchtigen und labilen Moleküle mitgerissen werden. Die Ionisierung wird durch Elektronenübertragung von der Matrix oder auf die Matrix erreicht.

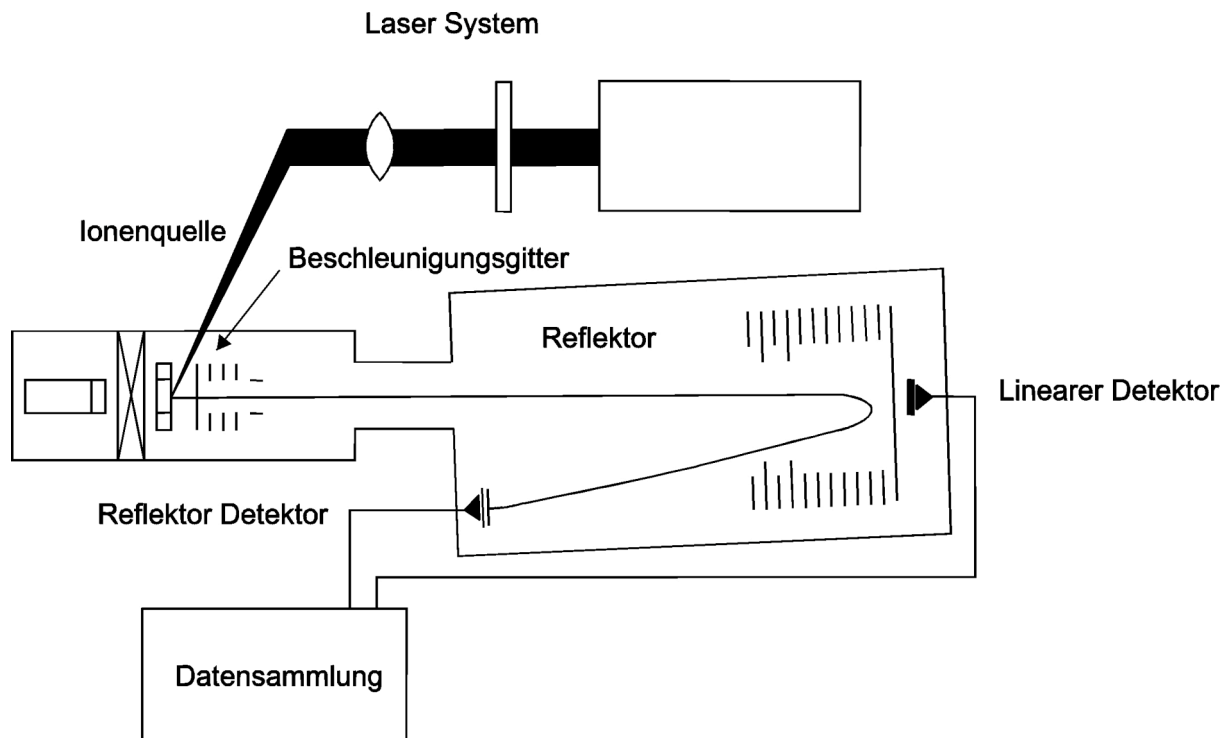


Abb. 15: Reflexstellung in einem TOF-Massenspektrometer.

1.2.1.2 Online-TOF-Massenspektrometer

Mittels eines Onlinemassenspektrometers wurden Untersuchungen direkt bei laufender Fullerenproduktion realisiert. Das Massenspektrometer wurde über eine Druckreduktion direkt an den Reaktionsraum der Hochfrequenzofenanlage adaptiert. In folgender Tabelle (Tab. 2) sind die Kenndaten des Onlinemassenspektrometers aufgeführt. Tabelle 3 zeigt die verwendeten Einstellungen.

Tab. 2: Kenndaten des Onlinemassenspektrometers.

Geometriedaten:	
Freie Driftstrecke	836 mm
Abstand Eingangsnetz-Mittelnetz Ionenreflektor	22,50 mm
Abstand Mittelnetz-Endnetz Ionenreflektor	52,50 mm
Abstand Repeller-Ionisationszone	6,5 mm
Abstand Ionisationszone-Eintrittsblende	6,5 mm

Länge 2. Beschleunigungsstufe	34 mm
Durchmesser der Eintrittsblende	4,0 mm
Winkel zwischen ein- und auslaufendem Ionenstrahl	6,4°
Maximale Spannungen	
MCP Versorgung	+2400 V
Repeller	+2500 V
Liner-Spannung	-3000 V
Elektrostat. Einzellinse	-10000 V
Endnetz	+2500 V
Nachbeschleunigungsstrecke	-10000 V
Verwendetes Channelplate	
BURLE Chevron MCP-Set Typ BUI E40-10-D SET	Detector Quality Extended Dynamic Range, L/D 40:1
Gerätenummer	1396-0025
Porengröße	10 µm
Durchmesser aktive Fläche	40 mm

Tab. 3: Einstellungsdaten für das Onlinemassenspektrometer.

Anregungsspannung	60–80 eV
Vamp voltage	1
Heating current	2,46
MCP (kV)	2,420
Nachbeschleunigung	10
Linse	6,8
Repeller	2,5
Liner	3,0
Endnetz	0,9

1.2.2 Röntgenbeugungsmethoden

1.2.2.1 Pulverdiffraktometrie

Zur routinemäßigen Untersuchung von Pulverpräparaten wurde ein Pulverdiffraktometer Stadi P (Firma Stoe & Cie, Darmstadt) in der Debye-Scherrer-Geometrie verwendet. Das Gerät arbeitet mit monochromatischer Cu-K_{α1}-Strahlung ($\lambda = 154,056$ pm) mit einem Germaniummonochromator (111). Als Detektor standen ein ortsempfindlicher Proportionszähler (PSD, Position Sensitive Detector) mit 6° Öffnungswinkel (linearer PSD, Auflösung $\Delta 2\theta = 0,06^\circ$) und ein weiterer Proportionszähler mit einem Öffnungswinkel von 140° (gebogener PSD, Auflösung $\Delta 2\theta = 0,15^\circ$) zur Verfügung. Als externer Standard zur Nullpunktkorrektur wurde Silicium verwendet. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programmpaket WinXPow^[14].

1.2.2.2 Einkristalldiffraktometrie

Für die röntgenographische Untersuchung von Einkristallen stand ein Bruker APEX II CCD zur Verfügung. Als Röntgenquelle diente eine Feinfokusröhre mit Molybdänstrahlung (Mo-K_α ($\lambda = 71,073$ pm)). Als Monochromator wurde ein Graphiteinkristall verwendet. Eine stickstoffgekühlte Vorrichtung erlaubte Messtemperaturen zwischen 100 und 293 K.

Die Messung sowie die Speicherung und weitere Verarbeitung der Messdaten erfolgte rechnergestützt mit der Standardsoftware des Geräteherstellers. Zur Kristallstrukturlösung standen die Programmpakete SIR97^[15], SHELX-97^[16] und Jana2000^[17] zur Verfügung.

1.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Produkte der Fullersynthese sowie die Rückstände der Kohlenstoffquelle wurden mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes XL 30 TMP (Firma Philips Electron Optics, Eindhoven, Niederlande) untersucht.

Das Bild wird hierbei durch beschleunigte Elektronen erzeugt, wobei die grundlegenden Prinzipien der Lichtoptik auch für die Elektronenmikroskopie gelten.

Die zu untersuchende Probe wird auf einem Probehalter mit Indiumfolie präpariert, der in allen Raumrichtungen bewegt werden kann. Bei der Wechselwirkung von Elektronenstrahlen mit der Probe kommt es zu einer Vielzahl von Signalen, die sich in elastische und unelastische Wechselwirkungen einteilen lassen. Die angeregte Probe emittiert dann Sekundärelektronen, Augerelektronen und Röntgenstrahlung, welche getrennt detektiert werden. Rückgestreute Elektronen werden an einem separaten Detektor aufgezeichnet ^[10].

1.2.4 Energiedispersive Röntgenanalyse

Die charakteristischen Röntgenquanten, die durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe entstehen, können zur qualitativen und quantitativen Elementaranalyse herangezogen werden. Die physikalische Grundlage für die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX-Analyse) bildet das Mosleysche Gesetz (Gleichung 8):

Gleichung 8:
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{3}{4} \cdot R_{\text{Ryd}} \cdot (Z-1)^2$$

R_{Ryd} : Rydbergsche Konstante (10973731 m^{-1})

Es stellt den Zusammenhang auf zwischen der Wellenlänge λ der emittierten Strahlung und der Kernladungszahl Z .

Für diese Arbeit wurde ein S-UTW-Si(Li)-Detektor (Super *Ultra Thin Window*, Polymerfenster, aktive Detektorfläche von 10 mm^2) eingesetzt, mit dem Elemente mit einer Kernladungszahl von $Z \geq 5$ (Bor) nachgewiesen werden können. Die qualitative

und quantitative Analyse des Energiespektrums (Auflösung < 135 eV für Mn- K_{α} /1000 cps bzw. 65 eV für C) erfolgt mit dem Programmsystem Phoenix (Firma EDAX, Traunstein-Neudorf).

1.2.5 UV-Vis-NIR-Spektroskopie

Die UV-Vis-NIR-Spektroskopie erlaubt es, elektronische Übergänge von löslichen Substanzen zu untersuchen. Durch die elektromagnetische Strahlung werden Valenzelektronen aus besetzten Molekülorbitalen in unbesetzte, energetisch höher liegende Orbitale angeregt. Diese sind gequantelt und bilden diskrete Werte. Die Anregung erfolgt durch ein Photon, das die Energie auf das Molekül überträgt. Zumeist führt die nicht aufgelöste Schwingungsstruktur bei der Analyse flüssiger Proben zur Linienverbreiterung der Absorptionsbanden.

Für die Absorption gilt das Lambert-Beersche Gesetz (Gleichung 9):

Gleichung 9:
$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

Das in dieser Arbeit verwendete UV-Vis-NIR-Spektrophotometer Lambda 9 der Firma Perkin-Elmer, Norwalk/USA wurde in einem Wellenbereich von 400 bis 2400 nm verwendet. Die Proben befanden sich in einer Suprasil Quarzglas Ultramikroküvette mit 10 mm Weglänge und unterschiedlichen Messkammervolumina.

2 Spezieller Teil

2.1 Darstellung von Fullerenen in der HF-Ofenanlage

2.1.1 Weiterentwicklungen und Fortschritte des Hochfrequenzofenverfahren

Bei der Fullerenendarstellung mit dem Hochfrequenzofenverfahren treten während des Versuches nach einiger Zeit Risse im Verdampfungskörper auf. Diese Rissbildung führt zur Ausbildung eines Lichtbogens und zum rapiden Anstieg der Temperatur. Die Versuchsbedingungen sind dann nicht mehr kontrollierbar und der Versuch muss gestoppt werden. Eine längere und stabilere Laufzeit wird jedoch angestrebt, um die Ausbeuten zu erhöhen. Ein weiterer Punkt ist die Steuerung der Fullerenendarstellung in Bezug auf die Ausbeuten an einzelnen Fullerenkäfigen. Zur Untersuchung der Fullerenbildung wurde ein Massenspektrometer in Betrieb genommen, das bei laufender Darstellung betrieben werden kann.

2.1.1.1 Rissbildung in Verdampfungskörpern

Die Versuchsdauer und die damit verbundene Ausbeute an Fullerenrußen sind durch das Phänomen der Rissbildung im Verdampfungskörper begrenzt. Abbildung 16 zeigt Verdampfungskörper in unterschiedlichen Versuchsstadien bis zum Riss.



Abb. 16: Rissbildung in Kohlenstoffverdampfungskörpern – links unbenutzter Verdampfungskörper bis rechts extrem gerissener Verdampfungskörper.

Die Rissbildung deutet sich durch einen leichten Anstieg oder durch leichte Schwankungen der Hochfrequenzgeneratorspannung an. Im Anfangsstadium der Rissbildung bildet sich ein kleiner, stetig wachsender Lichtbogen aus. Bei der Verdampfung entstehen dabei größere Partikel und es kommt im Folgenden zu einem schnellen Risswachstum in Richtung Rotor. Die Temperatur steigt an und die angebotene Kühlleistung reicht nicht mehr aus. Da die Versuchsbedingungen dann nicht mehr kontrollierbar sind, muss die Anlage abgeschaltet werden.

Zunächst wurde versucht, die Störung über eine Modifizierung der Form des Verdampfungskörpers zu beheben, etwa um so die erhöhten Ringströme am oberen Ende des Verdampfungskörpers zu homogenisieren. Diese Versuche schlugen fehl. Es wurden daraufhin zwei weitere Ansätze verfolgt, der Rissbildung entgegen zu wirken.

Die Ringströme sind am oberen Ende des Verdampfungskörpers am größten und hier herrschen vor der Rissbildung auch die höchsten Temperaturen bis max. 2700°C. Der Temperaturgradient im Verdampfungskörper von 2500–2700°C am oberen Ende bis 1500–1800°C am unteren Ende führt zu einer enormen Belastung und einer erhöhten Materialspannung im Körper. Als ein Lösungsweg zeichnete sich daher ab, eine gleichmäßigere Erhitzung des Verdampfungskörpers zu erwirken. Betrachtet man den Verdampfungskörper nach einer Rissbildung genauer, so erkennt man, dass die Verdampfung des Graphits nicht, wie anfänglich gewollt, von der Oberfläche des Graphitkörpers her geschieht, sondern zum Großteil aus dem Inneren des Körpers erfolgt. Schneidet man einen gerissenen Verdampfungskörper auf, so kann man im Inneren eine poröse Struktur, eine Art Schwamm mit großen Hohlräumen erkennen. Findet die Verdampfung nun eindeutig nicht von der Oberfläche sondern aus dem Inneren des Zylinders (Abb. 17–Abb. 20) statt, führt dies zu einer zusätzlichen inneren Spannung im Material.

Es ist zu vermuten, dass diese beiden inneren Spannungen – hervorgerufen durch den ausgeprägten Temperaturgradienten – schlussendlich die Rissbildung und die Ausbildung eines Lichtbogens bewirken. Beim zylindrischen Induktor entsteht durch die größere Länge der Spule an der Oberkante des Verdampfungskörpers eine Feldkonzentration, die zu einer Überhöhung der Stromdichte führt. Generell wäre ein kürzerer Induktor besser geeignet, der den Verdampfungskörper oben nicht überragt. Allerdings ändern sich damit alle Betriebsparameter wie Frequenz, Leistung usw.

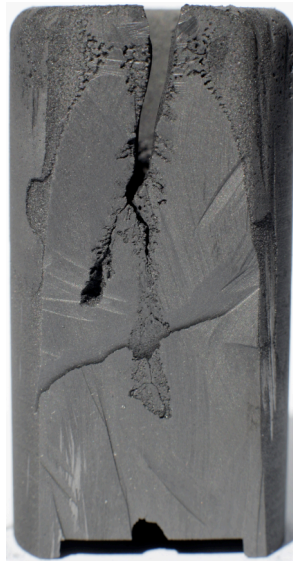


Abb. 17: Längsschnitt durch die Wand eines Verdampfungskörper mit Riss.



Abb. 18: Querschnitt eines Verdampfungskörper mit Riss.

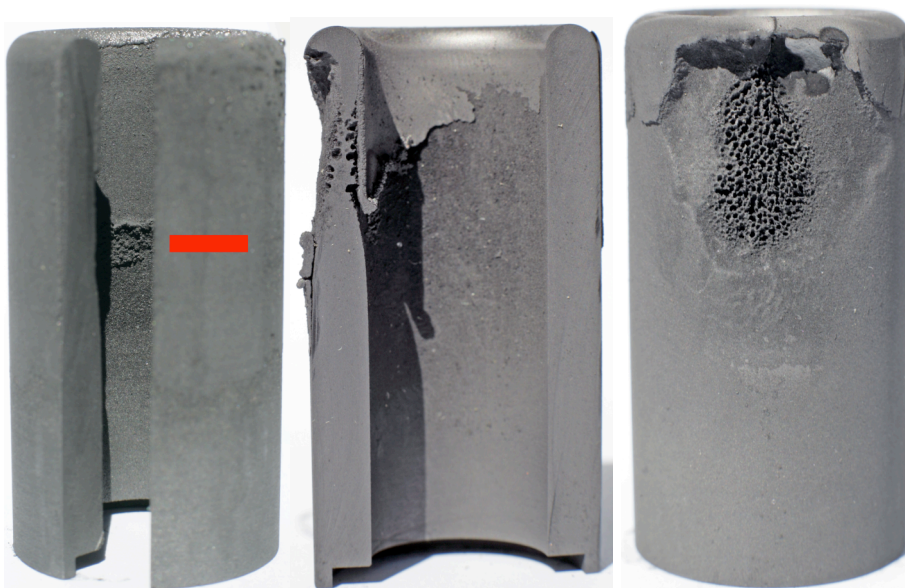


Abb. 19: Aufgesägte Verdampfungskörper – erkennbar ist die „Schwammstruktur“.



Abb. 20: Aufwachsungen außen und innen am Verdampfungskörper.

Ein Lösungsansatz war, die Verdampfung des Kohlenstoffs von der Oberfläche zu erzwingen durch die Erhöhung der Frequenz am Hochfrequenzgenerator (skin effect). Bei den zur Verfügung stehenden Generatoren war dies in dem erforderlichen Umfang allerdings nicht möglich und ein Umbau von 400 kHz auf mehrere MHz nicht realisierbar. Weiter war zu befürchten, dass dann die Leistung nicht ausreicht, um einen solch großen Verdampfungskörper zu verdampfen. Es blieb noch die zweite Möglichkeit, den Temperaturgradienten im Verdampfungskörper zu senken, indem man das Induktionsfeld homogenisiert. Ausgehend vom zylindrischen Induktor erreichte man eine Verbesserung dadurch, dass der Induktor konusförmig (Abb. 21–Abb. 23) umgestaltet wurde, das heißt der Windungsdurchmesser nach oben hin erhöht wurde. Die unteren Windungen blieben auf dem Maß (73 mm) des zylindrischen Induktors und jede weitere Windung wurde vergrößert. Die Windungszahl und der Windungsabstand waren identisch dem zylindrischen Induktor, um die Betriebsparameter nicht zu stark zu ändern. So erhielt man einen trichterförmigen Induktor, bei dem die Wärmequellenverteilung im Graphit homogenisiert wurde und eine verzögerte Rissbildung im Verdampfungskörper stattfinden konnte.

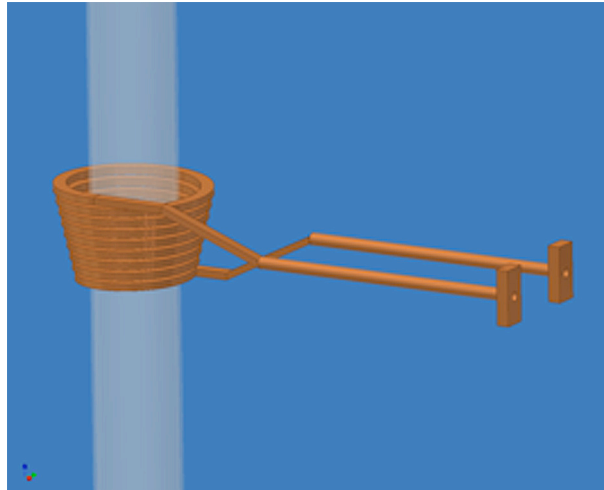


Abb. 21: 3D-Zeichnung des konischen Induktors.

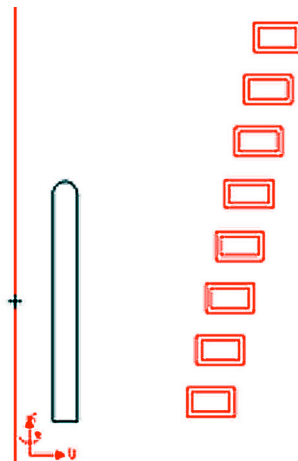


Abb. 22: Schnittzeichnung des konischen Induktors.



Abb. 23: Vergleich konische Spule (links) und zylindrische Spule (rechts).

Die durchgeführten Versuche ergaben eine Erhöhung der Versuchslaufzeiten um bis zu 100%. Es wurden Laufzeiten bis 2,5 Stunden erreicht. Da der Energieeintrag in den Verdampfungskörper durch die Verbreiterung des zu erheizenden Bereiches erhöht werden musste, wurde mit einer höheren Stromstärke und einer entsprechend angepassten Kühlung gearbeitet. Wenn kein Heteroelement über die Widerstandsheizung in die Gasphase zu überführen war, wurden verkürzte Quarzrohrkühler verwendet. Diese gewährleisteten eine bessere Kühlung als die längeren Kühler für den Widerstandsheizungs Aufbau, auf den in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird, da für die eingesetzten Heteroelemente dieses System nicht von Nöten war.

2.1.2 Darstellung leerer und endohedraler Fullerene und Charakterisierung

2.1.2.1 Studien zur Fullerenbildung im HF-Ofen

2.1.2.1.1 Ex-situ-Massenspektrometer-Messungen

Es wurde ein neuer Versuchsaufbau entwickelt, um den Entstehungsprozess der Fullerene beim Hochfrequenzofenverfahren zu erforschen. Abbildung 24 zeigt den modifizierten Aufbau – den Übergang der heißen Zone bis zu den Kühlfallen.

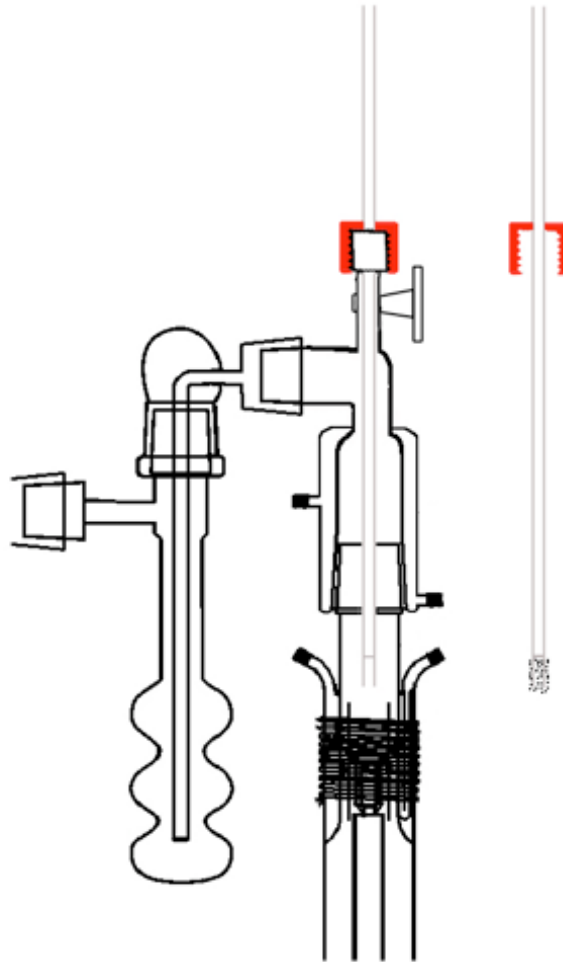


Abb. 24: Modifizierter Aufbau mit Halterung zur Probenentnahme.

Das Übergangsstück von der heißen Zone zu den Kühlfallen wird am oberen Ende mit einem weiteren Abgang versehen, der einen Hahn und ein Schraubgewinde hat.

Über einen mit Teflon abgedichteten Schraubverschluss wird während des laufenden Versuches in zeitlichen Abständen ein einseitig geschlossenes Quarzglasrohr eingeführt. Nach einer gewissen Zeit wird dieser wieder entnommen und ein neuer Glasstab ins System eingebracht. Die Teflondichtung im Deckel des Schraubverschlusses und der Hahn, durch den der Glasstab geführt wird, sollen den Sauerstoffeintritt ins System minimieren. Der Eintrag von Sauerstoff ins System kann aber nicht völlig verhindert werden, da sich der Stab beim Wechseln kurzfristig nicht unter Inertgasbedingungen befindet. Der auf dem Glasstab abgeschiedene Ruß wird mit CS₂-Lösung abgespült und die entstandenen Fullerene mittels Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) untersucht. In den Massenspektren treten dabei aus oben genanntem Grund erhöhte Sauerstoffkonzentrationen auf. Der Sauerstoff reagiert sofort mit den Fullerenen zu deren Epoxiden.

Bei der Fullerendarstellung mit dem Hochfrequenzofenverfahren kann man durch Variation der verschiedenen Parameter sehr genau in den Prozess eingreifen. Es wurden zahlreiche Versuche mit dem oben beschriebenen Aufbau durchgeführt, um die Entstehungsbedingungen sicher abbilden zu können und Fehler durch nicht beeinflussbare Versuchsparameter auszuschließen. Abbildung 25 zeigt die zeitliche Abfolge massenspektrometrischer Untersuchungen an entstandenen Rohrußen ohne Heteroelement. Die gezeigten Spektren sind aus CS₂-Lösungen.

Der erste Stab wurde nach 24 Minuten und einer Spannung von 30% aus dem System entfernt. In den Massenspektren sind bei diesen Versuchsbedingungen keine in CS₂ löslichen Fragmente detektierbar. Dies deutet darauf hin, dass der Verdampfungsprozess noch nicht eingesetzt hat. Erhitzt man den Kohlenstoffverdampfungskörper weiter (>1500°C), so tritt nach 43 Minuten ein dominanter Peak auf, der C₆₀ zugeordnet werden kann, sowie zwei intensitätsschwächere Signale bei 700 und 840 Masseneinheiten. Das Fragment mit m/z = 700 wird einem Vorläufermolekül zugeschrieben, welches aufgrund der Masse noch kein Fulleren sein kann. Es handelt sich hierbei nicht um eine geradzahlige Masse mit passendem Fullerenmuster. Das Signal bei m/z = 840 entspricht eindeutig C₇₀. C₆₀ und C₇₀ gelten als die stabilsten Fullerenmoleküle. Aus dem Spektrum geht hervor, dass bei der Darstellung mit dem Hochfrequenzofen diese vor allen anderen Fullerenen gebildet werden.

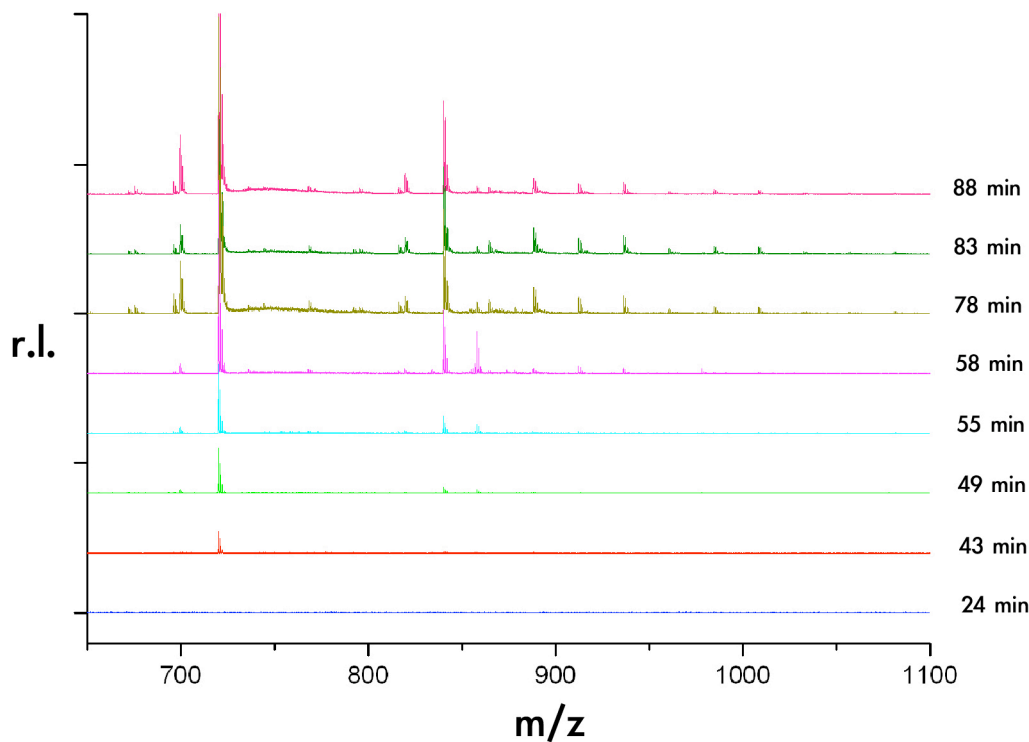


Abb. 25: zeitliche Abfolge massenspektrometrischer Untersuchungen an entstandenem Rohruß ohne Heteroelement.

Die alleinige Entstehung von C_{60} und C_{70} hält an, bis nach 58 Minuten die Bildung von C_{64} , C_{68} , C_{74} , C_{76} und C_{78} einsetzt. Eine Quantifizierung ist mittels dieser massenspektrometrischen Untersuchungsmethode nicht möglich. Da die Signale jedoch schärfer und stärker werden, ist davon auszugehen, dass die Zahl der gebildeten Fullerenen ansteigt. Nach 58 Minuten Versuchslaufzeit und einer Auslastung von 65% Spannung und 52% Strom bilden sich die höheren Fullerenen in signifikanten Anteilen. Ab 78 Minuten Laufzeit bilden sich zusätzlich noch der C_{66} -, C_{72} - und der C_{80} -Käfig aus. Der C_{72} -Käfig sollte nach der IPR-Regel nur ein stabiles Isomer haben. Diese Regel besagt, dass Fullerenen am stabilsten sind, wenn die Fünfecke durch Sechsecke von einander isoliert sind, d.h. die Fünfecke keine gemeinsame Kante haben. Der entsprechende Peak bei $m/z = 864$ wird nach 88 Minuten wieder schwächer. Es ist anzunehmen, dass C_{72} bei höheren Temperaturen nicht mehr stabil ist. Für die Entstehung instabilerer Käfige sind niedrigere Temperaturen und Leistungen zwingend erforderlich.

2.1.2.2 Darstellung von endohedralen Barium-Fullerenen mit dem Hochfrequenzofenverfahren

Untersuchungen des Herstellungsprozesses von endohedralen Barium-Fullerenen mit dem Hochfrequenzofenverfahren nach oben beschriebenem Aufbau haben ergeben, dass das vorhandene Heteroelement in der Gasphase den Entstehungsprozess der Fullerene beeinflusst. Ist die Konzentration des Heteroelementes in der Gasphase zu hoch, bilden sich keine Fullerene. Die Prozessparameter müssen speziell aufeinander abgestimmt werden. Im Idealfall verdampfen kleine Mengen des Heteroelementes zeitgleich zur Entstehung der Fullerene. Dann kann das Heteroelement bevorzugt bei der Fullersynthese eingeschlossen werden. Verfolgt man den Entstehungsprozess endohedraler Fullerene genauer, so erkennt man, dass sich aufgrund des zugesetzten Heteroelementes der C_{60} - und C_{70} -Käfig leicht verzögert erst nach 49 Minuten Versuchsdauer bilden. Bei den Versuchen ohne Heteroelement lag der Zeitpunkt bei ca. 43 Minuten. Nach 52 Minuten entstehen bereits die höheren und die ersten endohedralen Fullerene (Abb. 27). Bei der Darstellung leerer Fullere ohne Heteroelement beginnt die Formation der höheren Fullerene vergleichsweise erst ab 58 Minuten. Bei Temperaturen um 1000°C agiert das Heteroelement demnach als Katalysator für die Entstehung höherer und endohedraler Fullerene. Zu diesem Zeitpunkt bilden sich bei erhöhten Ausbeuten an C_{60} und C_{70} vor allem die höheren leeren Fullerene C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} , C_{90} , C_{94} , C_{96} , C_{100} , C_{110} und C_{120} . Zusätzlich können die ersten endohedralen Fullerene wie $\text{Ba}@C_{74}$ und $\text{Ba}@C_{82}$ nachgewiesen werden sowie in geringeren Ausbeuten auch $\text{Ba}@C_{84}$ bis $\text{Ba}@C_{98}$. Aus den durchgeführten Untersuchungen mit Heteroelement geht hervor, dass beim Hochfrequenzofenverfahren die größeren Fullerenkäfige nur in geringeren Ausbeuten produziert werden. Vermehrt und in höheren Ausbeuten bilden sich die kleineren Käfige aus. Somit stehen vorteilhafterweise bei der weiteren Verarbeitung und Auftrennung mehr kleinere Käfige mit weniger Isomeren zur Verfügung. Die Zahl der möglichen Isomere steigt mit der Zahl an Kohlenstoffatomen im Fulleren, was bei den höheren Fullerenen die spätere Trennung in Reinsubstanzen oft sehr erschwert. Nach 58 Minuten und einer Spannungsleistung von 65% bilden sich neben den bisher aufgezählten Fullerenkäfigen erstmalig C_{80} -, C_{92} -, C_{98} -, C_{102} -Käfige aus sowie Strukturen von C_{102} bis C_{108} , jedoch keine weiteren neuen endohedralen Fullerene. Der stabile

C_{120} -Käfig lässt sich in allen Spektren ab 52 Minuten in erhöhtem Maße nachweisen. Dies ist auf den Akkumulierungseffekt zurückzuführen. Erst nach 61 Minuten und einer Spannung von 66% bilden sich die weniger stabilen endohedralen Fullerene $Ba@C_{72}$, $Ba@C_{80}$, $Ba@C_{100}$ bis $Ba@C_{106}$, $Ba@C_{112}$. Das $Ba@C_{104}$ wie auch $Ba@C_{106}$, $Ba@C_{110}$ und $Ba@C_{112}$ treten nur bei diesen Bedingungen auf. Erhöht man die Leistung, verschwinden die Signale der oben aufgeführten Fullerene völlig. Zusätzlich lassen sich noch die leeren Fullerene C_{88} , C_{112} bis C_{124} nachweisen. Bei diesen Einstellungen werden Fullerenkäfige gebildet, die normalerweise nur in sehr geringen Mengen in den Rohrußen vorhanden sind.

Die oben genannten endohedralen Fullerenkäfige bilden sich nur in bestimmten Zeit/Spannungsfenstern aus. So entsteht $Ba@C_{72}$ bei 61 bis 88 Minuten und einer Spannungsauslastung von 66 bis 67%. Mit 67% ist bereits die maximale Auslastung erreicht, die nicht weiter erhöht wird. Neben der Spannungsauslastung wirkt sich demnach ebenso der Faktor Zeit entscheidend auf den Produktionsprozess aus. Dadurch gestaltet sich das Einstellen des Prozesses auf eine spezifische Fullerenproduktion schwieriger. Der $Ba@C_{98}$ -Käfig wird in einem breiteren Zeitfenster von 52–98 Minuten gebildet. Bei längerer Versuchszeit tritt dieses Fulleren nicht mehr auf (Abb. 26).

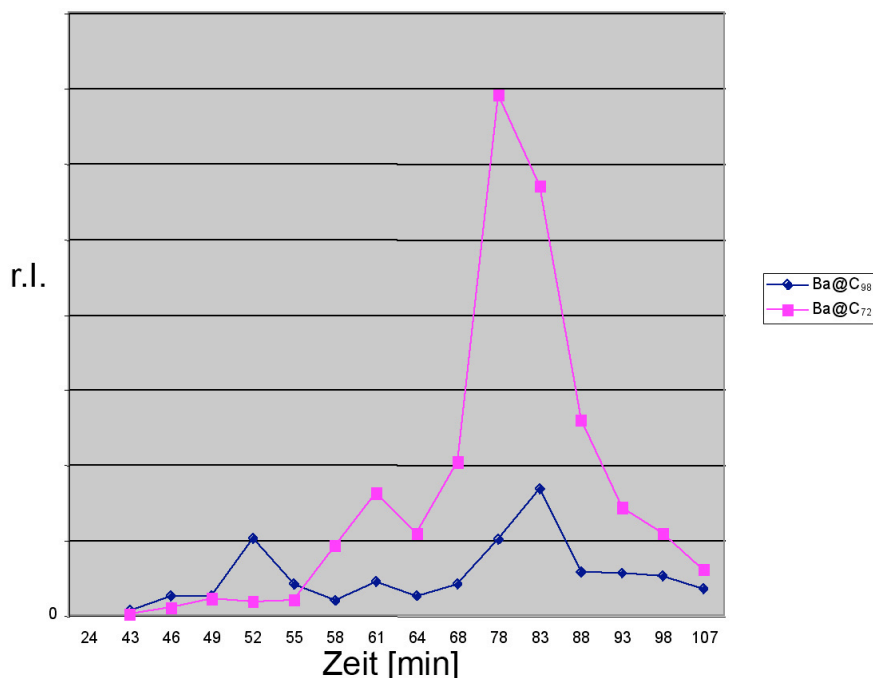


Abb. 26: Zeitfenster für die Bildung von $Ba@C_{72}$ und $Ba@C_{98}$.

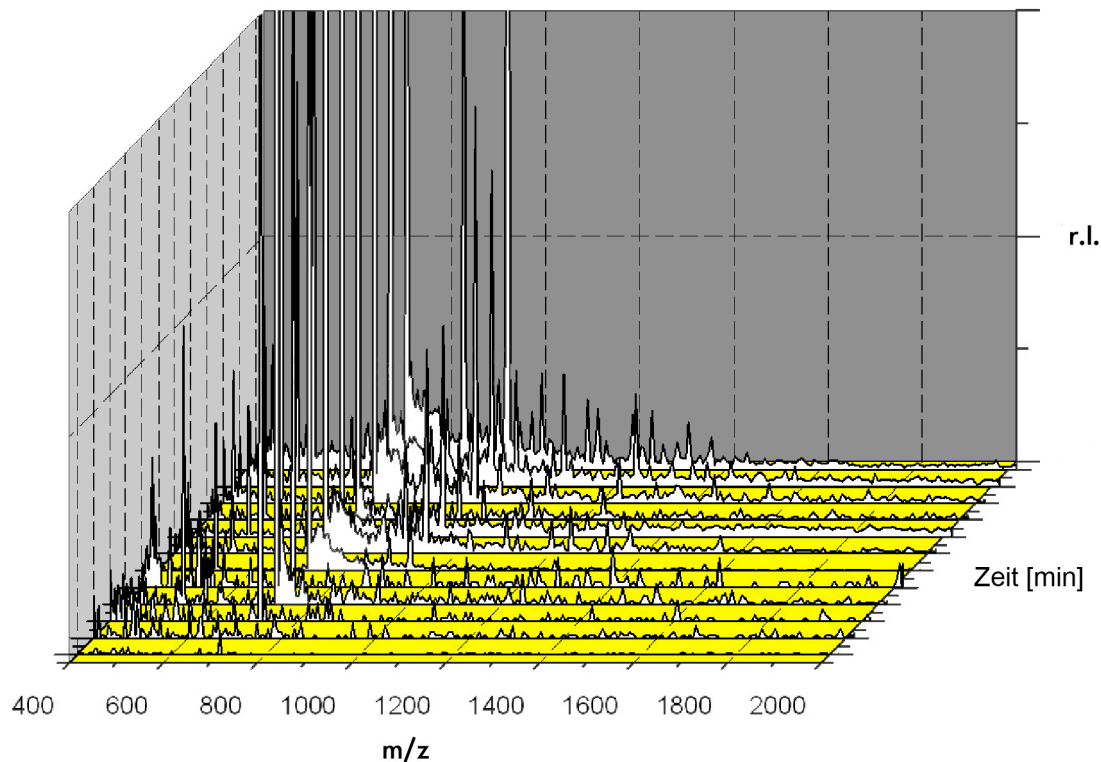


Abb. 27: 3D-Übersicht der Massenspektren für die Entstehung der endohedralen Barium-Fullerene in Abhängigkeit der Zeit.

Stellt man nun die Versuchsbedingungen speziell auf die Versuchsparameter ein, die man aus oben beschriebenem Screening des Darstellungsprozesses ermitteln kann, so erreicht man eine gezielte Produktion verschiedener seltener Fullerenkäfige. Allerdings muss man für jedes neue Element eigene Versuche durchführen, da sich jedes Metall individuell auf den Produktionsprozess auswirkt. Ebenso darf die Aussagekraft eines einzelnen Screeningversuches nicht überbewertet werden.

Einige Fullerenkäfige wie zum Beispiel das $\text{Ba}@C_{72}$ (Abb. 26) treten nur sporadisch oder in einem schmalen Zeitfenster auf. Daraus folgt zwingend, dass für diese Käfige keine gezielt gesteuerte lang anhaltende Produktion möglich ist. Diese Spezies findet man nur in geringen Ausbeuten in den Rußen und später im Extrakt.

Abschließend kann man festhalten, dass eine gezielte Darstellung einzelner Fullerenpezies mit solchen Versuchen durchgeführt werden kann, was die Weiterverarbeitung und Auftrennung (mittels HPLC) dieser Fullerene in Reinsubstanzen erleichtert.

Die Screening-Methode dient als Vorversuch für gesteuerte Produktionen. Eine genauere Bestimmung der Zeitfenster geht gleichzeitig einher mit einer gerichteten Ausbeutenverteilung. Von daher wäre auch eine fraktionierte Sammlung der einzelnen Zeitfenster denkbar, um die nachfolgende Auftrennung zu erleichtern.

2.1.2.2.1 In-situ-Massenspektrometer-Messungen

Die in-situ-Untersuchung der Fullerenentstehung über ein an den Reaktionsraum online angeschlossenes Massenspektrometer wurde realisiert. Mit Hilfe eines Onlinemassenspektrometers ist es grundsätzlich möglich, während eines laufenden Versuches die Parameter wie die Flussgeschwindigkeit des Heliums, Spannung/Strom usw. zu bestimmen und für bestimmte Spezies gezielt einzustellen. Das zur Messung von Fullerenen geeignete Time-of-Flight-Massenspektrometer bedarf eines Arbeitsdruckes von 10^{-6} oder 10^{-7} mbar. Dahingehend findet die Darstellung der Fullerene unter leichtem Vakuum statt, und man erreicht hohe Ausbeuten am ehesten unter 300 mbar He-Druck. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, ein System zu entwickeln, das den Übergang von 300 mbar He-Druck zu Hochvakuum ermöglicht und dabei noch einen ausreichenden Stofftransport zulässt. Es galt darauf zu achten, möglichst kurze Wege von der Entstehung bis zur Detektion zu realisieren, da die gebildeten Teilchen über längere Wegstrecken hinweg kondensieren und dann nicht mehr detektiert werden können.

Der hier verwendete Lösungsansatz ist der Einsatz eines so genannten Skimmersystems, das eine schrittweise Druckreduktion ermöglicht. Abbildung 28 zeigt einen verwendeten Skimmer in der Vorder- und Rückansicht. Ein Skimmersystem besteht aus ineinander gestellten Kegeln mit einem Kanal in der Mitte, durch den die zu elektrisierenden Moleküle fliegen. Es wurden Versuche mit unterschiedlichen Skimmern durchgeführt, wobei kein signifikanter Einfluss der Geometrie auf Flugstrecke und Stofftransport festgestellt werden konnte.

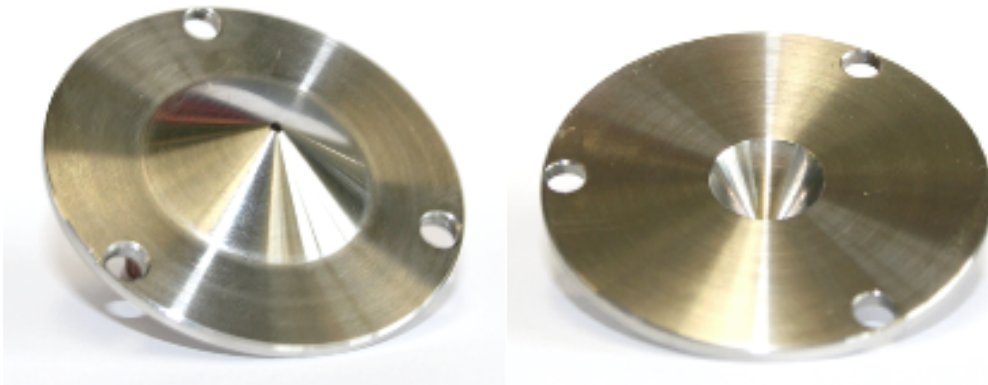


Abb. 28: Skimmer von vorne (links) und Rückansicht des Skimmers (rechts).

Eine Druckreduktion erreicht man über die Kopplung von einzelnen Skimmern, indem man den Skimmer-Zwischenraum an ein Pumpensystem anschließt. Schaltet man mehrere Skimmersysteme hintereinander, erhält man eine schrittweise Druckreduktion auf den gewünschten Enddruck. Das in dieser Arbeit entwickelte und verwendete Skimmersystem ist in Abbildung 29 und Abbildung 30 dargestellt.

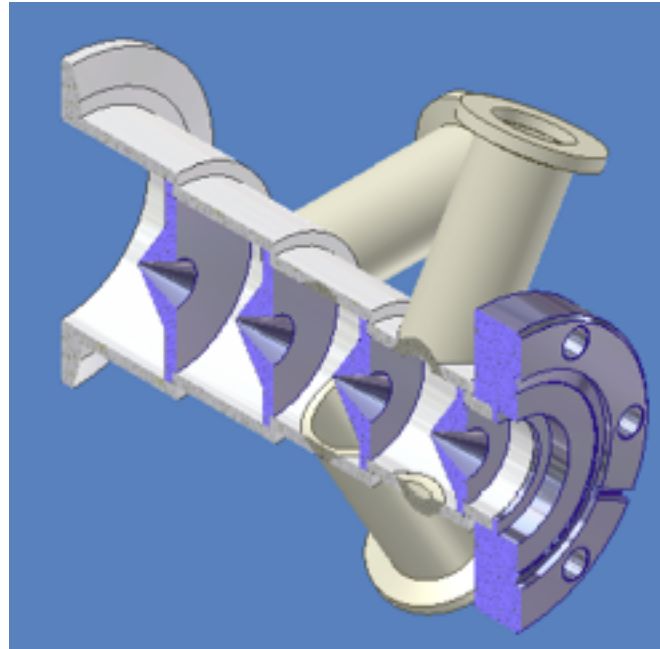


Abb. 29: Technische Zeichnung des Skimmersystem als Schnittzeichnung.



Abb. 30: Skimmersystem am Massenspektrometer montiert.

Das Skimmersystem wird zwischen Massenspektrometer und Reaktionsraum am Hochfrequenzofen montiert (Abb. 31).

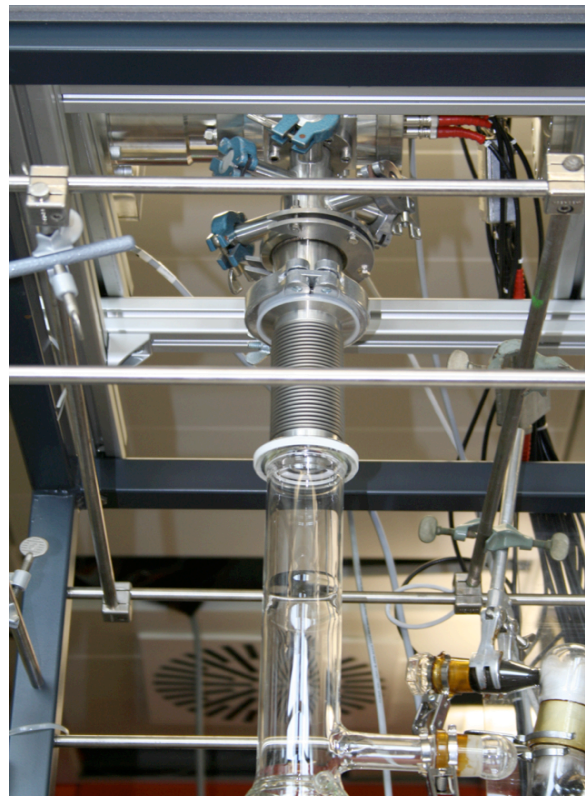


Abb. 31: Skimmersystem mit Übergang zum Reaktionsraum.

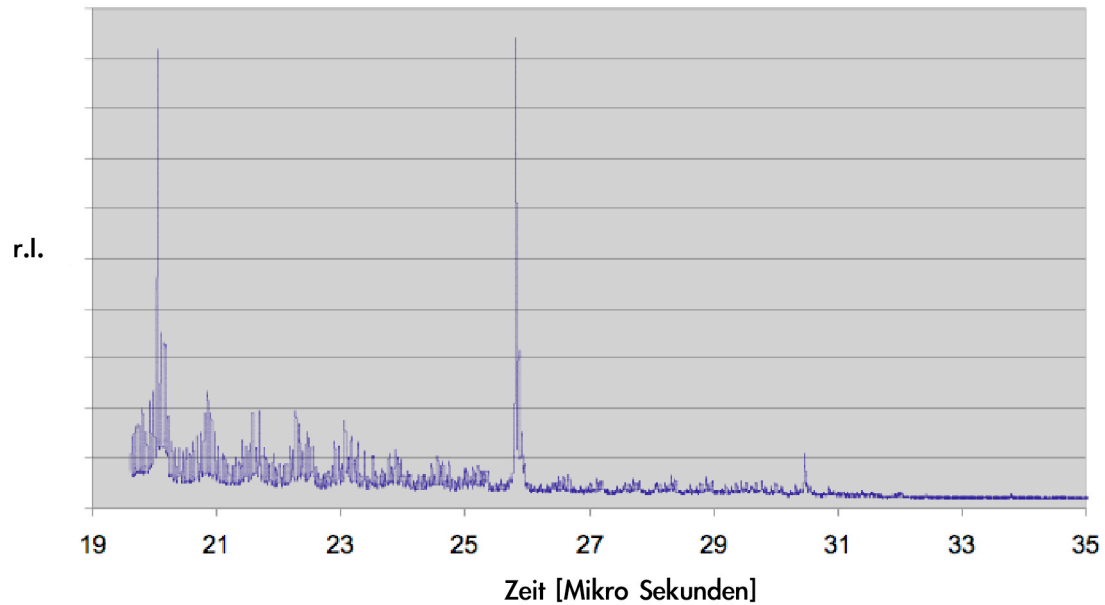


Abb. 32: Massenspektrum mit dem Onlinemassenspektrometer – es zeigt Signale für C_{60} - und C_{70} -Fullerene bei höheren Flugzeiten.

Durch diesen Aufbau mit angeschlossenem TOF-Massenspektrometer konnten Signale von Fullerenen mit längeren Flugzeiten beobachtet werden, die C_{60} und C_{70} zugeordnet werden können (Abb. 32). Aufgrund des vermehrten Partikeleintrags in die Ionenquelle des Massenspektrometers musste die Ionenquelle (Abb. 33) häufig gereinigt werden.



Abb. 33: Innerer Aufbau der Ionenquelle.

2.1.2.2.2 Zusammenfassung

Durch die Verwendung eines geometrisch neu konstruierten Induktors konnte die Verdampfungsdauer des Graphitverdampfungskörpers erhöht werden. Die Homogenisierung des Hochfrequenzfeldes durch die konische Anordnung der Induktorwindungen brachte dahin eine Erhöhung der Ausbeute an Fullerenrußen.

Der modifizierte Aufbau gestattete, während der laufenden Darstellung Proben einzelner Produktionszyklen zu entnehmen und die in diesem Zeitfenster produzierten Fullerene massenspektrometrisch zu charakterisieren. So ergab sich ein besseres Bild über die Entstehung der Fullerene im Hochfrequenzofen. Die Bildung des C₇₂-Käfigs, sowohl leer als auch endohedral, findet nur in einem begrenzten Zeitfenster statt, was zur Folge hat, dass der C₇₂-Käfig nur in geringen Ausbeuten im Fullerenruß vorhanden ist.

Durch den Anschluss eines In-situ-Massenspektrometers konnten bei laufender Darstellung Fullersignale detektiert werden. Die Druckreduktion von 300 mbar Heliumdruck im Innern des Versuchraums bis zu 10⁻⁶ mbar im Massenspektrometer wurde durch ein Skimmersystem realisiert.

2.1.2.3 Darstellung von endohedralen Ytterbium-, Samarium- und Thulium-Fullerenen

Generell können endohedrale Fullerene aufgrund ihrer chromatographischen Trennungseigenschaften und ihrer Ausbeuten in zwei Gruppen unterteilt werden. Zur Gruppe A gehören Metalle aus der 3. Gruppe des Periodensystems der Elemente (Sc, Y, La) und die meisten Lanthanoidenelemente (Ce, Gd, usw.). Zur Gruppe B gehören Elemente aus der 2. Hauptgruppe (Ca, Sr, Ba) und andere Elemente aus der Lanthanoidengruppe (Sm, Eu, Tm, Yb). Für gewöhnlich haben endohedrale Fullerene aus der Gruppe B eine viel geringere Ausbeute und eine kürzere Retentionszeit auf der HPLC-Säule als die endohedralen Fullerene der Gruppe A. Bisher wurden endohedrale Fullerene vorwiegend ab einer Käfiggröße von 74 Kohlenstoffatomen aufwärts isoliert und untersucht. Endohedrale Ytterbium-Fullerene

wurden zum ersten Mal mit dem Lichtbogenverfahren hergestellt^[19]. Dabei gelang es allerdings nicht, das Yb@C_{72} zu isolieren und zu charakterisieren.

Mit Hilfe des Hochfrequenzofenverfahrens ist es nun gelungen, neben den bisher hergestellten endohedralen Fullerenen (Ca, Sr, Ba und Eu^[18]) auch endohedrale Fullerene verschiedener Käfiggrößen mit den Heteroelementen Ytterbium, Samarium und Thulium zu synthetisieren. Belegen lassen sich mit Massenspektren die Spezies Yb@C_{60} , Yb@C_{70} und Yb@C_{76} (Abb. 35) sowie Tm@C_{60} , Tm@C_{70} und Sm@C_{60} Sm@C_{70} (Abb. 34).

Das System mit Ytterbium wurde verfeinert und näher untersucht. Aus den Rohrußen der Ytterbium-Fullerenproduktion wurden die Spezies Yb@C_{72} und Yb@C_{76} isoliert. C_{72} gehört zu der Gruppe vom Fullerenen mit einer schmalen elektronischen Bandlücke. Dieser Käfigtyp kann durch das Einbringen eines Metalls wie z. B. Ytterbium stabilisiert werden. Erstmals konnten zwei Isomere von Yb@C_{72} dargestellt und getrennt werden, was die massenspektrometrischen Untersuchungen belegen. Eines der Isomere wurde zusätzlich mittels UV-Spektroskopie charakterisiert. (vgl. Kapitel 2.1.2.4 ff.)

Ytterbium (Siedepunkt: 1484°C), Samarium (Siedepunkt: 1382°C) sowie Thulium (Siedepunkt: 1897°C) wurden in 40 mm Höhe in Bezug zur Basisplattform in einem Graphitheteroelementhalter platziert.

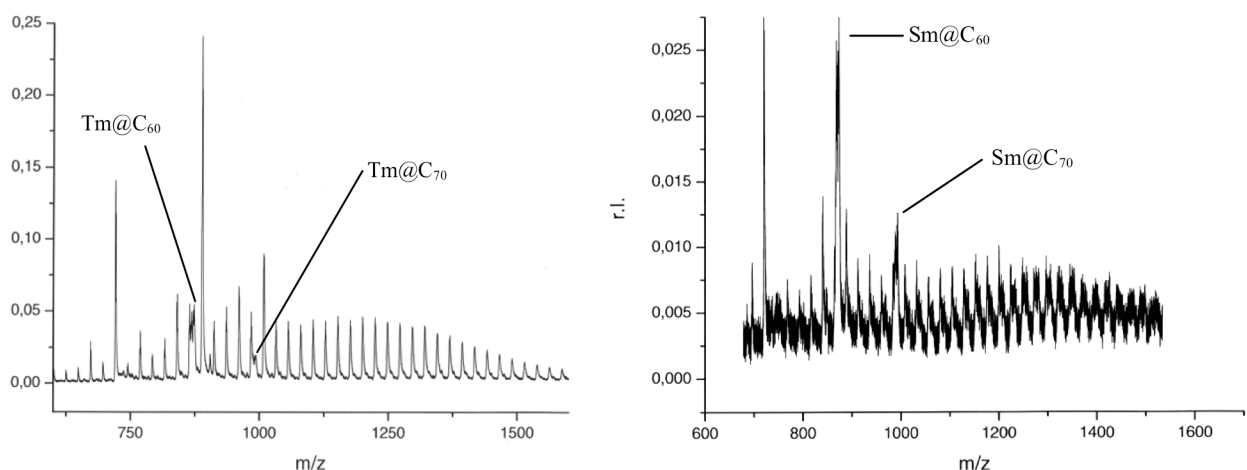


Abb. 34: Rohrußmassenspektren von Thulium- (links) und Samarium-Fullerenen (rechts).

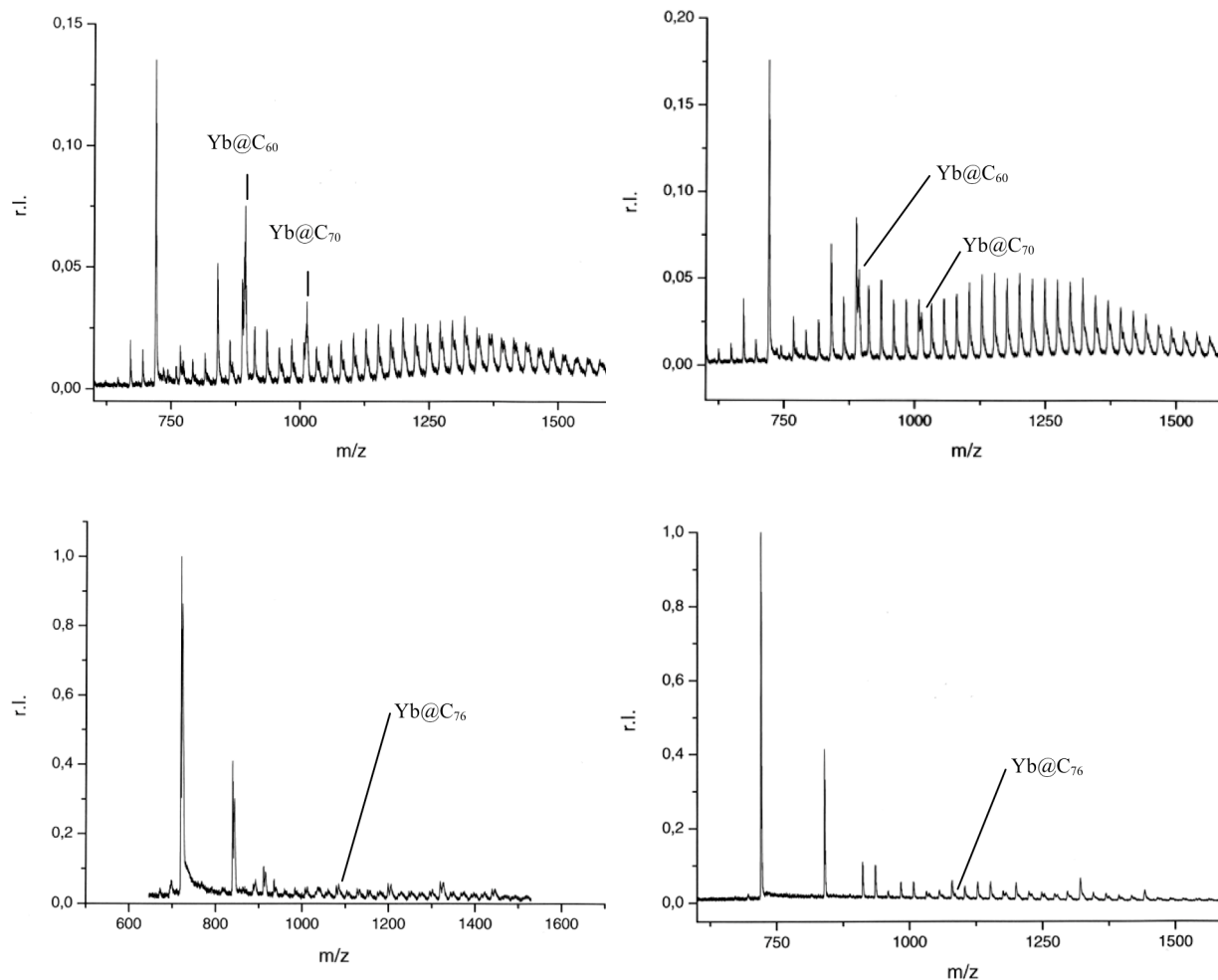


Abb. 35: Ytterbium-Fullerene: Rohrußmassenspektrum von HF-Ofen 1 (oben links) und HF-Ofen 2 (oben rechts) sowie deren CS₂-Lösungsmassenspektren von HF-Ofen 1 (unten links) und HF-Ofen 2 (unten rechts).

2.1.2.4 Darstellung und Charakterisierung von neuen endohedralen Ytterbium-Fullerenen

Der Rohruß wurde über die Hochfrequenzofenroute hergestellt durch Co-Verdampfung von Yb₂O₃ und Graphit bei ca. 2500°C unter Helium (300 hPa, 230 l/h). Der gesammelte Rohruß wurde mit CS₂ im Soxhlet extrahiert.

In Abbildung 36 sind die Massenspektren der Rohruße mit endohedralen Ytterbium-Fullerenen dargestellt. Das Darstellungsverfahren für Fullerene über die Hochfrequenzofenroute hat den Vorteil, dass man auch kleinere Käfige in ausreichenden

Mengen produzieren kann, so dass eine Isolierung und Charakterisierung möglich ist.

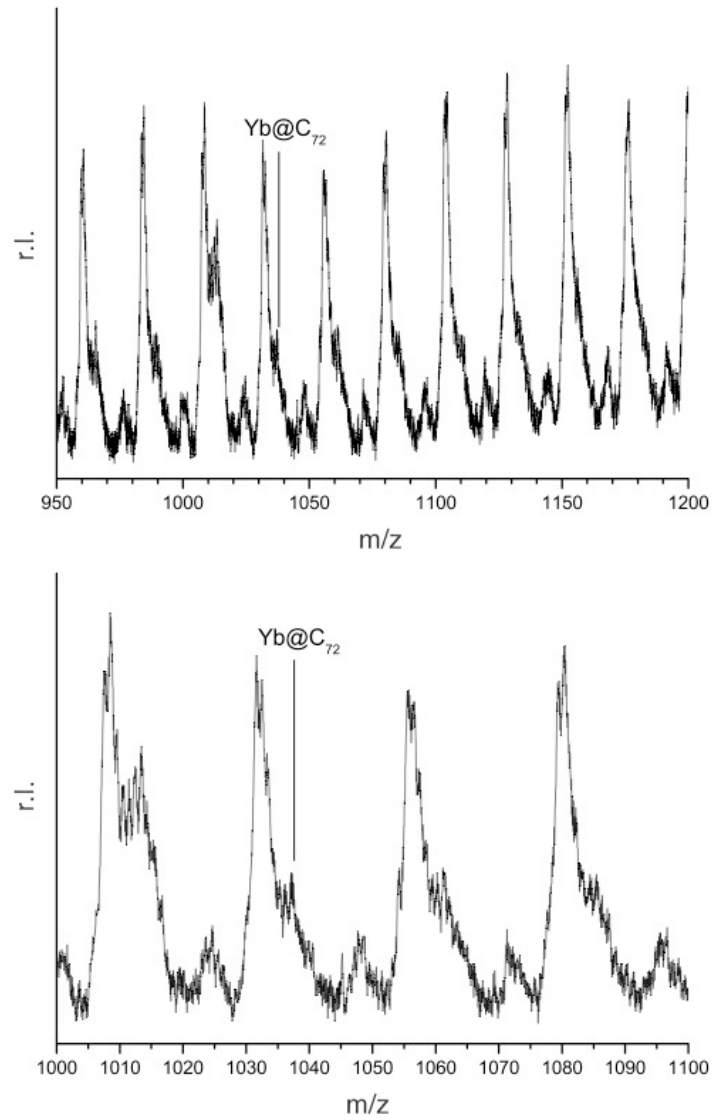


Abb. 36: Endohedrale Ytterbium-Fullerene im Rohruß – markiert ist Yb@C_{72} .

2.1.2.4.1 Darstellung und Charakterisierung von Yb@C₇₂

Der erhaltene Rohruß aus der Hochfrequenzofenanlage wird in einer Soxhletapparatur in CS₂ extrahiert. In einem zweiten Schritt wird der Extrakt mit Xylol verdünnt und das CS₂ durch einen konstanten Argonfluss bei Zimmertemperatur entfernt.

Yb@C₇₂-I und Yb@C₇₂-II wurden als Xylolextrakt in einer 3-Stufen HPLC getrennt^[20, 21]. Die erste Trennung erfolgte auf einer Buckyprep-M (250 x 20 mm, 12 ml/min Toluol, 294 K), welche Yb@C₇₂ (13,7–17 min) und einige leere Fullerene enthielt. Diese Fraktion wurde auf einer analytischen Buckyprep-M (250 x 4,6 mm, 1 ml/min Toluol, 298 K) injiziert, mit deren Hilfe man die Yb@C₇₂-Isomere zusammen mit C₇₆ zwischen 12,6 und 13,9 min erhält (Abb. 37). Anschließend erfolgte eine 6-Zyklentrennung auf derselben Säule (Abb. 38). Die Yb@C₇₂-reiche Fraktion der dritten Trennung wurde in einem letzten Schritt gereinigt. Bei diesen Bedingungen wurde Yb@C₇₂-I bei 16,3 bis 17,5 min nach einem Zyklusschritt erhalten (Abb. 39). Das zweite Isomer wurde nach einer 5-Zyklentrennung aufgereinigt.

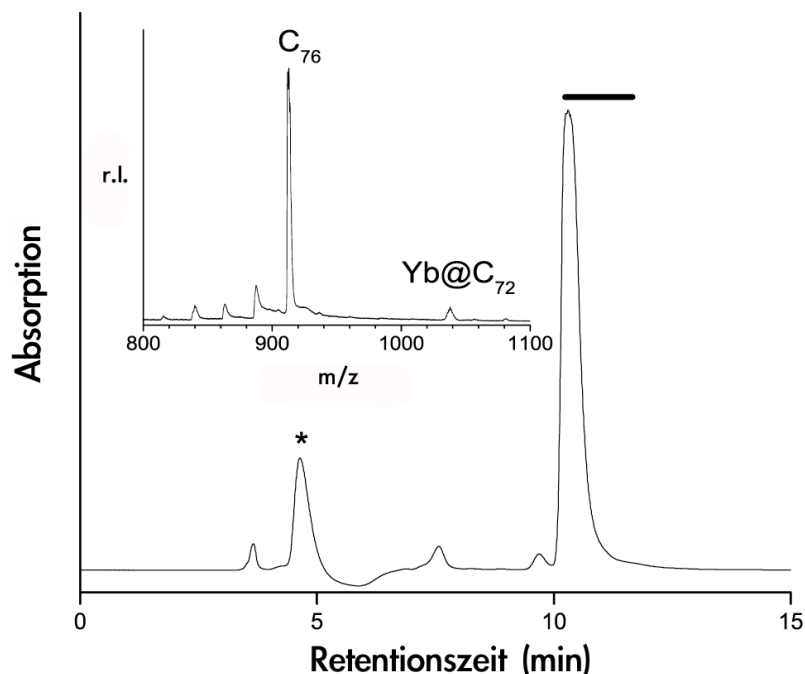


Abb. 37: Zweiter HPLC-Trennungsschritt (* = Injektionspeak) und LDI-TOF-Massenspektrum^[20].

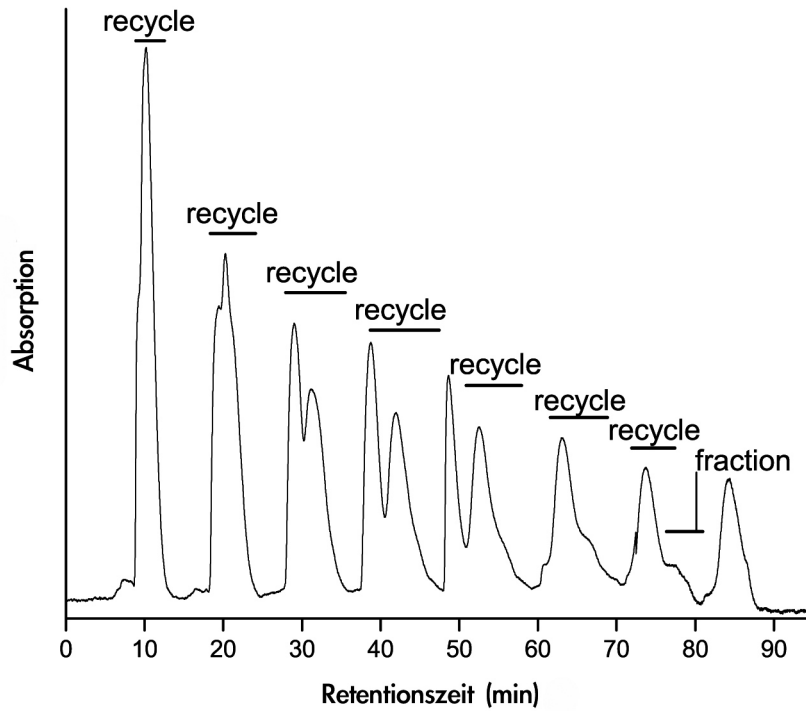


Abb. 38: Trennung der Yb@C₇₂-reichen Fraktion ^[20].

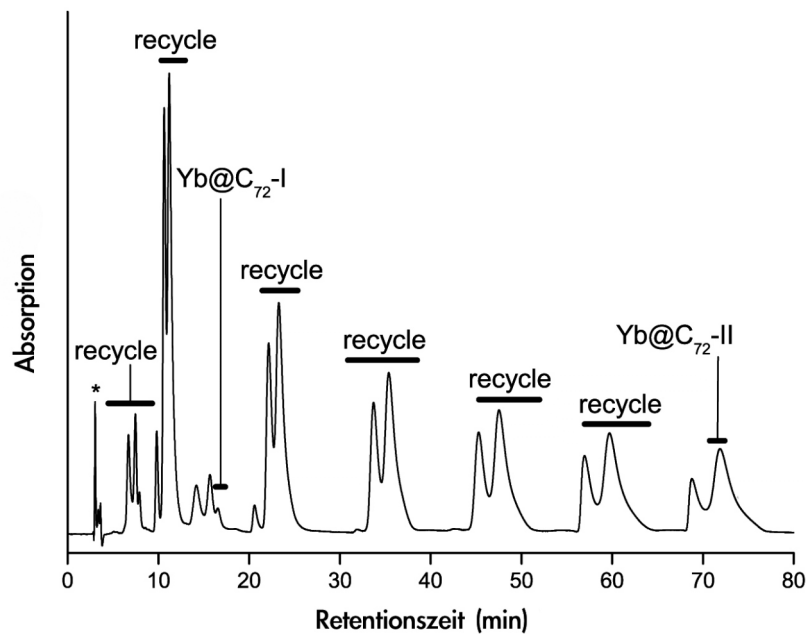
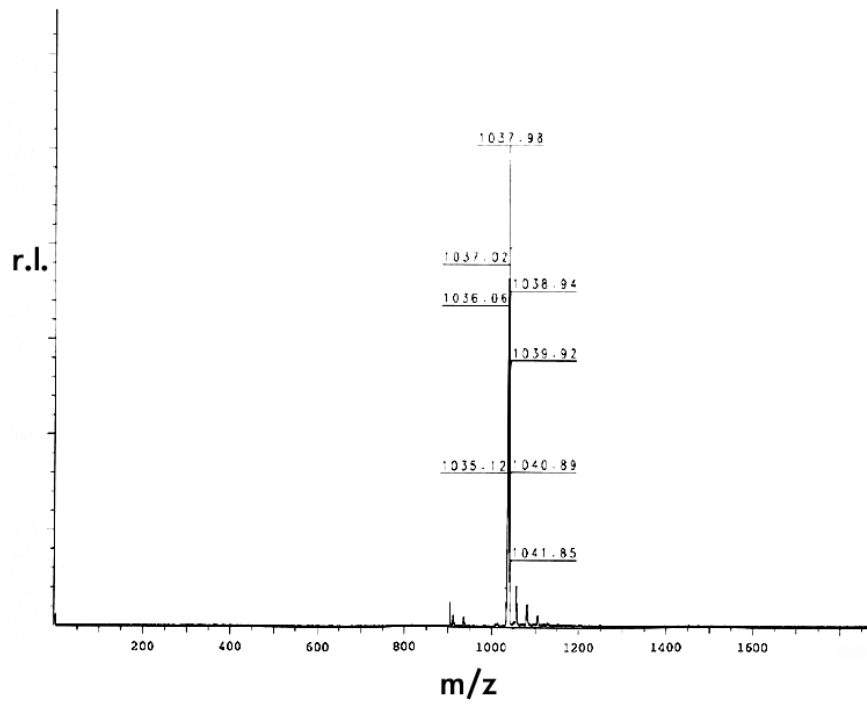
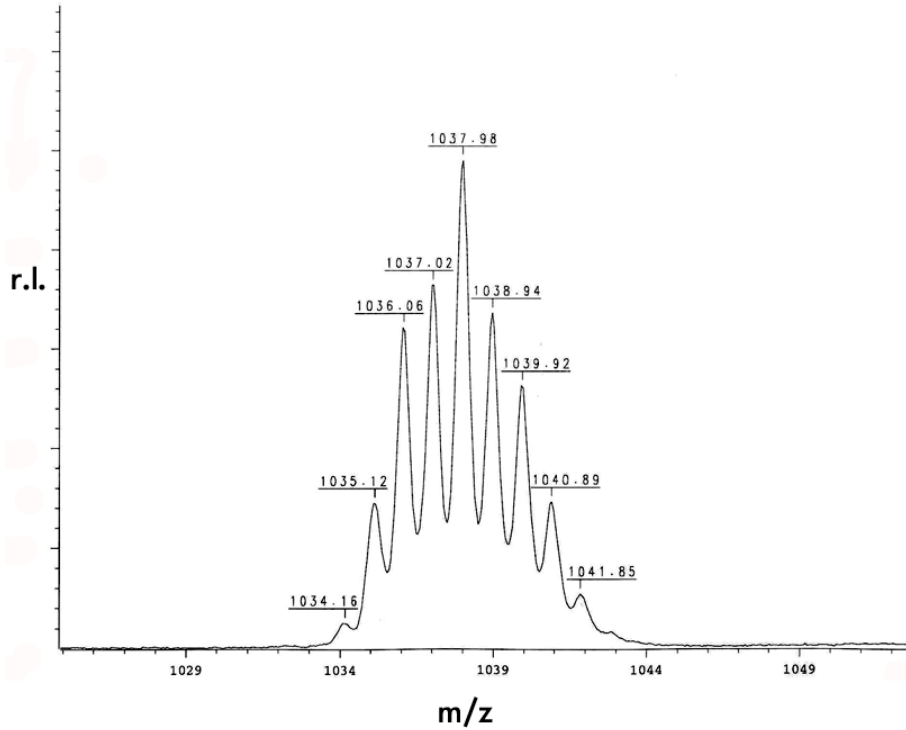
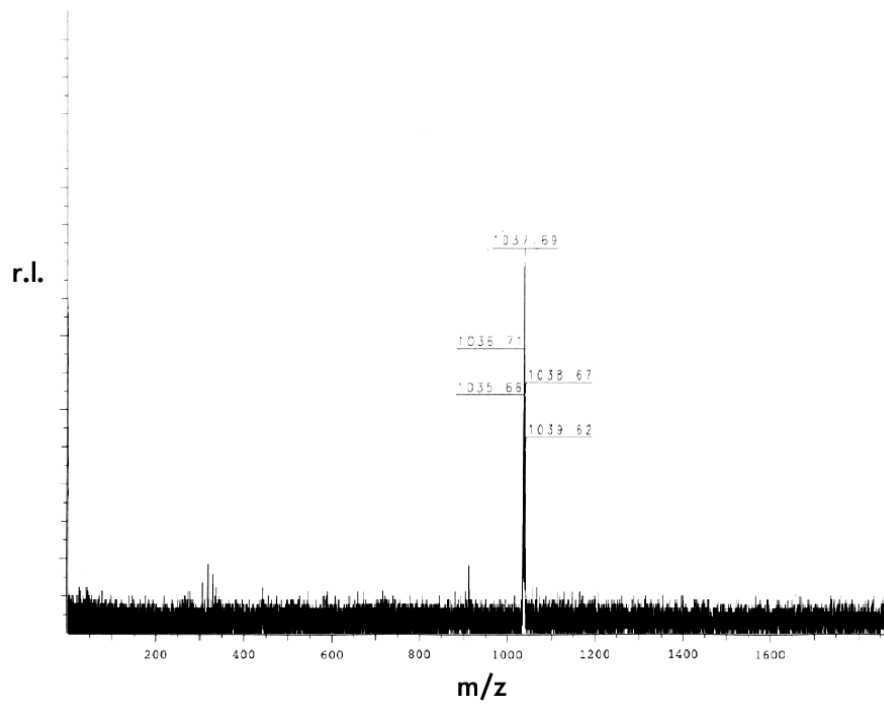
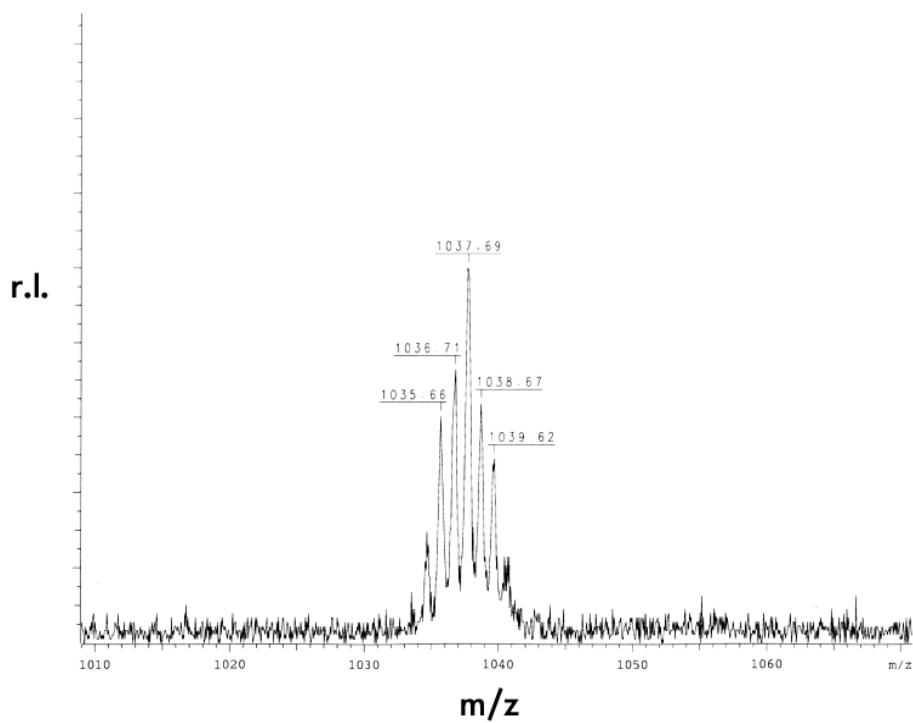


Abb. 39: Trennung von Yb@C₇₂-I und Yb@C₇₂-II ^[20].

Beide Isomere des Yb@C₇₂ wurden massenspektrometrisch nachgewiesen (Abb. 40–Abb. 43). Von Yb@C₇₂-I konnte darüber hinaus auch eine Charakterisierung mittels UV-Vis-Spektroskopie durchgeführt werden (Abb. 44).

Abb. 40: Massenspektrum von Yb@C₇₂-I.Abb. 41: Massenspektrum mit Isotopenauflösung von Yb@C₇₂-I.

Abb. 42: Massenspektrum von Yb@C₇₂-II.Abb. 43: Massenspektrum mit Isotopenauflösung von Yb@C₇₂-II.

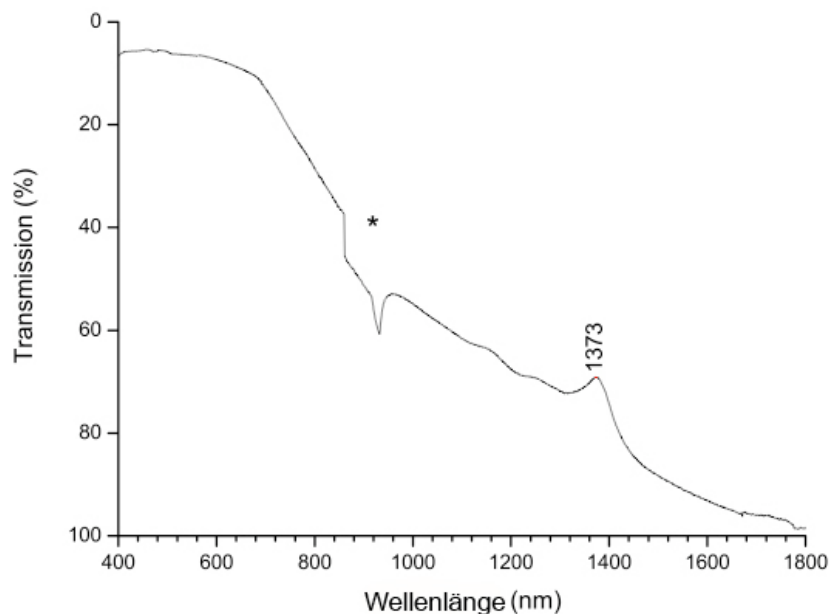


Abb. 44: UV-Vis-Absorptionsspektrum von $\text{Yb@C}_{72}\text{-I}$ in CS_2 (*= Detektorwechsel) ^[20].

Vergleicht man Abbildung 44 mit UV-Vis-Spektren anderer bekannter M@C_{72} -Fullerene, so fügt sich das $\text{Yb@C}_{72}\text{-I}$ Isomer in das Bild ein. Die schwache Absorption bei 1373 nm (Abb. 44) findet sich auch in den Spektren anderer Metallofullerene mit C_{72} -Käfig (Abb. 45) wieder.

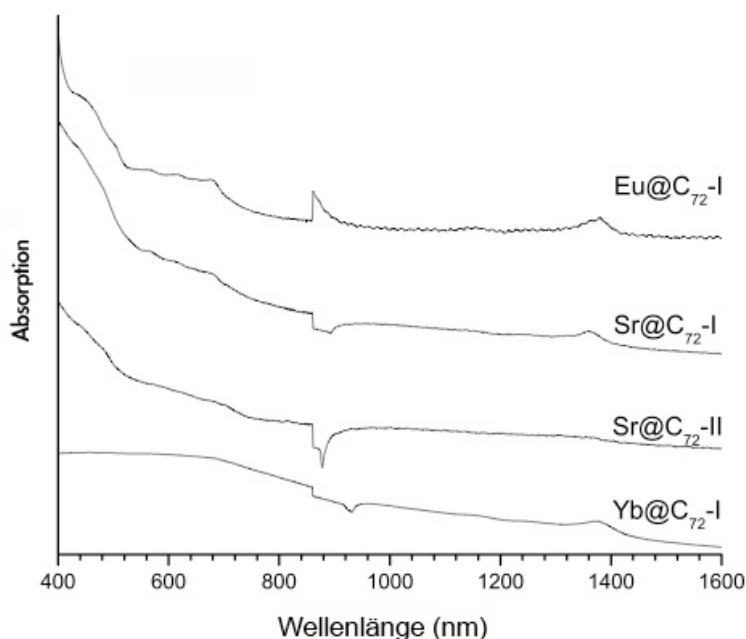


Abb. 45: UV-Vis-Absorptionsspektren im Vergleich von mehreren M@C_{72} -Fullerenen ^[20].

2.1.2.4.2 Darstellung und Charakterisierung von Yb@C₇₆

Ein weiteres höheres Ytterbium-Fulleren mit der Käfiggröße von 76 Kohlenstoffatomen wurde isoliert und charakterisiert. Abbildung 46 zeigt das Massenspektrum von Yb@C₇₆ mit 1085 Masseneinheiten.

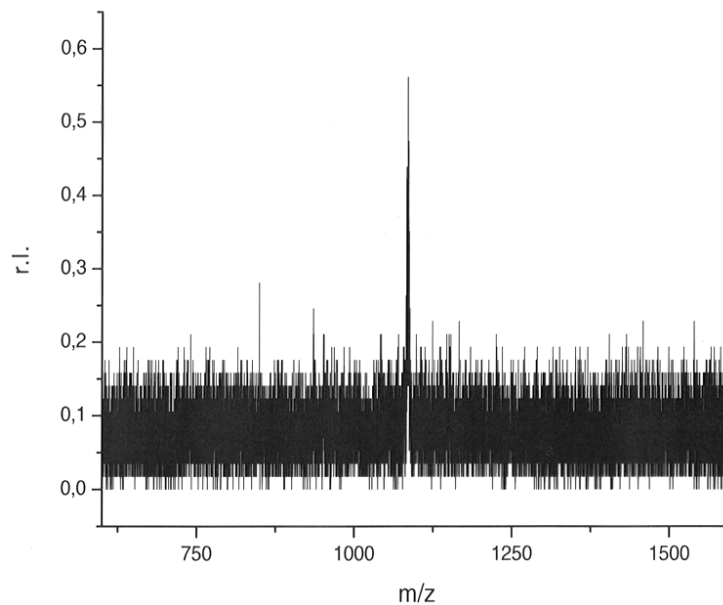


Abb. 46: Massenspektrum von reinem Yb@C₇₆.

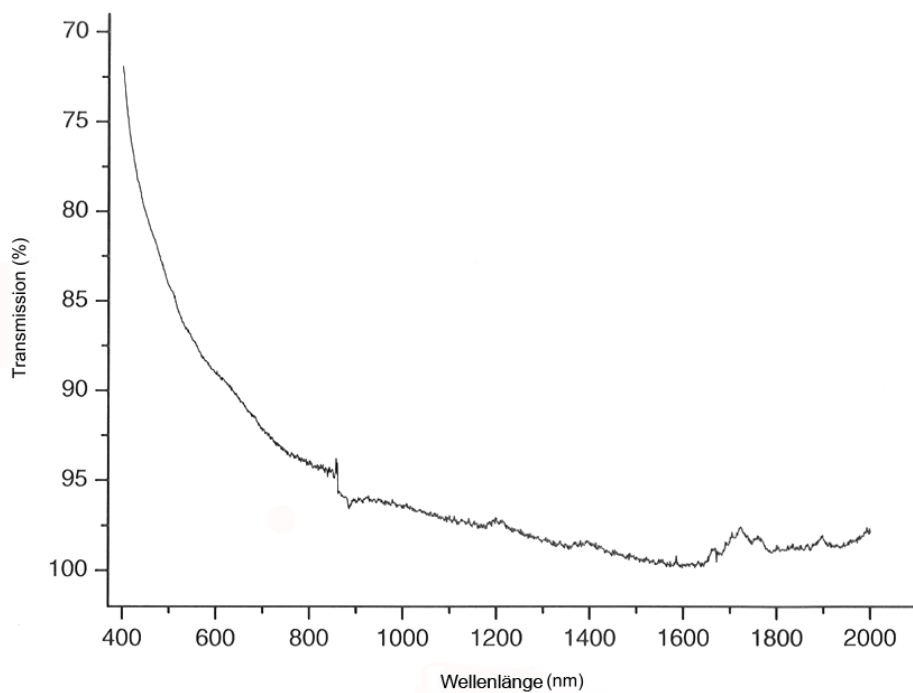


Abb. 47: UV-Vis-Spektrum von reinem Yb@C₇₆.

Abbildung 47 zeigt das UV-Vis-Spektrum von Yb@C_{76} . Es sind schwache Absorptionen bei 1200 nm, 1400 nm, 1680 nm, 1710 nm, 1760 nm und 1900 nm zu erkennen. Als Lösemittel für Yb@C_{76} wurde CS_2 verwendet.

2.1.2.4.3 Zusammenfassung

Das neue endohedrale Ytterbium-Fulleren Yb@C_{72} konnte dargestellt und massenspektrometrisch charakterisiert werden. Darüber hinaus gelangen die Trennung und der Nachweis von zwei Isomeren. Von Yb@C_{72} -I wurde ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen und mit anderen M@C_{72} -Fullerenen verglichen. Die für diesen Käfigtyp charakteristische Absorption bei ca. 1373 nm wurde auch bei Yb@C_{72} -I gemessen. Ein weiteres endohedrales Ytterbium-Fulleren, das Yb@C_{76} , wurde massenspektrometrisch und durch UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert.

2.2 Strukturuntersuchungen an leeren Fullerenen

2.2.1 Kenntnisstand über Kristall- und Molekülstrukturen von leeren Fullerenen

Die Fullerene C_{60} und C_{70} treten bei der Fullerendarstellung als Hauptbestandteile in den Rohrußen auf und wurden bereits intensiv erforscht. Bei den höheren Fullerenen mangelt es aufgrund der fehlenden Ausbeuten an einer umfassenden Charakterisierung. Hinzu kommt, dass mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome in den Fullerenen auch die Zahl der möglichen Isomere zunimmt, was zu einer Erschwerung der Trennung der einzelnen Fullerene führt. Für C_{76} , das am häufigsten auftretende höhere Fulleren, sind zwei Isomere (Abb. 48) bekannt. C_{78} hat 5 Isomere (Abb. 49), allerdings sind bisher nur 3 Isomere nachgewiesen worden. Der genaue strukturelle Aufbau der C_{78} -Isomere ist bis heute unbekannt. Die nächst höheren Fullerene C_{80} , mit 7 Isomeren, C_{82} mit 9 Isomeren und C_{84} mit 24 Isomeren sind bisher ebenfalls nicht durch strukturelle Untersuchungen mittels Röntgenstrahlung belegt worden.

Das einzige bisher genauer beschriebene leere höhere Fulleren stellt $C_{76}^{[22]}$ dar. Für das nächst höhere Fulleren stehen bis dato keine strukturellen Informationen zur Verfügung.

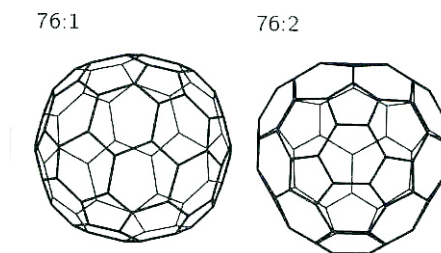


Abb. 48: Alle laut IPR-Regel stabilen C_{76} -Fullerene.

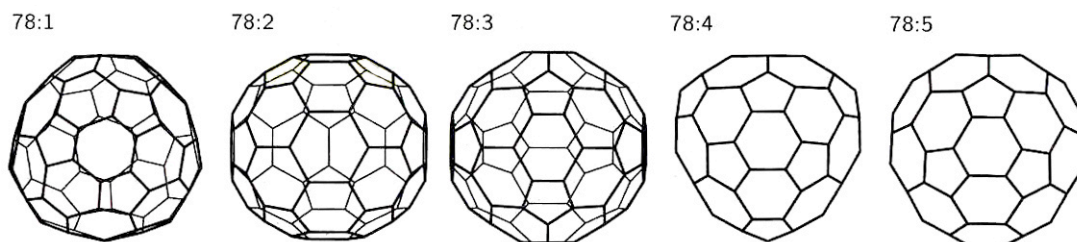


Abb. 49: Alle laut IPR-Regel stabilen C_{78} -Fullerene.

Für C_{84} wurden mittels NMR-Untersuchungen mehrere Isomere bestimmt. Laut Literatur^[23–25] existieren von C_{84} mehrere strukturelle Isomere, deren Untersuchung sowie strukturelle Aufklärung allerdings erschwert ist. C_{84} verfügt über 24 mögliche Isomere (Abb. 50), die der isolierten Pentagon-Regel folgen, wovon 14 mittels HPLC getrennt werden konnten. ^{13}C -NMR-Untersuchungen belegen, dass zwei Isomere die D_{2d} - und D_2 -Punktgruppen-Symmetrie haben^[26–29]. Das D_{2d} -Isomer besitzt charakteristische NMR-Muster und kann eindeutig als Isomer 23 bestimmt werden. Das D_2 -Isomer wurde als Isomer 22 aufgrund von 2D-NMR-Messungen einer ^{13}C -angereicherten Probe bestimmt^[30]. Zwei in geringeren Mengen auftretende Isomere von hoher Symmetrie, D_{3d} und D_{6h} , wurden durch das Lichtbogenverfahren mit Hilfe von Gadolinium als Katalysator hergestellt und als Isomere 24 und 19 mittels NMR-Untersuchungen nachgewiesen^[31]. Analog hierzu wurde ein C_2 -Isomer gewonnen, indem man als Katalysator Dysprosium statt Gadolinium verwendet hat^[32].

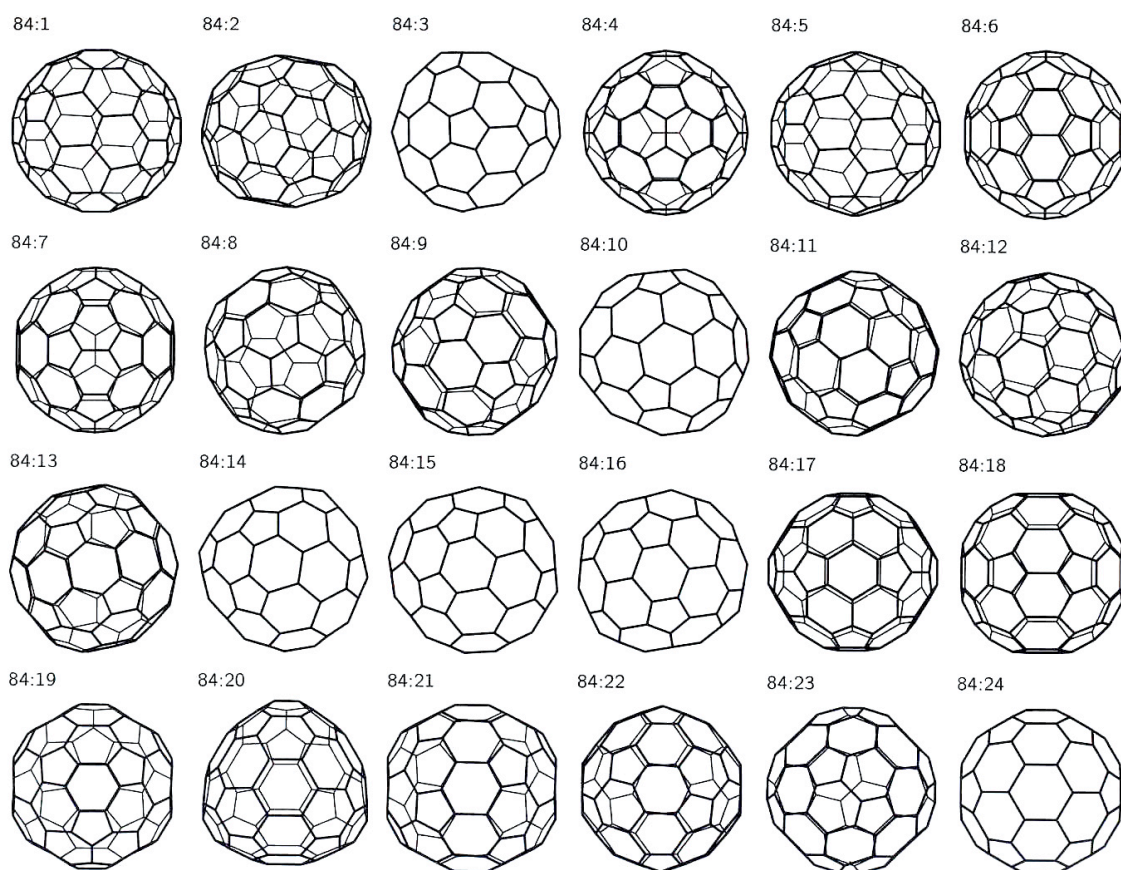


Abb. 50: Alle laut IPR-Regel stabilen C_{84} -Isomere.

Fünf weitere Isomere konnten in sehr geringen Ausbeuten mit einer mehrstufigen Recycling-HPLC isoliert werden, von denen nur das D_{2d} -Isomer eindeutig als Isomer 4 identifiziert werden konnte. Es wird angenommen, dass die anderen Isomere zu den Punktgruppen C_2 , D_2 , und zwei C_s gehören. Aus energetischen Gründen werden die Isomere D_2 und C_2 vorläufig den Isomeren 5 und 11 zugewiesen^[33]. Aufgrund der NMR-Analysen von zwei C_s -Isomeren kann man auf die Isomere 14 und 16 schließen. Eine genaue Zuordnung konnte aufgrund der Eindimensionalität der ^{13}C -NMR-Daten nicht durchgeführt werden, so dass die beiden entdeckten C_s -Isomere vorläufig als $C_s(a)$ und $C_s(b)$ bezeichnet wurden^[31]. Die anschließende Bestätigung der Strukturen erfolgte durch quantenchemische Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[34]. Die errechneten Energieniveaus stimmen gut mit den experimentell bestimmten Redox-Potentialen überein, so dass das $C_{84}(C_s)(b)$ dem Isomer 16 und $C_{84}(C_s)(a)$ dem Isomer 14 zugewiesen werden kann. Allerdings führt eine detaillierte Analyse von experimentellen und theoretisch vorhergesagten ^{13}C -NMR-Spektren zur gegenteiligen Zuordnung der C_s -Isomere ($C_s(a)$ -Isomer 16, $C_s(b)$ -Isomer 14)^[35]. Die theoretischen Berechnungen der relativen Stabilitäten bestätigten zusätzlich diese Annahme. Das Isomer 16 ist stabiler als Isomer 14 und somit das häufigere Isomer^[36-38]. Beide indirekten Ansätze zeigen aber widersprüchliche Ergebnisse auf, so dass die Strukturen der $C_s(a)$ - und $C_s(b)$ -Isomere noch unerforscht geblieben sind.

Eine direkte Methode der Strukturbestimmung, wie die Einkristalldiffraktometrie, ist die einzige Möglichkeit, eine solche Fragestellung zu lösen. Jedoch bilden die meisten Fullerene aufgrund ihrer Kugelform und ihrer hohen Mobilität im Kristallgitter Kristallstrukturen mit Fehlordnung aus, welche keine genaue Bindungslängenbestimmung zulassen.

2.2.2 Darstellung und Isolierung von höheren leeren Fullerenen

Die höheren Fullerene werden mit dem Hochfrequenzofenverfahren durch Verdampfen von Graphit bei ca. 2500°C unter Helium (300 hPa, 230 l/h) hergestellt. Mit dem Rohruß wird eine Soxhletextraktion in Toluol durchgeführt. Die Trennung der einzelnen Spezies erfolgt durch eine mehrstufige HPLC. Die Fullerene C_{76} und C_{78} werden

in einem ersten Schritt mit einer Buckyprep-Säule 10 x 250 mm getrennt. Diese Fraktion enthält C_{76} , $C_{78}(1)$, $C_{78}(2)$ und $C_{78}(3)$. Beim nächsten Schritt der zyklischen HPLC werden mit einer Buckyprep-Säule 10 x 250 mm C_{76} und eine Mischung aus $C_{78}(1)$ und $C_{78}(2)$ getrennt. Toluol wird im ersten Trennschritt als mobile Phase benutzt. Im zweiten Trennschritt wird eine Mischung aus Toluol:Hexan von 10:1 und Flussraten von 20 ml/min und 5 ml/min eingesetzt. Die Trennung des $C_{78}(2)$ wird mit einer Supelcosil LC-18-DB mit 4,6 x 250 mm und einer Mischung aus Toluol:Methanol (1:1) als mobile Phase durchgeführt. Die Abtrennung des C_{84} -Fullerens wird ebenfalls über eine mehrstufige HPLC-Trennung erreicht. Im ersten Schritt wird eine Buckyprep-Säule verwendet. Die Feintrennung der C_{84} -reichen Fraktion erfolgt dann zyklisch mit einer 5PYE-Säule. Als mobile Phase verwendet man Toluol.

2.2.3 Kristallisationsbedingungen von höheren leeren Fullerenen

Die Darstellung von Kristallen erfolgt bei allen Präparationsmethoden nach dem Prinzip der Temperaturdifferenzmethode (Abb. 51), welche für die Kristallisation von Fullerenen neu ist.

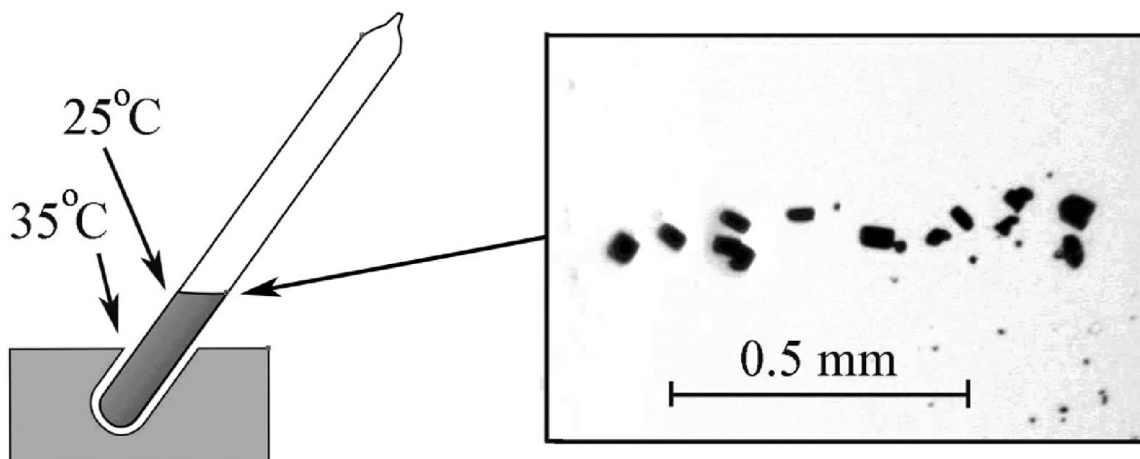


Abb. 51: Temperaturdifferenzmethode und Kristalle an der Phasengrenze.

Man löst 0,1–0,5 mg des Fullerenes in Benzol (0,1 ml) und füllt diese Lösung in ein einseitig geschlossenes Glasrohr ein. Dazu gibt man 2 ml einer gesättigten Lösung des Co-Kristallisationsagens. Als Co-Kristallisationsagens wurden Kupfer- und Silber-Porphyrine aus Tetraphenylporphyrin durch Umsetzung mit dem entsprechenden

Metall synthetisiert^[39]. Die Lösung im Glasrohr wird anschließend eingefroren (flüssiger Stickstoff) und evakuiert. Das offene Ende des Glasstabes zur Pumpe hin wird im Anschluss abgeschmolzen. Stellt man das Glasgefäß nun im Winkel von ca. 45° in einen beheizten Kupferblock, so kann sich aufgrund der Temperaturdifferenz und der Lösemittelkonvektion an der Phasengrenze eine Übersättigung ausbilden, welche an dieser Stelle zu einem Kristallwachstum führt. Bei einem Temperaturunterschied von etwa 10°C bilden sich schwarze, pseudotetragonale Kristalle des Fulleren-Metallporphyrins aus, die nach 7–10 Tagen ausreichend groß sind, um mittels Einkristalldiffraktometrie gemessen zu werden. Dazu wird die Ampulle vor dem Öffnen erneut eingefroren und die Kristalle anschließend von der Glaswand entfernt. Aufgrund der geringen Fullergehalte sind die Kristalle sehr klein (ca. 0,05–0,1 mm Kantenlänge). Sie zeigen allerdings unter dem Mikroskop ein perfektes, ungestörtes Wachstum und liegen nicht verzwilligt vor.

Variationsmöglichkeiten bestehen über die Wahl der Temperatur, des Temperaturunterschiedes und die Wahl des Lösemittels. Es hat sich herausgestellt, dass sich Benzol als Lösemittel zum Aufbau qualitativ guter Kristalle sehr eignet. Versuche mit anderen Lösemitteln wie Toluol oder Chloroform in Anwesenheit von Reagenzien wie Pyridin, Bipyridin oder Ferrocen waren ebenfalls erfolgreich. Mit diesem Verfahren ist es gelungen, kleinste Mengen von Fullerenen zur Kristallisation zu bringen. Die Temperaturdifferenzmethode (TDT) wird mehrfach für Kristallisationsprobleme im Detail beschrieben^[40–42], für die Kristallisation von Fullerenen wurde sie hier allerdings erstmalig verwendet. Diese Kristallisationsmethode hat nicht nur den Vorteil, dass nur sehr geringe Mengen an Fullerenen notwendig sind, sondern beinhaltet zusätzlich ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit.

2.2.4 Einkristallstrukturen von höheren leeren Fullerenen

Auf der Grundlage von Leonhard Eulers Axiom über die Topologie von konvexen Polyedern, ergänzt um Einschränkungen aufgrund der Bindungseigenschaften des Kohlenstoffs, ergibt sich die so genannte IPR-Regel. Diese Regel beschreibt alle molekularen Strukturen der stabilen Fullerene bis C₁₀₀^[43]. Obwohl die Kombination dieser rein geometrischen Anschauungen durch NMR-Studien in der Regel bestätigt

wird, fehlen wichtige Informationen über die (De)Lokalisierung der Elektronendichte und Bindungsalternanzen. Bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften blieben daher ungeklärt. Eine Lösung des Problems stellt eine Strukturbestimmung mittels Einkristalldiffraktometrie dar. Dazu muss das Fulleren allerdings vor der Kristallisation isoliert werden und isomerenrein getrennt sein. Fullerene bilden im Allgemeinen aufgrund der Kugelform praktisch aller Fullerene und ihrer rotierenden Mobilität im Festkörper fehlgeordnete Kristalle aus. Eine genaue Bestimmung der Bindungsabstände zwischen den Kohlenstoffatomen ist deshalb in der Regel nicht möglich. Ausnahmen bilden bisher bei den leeren Fullerenen geordnete Kristallstrukturen von C_{60} und C_{70} ^[44].

2.2.4.1 Kristallstruktur von C_{76} · Silber-Tetraphenylporphyrin · Benzol

2.2.4.1.1 Röntgenographische Untersuchungen

Die Kristalle von $C_{76}(D_2)$ · AgTPP · C_6H_6 wurden unter den oben beschriebenen Bedingungen synthetisiert. Die erhaltenen schwarzen, pseudotetragonalen Co-Kristalle kristallisieren in der Raumgruppe C_2 . Die Daten wurden mit dem Einkristalldiffraktometer Bruker APEX II CCD mit Mo- K_α ($\lambda = 71,073$ pm) mit einem Graphitmonochromator gemessen. Die Strukturlösung erfolgte über direkte Methoden mit dem Programmpaket SHELXTL ^[16]. Die abschließende Verfeinerung wurde mit der rigid-body Analyse mit dem Programmpaket Jana2000 durchgeführt unter Anwendung des TLS-Ansatzes (translation/libration/screw) ^[45, 46]. Die verfeinerten Daten sind Tab. 4 zu entnehmen.

Tab. 4: Kristallographische Daten von $C_{76}(D_2)$ · AgTPP · C_6H_6 .

Chemische Formel	$C_{76} \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot C_6H_6$
Kristallsystem	monoklin
Wellenlänge / pm	71,073
Raumgruppe	C_2 (Nr. 5)
a / pm	2533,68(15)

b / pm	2317,59(14)
c / pm	1210,05(7)
α / °	90
β / °	90,94(1)
γ / °	90
Zell-Volumen / nm³	6586
Z	4
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ² (Jana2000)
Temperatur / K	100
max 2θ / °	52,36
Absorptionskorrektur	multi-scan
Unabhängige Reflexe	13931
Beobachtete Reflexe	9152
R₁ (observed data)	0,0974
wR₂ (all data)	0,0816
Methode	TLS

2.2.4.1.2 Kristallstrukturbeschreibung und Diskussion

Im Co-Kristall $C_{76}(D_2) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ (Abb. 52) bilden die Porphyrin- und Fullerenmoleküle ein Netzwerk aus, in dem jedes Porphyrinmolekül von zwei Fullerenen und jedes Fullerenmolekül von zwei Silber-Tetraphenylporphyrinen umgeben ist.

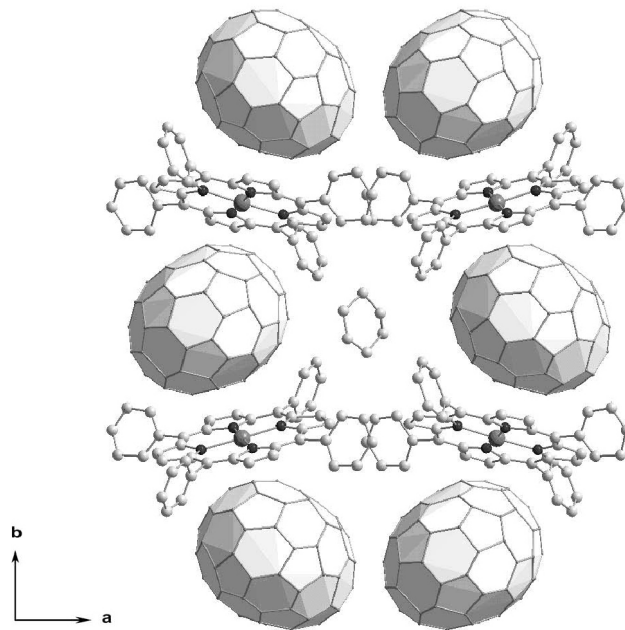


Abb. 52: Kristallstruktur von $C_{76}(D_2) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ entlang der c-Achse.

Die Fullerenkäfige bilden einen Sandwich-Komplex mit Metallporphyrin, wobei zwei Fragmente einen kürzeren Metall-Fulleren-Abstand aufweisen.

Die kürzesten Abstände zwischen dem Silberatom des Metallporphyrinmolekuls und einem Kohlenstoffatom des C_{76} -Fulleren betragen 261 pm und 287 pm. Die Fullerene zueinander haben einen Abstand von 1064 pm und 1210 pm von den Schwerpunkten aus (Abb. 53).

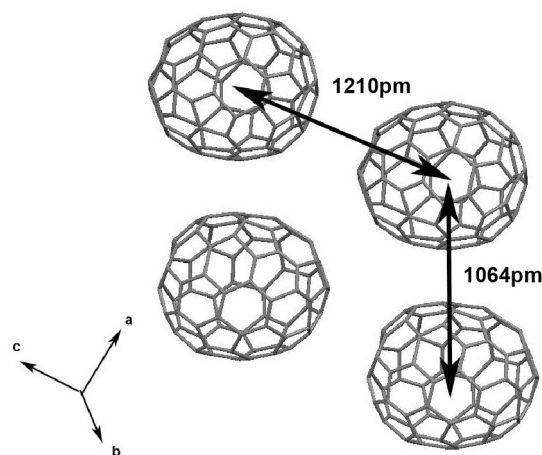


Abb. 53: Abstände in der Doppelsaulenanordnung von C_{76} -Molekülen in $C_{76}(D_2) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$.

Eine solche Konstitution deutet auf eine starke Interaktion zwischen dem π -System des Fullerenes und des Porphyrinkomplexes hin. Die Benzolmoleküle befinden sich in den Hohlräumen zwischen zwei Porphyrinkomplexen und zwei Fullerenmolekülen. Die Fullerene sind in der Kristallpackung doppelsäulig angeordnet, welches ein für Fullerenstrukturen seltenes Baumotiv ist (Abb. 54) ^[47, 48].

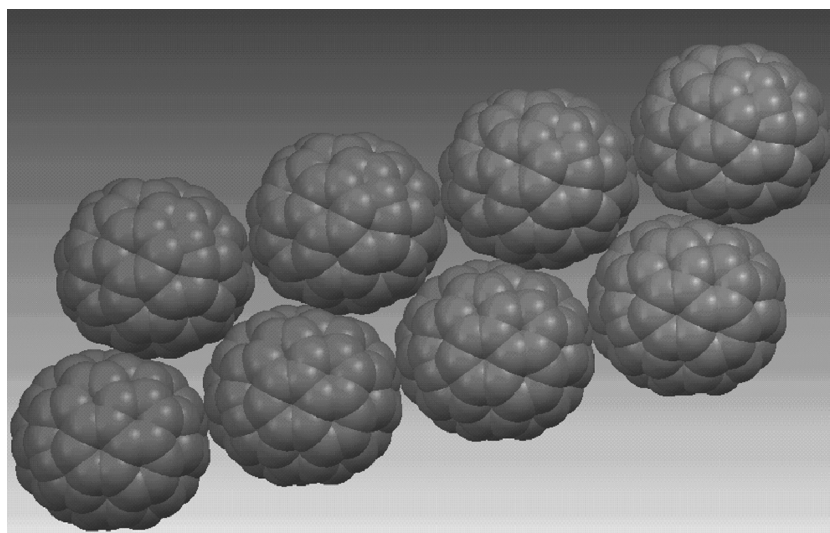


Abb. 54: Doppelsäulige Anordnung von C_{76} -Molekülen in $C_{76}(D_2) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$.

Dieser Aufbau führt zu einer hohen Zahl an kurzen intermolekularen C–C-Abständen zwischen den Fullerenmolekülen, die wiederum die Rotation der Fullerenmoleküle minimieren.

Die Qualität der Struktur ist ausreichend, um die Fullerenmoleküle und ihre Verbindungsmuster zuverlässig zu identifizieren und die Isomere sicher bestimmen zu können. In der ORTEP-Darstellung des C_{76} -Käfigs in $C_{76}(D_2) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ (Abb. 55) zeichnen sich die Kohlenstoffatome durch geringe thermische Ellipsoide aus. Dies deutet auf eine hohe Effizienz der Fullerenfixierung im Kristallgitter hin.

Bei der Molekülstruktur von $C_{76}(D_2) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ liegt eine Überlagerung von zwei Stereoisomeren vor. Die Bindungsabstände der Kohlenstoffatome sind im Bereich der quantenchemisch berechneten Abstände. Die Rotation des C_{76} -Fullerenmoleküls konnte minimiert werden. Im Fall der bereits publizierten Struktur von $C_{76}(S_8)_6$ ^[22] mit zwei Positionen von jeweils zwei Stereoisomeren des Fullerenes konnte durch Verwendung von Silber-Tetraphenylporphyrin als Co-Kristallisationsagens die Rotation auf eine Position mit zwei Stereoisomeren minimiert werden.

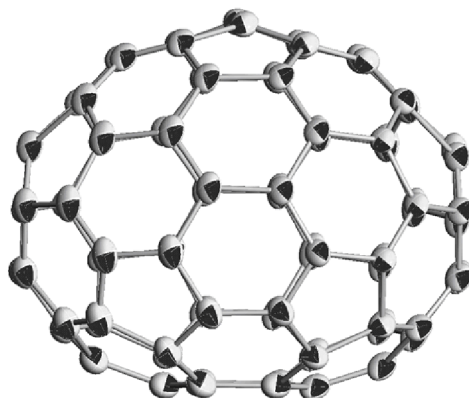


Abb. 55: ORTEP-Darstellung des C_{76} -Käfigs in $C_{76}(D_2) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$.

Es existieren vier verschiedene Bindungstypen im $C_{76}(D_2) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ -Molekül. Bindungen, die einem Fünfeck und einem Sechseck gemeinsam angehören werden als Bindung „A“ bezeichnet. Jene, die die Ecken zweier Fünfecke verbinden und an zwei Sechsecken beteiligt sind, werden als Bindung „B“ bezeichnet. Bindung „C“ bezeichnet die Bindungen, die die Ecken der Fünfringe mit den pyrenähnlichen Bereichen verbinden. Als Bindung „D“ werden Bindungen bezeichnet, die wie Typ C mit pyrenähnlichen Bereichen in Verbindung stehen, die zu den drei Sechsringen gehören und keine Verbindung zu den Fünfringen haben (Abb. 56). Die gemessenen und die berechneten Bindungslängen in $C_{76}(D_2) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ -Molekül sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

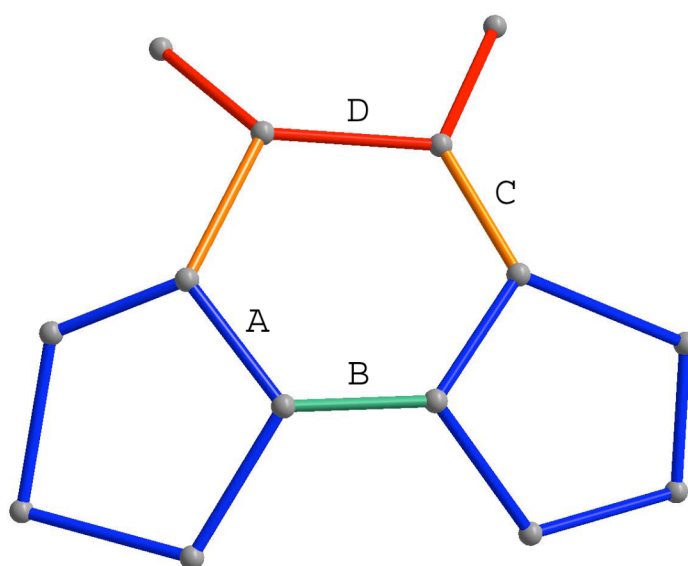


Abb. 56: Verschiedene Bindungstypen im $C_{76}(D_2) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ -Molekül.

Tab. 5: Gemessene und berechnete C–C-Bindungslängen [pm] im $C_{76}(D_2) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ -Molekül.

Bindungstyp	Durchschnittliche Bindungslänge	Berechnete Bindungslänge ^[52]
A	146,8	145,3
B	142,9	137,0
C	139,2	140,4
D	151,7	148,2

Die Überlagerung zweier Stereoisomere und dadurch die teilweise Überlagerung zweier Atompositionen führen zu einer ungenauen Bestimmung der Atomposition. Aus diesem Grund gibt es geringe Verschiebungen bei den kürzesten (B) und längsten (D) theoretischen Bindungen. Die beobachteten B-Bindungen sind etwas länger als die theoretisch berechneten. Die längsten Bindungen im Molekül sind ebenfalls etwas länger als theoretisch berechnet.

2.2.4.2 Kristallstruktur von $C_{78} \cdot Kupfer\text{-Tetraphenylporphyrin} \cdot Benzol$

2.2.4.2.1 Röntgenographische Untersuchungen

Die Kristalle von $C_{78}(2)(C_{2v}) \cdot CuTPP \cdot C_6H_6$ wurden unter den oben beschriebenen Bedingungen hergestellt. Die Kristalle sind vom Habitus ähnlich der $C_{76}(D_2) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ – schwarz und pseudotetragonal – kristallisieren allerdings in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Daten wurden mit dem Einkristalldiffraktometer Bruker APEX II CCD mit Mo- K_{α} ($\lambda = 71,073$ pm) mit einem Graphitmonochromator gemessen. Die Strukturlösung erfolgte über direkte Methoden mit dem Programmpaket SHELXTL ^[16]. Die abschließende Verfeinerung wurde mit der rigid-body Analyse mit dem Programmpaket Jana2000 durchgeführt unter Anwendung des TLS-Ansatzes (translation libration square correlation) ^[45, 46]. Die verfeinerten Daten sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Tab. 6: Kristallographische Daten von $C_{78}(2)(C_{2v}) \cdot CuTPP \cdot C_6H_6$.

Chemische Formel	$C_{78} \cdot C_{44}H_{28}N_4Cu \cdot C_6H_6$
Kristallsystem	triklin
Wellenlänge / pm	71,073
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a / pm	1201,44(8)
b / pm	1419,98(9)
c / pm	2168,74(13)
α / °	80,20(1)
β / °	78,46(1)
γ / °	77,10(1)
Zell-Volumen / nm³	3503
Z	2
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2 (Jana2000)
Temperatur / K	100
max 2θ / °	53,74
Absorptionskorrektur	multi-scan
Unabhängige Reflexe	14914
Beobachtete Reflexe	10076
R_1	0,1409
wR_2	0,1414
Methode	TLS

2.2.4.2.2 Kristallstrukturbeschreibung und Diskussion

Im Co-Kristall $C_{78}(2)(C_{2v}) \cdot CuTPP \cdot C_6H_6$ (Abb. 57) sind die Porphyrinmoleküle jeweils von zwei Fullerenmolekülen umgeben. Die Fullerenmoleküle ihrerseits sind wieder von zwei Porphyrinmolekülen umgeben. Das Benzol sitzt in den Zwischenräumen zwischen den Porphyrinmolekülen.

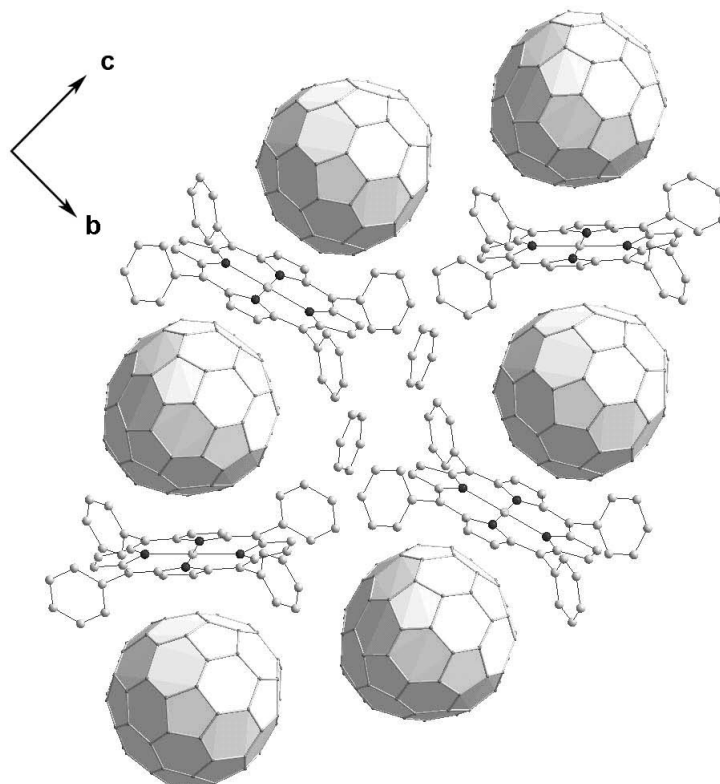


Abb. 57: Kristallstruktur von $C_{78}(2)(C_{2v}) \cdot CuTPP \cdot C_6H_6$ entlang der a-Achse.

Die Fullerenkäfige bilden einen Sandwich-Komplex mit dem Kupfer-Tetraphenylporphyrin, wobei zwei Fragmente einen kürzeren Kupfer-Fulleren-Abstand aufweisen.

Die kürzesten Abstände zwischen dem Kupferatom des Metallporphyrinmoleküls und einem Kohlenstoffatom des Fullerenmoleküls betragen 283 pm und 298 pm. Der Abstand zwischen den Fullerenen, von den Schwerpunkten aus gesehen, beträgt 1056 pm und 1201 pm (Abb. 58).

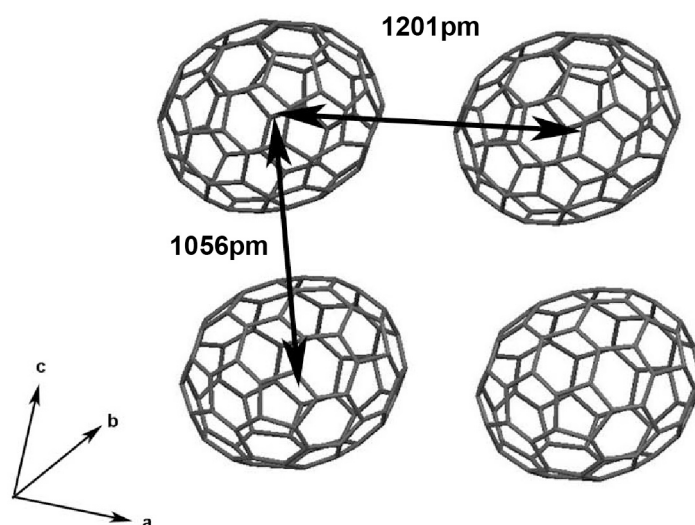


Abb. 58: Abstände in der Doppelsäulenordnung von C_{78} -Molekülen in $C_{78}(2)(C_{2v}) \cdot CuTPP \cdot C_6H_6$

Eine solche Konstitution deutet wie auch bei $C_{76}(D_2) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ auf eine starke Interaktion zwischen dem π -System des Fullerenes und des Porphyrinkomplexes hin. Die Benzolmoleküle befinden sich in den Hohlräumen zwischen zwei Porphyrinkomplexen und zwei Fullerenmolekülen.

Die Fullerene sind in der Kristallpackung doppelsäulig angeordnet, welches ein für Fullerenstrukturen seltenes Baumotiv ist (Abb. 59) ^[47, 48].

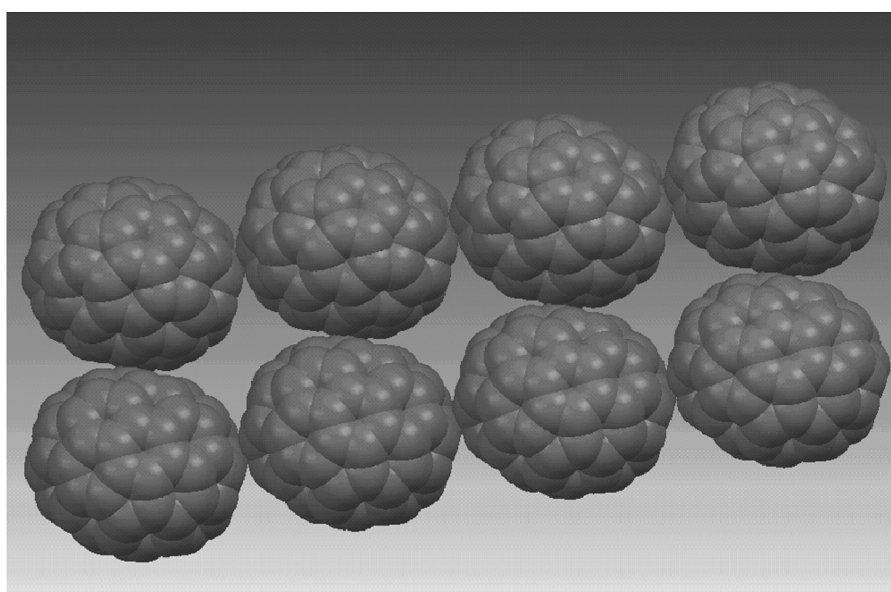


Abb. 59: Doppelsäulige Anordnung von C_{78} -Molekülen in $C_{78}(2)(C_{2v}) \cdot CuTPP \cdot C_6H_6$.

Diese Anordnung führt zu einer hohen Zahl an kurzen intermolekularen C–C-Abständen zwischen den Fullerenmolekülen. Dies führt zu einer Minimierung der Beweglichkeit des Fullerenmoleküls.

Die Qualität der erhaltenen Daten aus der röntgenographischen Einkristallmessung ist ausreichend, um die Fullerenmoleküle und das Bindungsmuster sicher zu bestimmen und eine Identifizierung des Isomers vorzunehmen. In der ORTEP-Projektion des C_{78} -Käfigs in $C_{78}(2)(C_{2v}) \cdot CuTPP \cdot C_6H_6$ (Abb. 60) erkennt man die geringen thermischen Ellipsoide, die auf eine hohe Effizienz der Fullerenfixierung im Kristallgitter hindeuten.

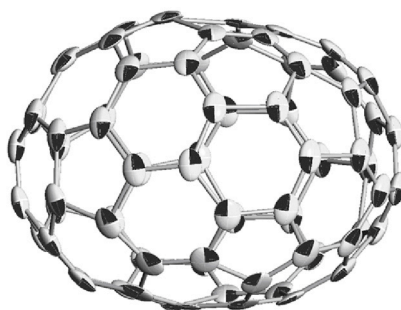


Abb. 60: ORTEP-Darstellung des C_{78} -Käfigs in $C_{78}(2)(C_{2v}) \cdot CuTPP \cdot C_6H_6$.

Wie man aus Abbildung 60 entnehmen kann, liegen für die C_{78} -Moleküle in $C_{78}(2)(C_{2v}) \cdot CuTPP \cdot C_6H_6$ zwei Positionen vor. Dass es nur zwei Positionen sind, entnimmt man aus den Elektronendichtebildern (Abb. 61 – Abb. 63). Dreht man das C_{78} -Molekül um die im Molekül längste vorhandene Achse, so erhält man drei verschiedene mögliche Positionen. Man achtet hierbei auf die C–C-Bindung zwischen zwei Fünfringen im Fullerenmolekül. Überlagert man nun zwei Fullerenmoleküle und rotiert um die längste Molekülachse, so erhält man an drei Stellen des Moleküls eine Überlagerung von Fünf- und Sechsringen. Dies hat zur Folge, dass sich an diesen Stellen eine Kreuzung von Kohlenstoffbindungen als Muster bildet. Gibt es nun zwei überkreuzte Bindungen wie in den Elektronendichtebildern des Moleküls $C_{78}(2)(C_{2v}) \cdot CuTPP \cdot C_6H_6$, so liegen zwei Positionen vor. Dies geschieht bei der Rotation um 120° .

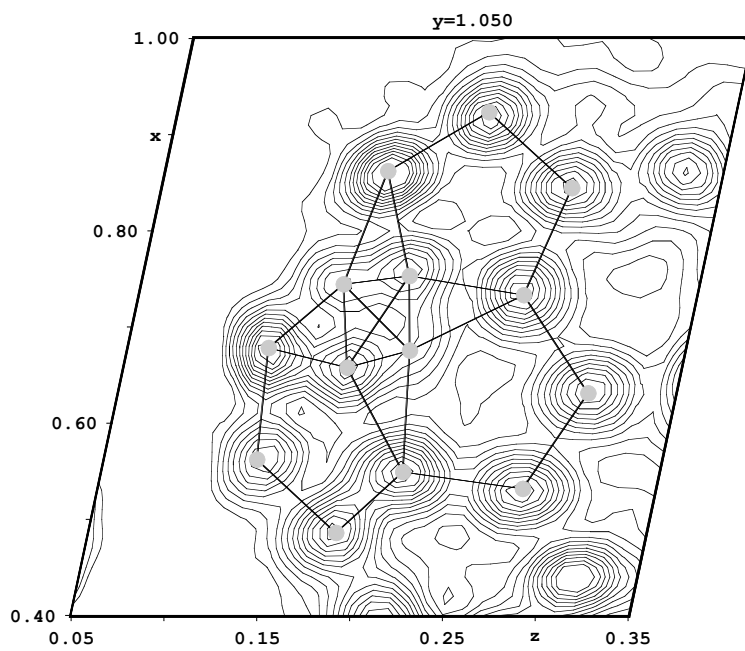


Abb. 61: Bindungsmuster der ersten C–C-Bindung durch Überlagerung zweier Fullerenmoleküle.

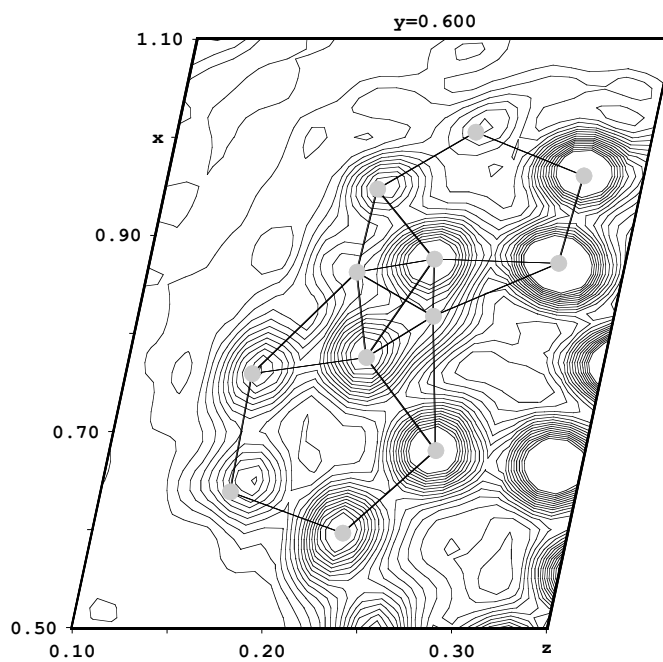


Abb. 62: Bindungsmuster der zweiten C–C-Bindung durch Überlagerung zweier Fullerenmoleküle.

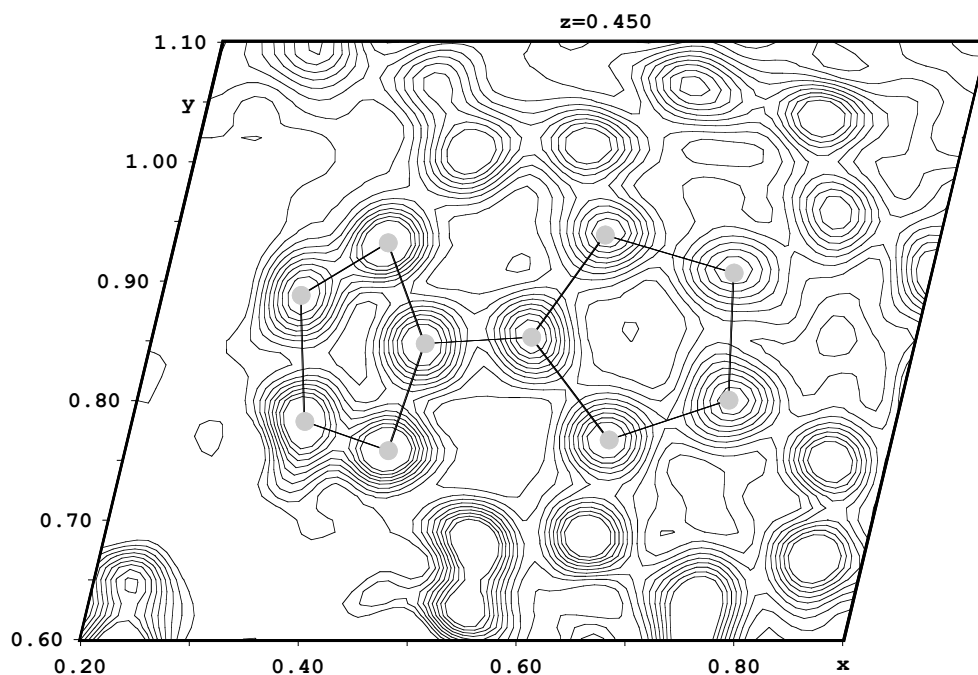


Abb. 63: Bindungsmuster der dritten C–C-Bindung durch Überlagerung zweier Fullerenmoleküle – keine kreuzförmige Überlagerung.

Bei der Verfeinerung der Struktur wurde keine Festsetzung der Bindungslängen vorgenommen, sondern eine individuelle Verfeinerung aller C–C-Bindungen durchgeführt. Trotz der Überlagerung von Kohlenstoff-Atompositionen wurde eine ausreichende Auflösung erreicht. Ebenso lassen sich die Bindungslängen zwischen einzelnen Kohlenstoffatomen analysieren. Die durchschnittlichen Bindungslängen aus den Einkristallstrukturdaten stehen in einem guten Verhältnis zu den theoretisch vorhergesagten Bindungslängen aus DFT-Berechnungen. Die Bindungslängen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tab. 7: Berechnete und gemessene C–C-Bindungslängen von $C_{78}(2)(C_{2v}) \cdot CuTPP \cdot C_6H_6$. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit Hilfe der Methode der DFT B3LYP/6-31G mit Gauß-03 durchgeführt ^[49]. Die Nummerierung der Bindungen wurde nach Referenz durchgeführt ^[50].

Bindung	Experimentell durchschnittliche Bindungslänge, Einkristalldaten, pm	berechnete Bindungslänge, DFT, B3LYP/6-31G, pm	Abweichung pm
1–1	133,7	137,6	–3,9
1–2	149,4	145,3	4,1
2–3	139,8	142,6	–2,8
2–4	141,8	142,7	–0,9
3–3	156,6	147,6	9,0
3–5	133,2	141,9	–8,7
4–4	143,0	146,2	–3,2
4–6	141,4	141,7	–0,3
5–7	142,3	144,1	–1,8
5–8	153,7	146,2	7,5
6–7	142,2	143,2	–1,0
6–19	146,0	147,2	–1,2
7–14	142,8	145,3	–2,5
8–8	132,2	139,0	–6,8
8–9	141,2	145,1	–3,9
9–10	140,3	139,0	1,3
9–14	143,9	145,3	–1,4
10–10	146,3	144,5	1,8
10–11	146,4	146,1	0,3
11–12	133,2	138,1	–4,9
11–15	146,6	145,1	1,5
12–13	149,1	146,3	2,8
12–17	144,0	144,0	0,0
13–14	135,3	138,3	–3,0

13–18	143,4	144,9	–1,5
15–16	144,6	143,0	1,6
16–21	146,3	146,8	–0,5
17–20	143,0	144,6	–1,6
17–21	142,1	144,2	–2,1
18–19	137,6	142,0	–4,4
18–20	143,6	144,2	–0,6
19–19	148,0	147,5	0,5
20–20	135,5	136,6	–1,1
21–21	145,0	147,3	–2,3

2.2.4.3 Kristallstruktur von C_{84} · Silber-Tetraphenylporphyrin · Benzol

Neben den höheren Fullerenkägigen wie C_{76} und C_{78} ist es gelungen, einen Co-Kristall von $C_{84}(14)(C_s)$ · Silber-Tetraphenylporphyrin · Benzol darzustellen und strukturell zu untersuchen. Diese Struktur stellt die erste C_{84} -Kristallstruktur und die erste geordnete Fullerenstruktur mit höheren leeren Fullerenen dar ^[51].

2.2.4.3.1 Röntgenographische Untersuchungen

Die Kristalle von $C_{84}(14)(C_s)$ · AgTPP · C_6H_6 wurden unter den oben beschriebenen Bedingungen hergestellt. Die erhaltenen schwarzen, pseudotetragonalen Co-Kristalle kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die so erhaltenen Kristalle wurden mit einem Bruker Dreikreis-Diffraktometer SMART 6000 CCD mit Osmic Detektor, "blue" Spiegel CMF12-38Cu6 gemessen. Zur Verbesserung der Intensitäten im höheren 2-Theta-Winkelbereich wurde eine Kupferdrehanode (Cu- K_α -Strahlung, $\lambda = 154,178$ pm) verwendet.

Bei der anschließenden Kristallstrukturlösung wurden alle Atome mit Hilfe des Programm SHELXTL anisotrop verfeinert ^[16]. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit Hilfe der Methode der DFT B3LYP/6-31G mit Gaussian 03 durchgeführt ^[49].

Die verfeinerten Daten sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tab. 8: Kristallographische Daten von $C_{84}(14)(C_s) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$.

Chemische Formel	$C_{84} \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot C_6H_6$
Kristallsystem	triklin
Wellenlänge / Å	1,54178
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a / pm	1191,15(11)
b / pm	1448,79(14)
c / pm	2224,4(2)
α / °	81,668(6)
β / °	80,692(5)
γ / °	77,854(5)
Zell-Volumen / nm³	3679
Z	2
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2 (SHELXTL97)
Temperatur / K	100
max 2θ / °	85,0
Absorptionskorrektur	multi-scan
Unabhängige Reflexe	5176
Beobachtete Reflexe	27783
R_1	0,0242
wR_2	0,0622
Methode	TLS

2.2.4.3.2 Kristallstrukturbeschreibung und Diskussion

Die Co-Kristalle von $C_{84}(14)(C_s) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Aus der genauen Analyse der Kristallstruktur ergibt sich das Fullerene C_s (b) als Isomer 14. Die ORTEP-Darstellung des C_{84} -Käfigs in $C_{84}(14)(C_s) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ (Abb. 65) zeigt geringe thermische Ellipsoide für die Kohlenstoffatome, was erneut für eine hohe Effizienz der Fixierung des Fullerenens im Kristallgitter spricht.

Die Fullerenkäfige bilden einen Sandwich-Komplex (Abb. 64) mit zwei Silber-Tetraphenylporphyrinen mit kurzen Silber-Fulleren-Abständen von 296 pm und 307 pm. Dies deutet erneut auf ein hohes Maß an Wechselwirkung zwischen dem π -System der Fullerene und der Porphyrine hin.

Gleichzeitig ist jedes Porphyrinmolekül von zwei Fullerenkäfigen umgeben, was zu einer Kettenbildung von Fullerenen und Porphyrinen entlang [011] (Abb. 69) führt. Entlang [100] bilden die Fullerene Doppelketten, welche in Abbildung 69 zu sehen sind. Eine solche Molekül-Anordnung stellt ein seltenes Strukturmotiv dar ^[47, 48].

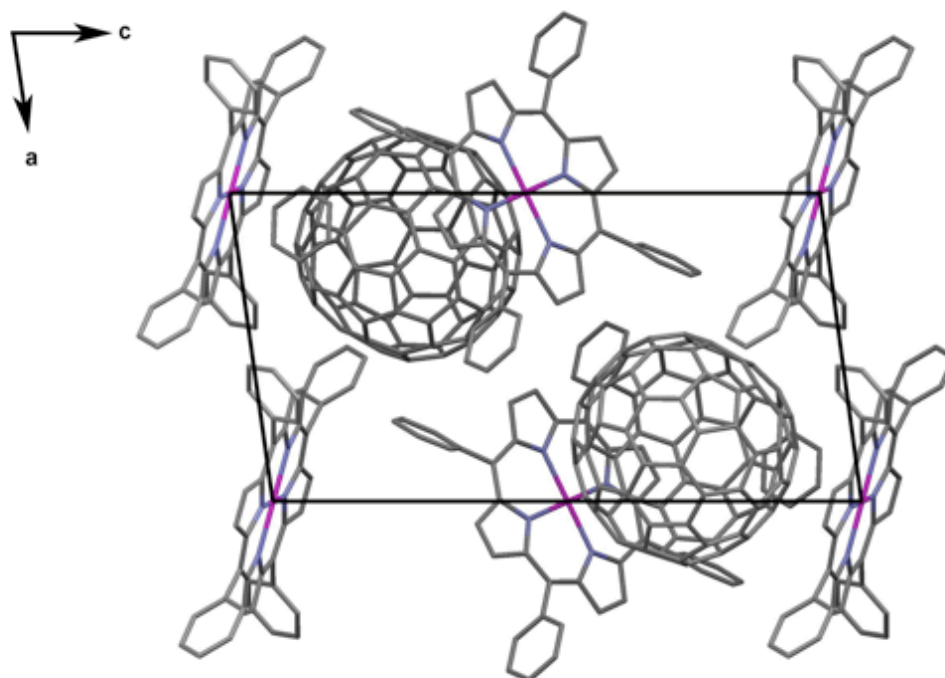


Abb. 64: Projektion von $C_{84}(14)(C_s) \cdot AgTPP \cdot Benzol$ auf die (010)-Ebene.

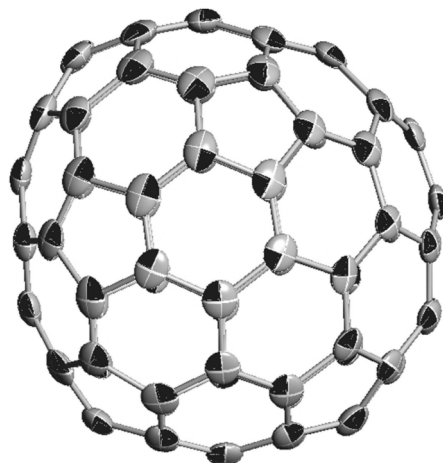


Abb. 65: ORTEP-Darstellung des C_{84} -Käfigs in $C_{84}(14)(C_s) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$.

In Tabelle 9 sind die Bindungslängen zusammengefasst und Abbildung 66 bildet das zugehörige Schema ab, nach dem die Bindungen nummeriert wurden. In Abbildung 67 sind die einzelnen Fragmente der Fullerenstruktur und die Bindungslängen farblich markiert.

Tab. 9: Gemessene und berechnete Bindungslängen [pm] in $C_{84}(14)(C_s) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$.

C–C Bindung	C–C Bindungslänge				Abweichung	
	Bindung 1	Bindung 2	Durchschnitt	DFT (B3LYP- 631G)	von der C_s Symmetrie	von den kalkulierten Werten
1–2	137,4	138,5	137,95	139,1	–1,1	–1,15
1–6	143,4	142,3	142,85	143,6	1,1	–0,75
1–9	144,0	146,2	145,10	145,5	–2,2	–0,4
2–3	142,0	141,0	141,50	142,9	1,0	–1,4
2–12	145,8	146,0	145,90	146,2	–0,2	–0,3
3–4	141,5	143,0	142,25	142,1	–1,5	0,15
3–14	146,4	145,1	145,75	146,1	1,3	–0,35
4–5	146,2	144,6	145,40	147,3	1,6	–1,9
4–17	146,3	144,3	145,30	146,8	2,0	–1,5
5–6	140,4	141,8	141,10	141,4	–1,4	–0,3
5–20	147,0	147,4	147,20	147,4	–0,4	–0,2

6-7	145,4	145,7	145,55	146,2	-0,3	-0,65
7-8	143,2	144,0	143,60	143,9	-0,8	-0,3
7-22	139,3	140,4	139,85	140,6	-1,1	-0,75
8-9	142,0	143,4	142,70	144,4	-1,4	-1,7
8-25	141,8	141,8	141,80	143,1	0,0	-1,3
9-10	137,9	137,9	137,90	138,3	0,0	-0,4
10-11	145,1	145,3	145,20	146,2	-0,2	-1,0
10-27	143,9	144,5	144,20	145,1	-0,6	-0,9
11-12	136,6	137,3	136,95	138,0	-0,7	-1,05
11-29	143,8	143,5	143,65	144,1	0,3	-0,45
12-13	142,4	142,2	142,30	144,2	0,2	-1,9
13-14	144,8	144,6	144,70	144,9	0,2	-0,2
13-31	142,2	141,9	142,05	142,7	0,3	-0,65
14-15	134,6	134,0	134,30	136,4	0,6	-2,1
15-16	145,0	145,8	145,40	145,0	-0,8	0,4
15-33	143,4	143,6	143,50	144,3	-0,2	-0,8
16-17	141,2	142,3	141,75	142,8	-1,1	-1,05
16-35	141,4	141,2	141,30	143,1	0,2	-1,8
17-18	140,4	141,4	140,90	141,1	-1,0	-0,2
18-19	145,1	144,8	144,95	146,1	0,3	-1,15
18-37	142,5	142,0	142,25	143,6	0,5	-1,35
19-20	140,6	140,0	140,30	141,3	0,6	-1,0
19-39	144,4	142,4	143,40	143,8	2,0	-0,4
20-21	145,9	146,4	146,15	147,4	-0,5	-1,25
21-22	146,3	145,7	146,00	146,8	0,6	-0,8
21-41	141,8	141,4	141,60	142,1	0,4	-0,5
22-23	141,9	141,7	141,80	142,9	0,2	-1,1
23-24	142,0	143,7	142,85	143,0	-1,7	-0,15
23-43	143,3	143,3	143,30	144,4	0,0	-1,1
24-24	145,9	--	145,90	145,9	--	0,0

24–25	140,0	140,0	140,00	141,5	0,0	–1,5
25–26	146,7	147,8	147,25	147,2	–1,1	0,05
26–26	147,2	--	147,20	147,7	--	–0,5
26–27	140,6	142,3	141,45	141,9	–1,7	–0,45
27–28	144,2	144,0	144,10	143,3	0,2	0,8
28–28	135,5	--	135,50	136,8	--	–1,3
28–29	144,3	144,8	144,55	144,9	–0,5	–0,35
29–30	141,4	141,2	141,30	142,5	0,2	–1,2
30–30	147,0	--	147,00	147,3	--	–0,3
30–31	144,9	146,6	145,75	146,7	–1,7	–0,95
31–32	147,1	145,9	146,50	147,1	1,2	–0,6
32–32	145,0	--	145,00	146,4	--	–1,4
32–33	140,3	143,3	141,80	142,5	–3,0	–0,7
33–34	144,3	142,0	143,15	144,1	2,3	–0,95
34–34	135,4	--	135,40	137,2	--	–1,8
34–35	144,4	145,9	145,15	145,9	–1,5	–0,75
35–36	141,8	140,7	141,25	142,2	1,1	–0,95
36–36	146,1	--	146,10	147,7	--	–1,6
36–37	142,0	142,3	142,15	142,7	–0,3	–0,55
37–38	143,8	144,1	143,95	145,0	–0,3	–1,05
38–38	137,1	--	137,10	138,6	--	–1,5
38–39	145,7	145,1	145,40	145,6	0,6	–0,2
39–40	137,3	137,9	137,60	138,7	–0,6	–1,1
40–40	145,5	--	145,50	146,5	--	–1,0
40–41	141,6	141,2	141,40	143,2	0,4	–1,8
41–42	144,4	146,4	145,40	146,2	–2,0	–0,8
42–43	135,2	--	136,20	136,7	--	–1,5

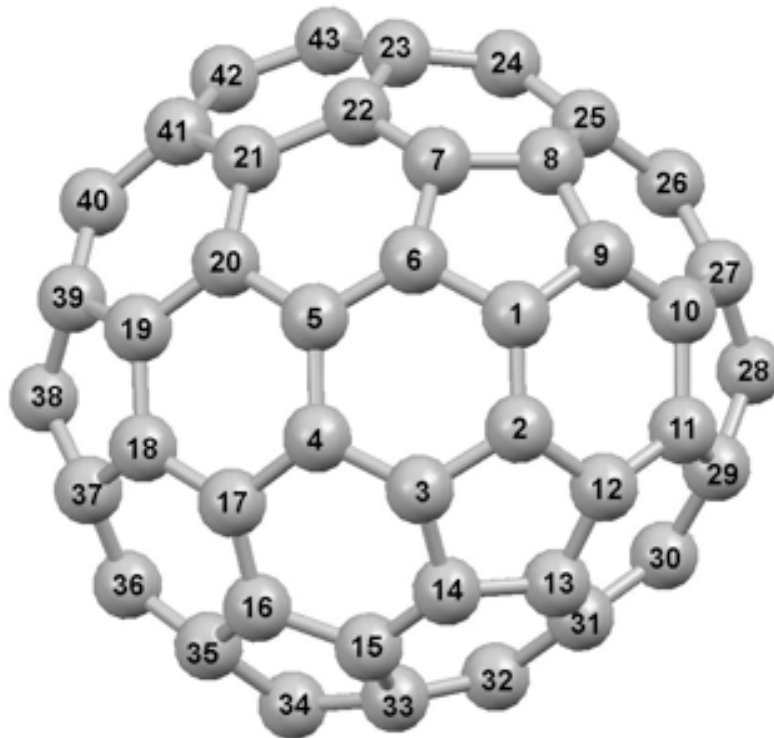


Abb. 66: Nummerierung der symmetrieunabhängigen Kohlenstoffatome in $C_{84}(14)(C_s) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$.

Die Auflösung der Kristallstruktur ermöglicht neben der Identifizierung des Isomers auch die Bestimmung der Bindungslängen und des Musters des Fullerenkäfigs mit einer sehr hohen Genauigkeit. Die Bindungslängenverteilung ist in Abbildung 68 dargestellt. Die gemessenen Bindungslängen korrelieren gut mit den berechneten Bindungslängen aus der DFT-Berechnung (Abb. 67). Kleine Abweichungen beobachtet man bei kurzen C–C-Abständen, die kürzer sind als theoretisch berechnet. Der kürzeste vorliegende C–C-Bindungsabstand von 134 pm liegt im Bereich von C=C-Doppelbindungen.

Die intermolekularen Abstände zwischen den Fullerenmolekülen sind mit 296 pm und 340 pm so kurz, dass eine Überlappung der p-Orbitale stattfindet. Somit bildet sich im gesamten Kristall ein dreidimensionales π -System aus, in dem alle Fullerenmoleküle sowie alle Porphyrinmoleküle miteinander interagieren (Abb. 69).

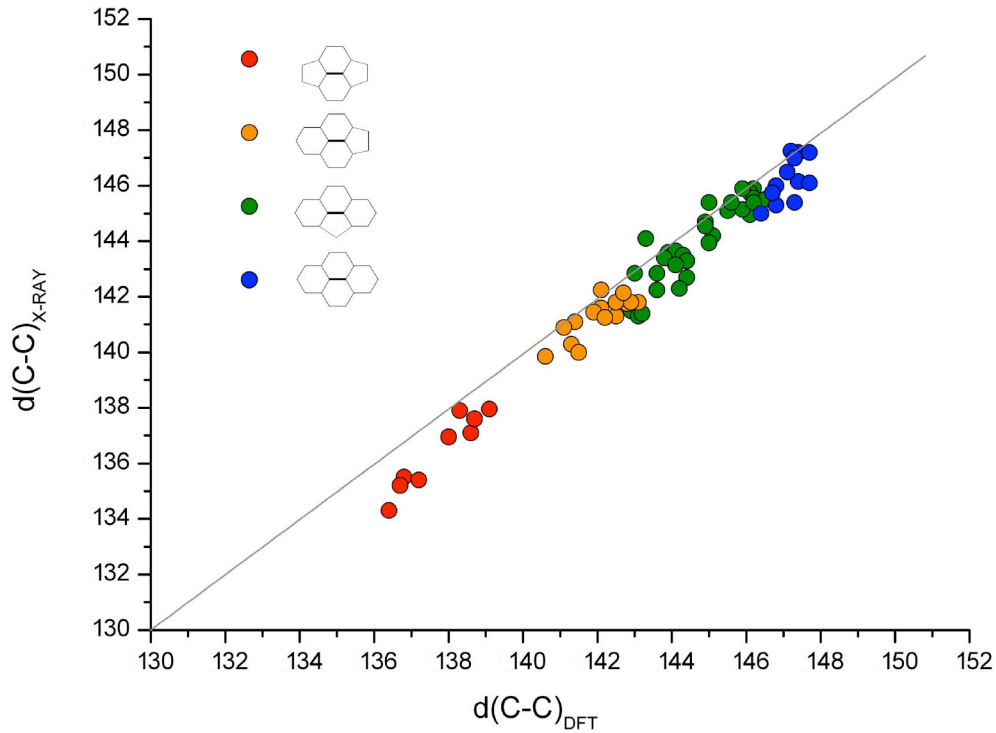


Abb. 67: Korrelation zwischen den experimentell ermittelten C–C-Bindungsängen in $C_{84}(14)(C_s) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$ und den theoretischen DFT-Berechnung der Bindungsängen [pm]. Farblich markiert sind die Bindungsängen aus den einzelnen Fragmenten der Fullerenstruktur.

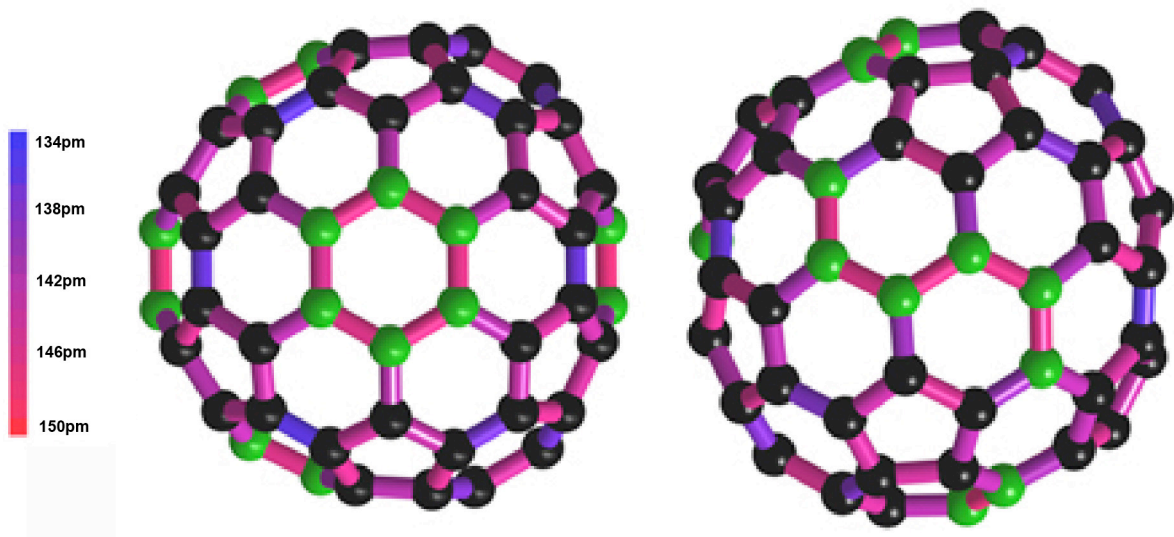


Abb. 68: Bindungsängenverteilung in $C_{84}(14)(C_s) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$. Die kürzesten Bindungen sind den Bindungen zwischen zwei Pentagonen im Pyracylenfragment zuzuordnen, die längsten Bindungen liegen zwischen Kohlenstoffatomen vor, die nicht an ein Pentagon grenzen.

Eine solche Kristallpackung ist nicht nur aus theoretischen Gesichtspunkten sehr interessant, sondern auch für eine mögliche Anwendung zum Bau von organischen Einkristall-Feld-Effekt-Transistoren (FETs). Über das dreidimensionale π -Stacking können Ladungsträger in die Leitungskanäle des FET injiziert werden^[52–54]. In den bisher für die Herstellung von FETs verwendeten Materialien ist die π - π -Überschneidung der Moleküle nicht derart günstig für die Injektion der Ladungsträger.

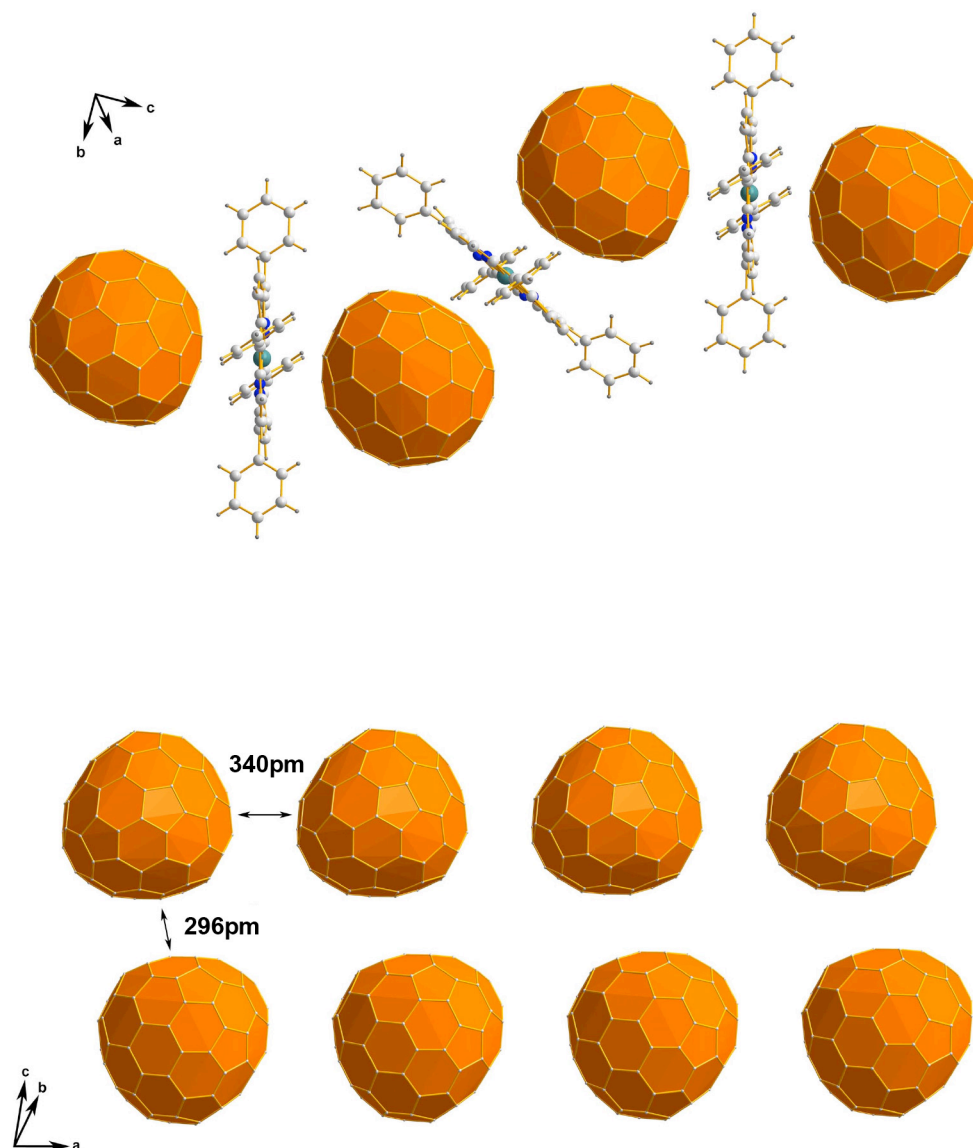


Abb. 69: Erweiterte π - π -Stapelung innerhalb von $C_{84}(14)(C_s) \cdot AgTPP \cdot C_6H_6$: Fulleren-Porphyrin-Ketten entlang [011] (oben) und säulenartige Anordnung der $C_{84}(14)(C_s)$ -Käfige entlang [100] mit kurzen intermolekularen C...C-Abständen (unten).

2.2.4.4 Kristallstruktur von C_{70} · Kupfer-Tetraphenylporphyrin · Chloroform

Mit Hilfe der Temperaturdifferenzmethode konnten sehr gute Ergebnisse in der Fullerenkristallisation erzielt werden. Die Kristallisationsmethode muss allerdings auch variiert werden können, um auf die Eigenschaften der erhaltenen Kristalle Einfluss nehmen zu können. Um Kristalldesign betreiben zu können, muss man die Strukturen verändern, ihre Geometrie, ihre Packung. Anhand eines Co-Kristalls von C_{70} mit Kupfer-Tetraphenylporphyrin und Chloroform soll gezeigt werden, dass die Kristallisationsmethode nicht nur mit den zuvor verwendeten Lösemitteln wie Benzol realisiert werden kann, sondern auch mit anderen Lösemitteln.

Die Darstellung verläuft ähnlich der Kristallisation mit Benzol. Auf das Lösemittel Benzol kann jedoch nicht vollständig verzichtet werden. Es wird eine gesättigte Lösung aus reinem C_{70} in Benzol hergestellt, da das Fulleren in Chloroform schlecht löslich ist, während das Kupfer-Tetraphenylporphyrin in Chloroform gelöst wird. Anschließend überführt man beide Lösungen in ein Glasrohr und verfährt weiter wie bei der im vorigen Kapitel beschriebenen Temperaturdifferenzmethode. Der einzige Unterschied besteht darin, dass man die gesättigte Fullerenlösung in einem Verhältnis von ca. 1:10 zur gesättigten Kupfer-Tetraphenylporphyrin-Chloroform-Lösung gibt. Die Versuchsdauer und die Temperaturunterschiede werden unverändert übernommen.

Als Co-Kristalle erhält man an der Phasengrenze ebenfalls schwarze, pseudotetragonale Kristalle.

2.2.4.4.1 Röntgenographische Untersuchungen

Die Kristalle von C_{70} · CuTPP · $CHCl_3$ wurden unter den oben beschriebenen Bedingungen hergestellt. Die Kristalle sind schwarz und orthorhombisch. Die Daten wurden mit dem Einkristalldiffraktometer Bruker APEX II CCD mit $Mo-K_{\alpha}$ ($\lambda = 71,073$ pm) mit einem Graphitmonochromator gemessen. Die Strukturlösung erfolgte über direkte Methoden mit dem Programmpaket SHELXTL^[16]. Die verfeinerten Daten sind Tabelle 10 zu entnehmen.

Tab. 10: Kristallographische Daten von $C_{70} \cdot CuTPP \cdot CHCl_3$.

Chemische Formel	$C_{70} \cdot C_{44}H_{28}N_4Cu \cdot CHCl_3$
Kristallsystem	orthorhombisch
Wellenlänge / pm	71,073
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)
a / pm	2627,1(5)
b / pm	2397,6(5)
c / pm	2207,2(4)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	90
$\gamma / ^\circ$	90
Zell-Volumen / nm³	13902
Z	2
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2 (SHELXTL97)
Temperatur / K	100
max $2\theta / ^\circ$	40,11
Absorptionskorrektur	multi-scan
Unabhängige Reflexe	6751
Beobachtete Reflexe	9152
R_1	0,1196
wR_2	0,1409
Methode	TLS

2.2.4.4.2 Kristallstrukturbeschreibung und Diskussion

Im Co-Kristall $C_{70} \cdot CuTPP \cdot CHCl_3$ (Abb. 70) sind die Porphyrinmoleküle jeweils von zwei Fullerenmolekülen umgeben. Die Fullerenmoleküle ihrerseits sind wieder von zwei Porphyrinmolekülen umgeben. Das Chloroformmolekül sitzt in den Zwischenräumen zwischen den Porphyrinmolekülen.

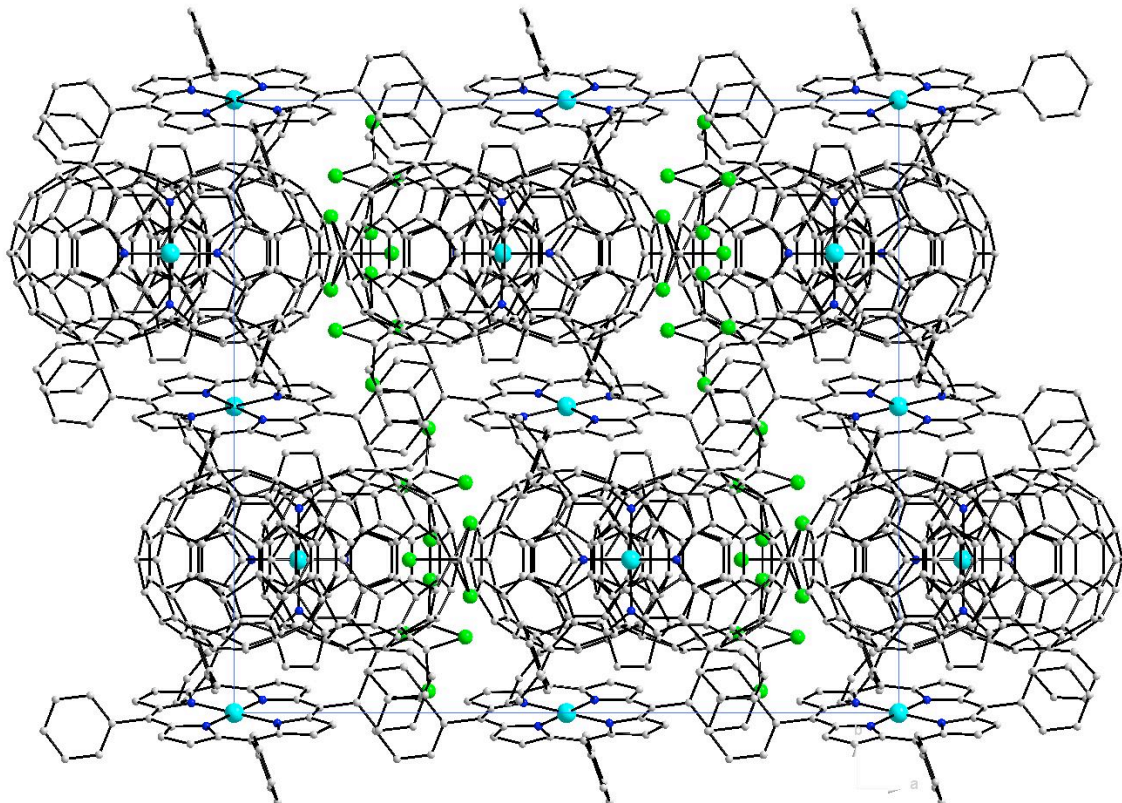


Abb. 70: Schichtstruktur des Co-Kristalls $C_{70} \cdot CuTPP \cdot CHCl_3$ entlang der c-Achse.

Chloroform wird in die Struktur eingebaut und verändert die Packung sowie das Kristallsystem von triklin/monoklin bei Benzol zu orthorhombisch.

Wie auch in der Struktur mit Metall-Tetraphenylporphyrin und Benzol sind zwei Fullerenkäfige in kurzem Abstand über ein Porphyrinmolekül fixiert. Zusätzliche Porphyrinmoleküle an den Ecken und Kanten der Elementarzelle bilden eine Schichtstruktur aus planaren Porphyrinschichten aus, zwischen denen sich die Fulleren-Porphyrin-Fulleren-Pakete befinden. Pro Elementarzelle sind 2 Schichtpakete von Fullerenen enthalten. Der Abstand zwischen den Porphyrinmolekülen beträgt jeweils 1199 pm. Zwischen den Porphyrinschichten befinden sich weitere Porphyrinmoleküle, die an-

nähernd senkrecht zur Schicht, zwischen zwei Fullerenmolekülen sitzen. Das eingebrachte Chloroform befindet sich in den Zwickeln zwischen den Fullerenkäfigen und den Metallporphyrinmolekülen. Die Chloroformmoleküle interagieren allerdings nicht mit den Fulleren- und Porphyrinmolekülen. Sie bewegen sich in den freien Kanälen der Kristallstruktur und sind daher ungeordnet.

Die Darstellung von Fulleren-Tetraphenylporphyrin-Kristallen mit Chloroform bildet eine planare Schichtstruktur von Porphyrinen und Fullerenen. Aufgrund dieser Variabilität in der Synthese und Wahl der Edukte kann Einfluss auf die Kristallstruktur genommen werden.

2.2.4.5 Kristallstruktur von C_{70} · Ferrocen

Die Verwendung von weiteren Co-Kristallisationsagenzien anstelle des Porphyrin-systems ist mit der Temperaturdifferenzmethode ebenfalls möglich. So konnten Kristalle von C_{70} · Ferrocen hergestellt werden.

Hierzu verwendet man eine gesättigte Lösung aus Benzol und reinem C_{70} sowie eine gesättigte Lösung von Ferrocen in Benzol. Beide Lösungen gibt man mit einem Überschuss an Ferrocenlösung in die Kristallisationsapparatur. Nach 2–3 Tagen bilden sich an der Phasengrenze kleine schwarze, pseudotetragonale Kristalle aus.

2.2.4.5.1 Röntgenographische Untersuchungen

Die Kristalle von C_{70} · $C_{10}H_{10}Fe$ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe C2. Die Daten wurden mit dem Einkristalldiffraktometer Bruker APEX II CCD mit $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm) mit einem Graphitmonochromator gemessen. Die Strukturlösung erfolgte über direkte Methoden mit dem Programmpaket SHELXTL^[16]. Die Strukturverfeinerung wurde über die azentrische Raumgruppe C2 durchgeführt, wobei zusätzlich die Verfeinerung über einen Inversionszwilling nötig war. Mit der Zwillingmatrix $(-1\ 0\ 0 / 0\ -1\ 0 / 0\ 0\ -1)$ wurde die Kristallstruktur gelöst und die Temperaturfaktoren konnten anisotrop verfeinert werden. Die verfeinerten Daten sind Tabelle zu entnehmen.

Tab. 11: Kristallographische Daten von $C_{70} \cdot C_{10}H_{10}Fe$.

Chemische Formel	$C_{70} \cdot C_{10}H_{10}Fe$
Kristallsystem	monoklin
Wellenlänge / pm	71,073
Raumgruppe	C2 (Nr. 5)
a / pm	2775,62(19)
b / pm	1009,85(7)
c / pm	1949,65(14)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	123,8890(10)
$\gamma / ^\circ$	90
Zell-Volumen / nm³	4536
Z	2
Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2 (SHELXTL97)
Temperatur / K	100
max $2\theta / ^\circ$	54,15
Absorptionskorrektur	multi-scan
Unabhängige Reflexe	5226
Beobachtete Reflexe	9661
R_1	0,0567
wR_2	0,1351
Methode	TLS

2.2.4.5.2 Kristallstrukturbeschreibung und Diskussion

Die Fullerene in der Kristallstruktur von $C_{70} \cdot C_{10}H_{10}Fe$ bilden eine dreidimensionale dichteste Packung parallel [010]. Die Zwischenräume werden von Ferrocenmolekülen besetzt (Abb. 71) und liegen paarweise neben einander vor. Die Ferrocenmoleküle liegen planparallel zu den pentagonalen Flächen von C_{70} . Eine weitere Ansicht des $C_{70} \cdot$ Ferrocen ist in Abbildung 72 gegeben.

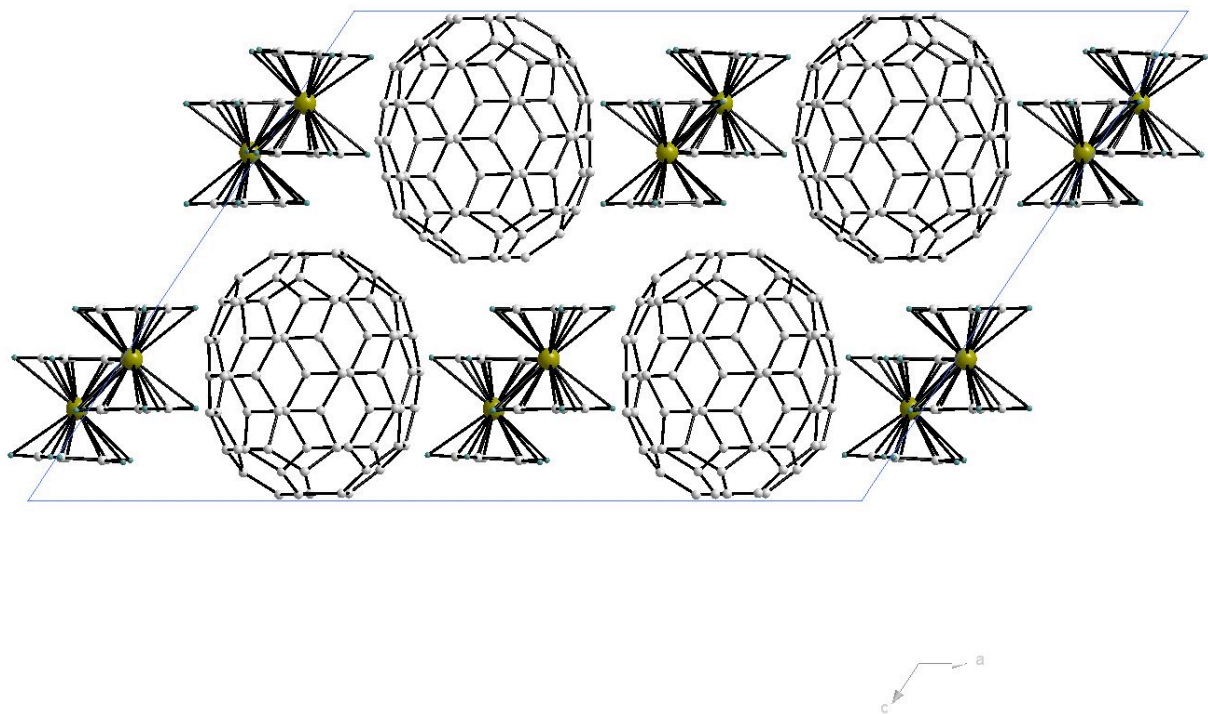


Abb. 71: Kristallstruktur des Co-Kristalls $C_{70} \cdot$ Ferrocen entlang der b-Achse.

Die kürzesten Abstände zwischen den Eisenatomen der Ferrocenmoleküle und den Kohlenstoffatomen der Fullerene liegen zwischen 435,6 pm und 438,0 pm. Die kürzesten Abstände zwischen den Eisenatomen liegen bei 564,6 pm, so dass man davon ausgehen kann, dass zwischen den Ferrocenmolekülen keine Wechselwirkung vorliegt.

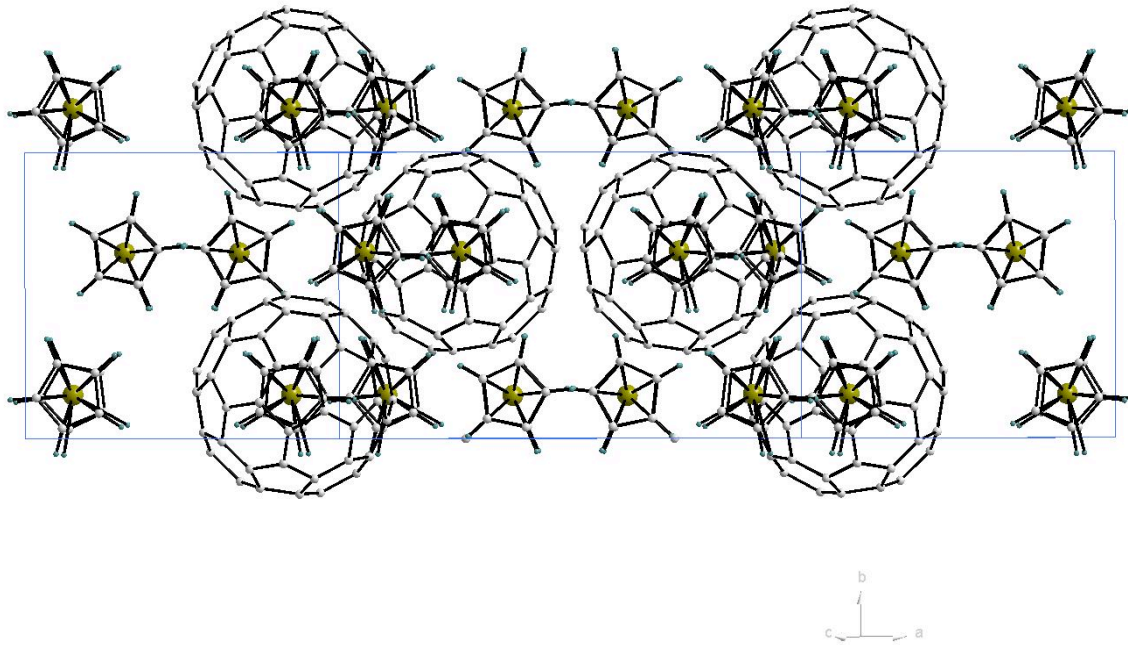


Abb. 72: Weitere Ansicht der C₇₀ · Ferrocen-Struktur.

2.2.4.6 Einordnung der Ergebnisse

Wie die Vielfalt und Kristallqualität zeigt, bietet die Temperaturdifferenzmethode eine sehr gute Möglichkeit, um zum Einen kleine Mengen von Fullerenen zur Kristallisation zu bringen und zum Anderen Einfluss auf die Kristallisation zu nehmen und gezielt Einkristallstrukturen herzustellen.

Metallporphyrine stellten sich als universelles Co-Kristallisationsagens heraus, um mit höheren Fullerenen Kristalle von guter Qualität zu bilden. Die beschriebene Kristallisationstechnik ermöglicht den Zugang zu neuen höheren Fullerenstrukturen.

Da häufig nur sehr geringe Mengen der einzelnen reinen Isomere höherer Fullerene vorliegen – im besten Fall ein paar hundert μg – ist es schwer, eine geeignete Kristallisations-Methode für solche Verbindungen zu finden. Denn gleichzeitig muss die Qualität der Kristalle ausreichend sein, um eine genauere Bestimmung des atomaren Aufbaus der Strukturen zu ermöglichen. Dies ist mit der beschriebenen Kristallisationsmethode gelungen.

Durch entsprechende Vermessung der Kristallstrukturen der durch diese Kristallisationsmethode mit hoher Kristallqualität synthetisierten Einkristalle erhält man sehr genaue Strukturdaten.

Das C_{76} -Silber-Tetraphenylporphyrin-Benzol hat zwei Positionen des Fullerenmoleküls in der Kristallstruktur.

Als erste Struktur für ein leeres C_{78} -Fulleren gilt die Kristallstruktur des C_{78} -Kupfer-Tetraphenylporphyrin-Benzol, welche ebenfalls nur zwei Positionen für das C_{78} -Fulleren aufweist.

Das C_{84} -Kupfer-Tetraphenylporphyrin-Benzol ist die erste Kristallstruktur für diesen Käfigtyp und bildet zusätzlich die erste völlig geordnete höhere Fullerenstruktur.

Dass die Kristallisationsmethode auch weiter ausbaubar und auf andere Systeme mit variierten Lösemitteln und Co-Kristallisationsagenzien anwendbar ist, zeigen die Strukturen von C_{70} -Kupfer-Tetraphenylporphyrin-Chloroform und C_{70} -Ferrocen.

Literaturverzeichnis

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl *et al.*, (1985) *Nature*, **318**: 162.
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, (1990) *Nature*, **347**: 354.
- [3] T. Alexakis, Y. S. Tzantrizos, J.-L. Meunier, P. G. Tzantrizos, (1995) *Proc. Int. Symp. Plasma Chem. (ISPC-12)*, **3**: 1177.
- [4] K.-H. Homann, (1998) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**: 2434.
- [5] L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, *et al.*, (2002) *Science*, **295**: 1500.
- [6] G. Peters, M. Jansen, (1992) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **31**: 223.
- [7] H. W. Kroto, (1997) *The Fullerenes: New Horizons for the Chemistry, Physics and Astrophysics of Carbon*.
- [8] B. Gerl, (2005) *Picture of the Future*, Siemens: 64.
- [9] D. Bradley, (2007) *Chemistry World*, **4**: 62.
- [10] D. A. Skoog, J. J. Leary, (1996) *Instrumentelle Analytik, Grundlagen – Geräte – Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- [11] K. Tanaka, (2003) *Angew. Chem., Sonderausgabe* **115**: 3989.
- [12] XACQ, Version 4.0, (1999) Bruker-Daltronik GmbH, Bremen.
- [13] XMASS, Version 5.0, (1999) Bruker-Daltronik GmbH, Bremen.
- [14] V. Stoe, WinXPOW, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt.
- [15] A. Altomare, M. C. Burla, M. Cavalli, G. L. Casciarano *et al.*, (1999) *Journal of Applied Crystallography*, **21**: 115.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXTL 97, (1997) *Program for the Refinement of Structures*; Universität Göttingen.
- [17] V. Petricek, M. Dusek, Jana2000, (2003) *The crystallographic computing system*. Institute of Physics, Praha.
- [18] A. Reich, (2003) *Dissertation*, Universität Stuttgart.
- [19] X. Jianxun, L. Xing, Z. Xihuang, H. Xiaoran *et al.*, (2004) *Chem. Mater.*, **16**: 2959.
- [20] K. Bucher, L. Epple, J. Mende, (2006) *Phys. Stat. Sol. B*, **13**: 3025
- [21] K. Bucher (2006) *Dissertation*, Kiel

- [22] R. H. Michel, M. M. Kappes, P. Adelman, G. Roth, (1994) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**: 1651.
- [23] F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten et al., (1991) *Science*, **252**: 548.
- [24] R. Ettl, I. Chao, F. Diederich, R. L. Whetten, (1991) *Nature*, **353**: 149.
- [25] F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl et al., (1991) *Science*, **254**: 1768.
- [26] K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki et al., (1992) *Nature*, **357**: 142.
- [27] D. E. Manolopoulos, P. W. Fowler, R. Taylor, H. W. Kroto et al., (1992) *Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**: 3117.
- [28] R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, T. J. S. Dennis et al., (1993) *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **88**: 3117.
- [29] T. J. S. Dennis, T. Kai, T. Tomiyama, H. Shinohara, (1998) *Chem. Comm.*: 619.
- [30] K. Kikuchi, Y. Miyake, Y. Achiba, (1994) *Carbon Cluster News*, **2**: 34.
- [31] N. Tagmatarchis, A. G. Avent, K. Prassides, T. J. S. Dennis et al., (1999) *Chem. Comm.*: 1023.
- [32] N. Tagmatarchis, K. Okada, T. Tomiyama, H. Shinohara et al., (2001) *Chem. Comm.*: 1366.
- [33] T. J. S. Dennis, T. Kai, K. Asato, T. Tomiyama et al., (1999) *J. Phys. Chem. A*, **103**: 8747.
- [34] J. A. Azamar-Barrios, T. J. S. Dennis, S. Sadhukan, H. Shinohara et al., (2001) *J. Phys. Chem. A*, **105**: 4627.
- [35] G. Y. Sun, M. Kertesz, (2001) *J. Phys. Chem. A*, **105**: 5212.
- [36] D. Bakowies, M. Kolb, W. Thiel, S. Richard et al., (1992) *Chem. Phys. Lett.*, **200**: 411.
- [37] B. L. Zhang, C. Z. Wang, K. M. Ho, (1992) *J. Chem. Phys.*, **96**: 7183.
- [38] J. Cioslowski, N. Rao, D. Moncrieff, (2000) *J. Am. Chem. Soc.*, **122**: 826.
- [39] G. D. Dorough, J. R. Miller, F. M. Huennekens, (1951) *J. Am. Chem. Soc.*, **73**: 4315.
- [40] W. S. Wang, J. Hulliger, H. Arend, (1989) *Ferroelectrics* **92**: 113.
- [41] O. König, P. Rechsteiner, B. Trusch, C. Andreoli, J. Hulliger, (1997) *J. Appl. Cryst.*, **30**: 507.
- [42] J. Hulliger, (1994) *Angew. Chem., Int. Ed.*, **33**: 143.

- [43] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, (1995) *An Atlas of Fullerenes; Clarendon, Oxford.*
- [44] I. S. Neretin, Yu. L. Slovokhotov, (2004) *Russ. Chem. Rev.*, **73(5)**: 455.
- [45] D. Shopova, M. Panthoefler, V. Petricek, M. Jansen, (2007) *Z. Kristallogr.*, **222(10)**: 546.
- [46] K. Friese, M. Panthoefler, G. Wu, M. Jansen, (2004) *Acta Cryst. B*, **60**: 520.
- [47] I. E. Grey, M. J. Hardie, T. J. Ness, C. L. Raston, (1999) *Chem. Commun.*, 1139.
- [48] M. Makha, A. Purich, C. L. Raston, A. N. Sobolev, (2006) *Eur. J. Inorg. Chem.*, **3**: 507.
- [49] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, et al., (2004) *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [50] J. R. Colt, G. E. Scuseria, (1992) *Chem. Phys. Letter*, **199(6)**: 505.
- [51] I. S. Neretin, J. L. Slovokhotov, (2004) *Russ. Chem. Rev.*, , **73**: 455.
- [52] J. R. Colt, G. E. Scuseria, (1992) *J. Phys. Chem.*, , **96**: 10265.

Anhang

1 $C_{76}(D_2) \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot C_6H_6$ Tab. 12: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{eq}/\text{\AA}^2$) von $C_{76}(D_2) \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot C_6H_6$.

Atom	x	y	z	U(eq)
Ag	0,750	0,9413(4)	0,5001(1)	0,0276
N1	0,3270(6)	0,1850(7)	0,478(1)	0,0353
N2	0,1693(6)	0,1339(7)	0,521(1)	0,0402
N3	0,2703(5)	0,1373(7)	0,666(1)	0,0337
N4	0,2334(6)	0,1814(7)	0,342(1)	0,0418
C1	0,3640(7)	0,156(1)	0,663(1)	0,0406
C1A	0,075(1)	0,308(1)	0,615(2)	0,0370(5)
C2	0,3681(7)	0,1784(8)	0,551(1)	0,0361
C2A	0,0643(9)	0,353(1)	0,543(1)	0,0352(5)
C3	0,4212(8)	0,1898(9)	0,502(1)	0,0398
C3A	0,1147(9)	0,277(1)	0,607(1)	0,0392(5)
C4	0,4039(8)	0,207(1)	0,394(1)	0,0457
C4A	0,0694(8)	0,312(1)	0,737(1)	0,0355(5)
C5	0,3472(8)	0,2037(8)	0,375(1)	0,0376
C5A	0,0462(8)	0,414(1)	0,595(1)	0,0343(5)
C6	0,3215(8)	0,2138(9)	0,283(1)	0,0357
C6A	0,0912(9)	0,352(1)	0,447(1)	0,0379(5)
C7	0,2669(8)	0,1994(8)	0,260(1)	0,0421
C7A	0,1419(9)	0,2651(9)	0,736(1)	0,0390(5)
C8	0,2403(8)	0,2086(9)	0,157(1)	0,0412
C8A	0,1551(9)	0,2787(8)	0,533(1)	0,0390(5)
C9	0,1870(9)	0,196(1)	0,172(1)	0,045
C9A	0,1091(9)	0,2837(9)	0,811(1)	0,0383(5)
C10	0,1810(7)	0,1770(8)	0,287(1)	0,0361
C10A	0,0450(8)	0,352(1)	0,775(1)	0,0353(5)
C11	0,1351(7)	0,160(1)	0,339(1)	0,0353
C11A	0,062(1)	0,460(1)	0,552(1)	0,0368(5)

C12	0,1299(7)	0,1443(8)	0,446(1)	0,0402
C12A	0,0326(7)	0,404(1)	0,707(1)	0,0353(5)
C13	0,0841(7)	0,1257(8)	0,510(1)	0,0404
C13A	0,1040(7)	0,409(1)	0,394(1)	0,0387(5)
C14	0,0934(8)	0,1103(9)	0,608(1)	0,0349
C14A	0,1328(9)	0,313(1)	0,440(1)	0,0395(5)
C15	0,1503(8)	0,1165(8)	0,616(1)	0,0379
C15A	0,1917(9)	0,2656(7)	0,759(1)	0,0383(5)
C16	0,1811(8)	0,1057(9)	0,722(1)	0,041
C16A	0,215(1)	0,2721(9)	0,561(2)	0,0401(5)
C17	0,2342(8)	0,1140(8)	0,739(1)	0,0345
C17A	0,1193(9)	0,296(1)	0,911(1)	0,0399(5)
C18	0,2634(8)	0,1063(9)	0,841(1)	0,0384
C18A	0,092(1)	0,459(1)	0,453(1)	0,0380(5)
C19	0,3110(8)	0,1221(9)	0,827(1)	0,0358
C19A	0,076(1)	0,510(1)	0,626(2)	0,0401(5)
C20	0,3154(7)	0,1393(9)	0,713(1)	0,0397
C20A	0,0386(9)	0,4547(9)	0,785(1)	0,0382(5)
C21	0,4151(7)	0,154(1)	0,730(1)	0,0395
C21A	0,1586(6)	0,403(1)	0,344(1)	0,0387(5)
C22	0,4456(7)	0,2060(8)	0,751(1)	0,0406
C22A	0,1777(8)	0,334(1)	0,383(1)	0,0390(5)
C23	0,4892(8)	0,1999(9)	0,814(1)	0,0411
C23A	0,2097(9)	0,2809(8)	0,873(1)	0,0398(5)
C24	0,5056(7)	0,1503(9)	0,863(1)	0,0436
C24A	0,2345(9)	0,2669(7)	0,678(1)	0,0403(5)
C25	0,4757(8)	0,1006(8)	0,849(1)	0,0438
C25A	0,2475(9)	0,2991(8)	0,479(1)	0,0407(5)
C26	0,4308(8)	0,100(1)	0,782(1)	0,044
C26A	0,167(1)	0,295(1)	0,952(2)	0,0413(5)
C27	0,3514(8)	0,2357(9)	0,188(1)	0,0426
C27A	0,0887(9)	0,340(1)	0,966(1)	0,0401(5)
C28	0,3574(7)	0,2036(8)	0,087(1)	0,0363
C28A	0,1301(9)	0,504(1)	0,467(1)	0,0389(5)
C29	0,3852(8)	0,2272(9)	0,005(1)	0,0427

C29A	0,0599(9)	0,5080(9)	0,737(1)	0,0420(5)
C30	0,4046(8)	0,2866(9)	0,016(1)	0,0452
C30A	0,1239(9)	0,5320(8)	0,579(1)	0,0389(5)
C31	0,3962(8)	0,3195(8)	0,107(1)	0,0414
C31A	0,0459(7)	0,4305(9)	0,884(1)	0,0383(5)
C32	0,3722(7)	0,2956(8)	0,193(1)	0,0375
C32A	0,1886(8)	0,4502(9)	0,354(1)	0,0383(5)
C33	0,0870(7)	0,1651(9)	0,270(1)	0,0381
C33A	0,2239(8)	0,3380(9)	0,385(1)	0,0393(5)
C34	0,0706(7)	0,2148(9)	0,2280(1)	0,0328
C34A	0,2585(9)	0,3102(9)	0,893(1)	0,0382(5)
C35	0,0247(8)	0,2233(9)	0,160(1)	0,0454
C35A	0,2835(9)	0,2883(8)	0,692(1)	0,0410(5)
C36	-0,0049(8)	0,1763(9)	0,139(1)	0,0466
C36A	0,3016(9)	0,3266(9)	0,512(1)	0,0409(5)
C37	0,0066(8)	0,1228(9)	0,183(1)	0,0448
C37A	0,1703(8)	0,334(1)	1,020(1)	0,0397(5)
C38	0,0559(8)	0,1199(8)	0,251(1)	0,0421
C38A	0,0519(9)	0,368(1)	0,901(1)	0,0385(5)
C39	0,1497(8)	0,0790(9)	0,814(1)	0,0353
C39A	0,1714(9)	0,5009(9)	0,420(1)	0,0390(5)
C40	0,1309(8)	0,0271(9)	0,805(1)	0,0434
C40A	0,104(1)	0,5442(9)	0,798(2)	0,0443(5)
C41	0,1019(7)	0,0036(8)	0,896(1)	0,044
C41A	0,1710(8)	0,5490(7)	0,617(1)	0,0377(5)
C42	0,0930(7)	0,0338(9)	0,991(1)	0,0398
C42A	0,0794(8)	0,4592(9)	0,962(1)	0,0395(5)
C43	0,1126(8)	0,0864(9)	0,997(1)	0,0417
C43A	0,2454(8)	0,436(1)	0,364(1)	0,0379(5)
C44	0,1393(7)	0,1090(8)	0,903(1)	0,0425
C44A	0,2657(8)	0,3793(9)	0,380(1)	0,0391(5)
C45A	0,2595(9)	0,352(1)	0,979(1)	0,0380(5)
C46A	0,295(1)	0,313(1)	0,810(1)	0,0393(5)
C47A	0,316(1)	0,317(1)	0,617(2)	0,0415(5)
C48A	0,3084(8)	0,378(1)	0,452(1)	0,0393(5)

C49A	0,126(1)	0,374(1)	1,041(1)	0,0395(5)
C50A	0,219(1)	0,376(1)	1,049(2)	0,0390(5)
C51A	0,2239(8)	0,5200(9)	0,470(1)	0,0381(5)
C52A	0,0988(9)	0,5151(9)	0,920(1)	0,0433(5)
C53A	0,1588(9)	0,5551(8)	0,754(1)	0,0393(5)
C54A	0,2158(9)	0,5405(8)	0,571(1)	0,0362(5)
C55A	0,1194(9)	0,431(1)	1,041(1)	0,0392(5)
C56A	0,2622(8)	0,4883(9)	0,432(1)	0,0380(5)
C57A	0,2929(7)	0,405(1)	0,950(1)	0,0358(5)
C58A	0,330(1)	0,358(1)	0,790(1)	0,0381(5)
C59A	0,3402(9)	0,362(1)	0,677(1)	0,0385(5)
C60A	0,3312(7)	0,415(1)	0,513(1)	0,0380(5)
C61A	0,2192(9)	0,442(1)	1,044(1)	0,0373(5)
C62A	0,1610(9)	0,517(1)	0,967(1)	0,0402(5)
C63A	0,208(1)	0,5586(9)	0,802(1)	0,0404(5)
C64A	0,2669(8)	0,5353(8)	0,648(1)	0,0357(5)
C65A	0,3087(8)	0,478(1)	0,507(1)	0,0372(5)
C66A	0,3222(8)	0,409(1)	0,860(1)	0,0349(5)
C67A	0,2632(8)	0,454(1)	0,993(1)	0,0363(5)
C68A	0,3500(7)	0,415(1)	0,634(1)	0,0379(5)
C69A	0,1700(8)	0,462(1)	1,048(1)	0,0389(5)
C70A	0,2111(8)	0,5370(8)	0,918(1)	0,0405(5)
C71A	0,2606(9)	0,5410(9)	0,753(1)	0,0366(5)
C72A	0,3080(9)	0,507(1)	0,615(1)	0,0365(5)
C73A	0,3236(8)	0,466(1)	0,807(1)	0,0347(5)
C74A	0,2593(8)	0,507(1)	0,930(1)	0,0375(5)
C75A	0,3375(8)	0,466(1)	0,688(1)	0,0358(5)
C76A	0,2910(9)	0,512(1)	0,835(1)	0,0366(5)
C1B	0,119(1)	0,275(1)	0,583(2)	0,075(1)
C2B	0,075(1)	0,303(1)	0,618(1)	0,073(1)
C3B	0,1524(9)	0,254(1)	0,649(1)	0,077(1)
C4B	0,1538(8)	0,296(1)	0,494(1)	0,073(1)
C5B	0,0598(9)	0,365(1)	0,560(1)	0,072(1)
C6B	0,0610(9)	0,294(1)	0,725(1)	0,076(1)
C7B	0,2150(8)	0,2687(9)	0,605(1)	0,077(1)

C8B	0,1533(8)	0,2531(9)	0,763(1)	0,077(1)
C9B	0,2122(9)	0,2901(9)	0,505(1)	0,076(1)
C10B	0,1375(9)	0,334(1)	0,433(1)	0,073(1)
C11B	0,041(1)	0,404(1)	0,616(1)	0,075(1)
C12B	0,0904(8)	0,369(1)	0,463(1)	0,073(1)
C13B	0,0335(9)	0,342(1)	0,784(1)	0,077(1)
C14B	0,0980(9)	0,266(1)	0,792(1)	0,077(1)
C15B	0,2537(8)	0,2840(8)	0,669(1)	0,076(1)
C16B	0,203(1)	0,265(1)	0,839(2)	0,078(1)
C17B	0,2467(9)	0,319(1)	0,455(1)	0,078(1)
C18B	0,0287(9)	0,395(1)	0,731(1)	0,076(1)
C19B	0,057(1)	0,465(1)	0,593(2)	0,078(1)
C20B	0,1027(9)	0,429(1)	0,424(1)	0,076(1)
C21B	0,0540(7)	0,341(1)	0,904(1)	0,077(1)
C22B	0,1013(8)	0,287(1)	0,903(1)	0,077(1)
C23B	0,2970(9)	0,3199(9)	0,622(1)	0,077(1)
C24B	0,2543(9)	0,2824(8)	0,791(1)	0,078(1)
C25B	0,1879(8)	0,2849(9)	0,947(1)	0,079(1)
C26B	0,290(1)	0,335(1)	0,503(2)	0,079(1)
C27B	0,2307(9)	0,361(1)	0,374(1)	0,078(1)
C28B	0,0421(9)	0,448(1)	0,785(1)	0,077(1)
C29B	0,0833(9)	0,4766(9)	0,494(1)	0,080(1)
C30B	0,0652(9)	0,4893(9)	0,702(1)	0,077(1)
C31B	0,1473(7)	0,4237(9)	0,368(1)	0,076(1)
C32B	0,0608(8)	0,3933(9)	0,948(1)	0,076(1)
C33B	0,1299(8)	0,3014(9)	0,975(1)	0,077(1)
C34B	0,3245(8)	0,3612(9)	0,689(1)	0,076(1)
C35B	0,2830(8)	0,3157(9)	0,860(1)	0,079(1)
C36B	0,2238(9)	0,328(1)	1,012(1)	0,079(1)
C37B	0,3019(8)	0,383(1)	0,466(1)	0,078(1)
C38B	0,1771(9)	0,370(1)	0,361(1)	0,076(1)
C39B	0,0544(9)	0,4467(9)	0,881(1)	0,077(1)
C40B	0,1187(9)	0,5295(9)	0,525(2)	0,082(1)
C41B	0,1016(8)	0,5216(8)	0,753(1)	0,076(1)
C42B	0,1842(8)	0,4700(9)	0,371(1)	0,078(1)

C43B	0,1045(8)	0,395(1)	1,030(1)	0,076(1)
C44B	0,1411(8)	0,3486(9)	1,048(1)	0,077(1)
C45B	0,3391(9)	0,414(1)	0,636(1)	0,076(1)
C46B	0,320(1)	0,359(1)	0,802(1)	0,077(1)
C47B	0,270(1)	0,339(1)	0,964(2)	0,079(1)
C48B	0,1917(8)	0,3683(9)	1,067(1)	0,077(1)
C49B	0,267(1)	0,414(1)	0,385(1)	0,077(1)
C50B	0,328(1)	0,438(1)	0,527(2)	0,077(1)
C51B	0,0974(8)	0,4840(9)	0,932(1)	0,076(1)
C52B	0,1646(9)	0,5201(9)	0,434(1)	0,081(1)
C53B	0,1360(9)	0,5455(9)	0,643(1)	0,077(1)
C54B	0,1181(9)	0,5169(9)	0,854(1)	0,074(1)
C55B	0,2441(9)	0,465(1)	0,380(1)	0,077(1)
C56B	0,1197(8)	0,4573(9)	1,016(1)	0,076(1)
C57B	0,3335(9)	0,466(1)	0,712(1)	0,074(1)
C58B	0,321(1)	0,406(1)	0,873(1)	0,076(1)
C59B	0,2900(9)	0,395(1)	0,966(1)	0,076(1)
C60B	0,2141(8)	0,417(1)	1,065(1)	0,076(1)
C61B	0,3050(9)	0,498(1)	0,536(1)	0,075(1)
C62B	0,2186(9)	0,543(1)	0,501(1)	0,078(1)
C63B	0,1815(9)	0,5673(9)	0,688(1)	0,078(1)
C64B	0,1770(8)	0,5354(8)	0,883(1)	0,073(1)
C65B	0,1771(9)	0,470(1)	1,038(1)	0,075(1)
C66B	0,322(1)	0,463(1)	0,819(1)	0,073(1)
C67B	0,3125(9)	0,511(1)	0,641(1)	0,074(1)
C68B	0,2648(8)	0,440(1)	1,014(1)	0,076(1)
C69B	0,2684(8)	0,506(1)	0,457(1)	0,077(1)
C70B	0,2280(8)	0,5657(9)	0,614(1)	0,079(1)
C71B	0,2049(9)	0,555(1)	0,803(1)	0,075(1)
C72B	0,2018(9)	0,513(1)	0,968(1)	0,075(1)
C73B	0,2868(9)	0,508(1)	0,861(1)	0,072(1)
C74B	0,2724(8)	0,551(1)	0,680(1)	0,075(1)
C75B	0,2578(9)	0,493(1)	0,962(1)	0,074(1)
C76B	0,2601(9)	0,548(1)	0,795(1)	0,074(1)
C51	0,5511(7)	0,4298(7)	0,618(1)	0,0884

C52	0,5429(8)	0,3696(8)	0,607(1)	0,0884
C53	0,5053(9)	0,3402(8)	0,644(1)	0,0884
C54	0,4733(7)	0,3810(8)	0,767(1)	0,0884
C55	0,4786(6)	0,4250(7)	0,723(1)	0,0884
C56	0,5127(9)	0,4674(8)	0,660(1)	0,0884
H1	0,453(4)	0,180(4)	0,543(8)	0,0503
H2	0,425(4)	0,221(4)	0,323(8)	0,0351
H3	0,257(5)	0,221(6)	0,10(1)	0,0369
H4	0,162(7)	0,193(5)	0,12(1)	0,0445
H5	0,075(4)	0,133(5)	0,469(8)	0,0295
H6	0,073(5)	0,112(5)	0,651(9)	0,0455
H7	0,251(6)	0,100(6)	0,92(1)	0,048
H8	0,336(6)	0,116(5)	0,88(1)	0,0343
H9	0,435(7)	0,236(7)	0,73(1)	0,0416
H10	0,511(4)	0,230(5)	0,82(1)	0,0343
H11	0,543(5)	0,140(6)	0,91(1)	0,0706
H12	0,494(5)	0,066(6)	0,87(1)	0,0591
H13	0,413(6)	0,071(6)	0,78(1)	0,0531
H14	0,347(4)	0,160(5)	0,094(8)	0,04
H15	0,386(5)	0,197(4)	-0,05(1)	0,0522
H16	0,417(6)	0,296(6)	-0,05(1)	0,0473
H17	0,417(4)	0,356(5)	0,138(8)	0,063
H18	0,368(4)	0,324(5)	0,255(9)	0,0308
H19	0,087(5)	0,252(5)	0,251(8)	0,0372
H20	0,019(5)	0,258(5)	0,101(9)	0,0607
H21	-0,030(4)	0,175(7)	0,09(1)	0,0594
H22	0,004(4)	0,082(5)	0,184(9)	0,0275
H23	0,067(7)	0,086(8)	0,28(1)	0,0458
H24	0,145(5)	0,006(5)	0,73(1)	0,0596
H25	0,093(4)	-0,036(5)	0,911(8)	0,0464
H26	0,079(6)	0,012(6)	1,04(1)	0,0545
H27	0,110(5)	0,101(4)	1,06(1)	0,0434
H28	0,157(5)	0,141(4)	0,928(9)	0,0457

Tab. 13: Lage- und anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) von $\text{C}_{76}(\text{D}_2) \cdot \text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Ag	0,0222	0,0346	0,0261	0,0003	0,004	-0,0006
N1	0,0279	0,0337	0,0438	-0,0095	-0,012	-0,0032
N2	0,042	0,0397	0,0388	-0,0066	-0,0074	0,006
N3	0,0326	0,0378	0,0305	-0,007	-0,0121	0,0047
N4	0,0378	0,035	0,0523	-0,0086	-0,0091	-0,0033
C1	0,0453	0,0403	0,0357	-0,0001	-0,0133	0,0077
C1A	0,034(1)	0,0393(1)	0,038(1)	-0,0098(1)	-0,0016(7)	-0,0261(2)
C2	0,0409	0,0266	0,0406	-0,0051	-0,0039	0,0037
C2A	0,021(1)	0,0558(1)	0,028(1)	-0,0081(1)	-0,0062(7)	-0,0164(2)
C3	0,0469	0,0431	0,0291	-0,0022	-0,009	0,0025
C3A	0,050(1)	0,0206(1)	0,048(1)	-0,0129(1)	0,0009(7)	-0,0223(2)
C4	0,0431	0,0435	0,0505	-0,006	-0,004	-0,0049
C4A	0,032(1)	0,0374(1)	0,037(1)	0,0000(1)	0,0011(7)	-0,0254(2)
C5	0,0334	0,0363	0,0428	-0,0031	-0,0042	-0,0017
C5A	0,013(1)	0,0604(1)	0,030(1)	0,0013(1)	-0,0070(7)	0,0029(2)
C6	0,0345	0,0386	0,0336	-0,0048	-0,0128	0,0033
C6A	0,027(1)	0,0612(1)	0,026(1)	-0,0123(1)	-0,0071(7)	-0,0158(2)
C7	0,0423	0,0362	0,0473	-0,0096	-0,0182	0,008
C7A	0,057(1)	0,0073(1)	0,053(1)	0,0036(1)	0,0016(7)	-0,0137(2)
C8	0,0388	0,0454	0,0392	-0,0108	-0,0088	0,0013
C8A	0,051(1)	0,0194(1)	0,047(1)	-0,0212(1)	0,0021(7)	-0,0118(2)
C9	0,0393	0,0464	0,0487	-0,0098	-0,0159	0,0058
C9A	0,048(1)	0,0222(1)	0,045(1)	0,0102(1)	0,0021(7)	-0,0217(2)
C10	0,0432	0,0253	0,0393	-0,0098	-0,0176	0,0016
C10A	0,020(1)	0,0549(1)	0,032(1)	-0,0001(1)	0,0017(7)	-0,0181(2)
C11	0,0301	0,0306	0,0449	-0,0165	-0,0087	-0,003
C11A	0,020(1)	0,0559(1)	0,034(1)	0,0097(1)	-0,0091(7)	0,0161(2)
C12	0,034	0,0437	0,0423	-0,0092	-0,0171	0,0014
C12A	0,011(1)	0,0629(1)	0,032(1)	-0,0019(1)	-0,0019(7)	-0,0006(2)
C13	0,0325	0,0378	0,0502	-0,0108	-0,0175	0,0039
C13A	0,025(1)	0,0703(1)	0,021(1)	0,0029(1)	-0,0102(7)	-0,0037(2)
C14	0,0331	0,0393	0,0318	-0,0078	-0,0156	0,0048
C14A	0,040(1)	0,0457(1)	0,033(1)	-0,0235(1)	-0,0015(7)	-0,0167(2)

C15	0,0406	0,0325	0,0399	-0,0097	-0,0173	0,004
C15A	0,057(1)	0,0032(1)	0,055(1)	0,0083(1)	0,0001(7)	0,0033(2)
C16	0,0424	0,032	0,0483	-0,0103	-0,0131	0,0019
C16A	0,054(1)	0,0128(1)	0,054(1)	-0,0184(1)	0,0044(7)	0,0075(2)
C17	0,0387	0,0292	0,0355	-0,0055	-0,0061	-0,001
C17A	0,047(1)	0,0336(1)	0,039(1)	0,0195(1)	0,0020(7)	-0,0183(2)
C18	0,0394	0,0341	0,0413	-0,0014	-0,0123	-0,001
C18A	0,026(1)	0,0588(1)	0,029(1)	0,0152(1)	-0,0111(7)	0,0104(2)
C19	0,0377	0,0343	0,035	-0,0026	-0,0098	-0,0033
C19A	0,034(1)	0,0377(1)	0,049(1)	0,0096(1)	-0,0049(7)	0,0284(2)
C20	0,0341	0,0439	0,0409	-0,0069	-0,0038	0,003
C20A	0,016(1)	0,0601(1)	0,038(1)	-0,0057(1)	0,0020(7)	0,0159(2)
C21	0,0344	0,0486	0,035	-0,0039	-0,0143	-0,003
C21A	0,030(1)	0,0692(1)	0,017(1)	-0,0009(1)	-0,0051(7)	-0,0070(2)
C22	0,0286	0,0431	0,0497	-0,0077	-0,012	-0,0028
C22A	0,037(1)	0,0533(1)	0,027(1)	-0,0229(1)	0,0009(7)	-0,0086(2)
C23	0,039	0,0435	0,0405	-0,0099	-0,009	-0,002
C23A	0,053(1)	0,0178(1)	0,049(1)	0,0225(1)	-0,0035(7)	0,0080(2)
C24	0,0338	0,0529	0,0434	-0,0134	-0,0173	0,0019
C24A	0,055(1)	0,0071(1)	0,059(1)	-0,0023(1)	0,0016(7)	0,0168(2)
C25	0,0439	0,0409	0,0458	-0,0002	-0,0182	0,0075
C25A	0,043(1)	0,0337(1)	0,045(1)	-0,0247(1)	0,0067(7)	0,0113(2)
C26	0,0358	0,0479	0,0481	-0,0063	-0,0098	0,0012
C26A	0,051(1)	0,0333(1)	0,040(1)	0,0268(1)	-0,0017(7)	-0,0063(2)
C27	0,0371	0,0434	0,0472	-0,005	-0,0075	0,0053
C27A	0,034(1)	0,0581(1)	0,029(1)	0,0126(1)	0,0051(7)	-0,0190(2)
C28	0,0358	0,039	0,034	-0,0052	-0,007	-0,0044
C28A	0,039(1)	0,0396(1)	0,037(1)	0,0240(1)	-0,0081(7)	0,0129(2)
C29	0,0486	0,0403	0,0387	-0,0114	-0,0176	0,0088
C29A	0,031(1)	0,0434(1)	0,051(1)	-0,0029(1)	0,0004(7)	0,0303(2)
C30	0,0466	0,0467	0,0414	0,0019	-0,021	0,0041
C30A	0,046(1)	0,0206(1)	0,050(1)	0,0167(1)	-0,0046(7)	0,0203(2)
C31	0,0681	0,0229	0,0339	0,0138	0,0199	-0,0062
C31A	0,017(1)	0,0661(1)	0,032(1)	-0,0080(1)	0,0063(7)	0,0048(2)
C32	0,0362	0,034	0,042	-0,0072	-0,0098	-0,0045

C32A	0,034(1)	0,0621(1)	0,019(1)	0,0135(1)	-0,0036(7)	-0,0053(2)
C33	0,0405	0,0294	0,0442	-0,0099	-0,0056	0,0036
C33A	0,036(1)	0,0537(1)	0,028(1)	-0,0231(1)	0,0050(7)	-0,0011(2)
C34	0,03	0,04	0,0279	-0,0008	-0,0117	0,0043
C34A	0,039(1)	0,0338(1)	0,042(1)	0,0212(1)	-0,0076(7)	0,0176(2)
C35	0,0412	0,0518	0,0427	-0,0162	-0,0091	0,0006
C35A	0,043(1)	0,0244(1)	0,056(1)	0,0001(1)	0,0000(7)	0,0286(2)
C36	0,0463	0,0539	0,0393	-0,0018	-0,0068	0,0033
C36A	0,031(1)	0,0494(1)	0,043(1)	-0,0176(1)	0,0071(7)	0,0193(2)
C37	0,035	0,0527	0,0465	-0,0122	-0,0094	-0,0049
C37A	0,040(1)	0,0522(1)	0,027(1)	0,0225(1)	-0,0023(7)	-0,0066(2)
C38	0,0527	0,0379	0,0353	-0,0066	-0,0096	0,0056
C38A	0,022(1)	0,0650(1)	0,029(1)	0,0021(1)	0,0060(7)	-0,0148(2)
C39	0,0358	0,0311	0,0385	-0,0061	-0,0167	0,0019
C39A	0,042(1)	0,0427(1)	0,032(1)	0,0256(1)	-0,0056(7)	0,0021(2)
C40	0,0465	0,0379	0,0455	-0,0083	-0,0107	0,0042
C40A	0,050(1)	0,0232(1)	0,060(1)	-0,0118(1)	0,0042(7)	0,0261(2)
C41	0,0345	0,0408	0,0563	-0,0129	-0,0146	0,006
C41A	0,054(1)	0,0061(1)	0,053(1)	0,0123(1)	-0,0012(7)	0,0078(2)
C42	0,0318	0,0404	0,0472	-0,0033	-0,0009	0,0022
C42A	0,026(1)	0,0617(1)	0,032(1)	-0,0160(1)	0,0083(7)	0,0075(2)
C43	0,0358	0,042	0,0472	-0,0031	-0,0052	-0,0082
C43A	0,030(1)	0,0645(1)	0,019(1)	0,0054(1)	0,0030(7)	-0,0094(2)
C44	0,0407	0,0353	0,0508	-0,0105	-0,0211	0,0036
C44A	0,028(1)	0,0656(1)	0,024(1)	-0,0130(1)	0,0070(7)	-0,0014(2)
C45A	0,031(1)	0,0550(1)	0,028(1)	0,0188(1)	-0,0100(7)	0,0083(2)
C46A	0,034(1)	0,0375(1)	0,047(1)	0,0127(1)	-0,0062(7)	0,0263(2)
C47A	0,030(1)	0,0451(1)	0,049(1)	-0,0083(1)	0,0029(7)	0,0278(2)
C48A	0,023(1)	0,0657(1)	0,030(1)	-0,0123(1)	0,0082(7)	0,0047(2)
C49A	0,032(1)	0,0662(1)	0,020(1)	0,0084(1)	0,0033(7)	-0,0111(2)
C50A	0,032(1)	0,0652(1)	0,019(1)	0,0131(1)	-0,0068(7)	-0,0025(2)
C51A	0,047(1)	0,0307(1)	0,037(1)	0,0228(1)	-0,0005(7)	-0,0093(2)
C52A	0,040(1)	0,0430(1)	0,047(1)	-0,0235(1)	0,0080(7)	0,0178(2)
C53A	0,056(1)	0,0048(1)	0,058(1)	-0,0064(1)	0,0024(7)	0,0109(2)
C54A	0,051(1)	0,0116(1)	0,046(1)	0,0156(1)	-0,0002(7)	-0,0066(2)

C55A	0,029(1)	0,0678(1)	0,021(1)	-0,0099(1)	0,0060(7)	-0,0040(2)
C56A	0,037(1)	0,0495(1)	0,028(1)	0,0163(1)	0,0028(7)	-0,0157(2)
C57A	0,020(1)	0,0632(1)	0,024(1)	0,0043(1)	-0,0105(7)	0,0001(2)
C58A	0,018(1)	0,0575(1)	0,038(1)	0,0061(1)	-0,0067(7)	0,0193(2)
C59A	0,016(1)	0,0597(1)	0,040(1)	-0,0021(1)	-0,0009(7)	0,0186(2)
C60A	0,017(1)	0,0676(1)	0,030(1)	-0,0045(1)	0,0062(7)	-0,0031(2)
C61A	0,030(1)	0,0638(1)	0,018(1)	-0,0089(1)	-0,0038(7)	-0,0086(2)
C62A	0,044(1)	0,0376(1)	0,039(1)	-0,0274(1)	0,0054(7)	0,0015(2)
C63A	0,058(1)	0,0077(1)	0,055(1)	-0,0141(1)	0,0029(7)	-0,0066(2)
C64A	0,045(1)	0,0181(1)	0,044(1)	0,0042(1)	0,0015(7)	-0,0209(2)
C65A	0,028(1)	0,0542(1)	0,030(1)	0,0071(1)	0,0048(7)	-0,0196(2)
C66A	0,015(1)	0,0620(1)	0,028(1)	0,0020(1)	-0,0088(7)	0,0013(2)
C67A	0,027(1)	0,0607(1)	0,021(1)	-0,0097(1)	-0,0069(7)	-0,0113(2)
C68A	0,012(1)	0,0686(1)	0,033(1)	-0,0032(1)	0,0013(7)	-0,0007(2)
C69A	0,034(1)	0,0613(1)	0,022(1)	-0,0177(1)	0,0025(7)	-0,0056(2)
C70A	0,050(1)	0,0268(1)	0,045(1)	-0,0258(1)	0,0026(7)	-0,0098(2)
C71A	0,047(1)	0,0165(1)	0,046(1)	-0,0074(1)	0,0010(7)	-0,0207(2)
C72A	0,033(1)	0,0403(1)	0,037(1)	0,0039(1)	0,0023(7)	-0,0254(2)
C73A	0,019(1)	0,0552(1)	0,030(1)	-0,0060(1)	-0,0048(7)	-0,0164(2)
C74A	0,037(1)	0,0423(1)	0,033(1)	-0,0201(1)	-0,0024(7)	-0,0185(2)
C75A	0,018(1)	0,0577(1)	0,032(1)	-0,0024(1)	-0,0006(7)	-0,0174(2)
C76A	0,035(1)	0,0387(1)	0,036(1)	-0,0132(1)	-0,0023(7)	-0,0240(2)
C1B	0,092(1)	0,0395(7)	0,093(3)	-0,0109(8)	0,001(1)	0,002(1)
C2B	0,076(1)	0,0565(7)	0,086(3)	-0,0049(8)	-0,004(1)	-0,003(1)
C3B	0,103(1)	0,0248(7)	0,104(3)	-0,0063(8)	0,003(1)	0,014(1)
C4B	0,088(1)	0,0437(7)	0,088(3)	-0,0163(8)	0,003(1)	0,009(1)
C5B	0,060(1)	0,0728(7)	0,084(3)	0,0016(8)	-0,011(1)	0,010(1)
C6B	0,079(1)	0,0592(7)	0,090(3)	-0,0004(8)	-0,001(1)	-0,006(1)
C7B	0,095(1)	0,0265(7)	0,109(3)	-0,0106(8)	0,006(1)	0,033(1)
C8B	0,103(1)	0,0235(7)	0,104(3)	0,0067(8)	-0,001(1)	0,015(1)
C9B	0,091(1)	0,0390(7)	0,099(3)	-0,0194(8)	0,009(1)	0,025(1)
C10B	0,080(1)	0,0607(7)	0,078(3)	-0,0113(8)	-0,003(1)	0,004(1)
C11B	0,052(1)	0,0791(7)	0,092(3)	0,0057(8)	-0,011(1)	0,024(1)
C12B	0,068(1)	0,0726(7)	0,079(3)	0,0009(8)	-0,012(1)	0,007(1)
C13B	0,061(1)	0,0791(7)	0,089(3)	-0,0003(8)	0,001(1)	0,003(1)

C14B	0,096(1)	0,0411(7)	0,095(3)	0,0062(8)	-0,000(1)	-0,002(1)
C15B	0,084(1)	0,0321(7)	0,112(3)	-0,0020(8)	0,002(1)	0,046(1)
C16B	0,098(1)	0,0278(7)	0,108(3)	0,0177(8)	-0,007(1)	0,032(1)
C17B	0,083(1)	0,0547(7)	0,096(3)	-0,0213(8)	0,013(1)	0,027(1)
C18B	0,051(1)	0,0820(7)	0,095(3)	0,0003(8)	-0,003(1)	0,022(1)
C19B	0,060(1)	0,0703(7)	0,103(3)	0,0136(8)	-0,013(1)	0,042(1)
C20B	0,070(1)	0,0758(7)	0,081(3)	0,0147(8)	-0,017(1)	0,018(1)
C21B	0,069(1)	0,0753(7)	0,085(3)	0,0017(8)	0,005(1)	0,001(1)
C22B	0,091(1)	0,0507(7)	0,089(3)	0,0130(8)	-0,001(1)	-0,001(1)
C23B	0,069(1)	0,0532(7)	0,110(3)	-0,0064(8)	0,005(1)	0,048(1)
C24B	0,086(1)	0,0353(7)	0,113(3)	0,0133(8)	-0,007(1)	0,047(1)
C25B	0,096(1)	0,0430(7)	0,096(3)	0,0254(8)	-0,010(1)	0,021(1)
C26B	0,073(1)	0,0628(7)	0,103(3)	-0,0171(8)	0,013(1)	0,036(1)
C27B	0,082(1)	0,0708(7)	0,081(3)	-0,0164(8)	0,009(1)	0,012(1)
C28B	0,055(1)	0,0727(7)	0,103(3)	-0,0033(8)	0,002(1)	0,038(1)
C29B	0,071(1)	0,0699(7)	0,098(3)	0,0223(8)	-0,019(1)	0,037(1)
C30B	0,064(1)	0,0570(7)	0,109(3)	0,0045(8)	-0,004(1)	0,049(1)
C31B	0,078(1)	0,0755(7)	0,074(3)	0,0102(8)	-0,012(1)	0,009(1)
C32B	0,064(1)	0,0782(7)	0,086(3)	-0,0060(8)	0,010(1)	0,013(1)
C33B	0,092(1)	0,0544(7)	0,085(3)	0,0183(8)	-0,003(1)	0,004(1)
C34B	0,055(1)	0,0684(7)	0,104(3)	0,0007(8)	-0,001(1)	0,042(1)
C35B	0,074(1)	0,0553(7)	0,107(3)	0,0194(8)	-0,014(1)	0,046(1)
C36B	0,085(1)	0,0630(7)	0,087(3)	0,0258(8)	-0,016(1)	0,022(1)
C37B	0,066(1)	0,0752(7)	0,092(3)	-0,0130(8)	0,013(1)	0,023(1)
C38B	0,082(1)	0,0723(7)	0,074(3)	-0,0087(8)	-0,001(1)	0,005(1)
C39B	0,060(1)	0,0721(7)	0,099(3)	-0,0102(8)	0,009(1)	0,033(1)
C40B	0,089(1)	0,0479(7)	0,109(3)	0,0255(8)	-0,014(1)	0,042(1)
C41B	0,077(1)	0,0381(7)	0,111(3)	-0,0013(8)	0,002(1)	0,048(1)
C42B	0,085(1)	0,0689(7)	0,078(3)	0,0184(8)	-0,010(1)	0,010(1)
C43B	0,075(1)	0,0749(7)	0,078(3)	-0,0038(8)	0,007(1)	0,008(1)
C44B	0,085(1)	0,0697(7)	0,076(3)	0,0123(8)	-0,002(1)	0,004(1)
C45B	0,052(1)	0,0801(7)	0,096(3)	-0,0024(8)	0,002(1)	0,025(1)
C46B	0,057(1)	0,0707(7)	0,103(3)	0,0105(8)	-0,011(1)	0,042(1)
C47B	0,076(1)	0,0676(7)	0,094(3)	0,0244(8)	-0,019(1)	0,032(1)
C48B	0,083(1)	0,0730(7)	0,075(3)	0,0141(8)	-0,009(1)	0,008(1)

C49B	0,076(1)	0,0776(7)	0,079(3)	-0,0067(8)	0,009(1)	0,008(1)
C50B	0,061(1)	0,0813(7)	0,089(3)	-0,0042(8)	0,008(1)	0,012(1)
C51B	0,074(1)	0,0570(7)	0,098(3)	-0,0170(8)	0,012(1)	0,033(1)
C52B	0,094(1)	0,0545(7)	0,094(3)	0,0289(8)	-0,014(1)	0,022(1)
C53B	0,091(1)	0,0288(7)	0,112(3)	0,0119(8)	-0,005(1)	0,043(1)
C54B	0,079(1)	0,0384(7)	0,104(3)	-0,0123(8)	0,008(1)	0,039(1)
C55B	0,083(1)	0,0720(7)	0,076(3)	0,0090(8)	0,001(1)	0,003(1)
C56B	0,077(1)	0,0664(7)	0,085(3)	-0,0163(8)	0,011(1)	0,018(1)
C57B	0,057(1)	0,0752(7)	0,088(3)	0,0000(8)	-0,003(1)	0,008(1)
C58B	0,056(1)	0,0803(7)	0,091(3)	0,0095(8)	-0,015(1)	0,024(1)
C59B	0,065(1)	0,0782(7)	0,085(3)	0,0139(8)	-0,018(1)	0,021(1)
C60B	0,079(1)	0,0754(7)	0,073(3)	0,0029(8)	-0,008(1)	0,006(1)
C61B	0,075(1)	0,0658(7)	0,085(3)	0,0050(8)	0,003(1)	-0,002(1)
C62B	0,099(1)	0,0404(7)	0,095(3)	0,0212(8)	-0,006(1)	0,012(1)
C63B	0,103(1)	0,0203(7)	0,111(3)	0,0052(8)	-0,001(1)	0,029(1)
C64B	0,091(1)	0,0321(7)	0,098(3)	-0,0156(8)	0,006(1)	0,023(1)
C65B	0,083(1)	0,0641(7)	0,079(3)	-0,0149(8)	0,004(1)	0,009(1)
C66B	0,059(1)	0,0737(7)	0,086(3)	0,0007(8)	-0,009(1)	0,008(1)
C67B	0,074(1)	0,0614(7)	0,087(3)	0,0020(8)	0,000(1)	-0,003(1)
C68B	0,073(1)	0,0774(7)	0,076(3)	0,0020(8)	-0,012(1)	0,006(1)
C69B	0,086(1)	0,0613(7)	0,083(3)	0,0127(8)	0,000(1)	-0,001(1)
C70B	0,104(1)	0,0280(7)	0,103(3)	0,0115(8)	-0,002(1)	0,011(1)
C71B	0,097(1)	0,0247(7)	0,102(3)	-0,0086(8)	0,003(1)	0,018(1)
C72B	0,088(1)	0,0485(7)	0,087(3)	-0,0183(8)	0,004(1)	0,010(1)
C73B	0,076(1)	0,0573(7)	0,084(3)	-0,0068(8)	-0,005(1)	-0,001(1)
C74B	0,093(1)	0,0390(7)	0,094(3)	0,0022(8)	-0,000(1)	-0,001(1)
C75B	0,079(1)	0,0619(7)	0,080(3)	-0,0098(8)	-0,005(1)	0,001(1)
C76B	0,092(1)	0,0378(7)	0,093(3)	-0,0070(8)	0,000(1)	0,001(1)
C51	0,1055	0,054	0,1046	0,0023	-0,0271	0,022
C52	0,1055	0,054	0,1046	0,0023	-0,0271	0,022
C53	0,1055	0,054	0,1046	0,0023	-0,0271	0,022
C54	0,1055	0,054	0,1046	0,0023	-0,0271	0,022
C55	0,1055	0,054	0,1046	0,0023	-0,0271	0,022
C56	0,1055	0,054	0,1046	0,0023	-0,0271	0,022

2 $C_{78}(2)(C_{2v}) \cdot C_{44}H_{28}N_4Cu \cdot C_6H_6$ Tab. 14: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{eq}/\text{\AA}^2$) von $C_{78}(2)(C_{2v}) \cdot C_{44}H_{28}N_4Cu \cdot C_6H_6$.

Atom	x	y	z	U(eq)
C1B	0,876(1)	0,594(1)	0,2508(6)	0,0385(5)
C2B	0,542(1)	0,854(1)	0,4649(6)	0,0389(5)
C3B	0,854(1)	0,674(1)	0,4249(7)	0,0403(5)
C4B	1,013(1)	0,842(1)	0,2123(7)	0,0380(5)
C5B	0,744(1)	1,042(1)	0,3825(6)	0,0316(5)
C6B	1,004(1)	0,755(1)	0,3744(7)	0,0386(5)
C7B	0,931(1)	0,812(1)	0,4223(6)	0,0356(5)
C8B	0,900(1)	0,917(1)	0,4096(6)	0,0325(5)
C9B	0,943(1)	0,965(1)	0,3466(6)	0,0331(5)
C10B	1,008(1)	0,913(1)	0,3069(6)	0,0357(5)
C11B	1,045(1)	0,812(1)	0,3162(6)	0,0382(5)
C12B	0,844(1)	0,754(1)	0,4527(7)	0,0375(5)
C13B	0,737(1)	0,804(1)	0,4749(6)	0,0366(5)
C14B	0,708(1)	0,912(1)	0,4608(6)	0,0335(5)
C15B	0,790(1)	0,962(1)	0,4267(6)	0,0315(5)
C16B	0,989(1)	0,932(1)	0,2306(6)	0,0369(5)
C17B	1,049(1)	0,764(1)	0,2608(7)	0,0398(5)
C18B	0,908(1)	1,007(1)	0,2143(6)	0,0360(5)
C19B	0,832(1)	1,068(1)	0,2688(6)	0,0342(5)
C20B	0,846(1)	1,042(1)	0,3296(6)	0,0324(5)
C21B	0,966(1)	0,668(1)	0,3713(7)	0,0410(5)
C22B	0,973(1)	0,633(1)	0,3252(7)	0,0417(5)
C23B	1,015(1)	0,682(1)	0,2628(7)	0,0405(5)
C24B	0,756(1)	0,637(1)	0,4132(7)	0,0411(5)
C25B	0,637(1)	1,067(1)	0,3692(6)	0,0334(5)
C26B	0,948(1)	0,825(1)	0,1666(7)	0,0363(5)
C27B	0,633(1)	0,766(1)	0,4713(7)	0,0395(5)
C28B	0,581(1)	0,943(1)	0,4509(6)	0,0356(5)
C29B	0,723(1)	1,104(1)	0,2565(6)	0,0351(5)

C30B	0,860(1)	1,001(1)	0,1688(7)	0,0362(5)
C31B	0,953(1)	0,661(1)	0,2202(6)	0,0383(5)
C32B	0,879(1)	0,585(1)	0,3166(7)	0,0410(5)
C33B	0,770(1)	0,587(1)	0,3591(7)	0,0411(5)
C34B	0,640(1)	0,689(1)	0,4410(7)	0,0410(5)
C35B	0,542(1)	1,015(1)	0,4061(6)	0,0356(5)
C36B	0,624(1)	1,103(1)	0,3059(6)	0,0349(5)
C37B	0,876(1)	0,913(1)	0,1439(6)	0,0354(5)
C38B	0,913(1)	0,735(1)	0,1695(6)	0,0353(5)
C39B	0,780(1)	0,590(1)	0,2241(6)	0,0357(5)
C40B	0,443(1)	0,847(1)	0,4399(6)	0,0417(5)
C41B	0,633(1)	0,820(1)	0,1126(6)	0,0300(5)
C42B	0,464(1)	0,645(1)	0,3244(6)	0,0398(5)
C43B	0,363(1)	1,016(2)	0,2783(6)	0,0405(5)
C44B	0,457(1)	0,774(1)	0,1626(6)	0,0313(5)
C45B	0,433(1)	0,867(1)	0,1558(6)	0,0329(5)
C46B	0,368(1)	0,928(1)	0,1962(6)	0,0368(5)
C47B	0,314(1)	0,874(1)	0,2580(6)	0,0396(5)
C48B	0,338(1)	0,777(1)	0,2696(6)	0,0388(5)
C49B	0,415(1)	0,717(1)	0,2208(6)	0,0343(5)
C50B	0,552(1)	0,910(1)	0,1204(6)	0,0321(5)
C51B	0,576(1)	0,988(1)	0,1314(6)	0,0343(5)
C52B	0,502(1)	1,053(1)	0,1837(6)	0,0371(5)
C53B	0,401(1)	1,014(1)	0,2120(6)	0,0383(5)
C54B	0,369(1)	0,723(1)	0,3297(6)	0,0413(5)
C55B	0,481(1)	0,644(1)	0,2518(6)	0,0354(5)
C56B	0,355(1)	0,781(1)	0,3747(6)	0,0435(5)
C57B	0,326(1)	0,889(1)	0,3618(6)	0,0432(5)
C58B	0,314(1)	0,935(1)	0,3039(6)	0,0418(5)
C59B	0,577(1)	0,739(1)	0,1369(6)	0,0294(5)
C60B	0,634(1)	0,658(1)	0,1660(6)	0,0306(5)
C61B	0,588(1)	0,606(1)	0,2275(6)	0,0340(5)
C62B	0,749(1)	0,816(1)	0,1159(6)	0,0313(5)
C63B	0,429(1)	1,053(1)	0,3149(7)	0,0391(5)
C64B	0,551(1)	0,625(1)	0,3605(7)	0,0407(5)

C65B	0,689(1)	0,991(1)	0,1261(6)	0,0346(5)
C66B	0,555(1)	1,097(1)	0,2162(6)	0,0374(5)
C67B	0,389(1)	0,932(1)	0,4015(6)	0,0416(5)
C68B	0,433(1)	0,758(1)	0,4200(7)	0,0432(5)
C69B	0,679(1)	0,570(1)	0,2671(6)	0,0370(5)
C70B	0,753(1)	0,650(1)	0,1684(6)	0,0322(5)
C71B	0,815(1)	0,726(1)	0,1444(6)	0,0324(5)
C72B	0,776(1)	0,909(1)	0,1164(6)	0,0335(5)
C73B	0,526(1)	1,100(1)	0,2779(7)	0,0373(5)
C74B	0,442(1)	1,008(1)	0,3791(6)	0,0388(5)
C75B	0,538(1)	0,680(1)	0,4125(7)	0,0419(5)
C76B	0,669(1)	0,581(1)	0,3333(7)	0,0398(5)
C77B	0,736(1)	1,050(1)	0,1607(6)	0,0361(5)
C78B	0,686(1)	1,097(1)	0,1988(6)	0,0366(5)
C1A	0,556(1)	0,854(1)	0,4679(8)	0,0362(5)
C2A	0,760(1)	1,076(1)	0,1914(8)	0,0366(5)
C3A	0,779(1)	1,031(1)	0,3794(8)	0,0380(5)
C4A	0,862(1)	0,664(1)	0,4194(9)	0,0357(5)
C5A	1,014(1)	0,8446(9)	0,2010(8)	0,0293(5)
C6A	0,922(1)	0,898(1)	0,4082(8)	0,0363(5)
C7A	0,968(1)	0,948(1)	0,3472(8)	0,0333(5)
C8A	1,035(1)	0,8939(9)	0,2970(8)	0,0302(5)
C9A	1,054(1)	0,7871(9)	0,3081(8)	0,0308(5)
C10A	1,015(1)	0,747(1)	0,3620(8)	0,0334(5)
C11A	0,953(1)	0,794(1)	0,4139(8)	0,0360(5)
C12A	0,876(1)	1,031(1)	0,3348(8)	0,0352(5)
C13A	0,866(1)	1,062(1)	0,2729(8)	0,0343(5)
C14A	0,936(1)	1,0039(9)	0,2216(8)	0,0312(5)
C15A	1,013(1)	0,9210(9)	0,2372(8)	0,0292(5)
C16A	0,948(1)	0,652(1)	0,3691(8)	0,0346(5)
C17A	0,859(1)	0,748(1)	0,4502(9)	0,0375(5)
C18A	0,946(1)	0,6193(9)	0,3157(8)	0,0337(5)
C19A	0,998(1)	0,6761(9)	0,2504(8)	0,0319(5)
C20A	1,041(1)	0,7562(9)	0,2487(8)	0,0301(5)
C21A	0,807(1)	0,942(1)	0,4327(9)	0,0387(5)

C22A	0,735(1)	0,901(1)	0,4628(8)	0,0394(5)
C23A	0,755(1)	0,795(1)	0,4731(9)	0,0382(5)
C24A	0,660(1)	1,058(1)	0,3661(9)	0,0388(5)
C25A	0,947(1)	0,8440(9)	0,1596(8)	0,0311(5)
C26A	0,755(1)	0,634(1)	0,4181(8)	0,0340(5)
C27A	0,748(1)	1,100(1)	0,2557(9)	0,0372(5)
C28A	0,861(1)	1,010(1)	0,1707(8)	0,0333(5)
C29A	0,942(1)	0,672(1)	0,2034(8)	0,0328(5)
C30A	0,861(1)	0,580(1)	0,3153(8)	0,0340(5)
C31A	0,649(1)	0,769(1)	0,4737(8)	0,0361(5)
C32A	0,611(1)	0,936(1)	0,4544(8)	0,0388(5)
C33A	0,572(1)	1,012(1)	0,4063(9)	0,0387(5)
C34A	0,650(1)	1,097(1)	0,2987(9)	0,0387(5)
C35A	0,861(1)	0,935(1)	0,1404(8)	0,0333(5)
C36A	0,913(1)	0,7557(9)	0,1578(8)	0,0327(5)
C37A	0,765(1)	0,585(1)	0,3645(8)	0,0331(5)
C38A	0,644(1)	0,686(1)	0,4434(8)	0,0330(5)
C39A	0,456(1)	0,848(1)	0,4459(8)	0,0334(5)
C40A	0,656(1)	1,074(1)	0,1689(9)	0,0394(5)
C41A	0,466(1)	0,6492(9)	0,3325(8)	0,0277(5)
C42A	0,369(1)	1,021(1)	0,2921(8)	0,0375(5)
C43A	0,609(1)	0,826(1)	0,1169(9)	0,0382(5)
C44A	0,336(1)	0,7729(9)	0,2809(8)	0,0291(5)
C45A	0,403(1)	0,7290(9)	0,2360(8)	0,0306(5)
C46A	0,452(1)	0,766(1)	0,1780(8)	0,0345(5)
C47A	0,416(1)	0,877(1)	0,1663(9)	0,0373(5)
C48A	0,351(1)	0,928(1)	0,2112(8)	0,0365(5)
C49A	0,305(1)	0,8775(9)	0,2747(8)	0,0321(5)
C50A	0,500(1)	0,6384(9)	0,2665(8)	0,0298(5)
C51A	0,603(1)	0,6112(9)	0,2386(8)	0,0321(5)
C52A	0,660(1)	0,663(1)	0,1731(8)	0,0348(5)
C53A	0,573(1)	0,739(1)	0,1488(8)	0,0360(5)
C54A	0,378(1)	1,016(1)	0,2271(8)	0,0391(5)
C55A	0,312(1)	0,9306(9)	0,3183(8)	0,0331(5)
C56A	0,466(1)	1,047(1)	0,1863(9)	0,0412(5)

C57A	0,537(1)	0,991(1)	0,1352(9)	0,0409(5)
C58A	0,519(1)	0,905(1)	0,1279(9)	0,0395(5)
C59A	0,368(1)	0,7280(9)	0,3416(8)	0,0271(5)
C60A	0,360(1)	0,7843(9)	0,3861(8)	0,0283(5)
C61A	0,333(1)	0,8920(9)	0,3758(8)	0,0317(5)
C62A	0,551(1)	0,6263(9)	0,3710(8)	0,0290(5)
C63A	0,728(1)	0,837(1)	0,1125(8)	0,0368(5)
C64A	0,447(1)	1,051(1)	0,3190(9)	0,0384(5)
C65A	0,685(1)	0,576(1)	0,2754(8)	0,0323(5)
C66A	0,773(1)	0,669(1)	0,1628(8)	0,0351(5)
C67A	0,662(1)	1,004(1)	0,1264(9)	0,0393(5)
C68A	0,544(1)	1,092(1)	0,2085(9)	0,0409(5)
C69A	0,402(1)	0,933(1)	0,4096(8)	0,0347(5)
C70A	0,442(1)	0,7617(9)	0,4276(8)	0,0299(5)
C71A	0,540(1)	0,6839(9)	0,4226(8)	0,0301(5)
C72A	0,661(1)	0,579(1)	0,3413(8)	0,0312(5)
C73A	0,811(1)	0,748(1)	0,1350(8)	0,0350(5)
C74A	0,754(1)	0,930(1)	0,1183(8)	0,0364(5)
C75A	0,539(1)	1,092(1)	0,2773(9)	0,0396(5)
C76A	0,467(1)	1,009(1)	0,3834(8)	0,0375(5)
C77A	0,809(1)	0,5793(9)	0,2569(8)	0,0338(5)
C78A	0,853(1)	0,6159(9)	0,2101(8)	0,0343(5)
Cu1	0,5	0,5	0,5	0,0229
N1	0,5617(5)	0,4039(4)	0,4328(3)	0,0094
N2	0,3425(5)	0,5296(4)	0,4718(2)	0,0094
C6	0,5052(6)	0,3919(5)	0,3857(3)	0,0086
C7	0,3104(6)	0,4893(5)	0,4264(3)	0,0095
C10	0,7637(6)	0,3566(5)	0,4523(3)	0,0111
C12	0,5858(7)	0,3350(5)	0,3423(3)	0,014
C14	0,6744(6)	0,3560(5)	0,4200(3)	0,0108
C15	0,2810(6)	0,4892(6)	0,2916(3)	0,0124
C16	0,2435(6)	0,5866(5)	0,4997(3)	0,0097
C18	0,1472(6)	0,5772(6)	0,4725(4)	0,0137
C19	0,1876(7)	0,5172(5)	0,4290(3)	0,014
C22	0,6895(7)	0,3114(5)	0,3625(3)	0,0119

C26	0,2380(6)	0,4721(6)	0,2410(3)	0,0159
C27	0,3403(6)	0,4101(5)	0,3293(3)	0,0103
C30	0,3871(6)	0,4301(5)	0,3834(3)	0,0079
C32	0,8788(6)	0,2913(6)	0,4329(3)	0,0127
C35	0,3107(7)	0,3013(6)	0,2618(4)	0,0161
C38	0,2533(6)	0,3795(6)	0,2257(3)	0,0165
C39	0,3520(7)	0,3170(6)	0,3137(4)	0,0189
C44	0,8946(8)	0,1925(7)	0,4519(4)	0,0275
C60	0,9710(8)	0,3308(7)	0,3976(4)	0,0318
C70	1,0016(9)	0,1327(7)	0,4340(5)	0,038
C91	1,0906(9)	0,172(1)	0,3982(5)	0,0459
C95	1,0764(8)	0,2698(9)	0,3800(5)	0,0453
Cu2	0,5	0	0	0,0263
N3	0,3274(5)	0,0069(4)	0,0357(3)	0,0084
N4	0,4830(5)	0,1406(4)	0,0230(2)	0,0079
C5	0,1839(6)	0,2323(5)	0,1127(3)	0,0105
C8	0,2523(6)	0,0800(5)	0,0632(3)	0,0107
C9	0,2667(6)	-0,0646(5)	0,0347(3)	0,01
C11	0,1381(6)	0,0544(6)	0,0804(3)	0,0123
C13	0,1640(7)	-0,3703(6)	0,0689(4)	0,0158
C17	0,4209(7)	0,2756(6)	0,0737(4)	0,0148
C20	0,2405(6)	-0,3080(6)	0,0606(3)	0,0128
C21	0,5741(6)	0,1873(5)	0,0167(3)	0,0104
C23	0,3118(6)	-0,1547(5)	0,0122(3)	0,0103
C24	0,3865(6)	0,1926(5)	0,0574(3)	0,0116
C25	0,1361(7)	-0,1990(6)	-0,0126(4)	0,0161
C28	0,1323(7)	0,1989(6)	0,1737(4)	0,0165
C29	0,1470(6)	-0,0323(6)	0,0632(3)	0,0121
C31	0,5330(7)	0,2723(6)	0,0487(4)	0,016
C33	0,2280(6)	-0,2222(5)	0,0196(3)	0,01
C34	0,1384(7)	0,3273(6)	0,0861(4)	0,0172
C36	0,2786(6)	0,1663(5)	0,0757(3)	0,0093
C37	0,0456(7)	0,3848(6)	0,1205(4)	0,0233
C40	0,0400(7)	0,2580(7)	0,2066(4)	0,0224
C41	0,0715(7)	-0,3457(6)	0,0366(4)	0,0176

C42	0,0573(7)	-0,2596(6)	-0,0043(4)	0,02
C47	-0,0046(7)	0,3513(6)	0,1792(4)	0,0255
C200	0,6662(9)	0,3877(8)	0,1559(4)	0,0413
C201	0,678(1)	0,4933(9)	0,0585(5)	0,0293
C202	0,5570(9)	0,5248(7)	0,0691(5)	0,0382
C203	0,5375(9)	0,4276(8)	0,1662(4)	0,0263
C204	0,4944(8)	0,4854(7)	0,1275(5)	0,0329
C205	0,7252(9)	0,4272(9)	0,1007(5)	0,0461
H12	0,568(6)	0,320(5)	0,304(3)	0,0168
H15	0,268(6)	0,550(5)	0,305(3)	0,0149
H18	0,094(6)	0,602(5)	0,482(3)	0,0164
H19	0,143(6)	0,497(5)	0,406(3)	0,0168
H22	0,760(6)	0,279(5)	0,339(3)	0,0143
H26	0,205(6)	0,517(5)	0,224(3)	0,0191
H35	0,317(6)	0,248(5)	0,250(3)	0,0193
H38	0,226(6)	0,364(5)	0,192(3)	0,0198
H39	0,380(6)	0,278(5)	0,332(3)	0,0227
H44	0,844(7)	0,166(6)	0,474(3)	0,033
H60	0,976(7)	0,381(6)	0,384(4)	0,0382
H70	0,995(7)	0,080(6)	0,445(4)	0,0456
H91	1,125(8)	0,141(7)	0,390(5)	0,0551
H95	1,135(8)	0,300(6)	0,362(4)	0,0544
H11	0,067(6)	0,087(5)	0,099(3)	0,0147
H13	0,174(6)	-0,421(5)	0,090(3)	0,019
H17	0,379(6)	0,319(5)	0,097(3)	0,0177
H20	0,291(6)	-0,322(5)	0,081(3)	0,0154
H25	0,123(6)	-0,158(5)	-0,037(3)	0,0194
H28	0,167(6)	0,149(5)	0,194(3)	0,0198
H29	0,094(6)	-0,071(5)	0,071(3)	0,0145
H31	0,574(6)	0,305(5)	0,049(3)	0,0192
H34	0,169(6)	0,340(5)	0,056(3)	0,0206
H37	0,028(6)	0,438(5)	0,109(3)	0,028
H40	0,022(6)	0,234(5)	0,239(3)	0,0268
H41	0,022(6)	-0,382(5)	0,043(3)	0,0211
H42	0,010(6)	-0,241(5)	-0,022(3)	0,024

H47	-0,065(6)	0,390(6)	0,202(3)	0,0306
H200	0,710(7)	0,318(6)	0,158(4)	0,0496
H201	0,706(8)	0,501(8)	0,050(5)	0,0352
H202	0,522(7)	0,557(6)	0,038(4)	0,0459
H203	0,519(7)	0,406(6)	0,190(3)	0,0315
H204	0,440(7)	0,498(6)	0,135(4)	0,0394
H205	0,788(8)	0,415(7)	0,106(4)	0,0554

Tab. 15: Lage- und anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) von $\text{C}_{78}(2)(\text{C}_{2v}) \cdot \text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Cu} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Ag	0,0222	0,0346	0,0261	0,0003	0,004	-0,0006
N1	0,0279	0,0337	0,0438	-0,0095	-0,012	-0,0032
N2	0,042	0,0397	0,0388	-0,0066	-0,0074	0,006
N3	0,0326	0,0378	0,0305	-0,007	-0,0121	0,0047
N4	0,0378	0,035	0,0523	-0,0086	-0,0091	-0,0033
C1	0,0453	0,0403	0,0357	-0,0001	-0,0133	0,0077
C1A	0,034(1)	0,0393(1)	0,038(1)	-0,0098(1)	-0,0016(7)	-0,0261(2)
C2	0,0409	0,0266	0,0406	-0,0051	-0,0039	0,0037
C2A	0,021(1)	0,0558(1)	0,028(1)	-0,0081(1)	-0,0062(7)	-0,0164(2)
C3	0,0469	0,0431	0,0291	-0,0022	-0,009	0,0025
C3A	0,050(1)	0,0206(1)	0,048(1)	-0,0129(1)	0,0009(7)	-0,0223(2)
C4	0,0431	0,0435	0,0505	-0,006	-0,004	-0,0049
C4A	0,032(1)	0,0374(1)	0,037(1)	0,0000(1)	0,0011(7)	-0,0254(2)
C5	0,0334	0,0363	0,0428	-0,0031	-0,0042	-0,0017
C5A	0,013(1)	0,0604(1)	0,030(1)	0,0013(1)	-0,0070(7)	0,0029(2)
C6	0,0345	0,0386	0,0336	-0,0048	-0,0128	0,0033
C6A	0,027(1)	0,0612(1)	0,026(1)	-0,0123(1)	-0,0071(7)	-0,0158(2)
C7	0,0423	0,0362	0,0473	-0,0096	-0,0182	0,008
C7A	0,057(1)	0,0073(1)	0,053(1)	0,0036(1)	0,0016(7)	-0,0137(2)
C8	0,0388	0,0454	0,0392	-0,0108	-0,0088	0,0013
C8A	0,051(1)	0,0194(1)	0,047(1)	-0,0212(1)	0,0021(7)	-0,0118(2)
C9	0,0393	0,0464	0,0487	-0,0098	-0,0159	0,0058
C9A	0,048(1)	0,0222(1)	0,045(1)	0,0102(1)	0,0021(7)	-0,0217(2)

C10	0,0432	0,0253	0,0393	-0,0098	-0,0176	0,0016
C10A	0,020(1)	0,0549(1)	0,032(1)	-0,0001(1)	0,0017(7)	-0,0181(2)
C11	0,0301	0,0306	0,0449	-0,0165	-0,0087	-0,003
C11A	0,020(1)	0,0559(1)	0,034(1)	0,0097(1)	-0,0091(7)	0,0161(2)
C12	0,034	0,0437	0,0423	-0,0092	-0,0171	0,0014
C12A	0,011(1)	0,0629(1)	0,032(1)	-0,0019(1)	-0,0019(7)	-0,0006(2)
C13	0,0325	0,0378	0,0502	-0,0108	-0,0175	0,0039
C13A	0,025(1)	0,0703(1)	0,021(1)	0,0029(1)	-0,0102(7)	-0,0037(2)
C14	0,0331	0,0393	0,0318	-0,0078	-0,0156	0,0048
C14A	0,040(1)	0,0457(1)	0,033(1)	-0,0235(1)	-0,0015(7)	-0,0167(2)
C15	0,0406	0,0325	0,0399	-0,0097	-0,0173	0,004
C15A	0,057(1)	0,0032(1)	0,055(1)	0,0083(1)	0,0001(7)	0,0033(2)
C16	0,0424	0,032	0,0483	-0,0103	-0,0131	0,0019
C16A	0,054(1)	0,0128(1)	0,054(1)	-0,0184(1)	0,0044(7)	0,0075(2)
C17	0,0387	0,0292	0,0355	-0,0055	-0,0061	-0,001
C17A	0,047(1)	0,0336(1)	0,039(1)	0,0195(1)	0,0020(7)	-0,0183(2)
C18	0,0394	0,0341	0,0413	-0,0014	-0,0123	-0,001
C18A	0,026(1)	0,0588(1)	0,028(1)	0,0152(1)	-0,0111(7)	0,0104(2)
C19	0,0377	0,0343	0,035	-0,0026	-0,0098	-0,0033
C19A	0,034(1)	0,0377(1)	0,049(1)	0,0096(1)	-0,0049(7)	0,0284(2)
C20	0,0341	0,0439	0,0409	-0,0069	-0,0038	0,003
C20A	0,016(1)	0,0601(1)	0,038(1)	-0,0057(1)	0,0020(7)	0,0159(2)
C21	0,0344	0,0486	0,035	-0,0039	-0,0143	-0,003
C21A	0,030(1)	0,0692(1)	0,017(1)	-0,0009(1)	-0,0051(7)	-0,0070(2)
C22	0,0286	0,0431	0,0497	-0,0077	-0,012	-0,0028
C22A	0,037(1)	0,0533(1)	0,027(1)	-0,0229(1)	0,0009(7)	-0,0086(2)
C23	0,039	0,0435	0,0405	-0,0099	-0,009	-0,002
C23A	0,053(1)	0,0178(1)	0,049(1)	0,0225(1)	-0,0035(7)	0,0080(2)
C24	0,0338	0,0529	0,0434	-0,0134	-0,0173	0,0019
C24A	0,055(1)	0,0071(1)	0,059(1)	-0,0023(1)	0,0016(7)	0,0168(2)
C25	0,0439	0,0409	0,0458	-0,0002	-0,0182	0,0075
C25A	0,043(1)	0,0337(1)	0,045(1)	-0,0247(1)	0,0067(7)	0,0113(2)
C26	0,0358	0,0479	0,0481	-0,0063	-0,0098	0,0012
C26A	0,051(1)	0,0333(1)	0,040(1)	0,0268(1)	-0,0017(7)	-0,0063(2)
C27	0,0371	0,0434	0,0472	-0,005	-0,0075	0,0053

C27A	0,034(1)	0,0581(1)	0,029(1)	0,0126(1)	0,0051(7)	-0,0190(2)
C28	0,0358	0,039	0,034	-0,0052	-0,007	-0,0044
C28A	0,039(1)	0,0396(1)	0,037(1)	0,0240(1)	-0,0081(7)	0,0129(2)
C29	0,0486	0,0403	0,0387	-0,0114	-0,0176	0,0088
C29A	0,031(1)	0,0434(1)	0,051(1)	-0,0029(1)	0,0004(7)	0,0303(2)
C30	0,0466	0,0467	0,0414	0,0019	-0,021	0,0041
C30A	0,046(1)	0,0206(1)	0,050(1)	0,0167(1)	-0,0046(7)	0,0203(2)
C31	0,0681	0,0229	0,0339	0,0138	0,0199	-0,0062
C31A	0,017(1)	0,0661(1)	0,032(1)	-0,0080(1)	0,0063(7)	0,0048(2)
C32	0,0362	0,034	0,042	-0,0072	-0,0098	-0,0045
C32A	0,034(1)	0,0621(1)	0,019(1)	0,0135(1)	-0,0036(7)	-0,0053(2)
C33	0,0405	0,0294	0,0442	-0,0099	-0,0056	0,0036
C33A	0,036(1)	0,0537(1)	0,028(1)	-0,0231(1)	0,0050(7)	-0,0011(2)
C34	0,03	0,04	0,0279	-0,0008	-0,0117	0,0043
C34A	0,039(1)	0,0338(1)	0,042(1)	0,0212(1)	-0,0076(7)	0,0176(2)
C35	0,0412	0,0518	0,0427	-0,0162	-0,0091	0,0006
C35A	0,043(1)	0,0244(1)	0,056(1)	0,0001(1)	0,0000(7)	0,0286(2)
C36	0,0463	0,0539	0,0393	-0,0018	-0,0068	0,0033
C36A	0,031(1)	0,0494(1)	0,043(1)	-0,0176(1)	0,0071(7)	0,0193(2)
C37	0,035	0,0527	0,0465	-0,0122	-0,0094	-0,0049
C37A	0,040(1)	0,0522(1)	0,027(1)	0,0225(1)	-0,0023(7)	-0,0066(2)
C38	0,0527	0,0379	0,0353	-0,0066	-0,0096	0,0056
C38A	0,022(1)	0,0650(1)	0,029(1)	0,0021(1)	0,0060(7)	-0,0148(2)
C39	0,0358	0,0311	0,0385	-0,0061	-0,0167	0,0019
C39A	0,042(1)	0,0427(1)	0,032(1)	0,0256(1)	-0,0056(7)	0,0021(2)
C40	0,0465	0,0379	0,0455	-0,0083	-0,0107	0,0042
C40A	0,050(1)	0,0232(1)	0,060(1)	-0,0118(1)	0,0042(7)	0,0261(2)
C41	0,0345	0,0408	0,0563	-0,0129	-0,0146	0,006
C41A	0,054(1)	0,0061(1)	0,053(1)	0,0123(1)	-0,0012(7)	0,0078(2)
C42	0,0318	0,0404	0,0472	-0,0033	-0,0009	0,0022
C42A	0,026(1)	0,0617(1)	0,032(1)	-0,0160(1)	0,0083(7)	0,0075(2)
C43	0,0358	0,042	0,0472	-0,0031	-0,0052	-0,0082
C43A	0,030(1)	0,0645(1)	0,019(1)	0,0054(1)	0,0030(7)	-0,0094(2)
C44	0,0407	0,0353	0,0508	-0,0105	-0,0211	0,0036
C44A	0,028(1)	0,0656(1)	0,024(1)	-0,0130(1)	0,0070(7)	-0,0014(2)

C45A	0,031(1)	0,0550(1)	0,028(1)	0,0188(1)	-0,0100(7)	0,0083(2)
C46A	0,034(1)	0,0375(1)	0,047(1)	0,0127(1)	-0,0062(7)	0,0263(2)
C47A	0,030(1)	0,0451(1)	0,049(1)	-0,0083(1)	0,0029(7)	0,0278(2)
C48A	0,023(1)	0,0657(1)	0,030(1)	-0,0123(1)	0,0082(7)	0,0047(2)
C49A	0,032(1)	0,0662(1)	0,020(1)	0,0084(1)	0,0033(7)	-0,0111(2)
C50A	0,032(1)	0,0652(1)	0,019(1)	0,0131(1)	-0,0068(7)	-0,0025(2)
C51A	0,047(1)	0,0307(1)	0,037(1)	0,0228(1)	-0,0005(7)	-0,0093(2)
C52A	0,040(1)	0,0430(1)	0,047(1)	-0,0235(1)	0,0080(7)	0,0178(2)
C53A	0,056(1)	0,0048(1)	0,058(1)	-0,0064(1)	0,0024(7)	0,0109(2)
C54A	0,051(1)	0,0116(1)	0,046(1)	0,0156(1)	-0,0002(7)	-0,0066(2)
C55A	0,029(1)	0,0678(1)	0,021(1)	-0,0099(1)	0,0060(7)	-0,0040(2)
C56A	0,037(1)	0,0495(1)	0,028(1)	0,0163(1)	0,0028(7)	-0,0157(2)
C57A	0,020(1)	0,0632(1)	0,024(1)	0,0043(1)	-0,0105(7)	0,0001(2)
C58A	0,018(1)	0,0575(1)	0,038(1)	0,0061(1)	-0,0067(7)	0,0193(2)
C59A	0,016(1)	0,0597(1)	0,040(1)	-0,0021(1)	-0,0009(7)	0,0186(2)
C60A	0,017(1)	0,0676(1)	0,030(1)	-0,0045(1)	0,0062(7)	-0,0031(2)
C61A	0,030(1)	0,0638(1)	0,018(1)	-0,0089(1)	-0,0038(7)	-0,0086(2)
C62A	0,044(1)	0,0376(1)	0,040(1)	-0,0274(1)	0,0054(7)	0,0015(2)
C63A	0,058(1)	0,0077(1)	0,055(1)	-0,0141(1)	0,0029(7)	-0,0066(2)
C64A	0,045(1)	0,0181(1)	0,044(1)	0,0042(1)	0,0015(7)	-0,0209(2)
C65A	0,028(1)	0,0542(1)	0,030(1)	0,0071(1)	0,0048(7)	-0,0196(2)
C66A	0,015(1)	0,0620(1)	0,028(1)	0,0020(1)	-0,0088(7)	0,0013(2)
C67A	0,027(1)	0,0607(1)	0,021(1)	-0,0097(1)	-0,0069(7)	-0,0113(2)
C68A	0,012(1)	0,0686(1)	0,033(1)	-0,0032(1)	0,0013(7)	-0,0007(2)
C69A	0,034(1)	0,0613(1)	0,022(1)	-0,0177(1)	0,0025(7)	-0,0056(2)
C70A	0,050(1)	0,0268(1)	0,045(1)	-0,0258(1)	0,0026(7)	-0,0098(2)
C71A	0,047(1)	0,0165(1)	0,046(1)	-0,0074(1)	0,0010(7)	-0,0207(2)
C72A	0,033(1)	0,0403(1)	0,037(1)	0,0039(1)	0,0023(7)	-0,0254(2)
C73A	0,019(1)	0,0552(1)	0,030(1)	-0,0060(1)	-0,0048(7)	-0,0164(2)
C74A	0,037(1)	0,0423(1)	0,033(1)	-0,0201(1)	-0,0024(7)	-0,0185(2)
C75A	0,018(1)	0,0577(1)	0,032(1)	-0,0024(1)	-0,0006(7)	-0,0174(2)
C76A	0,035(1)	0,0387(1)	0,036(1)	-0,0132(1)	-0,0023(7)	-0,0240(2)
C1B	0,092(1)	0,0395(7)	0,093(3)	-0,0109(8)	0,002(1)	0,002(1)
C2B	0,076(1)	0,0565(7)	0,086(3)	-0,0049(8)	-0,004(1)	-0,003(1)
C3B	0,103(1)	0,0248(7)	0,104(3)	-0,0063(8)	0,003(1)	0,014(1)

C4B	0,088(1)	0,0437(7)	0,088(3)	-0,0163(8)	0,003(1)	0,009(1)
C5B	0,060(1)	0,0728(7)	0,084(3)	0,0016(8)	-0,011(1)	0,010(1)
C6B	0,079(1)	0,0592(7)	0,090(3)	-0,0004(8)	-0,001(1)	-0,006(1)
C7B	0,095(1)	0,0265(7)	0,109(3)	-0,0106(8)	0,006(1)	0,033(1)
C8B	0,103(1)	0,0235(7)	0,104(3)	0,0067(8)	-0,001(1)	0,015(1)
C9B	0,091(1)	0,0390(7)	0,099(3)	-0,0194(8)	0,009(1)	0,025(1)
C10B	0,080(1)	0,0607(7)	0,078(3)	-0,0113(8)	-0,003(1)	0,004(1)
C11B	0,052(1)	0,0791(7)	0,092(3)	0,0057(8)	-0,011(1)	0,024(1)
C12B	0,068(1)	0,0726(7)	0,079(3)	0,0009(8)	-0,012(1)	0,007(1)
C13B	0,061(1)	0,0791(7)	0,089(3)	-0,0003(8)	0,001(1)	0,003(1)
C14B	0,096(1)	0,0411(7)	0,095(3)	0,0062(8)	-0,000(1)	-0,002(1)
C15B	0,084(1)	0,0321(7)	0,112(3)	-0,0020(8)	0,002(1)	0,046(1)
C16B	0,098(1)	0,0278(7)	0,108(3)	0,0177(8)	-0,007(1)	0,032(1)
C17B	0,083(1)	0,0547(7)	0,096(3)	-0,0213(8)	0,013(1)	0,027(1)
C18B	0,051(1)	0,0820(7)	0,095(3)	0,0003(8)	-0,003(1)	0,022(1)
C19B	0,060(1)	0,0703(7)	0,103(3)	0,0136(8)	-0,013(1)	0,042(1)
C20B	0,070(1)	0,0758(7)	0,081(3)	0,0147(8)	-0,017(1)	0,018(1)
C21B	0,069(1)	0,0753(7)	0,085(3)	0,0017(8)	0,005(1)	0,001(1)
C22B	0,091(1)	0,0507(7)	0,089(3)	0,0130(8)	-0,001(1)	-0,001(1)
C23B	0,069(1)	0,0532(7)	0,110(3)	-0,0064(8)	0,005(1)	0,048(1)
C24B	0,086(1)	0,0353(7)	0,113(3)	0,0133(8)	-0,007(1)	0,047(1)
C25B	0,096(1)	0,0430(7)	0,096(3)	0,0254(8)	-0,010(1)	0,021(1)
C26B	0,073(1)	0,0628(7)	0,103(3)	-0,0171(8)	0,013(1)	0,036(1)
C27B	0,082(1)	0,0708(7)	0,081(3)	-0,0164(8)	0,009(1)	0,012(1)
C28B	0,055(1)	0,0727(7)	0,103(3)	-0,0033(8)	0,002(1)	0,038(1)
C29B	0,071(1)	0,0699(7)	0,098(3)	0,0223(8)	-0,019(1)	0,037(1)
C30B	0,064(1)	0,0570(7)	0,109(3)	0,0045(8)	-0,004(1)	0,049(1)
C31B	0,078(1)	0,0755(7)	0,074(3)	0,0102(8)	-0,012(1)	0,009(1)
C32B	0,064(1)	0,0782(7)	0,086(3)	-0,0060(8)	0,010(1)	0,013(1)
C33B	0,092(1)	0,0544(7)	0,085(3)	0,0183(8)	-0,003(1)	0,004(1)
C34B	0,055(1)	0,0684(7)	0,104(3)	0,0007(8)	-0,001(1)	0,042(1)
C35B	0,074(1)	0,0553(7)	0,107(3)	0,0194(8)	-0,014(1)	0,046(1)
C36B	0,085(1)	0,0630(7)	0,087(3)	0,0258(8)	-0,016(1)	0,022(1)
C37B	0,066(1)	0,0752(7)	0,092(3)	-0,0130(8)	0,013(1)	0,023(1)
C38B	0,082(1)	0,0723(7)	0,074(3)	-0,0087(8)	-0,001(1)	0,005(1)

C39B	0,060(1)	0,0721(7)	0,099(3)	-0,0102(8)	0,009(1)	0,033(1)
C40B	0,089(1)	0,0479(7)	0,109(3)	0,0255(8)	-0,014(1)	0,042(1)
C41B	0,077(1)	0,0381(7)	0,111(3)	-0,0013(8)	0,002(1)	0,048(1)
C42B	0,085(1)	0,0689(7)	0,078(3)	0,0184(8)	-0,010(1)	0,010(1)
C43B	0,075(1)	0,0749(7)	0,078(3)	-0,0038(8)	0,007(1)	0,008(1)
C44B	0,085(1)	0,0697(7)	0,076(3)	0,0123(8)	-0,002(1)	0,004(1)
C45B	0,052(1)	0,0801(7)	0,096(3)	-0,0024(8)	0,002(1)	0,025(1)
C46B	0,057(1)	0,0707(7)	0,103(3)	0,0105(8)	-0,011(1)	0,042(1)
C47B	0,076(1)	0,0676(7)	0,094(3)	0,0244(8)	-0,019(1)	0,032(1)
C48B	0,083(1)	0,0730(7)	0,075(3)	0,0141(8)	-0,009(1)	0,008(1)
C49B	0,076(1)	0,0776(7)	0,079(3)	-0,0067(8)	0,009(1)	0,008(1)
C50B	0,061(1)	0,0813(7)	0,089(3)	-0,0042(8)	0,008(1)	0,012(1)
C51B	0,074(1)	0,0570(7)	0,098(3)	-0,0170(8)	0,012(1)	0,033(1)
C52B	0,094(1)	0,0545(7)	0,094(3)	0,0289(8)	-0,014(1)	0,022(1)
C53B	0,091(1)	0,0288(7)	0,112(3)	0,0119(8)	-0,005(1)	0,043(1)
C54B	0,079(1)	0,0384(7)	0,104(3)	-0,0123(8)	0,008(1)	0,039(1)
C55B	0,083(1)	0,0720(7)	0,076(3)	0,0090(8)	0,001(1)	0,003(1)
C56B	0,077(1)	0,0664(7)	0,085(3)	-0,0163(8)	0,011(1)	0,018(1)
C57B	0,057(1)	0,0752(7)	0,088(3)	0,0000(8)	-0,003(1)	0,008(1)
C58B	0,056(1)	0,0803(7)	0,091(3)	0,0095(8)	-0,015(1)	0,024(1)
C59B	0,065(1)	0,0782(7)	0,085(3)	0,0139(8)	-0,018(1)	0,021(1)
C60B	0,079(1)	0,0754(7)	0,073(3)	0,0029(8)	-0,008(1)	0,006(1)
C61B	0,075(1)	0,0658(7)	0,085(3)	0,0050(8)	0,003(1)	-0,002(1)
C62B	0,099(1)	0,0404(7)	0,095(3)	0,0212(8)	-0,006(1)	0,012(1)
C63B	0,103(1)	0,0203(7)	0,111(3)	0,0052(8)	-0,001(1)	0,029(1)
C64B	0,091(1)	0,0321(7)	0,098(3)	-0,0156(8)	0,006(1)	0,023(1)
C65B	0,083(1)	0,0641(7)	0,079(3)	-0,0149(8)	0,004(1)	0,009(1)
C66B	0,059(1)	0,0737(7)	0,086(3)	0,0007(8)	-0,009(1)	0,008(1)
C67B	0,074(1)	0,0614(7)	0,087(3)	0,0020(8)	0,000(1)	-0,003(1)
C68B	0,073(1)	0,0774(7)	0,076(3)	0,0020(8)	-0,012(1)	0,006(1)
C69B	0,086(1)	0,0613(7)	0,083(3)	0,0127(8)	0,000(1)	-0,001(1)
C70B	0,104(1)	0,0280(7)	0,103(3)	0,0115(8)	-0,002(1)	0,011(1)
C71B	0,097(1)	0,0247(7)	0,102(3)	-0,0086(8)	0,003(1)	0,018(1)
C72B	0,088(1)	0,0485(7)	0,087(3)	-0,0183(8)	0,004(1)	0,010(1)
C73B	0,076(1)	0,0573(7)	0,084(3)	-0,0068(8)	-0,005(1)	-0,001(1)

C74B	0,093(1)	0,0390(7)	0,094(3)	0,0022(8)	-0,000(1)	-0,001(1)
C75B	0,079(1)	0,0619(7)	0,080(3)	-0,0098(8)	-0,005(1)	0,001(1)
C76B	0,092(1)	0,0378(7)	0,093(3)	-0,0070(8)	0,000(1)	0,001(1)
C51	0,1055	0,054	0,1046	0,0023	-0,0271	0,022
C52	0,1055	0,054	0,1046	0,0023	-0,0271	0,022
C53	0,1055	0,054	0,1046	0,0023	-0,0271	0,022
C54	0,1055	0,054	0,1046	0,0023	-0,0271	0,022
C55	0,1055	0,054	0,1046	0,0023	-0,0271	0,022
C56	0,1055	0,054	0,1046	0,0023	-0,0271	0,022

3 $C_{84}(14) \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot C_6H_6$ Tab. 16: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{eq}/\text{\AA}^2$) von $C_{84}(14) \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot C_6H_6$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C30	0,3606(4)	0,7946(3)	0,1164(1)	0,039(1)
C45	-0,1267(4)	0,7497(4)	0,2606(2)	0,041(2)
C47	0,2800(4)	0,9666(3)	0,1186(1)	0,038(2)
C48	-0,0179(4)	0,6562(3)	0,3432(2)	0,034(1)
C50	0,3350(4)	0,6351(3)	0,1581(2)	0,043(1)
C51	0,2241(5)	0,5840(3)	0,3631(2)	0,036(1)
C52	0,1631(5)	0,9224(3)	0,4566(1)	0,039(2)
C53	0,3326(4)	1,0967(3)	0,2834(2)	0,037(2)
C54	-0,0500(5)	0,7049(4)	0,2172(2)	0,043(2)
C55	0,0399(4)	1,1076(3)	0,2035(2)	0,040(2)
C57	0,3858(4)	0,5742(3)	0,2537(2)	0,042(2)
C58	0,4206(4)	0,9796(4)	0,3616(2)	0,042(1)
C59	-0,1373(4)	0,8101(3)	0,4110(2)	0,043(1)
C60	-0,0173(4)	1,0466(3)	0,1788(2)	0,043(1)
C61	0,1180(4)	1,1236(2)	0,2982(2)	0,036(2)
C62	-0,1168(4)	0,7196(3)	0,3248(2)	0,041(1)
C63	0,4142(4)	1,0486(3)	0,2364(2)	0,037(1)
C64	0,3421(5)	0,5836(3)	0,3624(2)	0,039(2)
C65	0,3827(4)	0,6380(3)	0,4010(2)	0,040(1)
C66	0,4425(4)	0,7944(3)	0,1552(2)	0,037(1)
C67	0,1686(5)	0,8507(4)	0,0988(1)	0,042(2)
C68	-0,1044(4)	1,0034(3)	0,2145(2)	0,044(2)
C69	0,1205(4)	1,0824(3)	0,3621(2)	0,035(1)
C70	0,2436(5)	0,5884(3)	0,1928(2)	0,037(2)
C71	0,2758(5)	0,8793(4)	0,1008(1)	0,041(2)
C72	0,1229(5)	0,7578(4)	0,4776(1)	0,039(2)
C73	0,0662(5)	0,9981(4)	0,1324(1)	0,042(2)
C74	0,4727(4)	0,6837(3)	0,3656(2)	0,045(2)
C75	-0,1274(4)	0,9041(4)	0,4235(2)	0,043(1)
C76	0,4208(4)	0,6310(3)	0,1964(2)	0,041(1)

C77	-0,0307(4)	0,8591(4)	0,1555(2)	0,042(1)
C78	0,0612(5)	0,9066(4)	0,1210(1)	0,040(2)
C79	0,2282(5)	1,0539(3)	0,3835(2)	0,036(1)
C81	0,1723(5)	1,0301(3)	0,1284(1)	0,039(1)
C82	-0,1403(4)	1,0314(3)	0,2742(2)	0,042(1)
C83	0,5133(3)	0,8876(3)	0,2198(2)	0,039(1)
C84	0,5411(3)	0,8036(4)	0,2629(2)	0,039(2)
C85	0,1311(5)	0,6229(3)	0,1834(2)	0,038(1)
C86	0,3070(5)	0,7144(4)	0,1174(1)	0,040(2)
C87	0,3144(5)	0,7766(4)	0,4574(1)	0,042(2)
C89	0,4980(4)	0,9341(4)	0,3177(2)	0,041(2)
C90	0,1846(4)	0,5710(2)	0,3060(2)	0,035(2)
C92	0,3068(5)	0,6821(3)	0,4450(2)	0,042(2)
C93	-0,0735(4)	1,0827(3)	0,3010(2)	0,040(1)
C94	0,2519(5)	0,9718(3)	0,4284(1)	0,041(2)
C95	0,3574(4)	1,0529(3)	0,1846(2)	0,035(1)
C96	0,0217(4)	1,1177(3)	0,2669(2)	0,041(2)
C97	-0,0444(4)	0,7424(3)	0,4337(1)	0,040(1)
C100	0,4206(4)	0,5860(3)	0,3063(3)	0,045(1)
C101	0,4759(4)	0,7084(3)	0,1966(2)	0,039(1)
C102	-0,0314(4)	0,8928(3)	0,4555(1)	0,041(2)
C103	0,0211(4)	0,6679(3)	0,4004(2)	0,038(1)
C104	0,2698(4)	0,5585(2)	0,2537(2)	0,038(2)
C106	0,4543(4)	0,8873(3)	0,1700(2)	0,038(1)
C107	0,3686(5)	0,9249(4)	0,4141(2)	0,040(2)
C108	0,0409(4)	0,6276(3)	0,2349(2)	0,035(1)
C109	0,4948(3)	0,6535(3)	0,3065(3)	0,040(1)
C110	-0,1670(4)	0,8510(4)	0,2520(2)	0,046(2)
C111	0,3338(4)	1,0614(3)	0,3443(2)	0,036(2)
C112	0,5275(3)	0,8321(4)	0,3228(2)	0,043(2)
C113	0,0127(5)	0,7917(3)	0,4682(1)	0,043(2)
C114	-0,1735(3)	0,7990(3)	0,3574(3)	0,043(2)
C115	0,3749(4)	0,9740(3)	0,1508(1)	0,036(1)
C116	0,2004(5)	0,8241(4)	0,4758(1)	0,043(2)
C117	0,2441(5)	1,1115(3)	0,1970(2)	0,039(2)

C118	0,0468(5)	0,9579(3)	0,4422(1)	0,041(1)
C119	0,4813(4)	0,7765(4)	0,3752(2)	0,042(2)
C120	0,3994(4)	0,8239(4)	0,4227(2)	0,045(2)
C121	-0,1146(4)	0,9082(4)	0,2023(2)	0,046(2)
C123	0,1884(5)	0,6743(3)	0,4518(1)	0,043(2)
C124	-0,2026(3)	0,8807(4)	0,3126(2)	0,044(2)
C125	0,0249(4)	1,0372(3)	0,3953(2)	0,039(1)
C126	0,1018(5)	0,7047(4)	0,1389(2)	0,043(2)
C127	-0,1506(4)	0,9811(3)	0,3796(2)	0,043(1)
C128	0,0652(4)	0,6072(3)	0,2961(2)	0,036(2)
C129	0,5200(3)	0,7155(3)	0,2531(2)	0,040(1)
C130	0,4932(4)	0,9691(4)	0,2532(2)	0,041(2)
C131	0,1418(4)	0,6319(3)	0,4095(2)	0,040(1)
C132	-0,0087(4)	0,7592(4)	0,1615(2)	0,042(2)
C133	0,1549(5)	1,1007(3)	0,1696(2)	0,040(2)
C135	-0,1902(3)	0,9695(4)	0,3228(2)	0,047(2)
C136	0,1884(5)	0,7498(4)	0,1073(1)	0,043(2)
C137	-0,0748(4)	1,0475(3)	0,3658(2)	0,041(1)
C138	0,2250(4)	1,1301(2)	0,2612(2)	0,033(2)
Ag1	1	0	0	0,0189(2)
N1	0,8268(3)	0,0032(2)	0,0374(1)	0,020(1)
N2	0,9829(3)	0,1404(1)	0,0203(1)	0,017(1)
C5	0,7671(3)	-0,0675(3)	0,0361(1)	0,018(1)
C6	0,7522(3)	0,0778(3)	0,0621(1)	0,017(1)
C7	0,9225(4)	0,2733(3)	0,0689(1)	0,021(1)
C11	0,7427(3)	-0,3057(3)	0,0603(1)	0,023(1)
C13	0,7304(3)	-0,2231(3)	0,0197(1)	0,018(1)
C14	0,6858(3)	0,2330(3)	0,1040(1)	0,020(1)
C15	0,6396(3)	-0,2034(3)	-0,0153(1)	0,024(1)
C16	0,7801(3)	0,1643(3)	0,0717(1)	0,017(1)
C21	0,8885(4)	0,1905(3)	0,0537(1)	0,017(1)
C22	1,0723(4)	0,1874(3)	0,0139(1)	0,020(1)
C23	0,5636(3)	-0,2646(3)	-0,0099(1)	0,027(1)
C24	0,6396(3)	0,0526(3)	0,0760(1)	0,022(1)
C28	0,6664(4)	-0,3678(3)	0,0657(1)	0,023(1)

C32	0,8127(4)	-0,1561(3)	0,0144(1)	0,019(1)
C33	1,0336(4)	0,2720(2)	0,0446(1)	0,020(1)
C34	0,6483(3)	-0,0350(3)	0,0603(1)	0,021(1)
C35	0,6274(3)	0,2064(3)	0,161(1)	0,027(1)
C36	0,5354(4)	0,2680(3)	0,1894(1)	0,033(1)
C37	0,6503(3)	0,3251(3)	0,0763(1)	0,024(1)
C41	0,5588(4)	0,3867(3)	0,1046(2)	0,034(1)
C42	0,5765(3)	-0,3464(3)	0,0307(1)	0,024(1)
C105	0,5007(3)	0,3576(3)	0,1611(2)	0,034(1)
Ag2	0	0,5	0,5	0,0208(2)
N3	-0,1633(3)	0,5375(2)	0,4705(1)	0,021(1)
N4	0,0568(3)	0,4123(1)	0,4298(1)	0,022(1)
C8	-0,1971(4)	0,5005(3)	0,4248(1)	0,021(1)
C9	-0,0060(4)	0,4036(2)	0,3845(1)	0,020(1)
C10	-0,2589(4)	0,5914(3)	0,4999(1)	0,022(1)
C12	0,1676(4)	0,3629(2)	0,4172(1)	0,020(1)
C17	-0,3715(3)	0,7065(3)	0,5694(1)	0,024(1)
C18	-0,3575(3)	0,5865(3)	0,4714(1)	0,027(1)
C19	-0,2597(3)	0,6421(3)	0,5495(1)	0,022(1)
C20	-0,2670(3)	0,4905(3)	0,2380(1)	0,028(1)
C25	-0,1234(4)	0,4424(2)	0,3825(1)	0,021(1)
C26	-0,2229(3)	0,5033(3)	0,2898(1)	0,025(1)
C27	0,0722(4)	0,3458(2)	0,3416(1)	0,025(1)
C29	-0,1738(3)	0,4261(3)	0,3282(1)	0,021(1)
C31	-0,3197(4)	0,5304(3)	0,4262(1)	0,027(1)
C39	-0,1702(3)	0,3349(3)	0,3138(1)	0,027(1)
C40	0,1754(4)	0,3199(2)	0,3616(1)	0,023(1)
C46	-0,2598(3)	0,3995(3)	0,2238(1)	0,029(1)
C49	-0,2121(3)	0,3224(3)	0,2615(2)	0,029(1)
C56	-0,4005(4)	0,7954(3)	0,5386(1)	0,039(1)
C88	-0,5764(4)	0,8296(4)	0,6068(3)	0,052(2)
C98	-0,4449(4)	0,6808(3)	0,6205(2)	0,056(1)
C122	-0,5028(4)	0,8575(3)	0,5572(2)	0,044(1)
C134	-0,5468(5)	0,7427(4)	0,6395(3)	0,072(2)
C38	0,0502(5)	0,5211(3)	0,0707(1)	0,034(1)

C43	-0,0147(4)	0,4869(3)	0,1232(2)	0,031(1)
C44	0,1563(5)	0,3842(3)	0,1544(2)	0,037(1)
C80	0,2209(4)	0,4180(3)	0,1015(2)	0,038(1)
C91	0,1677(5)	0,4864(3)	0,0601(1)	0,036(1)
C99	0,0379(4)	0,4190(3)	0,1649(1)	0,032(1)
H7	0,8746	0,3205	0,0922	0,025
H11	0,804	-0,3199	0,0847	0,027
H15	0,6299	-0,147	-0,0432	0,028
H23	0,5021	-0,2505	-0,0341	0,033
H24	0,5708	0,0913	0,0933	0,027
H28	0,6759	-0,4246	0,0933	0,027
H33	0,7830	0,3181	0,0471	0,024
H34	0,587	-0,0691	0,0645	0,025
H35	0,6512	0,1445	0,1813	0,032
H36	0,4964	0,248	0,2283	0,04
H37	0,6894	0,3457	0,0375	0,029
H41	0,5357	0,4492	0,0852	0,041
H42	0,5234	-0,3882	0,0345	0,029
H105	0,4371	0,3998	0,1801	0,041
H18	-0,4353	0,6173	0,4825	0,033
H20	-0,3018	0,5439	0,2126	0,033
H26	-0,2264	0,5659	0,2991	0,029
H27	0,0533	0,329	0,3052	0,03
H31	-0,3659	0,5137	0,4001	0,032
H39	-0,1389	0,281	0,34	0,032
H40	0,2419	0,2805	0,3427	0,027
H46	-0,2879	0,3902	0,188	0,035
H49	-0,2077	0,26	0,2516	0,035
H56	-0,3499	0,8151	0,5038	0,046
H88	-0,6479	0,8703	0,6187	0,062
H98	-0,4259	0,6202	0,6432	0,068
H122	-0,5209	0,919	0,5355	0,053
H134	-0,5961	0,7243	0,6753	0,087
H38	0,0139	0,5684	0,042	0,041
H43	-0,0958	0,5104	0,1304	0,037

H44	0,1928	0,3375	0,1834	0,044
H80	0,3018	0,394	0,0938	0,045
H91	0,2122	0,5099	0,0239	0,043
H99	-0,0069	0,3959	0,2011	0,039

Tab. 17: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) von $\text{C}_{84}(14) \cdot \text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
C30	0,055(3)	0,043(4)	0,018(3)	-0,012(2)	0,015(3)	-0,016(4)
C45	0,038(3)	0,046(4)	0,050(4)	-0,004(3)	-0,015(3)	-0,024(3)
C47	0,061(4)	0,034(4)	0,016(2)	0,006(2)	0,003(3)	-0,013(3)
C48	0,047(4)	0,028(3)	0,032(3)	-0,004(3)	0,005(3)	-0,023(3)
C50	0,058(4)	0,037(3)	0,033(3)	-0,025(3)	0,016(3)	-0,011(3)
C51	0,052(4)	0,021(2)	0,032(3)	0,006(2)	-0,002(3)	-0,008(2)
C52	0,062(4)	0,044(4)	0,015(2)	-0,017(2)	-0,004(3)	-0,014(4)
C53	0,048(4)	0,027(2)	0,043(4)	-0,008(3)	-0,009(3)	-0,019(2)
C54	0,049(3)	0,052(4)	0,041(4)	-0,023(3)	-0,005(3)	-0,027(3)
C55	0,048(4)	0,020(3)	0,047(4)	0,008(2)	-0,012(3)	0,003(2)
C57	0,051(4)	0,021(3)	0,049(4)	-0,015(3)	0,001(3)	0,007(2)
C58	0,044(3)	0,051(3)	0,041(3)	-0,013(3)	-0,009(3)	-0,025(3)
C59	0,039(3)	0,050(4)	0,040(3)	-0,015(3)	0,017(3)	-0,018(3)
C60	0,050(3)	0,034(3)	0,044(3)	0,012(3)	-0,026(3)	-0,004(3)
C61	0,044(4)	0,014(2)	0,051(4)	-0,011(2)	-0,006(3)	-0,003(2)
C62	0,034(3)	0,034(3)	0,059(4)	-0,013(3)	0,003(3)	-0,019(3)
C63	0,038(3)	0,033(3)	0,042(3)	-0,006(3)	0,005(3)	-0,021(3)
C64	0,047(4)	0,021(2)	0,043(4)	0,004(2)	-0,007(3)	0,002(2)
C65	0,045(3)	0,031(3)	0,042(3)	0,009(3)	-0,021(3)	-0,001(3)
C66	0,042(3)	0,035(4)	0,033(3)	-0,019(3)	0,017(3)	-0,012(3)
C67	0,067(5)	0,051(4)	0,015(2)	-0,005(2)	-0,007(2)	-0,023(4)
C68	0,035(3)	0,038(4)	0,055(4)	0,006(3)	-0,023(3)	0,004(3)
C69	0,052(4)	0,020(2)	0,037(3)	-0,020(2)	0,005(3)	-0,012(3)
C70	0,057(4)	0,026(2)	0,030(4)	-0,021(2)	0,005(3)	-0,007(3)
C71	0,065(4)	0,044(4)	0,011(2)	0,000(2)	0,004(2)	-0,014(4)
C72	0,059(4)	0,046(4)	0,015(2)	0,001(2)	-0,002(2)	-0,021(4)
C73	0,059(4)	0,042(4)	0,024(3)	0,010(3)	-0,023(3)	-0,004(3)

C74	0,041(3)	0,042(4)	0,051(4)	0,005(3)	-0,023(3)	-0,001(3)
C75	0,040(3)	0,046(4)	0,041(3)	-0,022(3)	0,024(3)	-0,012(3)
C76	0,047(3)	0,025(3)	0,044(3)	-0,019(3)	0,014(3)	0,001(3)
C77	0,051(3)	0,049(4)	0,033(3)	-0,005(3)	-0,025(3)	-0,008(3)
C78	0,060(4)	0,045(4)	0,022(3)	0,002(3)	-0,023(3)	-0,015(4)
C79	0,046(4)	0,032(3)	0,039(3)	-0,018(3)	-0,008(3)	-0,016(3)
C81	0,061(4)	0,034(3)	0,021(3)	0,010(3)	-0,014(2)	-0,013(3)
C82	0,029(3)	0,034(3)	0,057(4)	-0,001(3)	-0,007(3)	0,006(2)
C83	0,029(3)	0,038(4)	0,048(3)	-0,010(4)	0,012(3)	-0,012(2)
C84	0,021(3)	0,042(4)	0,051(4)	-0,004(4)	0,001(2)	-0,004(2)
C85	0,059(4)	0,030(3)	0,032(3)	-0,018(3)	-0,004(3)	-0,017(3)
C86	0,062(4)	0,044(4)	0,017(3)	-0,017(3)	0,010(2)	-0,017(3)
C87	0,062(4)	0,048(4)	0,023(3)	0,000(3)	-0,021(3)	-0,017(4)
C89	0,037(3)	0,048(4)	0,047(4)	-0,006(3)	-0,010(3)	-0,022(3)
C90	0,053(4)	0,015(2)	0,038(4)	-0,003(2)	-0,002(3)	-0,009(2)
C92	0,052(4)	0,043(4)	0,029(3)	0,010(3)	-0,018(3)	-0,007(3)
C93	0,036(3)	0,024(2)	0,055(4)	-0,009(3)	-0,004(3)	0,008(2)
C94	0,065(5)	0,046(4)	0,021(3)	-0,017(3)	-0,008(3)	-0,019(4)
C95	0,048(4)	0,030(3)	0,031(3)	0,000(3)	0,001(3)	-0,021(3)
C96	0,044(4)	0,020(2)	0,054(4)	-0,006(2)	-0,006(3)	0,004(2)
C97	0,051(4)	0,045(3)	0,024(3)	-0,002(3)	0,013(3)	-0,027(3)
C100	0,044(3)	0,023(3)	0,058(4)	-0,001(3)	-0,008(4)	0,013(3)
C101	0,033(3)	0,035(4)	0,041(3)	-0,013(3)	0,011(2)	0,004(3)
C102	0,050(4)	0,051(4)	0,023(3)	-0,022(2)	0,017(3)	-0,017(3)
C103	0,052(4)	0,031(3)	0,030(3)	-0,002(3)	0,008(3)	-0,018(3)
C104	0,049(4)	0,017(2)	0,048(4)	-0,012(2)	0,001(3)	-0,006(2)
C106	0,038(3)	0,050(4)	0,025(3)	-0,006(3)	0,014(2)	-0,016(3)
C107	0,057(4)	0,041(4)	0,034(3)	-0,010(3)	-0,022(3)	-0,018(3)
C108	0,045(3)	0,029(3)	0,038(4)	-0,013(2)	-0,007(3)	-0,019(3)
C109	0,031(3)	0,029(3)	0,055(4)	-0,001(3)	-0,009(2)	0,004(3)
C110	0,027(3)	0,055(4)	0,061(4)	-0,010(4)	-0,017(3)	-0,012(3)
C111	0,049(4)	0,024(3)	0,046(4)	-0,013(3)	-0,013(3)	-0,018(3)
C112	0,028(3)	0,048(4)	0,055(4)	-0,004(3)	-0,014(2)	-0,009(2)
C113	0,069(5)	0,041(4)	0,016(3)	-0,005(2)	0,015(3)	-0,020(4)
C114	0,026(3)	0,045(4)	0,057(4)	-0,006(4)	0,004(3)	-0,014(3)

C115	0,044(3)	0,037(3)	0,024(3)	0,004(3)	0,009(3)	-0,018(3)
C116	0,063(4)	0,055(4)	0,013(2)	-0,010(2)	-0,008(2)	-0,012(4)
C117	0,055(4)	0,022(3)	0,040(4)	0,010(2)	-0,008(3)	-0,017(3)
C118	0,057(4)	0,041(3)	0,026(3)	-0,022(3)	0,007(3)	-0,008(3)
C119	0,036(3)	0,044(4)	0,050(4)	-0,001(3)	-0,026(3)	-0,006(3)
C120	0,055(4)	0,057(4)	0,031(3)	-0,003(3)	-0,026(3)	-0,018(4)
C121	0,041(3)	0,047(4)	0,057(4)	0,002(3)	-0,030(3)	-0,010(3)
C123	0,073(5)	0,033(3)	0,018(3)	0,013(3)	-0,005(3)	-0,013(3)
C124	0,017(3)	0,048(4)	0,069(4)	-0,017(4)	-0,001(2)	-0,005(2)
C125	0,045(4)	0,030(3)	0,040(3)	-0,025(3)	0,006(3)	-0,001(3)
C126	0,061(4)	0,054(4)	0,026(3)	-0,018(3)	-0,010(3)	-0,026(4)
C127	0,033(3)	0,038(3)	0,054(4)	-0,017(3)	0,014(3)	-0,003(3)
C128	0,050(4)	0,021(2)	0,040(4)	-0,008(3)	0,002(3)	-0,017(2)
C129	0,025(3)	0,033(3)	0,057(4)	-0,012(3)	0,001(3)	0,006(2)
C130	0,034(3)	0,045(4)	0,048(4)	-0,004(3)	0,001(2)	-0,020(3)
C131	0,061(4)	0,029(3)	0,029(3)	0,006(3)	-0,004(3)	-0,018(3)
C132	0,046(4)	0,055(4)	0,035(3)	-0,016(3)	-0,019(3)	-0,018(3)
C133	0,060(5)	0,023(3)	0,035(3)	0,013(3)	-0,011(3)	-0,011(3)
C135	0,026(3)	0,044(4)	0,066(4)	-0,017(3)	-0,002(3)	0,005(2)
C136	0,068(5)	0,053(4)	0,016(3)	-0,018(2)	-0,005(3)	-0,020(4)
C137	0,038(3)	0,027(3)	0,054(4)	-0,024(3)	0,009(3)	0,004(3)
C138	0,050(4)	0,014(2)	0,037(4)	-0,003(2)	-0,004(3)	-0,012(2)
Ag1	0,0240(3)	0,0186(3)	0,0171(2)	-0,0055(2)	-0,0032(2)	-0,0081(2)
N1	0,030(2)	0,014(1)	0,017(1)	-0,007(1)	-0,004(1)	-0,004(2)
N2	0,020(2)	0,020(1)	0,016(1)	-0,006(1)	-0,002(1)	-0,010(2)
C5	0,027(3)	0,013(3)	0,016(2)	-0,001(1)	-0,009(2)	-0,007(3)
C6	0,019(3)	0,023(3)	0,013(2)	-0,004(1)	-0,010(3)	
C7	0,027(3)	0,022(3)	0,016(2)	-0,007(1)	-0,001(2)	-0,006(2)
C11	0,025(2)	0,023(3)	0,021(2)	-0,002(1)	-0,005(2)	
C13	0,022(3)	0,017(3)	0,016(2)	-0,009(2)	0,001(2)	-0,007(2)
C14	0,022(3)	0,020(3)	0,023(3)	-0,007(2)	-0,007(2)	-0,011(2)
C15	0,031(3)	0,019(2)	0,023(2)	-0,003(1)	-0,006(2)	-0,007(2)
C16	0,025(3)	0,017(3)	0,012(2)	0,001(1)	-0,006(2)	-0,007(3)
C21	0,026(3)	0,016(2)	0,013(2)	-0,003(1)	-0,004(2)	-0,010(3)
C22	0,029(3)	0,021(3)	0,011(2)	-0,001(2)	-0,006(2)	-0,007(3)

C23	0,030(3)	0,025(3)	0,034(3)	-0,011(2)	-0,011(2)	-0,011(2)
C24	0,026(3)	0,020(3)	0,021(2)	-0,007(2)	-0,002(1)	-0,003(2)
C28	0,030(3)	0,018(2)	0,019(2)	-0,003(1)	0,003(2)	-0,005(2)
C32	0,029(3)	0,021(3)	0,008(2)	0,004(2)	-0,009(2)	-0,008(3)
C33	0,029(3)	0,017(3)	0,019(2)	-0,002(2)	-0,007(2)	-0,011(2)
C34	0,019(3)	0,023(3)	0,023(2)	-0,004(1)	0,000(2)	-0,008(2)
C35	0,033(3)	0,021(2)	0,031(3)	-0,010(2)	-0,004(2)	-0,011(2)
C36	0,034(3)	0,031(3)	0,038(3)	-0,018(3)	0,005(2)	-0,014(2)
C37	0,026(3)	0,023(3)	0,029(2)	-0,010(3)	-0,007(2)	-0,009(2)
C41	0,035(3)	0,023(3)	0,052(3)	-0,014(3)	-0,019(3)	-0,007(3)
C42	0,030(3)	0,017(3)	0,029(2)	-0,011(2)	0,003(2)	-0,012(1)
C105	0,025(3)	0,031(3)	0,053(3)	-0,031(3)	-0,002(3)	-0,005(2)
Ag2	0,0251(3)	0,0212(2)	0,0169(3)	-0,0055(2)	-0,0036(2)	-0,0037(2)
N3	0,034(2)	0,023(1)	0,011(1)	-0,008(1)	-0,005(1)	-0,008(2)
N4	0,024(2)	0,019(1)	0,020(2)	-0,005(1)	0,000(1)	0,000(1)
C8	0,022(3)	0,016(2)	0,019(3)	-0,002(2)	0,004(2)	0,002(2)
C9	0,028(3)	0,019(2)	0,015(2)	-0,001(2)	-0,007(3)	-0,009(2)
C10	0,026(3)	0,019(2)	0,020(3)	-0,005(2)	0,003(3)	-0,003(2)
C12	0,027(3)	0,016(2)	0,021(3)	-0,001(2)	-0,009(2)	-0,008(2)
C17	0,027(3)	0,027(3)	0,020(3)	-0,010(2)	-0,002(2)	-0,006(3)
C18	0,025(3)	0,029(2)	0,026(3)	-0,004(2)	-0,003(2)	-0,001(2)
C19	0,029(3)	0,019(2)	0,016(2)	-0,001(2)	0,002(2)	-0,005(2)
C20	0,027(2)	0,036(3)	0,019(3)	-0,003(2)	-0,005(2)	-0,001(2)
C25	0,021(3)	0,019(2)	0,022(3)	0,002(2)	-0,007(3)	-0,004(2)
C26	0,027(2)	0,025(3)	0,024(3)	-0,009(2)	-0,004(2)	-0,005(2)
C27	0,034(3)	0,021(2)	0,021(2)	-0,007(2)	-0,007(3)	-0,004(2)
C29	0,019(2)	0,025(3)	0,020(3)	-0,004(2)	-0,004(2)	-0,005(2)
C31	0,031(4)	0,029(2)	0,021(3)	-0,006(2)	-0,006(2)	-0,004(2)
C39	0,031(2)	0,028(3)	0,023(3)	-0,002(2)	-0,006(2)	-0,008(1)
C40	0,029(3)	0,017(2)	0,023(3)	-0,009(2)	-0,002(2)	-0,003(2)
C46	0,027(2)	0,038(3)	0,027(3)	-0,015(3)	-0,005(2)	-0,008(2)
C49	0,030(2)	0,026(3)	0,035(3)	-0,011(3)	-0,003(2)	-0,009(2)
C56	0,041(3)	0,036(3)	0,033(3)	-0,006(3)	-0,002(2)	0,005(3)
C88	0,035(3)	0,053(4)	0,066(4)	-0,029(3)	-0,005(3)	0,010(3)
C98	0,043(3)	0,038(3)	0,075(4)	-0,001(3)	0,014(3)	-0,002(3)

C122	0,051(3)	0,040(3)	0,040(3)	-0,014(3)	-0,016(3)	0,008(3)
C134	0,048(4)	0,069(4)	0,086(4)	-0,017(4)	0,032(3)	-0,007(3)
C38	0,058(4)	0,024(2)	0,024(3)	-0,006(2)	-0,010(3)	-0,011(3)
C43	0,032(3)	0,037(3)	0,025(3)	-0,011(2)	-0,006(3)	-0,005(2)
C44	0,051(4)	0,029(2)	0,037(3)	-0,012(2)	-0,019(3)	-0,006(3)
C80	0,032(3)	0,041(3)	0,046(3)	-0,025(3)	-0,003(3)	-0,008(3)
C91	0,045(4)	0,039(3)	0,028(3)	-0,015(3)	0,007(3)	-0,021(3)
C99	0,042(4)	0,034(3)	0,025(3)	-0,005(3)	-0,003(2)	-0,016(2)

4 $C_{70} \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot CH_3Cl$ Tab. 18: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{eq}/\text{\AA}^2$) von $C_{70} \cdot C_{44}H_{28}N_4Ag \cdot C_6H_6$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu2	0,40323(6)	0,75	0,86860(7)	0,0266(6)
N1	0,4027(3)	0,8333(3)	0,8696(3)	0,027(3)
N3	0,3340(4)	0,75	0,8302(5)	0,026(4)
N4	0,4741(4)	0,75	0,9050(5)	0,027(4)
C2	0,5536(4)	0,7777(4)	0,9348(4)	0,035(3)
C4	0,2844(4)	0,8955(4)	0,7982(5)	0,036(4)
C5	0,3771(4)	0,9243(4)	0,8639(4)	0,035(4)
C10	0,3638(4)	0,8690(4)	0,8504(4)	0,030(4)
C12	0,5238(4)	0,8963(4)	0,9331(4)	0,032(4)
C18	0,3203(4)	0,8518(4)	0,8210(4)	0,027(4)
C19	0,5394(4)	0,9010(4)	0,9924(5)	0,037(4)
C20	0,3069(3)	0,7962(4)	0,8107(4)	0,027(4)
C22	0,4231(4)	0,9243(4)	0,8905(4)	0,034(4)
C23	0,4874(4)	0,8514(4)	0,9139(4)	0,031(4)
C26	0,5402(4)	0,9363(4)	0,8916(5)	0,042(4)
C28	0,2634(4)	0,7781(4)	0,7771(4)	0,035(3)
C30	0,5713(4)	0,9438(4)	1,0105(5)	0,040(4)
C31	0,4395(4)	0,8679(4)	0,8927(4)	0,028(4)
C37	0,5868(4)	0,9838(4)	0,9688(5)	0,043(4)
C42	0,2179(4)	0,9770(5)	0,7582(6)	0,069(5)
C48	0,2994(4)	0,9331(5)	0,7538(5)	0,053(4)
C50	0,2356(4)	0,9001(4)	0,8218(5)	0,035(4)
C66	0,2664(5)	0,9742(5)	0,7338(6)	0,078(6)
C79	0,2023(4)	0,9399(4)	0,8009(5)	0,048(4)
C83	0,5712(4)	0,9797(4)	0,9095(5)	0,046(4)
C96	0,5034(4)	0,7959(4)	0,9172(4)	0,031(4)
Cu1	0,5	0,5	0,5	0,0247(6)
N2	0,5646(3)	0,5165(3)	0,4525(3)	0,025(3)
N5	0,5423(3)	0,4786(3)	0,5719(3)	0,026(3)
C1	0,6136(3)	0,5076(4)	0,4715(4)	0,025(3)

C3	0,6095(4)	0,4611(4)	0,6357(4)	0,035(4)
C6	0,6283(3)	0,4909(4)	0,5291(4)	0,025(3)
C7	0,5246(4)	0,4614(4)	0,6276(4)	0,028(3)
C14	0,6197(3)	0,5353(4)	0,3749(4)	0,032(3)
C17	0,5946(3)	0,4781(4)	0,5759(4)	0,026(3)
C25	0,6484(3)	0,5191(4)	0,4221(4)	0,031(3)
C27	0,4740(4)	0,4548(4)	0,6443(4)	0,032(4)
C29	0,5664(4)	0,4496(4)	0,6662(4)	0,032(3)
C32	0,6844(3)	0,4833(4)	0,5419(4)	0,028(3)
C35	0,4625(3)	0,4313(4)	0,7062(4)	0,027(3)
C38	0,7171(4)	0,5287(4)	0,5400(4)	0,036(4)
C39	0,4351(3)	0,3555(4)	0,7695(4)	0,033(4)
C43	0,7871(4)	0,4705(5)	0,5668(4)	0,041(4)
C46	0,7552(4)	0,4249(4)	0,5693(4)	0,039(4)
C52	0,7690(4)	0,5219(5)	0,5515(4)	0,043(4)
C58	0,4709(4)	0,4630(4)	0,7582(5)	0,041(4)
C68	0,4447(3)	0,3780(4)	0,7126(4)	0,031(3)
C73	0,7036(4)	0,4318(4)	0,5567(4)	0,034(4)
C89	0,4624(4)	0,4407(5)	0,8146(5)	0,049(5)
C105	0,5676(3)	0,5337(4)	0,3942(4)	0,025(4)
C106	0,4445(4)	0,3872(5)	0,8205(4)	0,037(4)
C8	0,9085(4)	0,6428(5)	0,3037(5)	0,045(4)
C9	0,9070(4)	0,7191(5)	0,2286(5)	0,055(4)
C11	0,9467(4)	0,7196(4)	0,4340(5)	0,040(4)
C15	0,9216(4)	0,6429(5)	0,3677(5)	0,047(5)
C16	0,9538(4)	0,6910(4)	0,3802(5)	0,042(4)
C21	0,9098(4)	0,7016(4)	0,4775(5)	0,041(4)
C24	0,8434(5)	0,6433(5)	0,2279(5)	0,052(5)
C33	0,8609(5)	0,6204(4)	0,2829(5)	0,049(5)
C34	0,8668(5)	0,6912(5)	0,2001(5)	0,054(5)
C36	0,8808(4)	0,6549(4)	0,4668(5)	0,044(4)
C40	0,7548(5)	0,6247(5)	0,2550(6)	0,057(5)
C41	0,8867(4)	0,6253(4)	0,4100(5)	0,046(4)
C44	0,8241(5)	0,6026(4)	0,3283(5)	0,050(5)
C45	0,8362(7)	0,75	0,5190(6)	0,048(7)

C47	0,7500(4)	0,6400(5)	0,4179(5)	0,050(5)
C51	0,7890(5)	0,6432(5)	0,2134(6)	0,056(5)
C53	0,6955(4)	0,6548(5)	0,3258(6)	0,055(5)
C54	0,8365(5)	0,6071(4)	0,3907(5)	0,048(4)
C55	0,8264(5)	0,6549(5)	0,4809(5)	0,051(5)
C56	0,8054(4)	0,7012(5)	0,5068(5)	0,048(5)
C60	0,7357(4)	0,6239(5)	0,3582(6)	0,051(4)
C61	0,6730(5)	0,75	0,2557(9)	0,051(7)
C63	0,7554(5)	0,7200(4)	0,4869(5)	0,049(4)
C65	0,8251(5)	0,7214(5)	0,1680(4)	0,052(4)
C70	0,8009(5)	0,6247(5)	0,4344(5)	0,049(5)
C72	0,6627(6)	0,75	0,316(1)	0,055(8)
C77	0,6909(4)	0,7202(5)	0,4106(6)	0,056(5)
C78	0,9587(4)	0,7206(5)	0,3245(5)	0,053(4)
C81	0,8862(7)	0,75	0,5046(6)	0,047(7)
C82	0,6968(4)	0,7011(5)	0,2268(6)	0,054(5)
C84	0,7713(5)	0,6065(4)	0,3136(6)	0,049(5)
C85	0,7332(4)	0,7190(5)	0,1832(5)	0,049(4)
C86	0,7056(4)	0,6550(5)	0,2623(6)	0,049(5)
C91	0,7792(5)	0,6909(5)	0,1755(5)	0,050(5)
C92	0,7267(4)	0,6891(5)	0,4452(6)	0,058(5)
C97	0,9314(4)	0,6911(5)	0,2761(5)	0,053(5)
C99	0,6733(4)	0,7019(6)	0,3517(6)	0,061(6)
C49	0,575(1)	0,656(2)	0,521(1)	0,34(3)
C57	0,444(1)	0,75	0,425(1)	0,10(1)
C59	0,3914(9)	0,6439(8)	0,6143(9)	0,11(1)
C62	0,488(1)	0,75	0,422(1)	0,11(1)
C64	0,4279(6)	0,6289(5)	0,5154(7)	0,061(6)
C67	0,3881(8)	0,6446(8)	0,5539(9)	0,103(9)
C69	0,4492(7)	0,6472(9)	0,7059(8)	0,090(8)
C71	0,3587(5)	0,6943(7)	0,5329(9)	0,076(7)
C74	0,4404(8)	0,6581(8)	0,4640(7)	0,094(8)
C75	0,4976(6)	0,6583(6)	0,4610(6)	0,066(6)
C76	0,596(1)	0,6910(2)	0,515(2)	0,26(3)
C80	0,546(1)	0,6258(8)	0,690(1)	0,12(1)

C87	0,4381(8)	0,6204(7)	0,643(1)	0,105(9)
C88	0,3692(5)	0,6859(9)	0,6438(7)	0,085(7)
C90	0,483(1)	0,6033(6)	0,610(1)	0,14(1)
C93	0,5655(8)	0,7237(8)	0,4607(8)	0,11(1)
C94	0,517(1)	0,6852(8)	0,7580(8)	0,17(1)
C95	0,533(1)	0,6069(6)	0,632(1)	0,21(1)
C100	0,502(1)	0,6439(7)	0,7255(8)	0,112(9)
C101	0,483(1)	0,6089(6)	0,5501(9)	0,18(1)
C102	0,5490(9)	0,7237(7)	0,7672(6)	0,107(9)
C104	0,5203(8)	0,701(1)	0,4393(9)	0,13(1)
C107	0,3739(5)	0,7212(6)	0,4826(8)	0,070(6)
C108	0,6059(8)	0,647(1)	0,623(1)	0,15(1)
C109	0,4162(8)	0,7009(8)	0,4474(7)	0,096(8)
C110	0,6449(7)	0,75	0,647(1)	0,17(2)
C111	0,6346(6)	0,697(1)	0,607(1)	0,13(1)
C112	0,4627(9)	0,7261(6)	0,7603(7)	0,107(8)
C113	0,5902(7)	0,6558(9)	0,694(1)	0,12(1)
C114	0,3854(8)	0,7239(8)	0,692(1)	0,13(1)
C115	0,6289(5)	0,7205(9)	0,548(1)	0,13(1)
C116	0,5739(8)	0,6277(8)	0,587(2)	0,26(3)
C117	0,424(1)	0,6905(9)	0,721(1)	0,15(1)
C118	0,606(1)	0,7025(8)	0,719(1)	0,25(1)
C119	0,516(1)	0,6259(8)	0,5101(9)	0,15(1)
C120	0,6173(9)	0,75	0,716(1)	0,13(1)
C121	0,3463(5)	0,7256(7)	0,589(1)	0,15(1)
CI22	0,7435(2)	0,8707(3)	0,9180(3)	0,191(4)
CI23	0,6523(1)	0,8761(2)	0,8518(3)	0,148(3)
CI20	0,7078(2)	0,9643(3)	0,8985(3)	0,062(3)
CI21	0,7049(3)	0,7832(3)	0,8686(3)	0,079(3)
C201	0,711(1)	0,897(1)	0,871(2)	0,14(2)
C202	0,709(1)	0,856(1)	0,862(1)	0,06(1)
CI1	0,2366(1)	0,75	0,4693(2)	0,095(2)
CI2	0,1450(1)	0,8095(1)	0,4388(2)	0,098(1)
C13	0,1707(6)	0,75	0,4739(8)	0,061(7)
H2	0,5810	0,8007	0,9444	0,043

H5	0,3574	0,9557	0,8557	0,041
H19	0,5283	0,8751	1,0207	0,045
H22	0,4407	0,9553	0,9048	0,040
H26	0,5301	0,9337	0,8513	0,050
H28	0,2394	0,8010	0,7585	0,042
H30	0,5823	0,9458	1,0505	0,048
H37	0,6077	1,0130	0,9809	0,051
H42	0,1956	1,0046	0,7452	0,082
H48	0,3320	0,9307	0,7374	0,064
H50	0,2253	0,8758	0,8522	0,043
H66	0,2766	0,9996	0,7043	0,094
H79	0,1693	0,9414	0,8159	0,057
H83	0,5815	1,0063	0,8814	0,056
H3	0,6425	0,4586	0,6506	0,041
H14	0,6314	0,5456	0,3368	0,039
H25	0,6837	0,5159	0,4229	0,038
H29	0,5643	0,4363	0,7057	0,038
H38	0,7044	0,5640	0,5309	0,043
H39	0,4224	0,3195	0,7732	0,040
H43	0,8215	0,4662	0,5757	0,049
H46	0,7680	0,3899	0,5792	0,047
H52	0,7910	0,5522	0,5487	0,051
H58	0,4823	0,4996	0,7546	0,050
H68	0,4390	0,3564	0,6783	0,037
H73	0,6819	0,4012	0,5584	0,040
H89	0,4689	0,4620	0,849	0,059
H106	0,4387	0,3723	0,8588	0,044
H13	0,1608	0,75	0,5167	0,073

Tab. 19: Lage- und anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) von $\text{C}_{70} \cdot \text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Cu2	0,027(1)	0,024(1)	0,028(1)	0	0,0010(8)	0
N1	0,029(5)	0,027(5)	0,026(4)	-0,005(4)	0,002(4)	-0,006(4)
N3	0,021(6)	0,027(7)	0,030(7)	0	0,007(5)	0
N4	0,035(7)	0,015(7)	0,031(7)	0	0,003(5)	0

C2	0,021(6)	0,038(6)	0,047(6)	-0,006(5)	-0,001(5)	-0,001(4)
C4	0,032(7)	0,031(6)	0,046(7)	0,005(5)	0,001(5)	0,004(5)
C5	0,033(7)	0,016(6)	0,055(7)	0,005(5)	0,015(6)	0,000(5)
C10	0,023(6)	0,033(7)	0,035(6)	0,005(5)	0,001(5)	-0,001(6)
C12	0,030(6)	0,030(6)	0,036(7)	-0,005(5)	0,010(5)	-0,008(5)
C18	0,032(6)	0,022(7)	0,026(6)	0,007(5)	0,011(5)	0,003(5)
C19	0,044(7)	0,030(7)	0,038(7)	-0,005(5)	-0,003(5)	-0,008(5)
C20	0,028(6)	0,028(7)	0,026(6)	0,001(5)	-0,004(5)	0,004(5)
C22	0,029(7)	0,027(7)	0,046(7)	-0,006(5)	0,008(5)	-0,012(5)
C23	0,032(7)	0,041(8)	0,021(6)	-0,003(5)	0,002(5)	-0,014(6)
C26	0,044(7)	0,049(7)	0,032(6)	-0,002(6)	0,002(5)	-0,017(6)
C28	0,034(6)	0,036(6)	0,034(6)	0,000(4)	-0,010(5)	0,008(5)
C30	0,038(6)	0,044(7)	0,037(6)	-0,011(6)	-0,003(5)	-0,005(6)
C31	0,041(7)	0,016(6)	0,027(6)	0,002(4)	0,011(5)	0,006(5)
C37	0,042(7)	0,044(7)	0,042(7)	-0,005(6)	-0,004(6)	-0,009(6)
C42	0,034(8)	0,047(8)	0,13(1)	0,047(8)	0,005(7)	0,013(6)
C48	0,033(7)	0,059(8)	0,068(8)	0,028(7)	0,009(6)	0,011(6)
C50	0,038(7)	0,022(6)	0,046(7)	0,006(5)	-0,003(6)	-0,003(5)
C66	0,048(8)	0,069(9)	0,12(1)	0,057(9)	0,017(8)	0,020(7)
C79	0,030(6)	0,036(7)	0,077(8)	0,020(6)	-0,002(6)	-0,001(6)
C83	0,053(7)	0,031(7)	0,054(8)	0,010(6)	-0,003(6)	-0,011(6)
C96	0,031(6)	0,031(7)	0,032(6)	0,003(5)	0,006(5)	-0,006(5)
Cu1	0,0187(9)	0,028(1)	0,027(1)	0,0034(8)	0,0007(7)	-0,0006(7)
N2	0,023(5)	0,024(5)	0,029(5)	0,002(4)	0,002(4)	-0,001(4)
N5	0,023(5)	0,028(5)	0,026(5)	-0,002(4)	-0,002(4)	0,000(4)
C1	0,019(6)	0,023(6)	0,033(6)	0,004(5)	0,002(5)	-0,003(4)
C3	0,033(7)	0,038(6)	0,033(6)	0,001(5)	-0,015(5)	0,002(5)
C6	0,016(6)	0,029(6)	0,031(6)	0,008(5)	-0,006(5)	-0,002(4)
C7	0,025(6)	0,027(6)	0,031(6)	0,000(5)	-0,003(6)	-0,002(5)
C14	0,022(6)	0,042(6)	0,033(6)	0,005(5)	0,004(5)	-0,001(5)
C17	0,017(6)	0,029(6)	0,032(6)	-0,001(5)	-0,001(5)	0,006(4)
C25	0,015(5)	0,040(6)	0,038(6)	0,007(5)	0,000(5)	0,001(5)
C27	0,034(7)	0,027(6)	0,034(6)	0,005(5)	0,009(6)	-0,005(5)
C29	0,024(6)	0,040(6)	0,031(6)	0,003(5)	0,007(6)	-0,005(5)
C32	0,031(6)	0,029(6)	0,024(6)	0,007(5)	0,000(5)	-0,005(6)

C35	0,013(5)	0,030(6)	0,037(7)	0,006(5)	-0,006(5)	0,003(5)
C38	0,029(7)	0,044(7)	0,034(6)	0,014(5)	0,001(5)	0,008(6)
C39	0,028(6)	0,037(6)	0,035(7)	0,014(6)	0,001(5)	-0,004(5)
C43	0,023(6)	0,065(9)	0,035(6)	0,007(6)	0,004(5)	-0,005(7)
C46	0,041(7)	0,039(7)	0,037(6)	0,000(5)	0,001(5)	0,008(6)
C52	0,038(8)	0,053(8)	0,038(7)	0,024(6)	0,004(5)	-0,009(6)
C58	0,043(7)	0,043(7)	0,038(7)	-0,005(6)	0,005(5)	-0,013(5)
C68	0,021(5)	0,044(7)	0,028(6)	0,006(5)	-0,002(4)	-0,007(5)
C73	0,027(7)	0,039(7)	0,036(6)	0,001(5)	-0,002(5)	-0,006(5)
C89	0,058(8)	0,055(9)	0,035(7)	-0,005(6)	0,012(6)	-0,001(6)
C105	0,021(6)	0,023(6)	0,032(7)	0,010(5)	0,008(5)	0,002(4)
C106	0,038(6)	0,051(8)	0,022(6)	0,003(6)	0,008(5)	0,001(6)
C8	0,043(7)	0,055(8)	0,038(8)	-0,020(6)	-0,001(6)	0,013(6)
C9	0,045(7)	0,078(8)	0,043(7)	-0,012(6)	0,025(6)	0,010(6)
C11	0,033(6)	0,042(6)	0,045(7)	0,008(6)	-0,017(6)	0,004(5)
C15	0,040(7)	0,046(8)	0,056(9)	-0,006(6)	0,007(7)	0,021(6)
C16	0,029(6)	0,039(7)	0,057(9)	-0,001(6)	-0,011(6)	0,015(6)
C21	0,050(7)	0,035(7)	0,039(7)	0,001(6)	-0,029(6)	-0,002(6)
C24	0,061(9)	0,055(9)	0,041(8)	-0,025(7)	-0,003(7)	0,016(7)
C33	0,062(9)	0,035(7)	0,050(8)	-0,016(6)	-0,003(7)	0,011(6)
C34	0,070(9)	0,060(9)	0,032(7)	-0,017(6)	0,011(7)	0,007(8)
C36	0,060(9)	0,036(7)	0,037(7)	0,003(6)	-0,013(6)	0,013(6)
C40	0,07(1)	0,036(7)	0,063(9)	-0,010(7)	-0,015(8)	-0,031(7)
C41	0,054(8)	0,031(7)	0,054(8)	0,001(6)	-0,024(7)	0,014(6)
C44	0,07(1)	0,019(6)	0,059(9)	-0,013(6)	-0,022(8)	0,004(6)
C45	0,07(1)	0,06(1)	0,016(9)	0	-0,003(9)	0
C47	0,049(8)	0,046(8)	0,056(8)	0,010(6)	0,002(7)	-0,020(7)
C51	0,07(1)	0,041(8)	0,057(9)	-0,022(7)	-0,021(8)	0,012(7)
C53	0,034(7)	0,045(8)	0,09(1)	-0,002(8)	0,003(7)	-0,021(6)
C54	0,059(8)	0,034(7)	0,052(8)	0,005(6)	-0,005(7)	-0,005(6)
C55	0,07(1)	0,054(8)	0,029(7)	0,015(6)	-0,005(7)	-0,003(7)
C56	0,055(8)	0,058(9)	0,031(7)	0,018(6)	0,012(6)	-0,006(7)
C60	0,040(7)	0,047(7)	0,065(9)	0,004(7)	-0,008(7)	-0,023(6)
C61	0,009(8)	0,07(1)	0,08(1)	0	-0,014(8)	0
C63	0,058(8)	0,056(7)	0,034(7)	0,002(5)	0,027(6)	-0,013(6)

C65	0,061(8)	0,081(9)	0,015(6)	-0,012(5)	0,005(5)	0,011(6)
C70	0,062(9)	0,043(7)	0,042(8)	0,021(6)	-0,001(7)	-0,009(7)
C72	0,03(1)	0,06(1)	0,08(1)	0	-0,01(1)	0
C77	0,031(7)	0,072(8)	0,065(9)	0,000(6)	0,019(6)	-0,015(6)
C78	0,019(6)	0,078(8)	0,062(8)	-0,012(7)	0,012(6)	0,004(5)
C81	0,07(1)	0,05(1)	0,028(9)	0	-0,007(9)	0
C82	0,044(8)	0,053(8)	0,066(9)	-0,005(8)	-0,025(7)	-0,004(7)
C84	0,058(9)	0,028(6)	0,062(9)	-0,010(6)	-0,018(8)	-0,008(6)
C85	0,048(8)	0,061(7)	0,038(7)	-0,016(5)	-0,017(6)	-0,001(6)
C86	0,028(7)	0,049(8)	0,07(1)	-0,004(7)	-0,019(6)	-0,011(6)
C91	0,056(9)	0,051(8)	0,043(7)	-0,011(6)	-0,013(6)	0,003(7)
C92	0,040(8)	0,07(1)	0,061(8)	0,002(8)	0,019(7)	-0,010(7)
C97	0,039(7)	0,08(1)	0,042(8)	-0,009(7)	0,008(6)	0,023(7)
C99	0,018(6)	0,08(1)	0,09(1)	0,011(9)	0,010(7)	-0,025(7)
C49	0,29(4)	0,52(7)	0,21(3)	-0,32(4)	-0,26(4)	0,36(5)
C57	0,14(3)	0,11(3)	0,05(1)	0	0,01(1)	0
C59	0,17(2)	0,08(1)	0,09(1)	-0,03(1)	0,06(1)	-0,09(1)
C62	0,12(3)	0,11(3)	0,09(2)	0	-0,03(2)	0
C64	0,10(1)	0,024(7)	0,06(1)	0,005(7)	-0,045(9)	-0,003(7)
C67	0,13(1)	0,10(1)	0,09(1)	-0,04(1)	0,02(1)	-0,08(1)
C69	0,10(1)	0,09(1)	0,07(1)	0,04(1)	-0,03(1)	-0,04(1)
C71	0,043(9)	0,07(1)	0,12(1)	-0,01(1)	-0,012(9)	-0,009(8)
C74	0,15(1)	0,07(1)	0,07(1)	-0,02(1)	-0,05(1)	-0,01(1)
C75	0,08(1)	0,07(1)	0,05(1)	-0,030(8)	0,018(8)	-0,018(9)
C76	0,21(4)	0,31(5)	0,27(5)	-0,13(4)	0,20(4)	0,03(4)
C80	0,17(2)	0,07(1)	0,14(1)	0,07(1)	0,04(2)	0,07(1)
C87	0,11(1)	0,04(1)	0,17(2)	0,05(1)	0,03(1)	-0,02(1)
C88	0,06(1)	0,14(1)	0,05(1)	-0,02(1)	0,009(8)	-0,05(1)
C90	0,25(3)	0,013(8)	0,15(2)	0,00(1)	0,02(2)	-0,01(1)
C93	0,10(1)	0,18(3)	0,06(1)	-0,04(1)	0,027(9)	-0,04(1)
C94	0,36(4)	0,07(1)	0,07(1)	0,05(1)	-0,11(1)	-0,13(2)
C95	0,22(3)	0,026(9)	0,38(4)	0,01(1)	-0,28(3)	-0,01(1)
C100	0,18(2)	0,07(1)	0,09(1)	0,06(1)	-0,01(1)	-0,02(1)
C101	0,47(5)	0,014(8)	0,05(1)	-0,009(8)	0,06(2)	0,01(1)
C102	0,20(2)	0,08(1)	0,037(8)	-0,015(7)	-0,03(1)	0,04(1)

C104	0,11(1)	0,17(2)	0,09(1)	-0,08(1)	0,03(1)	-0,03(1)
C107	0,056(9)	0,09(1)	0,065(9)	-0,032(8)	-0,024(7)	0,018(7)
C108	0,08(1)	0,15(2)	0,21(2)	0,13(1)	0,08(1)	0,08(1)
C109	0,18(1)	0,07(1)	0,044(9)	-0,013(9)	-0,04(1)	-0,02(1)
C110	0,00(1)	0,47(7)	0,03(1)	0	-0,02(1)	0
C111	0,05(1)	0,25(3)	0,09(1)	0,06(1)	-0,01(1)	0,06(1)
C112	0,21(1)	0,07(1)	0,042(8)	0,016(8)	0,05(1)	0,03(1)
C113	0,07(1)	0,10(1)	0,19(2)	0,10(1)	-0,04(1)	0,01(1)
C114	0,14(1)	0,10(1)	0,16(1)	0,06(1)	0,12(1)	0,02(1)
C115	0,025(8)	0,21(3)	0,15(1)	-0,09(1)	0,013(9)	-0,014(9)
C116	0,03(1)	0,04(1)	0,71(9)	-0,13(3)	0,01(3)	0,01(1)
C117	0,29(3)	0,06(1)	0,10(1)	0,02(1)	0,13(2)	-0,02(1)
C118	0,36(4)	0,04(1)	0,34(4)	0,02(1)	-0,34(4)	-0,01(1)
C119	0,32(4)	0,06(1)	0,06(1)	-0,05(1)	-0,04(1)	0,11(1)
C120	0,06(1)	0,15(3)	0,19(3)	0	-0,09(1)	0
C121	0,037(9)	0,13(2)	0,27(3)	0,01(1)	0,03(1)	-0,031(9)
CI22	0,126(4)	0,311(9)	0,136(5)	0,002(5)	-0,062(4)	0,051(5)
CI23	0,091(3)	0,132(4)	0,222(6)	0,047(4)	-0,063(4)	-0,024(3)
CI20	0,053(4)	0,073(5)	0,061(4)	-0,012(3)	0,009(3)	-0,010(3)
CI21	0,112(6)	0,066(4)	0,059(5)	-0,001(3)	0,023(4)	0,006(4)
C201	0,11(3)	0,04(2)	0,26(5)	0,00(3)	-0,12(3)	0,00(2)
C202	0,05(1)	0,07(2)	0,05(1)	-0,03(1)	-0,01(1)	0,01(1)
CI1	0,067(3)	0,131(5)	0,086(4)	0	0,001(3)	0
CI2	0,073(2)	0,089(3)	0,133(3)	0,028(2)	0,029(2)	0,009(2)
C13	0,05(1)	0,08(1)	0,06(1)	0	0,008(8)	0

5 $C_{70} \cdot C_{10}H_{10}Fe$ Tab. 20: Lage- und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{eq}/\text{\AA}^2$) von $C_{70} \cdot C_{10}H_{10}Fe$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
C1	0,1590(3)	0,9268(6)	0,1103(4)	0,031(1)
C2	0,1274(2)	0,8398(6)	0,1892(4)	0,025(1)
C3	0,2251(3)	0,3117(5)	0,2605(4)	0,025(1)
C4	0,3521(1)	0,6643(6)	0,1804(3)	0,026(1)
C5	0,3233(3)	0,9791(5)	0,3331(4)	0,027(1)
C6	0,1872(3)	0,8391(5)	0,3381(4)	0,026(1)
C7	0,1329(2)	0,4373(5)	0,1887(3)	0,022(1)
C8	0,3192(2)	0,5940(6)	0,5052(3)	0,026(1)
C9	0,2631(3)	0,9794(6)	0,1849(4)	0,031(1)
C10	0,3644(2)	0,4538(5)	0,2551(4)	0,021(1)
C11	0,1935(2)	0,4375(5)	0,3372(3)	0,019(1)
C12	0,4117(1)	0,6627(6)	0,3286(3)	0,023(1)
C13	0,2814(3)	0,9258(5)	0,4120(4)	0,026(1)
C14	0,3321(2)	0,3285(5)	0,3318(3)	0,023(1)
C15	0,2713(3)	0,3275(5)	0,1823(4)	0,024(1)
C16	0,3581(2)	0,8678(5)	0,2557(4)	0,023(1)
C17	0,3300(2)	0,9453(5)	0,4106(3)	0,026(1)
C18	0,1789(2)	0,3784(4)	0,2620(3)	0,022(1)
C19	0,1334(1)	0,6348(5)	0,2642(3)	0,020(1)
C20	0,4108(2)	0,4893(6)	0,4061(4)	0,025(1)
C21	0,2803(2)	0,8195(5)	0,4607(3)	0,027(1)
C22	0,4028(2)	0,8391(5)	0,4075(4)	0,024(1)
C23	0,3801(2)	0,8602(5)	0,4562(3)	0,029(1)
C24	0,2214(2)	0,3065(4)	0,1849(3)	0,025(1)
C25	0,1642(2)	0,9394(5)	0,1884(4)	0,029(1)
C26	0,2806(3)	0,8407(6)	0,1059(4)	0,027(1)
C27	0,2077(2)	0,9473(5)	0,1081(3)	0,030(1)
C28	0,1719(3)	0,3613(5)	0,1098(4)	0,024(1)
C29	0,2135(1)	0,6307(5)	0,4141(3)	0,022(1)
C30	0,3527(2)	0,4128(5)	0,4573(3)	0,025(1)

C31	0,0917(1)	0,6316(6)	0,1133(3)	0,027(1)
C32	0,2938(2)	0,3600(5)	0,4105(4)	0,025(1)
C33	0,2243(2)	0,9384(4)	0,3372(3)	0,024(1)
C34	0,1427(1)	0,7794(5)	0,2643(3)	0,023(1)
C35	0,3789(2)	0,7560(6)	0,5033(3)	0,023(1)
C36	0,2188(3)	0,8607(6)	0,0590(3)	0,031(1)
C37	0,2817(2)	0,3068(4)	0,3337(3)	0,021(1)
C38	0,2035(2)	0,6280(6)	0,0131(3)	0,030(1)
C39	0,4019(1)	0,6266(5)	0,5022(2)	0,025(1)
C40	0,1667(2)	0,5287(6)	0,0135(3)	0,030(1)
C41	0,2162(2)	0,9801(5)	0,2618(4)	0,025(1)
C42	0,3641(2)	0,5265(6)	0,5024(3)	0,028(1)
C43	0,1208(2)	0,5949(6)	0,0161(3)	0,030(1)
C44	0,2508(2)	0,4244(5)	0,4127(3)	0,026(1)
C45	0,1299(3)	0,7375(6)	0,0153(4)	0,034(1)
C46	0,1803(3)	0,7572(6)	0,0143(4)	0,035(1)
C47	0,2892(3)	0,4902(6)	0,1058(4)	0,028(1)
C48	0,1191(2)	0,8198(6)	0,0632(3)	0,029(1)
C49	0,3267(2)	0,3510(5)	0,2560(3)	0,023(1)
C50	0,1280(2)	0,4249(5)	0,1108(3)	0,025(1)
C51	0,3816(2)	0,7368(5)	0,2550(3)	0,025(1)
C52	0,3286(3)	0,7365(6)	0,5056(3)	0,027(1)
C53	0,3080(2)	0,9136(5)	0,1823(3)	0,026(1)
C54	0,3682(2)	0,9127(5)	0,3310(3)	0,024(1)
C55	0,4036(1)	0,5227(5)	0,3297(3)	0,025(1)
C56	0,1917(3)	0,4138(6)	0,0604(3)	0,031(1)
C57	0,1708(2)	0,5644(5)	0,3384(3)	0,022(1)
C58	0,1102(1)	0,5647(5)	0,1894(3)	0,022(1)
C59	0,4245(1)	0,7152(5)	0,4057(3)	0,024(1)
C60	0,3027(2)	0,7171(5)	0,1049(3)	0,027(1)
C61	0,2679(2)	1,0000(4)	0,2593(3)	0,026(1)
C62	0,3431(2)	0,5223(5)	0,1803(3)	0,025(1)
C63	0,3755(2)	0,3927(5)	0,4072(3)	0,025(1)
C64	0,2636(2)	0,6090(5)	0,0575(3)	0,030(1)
C65	0,2637(2)	0,5424(5)	0,4611(3)	0,025(1)

C66	0,4244(1)	0,6083(5)	0,4546(3)	0,025(1)
C67	0,1021(2)	0,5436(6)	0,0636(3)	0,028(1)
C68	0,2533(2)	0,3931(5)	0,1068(3)	0,028(1)
C69	0,0996(2)	0,7662(5)	0,1125(3)	0,027(1)
C70	0,2219(2)	0,7649(5)	0,4140(3)	0,026(1)
Fe1	0,48869(2)	0,14980(7)	0,28965(3)	0,0149(2)
C100	0,4308(2)	0,0394(5)	0,1872(3)	0,014(1)
C101	0,4401(2)	0,2664(6)	0,1883(4)	0,023(1)
C102	0,4856(2)	0,2085(5)	0,1867(3)	0,022(1)
C103	0,4055(1)	0,1625(6)	0,1881(2)	0,018(1)
C104	0,4805(2)	0,0698(5)	0,1875(3)	0,014(1)
C105	0,5668(2)	0,2090(5)	0,3908(3)	0,018(1)
C106	0,5611(2)	0,0691(5)	0,3909(3)	0,021(1)
C107	0,4863(1)	0,1635(7)	0,3930(2)	0,023(1)
C108	0,5202(2)	0,2674(5)	0,3920(3)	0,023(1)
C109	0,5115(2)	0,0407(5)	0,3922(3)	0,022(1)
Fe2	0,01448(2)	0,15357(7)	0,18823(3)	0,0147(2)
C200	0,0967(1)	0,1396(6)	0,2913(2)	0,019(1)
C201	0,0205(2)	0,2336(5)	0,2893(3)	0,017(1)
C202	0,0140(2)	0,0936(5)	0,2879(3)	0,018(1)
C203	0,0615(2)	0,0360(5)	0,2901(3)	0,019(1)
C204	0,0225(1)	0,1437(7)	0,0908(2)	0,023(1)
C205	0,0708(2)	0,2616(5)	0,2909(3)	0,017(1)
C206	-0,0117(3)	0,0376(5)	0,0881(4)	0,025(1)
C207	-0,0606(3)	0,0900(6)	0,0838(3)	0,024(1)
C208	-0,0059(2)	0,2634(6)	0,0872(3)	0,022(1)
C209	-0,0570(3)	0,2311(6)	0,0827(4)	0,026(1)
H100	0,417	-0,0448	0,1865	0,018
H101	0,4339	0,3567	0,1893	0,028
H102	0,5142	0,2541	0,1853	0,026
H103	0,3723	0,1727	0,1885	0,022
H104	0,5058	0,0084	0,1882	0,017
H105	0,5956	0,2545	0,39	0,022
H106	0,5856	0,007	0,3903	0,025
H107	0,4534	0,1734	0,394	0,028

H108	0,5134	0,3576	0,3922	0,027
H109	0,4978	-0,0432	0,3925	0,026
H200	0,1303	0,1295	0,2921	0,023
H201	-0,0042	0,2959	0,2892	0,021
H202	-0,0159	0,0482	0,286	0,022
H203	0,0685	-0,0542	0,2907	0,023
H204	0,0572	0,1366	0,0943	0,027
H205	0,0848	0,3456	0,2916	0,02
H206	-0,0035	-0,0519	0,0891	0,03
H207	-0,0898	0,0415	0,082	0,028
H208	0,007	0,3486	0,0878	0,026
H209	-0,0836	0,2909	0,0795	0,03

Tab. 21: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA^2) von $\text{C}_{70} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$.

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
C1	0,025(3)	0,022(3)	0,034(3)	0,013(2)	0,010(3)	0,010(2)
C2	0,015(2)	0,024(3)	0,035(3)	0,005(2)	0,013(2)	0,011(2)
C3	0,035(3)	0,009(2)	0,036(3)	0,003(2)	0,023(3)	-0,001(2)
C4	0,026(2)	0,033(3)	0,031(2)	-0,003(3)	0,023(1)	-0,007(2)
C5	0,031(3)	0,007(2)	0,046(4)	-0,006(2)	0,024(3)	-0,007(2)
C6	0,031(3)	0,022(3)	0,038(3)	0,001(2)	0,027(3)	0,008(2)
C7	0,023(3)	0,021(3)	0,020(3)	-0,007(2)	0,010(2)	-0,015(2)
C8	0,028(3)	0,037(3)	0,007(2)	0,006(2)	0,007(2)	0,005(2)
C9	0,034(3)	0,018(3)	0,040(4)	0,010(2)	0,021(3)	0,000(2)
C10	0,015(2)	0,027(3)	0,026(3)	-0,002(2)	0,015(2)	0,004(2)
C11	0,016(2)	0,022(2)	0,018(3)	0,007(1)	0,009(2)	-0,005(1)
C12	0,008(1)	0,035(3)	0,026(2)	-0,002(3)	0,010(1)	-0,001(2)
C13	0,033(3)	0,021(2)	0,030(3)	-0,013(2)	0,021(3)	-0,003(2)
C14	0,027(3)	0,015(2)	0,020(3)	0,010(2)	0,008(2)	0,012(2)
C15	0,040(3)	0,010(2)	0,025(3)	-0,010(2)	0,020(3)	0,000(2)
C16	0,024(3)	0,018(2)	0,032(3)	0,000(2)	0,018(3)	-0,006(2)
C17	0,023(2)	0,020(2)	0,026(3)	-0,018(2)	0,008(2)	-0,011(1)
C18	0,028(2)	0,014(2)	0,025(2)	-0,002(1)	0,016(2)	-0,014(1)
C19	0,013(1)	0,025(3)	0,026(2)	0,001(2)	0,013(1)	-0,001(1)

C20	0,014(2)	0,029(3)	0,025(3)	0,007(2)	0,007(2)	0,009(2)
C21	0,032(3)	0,027(3)	0,022(3)	-0,009(2)	0,016(2)	0,000(2)
C22	0,013(2)	0,028(3)	0,024(3)	-0,012(2)	0,006(2)	-0,015(2)
C23	0,022(3)	0,029(3)	0,027(3)	-0,017(2)	0,009(2)	-0,009(2)
C24	0,031(3)	0,009(2)	0,032(3)	-0,005(1)	0,016(2)	-0,002(1)
C25	0,030(3)	0,012(2)	0,044(3)	0,008(2)	0,020(3)	0,010(1)
C26	0,030(3)	0,029(3)	0,023(3)	0,013(2)	0,016(2)	-0,005(2)
C27	0,038(3)	0,021(3)	0,030(3)	0,016(2)	0,018(3)	0,009(2)
C28	0,032(3)	0,016(2)	0,019(3)	-0,013(2)	0,011(2)	-0,013(2)
C29	0,024(2)	0,032(3)	0,020(1)	0,002(2)	0,018(1)	0,003(2)
C30	0,020(2)	0,026(3)	0,012(2)	0,014(1)	-0,001(2)	0,008(1)
C31	0,006(1)	0,038(3)	0,024(2)	0,002(2)	0,001(1)	-0,003(2)
C32	0,030(3)	0,019(2)	0,025(3)	0,014(2)	0,015(2)	0,008(2)
C33	0,029(2)	0,011(2)	0,035(3)	-0,007(1)	0,020(2)	0,003(1)
C34	0,011(2)	0,032(3)	0,027(3)	0,000(2)	0,011(2)	0,006(1)
C35	0,014(2)	0,033(3)	0,007(2)	-0,007(1)	-0,003(1)	-0,005(2)
C36	0,044(3)	0,033(3)	0,023(3)	0,015(2)	0,024(3)	0,004(2)
C37	0,029(3)	0,011(2)	0,018(2)	0,005(1)	0,011(2)	0,002(1)
C38	0,039(3)	0,039(4)	0,007(1)	-0,002(2)	0,010(1)	0,000(2)
C39	0,016(2)	0,036(3)	0,007(1)	0,003(1)	-0,003(1)	0,001(1)
C40	0,029(3)	0,043(3)	0,004(2)	-0,008(2)	0,001(2)	-0,008(2)
C41	0,025(3)	0,015(2)	0,029(3)	0,003(2)	0,011(2)	0,008(2)
C42	0,026(3)	0,037(3)	0,012(2)	0,007(2)	0,006(2)	-0,001(2)
C43	0,023(3)	0,051(3)	0,001(2)	-0,006(2)	-0,003(2)	-0,005(2)
C44	0,039(3)	0,023(2)	0,026(3)	0,008(2)	0,024(2)	-0,005(2)
C45	0,022(3)	0,046(4)	0,018(3)	0,009(2)	0,002(2)	0,007(2)
C46	0,034(3)	0,042(3)	0,016(3)	0,014(2)	0,006(2)	0,005(3)
C47	0,037(3)	0,036(3)	0,024(3)	-0,007(2)	0,026(3)	-0,003(2)
C48	0,014(2)	0,037(3)	0,021(3)	0,015(2)	0,001(2)	0,012(2)
C49	0,026(2)	0,017(2)	0,033(3)	-0,004(1)	0,020(2)	0,005(1)
C50	0,015(2)	0,029(3)	0,020(2)	-0,008(2)	0,003(2)	-0,014(1)
C51	0,020(2)	0,031(3)	0,032(3)	-0,003(2)	0,020(2)	-0,006(1)
C52	0,034(3)	0,038(3)	0,007(2)	-0,011(2)	0,010(2)	-0,002(2)
C53	0,033(3)	0,021(2)	0,035(3)	0,008(2)	0,026(2)	-0,004(2)
C54	0,020(2)	0,018(2)	0,039(3)	-0,005(2)	0,019(2)	-0,011(1)

C55	0,013(2)	0,030(3)	0,034(3)	0,005(2)	0,014(2)	0,010(1)
C56	0,042(3)	0,032(3)	0,026(3)	-0,017(2)	0,023(3)	-0,011(2)
C57	0,028(2)	0,024(2)	0,032(3)	-0,005(1)	0,028(2)	-0,008(1)
C58	0,010(2)	0,031(3)	0,025(2)	-0,001(2)	0,010(1)	-0,004(1)
C59	0,008(2)	0,032(3)	0,021(2)	-0,004(1)	0,002(1)	-0,005(1)
C60	0,034(3)	0,035(3)	0,024(3)	0,003(2)	0,024(2)	-0,003(2)
C61	0,030(3)	0,005(2)	0,042(3)	0,000(1)	0,019(2)	-0,004(1)
C62	0,027(2)	0,027(3)	0,033(3)	-0,004(2)	0,025(2)	0,004(2)
C63	0,023(2)	0,021(2)	0,027(3)	0,012(2)	0,012(2)	0,017(1)
C64	0,040(3)	0,044(3)	0,017(2)	-0,003(2)	0,022(2)	-0,004(2)
C65	0,035(3)	0,031(3)	0,016(2)	0,007(2)	0,018(2)	0,000(2)
C66	0,008(1)	0,032(3)	0,019(2)	0,002(1)	-0,003(1)	0,002(1)
C67	0,011(2)	0,039(3)	0,023(3)	-0,009(2)	0,003(2)	-0,007(2)
C68	0,035(3)	0,026(3)	0,024(3)	-0,018(2)	0,017(2)	-0,004(2)
C69	0,010(2)	0,036(3)	0,025(3)	0,010(2)	0,004(2)	0,015(2)
C70	0,028(3)	0,035(3)	0,024(3)	-0,013(2)	0,021(2)	-0,002(2)
Fe1	0,0141(3)	0,0144(3)	0,0119(2)	0,0001(3)	0,0046(2)	0,0006(3)
C100	0,011(2)	0,016(2)	0,011(2)	-0,002(1)	0,003(1)	-0,004(1)
C101	0,027(3)	0,018(3)	0,019(3)	-0,001(2)	0,009(2)	-0,002(2)
C102	0,017(2)	0,029(3)	0,016(3)	-0,000(1)	0,007(2)	-0,003(1)
C103	0,013(1)	0,024(2)	0,012(1)	0,003(2)	0,004(1)	0,004(2)
C104	0,014(2)	0,015(2)	0,008(2)	-0,001(1)	0,002(1)	0,004(1)
C105	0,013(2)	0,022(2)	0,013(2)	0,001(1)	0,003(2)	-0,002(1)
C106	0,021(3)	0,019(2)	0,014(2)	0,003(1)	0,005(2)	0,004(1)
C107	0,019(1)	0,032(3)	0,014(1)	0,000(2)	0,007(1)	0,003(2)
C108	0,021(3)	0,022(3)	0,014(3)	-0,003(2)	0,003(2)	0,004(2)
C109	0,028(3)	0,018(2)	0,013(3)	0,006(2)	0,007(2)	0,001(2)
Fe2	0,0146(3)	0,0150(3)	0,0110(2)	0,0004(3)	0,0050(2)	0,0008(3)
C200	0,016(1)	0,023(2)	0,016(1)	0,001(2)	0,007(1)	0,000(2)
C201	0,022(3)	0,015(2)	0,015(2)	-0,007(1)	0,011(2)	-0,001(1)
C202	0,015(2)	0,022(2)	0,014(2)	-0,001(1)	0,006(2)	-0,003(1)
C203	0,020(2)	0,019(2)	0,017(3)	0,001(2)	0,009(2)	0,001(2)
C204	0,026(2)	0,029(2)	0,014(1)	-0,001(3)	0,011(1)	0,001(3)
C205	0,021(2)	0,016(2)	0,006(2)	-0,000(1)	0,003(2)	0,000(1)
C206	0,033(3)	0,015(2)	0,020(3)	-0,001(2)	0,010(3)	0,005(2)

C207	0,028(3)	0,026(3)	0,012(2)	-0,003(2)	0,008(2)	-0,006(2)
C208	0,028(3)	0,029(3)	0,002(2)	0,002(2)	0,005(2)	0,000(2)
C209	0,021(3)	0,025(3)	0,020(3)	0,008(2)	0,005(2)	0,010(2)

Danksagung

Bedanken möchte ich mich für den Zuspruch meines Doktorvaters Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Martin Jansen, einen für Mineralogen ungewohnten Themenbereich zu bearbeiten, und die damit verbundene fachspezifische Unterstützung. Ich danke ihm darüber hinaus für die Bereitstellung der nötigen finanziellen Mittel und die Chance, ein breit gefächertes Wissensspektrum kennen zu lernen.

Mein Dank gilt weiter Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid für die Anfertigung des Mitberichts sowie Herrn Prof. Dr. Helmut Bertagnolli für den Vorsitz bei der mündlichen Doktorprüfung.

Weiterhin danke ich

der Fullerengruppe am MPI für Festkörperforschung mit Dr. Konstantin Amsharov, Jörg Tomada, Kalin Simeonov, Nina Kozhemyakina und den ehemaligen Mitarbeitern Dr. Martin Panthöfer und Dr. Karin Bucher für die unterstützende Arbeit und die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen.

Herrn Dr. Jürgen Nuss und Frau Dr. Ina Dix für die röntgenographischen Messungen der Einkristalle,

Herrn Jörg Tomada für die tatkräftige Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten,

Herrn Christian Eckert für die technischen Zeichnungen,

Herrn Wolfgang König für die Durchführung der spektroskopischen Untersuchungen,

den Glasbläsern Herrn Helmut Kammerlander und Herrn Frank Schreiber,

Herrn Dr. Dieter Fischer für die Durchsicht dieser Arbeit,

den weiteren Kolleginnen und Kollegen für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Frau Angelika,
meinem Sohn Benjamin, meinen Eltern, meinem Bruder
und meinen Schwiegereltern, die mich die ganze
Zeit unterstützt und motiviert haben.

Lebenslauf

Name Lars Epple
Geburtsdatum, -ort 23.06.1977, Ruit – Ostfildern
Staatsangehörigkeit Deutsch
Familienstand verheiratet, ein Kind

Schulische Ausbildung

1983–1987 Grundschule Brunnenschule, Reichenbach/Fils
Grundschule, Göppingen – Bezgenriet
1987–1993 Uhland-Realschule, Göppingen
1993–1996 naturwissenschaftlich-technisches Gymnasium,
Kerschensteinerschule, Stuttgart-Feuerbach

Schulabschluss Ausbildungsabschluss

1993 Realschulabschluss
1996 Fachgebundene Hochschulreife
1996 Staatlich geprüfter chemisch-technischer Assistent

Zivildienst

1996–1997 Zivildienst bei der Lebenshilfe für Menschen mit Behinderung, Heiningen

Hochschulstudium

10/1997–11/2003 Diplomstudiengang Mineralogie, Universität Stuttgart
Diplomarbeit, Robert Bosch GmbH, Stuttgart
*Thema: Untersuchungen von Phasen im
Bereich $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$*

Promotion

01/2004–10/2007 Promotion, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,
Stuttgart
*Thema: Darstellung und Charakterisierung neuer leerer und
endohedralear Fullerene mittels Hochfrequenzofenverfahren*

Publikationen

Im Rahmen dieser Arbeit entstanden bisher folgende Arbeiten:

„Structures of the Individual Higher Fullerene Isomers $C_{76}-D_2$ and $C_{78}(2)-C_{2v}$ in Co-crystals with Ag- and Cu-Tetraphenylporphyrines“

L. Epple; K. Yu. Amsharov; M. Jansen

FULLERENES, NANOTUBES AND CARBON NANOSTRUCTURES

Volume 17, Issue 1, January 2009, pages: 67 - 77

„Crystallographic characterization and identification of a minor isomer of C_{84} fullerene“

L. Epple; K. Yu. Amsharov; K. Simeonov; I. Dix; M. Jansen

CHEMICAL COMMUNICATIONS

Issue 43, 2008, pages: 5610-5612

„Synthesis, isolation and characterization of new endohedral fullerenes $M@C_{72}$ ($M =$ Eu, Sr, Yb)“

K. Bucher; L. Epple; J. Mende; M. Mehring; M. Jansen

PHYSICA STATUS SOLIDI B-BASIC SOLID STATE PHYSICS

Volume 243, Issue 13, 2006, pages: 3025-3027

Poster

11th European Conference on Solid State Chemistry

11.-13.9. 2007

Caen, Campus 1, University of Caen - Basse-Normandie, France

„The crystal structures of higher fullerenes.“

20th International Winterschool/Euroconference on Electronic Properties of Novel Materials

04.-11.3. 2006

Kirchberg, Österreich

„Synthesis, isolation and characterization of new endohedral fullerenes“

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen verwendet habe. Diejenigen Stellen der Arbeit, die anderen Werken oder dem Sinn nach entnommen wurden, sind in jedem einzelnen Fall unter der Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Ein früherer Promotionsversuch an einer deutschen Hochschule hat nicht stattgefunden.

Lars Epple