

# ANGEWANDTE CHEMIE

104. Jahrgang 1992

Heft 2

Seite 113–252

## **C<sub>60</sub>: Buckminsterfulleren, die Himmelsphäre, die zur Erde fiel**

Von Harold W. Kroto \*

Überraschend entdeckten Radioastronomen in den Jahren 1975 bis 1978 in den kalten Dunkelwolken des interstellaren Raumes die langkettigen Polyinylcyanide HC<sub>5</sub>N, HC<sub>7</sub>N und HC<sub>9</sub>N. Bei der darauffolgenden Suche nach ihrer Quelle stellte sich heraus, daß sie von einer bestimmten Art von Roten Riesensternen, den Kohlenstoffsternen, ausgestoßen werden. Diese Vermutung konnte 1985 durch Experimente an Kohlenstoffclustern, mit denen die Chemie in solchen Sternen simuliert werden sollte, bestätigt werden. Im Verlauf dieser Clusteruntersuchungen machte man eine glückliche Entdeckung: Man fand eine stabile Kohlenstoffverbindung, C<sub>60</sub>, die sich spontan in einem chaotischen Plasma gebildet hatte, das von einem auf ein Graphit-Target fokussierten Laser erzeugt wurde. Man schlug für dieses Molekül eine geschlossene kugelförmige Käfigstruktur vor und gab der Verbindung, einer dritten allotropen Modifikation des Kohlenstoffs, den Namen Buckminsterfulleren. Es dauerte fünf Jahre, bis man ausreichende Mengen der Substanz zur Verfügung hatte, um die Richtigkeit dieser Vermutung zu beweisen. Vielleicht lassen sich – gerade zur rechten Zeit – Lehren aus der Tatsache ziehen, daß aufregende neue und strategisch bedeutsame Gebiete der Chemie und der Materialwissenschaften praktisch über Nacht im Zuge eines Grundlagenforschungsprogramms entdeckt wurden, dem es häufig genug an finanzieller Unterstützung mangelte und das seine Stimulation ausnahmslos aus der Faszination über die Rolle des Kohlenstoffs im Weltraum und in den Sternen bezog. In diesem Bericht sollen interessante Aspekte dieser Entdeckung, ihrer Vorgeschichte und der späteren Entwicklung vorgestellt werden. Die Geschichte hat viele Facetten, von denen einige damit zu tun haben, wie wissenschaftliche Entdeckungen gemacht werden.

### **Moleküle mit ungesättigten Kohlenstoffbindungen**

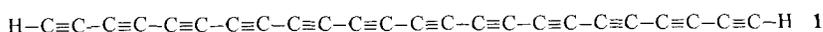
Anfang der siebziger Jahre wurde die Chemie des Kohlenstoffs in ungesättigten Konfigurationen zum Hauptforschungsgebiet meiner Arbeitsgruppe an der Universität von Sussex<sup>[1]</sup>. Wir interessierten uns damals für freie instabile Verbindungen und reaktive Zwischenstufen mit C-S-, C-P-, C-Si- oder auch C-C-Mehrfachbindungen. Diese Arbeiten waren durch einen gescheiterten Versuch, Thioformaldehyd (H<sub>2</sub>C=S) photolytisch herzustellen, angeregt worden. Nachdem ich jedoch einen Vortrag von Don Johnson (vom Na-

tional Bureau of Standards in Washington) gehört hatte, verlagerten wir unsere Aktivitäten sofort auf Thermolysen. Er beschrieb nämlich, wie er und Powell diese Verbindung hergestellt hatten<sup>[2]</sup>, indem sie MeSSMe-Dampf durch eine Quarzröhre leiteten, die einfach mit einem Bunsenbrenner erhitzt wurde! Diese Methode funktionierte glänzend: Durch Thermolyse eigens synthetisierter Vorstufen konnten wir eine Vielzahl anderer neuer Verbindungen mit einer C=S-Gruppe, z.B. Ethanthial und Thioketen, herstellen und, zumeist durch Mikrowellen- und Photoelektronenspektroskopie, charakterisieren<sup>[1]</sup>. Diese Schwefelverbindungen haben einen unverwechselbaren Geruch, und ich verstehe die Freiburger, die laut Noller<sup>[3]</sup> Baumann und Fromm gezwungen haben sollen, ihre Forschungsarbeiten an diesen Verbindungen einzustellen. Wir haben nach der Entdeckung des

[\*] Dr. H. W. Kroto  
School of Chemistry and Molecular Sciences  
University of Sussex  
Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)

Propanselenals unsere Arbeiten an den Selen-Analoga aus ähnlichen Gründen aufgegeben! Nach dem Erfolg mit den Schwefel-Kohlenstoff-Verbindungen nahmen wir uns, ganz im Geiste Mendelejews, alsbald das nächste Element der zweiten Periode, den Phosphor, vor. Die ersten Phosphaalkene,  $\text{CH}_2=\text{PH}$  und  $\text{CH}_2=\text{PCl}^{14)}$ , wurden 1976 in einem Gemeinschaftsprojekt mit John Nixon hergestellt; einige weitere sollten folgen<sup>11)</sup>. Zur selben Zeit gelang Becker in Deutschland die Synthese der  $\text{P}=\text{C}$ -Verbindung  $\text{PhP}=\text{C}(\text{tBu})\text{OSiMe}_3^{15)}$ . Damals hatte ich mir im Geiste schon eine einfache und durchführbare Lösung eines Problems zurechtgelegt, das mich seit 1964 beschäftigte, nämlich festzustellen, ob sich Derivate von Giers Phosphaacetylen

nur eine Kuvette voll schwarzen Rußes, sondern auch ein großartiges Spektrum des  $\text{C}_3$ -Moleküls, dessen rätselhafte Muster schließlich von Gausset et al. entschlüsselt wurden<sup>11)</sup>. Kohlenstoffketten schienen sich in fast jeder Hinsicht völlig eigenartig zu verhalten, und ich behielt solche Beobachtungen in meinem Gedächtnis. Diese Erinnerungen wurden Anfang der siebziger Jahre durch David Waltons Arbeiten über Polyine an der University of Sussex wieder geweckt. David hatte mit Hilfe der von ihm erstmals in der Acetylenchemie eingesetzten Silylschutzgruppentechnik<sup>12-14)</sup> elegante Methoden zur Synthese langkettiger Polyine entwickelt. Es gelang ihm und seinen Studenten, die 24 C-Atome enthaltende Stammverbindung **1** und sogar ein

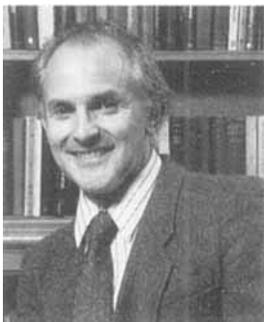


$\text{HC}\equiv\text{P}^{16)}$  synthetisieren lassen. Seit dem Tag meiner Ankunft als Postdoc am National Research Council(NRC)-Laboratorium in Ottawa war ich von  $\text{HC}\equiv\text{P}$  fasziniert. Takeshi Oka (der damals auch als Postdoc am NRC arbeitete) schwärmte von einem Spektrum dieses Moleküls, das Kelvin Tyler (ein weiterer NRC-Postdoc) gerade aufgenommen hatte<sup>17)</sup>. Ich war der Meinung, daß die Chemie von  $\text{HC}\equiv\text{P}$  und seiner Analoga Parallelen zu der der Nitrile aufweisen mußte. Die Herstellung von Übergangsmetallkomplexen sollte ebenso möglich sein wie die Synthese phosphorhaltiger Ringe über Cycloadditionen<sup>18, 9)</sup>. Der einfache Ansatz funktionierte sehr gut, und uns gelang die Herstellung des ersten Phosphaacetylen-Derivats,  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}^{110)}$ , durch Thermolyse von  $\text{EtPCl}_2$ , das uns von R. Schmutzler zur Verfügung gestellt worden war. Nach diesem Durchbruch synthetisierten wir weitere  $\text{XC}\equiv\text{P}$ -Verbindungen ( $\text{X}=\text{Hal}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $\text{N}\equiv\text{C}$ ,  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$  etc.<sup>11)</sup>). Es ist höchst befriedigend, daß die Phosphaalkine (und Phosphaalkene), wie ich bereits 1964 vermutet hatte, in der Folgezeit bei uns und anderen Gruppen als Synthesebausteine Verwendung gefunden haben<sup>9)</sup>.

Parallel zu unseren Untersuchungen an Verbindungen aus Elementen der zweiten Periode und Kohlenstoff beschäftigten wir uns auch mit kettenförmigen Molekülen mit C-C-Mehrfachbindungen. Schon seit einer Untersuchung des seltsamen Kohlensuboxids  $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  (dem Thema meiner Dissertation in Sheffield Anfang der sechziger Jahre bei meinem Doktorvater Richard Dixon) war ich von solchen Kettenmolekülen fasziniert. Dies weckte meine Neugier an langen Kohlenstoffketten und der ungewöhnlichen Flexibilität, die diese Moleküle häufig aufweisen; bis zum heutigen Tag ist die Beschäftigung mit diesen Molekülen eines meiner Hauptanliegen. Bei einer Blitzlichtphotolyse von  $\text{C}_3\text{O}_2$  am NRC ein oder zwei Jahre später erhielt ich nicht

(silylgeschütztes) Polyin aus 32 C-Atomen in winzigen Mengen in Lösung herzustellen<sup>13)</sup>. Diese Ketten waren optimal für eine Untersuchung der Schwingungs-Rotations-Dynamik geeignet – ein Gebiet, für das ich mich zu interessieren begonnen hatte. Vor meinem inneren Auge sah ich das Bild eines mikroskopischen quantenmechanischen Funkenmariechens, das einen sehr biegsamen Bambustaktstock hoch in die Luft wirft – und dann versucht, ihn beim Herabfallen aufzufangen, wobei sich der Taktstock heftig biegt und gleichzeitig dreht. Als erstes bot sich aufgrund seines enorm großen Dipolmoments  $\text{HC}_5\text{N}$  für eine mikrowellenspektroskopische Untersuchung an. Walton entwickelte einen Syntheseweg, und Anthony Alexander – ein „Chemistry-by-Thesis“-Student (Redaktion: Erklärung siehe Danksagung am Ende des Beitrags) – gelang 1974 die Herstellung der Verbindung und die Aufnahme eines Mikrowellenspektrums<sup>115)</sup>. Dies war nicht nur eine phantastische Leistung für einen Studenten, sondern auch für mich von großer Bedeutung, da es das erste Molekül war, das mit unserem neuerworbenen Mikrowellenspektrometer charakterisiert wurde.

Etwa zu jener Zeit wurden in der molekularen Radioastronomie spektakuläre Fortschritte erzielt. Man fand heraus, daß die schwarzen Wolken, die über unsere Milchstraße verschmiert sind (Abb. 1), langgehütete dunkle Geheimnisse in sich bergen. Townes et al.<sup>116)</sup> öffneten 1968 die Büchse der Pandora und entdeckten, daß die Wolken voller identifizierbarer Moleküle sind. Die Astronomen erkannten plötzlich, welche Schlüsselrolle Moleküle in der verwickelten Gasdynamik bei der Geburt von Sternen und Planeten spielen. Abgesehen von wohlbekanntem Verbindungen wie Ammoniak, Wasser und Ethanol – allein im Sternbild Orion genug für  $10^{28}$  Flaschen Schnaps – gelang Bill Klempner auf geniale Weise die Identifizierung des  $\text{HCO}^+$ -Ions (protoniertes



*Harold W. Kroto, geboren 1939, studierte von 1958–1964 in Sheffield, wo er bei R. N. Dixon über Elektronenspektroskopie instabiler Moleküle promovierte. Nach drei Postdoc-Jahren am National Research Council in Ottawa und bei den Bell-Laboratories begann er 1967 seine Karriere an der University of Sussex in Brighton, an der er seit 1985 Professor ist. Zu den vielen Auszeichnungen, die Kroto zuteil wurden, ist jüngst die Royal Society Research Professorship (1991) hinzugekommen. Kroto ist seit 1990 Chairman of the Editorial Board der Chemical Society Reviews. Seine Forschungsinteressen gelten der Spektroskopie instabiler Spezies, Kohlenstoff- und Metallclustern und -mikropartikeln sowie interstellaren Molekülen und circumstellarem Staub. Graphik und Design sind seine geheime Leidenschaft.*

CO)<sup>[17]</sup>, das im Laboratorium noch nicht nachgewiesen worden war. Der Weltraum war nicht länger nur eine Spielwiese für die Astronomen, sondern sollte von nun an den Chemikern als neuartige Apparatur dienen, als eine riesige Küvette, die eine Unmenge exotischer Moleküle unter den unterschiedlichsten physikalisch-chemischen Bedingungen enthält<sup>[18]</sup>. Kurz nachdem Turner<sup>[19]</sup> HC<sub>3</sub>N durch Mikrowel-



Abb. 1. Die Dunkelwolken im Sternbild Taurus (Stier), entnommen aus Barnards 1927 erschienenem Katalog *Atlas of Selected Regions of the Milky Way* (Hrsg.: E. B. Frost, R. Calvert), Carnegie Institute, Washington, D.C., 1927. Heiles' Wolke 2 befindet sich in der linken unteren Ecke (siehe Koordinatenmarkierung).

lenfrequenzanalyse detektiert hatte, schrieb ich einen Brief an Takeshi Oka am NRC; wir wollten im Weltraum nach HC<sub>5</sub>N suchen, dessen Frequenzen wir zuvor gemessen hatten. Takeshi und ich hatten von 1964–1966, in den goldenen Jahren dieses Forschungsinstituts<sup>[\*]</sup>, am NRC im selben Labor gearbeitet. Er antwortete, daß er „sehr, sehr, sehr, sehr interessiert“ sei.

Im November 1975 hatte die Radiowellensuche nach HC<sub>5</sub>N (gemeinsam mit den kanadischen Astronomen Lorne Avery, Norm Broten und John MacLeod) Erfolg: Wir detektierten ein Signal aus Sgr B<sub>2</sub>, einer riesigen Molekülwolke nahe dem Zentrum der Galaxis<sup>[20]</sup>. Wir waren zwar zuversichtlich gewesen, unsere Entdeckung überraschte uns aber dann doch, denn das Unternehmen erschien zuvor durchaus etwas gewagt. 1975 nahm man an, daß Moleküle mit drei oder vier schweren Atomen (C, N oder O) viel zu selten seien, um nachweisbar zu sein. Nachdem HC<sub>5</sub>N im Weltraum gefunden war, fragten wir uns natürlich, ob dort vielleicht auch HC<sub>7</sub>N existierte; also entwickelte Walton einen Syntheseweg für HC<sub>7</sub>N, und der Doktorand Colin Kirby schaffte es, das sehr diffizile Problem der Synthese und Aufnahme eines Spektrums zu lösen<sup>[21]</sup>. Tatsächlich waren zu jenem Zeitpunkt unsere Arbeiten am Radioteleskop schon im Gange, denn als es Colin (in England) schließlich schaffte, die entscheidende Frequenz zu messen, hatte der uns zugeteilte Meßzeitraum bereits begonnen. Er rief meine Frau an, die die Zahl auf einem Briefumschlag notierte (Abb. 2 links) und dann Fokke Creutzberg, einen Freund in Ottawa, anrief. Fokke notierte sich die Zahl ebenfalls sorgfältig (Abb. 2

[\*] Unter der Leitung von Gerhard Herzberg war das NRC zum Mekka der Spektroskopiker geworden, und Cec Costain weckte hier meine Begeisterung für die Mikrowellenspektroskopie.

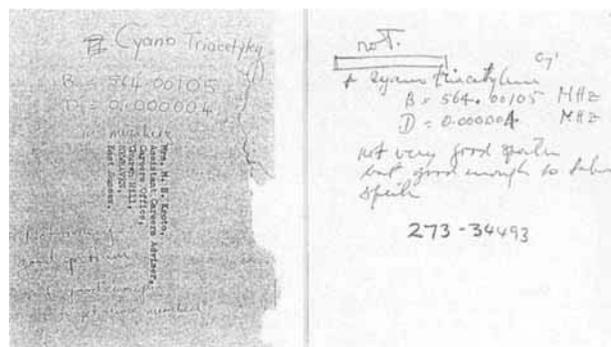


Abb. 2. Der Briefumschlag (links) und die Notiz (rechts) enthalten die wertvollen Meßdaten, aus denen die Radiofrequenz von HC<sub>7</sub>N im Weltraum bestimmt wurde.

rechts) und übermittelte sie uns ans Teleskop im Algonquin-Park (Abb. 3). Die nächsten Stunden verliefen höchst dramatisch. Wir eilten hinaus zum Teleskop und stellten, just in dem Augenblick als Taurus (Abb. 1) über dem Horizont auftauchte, den Empfänger auf den vorhergesagten Frequenzbereich ein (perfektes Timing). Den ganzen Abend verfolgten wir die extrem schwachen Signale aus der kalten Dunkelwolke. Der Computer steuerte das Teleskop und speicherte die einlaufenden Daten, aber es war frustrierend, daß wir die Daten während des Teleskopbetriebs nicht online verarbeiten konnten. Das System zeigte uns jedoch über



Abb. 3. Das 46 m-Radioteleskop im Algonquin-Park in Ontario, Kanada. Mit diesem Instrument wurden die langkettigen HC<sub>n</sub>-N-Moleküle im Weltraum entdeckt.

zehn Minuten integrierte Werte an, und während der Messung beobachteten wir gespannt das Oszilloskop, um die leisesten Anzeichen für das vorhergesagte Signal im zentralen Empfängerkanal wahrzunehmen. Während dieser zehnmütigen Schnappschüsse kamen wir allmählich zu dem Schluß, daß das Signal des zentralen Kanals, insgesamt gesehen, wohl stärker war als die der benachbarten Kanäle. Selbst die kleinste Andeutung eines Erfolgs war uns willkommen, und so führten wir eine einfache statistische Analyse durch um festzustellen, ob der Signalpegel des Kanals über dem Rauschen lag oder nicht. In unserer Überzeugung, daß das Signal signifikant häufiger high als low war, wurden wir im Verlauf der Nacht immer aufgeregter; wir konnten es

kaum erwarten, daß Taurus unterging und wir die Daten endlich verarbeiten konnten. Gegen 1.00 Uhr nachts waren wir zu aufgereggt und ungeduldig, um noch länger warten zu können, und kurz bevor die Wolke schließlich völlig verschwunden war, stoppte Avery die Messung und wertete die Daten aus. Augenblicke wie jener, als das Signal in Abbildung 4 auf dem Oszilloskop erschien, sind der Traum eines jeden Wissenschaftlers und entschädigen mit einem Schlag für all die harte Arbeit und die Enttäuschungen, die im Leben nur allzuhäufig vorkommen. Die Umstände der Entdek-

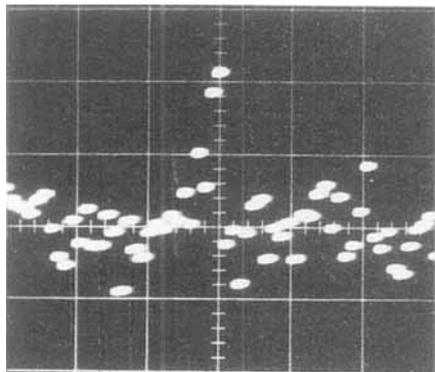


Abb. 4 Erste Oszilloskopspur des Radiosignals, das von interstellarem  $\text{HC}_7\text{N}$  in Heiles' Wolke 2 im Sternbild Taurus (siehe Markierungen in Abb. 1) emittiert wird.

kung – die gerade noch rechtzeitige Ankunft des Mikrowellenspektrums aus England, die allmählich wachsende Überzeugung, daß in jenem zentralen Empfängerkanal tatsächlich ein Signal detektiert wurde, und dann schließlich die Erkenntnis, daß wir (Abb. 5) ein sehr großes Molekül im Weltraum entdeckt hatten<sup>[22]</sup> – all das wurde zu einer wahrhaft kathartischen wissenschaftlichen Erfahrung (die moderne on-line-Datenverarbeitung hätte diese Erfahrung abgeschwächt). Der nächste Kandidat ergab sich von selbst:



Abb. 5. Das Team am NRC-Laboratorium kurz nach der Entdeckung von  $\text{HC}_7\text{N}$  im Weltraum (von links): Avery, Oka, Broten, MacLeod und Kroto.

$\text{HC}_9\text{N}$ ; die Synthese war jedoch eine entmutigende Aufgabe. Glücklicherweise entwickelte Oka ein wunderbar einfaches Extrapolationsverfahren, mit dem er die Radiofrequenzen von  $\text{HC}_9\text{N}$  vorhersagen konnte, und, es erschien fast un-

gläublich, wir entdeckten auch dieses Molekül<sup>[23]</sup>! Bell et al. detektierten später sogar  $\text{HC}_{11}\text{N}$ <sup>[24]</sup>.

## Die Suche nach der Quelle der Kohlenstoffketten im Weltraum

Es ist aus heutiger Sicht nicht mehr so einfach nachzuvollziehen, aber in den Jahren zwischen 1975 und 1978 waren solche Kettenmoleküle eine völlig neue und unerwartete Komponente des interstellaren Mediums, und man konnte nicht verstehen, wie sie überhaupt entstehen konnten. Irgendwie reichte es mir nicht aus, nur an ihrer Entdeckung beteiligt gewesen zu sein; ich wollte das Rätsel lösen, wie sie überhaupt dorthin gekommen sind und was sie dort eigentlich zu suchen hatten. Immerhin scheint ja alles in der Natur irgendeine Rolle zu spielen. Die Suche nach der Quelle dieser Verbindungen wurde zu meinem Hauptanliegen (fast zu einer Besessenheit). Zu Beginn der achtziger Jahre wuchs meine Überzeugung, daß die Ionen-Molekül-Reaktionen, die sich Eric Herbst und Bill Klemperer<sup>[25]</sup> sowie Alex Dalgarno und John Black<sup>[26]</sup> ausgedacht hatten und mit deren Hilfe man fast alle übrigen interstellaren Moleküle hervorragend erklären konnte, über die Entstehungsweise von Kettenmolekülen keinen Aufschluß geben<sup>[1, 18]</sup>. Langsam wurde mir klar, daß die Roten Kohlenstoff-Riesensterne die Lösung des Rätsels in sich bergen mußten. Besonders interessant war das spektakuläre, von Eric Becklin et al.<sup>[27]</sup> entdeckte Infrarotobjekt IRC + 10216, das große Mengen von Ketten und Staubkörnern in den Weltraum pumpt. Ich machte mir Gedanken über diesen Roten Riesen und über die Tatsache, daß er von Staubkörnern und Ketten verhüllt ist, die alle etwa zur selben Zeit entstanden sind<sup>[1, 18]</sup>, und ich fragte mich, ob diese langen Ketten eine Art Übergangsform des Kohlenstoffs sind zwischen Atomen und kleinen Molekülen wie C,  $\text{C}_2$  und  $\text{C}_3$ , die alle wohlbekannt sind, und Partikeln mit hohem C-Gehalt wie Ruß<sup>[1]</sup>. Vielleicht war eine symbiotische Ketten/Staub-Chemie beteiligt.

## Der erste Besuch an der Rice University (Ostern 1984)

Der vorangegangene Bericht schildert den Hintergrund meiner Gedanken über die Rolle des Kohlenstoffs im Weltraum, die ich mir vor meiner Ankunft Ostern 1984 an der Rice University in Texas, wo ich Bob Curl besuchen wollte, gemacht hatte. Beinahe das erste, was Curl mir bei meiner Ankunft erzählte, war, daß ich seinen Kollegen Rick Smalley besuchen solle. Er schwärmte von einem brandaktuellen Forschungsergebnis von Smalley und dessen Mitarbeitern, die das Spektrum von  $\text{SiC}_2$  analysiert hatten und zeigen konnten, daß das Molekül nicht linear, wie man vielleicht hätte erwarten können, sondern gewinkelt ist<sup>[28]</sup> (die analoge  $\text{C}_3$ -Spezies ist linear, wenn auch nur beinahe<sup>[11]</sup>). Ich besuchte Smalleys Labor und sah die von ihm und seinen Mitarbeitern kurz zuvor entwickelte Apparatur zur Laserdesorption unter Bildung von Clusterstrahlen. Diese leistungsfähige Methode gestattet die massenspektrometrische Untersuchung hitzeunempfindlicher Cluster, die in einem von Helium-Trärgas mitgerissenen Plasma entstehen, das mit einem auf ein festes Target fokussierten gepulsten Laser er-

zeugt wird. In dem fraglichen Experiment wurde Siliciumcarbid verdampft und das Elektronenanregungsspektrum von  $\text{SiC}_2$  aufgenommen<sup>[28]</sup>. Ich war von dem Ergebnis und noch mehr von der experimentellen Methode sehr beeindruckt<sup>[29]</sup>. Das Verfahren war fraglos ein wichtiger Durchbruch für die Clusterforschung, denn es machte erstmals hitzeunempfindliche Cluster detaillierten Untersuchungen zugänglich. Ich hatte zwar davon gehört, aber es war wirklich faszinierend, die Apparatur in Betrieb zu sehen. Das Ergebnis der  $\text{SiC}_2$ -Untersuchung war für mich besonders interessant, denn es stand in Einklang mit einigen ein paar Jahre zuvor in Sussex in Zusammenarbeit mit John Murrell erhaltenen theoretischen Ergebnissen zu Spezies des  $>\text{Si}=\text{C}<-\text{Typ}$ <sup>[30]</sup>. Am aufregendsten war für mich jedoch der Gedanke, daß es einfach durch Ersatz von Siliciumcarbid durch Graphit möglich sein sollte, jene Art von Chemie zu simulieren, die in der Atmosphäre eines Kohlenstoffsterns abläuft, und so die langen Kohlenstoffketten zu erzeugen. Im Verlauf des Tages wurde ich immer überzeugter davon, daß die Methode ideal für diesen Zweck geeignet war, und diskutierte die Idee am Abend mit Curl. Dieser, ebenfalls ein Mikrowellenspektroskopiker, teilte sofort meinen Enthusiasmus, und wir schmiedeten Pläne für ein gemeinsames Projekt in der Hoffnung, Smalleys Interesse wecken zu können. Vielleicht würde es uns gelingen, sogar Ketten mit 24–32 C-Atomen zu detektieren, ähnlich Waltons Polyinen oder Hintenbergers ebenso erstaunlichen reinen Kohlenstoff-Spezies ( $\text{C}_{33}$  usw.), die dieser mit seinen Mitarbeitern in den frühen sechziger Jahren in einem Kohlelichtbogen massenspektrometrisch nachweisen konnte<sup>[31]</sup>. Ich träumte davon, daß es eines Tages möglich sein könnte, ein Kettenmolekül wie  $\text{HC}_{33}\text{N}$  (das so lang ist, wie die Ketten, die Walton im Reagensglas hergestellt hatte) im Welt- raum nachzuweisen. Besonders aufregend fand Curl die Aussicht, daß es uns möglich sein sollte, eine interessante Idee des bereits verstorbenen Alec Douglas zu überprüfen<sup>[32]</sup>, nämlich ob Kohlenstoffketten für die berühmten Diffusen Interstellaren Banden verantwortlich sind – bestimmte Charakteristika in den Absorptionsspektren<sup>[33]</sup>, die den Astronomen und Spektroskopikern bereits seit sechs Jahrzehnten Rätsel aufgegeben haben. Für die Cluster-Gruppe an der Rice University hatte das Projekt zu jener Zeit jedoch nicht die höchste Priorität, und wir mußten warten, bis wir es zu einem geeigneten Zeitpunkt einschieben konnten.

In der Zwischenzeit führten Wissenschaftler von Exxon das grundlegende Experiment zur Graphitverdampfung durch und veröffentlichten im Sommer jenes Jahres (1984) ein faszinierendes Ergebnis: die Entdeckung einer völlig neuen Familie von Kohlenstoff-Clustern,  $\text{C}_{30}$ – $\text{C}_{190}$ <sup>[34]</sup> – viel größere Spezies als Walton et al. hergestellt<sup>[12–14]</sup> oder Hintenberger et al.<sup>[31]</sup> nachgewiesen hatten. Das Eigenartige an dieser aufregenden Entdeckung war, daß nur geradzählige Cluster gefunden wurden. Dabei sollte man beachten, daß man zu jenem Zeitpunkt noch keine bestimmten Cluster als besonders betrachtete. Im August 1985 (fast 18 Monate nach meinem Besuch) rief mich Curl an und teilte mir mit, daß die Kohlenstoff-Experimente endlich unmittelbar bevorstanden. Er fragte mich, ob ich nach Houston kommen und teilnehmen wolle oder ob sie die Experimente durchführen und mir anschließend die Daten schicken sollten. Eins war mir klar: Ich hatte nicht so lange gewartet, um meine Experimente von anderen in meiner Abwesenheit durchführen zu

lassen; ich wollte sie selbst ausführen und die Operation an vorderster Front steuern. Also packte ich meine Koffer und kam wenige Tage später auf Kosten meiner Frau Marg an der Rice University an.

## Zweiter Besuch an der Rice University – die Entdeckung von $\text{C}_{60}$

Die Untersuchung von Si- und Ge-Clustern stand auch im August 1985 wegen ihrer möglichen Bedeutung für die Halbleitertechnik an erster Stelle der Prioritätenliste der Rice-Gruppe. Man betrachtete solche Experimente als wichtig, weil die Ergebnisse vielleicht einmal nützliche Anwendung (!) finden könnten. Beim Kohlenstoffprojekt sah man keine möglichen Anwendungen (außer für die Astronomie), weshalb es schnell durchgeführt werden mußte, um die Halbleiter-Untersuchungen nur so kurz wie möglich zu unterbrechen. Bei meiner Ankunft waren bereits vorläufige Messungen an Kohlenstoff durchgeführt worden; dabei konnten die Exxon-Spektren reproduziert werden, und es fiel nichts Ungewöhnliches auf. Unmittelbar nach meiner Ankunft am 28. August hielt ich einen längeren informellen Seminarvortrag über alles, was ich über Kohlenstoff im Weltraum, in den Sternen und im Ruß wußte. Meine Experimente begannen am Sonntag, den 1. September 1985. Ich arbeitete im Labor zusammen mit zwei Doktoranden, Jim Heath und Sean O'Brien – eine herzerfrischende Erfahrung. Yuan Liu war auch an dem Projekt beteiligt. Wir schufteten bis spät in die Nacht, variierten die Bedingungen der Clusterbildung und überwachten die Reaktionen der Kohlenstoff-Cluster mit Wasserstoff, Sauerstoff und Ammoniak – Gasen, von denen ich glaubte, daß sie die Bildung von Polyinylcyaniden und anderen Kettenmolekülen induzieren würden. Sie taten es! Die Experimente bestätigten somit unmittelbar, daß die Chemie in Roten Riesensternen für die Existenz interstellarer Kohlenstoffketten verantwortlich sein könnte. Curl und Smalley kamen häufig ins Labor. Im Verlauf der Experimente wurde jedoch allmählich klar, daß etwas höchst Bemerkenswertes passierte; bei der Änderung der Reaktionsbedingungen zwischen den Messungen fiel uns auf, daß sich ein bestimmter Peak bei  $720 \text{ amu}^{[*]}$  (der  $\text{C}_{60}$  entspricht) äußerst eigenartig verhielt. Mal lag er weit außerhalb des Meßbereiches, dann war er wieder völlig unscheinbar. Das Spektrum, das wir am Mittwoch, den 4. September aufnahmen, war erstaunlich (Abb. 6). Die Reaktionen wurden ins Laborjournal (Abb. 7a) eingetragen, und ich machte mir Notizen auf meinem Computerausdruck (Abb. 6). Von diesem Zeitpunkt an wurde das eigentümliche Verhalten dieses Peaks genauestens beobachtet (Abb. 7b). Mit diesem Ergebnis weckte das Kohlenstoffprojekt – erstmals – allgemeines Interesse, und die Fortsetzung des Halbleiter-Programms wurde in gegenseitigem Einvernehmen aufgeschoben, damit wir uns auf das bemerkenswerte Phänomen, das wir entdeckt hatten, konzentrieren konnten. Als das Wochenende näherrückte, kreisten unsere Handlungen, Ge-

[\*] Anmerkung der Redaktion: amu = atomic mass unit. Nach den *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry* (Hrsg.: Int. Union of Pure and Applied Chemistry), Blackwell, Oxford, 1988 (Kapitel 2.10), ist das Symbol für die atomare Masseneinheit (unified atomic mass unit)  $m_u$  und die Einheit u. In diesem Beitrag wird die noch immer häufig anzutreffende Einheit amu verwendet.

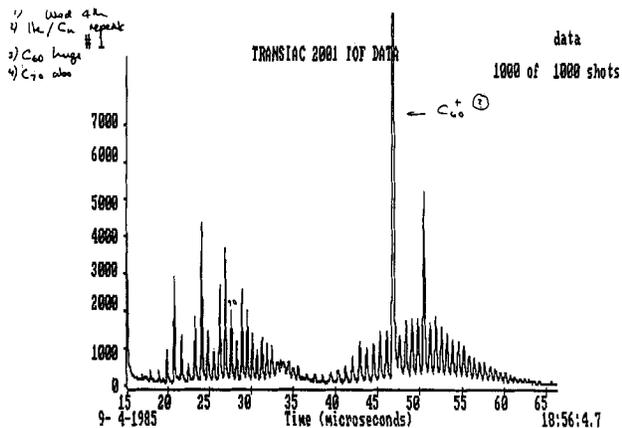


Abb. 6. Mit Kommentaren versehenes Flugzeit(time of flight, TOF)-Massenspektrum von C-Clustern. Das Spektrum wurde am Mittwoch, den 4. September 1985 aufgenommen. An diesem Tag wurde die Dominanz des C<sub>60</sub>-Signals erstmals registriert (vgl. auch Abb. 7 a).

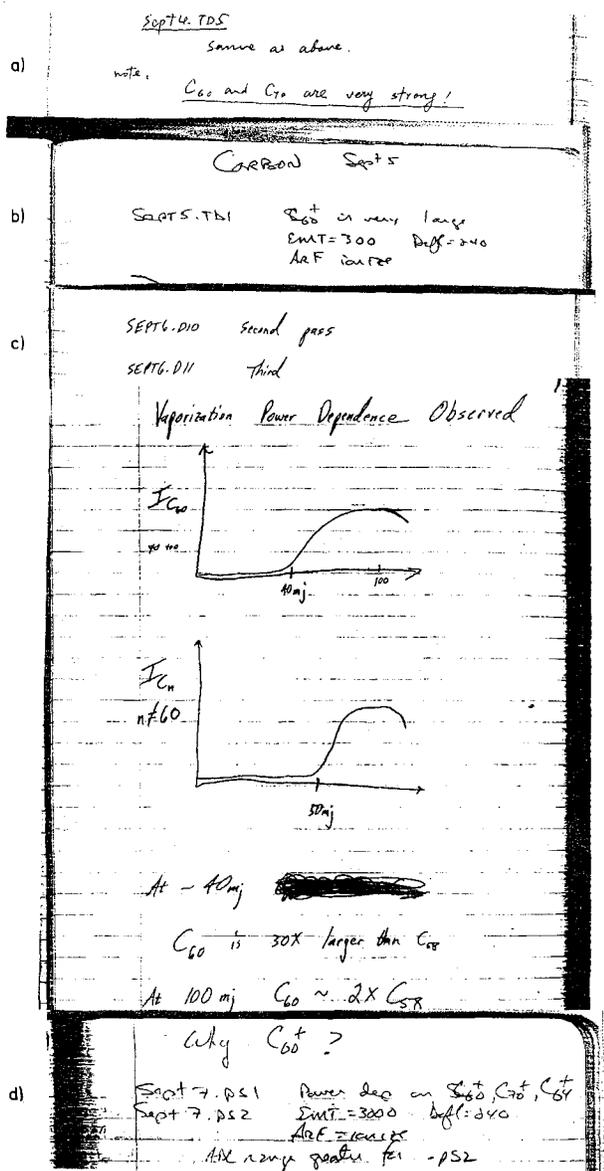


Abb. 7. Eintragungen von Heath, Liu und O'Brien in das Cluster-Laborjournal aus der Zeit zwischen dem 4. und 7. September 1985, in der an der Rice University entscheidende Experimente durchgeführt wurden. a) 4. September: Erster Vermerk über die sehr starken Signale von C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> (vgl. auch Abb. 6). b) 5. September: Das C<sub>60</sub>-Signal ist wiederum sehr stark. c) 6. September: Eintragung zu den ersten Experimenten, die darauf abzielten, die Bedingungen für ein möglichst dominantes C<sub>60</sub>-Signal zu optimieren („C<sub>60</sub> 30mal stärker als C<sub>58</sub>“). d) 7. September: Weitere Untersuchungen zur Abhängigkeit der Signalintensität von der Leistung.

danken und Gespräche immer mehr nur um das eine: Worum mochte es sich bei diesem besonderen Kohlenstoff-Haufen – ich sprach von einem „wadge of carbon“ – wohl handeln? Smalley hatte dieses britische Wort für Cluster/Haufen/Bündel/Packen noch nie gehört, und es gefiel ihm so gut, daß er C<sub>60</sub> von da an als *Mother Wadge* bezeichnete – die Allgegenwärtigkeit des Clusters verleitete mich dazu, ihn *The Godwadge* zu nennen. Am Freitag, den 6. September schlug Curl während einer Besprechung vor, daß wir uns darauf konzentrieren sollten herauszufinden, unter welchen Bedingungen der Peak bei 720 amu am ausgeprägtesten war. O'Brien und Heath erklärten sich bereit, das Wochenende über in Schichten zu arbeiten. Noch am selben Abend wurden spezielle Optimierungsexperimente durchgeführt; sofort fanden wir Bedingungen, unter denen der C<sub>60</sub>-Peak 30mal intensiver war als das benachbarte C<sub>58</sub>-Signal (Abb. 7c). Nach weiterer Optimierung (Abb. 7d) erhielten wir schließlich ein verblüffendes Spektrum (Abb. 8), in dem auch C<sub>70</sub> äußerst markant war!

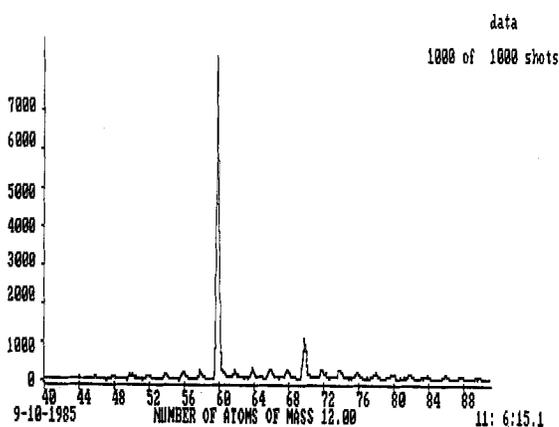


Abb. 8. Flugzeit-Massenspektrum von Kohlenstoff-Clustern, aufgenommen unter den für ein dominantes C<sub>60</sub>-Signal optimalen Bedingungen.

### Die Struktur von C<sub>60</sub> (?)

Was in aller Welt konnte dieses C<sub>60</sub> (?) nur sein? In den Tagen nach unserer Entdeckung von C<sub>60</sub> (Abb. 6) begann das Signal, allmählich unsere anderen Ergebnisse zu überschatten, und es begann auch, unsere Gedanken und Gespräche zu beherrschen. Die Suche nach einer Struktur für diesen Kohlenstoff-Haufen führte in jenen Tagen zu vielen synergetischen [Anmerkung des Übersetzers: R. Buckminster Fullers architektonische Konstruktionen basierten auf einer vektoriiellen Geometrie, die er Energetic-Synergetic Geometry nannte und die auf einer eigenen Naturphilosophie beruhte, nach der es in der Natur ein gerichtetes System von Kräften gibt, das maximale Stärke bei minimalem strukturellen Aufwand ermöglicht] Diskussionen unter den fünf Mitgliedern des Teams; besonders intensiv waren die Beratungen am Montag, den 9. September. Im Verlauf dieses Tages, an dem wir all die Ideen, die uns während der vergangenen Tage gekommen waren, immer wieder von neuem diskutierten und bewerteten, kamen wir übereinstimmend zu der Ansicht, daß C<sub>60</sub> ein kugelförmiges Gebilde sein könnte. Eine der diskutierten Varianten besagte, daß Flocken aus hexagonalem Kohlenstoff unter Einwirkung der Laserstrah-

lung aus der Graphitoberfläche „herausgesprengt“ worden seien und daß diese heißen graphitähnlichen Netzfragmente sich irgendwie zu geschlossenen Käfigstrukturen gefaltet hätten; die freien Bindungen (dangling bonds) an den äußeren Rändern der Gebilde wären dann abgesättigt und der Käfig unreaktiv. Diese Idee gefiel allen sofort. Bei mir weckte sie lebhaftere Erinnerungen an Buckminster Fullers Traglufthalle bei der Weltausstellung 1967 in Montreal (Abb. 9 und 10). 18 Jahre zuvor war ich tatsächlich einmal



Abb. 9. Photographie (aufgenommen von Michel Proulx) der von Buckminster Fuller konstruierten geodätischen Kuppel, in der bei der Weltausstellung 1967 in Montreal die Beiträge der USA ausgestellt waren (entnommen aus *Graphis* 1967, 132, 379). In der Aufnahme ist eines der für eine geschlossene Konstruktion notwendigen Fünfecke zu erkennen.

im Inneren dieser bemerkenswerten Struktur gewesen, und ich erinnerte mich daran, wie ich meinen kleinen Sohn im Kinderwagen die Rampen und Rolltreppen hinaufschob, bis

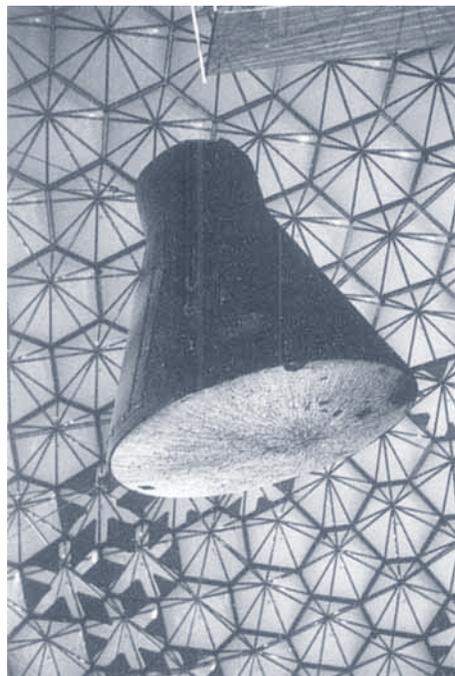


Abb. 10. Photographie (aufgenommen von Robin Whyman) der Innenseite der bei der Montrealer Weltausstellung 1967 aufgestellten Kuppel. Man erkennt oben in der Mitte deutlich eines der für eine geschlossene Konstruktion notwendigen Fünfecke sowie die Art und Weise, wie die Strebenlänge zum Erreichen einer glatten runden Form angepaßt wurde.

wir hoch über den Ausstellungsständen und nahe dem feingliedrigen Netz aus Streben waren, aus denen die Konstruktion im wesentlichen bestand. Dies Bild prägte sich mir unauslöschlich ein. Im Lauf der Jahre hatte ich zahlreiche Photographien der Kuppel gesammelt, die in *Life*, *Paris Match* und *Graphis* erschienen waren. Besonders eindrucksvoll waren die Aufnahmen in meiner Lieblings-Graphik- und Design-Zeitschrift, *Graphis*, die ich seit meiner Studienzeit abonniert hatte. Wie in meiner Erinnerung zeigten die *Graphis*-Bilder (Abb. 9), daß die Kuppel aus einer ungeheuren Zahl von Streben bestand, die in Form von Sechsecken miteinander verbunden waren. In der Tat hatte die Kuppel mein Interesse an einigen von Buckminster Fullers anderen Projekten geweckt; dies ging sogar so weit, daß ich dabei war, ihm einen Brief zu schreiben, in dem ich ihm meine Mitarbeit an einem Projekt über das organisierte Wachstum riesiger städtischer Strukturen anbieten wollte. Ich verfolgte dies jedoch nicht weiter, da ich genau zu jenem Zeitpunkt eine Stelle an der University of Sussex angeboten bekam.

Was  $C_{60}$  anbelangte, so fragte ich, ob Buckminster Fullers Kuppeln vielleicht irgendeinen Hinweis liefern könnten. Smalley schlug vor, daß wir eines von Fullers Büchern aus der Universitätsbibliothek holen sollten, denn auch er war überzeugt, daß es sich um eine Art kugelhähnliche Struktur handeln mußte. Wir erhielten ein Buch von Marks<sup>[35]</sup>, das Fuller-Kuppeln aller Art behandelte. Zusätzlich beschäftigten mich noch ein oder zwei andere Ideen: Bei der einen handelte es sich um ein Vierschichtenmodell 6:24:24:6 (zwei coronenähnliche Schichten, eingebettet zwischen zwei benzolähnlichen) mit annähernd kugelförmiger Gestalt. Es enthielt 60 Atome, und aus seiner Symmetrie konnte man darauf schließen, daß die freien Bindungen etwas deaktiviert sein könnten. Ich konnte mir jedoch keinen Grund vorstellen, weshalb diese Spezies so unreaktiv sein sollte, wie es  $C_{60}$  anscheinend war; eine geschlossene Käfigstruktur wäre sicherlich stabiler. Mehrmals hatte ich ein zweites Bild vor Augen, am lebhaftesten an jenem Montag. Es handelte sich um eine polyedrische Papp-Sternenkuppel (Abb. 11 links), die ich viele Jahre zuvor, als meine Kinder noch klein waren, gebaut hatte. Diese Karte des Sternenhimmels befand sich in einem Xerox-Pappkarton (jenem universellen Stauquant) in meinem Haus im fernen England. Ich wollte es unbedingt in Händen haben und beschrieb sogar Curl seine Eigenschaften beim Mittagessen. Ich erinnerte mich daran, daß ich nicht nur Sechsecke, sondern auch Fünfecke ausgeschnitten hatte, und überlegte mir, ob ich meine Frau anrufen und sie bitten sollte, die Ecken zu zählen um festzustellen, ob es, wie ich halb vermutete, sechzig waren.

### Das mexikanische Restaurant

Ich sollte am nächsten Tag nach Großbritannien zurückkehren und dachte mir, daß wir an jenem Abend (Montag, den 9. September) unsere außergewöhnliche Entdeckung feiern sollten. Ich lud also die Gruppe in unser mexikanisches Lieblingsrestaurant zum Abendessen ein. Während des Essens drehte sich unsere Unterhaltung natürlich vor allem um  $C_{60}$  (?). Wieder diskutierten wir all die Ideen, die während unserer Beratungen in den Tagen seit der ersten Wahrnehmung des Signals aufgekommen waren. Wir wurden uns alle einig, daß es sich um einen *geschlossenen Käfig* handeln

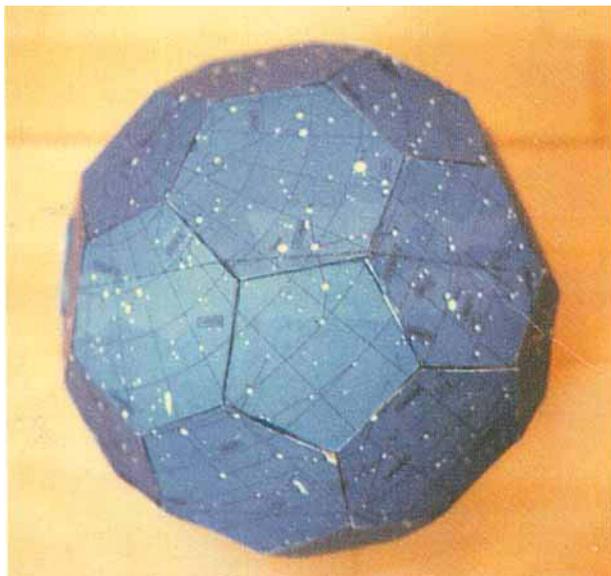


Abb. 11. Papp-Modellpolyeder, die bei unserer Suche nach der Struktur von  $C_{60}$  eine entscheidende Rolle spielten (vgl. Text). Links: Sternenkarte (Buckminster Fuller ließ t-ikosaedrische und andere polyedrische Weltkarten-Projektionen patentieren); rechts: Smalleys  $C_{60}$ -Prototyp. Beide Modelle sind abgekappede Ikosaeder mit 60 Ecken und 12 Fünfeck- sowie 20 Sechseckflächen.

mußte. Wir sprachen über Buckminster Fullers Kuppeln, Smalley über Käfige aus Hühnerdraht, und ich rekapitulier- te die wesentlichen Merkmale der Papp-Sternenkuppel – ihre kugelähnliche Form, die sechseckigen Flächen und, insbes- ondere, die fünfeckigen Flächen. Smalley zeigte sich interes- siert. Nach dem Essen gingen die anderen Mitglieder der Gruppe nach Hause; ich ging ins Labor zurück, um Marks' Buch über Buckminster Fuller zu studieren, konnte es aber nicht finden. Ich spielte noch einmal mit dem Gedanken, wegen der Eckenzahl der Sternenkuppel zu Hause anzurufen, aber mittlerweile war es viel zu spät, denn in Großbri- tannien war es bereits weit nach Mitternacht.

Sehr früh am nächsten Morgen rief Curl an, um mir zu sagen, daß Smalley mit Papiermodellen herumexperimen- tiert hatte, die auf den Merkmalen der Sternenkuppel basier- ten, die ich tags zuvor erwähnt hatte. Dabei sei er auf etwas viel Größeres gestoßen als alles, mit dem er (Curl) je zu tun gehabt hätte. Als ich ins Labor kam und das Papiermodell (Abb. 11 rechts) sah, das Smalley in der Nacht gebastelt hatte, war ich völlig außer mir und überwältigt von seiner Schönheit. Es schien mit der Sternenkuppel, wie ich sie in Erinnerung hatte, völlig identisch zu sein, und ich freute mich insgeheim, daß ich die ganze Zeit über die richtige Vermutung gehabt hatte. Heath und seine Frau Carmen hat- ten auch mit einer geodätischen Struktur experimentiert, die sie aus Geleebonbons (jelly beans) und Zahnstochern ge- bastelt hatten; sie war aber nicht ganz so überzeugend<sup>[36]</sup>.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Suche nach einer rationalen Erklärung für den herausragenden Peak im Massenspektrum am Montag, den 9. September ihren Höhe- punkt erreichte. Diesen ganzen letzten Tag über wurden Ideen vorgestellt, weiterentwickelt oder ernsthaft kritisiert. Buckminster Fullers Kuppeln wurden in die Diskussion ein- gebracht, Marks' Buch wurde konsultiert, die Fünfeckflä- chen der Sternenkuppel kamen gegen Mittag und nochmals später am Abend zur Sprache; Smalley und die Heaths expe- rimentierten in der Nacht nach unserer Abschiedsfeier noch mit ihren Modellen. All dies geschah im Verlauf weniger

Stunden; für bedeutungsschwere Konzepte – abgesehen viel- leicht von Marks' Buch – blieb kaum Zeit, um „durch die Ritzen zu dringen“<sup>[37]</sup>. Es war zutiefst befriedigend, daß synergetische (ein Fullerismus, siehe oben) Teamarbeit bei der experimentellen Beobachtung wie auch bei der Entwick- lung eines Strukturvorschlages eine wichtige Rolle spielte.

Ich verschob meinen Rückflug nach Hause um einen Tag (auf Mittwoch, den 11. September), um beim Abfassen der Veröffentlichung mitzuhelfen. Heath saß gerade an Smalleys Schreibtisch, als das Telefon klingelte. Ein Mathematiker, den Smalley wegen der Struktur um Rat gefragt hatte, teilte Heath mit: „Sagen Sie Rick, es ist ein Fußball!“ Es war beinahe unglaublich, aber bis zu jenem Zeitpunkt hatte kei- ner von uns erkannt, daß unser  $C_{60}$ -Strukturvorschlag die- selbe Symmetrie aufweist wie ein moderner Soccer- (USA) oder Fußball (Rest der Welt). Ich weiß nicht, wie ich so blind gewesen sein konnte – meine einzige (schwache) Entschuldigung war, daß der moderne Fußball eingeführt wurde, nach- dem meine ernsthafte Fußballerzeit beendet war. Die ande-



Abb. 12. Das Fünferteam der Fußball-Spielgemeinschaft Rice/Sussex (von links): O'Brien, Smalley, Curl, Kroto und Heath.

ren Mitglieder des Teams traf keine Schuld, da ein amerikanischer Fußball nun wirklich nicht als Strukturmodell erhalten konnte, zumindest zu jenem Zeitpunkt noch nicht. Wir kauften sofort einen richtigen Fußball und ließen und – passenderweise – als Fünfermannschaft fotografieren (Abb. 12). Ich fotografierte auch Smalleys Papierkugel (Abb. 11 rechts), aber als ich wissen wollte, wo das Heathsche Gummibärchenmodell war, um es für die Nachwelt fotografisch festzuhalten, teilte man mir mit, daß es nicht mehr existierte, weil Mary-Joe (eine weitere Rice-Doktorandin) es aufgegessen habe. Alle greifbaren Zeugnisse eines wahrhaft bemerkenswerten Bauwerks waren somit für alle Zeit verloren.

Da die Eigenschaften der Fuller-Kuppel eine solch bedeutende Rolle (zumindest was mich betraf) bei der Lösung des Problems gespielt hatten, schlug ich vor, daß wir die Verbindung Buckminsterfulleren nennen sollten. Zum Glück stimmten Smalley und Curl zu; sie sahen wohl ein, daß das Wort trotz seiner Länge gut über die Lippen geht. So wurde ein furchtbarer internationaler Terminologiestreit vermieden, der zweifelsohne entbrannt wäre, wenn wir das Molekül nach einer gewissen wohlbekannteren Ballsportart benannt hätten. Smalley konnte es sich jedoch nicht verkneifen, am Ende der Veröffentlichung einige alternative Namensvorschläge anzuführen. Der Name rief hie und da sanfte Kritik hervor<sup>[38]</sup>, die ich jedoch mit Shakespeares Hilfe leicht entkräften konnte<sup>[39]</sup>. Jetzt, da einige Zeit vergangen ist, ist es befriedigend festzustellen, wieviel andere aufgrund dieses Namens (über Geodäsie) gelernt haben und wie flexibel der Name dahingehend ist, daß man nun die ganze Familie von geschlossenen Käfigverbindungen mit einer passenden Bezeichnung versehen kann – die Fullerene<sup>[40]</sup>. Der Artikel<sup>[41]</sup> wurde am Mittwoch-Nachmittag (11. September 1985) per Express an die Zeitschrift *Nature* abgeschickt.

### Fünf lange Jahre in der Wüste

Während des zehnstündigen Nonstopflugs zurück nach England war ich physisch und psychisch in Hochstimmung. Als ich zu Hause ankam, öffnete ich als erstes die Pappschachtel und nahm die Sternenkuppel heraus, die meine Überlegungen während der Suche nach der Struktur von  $C_{60}$  beeinflusst hatte. Sie war schon immer wunderschön gewesen, aber jetzt strahlte sie förmlich. Als unser Ergebnis bekannt wurde, schrieb mir Martyn Poliakoff aus Nottingham, daß sein Freund David Jones bereits früher über hohle Kohlenstoffkäfige nachgedacht hatte. Jones hatte 1966 unter dem Pseudonym Daedalus einen wunderbaren Artikel in der Zeitschrift *New Scientist*<sup>[42, 43]</sup> geschrieben, in dem er anregte, daß der Hochtemperaturprozeß zur Graphitproduktion so modifiziert werden könnte, daß sich damit Graphit-Ballons erzeugen ließen. Dies war ein typisches Beispiel für die weitblickend-, „verrückten“ Ideen von Jones. Auf diese Weise lernte ich etwas über das Euler-Prinzip, welches besagt, daß man zum Bau eines geschlossenen Netzwerks zwölf Fünfecke benötigt und daß Sechsecke allein einfach nicht ausreichen. Ich stieß auf D'Arcy Thompsons tolles Buch<sup>[44]</sup> und lernte, daß man einen geradzahligen Kohlenstoffkäfig mit jeder beliebigen Zahl von Sechsecken schließen kann (mit einer Ausnahme, wie ich später erfuhr), vorausgesetzt es sind auch zwölf Fünfecke vorhanden. Die wunderschöne

Aulonia (Abb. 13, Aufnahme von Tibor Tarnai), wußte bereits mehr über diese einfachen (fünfeckigen) Facetten des Lebens – oder besser ihres Lebens – als wir. Dies alles machte

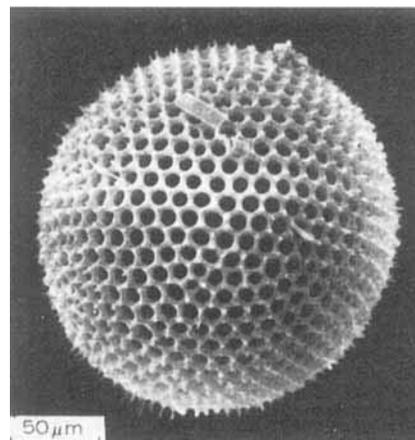


Abb. 13. *Aulonia hexagona*, ein kieselhaltiges Meereslebewesen, hat ein auf den ersten Blick vollständig aus Sechsecken aufgebautes Skelett. Man erkennt jedoch beim genaueren Hinsehen auch fünfeckige Strukturelemente (Aufnahme von Tibor Tarnai).

Riesenspaß und war absolut faszinierend, denn es wurde klar, daß es noch andere (geradzahlige) Kohlenstoffkäfige geben könnte – es gab auf jeden Fall andere (geradzahlige) Peaks (Abb. 6), insbesondere  $C_{70}$ ; O'Brien und Smalley kamen unabhängig zu den gleichen Schlußfolgerungen. Besonders wichtig war hierbei eine Reihe von Reaktivitätsuntersuchungen, die O'Brien durchführte, und die zeigten, daß alle geradzahligen Spezies völlig unreaktiv sind, ein Ergebnis, das perfekt mit der Geschlossenheit aller geradzahliger Käfige in Einklang steht<sup>[45]</sup>.

Ich traf mich mit David Jones, einem höchst faszinierenden Menschen, der so viel von dem verkörpert, was den Geist der Wissenschaft ausmacht. Wir erfuhren auch, daß bereits 1970 und 1971 Osawa und Yoshida über  $C_{60}$  nachgedacht und dabei sogar vorgeschlagen hatten, daß es „superaromatisch“ sein könnte<sup>[46, 47]</sup>. Bochvar und Gal'pern<sup>[48]</sup> hatten 1973 ebenfalls eine theoretische Arbeit über  $C_{60}$  veröffentlicht. Es stellte sich aber heraus, daß, obwohl es an phantasievollen Wissenschaftlern durchaus nicht mangelte, kaum jemand – mit der Ausnahme von Orville Chapman von der University of California at Los Angeles (UCLA)<sup>[49]</sup> – auf diese grundlegenden geistigen Höhenflüge aufmerksam geworden war.

### Indirekte Hinweise auf die Identität des „dritten Manns“

Die erste Frage, die aus der Erkenntnis hervorging, daß wir eine „dritte Form des Kohlenstoffs“ mit einer hohlen Käfigstruktur entdeckt haben könnten, war offensichtlich. Ist es möglich, ein Atom im Inneren des Käfigs einzuschließen? Aufgrund meiner früheren Zeit in Sheffield drängte sich mir die Frage auf, ob  $C_{60}$  nicht mit Eisen einen faszinierenden Ferrocen-ähnlichen Komplex bilden könnte. Am Tag meines Abflugs versuchte Heath erfolglos, Eisen einzuschließen, aber einen Tag später konnte er einen stabilen  $C_{60}$ -La-

Komplex detektieren<sup>[50]</sup>. Dieses Experiment war der erste überzeugende Hinweis auf die Richtigkeit der Annahme einer Käfigstruktur. Anschließend begann ein für mich äußerst strapaziöses Programm: Alle vier bis sechs Wochen flog ich nach Houston, um nach zwei bis drei Wochen Arbeit mit der Gruppe an der Rice University nach Großbritannien und zu meinen Verpflichtungen in Sussex zurückzukehren. Nach meiner Ankunft in Houston berichtete ich stets im Gruppenseminar über die Ideen, die mir in der Zwischenzeit in England gekommen waren. Dieser Zeitplan bestimmte bis April 1987 meinen Arbeitsablauf. Von Anfang an hatte das gemeinsame Rice/Sussex-Folgeprojekt zwei klar umrissene Ziele. Zum einen wollten wir ausreichende Mengen an  $C_{60}$  herstellen, um unsere Struktur zweifelsfrei beweisen zu können, zum anderen wollten wir das optische Spektrum von  $C_{60}$  aufnehmen, von dem wir vermutet hatten, daß es in irgendeiner Weise für die Diffusen Interstellaren Banden verantwortlich sein könnte<sup>[41]</sup>. Dieses astronomische Phänomen war natürlich einer der Gründe, weshalb wir das C-Cluster-Experiment überhaupt durchgeführt hatten. Diese Ziele nahmen uns voll in Anspruch, und wir sprachen oft über „das kleine gelbe (Smalleys Tip) oder rosafarbene (mein Tip) Fläschchen“ mit  $C_{60}$ .

Während der späten siebziger und frühen achtziger Jahre war ich der Ansicht, daß es einfach nicht ausreichte, die Kohlenstoffkettenmoleküle nur zu detektieren; man mußte ihre Quelle aufspüren. Diese fast schon besessene Suche nach den Quellen hatte letztendlich zur Entdeckung von  $C_{60}$  geführt. Nach 1985 entwickelte ich dieselbe Einstellung zu  $C_{60}$ . Daß wir eine Spezies entdeckt hatten, die wahrscheinlich eine gekappt-ikosaedrische Struktur aufwies, war „nicht genug“, und im Verlauf der Monate und schließlich Jahre wurde der Wunsch zur Bestätigung der Struktur und ihre Identifizierung im Weltraum ebenfalls zu einer fixen Idee. Wir (die Rice-Gruppe und ich) waren von Anfang an überzeugt, daß unser Strukturvorschlag richtig war; er war einfach zu schön und zu perfekt, um falsch zu sein – falls die Ästhetik uns jedoch ausnahmsweise einmal fehlgeleitet haben sollte, so wäre es doch viel besser, wenn wir uns selbst widerlegten. Man kann wohl mit einigem Recht sagen, daß der Vorschlag von einigen mit großer Skepsis aufgenommen wurde, obwohl viele von  $C_{60}$  begeistert und davon überzeugt waren, daß wir von Anfang an recht hatten. Während dieser Zeit (1985–1990) untersuchte ich das Problem unabhängig in Sussex und in Zusammenarbeit mit der Rice-Gruppe, die ebenfalls unabhängige Studien durchführte. All diese Anstrengungen lieferten im Lauf der Zeit eine Unmenge an überzeugenden Indizien für die Richtigkeit unseres Strukturvorschlags.

Von dem Moment an, als wir entdeckten, daß  $C_{60}$  stabil ist, hatte ich einen Traum, der mich gefangen hielt: Ich wollte die Molekülstruktur mit Hilfe der NMR-Spektroskopie aufklären. Da alle 60 C-Atome in Buckminsterfulleren äquivalent sind, sollte das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aus einer einzigen Linie bestehen. Dieser bestechend einfache Beweis unseres radikalen Strukturvorschlags sollte noch etwa fünf Jahre auf sich warten lassen; er war fast wie ein Heiliger Gral – so völlig unerreichbar. Ich war fest davon überzeugt, daß ein cleverer junger Organiker diese Aufgabe lösen würde. Ich hatte jedoch einen tröstenden Gedanken, und zwar daß wir in der Vergangenheit mit einigem Erfolg eine Reihe von Molekülen anhand einer einzigen Linie identifizieren konnten:

Phosphaethen,  $\text{CH}_2=\text{PH}$  (das erste Phosphaalken), wurde anhand seiner  $J = 1 - 0$ -Mikrowellenlinie identifiziert<sup>[1, 4]</sup>, und sowohl  $\text{HC}_5\text{N}$  als auch  $\text{HC}_7\text{N}$  wurden ursprünglich mit einer einzelnen Radiowellenlinie im Weltraum nachgewiesen<sup>[20, 22]</sup>. Dann war da natürlich noch der 720-amu-Peak von  $C_{60}$  im Massenspektrum<sup>[41]</sup>. Wie passend wäre es da, wenn man dies alles abrunden könnte, indem man wiederum anhand *einer* Linie beweist, daß es sich bei  $C_{60}$  tatsächlich um Buckminsterfulleren handelt.

## $C_{70}$ und die Familie der Fullere

Es stimmt wohl, daß ich (und vielleicht auch meine Kollegen an der Rice University) gelegentlich mitten in der Nacht aufwachte und darüber nachdachte, ob ich mich umbringen sollte, falls sich unsere Idee als falsch herausstellte. Hatten wir uns zu weit vor gewagt? Diese Gedanken verflüchtigten sich jedoch stets nach Sekunden, in denen ich sämtliche Beweise von neuem bewertete und feststellte, daß alles zusammenpaßte; so schlief ich dann immer wieder ein, überzeugter denn je, daß  $C_{60}$  ein geodätischer Käfig sein mußte. Die Zeit verging, wir erzielten einige Fortschritte<sup>[51, 52]</sup>, und jedesmal konnte das Käfigkonzept zuvor bereits bekannte experimentelle Befunde erklären. Dies war wichtig. Ich erinnerte mich daran, wie Richard Feynman in einer Radiosendung der BBC einmal sagte, daß es ihm so schien, daß eine radikal neue Theorie sich nur als richtig herausstellen müsse, und alle bis dahin ungelösten Rätsel würden sich in Wohlgefallen auflösen. Ich quantifizierte dies: Stimmt eine Idee mit 80–90% der Beobachtungen überein, so ist sie fast mit Sicherheit richtig, muß man jedoch mehr als 10–20% der Details zurechtbiegen, so ist sie fast mit Sicherheit falsch. Die Buckminsterfulleren-Hypothese war eindeutig der ersten Kategorie zuzuordnen.

Ich erinnere mich noch lebhaft an den Tag, an dem meine letzten Zweifel verschwanden. Ich saß an meinem Schreibtisch und dachte darüber nach, warum  $C_{60}$  stabil sein könnte. Das letzte fehlende Indiz in diesem persönlichen Puzzlespiel sollte sich als so simpel herausstellen – es war beinahe ein Kinderspiel; tatsächlich kam mit die Lösung beim Spielen mit Modellen aller denkbaren Käfigmoleküle. Sie hatte letztendlich mit dem  $C_{70}$ -Signal zu tun, das stets dann deutlich sichtbar wurde, wenn das  $C_{60}$ -Signal stark war. Ich nannte die beiden Spezies oft „Lone Ranger and Tonto“<sup>[\*]</sup>, weil sie so unzertrennlich waren und weil  $C_{70}$  stets das schwächere und  $C_{60}$  das stärkere Signal zeigte (siehe Abb. 6 und 8). Was  $C_{60}$  anbelangte, so schien es mir, daß es unmöglich ein Zufall sein konnte, daß der moderne Fußball exakt dasselbe Grundgerüst aufweist, hatte er sich doch zu einer der (wenn nicht gar *der*) unverwüstlichsten Konstruktionen entwickelt, der es nichts ausmacht, um die ganze Welt (vielleicht die ganze Galaxie) gekickt zu werden. Vielleicht führte

[\*] Lone Ranger und Tonto waren berühmte Kinohelden meiner Kindheit. Lone Ranger, ein Cowboy, und sein Freund, der Indianer Tonto, bekämpften das Verbrechen im Wilden Westen. Bob Dylan hat sie mit folgendem Blues-Text unsterblich gemacht:  
Well, the Lone Ranger and Tonto  
They are ridin' down the line  
Fixin' everybody's troubles  
Everybody's 'cept mine  
Somebody must a tol' 'em  
That I was doin' fine

der Fußball auf eine Spur. Was mir bei der genauen Betrachtung eines Fußballs unter anderem am meisten auffiel und mich auch am meisten faszinierte, war die Tatsache, daß die (schwarzen) Fünfecke alle isoliert vorliegen, während sämtliche (weißen) Sechsecke miteinander verknüpft sind. Nun ist es eine wohlbekannte Tatsache, daß ungesättigte Verbindungen mit aneinandergrenzenden Fünfecken (die Pentalenkonfiguration, Typ II, Abb. 14) ohne Substituenten, die ein ausgedehntes konjugiertes System ermöglichen, zur Instabilität neigen. Tatsächlich erschien seltsamerweise genau in jener

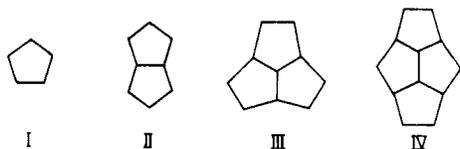


Abb. 14. Isoliertes und aneinandergrenzende Fünfecke: I isoliert; II anelliertes Paar (Pentalen-Konfiguration); III symmetrisch anelliertes Triplett (Triquina-Konfiguration); IV vollständig anelliertes Quartett[53].

Woche die Abbildung einer Verbindung mit exakt der gleichen Struktur auf der Titelseite der *Angewandten Chemie* (Juliheft 1987). Auch war klar, daß aufgrund des Euler-Gesetzes, demzufolge zwölf Fünfecke für einen geschlossenen Käfig nötig sind,  $C_{60}$  der kleinste C-Käfig ist, bei dem alle Fünfecke isoliert vorliegen können. O'Briens Reaktivitätsexperimente hatten uns davon überzeugt, daß es möglich und sogar auch wahrscheinlich war, daß alle geradzahigen Cluster geschlossen sind. Ich vermutete, daß es ein *Gesetz der isolierten Fünfecke* geben müsse, das die Stabilität erklären könnte<sup>[53]</sup>; dann begann ich, darüber nachzudenken, welcher der nächstgrößere Käfig sein könnte, der isolierte Fünfecke aufweist. Beim Spielen mit den Modellen stellte sich sofort heraus, daß es nicht  $C_{62}$  sein konnte; ich fügte weitere Atome hinzu, konnte aber im Fall von  $C_{64}$ ,  $C_{66}$  und  $C_{68}$  trotz aller Bemühungen keine Käfigstrukturen ohne aneinandergrenzende Fünfecke finden. Wir hatten bereits eine Struktur für  $C_{70}$  vorgeschlagen<sup>[50]</sup>, nachdem Smalley gezeigt hatte, daß sich durch Aufspalten von  $C_{60}$  in zwei  $C_{30}$ -Halbkugeln leicht ein Ring mit zehn weiteren C-Atomen einfügen läßt, wodurch eine höchst elegante, symmetrische, eiförmige Struktur entsteht (Abb. 15 rechts). Plötzlich erkannte ich, daß vielleicht dieser  $C_{70}$ -Käfig nach  $C_{60}$  der nächstgrößere sein könnte, der in geschlossener Form vorkommen kann

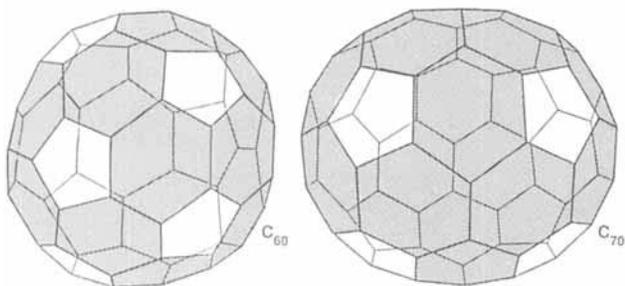


Abb. 15. Für Moleküle mit weniger als 72 Atomen sind dies die einzigen Strukturen, die ohne aneinandergrenzende Fünfecke konstruiert werden können. Aufgrund des *Gesetzes der isolierten Fünfecke* und geodätischer Überlegungen kann man daher vorhersagen, daß 60 und 70 die erste und zweite magische Fullerenzahl sein müssen. Dieses Resultat war gemeinsam mit Abbildung 8 das einfachste und gleichzeitig stärkste Indiz für die Gültigkeit des Prinzips der geschlossenen Käfige.

und der ebenfalls *isolierte* Fünfecke aufweist (Abb. 15). Dies überraschte mich. Vielleicht war es eine *zwangsläufige Folge* der Geschlossenheit, daß 70 die zweite magische Zahl war! Wir hatten mit der  $C_{60}$ -Hypothese auf der Grundlage eines einzigen massenspektrometrischen Peaks unseren Kopf riskiert, aber jetzt schien es so, als ob das Käfigprinzip es wirklich erfordere, daß  $C_{70}$  und  $C_{60}$  etwas Besonderes sind<sup>[53]</sup>. Das wäre wunderbar. Man konnte sich unmöglich eine zweite Lösung vorstellen, die genau diese *beiden* magischen Zahlen erfordert, insbesondere, da 70 sowieso eine ungewöhnliche magische Zahl abgibt, ganz zu schweigen davon, daß sie die zweite magische Zahl in einer bestimmten Reihenfolge ist. Ich wußte, daß die Natur nicht so pervers sein würde, und so war ich erstmals von der Richtigkeit unserer Struktur absolut überzeugt und zweifelte keinen Augenblick mehr daran, daß wir eines Tages bestätigt werden würden. Meiner Meinung nach waren wir tatsächlich aus dem Schneider.

Dieser Gedankengang versetzte mich in Hochstimmung, aber ich benötigte wirklich noch den Beweis. Ich erinnerte mich daran, daß Tom Schmalz mit seinen Kollegen Klein und Hite im nahegelegenen Galveston eine Reihe eleganter graphentheoretischer Untersuchungen über die Fullereine veröffentlicht hatte; ich trat also mit ihm in Verbindung und fragte ihn, was er von meiner Idee hielt. Ich war verblüfft und hochofren, als er mir sagte, daß sie sich des Problems bereits angenommen und bewiesen hatten, daß Käfige aus 62, 64, 66 und 68 Atomen nicht ohne benachbarte Fünfecke konstruiert werden können<sup>[54]</sup>. Es stimmte also! Dann sagte ich ihm, daß ich mir überlegt hatte, ob nicht vielleicht das halbmagische  $C_{50}$ -Molekül der kleinste Käfig sein könnte, der keine aneinandergrenzenden Fünfecktriplets (Typ III, Abb. 14,<sup>[53]</sup>) aufweist. Schmalz et al. zeigten daraufhin, daß auch diese Vermutung richtig war<sup>[54]</sup>. Eines Sonntagnachmittags, als zu Hause der ganze Couchtisch mit Molekülmodellen bedeckt war, entschloß ich mich, auch andere halbmagische Zahlen zu untersuchen. Ich dachte über  $C_{32}$  nach, von dem die Rice-Gruppe gezeigt hatte, daß es das kleinste gegen Photolyse einigermaßen stabile Käfigmolekül ist. Ich spielte mit dem Gedanken, daß es der kleinste Käfig sein könnte, der keine anellierte Fünfeckquartette aufweist (Typ IV, Abb. 14). Ich versuchte, das kleinstmögliche Modell mit ei-

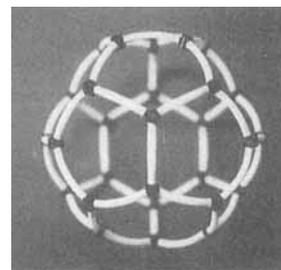


Abb. 16. Molekülmodell von  $C_{28}$ , einem von mehreren Fullerenen (mit 24, 28, 32, 50 und 70 Atomen), das aufgrund geodätischer und chemischer Überlegungen als stabil vorhergesagt wurde[53]. Diese vorhergesagten magischen Zahlen sind unter bestimmten Clusterbildungsbedingungen beinahe perfekt mit den experimentellen Beobachtungen in Einklang[51,55] (siehe Abb. 17).

ner solchen Struktur zu basteln, und beim Zusammenzählen der Atome erkannte ich plötzlich, daß es sich nicht um  $C_{32}$ , sondern um einen wunderbar symmetrischen  $C_{28}$ -Käfig handelte (Abb. 16). Meine Aufregung wuchs, denn ich wußte,

daß wir im Verlauf des Rice/Sussex-Gemeinschaftsprojekts gelegentlich ein Massenspektrum erhalten hatten, in dem  $C_{28}$  beinahe so intensiv auftrat wie  $C_{60}$ . Falls es sich *in allen Fällen* um Käfige handelte, dann konnten von nun an praktisch alle magischen Zahlen erklärt werden. Insbesondere stellte ich fest, daß ich das faszinierende Massenspektrum (Abb. 17) erklären konnte, das die Exxon-Gruppe veröffentlicht hatte<sup>[55]</sup>. Nun lagen alle Beweise vor, die ich benötigte,

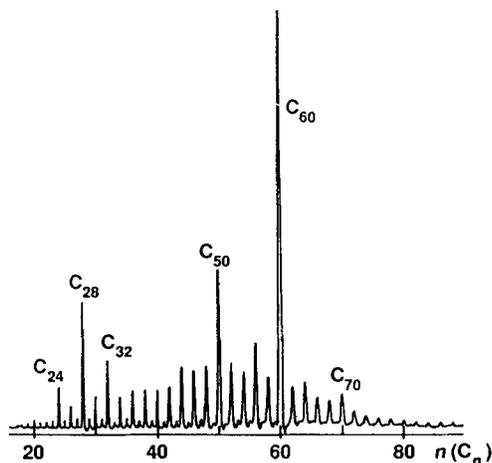


Abb. 17. Besonders interessantes Massenspektrum von  $C_n$ -Clustern, aufgenommen von Cox et al. [55]. Die Übereinstimmung mit der magischen Fulleren-Sequenz 24, 28, 32, 50, 60 und 70 [53] war vor dem Durchbruch mit der Lösungsmittelextraktion der überzeugendste Beweis für die Existenz einer Fulleren-Familie. Der abrupte Abbruch bei 24 ist besonders überzeugend, da das Fulleren  $C_{22}$  nicht existieren kann.

um mich selbst davon zu überzeugen, daß eine ganze Familie von Käfigen existierte, die nur darauf wartete, entdeckt zu werden. Das erste Mitglied dieser Familie schien  $C_{24}$  zu sein, was perfekt mit der Tatsache in Einklang stand, daß  $C_{22}$  nicht existieren kann (ich schulde Patrick Fowler Dank für diesen Hinweis) und daß  $C_{20}$  der kleinste und aufgrund des völligen Fehlens von Sechsecken fast mit Sicherheit auch der am wenigsten stabile Käfig ist. In gewisser Hinsicht wurde  $C_{28}$  (Abb. 16) zu so etwas wie meinem persönlichen Lieblingsmolekül, da es, entlang welcher seiner vier dreizähligen Achsen man dieses tetraedrische Molekül auch immer betrachtet, stets auf geradezu unheimliche Weise wie Gombergs berühmtes freies Radikal Triphenylmethyl aussieht; es mußte einfach stimmen. Ich wußte über Moses Gombergs Entdeckung, da ich in meinem Lieblings-Organiklehrbuch darüber gelesen hatte (es handelte sich um das Buch von Fieser und Fieser<sup>[56]</sup>, dessen Kauf und Lektüre mir Harry Heaney, mein Chemielehrer 1957/1958, vor so vielen Jahren ans Herz gelegt hatte). Mich hatte schon immer die Vorstellung amüsiert, daß Gomberg bei dem Versuch, die wenig spektakuläre Verbindung Hexaphenylethan herzustellen, (kläglich) versagte, dabei das Triphenylmethyl-Radikal erzeugte und sich stattdessen damit abfinden mußte, als Vater der Chemie der freien Radikale bekannt zu werden. An dieser Art von „Versagen“ konnte ich wirklich Gefallen finden. Falls  $C_{28}$  relativ stabil ist, dann sollte  $C_{28}H_4$  ein recht stabiles Hydrofulleren sein. Dies schien nicht so weit hergeholt; schließlich ist das zuerst von Paquette et al. synthetisierte Dodecahedran<sup>[57]</sup> im Grunde genommen das von Dodecahedren (Fulleren-20) – dem einfachsten und wegen des völligen

Fehlens von Sechsecken vermutlich am wenigsten stabilen Fulleren – abgeleitete Perhydrofulleren. Etwa zu jener Zeit führte ich ein Telefongespräch mit Alex Nickon über Fragen der Nomenklatur; wir kamen zu dem Schluß, daß die Bezeichnung „Fullerene“ gut auf die Familie der Kohlenstoffkäfige anwendbar sein würde<sup>[40, 53]</sup>. Mich befriedigte dieses verfeinerte Konzept sehr; es war auch insofern passend, als Buckminster Fuller Konstruktionen, die auf dem 5/6-Ring-Prinzip beruhten, in allen Größen und Formen hatte patentieren lassen<sup>[58]</sup>. Einige davon waren dem länglichen  $C_{70}$ -Gerüst sehr ähnlich. Nickon arbeitete gerade an der Fertigstellung seines gemeinsam mit Silversmith verfaßten, äußerst unterhaltsamen Buches über die Ursprünge von Trivialnamen<sup>[40]</sup>.

In Houston führten Curl, Smalley et al. eine besonders wichtige Reihe von Experimenten durch, die einen weiteren schlagenden Beweis für die Geschlossenheit der Käfige lieferte<sup>[52]</sup>. In einem dieser Experimente wurde die Photofragmentierung untersucht, bei der geradzählige Produkte entstanden. Curl fand eine elegante Erklärung dafür, wie die Käfige geradzählige (2, 4, 6, ...) Kohlenstoffketten „ausspucken“ und sich hinterher wieder schließen können. Auch eine andere Untersuchung war sehr überzeugend: Schien der Einschluß von Atomen unterschiedlicher Größe gelungen zu sein, dann wiesen die kleinsten detektierbaren Käfige Durchmesser auf, die zu den bekannten Durchmessern der eingeschlossenen Atome paßten.

## $C_{60}$ und Ruß

Bei einem meiner acht Aufenthalte an der Rice University zwischen August 1985 und April 1987 überdachten wir sorgfältig die Ergebnisse der Reaktivitätsuntersuchung und entwickelten einen hypothetischen Mechanismus für die Bildung von  $C_{60}$ <sup>[45]</sup>. Heath, O'Brien und ich verbrachten Stunden in der Bibliothek und wühlten uns durch ein hervorragendes Sortiment von Büchern und Zeitschriften über Kohlenstoff. In einer intensiven synergetischen Gruppendiskussion erhielt der Mechanismuvorschlag dann seinen letzten Schliff. Es war ebenfalls klar, daß der Mechanismus auch die Rußbildung erklären könnte. Immerhin hatten Harris und Weiner<sup>[59]</sup> in einem Übersichtsartikel über Ruß darauf aufmerksam gemacht, daß über die Chemie der Rußbildung überhaupt nichts bekannt ist und daß eine neue Idee willkommen sei. In unserem Mechanismus war  $C_{60}$  ein Nebenprodukt der Rußbildung. Curl hatte Bedenken wegen der Verwendung des Wortes Ruß, vor allem schon im Titel. Seine Sorgen zeugten von wahren Weitblick! Smalley und ich waren jedoch entschlossen, alle Bedenken in den Wind zu schlagen – schließlich kann man, wenn man bereits bis zum Äußersten gegangen ist (nämlich indem wir postuliert hatten, daß sich in einem chaotischen Plasma  $C_{60}$  bildet), getrost noch einen Schritt weiter gehen. Unsere Veröffentlichung stieß auf einige Kritik<sup>[60]</sup>. Zu unserer Freude erfuhren wir 1987, daß Klaus Homanns Gruppe in Darmstadt entdeckt hatte, daß  $C_{60}$  in einer rußenden Flamme das dominierende Ion ist<sup>[61]</sup>. (Anmerkung: In jüngster Vergangenheit konnten Howard et al. am Massachusetts Institute of Technology mit einer sorgfältigen Untersuchung zeigen, daß bis zu 7% des Rußes aus einer Benzolflamme aus Fullerenen bestehen<sup>[62]</sup>).

## Die Riesenfullerene

Eines Tages entschloß ich mich, für £ 300 zehntausend  $sp^2$ -C-Atome zu kaufen (Molekülmodelle!). In Sussex runzelte manch einer die Stirn, als ich erzählte, daß ich sie nur kaufen wollte, um zu sehen, wie Riesenfullerene wie  $C_{6000}$  (mit einem zehnmal so großen Durchmesser wie der von  $C_{60}$ ) aussehen. Ken McKay (ein Doktorand) besorgte sich Coxeters Buch<sup>[63]</sup> und Goldbergs Artikel<sup>[64]</sup> und machte sich an die Arbeit. Als er mit Modellen von  $C_{240}$  und  $C_{540}$  (Abb. 18) in mein Zimmer kam, war ich erfreut, aber auch perplex – sie waren wunderschön, aber völlig anders als ich erwartet hatte. Insbesondere  $C_{540}$  war nicht rund wie Buck-

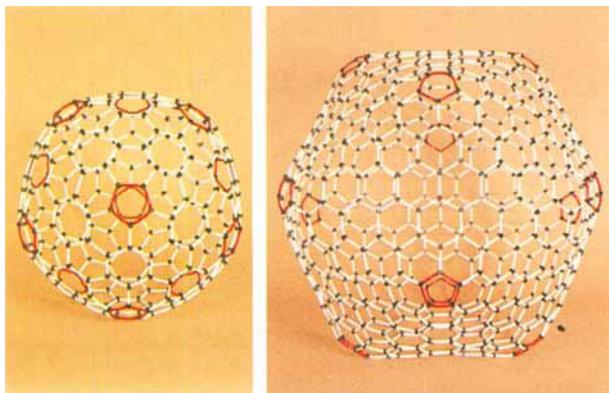


Abb. 18. Molekülmodelle der Riesenfullerene  $C_{240}$  (links) und  $C_{540}$  (rechts). Es stellte sich heraus, daß die Modelle die Form eines Ikosaeders und nicht die perfekte Kugelgestalt der geodätischen Kuppeln aufweisen. Beide Strukturen können als ursprünglich flache hexagonale Netzwerke betrachtet werden, aus denen durch zwölf pentagonale Disklinationen, die auch die Ausbuchtungen hervorrufen, eine geschlossene Oberfläche (mit Ikosaedersymmetrie) entstanden ist.

minster Fullers Kuppeln, es war in der Tat noch viel interessanter: Im Grunde genommen handelte es sich um eine geschlossene Oberfläche mit deutlichen Ausbuchtungen in der Nähe der Fünfecke; sie hatte Ikosaedersymmetrie, war aber kein Ikosaeder<sup>[65]</sup>. Dann erkannten wir, daß die Form dieses Gebildes Polyederstrukturen erklären könnte<sup>[65]</sup>, die auf Iijimas elektronenmikroskopischen Aufnahmen von

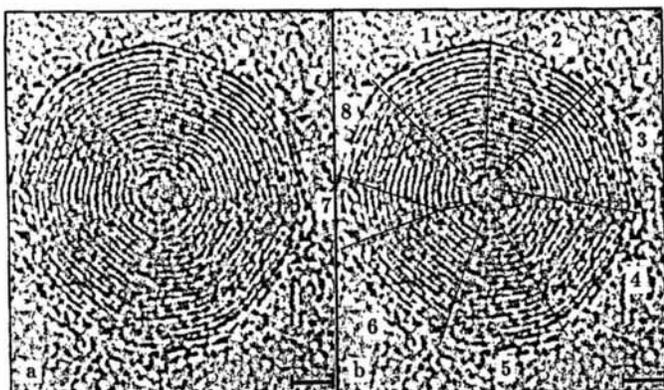


Abb. 19. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines der von Iijima<sup>[66]</sup> entdeckten zwiebelartigen Graphitmikropartikel; a und b zeigen die gleiche Aufnahme, in b sind lediglich zur Verdeutlichung der polyedrischen Struktur Hilfslinien eingezeichnet. Oberflächlich betrachtet erscheint das Gebilde rund; eine genaue Untersuchung der Aufnahme zeigt jedoch, daß sein Umriß polygonal ist und mit einem System von konzentrischen, quasi-ikosaedrischen, fullerenähnlichen Schalen in Einklang steht<sup>[65]</sup>. Der Balken entspricht 20 Å.

Graphitmikropartikeln zu erkennen waren (Abb. 19)<sup>[66]</sup>. Der Aufbau dieser Mikropartikel läßt sich gut erklären, wenn man sie als konzentrische graphitähnliche Schalen mit der äußeren Form von Riesenfullerenen betrachtet. Nur wenige unserer Entdeckungen haben mich mehr erfreut als diese Objekte, teils weil sie so elegant sind, zum anderen aber auch, weil das Unternehmen, das wir zu unserem *reinen* Vergnügen und ohne ernste Zielsetzung begonnen hatten, so ein augenscheinlich wichtiges Ergebnis zeitigte. Für mich war es auch eine Lehre, denn ich hatte angenommen, daß die Riesenfullerene wie Buckminster Fullers Kugeln rund seien, und mir daher Iijimas Bilder nicht genau angesehen; selbst das Riesenfulleren, das einer idealen Kugel augenscheinlich am nächsten kommt (Abb. 19 a), weist eindeutig polyedrische Gestalt auf (Abb. 19 b). Ich hatte anfangs gesehen, was ich sehen wollte, und nicht das, was wirklich da war – für einen Wissenschaftler schon beinahe ein kriminelles Vergehen.

## Die Suche nach $C_{60}$

Bis Ende 1989 waren die Beweise für unseren Strukturvorschlag meiner Ansicht nach zwar sehr überzeugend, konnten allerdings nur als Indizienbeweise betrachtet werden. Was wir brauchten, war eine makroskopische Probe von  $C_{60}$ , nicht nur einen Hauch in einem überschallschnellen Heliumwind, der nur von jenem ultraempfindlichen Sensor, dem Massenspektrometer, detektiert werden konnte. Wir in Sussex suchten nach greifbaren Beweisen. Der Science and Engineering Research Council (SERC) gewährte Unterstützung zum Bau einer Clusterstrahl-Apparatur, die gemeinsam mit Tony Stace montiert wurde; mit der Hilfe von Steve Wood erhielten wir finanzielle Unterstützung durch die British Gas in Form eines Collaborative Award in Science and Engineering (CASE)-Stipendiums für die Untersuchung von Verbrennungsprozessen. Diese Finanzhilfe sollte letztlich unsere Rettung sein (siehe unten). In einem dritten Projekt, das ich gemeinsam mit Ken McKay begonnen hatten, untersuchten wir (elektronenmikroskopisch) Filme, die durch einen Kohlelichtbogen unter Helium in einer alten Vakuumglocke erzeugt wurden. Wir stellten fest, daß sich die Mikrostruktur des Films bei steigendem Heliumdruck (bei ca. 50 mmHg) änderte. Das Quadrupol-Massenspektrometer, mit dem ich beobachten wollte, ob sich bei diesem Experiment  $C_{60}$  bildete, war integraler Bestandteil eines bescheidenen Kohlenstoff-Forschungsprojekts, das keinerlei finanzielle Unterstützung durch potentielle Geldgeber erfuhr (die chemische Industrie eingeschlossen). Die recht großzügigen Mittel, die Stace und ich vom SERC erhalten hatten, waren ausschließlich für die Clusteruntersuchungen bestimmt, so daß es schwierig war, dort ein neues (anwendungsbezogenes) Forschungsprojekt zu beantragen. Die Zeit verging, und das Projekt geriet ins Stocken, obwohl ich mir große Mühe gegeben hatte, finanzielle Unterstützung zu erhalten.

## Der erste Artikel von Krätschmer, Fostiropoulos und Huffman

Im September 1989 schickte mir Michael Jura (UCLA Astronomy Department) die Kopie einer zum intensiven Nachdenken anregenden Arbeit<sup>[67]</sup> (Abb. 20), die von

Krätschmer, Fostiropoulos und Huffman bei einem Symposium über interstellaren Staub vorgestellt worden war. Diese Forschergruppe aus Heidelberg und Tucson/Arizona hatte bei der Untersuchung eines mit einem Kohlelichtbogen erzeugten Graphitfilms vier schwache, aber deutlich erkennbare IR-Absorptionen beobachtet, die mit dem erwarteten Spektrum von Buckminsterfulleren verführerisch gut übereinstimmten. Aus theoretischen Arbeiten<sup>[68]</sup> war bekannt,

Harry - Present at Capri -  
oo you believe this? -m.jp

SEARCH FOR THE UV AND IR SPECTRA OF  $C_{60}$  IN LABORATORY-PRODUCED

CARBON DUST

W. Krätschmer, K. Fostiropoulos *Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg, W.-Germany*  
and

D.R. Huffman *University of Arizona, Tucson, Arizona, USA*

Carbon dust samples were prepared by evaporating graphite in an atmosphere of an inert quenching gas (Ar or He). Changes of the spectral features of the carbon dust were observed when the pressure of the quenching gas was increased. At low pressures (order 10 torr), the spectra show the familiar broad continua. At high pressures (order 100 torr), narrow lines in the IR and two broad features in the UV emerge. The four strongest IR features are located in the vicinity of the lines predicted for the  $C_{60}$  molecule. One of the observed UV features may be related to the known 368 nm transition of  $C_{60}$ . It thus appears that at high quenching gas pressures  $C_{60}$  is produced along with the carbon dust.

Abb. 20. Mit einem Kommentar versehene Kopie der wichtigen Arbeit, die von Krätschmer, Fostiropoulos und Huffman bei einer Konferenz mit dem Thema Dusty Objects in the Universe auf Capri (1989) vorgestellt wurde<sup>[67]</sup>. Der Artikel mit der Notiz wurde mir von Michael Jura (von der UCLA), der an der Konferenz teilgenommen hatte, zugeschickt.

daß  $C_{60}$  nur vier Linien zeigen sollte. Zudem stimmten die gemessenen Frequenzen ziemlich gut mit den theoretisch vorhergesagten überein. Ich hatte die Arbeit dieser Gruppe schon seit langem verfolgt und wußte, daß sie große Erfahrung auf dem Gebiet der spektroskopischen Untersuchung von Kohlenstoff hatte. Wir hatten uns gelegentlich an ähnlichen Fragestellungen versucht, und ich war mir völlig darüber im klaren, wie diffizil sie waren. Ich betrachtete das Ergebnis mit Skepsis und war auch ziemlich enttäuscht, denn hatten nicht Ken McKay und ich drei Jahre zuvor, während unseres wegen Geldmangels aufgegebenen Projekts, auf genau dieselbe Weise Ruß in einer Glasglocke hergestellt?

Ich entschloß mich, die alte und klapprige Glasglocke zu reaktivieren und versuchte gemeinsam mit Jonathan Hare (CASE-Stipendiat der British Gas), die von Krätschmer et al. erhaltenen IR-Signale zu reproduzieren. Michael Juras Mitteilung erreichte mich etwa im September 1989, kurz vor Wiederbeginn des Lehrbetriebs in Sussex, also genau zu einer Zeit, in der es darum ging, Themen für die Forschungspraktika der fortgeschrittenen Studenten zu finden. Es spielt kaum eine Rolle ob solche Projekte Ergebnisse liefern; sie sollen dem Studenten etwas von der Atmosphäre und Spannung echter Forschungsarbeit vermitteln, ihm oder ihr zeigen, was es bedeutet, im Dunkeln zu arbeiten – und nicht, wie es allzuoft geschieht, fieberhaft und um jeden Preis nach Ergebnissen zu jagen! Auf diese Weise hatte ich schon manchmal höchst spekulative Projekte ins Leben gerufen, und meine Erfahrung hatte immer wieder gezeigt, daß bedeutende und aufregende Untersuchungen oftmals einen

solch ungünstigen Anfang nahmen. Die Aufgabe erschien optimal geeignet für Amit Sarkars Fortgeschrittenenpraktikum, und er machte sich mit Hare an dieses völlig spekulative Projekt. Recht bald schon gelang es den beiden Studenten, die IR-Banden (Abb. 21) zu beobachten; obwohl diese stets sehr schwach und äußerst schlecht zu reproduzieren waren, bestätigten sie die Beobachtungen der Gruppe aus Heidelberg und Tucson. Die völlig veraltete Apparatur fiel dann auch prompt auseinander! Nachdem er sie fast von Grund auf neu gebaut hatte, versuchte Hare die früheren Beobachtungen zu wiederholen, konnte aber keine konsistenten Ergebnisse erhalten. Manchmal detektierte er die

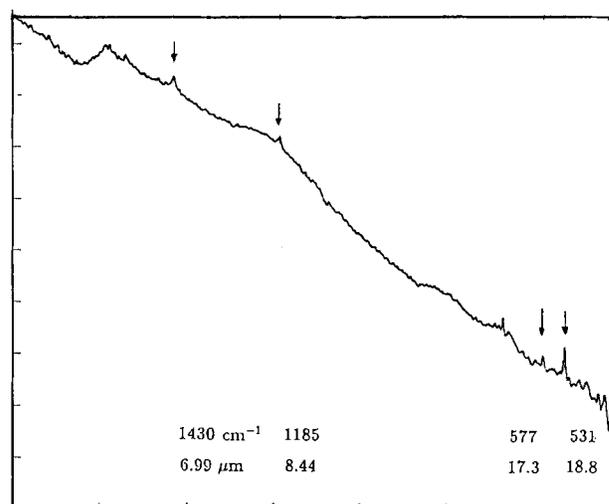


Abb. 21. IR-Spektrum eines mit einem Lichtbogen erzeugten Kohlenstofffilms. Das von Hare und Sarkar in Sussex aufgenommene Spektrum enthält schwache, aber deutlich erkennbare (und die ersten Vermutungen bestätigende) Beweise, daß die erstmals von Krätschmer et al. beobachteten und vorläufig  $C_{60}$  zugewiesenen Signale<sup>[67]</sup> (vgl. Abb. 20) real und reproduzierbar sind.

charakteristischen Muster, manchmal verschwanden sie tage- oder wochenlang völlig. Im Rückblick scheint es mir, als hätten nur wenige Gruppen die von Krätschmer et al. beobachteten IR-Signale als erste entdecken können. Jedoch variierte Hare sorgfältig jeden erdenklichen experimentellen Parameter und hatte am Ende genug Erfahrung und Geschick, um Filme herzustellen, die die verräterischen IR-Signale reproduzierbar zeigten. Er schrieb Krätschmer über seine Bemühungen und erhielt eine ermutigende Antwort mit nützlichen Ratschlägen. Dies half durchaus, denn es war äußerst schwierig, für die Analyse geeignete Filme herzustellen.

### Die Dimerisierung von $C_{30}$

Ich verbrachte um Ostern 1990 etwa einen Monat am Astronomy Department der UCLA. Eines Tages stellte mir Mark Morris François Diederich vom Chemistry Department vor. Diederich schien begeistert und aufgeregt und drängte mich, in sein Büro zu kommen, weil er mir etwas zeigen wollte. Auf sein Verhalten hin stichelte ich etwas: „Sie haben doch nicht etwa  $C_{60}$  hergestellt?“ Als er entgegnete „Woher wissen Sie das?“, erschrak ich und bekam plötzlich etwas Angst, denn seine Stimme klang wirklich überrascht. Als wir in seinem Büro ankamen, zeigte er mir ein erstaunli-

ches Massenspektrum. Diederich, Rubin et al. hatten bei Versuchen, einen reinen Kohlenstoffring aus 30 Atomen zu synthetisieren, festgestellt, daß dieser mit beinahe unglaublicher Effizienz spontan zu  $C_{60}$  dimerisierte<sup>[69]</sup>. Dieses verblüffende Resultat schien mit einem Schlag viele Fragen über Kohlenstoffketten und ihre Verbindung zu  $C_{60}$  und dem Ruß zu beantworten, die mir seit Jahren Rätsel aufgegeben hatten. Aber ich wurde noch ängstlicher, als ich erkannte, daß die Gruppe von der UCLA möglicherweise kurz vor der Entdeckung der heißersehten  $C_{60}$ -NMR-Linie stand. Nachfolgende Diskussionen mit David Walton, mit dem ich einige Teilaspekte des Bildungsmechanismus von  $C_{60}$  untersucht hatte<sup>[70]</sup>, nahmen mir einen Teil meiner Sorgen; er überzeugte mich davon, daß es eine riesige Herausforderung sei, das UCLA-Experiment in einem so großen Maßstab durchzuführen, daß man ausreichende Mengen von  $C_{60}$  für die entscheidende NMR-Messung herstellen könnte.

## Massenspektrometrie

Nach meiner Rückkehr nach Sussex begann ich im Frühsommer 1990 erstmals daran zu glauben, daß sich in unserer Rußablagerung wirklich  $C_{60}$  befinden könnte. Wie entschlossen uns daher, das Material mit der Festkörper-Magic-Angle-Spinning(MAS)-NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Tatsächlich hatte Ken Seddon (ein Sussex-Kollege) mich schon Jahre zuvor zu diesem Experiment ermutigt. Vielleicht waren wir schon ganz nahe an jener einzelnen  $^{13}C$ -NMR-Linie dran, vielleicht war  $C_{60}$  in dem schwarzen Ruß verborgen, den wir zumindest schon berühren konnten. Ich überlegte, ob wir das  $^{13}C$ -Graphit mit der höchsten Isotopenreinheit kaufen sollten, aber das wäre sehr teuer gewesen, und wir hatten sowieso kein Geld. Das Problem, durch Abkratzen der dünnen rußigen Filme genug Material für eine Festkörper-NMR-Messung zu gewinnen, schien unüberwindlich, besonders da es so schwierig war, die Filme überhaupt erst einmal herzustellen, geschweige denn zu analysieren. Wir mußten die Proben wirklich auf andere Weise vermessen; also versuchten wir es mit der Fast-Atom-

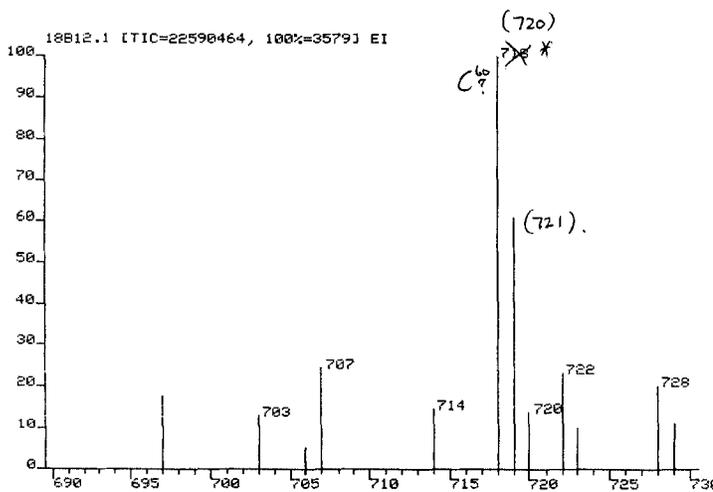


Abb. 22. Fast-Atom-Bombardment(FAB)-Massenspektrum einer mit einem Lichtbogen erzeugten Rußablagerung, aufgenommen von Abdul-Sada am 23. Juli 1990 in Sussex. Die Apparatur war um 2 amu falsch kalibriert, das Isotopenmuster ist jedoch überzeugend, da die Peaks in etwa das für  $^{12}C_{60}/^{12}C_{59}$ ,  $^{13}C/^{12}C_{58}$ ,  $^{13}C_2$  erwartete Intensitätsverhältnis von 1.0/0.66/0.44 aufweisen.

Bombardment(FAB)-Massenspektrometrie. Mit der Hilfe von Ala'a Abdul-Sada erhielten wir schließlich das in Abbildung 22 gezeigte Massenspektrum. Das Signal, das die  $^{13}C$ -Satelliten enthält, war wirklich sehr überzeugend, aber ich wollte das Ergebnis bestätigt wissen. Der Eintrag in Jonathan Hares Laborjournal am 26. Juli 1990 (Abb. 23 oben, zweiter Satz) spiegelt viele unserer Probleme wider und bedarf kaum eines Kommentars.

## Die rote Lösung

Während jener Zeit machten wir uns Gedanken über die Eigenschaften von  $C_{60}$ . In welcher Form würde die Verbindung auftreten? Ist sie ein hochschmelzender Festkörper oder eine Flüssigkeit? Ist sie löslich? Benzol schien als Lösungsmittel geeignet, denn  $C_{60}$  sieht wohl von allen Seiten (oder zumindest von 20 Seiten) genauso aus wie Benzol. Ich erinnerte mich an das kleine Glasfläschchen mit der rosafarbenen (oder gelben) Flüssigkeit, über das wir gelegentlich gesprochen hatten, und überlegte, ob die Verbindung nicht vielleicht sogar flüchtig sein könnte. Ich hatte zudem auch häufig (mit Smalley, Rohlfing und anderen) darüber diskutiert, wieviel  $C_{60}$  in unseren Experimenten entstand. Wir kamen immer wieder auf die ungefähre Zahl von  $<1/10000$  der gesamten Kohlenstoffmenge. In Anbetracht der zur Verfü-

possible use of FAB Mass Spect. 26/7/90.  
 Came back from Scotland Walk to find fab Mass spec had been done with exciting results. unfortunately the machine has broken down so we can't repeat.  
 results so far.  
 Seen decent signal @ (12x60) = 720amu !  
 also  $^{13}C$  is ~1% of natural carbon so calculations show that for  $C_{60}$  one 60% would have one  
 5/8/90  
 1) Made approx 1/2 a (30ml) tube of  $C_{60}$  + Carbon powder, Actual Volume would be much smaller than this because powder is so uncompact.  
 2) added about 25ml of Benzene and shook mixture  
 3) allowed to stand for weekend.  
 6/8/90  
 Solution looks slightly reddish, tried to pipet liquid out from top but mixed up.  
 9/8/90  
 Vacuum lined sample to about 5th of volume could go lower (ie more concentrated) but we need about this volume if we want to use IIL liquid cell, so will keep to this.  
 Continued evaporation down to about 4-5 drops (and ?). FAB showed No  $C_{60}$  (720).

Abb. 23. Laborjournal-Eintragungen von Hare (von oben nach unten): 26. Juli 1990; 3. August 1990; 6. August 1990; 9. August 1990.

gung stehenden Rußmenge würde bei einem solchen Verhältnis nur ein unverbesserlicher Optimist eine Lösungsmittelextraktion versuchen. Glücklicherweise ist Hare ein solcher – vielleicht zum Teil deswegen, weil er ein Physiker ist, der unter Chemikern arbeitet. Am Freitag, den 3. August 1990 stellte Hare in einem Glasfläschchen eine Mischung von Ruß und Benzol her und ließ sie über das Wochenende stehen (Abb. 23, zweiter Eintrag). Als er Montag morgens (6. August) ins Labor kam, bemerkte er (Abb. 23, dritter Eintrag), daß die Lösung „schwach rötlich“ aussah (Abb. 24). Daß aus reinem Kohlenstoff eine rote Lösung entstehen konnte, war kaum zu glauben. Im Verlauf der darauffolgenden Tage stellte Hare noch mehr Material her und versuchte am Donnerstag, den 9. August erstmals, die extrahierte Substanz massenspektrometrisch zu untersuchen (Abb. 23, vierter Eintrag).

Etwa gegen zehn Uhr am nächsten Morgen (Freitag, den 10. August) erhielt ich eine telefonische Anfrage der Zeitschrift *Nature* mit der Bitte, einen Artikel der Gruppe aus Heidelberg/Tucson zu begutachten, und ich sagte zu. Ich war völlig unvorbereitet auf das Minuten später eintreffende Telefax – ein Blitz aus heiterem Himmel. Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos und Huffman war es bei der Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten gelungen, aus ihren Kohlenstoffablagerungen durch Sublimation eine flüchtige braune Substanz zu isolieren, die in Benzol eine ROTE LÖSUNG ergab (!!!!!)<sup>[71]</sup>. Die Ergebnisse der röntgen- und elektronendiffraktometrischen Untersuchung von Kristallen, die aus der Lösung gewonnen worden waren, sprachen für eine Anordnung von kugelförmigen Molekülen mit einem Durchmesser von 7 Å und einem Abstand von 3 Å, wie wir es für Buckminsterfulleren erwartet hatten. Diese wunderschöne Arbeit enthielt sogar Photographien der Kristalle. Ich war überzeugt, daß sie C<sub>60</sub> isoliert hatten und uns um Haarsbreite zuvorgekommen waren. Etwas fassungslos dachte ich über unseren Untergang nach und faxte nach dem Mittagessen meinen Bericht an *Nature* zurück. Ich empfahl, die Arbeit unverzüglich zu veröffentlichen, und bat den Chefredakteur, Krätschmer und den anderen Autoren meine aufrichtigen Glückwünsche zu übermitteln.



Abb. 24. Der am 6. August 1990 erhaltene rötliche Originalextrakt (vgl. Abb. 23).

Dies war, was die Briten einen schwierigen Augenblick nennen – als ich jedoch langsam den Schaden begutachtete, erkannte ich, daß noch nicht alles verloren war. Langsam dämmerte mir, daß ich in dem Manuskript nicht eine einzige (!) NMR-Linie gesehen hatte (es gab auch kein Massenspek-

trum; später erfuhren wir, daß Krätschmer et al. ein Massenspektrum beobachtet hatten, das aber wegen verschiedener Probleme dem ursprünglichen Manuskript nicht beigelegt werden konnte). Zu jenem Zeitpunkt hatten wir uns beinahe ein Jahr lang unabhängig abgemüht, hatten gelernt, das Material mit dem Lichtbogen herzustellen; wir hatten unseren eigenen Ruß erzeugt, die Anwesenheit von C<sub>60</sub> massenspektrometrisch nachgewiesen und die rote Substanz per Lösungsmittelextraktion isoliert – und dies alles, bevor das Manuskript ankam. Ich entschied, daß wir nun nicht, nachdem wir all dies erreicht hatten, unsere Bemühungen aufgeben würden. Wir waren noch gut im Rennen und konnten es vielleicht noch schaffen, das ersehnte NMR-Spektrum zu erhalten. Da nun jedoch die Untersuchung der Heidelberg/Tucson-Gruppe praktisch Allgemeingut war, würde sie innerhalb von Stunden per Telefax über die ganze Welt verbreitet werden. Ich hatte mich mein Leben lang bemüht, solchen Situationen in der Wissenschaft – einem Wettbewerb – aus dem Weg zu gehen; meine Philosophie ist es, auf solchen Gebieten zu forschen, auf denen nur wenige, oder besser keiner arbeitet. Hier werden, so glaube ich, wahrscheinlich die meisten unerwarteten Entdeckungen gemacht.

Wir mußten sehr schnell handeln, wenn fünf mühevollen Jahre nicht völlig umsonst gewesen sein sollten. Der Wettlauf hatte wohl schon begonnen, denn da nun die Substanz so leicht herzustellen war, konnte es nicht lange dauern, bis andere, weit besser ausgestattete Gruppen erkennen würden, daß es noch einen letzten großen Preis in der Geschichte der Entdeckung von C<sub>60</sub> zu gewinnen gab – die singuläre NMR-Linie. Unser einziger, unbezahlbarer Vorteil lag darin, daß Hare bereits eine ordentliche Menge der Substanz hergestellt hatte und daß zu jenem Zeitpunkt nur die Heidelberg/Tucson-Gruppe überhaupt eine gewisse Menge davon hatte. Wir brauchten Hilfe, und wir brauchten sie schnell. Roger Taylor, ein Organiker, stellte uns die dringend benötigten Fachkenntnisse zur Verfügung – er trennte das Material schnell und effizient auf. Weil unser Massenspektrometer wieder kaputt ging, eilte Hare per Bahn mit einer Probe des kostbaren Extrakts nach Manchester. In der Folge gingen zahlreiche hektische Telefonate zwischen Sussex und Manchester hin

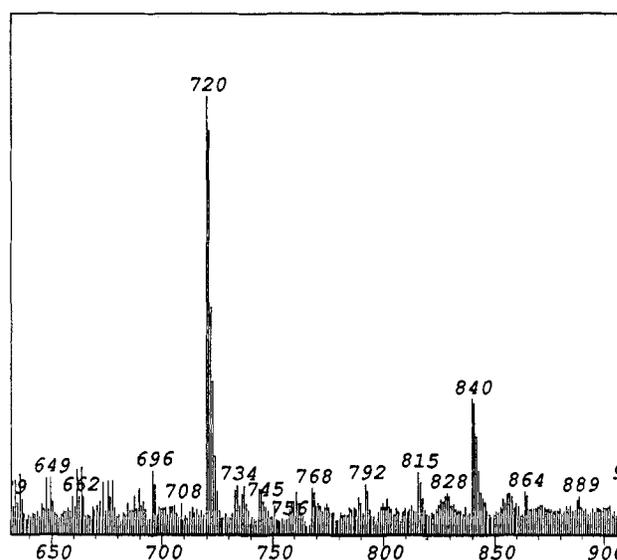


Abb. 25. Ausschnitt aus dem FAB-Massenspektrum des roten Extrakts. Das Spektrum bestätigte, daß der Extrakt größtenteils aus C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> bestand, und zeigte auch die Anwesenheit anderer Fullerene an<sup>[72]</sup>.

und her, weil die Probe sich nicht analysieren lassen wollte. Nachdem Taylor ihnen den entscheidenden Tip zur Löslichkeit gegeben hatte, schaffte es das Bedienungspersonal in Manchester (bei der Firma Kratos), das Material in der FAB-Matrix zu lösen, und wir erhielten das in Abbildung 25 gezeigte FABELhafte Massenspektrum. Es war kaum zu glauben, aber neben  $C_{60}$  waren eindeutig auch noch andere Fullerene mit 56 bis 72 Atomen, vor allem  $C_{70}$ , vorhanden. Der Ruß enthielt die ganze Fullerene-Familie, nicht nur  $C_{60}$ !

### Eine Lösung von $C_{60}$ ist fuchsinrot (rosa?)

Taylor bemerkte, daß der Extrakt in Hexan löslich war, und erkannte, daß er die Fullerene möglicherweise chromatographisch auftrennen könnte. Zu seiner Freude stellte er fest, daß sich der Extrakt mit einer Aluminiumoxid-Säule in zwei Banden, eine rote und eine fuchsinrote, auftrennen ließ. Die so erhaltene fuchsinrote Fraktion (Abb. 26 links) war in ihrer farblichen Zartheit ein Genuß für das Auge. Ihr Mas-



Abb. 26. Die chromatographische Auftrennung des roten Extrakts durch Taylor ergab eine fuchsinrote  $C_{60}$ -Fraktion (links) und eine rote  $C_{70}$ -Fraktion (rechts).

senspektrum wies einen Peak bei 720 amu auf, und wir schickten sie zur NMR-Analyse an Tony Avent. Er zitierte uns zu sich, damit wir die einzelne Linie sehen sollten (Abb. 27), von der er uns versicherte, daß sie tatsächlich vorhanden war. Das war sie also: eine Linie, die so klein war, daß ich fast ein Mikroskop brauchte, um sie zu erkennen! Konnte dieser unbedeutende kleine Zacken wirklich die Linie sein, von der ich fünf Jahre lang geträumt hatte? Weitere Arbeiten bestätigten auf wundervolle Weise, daß es sich tatsächlich um das Ergebnis handelte, nach dem wir so lange umsonst gesucht hatten<sup>[72]</sup>. Die Freude ließ fast all die Verzweiflung vergessen, die ich beim Lesen des Artikels von Krätschmer et al. im ersten Moment verspürt hatte. Man hätte vielleicht denken können (und einige haben es auch gesagt), daß es mich mit Befriedigung hätte erfüllen müssen, angesichts so vieler Skeptiker recht behalten zu haben. So empfand ich jedoch nicht, wahrscheinlich weil ich schon seit dem Resultat mit der magischen Zahl 70<sup>[51]</sup> gewußt hatte, daß unsere Struktur einfach nicht falsch sein konnte. Ich weiß, daß meine Kollegen in Houston ebenfalls keine Zweifel hatten.

Was war nun mit  $C_{70}$ ? Es war letztendlich das Tüpfelchen auf dem i, allerdings nicht ohne begleitendes Trauma. Die weinrote Fraktion, die das schwache Fuchsinrot von  $C_{60}$  maskiert hatte, ergab im Massenspektrum einen Peak bei 840 amu; es handelte sich eindeutig um  $C_{70}$ , dessen  $^{13}C$ -NMR-Spektrum, entsprechend der erwarteten Struktur (Abb. 15 rechts), fünf Linien aufweisen sollte. Am Sonntag, den 2. September 1990 betrat ich gleichzeitig mit Avent das Labor, und er erzählte mir, daß die  $C_{70}$ -Messung gerade abgeschlossen sein sollte. Das Spektrum, das aus dem Plotter

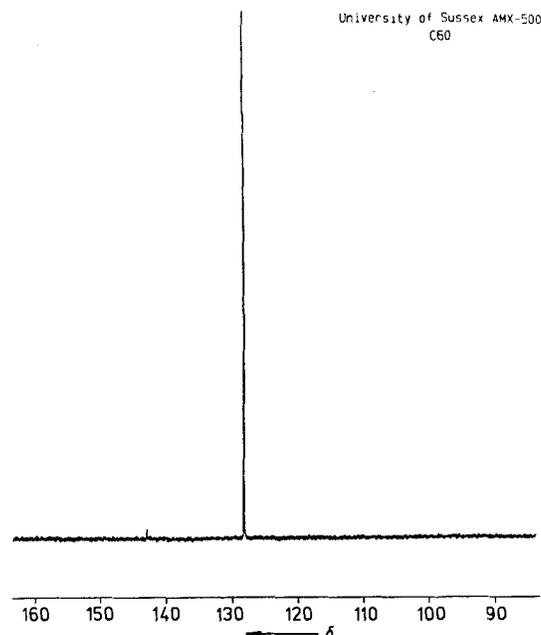


Abb. 27. Das NMR-Spektrum, in dem erstmals die  $C_{60}$ -Resonanz (bei  $\delta = 143$ ) identifiziert wurde (gerade so!). Die intensive Linie bei  $\delta = 128$  ist das (recht günstig gelegene) Benzolsignal.

kam, war sensationell – oder zumindest beinahe. Es waren tatsächlich fünf Linien vorhanden, aber eine davon lag an derselben Stelle wie das  $C_{60}$ -Signal. Konnte es sein, daß unter dem  $C_{60}$ -Signal noch eine weitere Linie vorhanden war? Um die letzten Reste von  $C_{60}$  zu entfernen, wiederholten wir die chromatographischen Trennläufe mehrmals; die gleichzeitig durchgeführten NMR-Untersuchungen zeigten, daß sich die fünfte Linie von den anderen deutlich unterscheidet. Die Resonanz der zehn Atome in der Taille des Moleküls (Abb. 28c) ist „benzolähnlicher“ als die anderen vier Resonanzen<sup>[72]</sup>. In der Tat liegt diese Linie gefährlich nahe dem Benzol-Lösungsmittelpeak; wäre das Signal noch näher am Benzolsignal gewesen, so wäre es völlig überdeckt worden, und wir hätten es überhaupt nicht bemerkt. In vielerlei Hinsicht sind die fünf Linien von  $C_{70}$  (wohl) wichtiger als das  $C_{60}$ -Singulett. Zum einen bestätigen sie, daß das C-Gerüst der Fullerene nicht fluktuiert; zum anderen zeigen sie, daß die Atome nicht zu einem monocyclischen Ring gehören. In beiden Fällen erhielt man ein einziges Resonanzsignal. Noch wichtiger war die Tatsache, daß die NMR-Resultate das Konzept der Fullerene als Substanzklasse bestätigten. Nun war offensichtlich, was wir schon seit langem vermutet hatten: Eine ganze Anzahl von stabilen Fullerenen wartete nur darauf, entdeckt zu werden<sup>[53]</sup>.

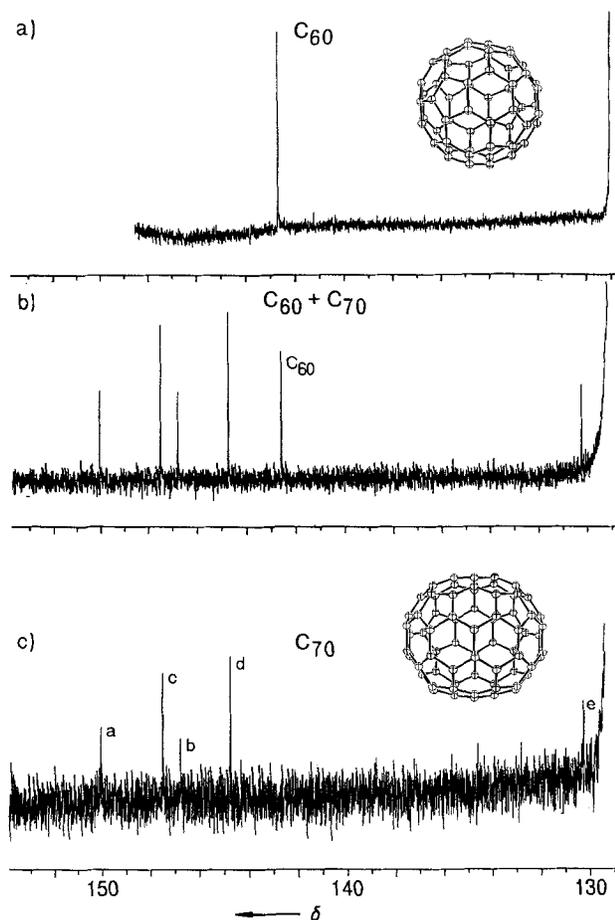


Abb. 28.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Fraktionen, die bei der chromatographischen Auftrennung des löslichen Materials erhalten wurden, das mit einem Lichtbogen aus Graphit erzeugt und anschließend extrahiert worden war: a) Spektrum von gereinigtem  $\text{C}_{60}$  (fuchsine Fraktion); b) Mischprobe  $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ ; c) Spektrum von gereinigtem  $\text{C}_{70}$  (rote Fraktion); es zeigt die für ein symmetrisches eiförmiges Molekül (Abb. 15) erwarteten fünf Linien.

## Im Weltraum ist „der dritte Mann“ so schwer zu fassen wie immer

Die Ungreifbarkeit von  $\text{C}_{60}$  und mein Glaube, daß es seit undenklichen Zeiten in jener schwärzesten aller schwarzen Substanzen, dem Ruß, lauert, hat mich schon häufig an Orson Welles in dem Film „Der dritte Mann“ erinnert. Der Geist dieses Antihelden durchdringt den ganzen Film, obwohl er nur selten zu sehen ist. Tatsächlich taucht er erst gegen Ende des Films aus den schwarzen Schatten einer dunklen Straße in Wien auf, als sein Gesicht durch ein plötzlich eingeschaltetes Licht erhellt wird. Fünf Jahre lang spielte  $\text{C}_{60}$  eine ähnlich schattenhafte Rolle – zumindest für mich. Mein Part in der Buckminsterfulleren-Story begann im Weltraum, und diese Himmelskugel schlug mehr wie ein Gummiball als wie ein Stein auf der Erde auf; wird sie aber in den Weltraum zurückprallen? Ist diese dritte Modifikation des Kohlenstoffs im Weltraum allgegenwärtig, wie wir an jenem Tag, als wir sie im Labor fanden, vermuteten<sup>[4,1]</sup>? Jetzt, da wir etwas über Fulleren-60 wissen, sollten wir in der Lage sein, all seine optischen Eigenschaften zu studieren. Es ist klar, daß dieses Molekül angesichts der im optisch beobachtbaren interstellaren Medium herrschenden UV-Strahlungsdichte ionisiert vorliegt<sup>[73]</sup>. Interessant ist auch die mögliche Existenz von Fullerenen mit eingeschlossenen Ionen<sup>[73, 74]</sup>. Jetzt, da wir Buckminsterfulleren in Händen halten, müssen

wir jedoch feststellen, daß der dritte Mann zwischen den Sternen beinahe genauso schwer zu fassen ist, wie er es schon immer war. Wahrscheinlich liegt hier ein ähnlicher Fall vor wie bei der bedeutenden Identifizierung des protonierten Kohlenmonoxids ( $\text{HCO}^+$ ), die Bill Klemperer vor gut 20 Jahren gelang<sup>[17]</sup>. Wenn es überhaupt  $\text{C}_{60}$ -Moleküle im Weltraum gibt, dann wird zweifellos in den meisten Fällen ein Proton oder irgendein anderes Atom auf ihrer Oberfläche haften<sup>[74]</sup>.  $\text{C}_{60}\text{H}^+$  ist wahrscheinlich bis in alle Ewigkeit beständig. Auch andere häufig vorkommende Elemente, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetalle, sollten an der Oberfläche haften. Solche Spezies müssen faszinierende optische Spektren zeigen. Zum Beispiel kann man die Energie und Wellenlänge des Charge-Transfer-Übergangs  $(\text{C}_{60}^+)\text{X} \rightarrow (\text{C}_{60})\text{X}^+$  in erster Näherung einfach über die Differenz zwischen den Ionisierungspotentialen der getrennten Teilchen abschätzen. Im Fall von  $(\text{C}_{60}\text{H})^+$  liegt dieser Übergang bei ca. 2200 Å, bei  $(\text{C}_{60}\text{Na})^+$  und  $(\text{C}_{60}\text{K})^+$  im Bereich der Diffusen Banden<sup>[33]</sup> und bei  $(\text{C}_{60}\text{Mg})^+$  nahe der Nullfrequenz (!). Aus diesen Beobachtungen kann man schließen, daß solche und ähnliche Spezies ungewöhnliche elektrische Eigenschaften aufweisen. Vermutlich stehen diese Prozesse mit der kürzlich beobachteten Supraleitfähigkeit von metalldotiertem Fulleren-60 in Zusammenhang<sup>[75]</sup>. Diese Vermutung wird durch ein bedeutendes neues Ergebnis untermauert, das nicht bei Untersuchungen in kondensierter Phase, sondern durch Clusterstrahllexperimente von McElvany und Callahan<sup>[76]</sup> erhalten wurde. Sie stellten fest, daß  $\text{C}_{60}$  in der Gasphase eine ähnliche Protonenaffinität aufweist wie Ammoniak – ein bemerkenswertes Resultat! Ich vertraue gerne meiner Intuition; wenn nichts anderes mehr hilft, müssen wir uns sowieso von ihr leiten lassen: Es mutet seltsam an, daß ein bedeutender Bestandteil des Weltalls (der Verursacher der Diffusen Banden) seit Jahrzehnten sichtbar ist und daß wir dennoch nicht wissen, worum es sich dabei handelt. Jetzt haben wir entdeckt, daß sich ein unerwartetes und bis jetzt völlig unsichtbares Molekül,  $\text{C}_{60}$ , seit Urzeiten auf der Erde direkt vor unserer Nase befindet. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß man zwischen diesen beiden Beobachtungen irgendeinen Zusammenhang feststellen wird.

## Epilog

Seit Graphitballons und  $\text{C}_{60}$  in den Köpfen von David Jones, Eiji Osawa und einigen wenigen anderen erfinderischen Wissenschaftlern<sup>[42, 43, 46–49]</sup> herumzuspuken begannen, wurden viele bedeutende experimentelle und theoretische Beiträge zum ersten, gerade abgeschlossenen Kapitel der Buckminsterfulleren-Story geleistet. Vor kurzem wurden diese Arbeiten in einem umfassenden Übersichtsartikel zusammengestellt<sup>[77]</sup>. Abbildung 12 zeigt die Spielgemeinschaft Rice/Sussex, Abbildung 29 die Mannschaft der Sussex Buccaneers [buccaneer = Freibeuter; Anmerkung des Übersetzers]. Gemeinsam mit der Spielgemeinschaft Heidelberg/Tucson erzielten diese beiden Mannschaften viele der Tore in einem Fußballspiel, das gerade erst zu Ende gegangen ist. Viele neue Mannschaften haben nun ein aufregendes, aber anderes Ballspiel begonnen. Der wichtige Unterschied besteht darin, daß die Spieler jetzt sehen können, wogegen sie treten.

Abgesehen von dem Erfolg der Entdeckung der „einsamen“ NMR-Linie bereiten mir zwei weitere Umstände großes Vergnügen: zum einen die Tatsache, daß  $C_{60}$  eine so wunderschöne Farbe hat, die zudem erstmals in Sussex gesehen wurde; zum anderen der Umstand, daß sich anscheinend niemand eingehender mit den frühen IR-Resultaten (September 1989) der Gruppe aus Heidelberg und Tucson beschäftigt hat. Im nachhinein finde ich dies erstaunlich;



Abb. 29. Die Fußballmannschaft der Sussex Buckancers. Von links: Kroto, Abdul-Sada, Taylor, Hare und Walton.

vielleicht lag es daran, daß die Arbeit in der Astronomie-Literatur erschienen ist, wahrscheinlicher hat es aber damit zu tun, daß die heutige Forschung unter enormem Erfolgsdruck betrieben wird und daß unsere Angst vor Versagen so groß ist (und noch verstärkt wird durch die Modalitäten der Mittelbewilligung). Nur wenige Gruppen können sich den Luxus leisten, im Dunkeln zu arbeiten – jenen Aspekt der Forschung, der meiner Ansicht nach den wahren Geist wissenschaftlichen Strebens verkörpert. Ich besitze eine Videoaufzeichnung eines wunderbaren Dokumentarfilms über Richard Feynman (der die besten Vorträge hielt, die ich je gehört habe) aus der BBC-Sendereihe „Horizon“. In einem Teil des Films spricht er vornehmlich über dieses Thema. Diese fünfzigminütige Sendung hatte eine äußerst tiefgreifende Wirkung auf mich. Er schildert darin, wie Bob Wilson ihm bei seiner (Feynmans) Einstellung an der Cornell University sagte, daß die Universität die Verantwortung dafür zu tragen habe, ob er etwas erreicht – es sei ihr Risiko (!). Feynman solle sich keine Sorgen machen, sondern sich amüsieren. Auf diese Weise war er von der psychischen Belastung, etwas „Bedeutendes“ tun zu müssen, befreit und konnte sich entspannen und das tun, was ihm am meisten Spaß machte – Physik und mathematische Probleme – nur so zu seinem Vergnügen. Welch ein Glückspilz. Ich kenne heute nur wenige Wissenschaftler, und darunter gewiß keine jungen, die in einer so paradiesischen wissenschaftlichen Umgebung arbeiten. Dies wirft ein trauriges Licht auf den heutigen Wissenschaftsbetrieb, besonders, da wir in unserem Innersten wissen, daß die Menschen am meisten leisten können, wenn sie nicht unter Druck stehen. Wir wissen, daß kleine Kinder beim Spielen am effizientesten lernen und die Freuden der Natur entdecken können.

Die Nachricht von den Durchbrüchen verbreitete sich im September 1990 wie ein Lauffeuer; sofort wurde die Herstel-

lungsmethode der Heidelberg/Tucson-Gruppe an der Rice University verbessert<sup>[78]</sup>. Unmittelbar nachdem bekannt geworden war, daß die Fullerene chromatographisch trennbar sind und daß NMR-Spektroskopie in Lösung möglich ist, bestätigten auch andere Gruppen diese Messungen<sup>[79, 80]</sup>. Don Huffman bemerkte kürzlich auf einem Symposium lakonisch, daß jeder in der Lage sei, diese Experimente zu wiederholen.

Über Nacht wurde eine neue Postbuckminsterfulleren-Welt der runden Organischen Chemie und Materialwissenschaften entdeckt. Beinahe jeden Tag erscheint ein neuer Artikel über irgendeinen neuen Aspekt der Fullereneigenschaften. Die Rice-Gruppe konnte zeigen, daß sich  $C_{60}$  z. B. zu  $C_{60}H_{36}$  umsetzen läßt<sup>[78]</sup>. Hawkins et al. haben einen Os-Komplex hergestellt, in dem die Rotation der Fulleren-Kugel eingefroren ist und der eine exakte Bestimmung der Bindungslängen gestattete<sup>[81]</sup>. Auch aus NMR-Untersuchungen von Yannoni et al. wurden genaue Bindungslängen erhalten<sup>[82]</sup>. Olah et al. gelang die Polymethylierung des Radikalanions<sup>[83]</sup>; bei DuPont wurden Pt-Komplexe hergestellt<sup>[84]</sup>. Bei AT&T hat man mit metalldotierten Fullerenen einen Temperaturrekord für molekulare Supraleiter aufgestellt<sup>[75]</sup>. Abhängig vom Herstellungsverfahren der Kristalle wurden faszinierende Unterschiede in der Kristallstruktur festgestellt<sup>[77]</sup>. Foote et al. an der UCLA haben gezeigt, daß mit  $C_{60}$  auf effiziente Weise Lichtenergie übertragen und Singulett-Sauerstoff erzeugt werden kann<sup>[85]</sup>. Diederich, Whetten et al. haben Indizien für die Existenz von Oxiden wie  $C_{70}O$  gefunden<sup>[86]</sup>. Unter Bedingungen, die noch nicht vollständig geklärt sind, zerfällt  $C_{60}$  bei Bestrahlung mit Licht<sup>[87]</sup>. Äußerst interessant ist auch die Tatsache, daß gegenwärtig weitere Fullerene wie  $C_{76}$  und  $C_{84}$  extrahiert und charakterisiert werden<sup>[86]</sup>. Die Fulleren-Familie hat zahlreiche Mitglieder; für jeden, der ein Spielzeug sucht, gibt es Kugeln in allen Formen und Größen.

Dieser Fortschritt ist eine Leistung der Grundlagenforschung, nicht der anwendungsbezogenen Forschung, und sollte als Warnung – zur rechten Zeit! – dienen, daß die Grundlagenforschung Ergebnisse erzielen kann, die für strategisch wichtige und anwendungsbezogene Gebiete von Bedeutung sind. Das ganze Programm erwuchs aus einem Interesse an gewissen Aspekten der Moleküldynamik, verbunden mit dem Versuch, die Herkunft der Kohlenstoffketten im Weltraum und ihre mögliche Beziehung zu den zirkum- und interstellaren Staubpartikeln und dem Ruß zu verstehen<sup>[1]</sup>. Diese Ideen paßten genau zu den neuesten Entwicklungen in der Clusterforschung, zu denen Smalley und seine Mitarbeiter an der Rice University sehr viel beigetragen hatten. Krätschmer, Huffman et al. bezogen ihre Motivation ursprünglich aus einem Interesse an interstellarem Staub und, was ihren kürzlich erzielten Durchbruch angeht, aus den astrophysikalischen Aspekten von  $C_{60}$ . Die Geschichte von  $C_{60}$  hat viele Facetten, sie ist vor allem aber ein erneutes Paradebeispiel für den Nutzen, den man aus der Unterstützung der reinen Grundlagenforschung ziehen kann. Das Gebiet hat sich explosionsartig entwickelt, und die Erforschung der Anwendungsmöglichkeiten in der Chemie und den Materialwissenschaften steht erst am Anfang. Abschließend sei angemerkt, daß  $C_{60}$  bereits vor 20 oder 40 Jahren hätte entdeckt werden können (z. B. in einer rußenden Flamme); man fragt sich, warum es so lange gedauert hat.

Auch aus diesen Danksagungen kann man etwas lernen. Bedeutende Beiträge entstanden aus Forschungsprojekten an der University of Sussex (Brighton, Großbritannien), dem National Research Council (Ottawa, Kanada), der Rice University (Houston, Texas, USA), dem Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg und der University of Arizona (Tucson, USA). Mit der Entdeckung von  $C_{60}$  wird nicht nur der internationale Charakter der Naturwissenschaften, sondern auch die Notwendigkeit interdisziplinärer Zusammenarbeit gewürdigt. Der Anteil, den die University of Sussex an der Geschichte hat, begann als eine Folge des „Chemistry-by-Thesis“-Studienganges, der von Colin Eaborn ins Leben gerufen worden war, um fortgeschrittenen Studenten (wie z.B. Anthony Alexander) die Durchführung von Forschungsarbeiten mit Betreuern mehrerer Fachgebiete zu ermöglichen. Der Erfolg war nur im Rahmen einer interdisziplinär orientierten wissenschaftlichen Forschung und Lehre möglich; in dieser Hinsicht leistete die University of Sussex nach ihrer Gründung in den „optimistischen Sechzigern“ Pionierarbeit. Traurigerweise wurden dieser und ähnliche Studiengänge „per Verordnung“ von Bürokraten eliminiert, die kaum etwas davon verstehen, wie man die Forschungsfähigkeiten von Studenten optimal entwickelt, und denen es auch am Bewußtsein für die schrecklichen Konsequenzen für unsere zukünftige wissenschaftliche Leistungsfähigkeit mangelt. Der erste Abschnitt der Geschichte hätte auch nicht geschrieben werden können, wenn die Chemie in Sussex in die drei traditionellen Teilgebiete Organische, Anorganische und Physikalische Chemie aufgeteilt gewesen wäre. Ich hatte auch engen Kontakt mit Astronomen in Sussex, insbesondere mit Bill McCrea und Robert Smith. Die Entdeckungen auf dem Gebiet der Kohlenstoffchemie resultierten aus einem fächerübergreifenden Forschungsprogramm: Ausgehend von der Synthesechemie (mit David Walton, Anthony Alexander und Colin Kirby) ging es über die Spektroskopie und Quantenmechanik zur Radioastronomie (mit Takeshi Oka, Lorne Avery, Norm Broten und John MacLeod vom NRC) und dann zurück ins Labor und zur chemischen Physik (mit Jim Heath, Sean O'Brien, Bob Curl und Rick Smalley von der Rice University). In der letzten Phase gab Michael Jura (ein Astronom) entscheidende Hinweise, die dann einige grundlegende chemische Untersuchungen (mit Jonathan Hare, Amit Sarkar, Ala'a Abdul Sada, Roger Taylor und David Walton) in Gang setzten. Abgesehen von den im Text erwähnten und unmittelbar (und manchmal entscheidend) an der Entwicklung beteiligten Personen, wie z.B. Steve Wood von der British Gas, möchte ich mich auch bei vielen anderen, die indirekt an dem Projekt beteiligt waren, herzlich für ihre Mithilfe bedanken. Dies gilt insbesondere für Doktoranden, Postdocs und Kollegen wie Tony Stace, Roger Suffolk und Mike Lapert. Abschließend möchte ich Ed Wasserman für einige unbezahlbare Ratschläge danken und besonders David Walton für seine unermüdliche Hilfe während des gesamten Zeitraums, in dem sich diese Geschichte abspielte, und für seine gewissenhafte Unterstützung beim Abfassen dieses Berichts. Carol Walton danke ich für ihre Hilfe beim Korrekturlesen der deutschen Druckfahne.

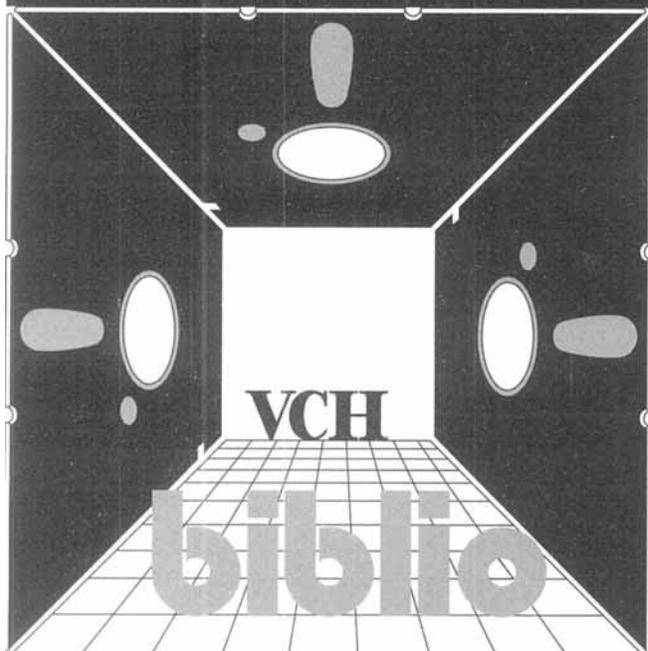
Eingegangen am 26. Juni 1991 [A 853]  
Übersetzt von Dipl.-Chem. Thomas Mager, Würzburg

- [1] H. W. Kroto, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *11*, 435.
- [2] D. R. Johnson, F. X. Powell, *Science* **1970**, *169*, 679.
- [3] C. R. Noller, *Chemistry of Organic Compounds*, Saunders, Philadelphia, **1957**, S. 282.
- [4] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 513.
- [5] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 242.
- [6] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1769.
- [7] J. K. Tyler, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 1170.

- [8] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 900.
- [9] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484; M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191.
- [10] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 460.
- [11] L. Gausset, G. Herzberg, A. Lagerqvist, B. Rosen, *Discuss. Faraday Soc.* **1963**, *35*, 113.
- [12] R. Eastmond, D. R. M. Walton, *Chem. Commun.* **1968**, 204.
- [13] R. Eastmond, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 4601.
- [14] T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 5221.
- [15] A. J. Alexander, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *62*, 175.
- [16] A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton, W. J. Welch, *Phys. Rev. Lett.* **1968**, *21*, 1701.
- [17] W. Klemperer, *Nature (London)* **1970**, *227*, 267.
- [18] H. W. Kroto, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1981**, *1*, 309.
- [19] B. E. Turner, *Astrophys. J.* **1971**, *163*, L35.
- [20] L. W. Avery, L. W. Broten, J. M. MacLeod, T. Oka, H. W. Kroto, *Astrophys. J.* **1976**, *205*, L173.
- [21] C. Kirby, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, *83*, 261.
- [22] H. W. Kroto, C. Kirby, D. R. M. Walton, L. W. Avery, N. W. Broten, J. M. MacLeod, T. Oka, *Astrophys. J.* **1978**, *219*, L133.
- [23] N. W. Broten, T. Oka, L. W. Avery, J. M. MacLeod, H. W. Kroto, *Astrophys. J.* **1978**, *223*, L105.
- [24] M. B. Bell, P. A. Feldman, S. Kwok, H. E. Matthews, *Nature (London)* **1982**, *295*, 389.
- [25] E. Herbst, W. Klemperer, *Astrophys. J.* **1973**, *185*, 505.
- [26] A. Dalgarno, J. H. Black, *Rep. Prog. Phys.* **1976**, *39*, 573.
- [27] E. E. Becklin, J. A. Frogel, A. R. Hyland, J. Kristian, G. Neugebauer, *Astrophys. J.* **1969**, *158*, L133.
- [28] D. L. Michalopoulos, M. E. Geusic, P. R. Langridge-Smith, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3556.
- [29] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*, 6511.
- [30] J. N. Murrell, H. W. Kroto, M. F. Guest, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1977**, 619.
- [31] H. Hintenberger, J. Franzen, K. D. Schüy, *Z. Naturforsch. A*, **1963**, *18*, 1236.
- [32] A. E. Douglas, *Nature (London)*, **1977**, *269*, 130.
- [33] G. H. Herbig, *Astrophys. J.* **1975**, *196*, 129.
- [34] E. Shalving, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3322.
- [35] R. W. Marks, *The Dymaxion World of Buckminster Fuller*, Reinhold, New York, **1960**.
- [36] H. W. Kroto, *Proc. R. Inst. G.B.* **1986**, *58*, 45.
- [37] R. E. Smalley, *Sciences (N.Y.)* **1991**, *31*(2), 22; siehe auch R. F. Curl, R. E. Smalley, *Sci. Am.* **1991** (10), 32.
- [38] P. J. Stewart, *Nature (London)* **1986**, *319*, 444.
- [39] H. W. Kroto, *Nature (London)* **1986**, *322*, 766.
- [40] A. Nickon, E. F. Silversmith, *Organic Chemistry: The Name Game: Modern Coined Terms and Their Origins*, Pergamon, New York, **1987**.
- [41] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)* **1985**, *318*, 162.
- [42] D. E. H. Jones, *New Sci.* **1966**, *32* (3. November), S. 245.
- [43] D. E. H. Jones, *The Inventions of Daedalus*, Freeman, Oxford, **1982**, S. 118–119.
- [44] D. W. Thompson, *On Growth and Form*, Cambridge University Press, **1942**.
- [45] Q. L. Zhang, S. C. O'Brien, J. R. Heath, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 525.
- [46] E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)* **1970**, *25*, 854 (in japanischer Sprache), *Chem. Abstr.* **1971**, *74*, 75698v.
- [47] Z. Yoshida, E. Osawa, *Aromaticity*, Kagakudojin, Kyoto **1971** (in japanischer Sprache).
- [48] D. A. Bochvar, E. G. Gal'pern, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1973**, *209*, 610 (engl. Übers.: *Proc. Acad. Sci. USSR* **1973**, *209*, 239).
- [49] O. Chapman, persönliche Mitteilung.
- [50] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779.
- [51] H. W. Kroto, *Science* **1988**, *242*, 1139.
- [52] R. F. Curl, R. E. Smalley, *Science* **1988**, *242*, 1017.
- [53] H. W. Kroto, *Nature (London)* **1987**, *329*, 529.
- [54] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1113.
- [55] D. M. Cox, K. C. Reichmann, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1588.
- [56] L. F. Fieser, M. Fieser, *Organic Chemistry*, Reinhold, New York, **1956** (dtsh. Übers.: L. F. Fieser, M. Fieser, *Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1965**).
- [57] L. A. Paquette, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, G. Kentgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5446.
- [58] R. B. Fuller, *Inventions – The Patented Works of Buckminster Fuller*, St. Martin's Press, New York, **1983**.
- [59] S. J. Harris, A. M. Weiner, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1985**, *36*, 31.
- [60] M. Frenklach, L. B. Ebert, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 561.
- [61] P. Gerhardt, S. Loeffler, K. Homann, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *137*, 306.

- [62] J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovskiy, A. L. Lafleur, M. E. Johnson, *Nature (London)* **1991**, 352, 139.
- [63] H. S. M. Coxeter, *Regular Polytopes*, Macmillan, New York, 1963.
- [64] M. Goldberg, *Tohoku Math. J.* **1937**, 43, 104.
- [65] H. W. Kroto, K. G. McKay, *Nature (London)* **1988**, 331, 328.
- [66] S. Iijima, *J. Cryst. Growth* **1980**, 5, 675.
- [67] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman in *Dusty Objects in the Universe* (Hrsg.: E. Bussoletti, A. A. Vittone), Kluwer, Dordrecht, **1990**.
- [68] Z. C. Wu, D. A. Jelski, T. F. George, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 137, 291.
- [69] Y. Rubin, M. Kahr, C. B. Knobler, F. Diederich, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 495.
- [70] H. W. Kroto, D. R. M. Walton, im Druck.
- [71] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature (London)* **1990**, 347, 354.
- [72] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1423.
- [73] H. W. Kroto in *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Astrophysics* (Hrsg.: A. Leger, L. B. d'Hendecourt), Reidel, Dordrecht, **1987**, S.197.
- [74] H. W. Kroto, M. Jura, in Vorber.
- [75] R. C. Haddon, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, S. H. Glarum, R. Tyko, G. Dabbagh, A. R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Mujica, M. J. Rosseinsky, S. M. Zahurak, A. V. Makhija, F. A. Thiel, K. Raghavachari, E. Cockayne, V. Elser, *Nature (London)* **1991**, 350, 46.
- [76] S. W. McElvany, J. H. Callahan, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 186.
- [77] H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1213. – Anmerkung der Redaktion: Siehe auch das Highlight von H. Schwarz im Märzheft. Eine Gesamtübersicht von R. N. Thomas über Herstellung, Eigenschaften und Reaktionen von  $C_{60}$  wird demnächst in der *Angewandten Chemie* publiziert.
- [78] E. E. Hauser, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8634.
- [79] R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8983.
- [80] H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8630.
- [81] J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. D. Loren, F. J. Hollander, *Science* **1991**, 252, 312.
- [82] C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune, G. Meijer, J. R. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3190.
- [83] J. W. Bausch, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3205.
- [84] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Science* **1991**, 252, 1160.
- [85] J. W. Arbogast, A. P. Darmanyan, C. S. Foote, Y. Rubin, F. N. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 11.
- [86] F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani, A. Koch, *Science* **1991**, 252, 548.
- [87] R. Taylor, J. P. Parsons, A. G. Avent, S. P. Rannard, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Nature (London)* **1991**, 351, 277.

## VCH-Register-Bibliothek



Die elektronische Version des Registers können Sie auf allen MS-DOS-fähigen PC's lesen. Sie wird mit dem Recherche-Modul der bewährten Literaturverwaltung VCH-Biblio vertrieben.

## Die "Angewandte" elektronisch im Griff

Sie können das Jahresregister der "Angewandten Chemie" jetzt auch auf Disketten im 5 1/4-Zoll- und 3 1/2-Zoll-Format bestellen.

Es sind jährliche Up-dates vorgesehen. Ihr Disketten-Register wird immer umfangreicher, ohne daß der Suchaufwand zunimmt.

Preis 1991 und 1992: DM 39,- plus Versandkosten.  
Up-date 1992: DM 19,-  
Lieferbar ab Februar 1992.

Richten Sie ihre Bestellung bitte an:

VCH Software  
Postfach 101161  
W-6940 Weinheim  
Telefon 06201-271/273  
Telefax 06201/602-328

