

Die neue Erkenntnis<sup>[1, 2]</sup> besteht nun darin, daß Metallpulver mit Mikrowellenfeldern (2450 MHz) sehr effizient koppeln können, so daß innerhalb weniger Sekunden Temperaturen von 1000 °C und mehr erreicht werden, ohne daß merkliche elektrische Entladungen auftreten. Das ganze ähnelt also der „Ankopplung“ von Zirconium (eingebettet in ZrO<sub>2</sub>-Pulver) an eine Hochfrequenz-Induktionsheizung beim Schmelzen („skull melting“), einem Verfahren zur Züchtung von ZrO<sub>2</sub>-Einkristallen<sup>[7]</sup>.

Im einzelnen verläuft die Reaktion zur Bildung von CuInS<sub>2</sub> aus den Elementen unter Einwirkung von Mikrowellen offensichtlich wie folgt: Der dielektrische Verlust des Cu-Pulvers ist – im Gegensatz zu dem von Indium – groß genug, die Reaktion zu starten. Die exotherme Bildung von Kupfersulfid und/oder die hohe Temperatur des Kupfers führen zum Schmelzen des Indiums (Schmp. 157 °C), so daß schließlich eine homogene ternäre Schmelze erzeugt wird, aus der die ternäre Phase bei der schnellen Abkühlung durch homo-

gene Keimbildung kristallisiert. Als Besonderheit treten unter anderem sphärische Partikel auf.

Neben CuInS<sub>2</sub> wurden auf diesem Wege die ebenfalls in der Chalkopyrit-Struktur kristallisierenden Phasen CuInSe<sub>2</sub> und CuInSSe dargestellt<sup>[11]</sup>. Die Produkte sind zwar nicht von „Halbleiterqualität“, was besonders zu bedauern ist, da es sich hier um interessante Solarzellen-Materialien handelt<sup>[8]</sup>, die Methode selbst ist jedoch so faszinierend einfach, daß eine größere Verbreitung dieser Festkörpersynthese unter Mikrowellenbestrahlung nicht nur zu wünschen, sondern auch zu erwarten ist.

- [1] C. C. Landry, A. R. Barron, *Science* **1993**, 260, 1653.  
[2] A. G. Whittaker, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2751.  
[3] D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 1.  
[4] P. K. Bachmann, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 195.  
[5] D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 829.  
[6] T. T. Meek, C. E. Holcombe, N. Dykes, *J. Mater. Sci. Lett.* **1987**, 6, 1060.  
[7] L. Nassau, J. Nassau, *Cryst. Growth Prop. Appl.* **1980**, 2, 1.  
[8] J. Woodyard, G. A. Landis, *Sol. Cells* **1991**, 31, 297.

## Mechanismus der Fullerene-Entstehung

Von Helmut Schwarz\*

*Of course there must be hundreds of mechanisms whereby a fullerene like C<sub>60</sub> can form.<sup>[1]</sup>*

*It should be stated at the outset that almost everything in this section falls into the category of (we hope not wild) speculation. Next to nothing is known about how fullerenes actually grow and form.<sup>[2]</sup>*

*The data presented here unlock the mystery of how fullerenes appear.<sup>[3]</sup>*

### 1. Das Problem

Unterschiedlichere Aussagen zum Verständnis des Mechanismus der Fullerene-Entstehung sind kaum vorstellbar; und wenn man sich schon über so gegensätzliche Zitate von renommierten Fullerene-Forschern wundert, wird man dies vermutlich noch mehr tun, wenn man sich die Bedingungen vergegenwärtigt, unter denen Fullerene entstehen: Bei Plasmatemperaturen von über 3000 °C, bei denen der  $T\Delta S$ -Term die Entstehung strukturell wenig organisierter, *hochentropischer* Moleküle begünstigen sollte, entstehen aus Kohlenstoffdampf *hochsymmetrische* Moleküle<sup>[4]</sup>! Auch die Tatsache, daß Fullerene – bezogen auf Graphit – erheblich destabilisiert sind<sup>[5]</sup> und C<sub>60</sub> deutlich weniger stabil ist als C<sub>70</sub> und höhere Fullerene<sup>[2, 6]</sup>, C<sub>60</sub> aber trotzdem oft das Hauptprodukt der „Graphitverdampfung“ darstellt, schließen einen thermodynamisch gelenkten Pfad aus. Angesichts dieser

Anomalien verblüfft es nicht, daß man den Mechanismus der Fullerene-Entstehung verstehen möchte, gleichgültig, ob man die immer noch herrschende Fullerene-Aktivität als überzogen oder gar als Ausdruck eines Mangels an wirklichen Herausforderungen ansieht.

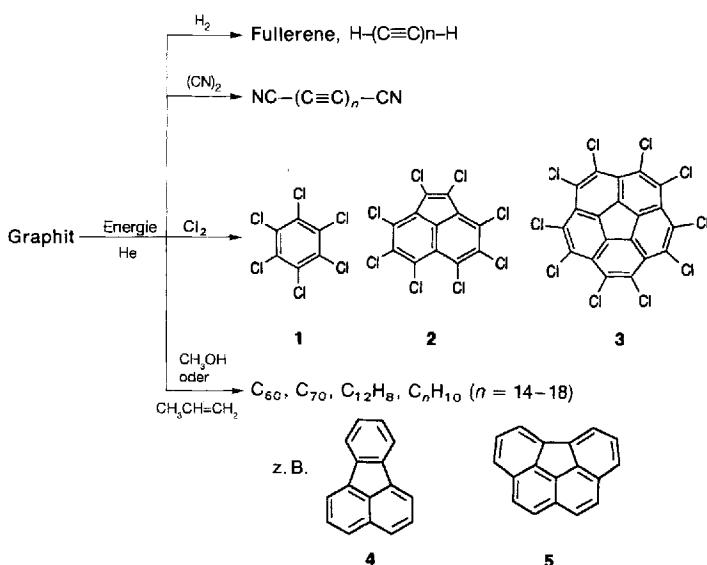
### 2. Die Fakten

- Experimente unter Benutzung von Mischungen von <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C-markiertem Graphit belegen, daß die Einbauraten exakt einer Poisson-Verteilung gehorchen<sup>[7]</sup>. Hieraus folgt, daß in irgendeiner Phase des Wachstumsprozesses Kohlenstoffatome am Aufbau der Fullerene beteiligt sein müssen.
- Erzeugt man Fullerene in Gegenwart elektrostatischer Felder, so werden die *neutralen* Kohlenstoff-Cluster praktisch ausschließlich von der Kathode und nicht von der Anode isoliert<sup>[8]</sup>. Offensichtlich spielen *kationische* Intermediate im Wachstumsprozeß eine Rolle.
- Die Koaleszenz von *kationischen* (und nicht anionischen) Kohlenstoffringen liefert in Ion/Molekül-Reaktionen Fullerene, die zwingend auf einen *größenselektiven* Wachstumsprozeß hinweisen<sup>[9]</sup>: Während aus C<sub>30</sub><sup>+</sup> durch Reaktion mit C<sub>30</sub> überwiegend C<sub>60</sub><sup>+</sup> entsteht, liefern C<sub>18</sub><sup>+</sup> und C<sub>24</sub><sup>+</sup> in der Reaktion mit C<sub>18</sub> bzw. C<sub>24</sub> hauptsächlich – über C<sub>72</sub><sup>+</sup> – das C<sub>70</sub>-Fulleren. Auch größere Fullerene lassen sich als Multiple kleinerer Bausteine definierter Größe erklären<sup>[10]</sup>. Hieraus folgt, daß der sequentiellen Anlagerung sehr kleiner Kohlenstofffragmente C<sub>x</sub> (x = 2, 3) an größere Cluster im Wachstumsprozeß nicht notwendigerweise eine besondere Bedeutung zukommt.
- Optimale Fullerene-Ausbeuten werden bei der „Graphitverdampfung“ nur innerhalb relativ enger Randbedingungen

[\*] Prof. Dr. H. Schwarz

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/314-21102

gen erhalten, da sowohl die Temperatur des Plasmas als auch der Druck des Puffergases stimmen müssen. Werden ferner dem inerten Puffergas Helium reaktivere Komponenten zugemischt, so wird nicht nur die Entstehung von Fullererenen unterdrückt, sondern es werden auch Verbindungen abgefangen, die von manchen Autoren als Hinweise auf Intermediate in der Fullerene-Genese verstanden werden könnten, obwohl das Wachstum von valenzmäßig ungesättigten Kohlenstoffclustern anders ablaufen kann als das partiell derivatisierter Cluster. Wenige Beispiele mögen zur Illustration genügen: Beim Zumischen von  $H_2$  zu He entstehen Polyacetylene<sup>[11]</sup>, und werden die Krätschmer-Huffman-Bedingungen<sup>[14]</sup> durch Zugabe von Dicyan,  $(CN)_2$ , modifiziert, so entstehen statt der Fullerene die stäbchenförmigen „Dicyanpolyine“  $NC-(C\equiv C)_x-CN$  ( $x = 3-7$ )<sup>[12]</sup>. Offensichtlich erfolgt in beiden Fällen in einer frühen Phase des Wachstumprozesses irreversible Addition der Radikale  $H^\cdot$  bzw.  $CN^\cdot$  an die Enden von *kettenförmigen*  $C_n$ -Spezies. Wird die „Graphitverdampfung“ in Gegenwart von  $Cl_2$  durchgeführt, so lassen sich aus dem Toluolextrakt neben geringen Mengen an Fullererenen (< 5%) die perchlorierten *cyclischen* Verbindungen **1–3** in guten Ausbeuten gewinnen<sup>[12]</sup>. Stäbchenförmige Chloracetylene,  $Cl-(C\equiv C)_x-Cl$ , werden nicht nachgewiesen. Jedes Kohlenstoffgerüst der Arene **1–3** stellt einen Ausschnitt aus der  $C_{60}$ -Struktur dar, wobei das Auftreten des (für Fullerene essentiellen) Fünfrings im Decachlorannulen **3** besonders bemerkenswert ist. Polycyclische Arene der Zusammensetzungen  $C_{12}H_8$ ,  $C_nH_{10}$  ( $n = 14-18$ ) und  $C_nH_{22}$  ( $n = 20-24$ ) lassen sich neben  $C_{60}$  und  $C_{70}$  isolieren, wenn die „Graphitverdampfung“ in einer Atmosphäre von He/Propen oder He/CH<sub>3</sub>OH durchgeführt wird<sup>[13a]</sup>. Interessant ist vor allem das Auftreten von **4** und **5**, die ebenfalls das Baumotiv der Fullerene enthalten<sup>[13]</sup>. Bieten die Fünfringe in den Strukturen **2–5** eine Stütze oder gar einen Beleg für Smalleys berühmt gewordenes Modell der „pentagon road“, das bisher als das mit den meisten Befunden am besten verträgliche Konzept angesehen wurde?



### 3. Modelle, Indizien, Evidenz

Drei Kriterien bestimmen das „pentagon road“-Modell<sup>[1, 14, 15]</sup>, wobei davon ausgegangen wird, daß die energetisch günstigste Form einer jeden beliebigen „graphitähnlichen Fläche“ („graphitic sheet“) von einer bestimmten C-Zahl an ( $n \geq 30$ ) sich dadurch auszeichnet, daß 1. nur Fünf- und Sechsringe als Strukturelemente auftreten, 2. soviel Fünfringe wie möglich vorliegen und 3. instabile Penten-Einheiten (benachbarte Fünfringe) vermieden werden („isolated pentagon rule“<sup>[16]</sup>). Gegenüber *kettenartigen*  $C_n$ -Clustern haben diese „Flächen“ den Vorteil<sup>[17]</sup>, daß sich die mittlere Koordinationszahl der Kohlenstoffatome erhöht. Von einer bestimmten Größe an können ferner die freien Valenzen an der Peripherie (die „dangling bonds“) durch Bilden einer geschlossenen Kugelfläche („Fullerene“) drastisch erniedrigt werden oder gar, wie zum ersten Mal bei  $C_{60}$ , völlig verschwinden<sup>[14b]</sup>. Mit diesem einfachen Modell lassen sich mehrere experimentelle Befunde gut erklären: 1. Die hohe Temperatur wird nicht nur benötigt, um Graphit zu verdampfen, sondern sie dient vor allem dazu, die Kohlenstoffcluster durch Tempern („annealing“) thermisch so stark zu aktivieren, daß die Isomere über die „graphitic sheet“-Zwischenstufen einen Weg zu optimalen, der Euler-Regel gehorchenden, geschlossenen Molekülen finden<sup>[18]</sup>. 2. Der Druck des Heliums ist für diesen Prozeß ebenfalls essentiell, da durch die Heliumkonzentration die Diffusion der  $C_n$ -Spezies aus dem heißen Plasma in die kälteren Randzonen kontrolliert wird. Ist zuviel Puffergas vorhanden, so steigt die Konzentration an reaktivem  $C_n$  – und somit die der daraus resultierenden Produkte – so rasch, daß das Tempern nicht mehr optimal verläuft und die Isomerisierung „graphitic sheet“ → „pentagon road“ zunehmend an Bedeutung verliert. Wie wahrscheinlich ist die Annahme einer solchen „Selbstorganisation“ von Graphit-Fragmenten<sup>[11]</sup>? Unbegründet ist sie nicht, da selbst Corannulen schon bei Raumtemperatur ein hochflexibles Molekül ist<sup>[19]</sup> und somit bei höheren Temperaturen die Effizienz des Tempers bei größeren Kohlenstoff-Clustern groß sein wird. Aber welche experimentelle Evidenz gibt es, daß im Wachstumsprozeß tatsächlich graphitähnliche, gekrümmte-flächige molekulare Spezies durchlaufen werden, die nach dem Tempern zu Fullererenen kollabieren?

Die für diese Frage entscheidende Experimente sind in den vergangenen zwei Jahren im Arbeitskreis von M. T. Bowers durchgeführt worden<sup>[3, 20a–c]</sup>. Unter Ausnutzung der schon lange bekannten Ionenmobilität (IM) in der Gasphase, die in Santa Barbara zur Entwicklung einer „Ionen-Chromatographie“ führte<sup>[21]</sup>, gelang es der Gruppe, aus IM-Messungen und deren Korrelation mit den Ergebnissen von ab-initio- und Monte-Carlo-Rechnungen zur Mobilität von *Strukturtypen* von Kohlenstoffclustern in einer He-Atmosphäre den Mechanismus der Fullerene-Genese, wenn auch noch nicht in allen Details zu klären, so doch um wesentliche Einsichten zu bereichern. Zunächst konnte gezeigt werden, daß den durch Laserverdampfung erzeugten  $C_n^+$ -Clustern in Abhängigkeit von der Clustergröße  $n$  verschiedene Strukturtypen zuzuordnen sind:  $C_5^+$  und  $C_6^+$  sind linear,  $C_7^+-C_{10}^+$  liegen sowohl linear als auch als monocyclische Kationen vor und  $C_{11}^+-C_{20}^+$  existieren nur als Monocyclen. Der Bereich  $C_{21}^+-C_{28}^+$  ist durch planare mono- und bicyclische Systeme charakterisiert, und die erste dreidimensionale Struktur erscheint bei  $C_{29}^+$ . Fullerene treten zum ersten Mal bei  $C_{30}^+$  auf und dominieren ab  $C_{50}^+$  (siehe Abb. 1).

Obwohl bei einer Clustergröße  $n \geq 30$  mehrere Strukturtypen nebeneinander vorliegen (siehe z.B. Abb. 2 für  $C_{30}^+$

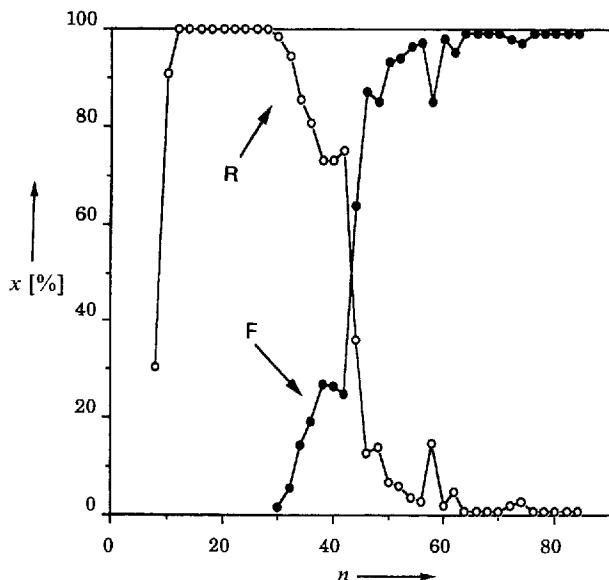


Abb. 1. Anteil  $x$  an kationischen Fullerene(F)- und Ring(R)-Strukturen bei  $C_n$ -Clustern in Abhängigkeit von  $n$  (nach Lit. [3]).

oder Abb. 3 a für  $C_{37}^+$ ), können die Signale weder mit einer „graphitic sheet“-Struktur noch mit schalenförmigen Intermediaten – beide essentiell für das „pentagon road“-Modell – korreliert werden. Diese Strukturklassen lassen sich im kationischen Plasma nicht nachweisen.

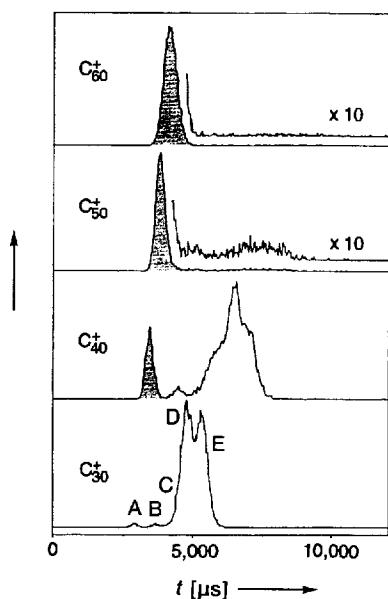


Abb. 2. Ionenchromatogramme für  $C_{30}^+$ ,  $C_{40}^+$ ,  $C_{50}^+$  und  $C_{60}^+$  ( $I$  ist eine Intensität in willkürlichen Einheiten). Die fünf Isomerenfamilien (A–E) werden folgenden Klassen zugeordnet: A: Fullerene (schraffierte Fläche); B: dreidimensionale Ringe; C: planare Tricyclen; D: planare Bicyclen; E: Monocyclen (nach Lit. [20 b]).

Was passiert, wenn diese Ionenmischungen durch Stöße getempert werden? Die Antwort liefert Abbildung 3 für das  $C_{37}^+$ -System. Bei relativ niedrigen Stoßenergien (Abb. 3 a) sind Zerfälle oder Isomerisierungen noch nicht nachweisbar. Wird die Stoßenergie erhöht (Abb. 3 b), so sieht die Isomerenverteilung für jene  $C_{37}^+$ -Ionen, die nicht zerfallen, ganz anders aus: Tri- und bicyclische Spezies (Signale C und D) sind beim Tempern zugunsten des Monocyclus (Signal E) verschwunden. Die Spektren für die Zerfallsprodukte von angeregtem  $C_{37}^+$  sind ebenfalls äußerst instruktiv, da  $C_{36}^+$  und  $C_{34}^+$  (Verlust von  $C_1$  bzw.  $C_3$ ) zweifelsfrei als Fullerene vorliegen, während  $C_{23}^+$  („Abdampfen“ von  $C_{14}$ ) wieder einem Monocyclus entspricht.

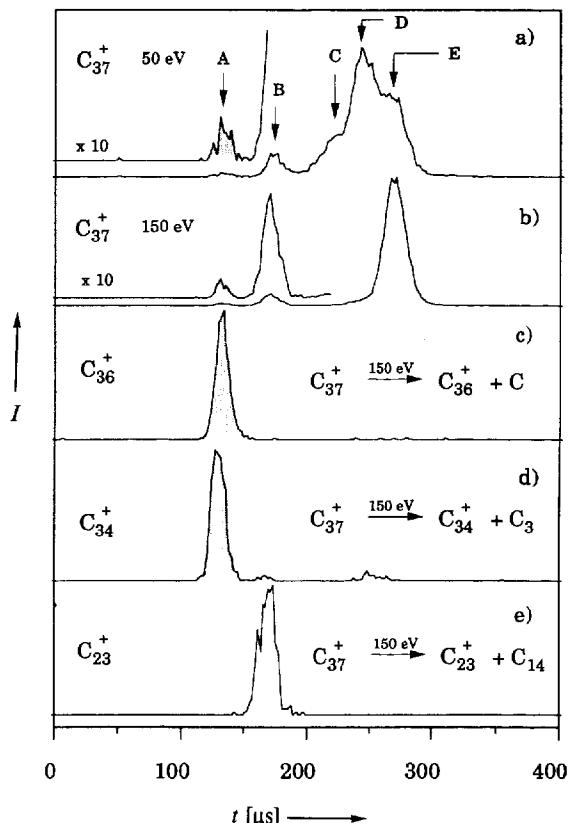


Abb. 3. Ionenchromatogramm für  $C_{37}^+$  und dessen Hauptzerfallsprodukte  $C_{36}^+$ ,  $C_{34}^+$  und  $C_{23}^+$ . Notation A–E wie in Abb. 2. Für Details siehe Text (nach Lit. [20 c]).

Ganz ähnliche Befunde werden auch für viele andere  $C_n^+$ -Cluster mit  $n \geq 33$  gefunden<sup>[3, 20]</sup>, und alle Experimente weisen auf folgendes Szenarium hin: Bei Energiezufuhr entstehen aus den polycyclischen  $C_n^+$ -Clustern zunächst überwiegend *monocyclische* Systeme; Fullerene-Bildung erfolgt noch nicht, und Hinweise auf das intermediäre Auftreten „graphitähnlicher“ Strukturen, wie sie im „pentagon road“-Modell diskutiert werden, gibt es nicht. Wird der Cluster hoch genug angeregt, so tritt eine Isomerisierung zu Fullerenen ein. Hierbei steigt die innere Energie des Systems enorm an; z.B. werden bei der Isomerisierung eines bicyclisch-planaren  $C_{36}^+$  zu einem  $C_{60}^+$  ca. 9 eV freigesetzt<sup>[22]</sup>. Addiert man hierzu die durch Stöße übertragene Energie (5–20 eV), so erreicht man leicht Vibrationstemperaturen von ca. 4000 K, und das so erzeugte hochangeregte  $C_n^+$ -Fullerenen kühlt sich durch das „Abdampfen“ von  $C_1$  oder  $C_3$  (wenn  $n$  ungerade) oder  $C_2$  (wenn  $n$  gerade) ab. Das Verhalten von  $C_{40}^+$  (Abb. 4) mag zur Illustration dienen. Wenn nun noch geklärt wird, wie sich die Monocyclen zu Fullerenen umlagern, dann kann auch dieses spannende Kapitel zu den Akten gelegt werden. Als „Abfallprodukt“ dieser mechanistisch orientierten Studien drängt sich die Idee auf, für die maßgeschneiderte Herstellung größenselektierter Fullerene cycli-

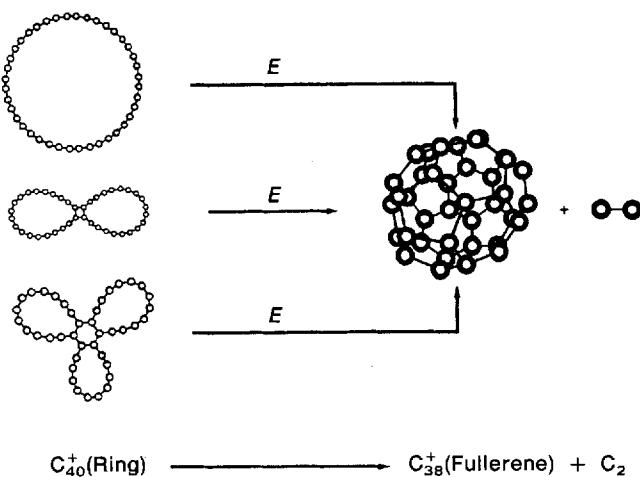


Abb. 4. Anregung von monocyklischem  $C_{40}^+$  durch stoßinduziertes „Aufheizen“ und Erzeugung von  $C_{38}^+$ -Fullerenen.

sche Polyine<sup>[9a, 23, 24]</sup> zu verwenden; diese sollten bei geeigneter photochemischer Anregung in einem inerten Medium zu Fullerenen isomerisierbar sein.

- [1] R. E. Smalley, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 98.
- [2] T. G. Schmalz, D. J. Klein in *Buckminsterfullerenes* (Hrsg.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, New York, 1993, Kapitel 4.
- [3] G. von Helden, N. G. Gotts, M. T. Bowers, *Nature* **1993**, 363, 60.
- [4] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- [5] H. D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 63.
- [6] a) G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 180, 451; b) B. I. Dunlap, D. W. Brenner, J. W. Minmire, R. C. Mowrey, C. T. White, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8737; c) D. Bakowies, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3704; d) Übersicht: H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1213.
- [7] a) G. Meijer, D. S. Bethune, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 7800; b) R. D. Johnson, C. S. Yannoni, J. Salem, D. S. Bethune, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, 206, 715; c) J. M. Hawkins, A. Meyer, S. Loren, R. Nunlist, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9394; d) T. W. Ebbesen, J. Tabuchi, K. Tanigaki, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 336.
- [8] R. F. Bunshah, S. Jou, S. Prakash, H. J. Doerr, L. Isaacs, A. Wehosig, C. Yeretzian, H. Cynn, F. Diederich, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6866.
- [9] a) Y. Rubin, M. Kahr, C. B. Knobler, F. Diederich, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 495; b) S. W. McElvany, M. M. Ross, N. C. Goroff, F. Diederich, *Science* **1993**, 259, 1594.
- [10] a) C. Yeretzian, K. Hansen, F. Diederich, R. L. Whetten, *Nature*, **1992**, 359, 44; b) E. B. Campbell, V. Schyja, R. Ehlich, I. V. Hertel, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 263.
- [11] a) R. J. Heath, Q. Zhang, S. C. O'Brien, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 359; b) E. A. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 7851; c) M. Broyer, A. Goertes, M. Pellarin, E. Sedlmeyer, J. L. Vialle, L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 198, 128.
- [12] T. Grösser, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1340.
- [13] a) T.-M. Chang, A. Naim, S. N. Ahmed, G. Goodloe, P. B. Shevlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7603; b) Wie weit polycyclische Arene als Zwischenstufen der Fullerene-Bildung bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen im Unterschluß von Sauerstoff auftreten, wird im Detail diskutiert in: T. Baum, S. Löffler, Ph. Löffler, P. Weilmünster, K.-H. Homann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, 96, 841.
- [14] a) R. F. Curl, R. E. Smalley, *Spektrum Wissenschaft* **1991**, Nr. 12, S. 88; *Sci. Am.* **1991**, 265, Nr. 4, S. 32; b) R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L.-S. Wang, S. Maruyama, R. E. Smalley, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, 206, 627.
- [15] Für eine Diskussion der wichtigsten mechanistischen Varianten siehe: R. F. Curl, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1993**, 343, 19. In diesem Aufsatz werden unter anderem folgende Modelle, auf die im vorliegenden Beitrag nicht weiter eingegangen wird, diskutiert: „Nucleation model“: a) 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; b) H. W. Kroto, K. McKay, *Nature* **1988**, 331, 328; c) A. Goertes, E. Sedlmayer, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 184, 310, „Ring stacking“; d) T. Wakabayashi, Y. Achida, *ibid.* **1992**, 190, 465; e) T. Wakabayashi, H. Shiromaru, K. Kikuchi, Y. Achiba, *ibid.* **1993**, 201, 470; f) J. R. Dias, *ibid.* **1993**, 109, 439, „Curling and closure of graphitic ribbons“; g) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162; h) D. H. Robertson, W. D. Brenner, C. T. White, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6133, „Fullerene road“; i) J. R. Heath, *Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters* (Hrsg.: G. S. Hammond, V. J. Kuck) (ACS Symp. Ser. **1991**, 481, 1).
- [16] a) A. J. Stone, D. J. Walcs, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 128, 501; b) D. J. Klein, W. A. Seitz, T. Schmalz, *Nature* **1986**, 323, 703; c) J.-Y. Yi, J. Bernholc, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 8634; d) Lit. [2]. e) Für eine experimentelle Unterscheidung von Fullerene-Isomeren bezüglich der „isolated pentagon rule“ siehe: J. H. Callahan, M. M. Ross, T. Weiske, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 20.
- [17] K. S. Pitzer, E. Clementi, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4477.
- [18] P. Ballone, P. Milani, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1990**, 42, 3201.
- [19] a) L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1920; b) A. Borchardt, A. Fuchicello, K. V. Kilway, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *ibid.* **1992**, 114, 1921.
- [20] a) G. von Helden, M.-T. Hsu, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 3835; b) M. T. Bowers, P. R. Kemper, G. von Helden, P. A. M. von Koppen, *Science* **1993**, 260, 1446; c) G. von Helden, N. G. Gotts, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4363. d) Für das Tempern von nicht-fullerenoidem  $C_{60}^+$  siehe: J. Hunter, J. Fye, M. F. Jarrold, *Science* **1993**, 260, 784.
- [21] a) P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3231; b) P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5134.
- [22] a) M. Feyereisen, M. Gutowski, J. Simons, J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 2926; b) siehe auch: C. Z. Wang, C. H. Xu, C. T. Chan, K. M. Ho, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3563.
- [23] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1101.
- [24] H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1993**, 343, 103.