

Die neue Erkenntnis^[1,2] 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 Zirkonium (eingebettet in ZrO₂-Pulver) an eine Hochfrequenz-Induktionsheizung beim Schmelzen („skull melting“), einem Verfahren zur Züchtung von ZrO₂-Einkristallen^[7].

Im einzelnen verläuft die Reaktion zur Bildung von CuInS₂ 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 CuInS₂ wurden auf diesem Wege die ebenfalls in der Chalkopyrit-Struktur kristallisierenden Phasen CuInSe₂ und CuInSSe dargestellt^[1]. Die Produkte sind zwar nicht von „Halbleiterqualität“, was besonders zu bedauern ist, da es sich hier um interessante Solarzellen-Materialien handelt^[8], 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 Fulleren-Entstehung

Von Helmut Schwarz*

Of course there must be hundreds of mechanisms whereby a fullerene like C₆₀ can form.^[1]

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.^[2]

The data presented here unlock the mystery of how fullerenes appear.^[3]

1. Das Problem

Unterschiedlichere Aussagen zum Verständnis des Mechanismus der Fulleren-Entstehung sind kaum vorstellbar; und wenn man sich schon über so gegensätzliche Zitate von renommierten Fulleren-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 TΔS-Term die Entstehung strukturell wenig organisierter, *hochentropischer* Moleküle begünstigen sollte, entstehen aus Kohlenstoffdampf *hochsymmetrische* Moleküle^[4]! Auch die Tatsache, daß Fullerene – bezogen auf Graphit – erheblich destabilisiert sind^[5] und C₆₀ deutlich weniger stabil ist als C₇₀ und höhere Fullerene^[2,6], C₆₀ 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 Fulleren-Entstehung verstehen möchte, gleichgültig, ob man die immer noch herrschende Fulleren-Aktivität als überzogen oder gar als Ausdruck eines Mangels an wirklichen Herausforderungen ansieht.

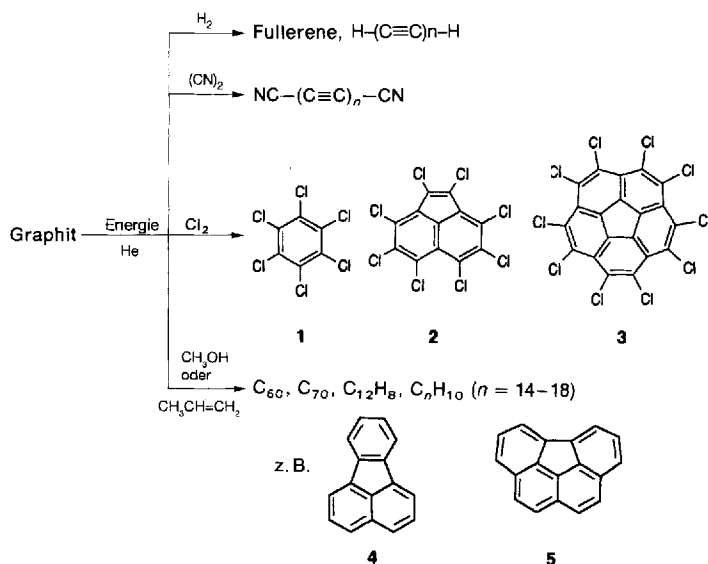
2. Die Fakten

- Experimente unter Benutzung von Mischungen von ¹²C/¹³C-markiertem Graphit belegen, daß die Einbauraten exakt einer Poisson-Verteilung gehorchen^[7]. 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^[8]. 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^[9]: Während aus C₃₀⁺ durch Reaktion mit C₃₀ überwiegend C₆₀⁺ entsteht, liefern C₁₈⁺ und C₂₄⁺ in der Reaktion mit C₁₈ bzw. C₂₄ hauptsächlich – über C₇₂⁺ – das C₇₀-Fulleren. Auch größere Fullerene lassen sich als Multiple kleinerer Bausteine definierter Größe erklären^[10]. Hieraus folgt, daß der sequentiellen Anlagerung sehr kleiner Kohlenstofffragmente C_x (x = 2, 3) an größere Cluster im Wachstumsprozeß nicht notwendigerweise eine besondere Bedeutung zukommt.
- Optimale Fulleren-Ausbeuten werden bei der „Graphitverdampfung“ nur innerhalb relativ enger Randbedingun-

[*] Prof. Dr. H. Schwarz

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-21 102

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 Fullerenen unterdrückt, sondern es werden auch Verbindungen abgefangen, die von manchen Autoren als Hinweise auf Intermediate in der Fulleren-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^[11], und werden die Krätschmer-Huffman-Bedingungen^[14] durch Zugabe von Dicyan, $(CN)_2$, modifiziert, so entstehen statt der Fullerene die stäbchenförmigen „Dicyanpolyine“ $NC-(C\equiv C)_x-CN$ ($x = 3-7$)^[12]. Offensichtlich erfolgt in beiden Fällen in einer frühen Phase des Wachstumsprozesses 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 Fullerenen ($< 5\%$) die perchlorierten cyclischen Verbindungen **1–3** in guten Ausbeuten gewinnen^[12]. 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_3OH durchgeführt wird^[13a]. Interessant ist vor allem das Auftreten von **4** und **5**, die ebenfalls das Baumotiv der Fullerene enthalten^[13]. 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^[1, 14, 15], wobei davon ausgegangen wird, daß die energie-

tisch günstigste Form einer jeden beliebigen „graphit-ähnlichen 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 Pentalen-Einheiten (benachbarte Fünfringe) vermieden werden („isolated pentagon rule“^[16]). Gegenüber kettenartigen C_n -Clustern haben diese „Flächen“ den Vorteil^[17], 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^[14b]. 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^[18]. 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“ \rightarrow „pentagon road“ zunehmend an Bedeutung verliert. Wie wahrscheinlich ist die Annahme einer solchen „Selbstorganisation“ von Graphit-Fragmenten^[11]? Unbegründet ist sie nicht, da selbst Corannulen schon bei Raumtemperatur ein hochflexibles Molekül ist^[19] 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, gekrümmt-flächige molekulare Spezies durchlaufen werden, die nach dem Tempern zu Fullerenen kollabieren?

Die für diese Frage entscheidende Experimente sind in den vergangenen zwei Jahren im Arbeitskreis von M. T. Bowers durchgeführt worden^[3, 20a-c]. Unter Ausnutzung der schon lange bekannten Ionenmobilität (IM) in der Gasphase, die in Santa Barbara zur Entwicklung einer „Ionen-Chromatographie“ führte^[21], 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 Fulleren-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}^+

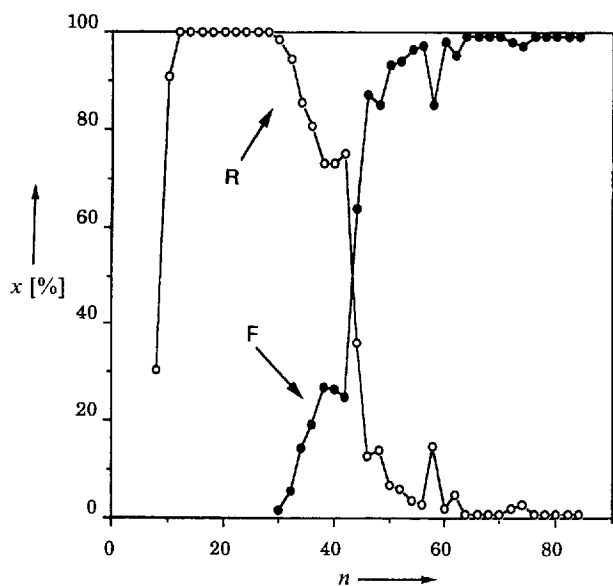


Abb. 1. Anteil x an kationischen Fulleren(F)- und Ring(R)-Strukturen bei C_n^+ -Clustern in Abhängigkeit von n (nach Lit. [3]).

oder Abb. 3a 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.

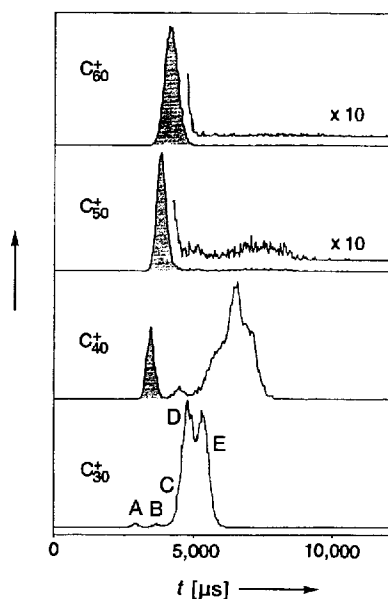


Abb. 2. Ionenchromatogramme für C_{30}^+ , C_{40}^+ , C_{50}^+ und C_{60}^+ (I ist eine Intensität in willkürlichen Einheiten). Die fünf Isomerenfamilien (A–E) werden folgenden Klassen zugeordnet: A: Fullerene (schraffierte Fläche); B: dreidimensionale Ringe; C: planare Tricyclen; D: planare Bicyclen; 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. 3a) sind Zerfälle oder Isomerisierungen noch nicht nachweisbar. Wird die Stoßenergie erhöht (Abb. 3b), 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 Monocyclen (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 Fullere vorliegen, während C_{23}^+ („Abdampfen“ von C_{14}) wieder einem Monocyclen entspricht.

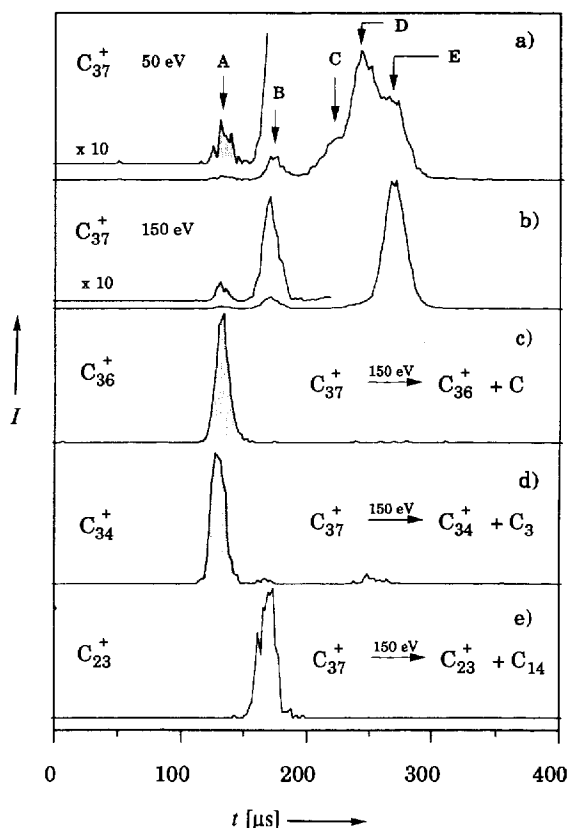


Abb. 3. Ionenchromatogramm für C_{37}^+ und dessen Hauptzerfallsprodukte C_{36}^+ , C_{34}^+ und C_{23}^+ . Notation A–E wie in Abb. 2. Für Details siehe Text (nach Lit. [20 c]).

Ganz ähnliche Befunde werden auch für viele andere C_n^+ -Cluster mit $n \geq 33$ gefunden^[3, 20], und alle Experimente weisen auf folgendes Szenarium hin: Bei Energiezufuhr entstehen aus den polycyclischen C_n^+ -Clustern zunächst überwiegend *monocyclische* Systeme; Fulleren-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_{36} -Fulleren ca. 9 eV freigesetzt^[22]. 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^+ -Fulleren 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 Fulleren cycli-

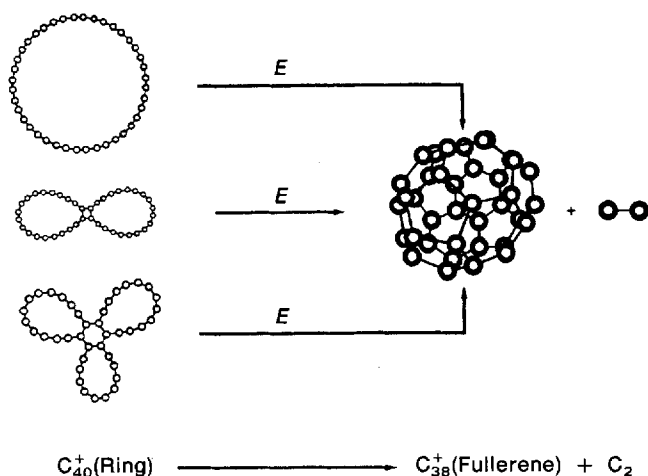


Abb. 4. Anregung von monocyclischem C_{40}^+ durch stoßinduziertes „Aufheizen“ und Erzeugung von C_{38}^+ -Fullerenen.

sche Polyine^[9a, 23, 24] 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. Minnre, 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. Yeretizian, 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. Yeretizian, K. Hansen, F. Diederich, R. L. Whetten, *Nature*, **1992**, 359, 44; b) E. 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. Goeres, 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 Fulleren-Bildung bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen im Unterschuß 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 Wissensch.* **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. Goeres, 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. Wales, *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 Fulleren-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. Brateker, *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.