

- 6: $C_{90}O_2S_2Fe_3$, $M_r = 483.76$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 6.682(2)$, $b = 9.047(2)$, $c = 12.998(3)$ Å, $\alpha = 93.96(2)$, $\beta = 94.42(2)$, $\gamma = 111.03(2)^\circ$, $V = 727.56$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.208$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.28$ mm⁻¹, Transmissionsbereich 0.470–0.284, Kristalldimensionen ca. $0.74 \times 0.28 \times 0.28$ mm³, ω -scan, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, 3192 symmetriunabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.0231$ (0.0292) für 2937 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 209 Variable, alle Atome anisotrop. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59402 angefordert werden.
- [5] M. Shieh, T.-F. Tang, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2797.
 [6] L. F. Dahl, P. W. Sutton, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1067.
 [7] A. J. Bard, A. H. Cowley, J. K. Leland, G. J. N. Thomas, N. C. Norman, P. Jutzi, C. P. Morley, E. Schlüter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1303.
 [8] B. A. Frenz, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1109.
 [9] G. Kong, G. N. Harakas, B. R. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3502.
 [10] B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, P. M. Pinder, A. B. Robiette, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 737.
 [11] a) S. J. La Placa, W. C. Hamilton, J. A. Ibers, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1928; b) S. J. La Placa, W. C. Hamilton, J. A. Ibers, *ibid.* **1964**, *3*, 1491.
 [12] R. Seidel, G. Henkel, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
 [13] D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bond.* **1987**, *68*, 29.
 [14] R. H. Crabtree, M. Lavin, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 805.
 [15] C. H. Wei, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 493.
 [16] J. R. Dilworth, S. Morton, M. O'Connor, J. Silver, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *127*, 91.
 [17] W. Hieber, J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *296*, 91.
 [18] R. Seidel und G. Henkel, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

Isolierung und Charakterisierung von C_{80}^{**}

Frank H. Hennrich, Rudi H. Michel, Achim Fischer, Sabine Richard-Schneider, Stefan Gilb, Manfred M. Kappes*, Dirk Fuchs, Martin Bürk, Kaoru Kobayashi und Shigeru Nagase

Es gilt als gesichert, daß Fullerene Käfigstrukturen aufweisen, die aus Fünf- und Sechsringen bestehen^[1]. Alle bisher aus Krätschmer-Huffman(KH)-Fullerenruß^[2] extrahierten luftstabilen Fullerene (C_{2n} , $n \geq 30$) enthalten sich nicht berührende oder isolierte Fünfringe (isolated pentagon rule, IPR). Dies ist nach Energiebetrachtungen verständlich. Das kleinste Fulleren, bei dem alle Fünfringe isoliert vorliegen, ist C_{60} . Nur eine Form, die der IP-Regel genügt, ist möglich: das wohlbekannte, I_h -symmetrische Polyeder^[3]. Erst bei C_{70} wieder können alle Fünfringe isoliert vorliegen. Auch hier ist nur ein IPR-Isomer (D_{5h} - C_{70}) möglich, welches auch hergestellt werden kann^[4]. Für alle C_{2n} -Käfige mit $n > 35$ sind IPR-Isomere möglich. Außerdem gibt es für alle Fullerene oberhalb C_{74} mehr als ein IPR-Isomer. Tatsächlich werden oft verschiedene IPR-Isomere einer Clustergröße in extrahierbaren Mengen bei der Fullerenrußproduktion durch Graphitverdampfung in einer Bogenentladung^[5, 6] und anderer Methoden^[7] gebildet. Von fünf theoretisch möglichen

C_{78} -IPR-Isomeren wurden drei nachgewiesen^[8]. Von C_{84} treten zwei der 24 theoretisch möglichen Isomere bevorzugt auf^[6, 9]. Durch die Bestimmung der relativen Mengen der IPR-Isomere, die bei gegebenen experimentellen Bedingungen entstehen, läßt sich möglicherweise verstehen, wie Kinetik und Energetik bei Wachstum und unimolekularer Dissoziation die Fullerenausbeuten in der KH-Synthese bestimmen. Bei der Isolierung und Charakterisierung vieler IPR- C_{2n} -Fullerene zwischen C_{76} und C_{96} ^[10], gab es drei bemerkenswerte Ausnahmen. C_{72} (ein IPR-Isomer), C_{74} (ein IPR-Isomer) und C_{80} (sieben IPR-Isomere) konnten bisher noch nicht isoliert werden^[11]. Dies wurde auf die geringe Häufigkeit oder das völlige Ausbleiben im Rußextrakt zurückgeführt. Wir berichten nun von der Isolierung und Charakterisierung des Fulleren C_{80} .

Neben Fragen bezüglich der Isomerenverteilung und relativen Stabilitäten von leeren Käfigen ist C_{80} hinsichtlich des Bildungsmechanismus endohedral metalldotierter Käfige von Interesse. Diese können in einem modifizierten KH-Verfahren hergestellt werden. Bei lanthanoidhaltigen Fulleren^[12] liegen nach der Extraktion hauptsächlich Metallofullerene der Formel $M@C_{82}$ ^[13] und – bemerkenswerterweise – $M_2@C_{80}$ ^[14] vor. In beiden Fällen ist die Käfigstruktur noch nicht bestimmt. Neueste ab-initio-Rechnungen an $La_2@C_{80}$ – das in erster Näherung als $[(La^{3+})_2@C_{80}^{6-}]$ beschrieben werden kann – sagen einen vom I_h -Käfig abgeleiteten Grundzustand voraus, was im Gegensatz zu Rechnungen am leeren C_{80} steht, für das auf demselben Theorieniveau ein D_2 -Isomer als Grundzustand berechnet wurde (siehe unten)^[15].

Die Rußherstellung und die Extraktion wurde mit bereits beschriebenen Verfahren durchgeführt^[16]. Der Rußextrakt wurde mit präparativer HPLC in drei Schritten fraktioniert. Das optimierte Trennprotokoll^[17] bestand aus zwei Durchläufen, bei denen eine Cosmosil-PYE-Säule verwendet wurde (250×20 mm, Nacalai Tesque, Kyoto, Japan, Toluol als Eluent), gefolgt von einem dritten Durchlauf, bei dem eine Buckyclutcher-1-Prep-Trident-Tri-DNP-Säule (250×21.1 mm, Regis Technologies, Illinois, USA, Toluol als Eluent) zum Einsatz kam. Die Reinheit der isolierten C_{80} -Probe ($> 98\%$), deren Menge etwa 1 mg betrug, wurde durch analytische HPLC und Laserdesorptions-Flugzeitmassenspektrometrie (LD-TOF, N_2 -Laser) überprüft. Abbildung 1 zeigt das LD-TOF-Massenspektrum und ein UV/Vis-Spektrum der gelben C_{80}/CH_2Cl_2 -Lösung [stärkste Absorptionen: λ (ε [L mol⁻¹ cm⁻¹]) = 860 (1400), 775 (1400), 714 (1400), 596 (1700), 466 (2100), 420 (2400), 343 (3300),

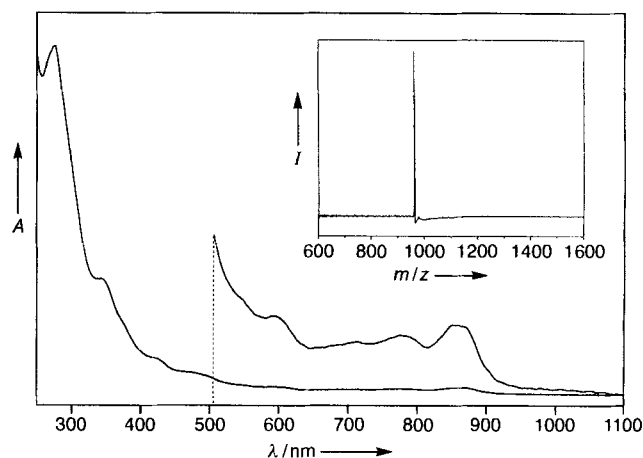


Abb. 1. UV/Vis-Spektrum von D_2 - C_{80} in CH_2Cl_2 (das um den Faktor 10 intensitätsverstärkte Spektrum ist im Bereich von 1100 bis ca. 500 nm abgebildet). Im Einschub ist das Laserdesorptions-Flugzeitmassenspektrum (337 nm) der reinen Probe dargestellt. A = Absorption.

[*] Prof. M. Kappes, F. H. Hennrich, R. H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb
 Institut für Physikalische Chemie II der Universität
 Kaiserstraße 12, D-76128 Karlsruhe
 Telefax: Int. +721/608 3310
 E-mail: manfred.kappes@chemie.uni-karlsruhe.de
 Dr. D. Fuchs, M. Bürk
 Institut für Nukleare Festkörperphysik
 Forschungszentrum Karlsruhe, D-76021 Karlsruhe
 Dr. K. Kobayashi, Prof. S. Nagase
 Department of Chemistry, Faculty of Science
 Tokyo Metropolitan University
 Hachioji, Tokyo 192-03 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert. Wir danken Prof. H.-J. Knölker (Institut für Organische Chemie) für die Ermöglichung der NMR-Messung und Dr. Röttele für die Durchführung.

276 nm (4200)]. Zwischen 325 und 335 nm ist die Absorption von C_{80} in CH_2Cl_2 – und in Toluol – signifikant kleiner als bei anderen bisher charakterisierten höheren Fullerenen^[9, 18]. Im Gegensatz dazu ist C_{80} in Toluol und in CS_2 bei Raumtemperatur annähernd gleich gut löslich wie C_{78} und C_{82} .

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum des in CS_2 gelösten Materials (500-MHz-Bruker-FT-NMR-Spektrometer, interner Lock $CDCl_3$) wurde nach der Akkumulation von 60000 Einzelspektren (Meßzeit 3.5 Tage) erhalten. Im Bereich von $\delta = 129.3$ bis 152.9 enthält das niedrig aufgelöste Spektrum 18 Linien mit relativen Intensitäten zwischen 2.77 und 4.10 und eine stärkere Linie mit relativer Intensität von 6.00, die bei höherer Auflösung in zwei Resonanzen annähernd gleicher Intensität aufspaltet. Unter Berücksichtigung des Signal-Rausch-Verhältnisses weist die Messung auf das Vorliegen von 20 Vierergruppen symmetrie-äquivalenter Kohlenstoffatome (20×4) hin. Die experimentell bestimmten chemischen Verschiebungen und Intensitäten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Verschiebungen von C_{80} .

Nr.	$\delta[a]$	$I_{rel.}$	Nr.	$\delta[a]$	$I_{rel.}$
1	152.9	3.57	11	138.1	2.77
2	152.6	2.92	12	137.1	3.39
3	151.4	3.21	13	136.9	4.06
4	146.1	3.61	14	136.1	3.98
5	144.4	6.00[b]	15	135.3	3.33
6	143.8	4.10	16	134.2	2.88
7	142.8	3.93	17	133.0	3.54
8	142.6	4.00	18	131.1	3.31
9	138.9	3.22	19	129.3	3.63
10	138.7	3.32			

[a] Messungen in CS_2 -Lösung mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von maximal 6.
[b] Bei hoher Auflösung spaltet diese Linie in zwei Signale bei $\delta = 144.43$ und 144.45 annähernd gleicher Intensität auf.

C_{80} war Gegenstand zahlreicher Rechnungen auf verschiedenen Theorieniveaus^[15, 19–22, 28]. Mit dem Ring-Spiral-Algorithmus lassen sich sieben IPR-Isomere von C_{80} finden^[11]. Deren topologische Symmetrien sind I_h , D_{5d} , D_{5h} , D_3 , D_2 , C_{2v} und C_{2v}' (interessanterweise ist C_{80} das erste Fulleren nach C_{60} , von dem es ein IPR-Isomer mit I_h -Symmetrie gibt – dieses sollte eine offene Elektronenschale aufweisen). Von diesen Strukturen ausgehend wurden Rechnungen durchgeführt, die unter Berücksichtigung der Elektronenkonfiguration Symmetrirelaxation erlauben, was bei partiell gefüllten Schalen wichtig ist^[19–21, 28]. Die bisher umfangreichste Rechnung (HF/AM1-Niveau^[15]) sagt folgende Reihenfolge gestaffelt nach der Energie (ohne Schwingungsenergie) voraus (Symmetrie der Startgeometrie in runden, Energieunterschiede der relaxierten Strukturen [$kcal\ mol^{-1}$] relativ zum $D_5(D_{5d})$ -Isomer^[15] in eckigen Klammern): $D_5(D_{5d}) < D_2 [+2.3] < C_{2v}' [+23.6] < C_3(D_3) [+36] < C_s(C_{2v}) [+38.5] < C_s(D_{5h}) [+49.9] < D_2(I_h) [+102]$. Im Rahmen der Fehlergrenzen kann das D_5 - als isoenergetisch mit dem D_2 -Isomer angesehen werden. Dies ist mit B3P-Dichtefunktionalrechnungen in Einklang, die eine umgekehrte energetische Anordnung dieser beiden Isomere mit noch kleinerer Energiedifferenz liefern. Zu beachten ist, daß in diesen Rechnungen der aus der idealen I_h -Struktur abgeleitete Käfig ebenfalls D_2 -Symmetrie aufweist [$D_2(I_h)$]. Den in Lit.^[15] beschriebenen und unseren Ergebnissen zufolge weisen die sieben energieminierten Strukturen folgende Zahl symmetrieverchiedener Kohlenstoffatome auf: 8 (8×10), 20 (20×4), 23 (6×2 ; 17×4), 28 (2×1 ; 26×3), 41 (39×2 ; 2×1), 44 (8×1 ; 36×2) und 20 (20×4). Die 20 im ^{13}C -NMR-Spektrum enthaltenen

Linien könnten also von beiden D_2 -Strukturen herrühren. Außerdem zeigt eine einfache Rechnung, daß diese 20 Linien nicht durch Kombination mehrerer anderer Isomere erhalten werden können. Zusammen mit den Ergebnissen aus Lit.^[15] schließen wir daher, daß die Probe entweder aus dem D_2 - oder dem $D_2(I_h)$ -Isomer besteht. Aus dem Signal-Rausch-Verhältnis und der für die symmetrischere $D_5(D_{5d})$ -Form erwartete kleinere Zahl von NMR-Linien schätzen wir den Anteil an $D_5(D_{5d})$ - C_{80} auf maximal 10%.

Mit Berechnungen der chemischen Verschiebungen läßt sich das ohnehin aus energetischen Gründen eher unwahrscheinliche Auftreten des $D_2(I_h)$ -Isomers ausschließen. Dazu untersuchten wir beide D_2 -Isomere, die in Lit.^[15] mit 3-21G-Basisätzen auf HF-Niveau optimiert wurden, mit dem in Gaussian 94^[24] enthaltenen HF-GIAO-Programm^[23] unter Verwendung des 6-31G-Basisatzes. Dieses Verfahren wurde kürzlich erfolgreich zur Vorhersage von NMR-Signalbereichen einiger höherer Fullere angewendet^[25], wenngleich diese Ergebnisse nur eingeschränkte quantitative Aussagekraft besitzen. Für das D_2 - und das $D_2(I_h)$ -Isomere berechneten wir Bereiche von $\delta = 21.1$ bzw. 38.9. Offensichtlich stimmt das für das D_2 -Isomer erhaltene Ergebnis wesentlich besser mit der Messung überein. Bemerkenswerterweise korreliert die lokale Käfigkrümmung (ausgedrückt als π -Orbital-Achsen-Vektor(POAV)-Winkel^[26]) nicht mit der chemischen Verschiebung, wie bei C_{84} -Isomeren^[27] festgestellt wurde: Obwohl das $D_2(I_h)$ -Isomer nur geringfügig von der I_h -Symmetrie abweicht und deshalb kugelförmiger als die D_2 -Form ist, sagen die Berechnungen einen größeren NMR-Signalebereich als für das D_2 -Isomer voraus. Dieser Widerspruch ist wahrscheinlich eine Folge der weniger homogenen Ladungsverteilung um die Atome des $D_2(I_h)$ -Isomers.

Wir haben gezeigt, daß C_{80} aus dem KH-Fullerenruß isoliert werden kann. Nur ein Isomer wird erhalten. Dieses Isomer hat D_2 -Symmetrie und ist daher chiral. Seine Topologie stimmt mit einer der beiden fast isoenergetischen IPR-Isomere überein, von denen ab-initio-Rechnungen (ohne Berücksichtigung von Schwingungsenergien) vorhersagen, daß sie die stabilsten Formen sind (Abb. 2)^[15]. Wir können nicht völlig ausschließen, daß das andere stabile $D_5(D_{5d})$ -Isomer auch im Rußextrakt auftritt, weil es vielleicht durch sein Elutionsverhalten nicht von mengenmäßig überwiegenden, höheren Fullerenen trennbar ist. Wegen des HOMO-LUMO-Abstands erwarten wir aber, daß das $D_5(D_{5d})$ -Isomer reaktiver und damit möglicherweise weniger luftbeständig als das D_2 - C_{80} -Isomer sein sollte. Außerdem zeigten AM1-Untersuchungen^[20] zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K hypothetischer Isomerisierungen von C_{80} bei endlichen Temperaturen, daß das $D_2/D_5(D_{5d})$ -Verhältnis mit der Temperatur zunimmt: Bei Temperaturen > 1485 K, also deutlich unter der, die bei der Bogenentladung auftritt, wird wegen der Entropiedifferenz $K > 1$.

Laserdesorption-Flugzeitmassenspektren positiver Ionen aus

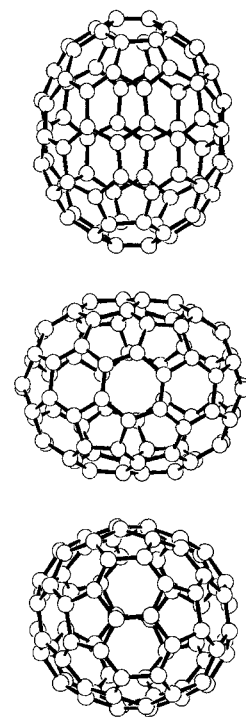


Abb. 2. D_2 - C_{80} -Struktur (aus Lit. [15], dargestellt ist nur ein Enantiomer) projiziert auf die Trägheitsachsen (relative Trägheitsmomente Oben:Mitte: Unten = 1:0.95:0.80).

Rußextrakt weisen C_{80} -Signale auf, deren Intensität weniger als 20% der des Signals des am häufigsten vorkommenden höheren Fulleren C_{84} beträgt^[11]. Es scheint, daß C_{80} bisher nur wegen eines unglücklichen Zusammenspiels einer relativ geringen Häufigkeit im Rußextrakt (es ist das seltenste zwischen C_{76} und Fullerenen größer C_{96}) und eines kleinen Extinktionskoeffizienten im nahen UV (vielfach wird bei der Fullerenentrennung durch HPLC ein auf 330 nm gesetzter Absorptionsdetektor benutzt) nicht entdeckt wurde. Einerseits ist eine quantitative Bestimmung der Rohrußzusammensetzung noch nicht möglich, andererseits ist die Löslichkeit von C_{80} in den für die Extraktion üblicherweise genutzten Lösungsmitteln im Vergleich zu anderen schon getrennten Käfigen nicht signifikant herabgesetzt. Daher mag die geringe Häufigkeit von C_{80} im Rußextrakt mit einem geringen Vorkommen im Rohmaterial zusammenhängen.

Bisher veröffentlichte vergleichende Rechnungen^[28] der relevanten elektronischen Grundzustandsstrukturen weisen nicht auf eine besondere Instabilität von C_{80} gegenüber Dissoziation hin. Jedoch zeigen Massenspektren der Fragmente, die von an Oberflächen stoßaktivierte C_{84}^+ -Ionen erhalten wurden, wiederholten Verlust von C_2 -Einheiten mit Diskontinuität in der Häufigkeit bei C_{78}^+/C_{80}^{+29} . Ähnliche „Sprünge“ treten bei C_{50}^+/C_{52}^+ , C_{60}^+/C_{62}^+ und bei C_{70}^+/C_{72}^+ auf. Solche Diskontinuitäten wurden auch in einer Reihe von - gegenüber metastabilem Zerfall empfindlichen - Kohlenstoff-Clusterstrahlexperimenten beobachtet. Sie spiegeln insoweit relative Dissoziationsenergien wider (evaporative Ensembles^[30]), als sie bei Clustergrößen auftreten, bei denen die höhere Masse relativ labil und/oder das Fragment besonders stabil ist. Folglich könnte die nach Gleichung (a) verlaufende Reaktion weniger endotherm sein als die ana-



loge Dissoziation von C_{82}^{+*} oder C_{78}^{+*} . Es gibt Hinweise, daß die Fullerenbildung im Graphit/Helium-Bogen wenigstens zum Teil über Kationen verläuft, so daß diese Reaktionen in der Tat in oder am Rand der Entladung ablaufen könnten^[32]. Spiegelt die geringe Häufigkeit von C_{80} (genau wie C_{74} und C_{72}) Differenzen in der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem letzten Verdampfungsschritt wider, bevor die Isomerenverteilung durch Stöße mit Helium eingefroren wird? Andere Erklärungen, die einen Einfluß der Elektronenaffinität des Käfigs auf die Rußextraktionskinetik berücksichtigen, sollten quantitativ überprüft werden^[33].

Eingegangen am 9. April 1996 [Z9006]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Fullerene · NMR-Spektroskopie

- [10] Y. Achiba et al. in *Proceedings of the Nato Advanced Workshop on the Chemical Physics of Fullerenes* (Hrsg.: W. Andreoni), Kluwer, Dordrecht, 1996.
- [11] T. Kimura, T. Sugai, H. Shinohara, T. Goto, K. Tohji, J. Matsuoka, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 246, 571.
- [12] R. Michel, D. Fuchs, R. Beck, M. M. Kappes in *Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials 1995* (Hrsg.: K. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth), World Scientific, Singapore, 1995, S. 89.
- [13] M. Alvarez, E. Gillan, K. Holczer, R. Kaner, K. Min, R. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10561; D. Bethune, R. Johnson, J. Salem, M. de Vries, C. Yannoni, *Nature* **1993**, 366, 123.
- [14] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Nakao, Y. Achiba, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1094.
- [15] K. Kobayashi, S. Nagase, T. Akasaka, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 230.
- [16] D. Fuchs, H. Rietschel, R. Michel, M. Benz, A. Fischer, M. M. Kappes in Lit. [12], S. 105; siehe auch: D. Fuchs, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996.
- [17] R. Michel, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996.
- [18] H. Ajie, M. Alvarez, S. Anz, R. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. Schriver, D. Sensharma, R. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8630.
- [19] K. Nakao, N. Kurita, M. Fujita, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 11415.
- [20] M. Sun, Z. Slanina, S. Lu, F. Uhlir, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 246, 66.
- [21] G. Scuseria in *Buckminsterfullerenes* (Hrsg.: W. Billups, M. Ciufolini), VCH, Weinheim, 1993, S. 103.
- [22] P. W. Fowler, F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 36.
- [23] K. Wolinski, J. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251.
- [24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. Cheeseman, T. Keith, G. Petersson, J. Montgomery, K. Raghavachari, M. Al-Laham, V. Zakrzewski, J. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Cahallacombe, C. Peng, P. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1995.
- [25] Die chemischen Verschiebungen von C_{76} (D_2), C_{78} (C_{2v}) und C_{84} (D_{2d}) wurden auf dem gleichen Theorieniveau wie die für C_{80} berechnet. Die theoretischen und dazugehörigen experimentellen Werte sind $\delta = 20.4/20.5$, $18.1/14.8$ und $9.7/9.6$.
- [26] R. Haddon, L. Scott, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 137.
- [27] U. Schneider, S. Richard, M. M. Kappes, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 210, 165; D. Bakowies, M. Kolb, W. Thiel, S. Richard, R. Ahlrichs, M. M. Kappes, *ibid.* **1992**, 200, 411.
- [28] Siehe z. B.: B. Zhang, C. Wang, K. Ho, C. Xu, C. Chan, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 3095.
- [29] R. Beck, J. Rockenberger, C. Warth, P. Weis, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 3629.
- [30] Siehe z. B.: E. Rohlfing, D. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3322; P. Radi, T. Brunn, P. Kemper, M. Molchan, M. Bowers, *ibid.* **1988**, 88, 2809; P. Radi, M. Rincon, M. Hsu, J. Brodbelt-Lustig, P. Kemper, M. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6187.
- [31] Siehe z. B.: R. Wörgötter, B. Dünser, P. Scheier, T. Märk, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 1225.
- [32] Siehe z. B.: R. Bunshah, S. Jou, S. Prakash, H. Doerr, L. Isaacs, A. Wehosig, C. Yeretizian, H. Cynn, F. Diederich, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6866.
- [33] Siehe z. B.: O. Boltalina, E. Dashkova, L. Sidorov in *Proceedings of the International Winterschool on the Properties of Novel Materials 1996* (Hrsg.: H. Kuzmany, S. Roth, J. Fink, M. Mehring), noch unveröffentlichte Ergebnisse.

[1] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Oxford University Press, Oxford, 1995.

[2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.

[3] H.-B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Liu, Y. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 640.

[4] G. Roth, P. Adelman, *J. Phys. I (France)* **1992**, 2, 1541.

[5] R. Ettl, J. Chao, F. Diederich, R. Whetten, *Nature* **1991**, 353, 149.

[6] K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosho, Y. Achiba, *Nature* **1992**, 357, 142.

[7] Siehe z. B.: A. Fonseca, H. Richter, R. Doome, J. Nagy, J. Gilles, P. Thiry, A. Lucas in *Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials 1995* (Hrsg.: K. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth), World Scientific, Singapore, 1995, S. 17.

[8] T. Wakabayashi, K. Kikuchi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Achiba, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3090.

[9] F. Diederich, R. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 119; R. Taylor, G. Langley, A. Avent, T. Dennis, H. Kroto, D. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1029.