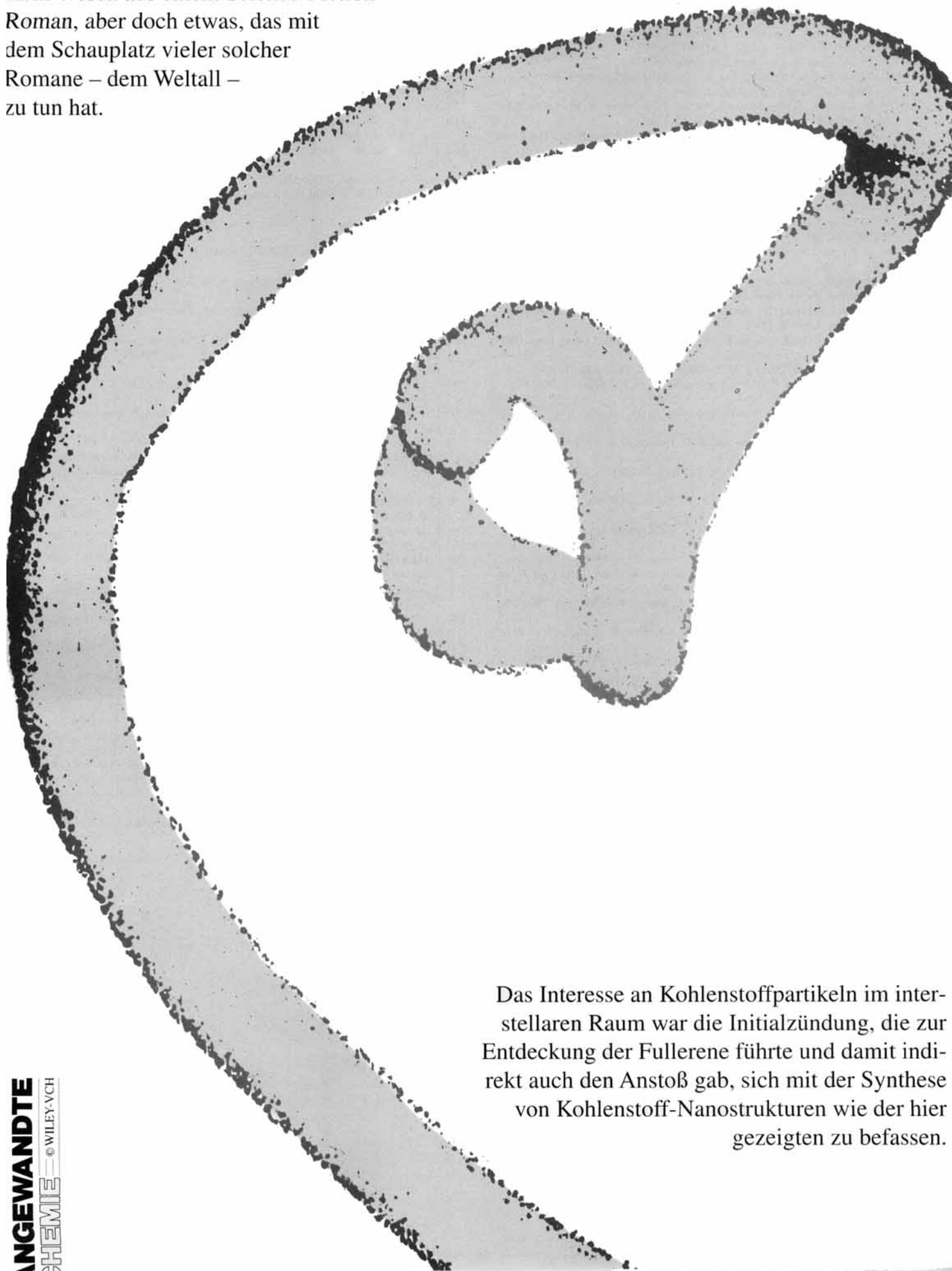


Kein Wesen aus einem Science-Fiction-Roman, aber doch etwas, das mit dem Schauplatz vieler solcher Romane – dem Weltall – zu tun hat.



Das Interesse an Kohlenstoffpartikeln im interstellaren Raum war die Initialzündung, die zur Entdeckung der Fullerene führte und damit indirekt auch den Anstoß gab, sich mit der Synthese von Kohlenstoff-Nanostrukturen wie der hier gezeigten zu befassen.

Symmetrie, Weltall, Sterne und C₆₀ (Nobel-Vortrag)**

Harold W. Kroto*

Einleitung: eine Zusammenfassung der entscheidenden Phasen bei der Geburt der Fullerene

Es waren viele Wege, die im September 1985 innerhalb von zehn Tagen zusammenliefen, dabei zur Entdeckung von Buckminsterfulleren C₆₀ (Abb. 1) führten und so den Beginn der wissenschaftlichen Beschäftigung mit den Fullerenen markieren.

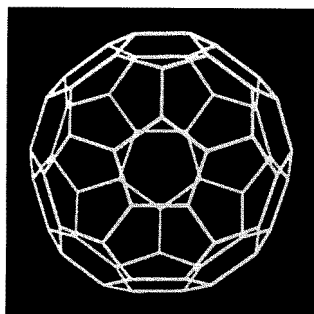


Abb. 1. Struktur von Buckminsterfulleren[1].

In jenen Tagen fieberhafter Aktivität wurde in Zusammenarbeit mit Jim Heath, Sean O'Brien, Yuan Liu, Bob Curl und Rick Smalley an der Rice University in Texas der Beweis dafür gefunden, daß sich in heißem, keimbildendem Kohlenstoffplasma spontan Moleküle mit der Formel C₆₀ bilden.^[1] Diese Substanz hatte allerdings eine

Vorgeschichte: Die erste Veröffentlichung, in der das C₆₀-Molekül beschrieben wird, findet sich (in japanischer Sprache) in *Kagaku*: Eiji Osawa schlug darin bereits 1970 vor, daß dieses Molekül stabil sein sollte;^[2] seine möglichen aromatischen Eigenschaften diskutierte er im darauffolgenden Jahr ausführlicher in einem gemeinsamen Buch mit Yoshida.^[3] Eine theoretische Arbeit wurde 1973^[4] von Bochvar und Gal'pern veröffentlicht.^[5] Etwas früher schon, 1966, hatte David Jones vermutet, daß sich eine Graphenschicht zu einer Hohlkugel schließen würde, wenn es gelänge, zwischen die Sechsecke fünfeckige Disklinationen einzuführen.^[6, 7] Wir kannten diese Vorgeschichte jedoch nicht, und keiner von uns hatte jemals von einem solchen Molekül gehört oder daran gedacht.

Im Nachhinein sieht es, zumindest was mich betrifft, so aus, als hätte mich einen Großteil meiner Forscherkarriere eine Reihe ungewöhnlicher Aspekte der Kohlenstoffchemie besonders fasziniert. Dabei lassen sich fünf Phasen feststellen: In den spä-

ten sechziger Jahren begannen David Walton und ich in Sussex mit synthetischen/spektroskopischen Arbeiten (Phase I), die – Mitte der siebziger Jahre – (mit Kollegen in Sussex und am National Research Council (NRC) in Ottawa, Kanada) direkt zur unerwarteten Entdeckung einiger langkettiger Kohlenstoffmoleküle im interstellaren Raum führten (Phase II). Etwa zur gleichen Zeit entwickelten Don Huffman und Wolfgang Krätschmer Laborexperimente, in deren Mittelpunkt die Zusammensetzung der Kohlenstoffpartikel in denselben interstellaren Bereichen stand – genau gesagt ging es dabei um die Substanzen, die die Streuung in den Dunkelregionen verursachen –, und sie entdeckten einige interessante unerklärliche Banden im 220-nm-Bereich. Ebenfalls etwa zur gleichen Zeit entwickelte Richard Smalley eine Reihe ausgefeilter chemisch-physikalischer Techniken, deren Höhepunkt eine geniale Apparatur war, die erstmals die Erzeugung und Untersuchung kleiner Cluster aus *hochschmelzenden* Materialien ermöglichte. Dies war die aus einer gepulst betriebenen Ultraschalldüse und einer Laserverdampfungseinheit bestehende Apparatur.^[8] Meiner Ansicht nach war die Entdeckung von C₆₀ der Daseinszweck dieses Geräts.

Es war die Verknüpfung von Ideen, die aus der Entdeckung von Kohlenstoffketten im Weltall resultierten, mit der Erkenntnis, daß dank der Clusterstrahltechnik ihre Bildung im Labor modelliert werden könnte, die 1985 mit der Entdeckung endete, daß das C₆₀-Molekül nicht nur existiert, sondern daß es sich sogar von selbst bildet (Phase III).^[1, 9] Nach dieser Entdeckung mußten jedoch noch eindeutige Beweise für die Fußballform beschafft werden (Phase IV). Mehrere Gruppen lieferten hier wichtige Beiträge: 1) Theoretiker, die einen anwendungsorientierten Tag hatten und einige Ergebnisse vorlegten, die sich schließlich für die Isolierung als entscheidend erwiesen,^[9, 10] 2) die Rice-Gruppe (anfangs in Zusammenarbeit mit der Sussex-Gruppe),^[9, 11, 12] 3) die Sussex-Gruppe,^[9, 13] 4) die IBM-Gruppe^[14] und nicht zuletzt 5) die Heidelberg/Tucson-Gruppe, der die erste Isolierung makroskopischer Mengen C₆₀ gelang.^[15–17] Es war dieser phantastische Durchbruch, der das explosionsartige Wachstum der Fullerenforschung ermöglichte (Phase V). Der von Krätschmer, Huffman und ihren Studenten erzielte Fortschritt ist eine der schönsten Leistungen der Grundlagenforschung.

Bei jeder komplexen Geschichte können die Ereignisse nur verstanden werden, wenn die subjektiven Berichte aller beteiligten Personen berücksichtigt werden – selbst scheinbar objektive Darstellungen müssen skeptisch betrachtet werden.^[18] Im C₆₀-Fall spielten *alle* Wissenschaftler – einschließlich der Diplomanden und Doktoranden – tragende Rollen in der Geschichte. Hier

[*] Prof. Sir Dr. H. W. Kroto
School of Chemistry, Physics and Environmental Science
University of Sussex
Brighton, BN1 9QJ (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1273/678-097
E-mail: kroto@sussex.ac.uk

[**] Copyright© The Nobel Foundation 1997. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags.

werden die Teile der Geschichte vorgestellt, zu denen Forscher aus Sussex beitrugen. Mittlerweile gibt es zahlreiche Darstellungen, angefangen von persönlichen Schilderungen^[19–22] bis hin zu den Büchern von Baggott,^[23] Aldersey-Williams,^[24] Krätschmer und Schuster,^[25] Dettmann^[26] und Ball.^[27] Ein ausgezeichnetes Buch, das die Chemie der Fullerene in den Mittelpunkt stellt, stammt von Hirsch.^[28] Mehrere Handbücher wurden veröffentlicht – bei denen, die von oder zusammen mit Forschern aus Sussex herausgegeben wurden, handelt es sich um eines mit einer geschichtlichen Sichtweise,^[29] ein zweites über materialwissenschaftliche und physikalische Aspekte des Kohlenstoffs^[30] und ein drittes, das sich auf die Chemie der Fullerene konzentriert.^[31] Nicht vergessen werden sollte außerdem, daß die Entdeckung von C₆₀ zu einem weiteren erstaunlichen Fortschritt führte – zur Beobachtung von Iijima, daß sich gleichzeitig mit C₆₀ auch Kohlenstoff-Nanoröhren bilden.^[32]

Man kann die Geschichte von C₆₀ nicht erzählen, ohne seine *Schönheit* zu erwähnen, die sich aus der unglaublichen Symmetrie ergibt. Ein anderer wichtiger Grund für die Ausstrahlung des Moleküls ist sein Name Buckminsterfulleren^[33] und die damit verbundene Assoziation mit den von Buckminster Fuller entworfenen geodätischen Kuppeln.^[34–36] Dies alles verleiht diesem eleganten Molekül ein Charisma, das Wissenschaftler fasziniert, Laien entzückt und in Kindern eine neue Begeisterung für die Wissenschaft geweckt hat, und vor allem hat es der Chemie neues Leben eingehaucht.^[37]

Prolog: Symmetrie, der Schlüssel zu einer Theorie für alles

Symmetrie scheint für unsere Wahrnehmung der physikalischen Welt etwas Grundlegendes zu sein, und sie spielt auch in unseren Versuchen, alles in ihr zu erklären, eine Hauptrolle. Was die Symmetrie von Strukturen betrifft, so reicht sie weit in die Vergangenheit zurück, wie die im Ashmolean Museum in Oxford ausgestellten (prä)platonischen Strukturen belegen.^[38, 39] Die berühmtesten Beispiele sind natürlich im *Timaos* zu finden, in dem Platon im Abschnitt über die Elemente sagt: „Daß nun erstens Feuer, Erde, Wasser und Luft Körper sind, das sieht wohl jeder(!) ein; aber jede Gattung von Körpern hat auch Tiefe“ (!).^[40] Platon diskutiert anschließend die Chemie anhand dieser Elemente und verknüpft sie mit den vier Platonischen Körpern (damals nur vier – bis Hippasus den fünften entdeckte, das Dodekaeder).

Obwohl dies auf den ersten Blick als eine etwas naive Philosophie erscheint, zeigt es ein sehr tiefes Verständnis dafür, wie die Natur funktioniert. Ein seltsam enges neuzeitliches Analo-

gon dieser antiken Auffassung ist in der historisch bedeutsamen Arbeit von Van Vleck^[41] zu finden, auf der nahezu die gesamte moderne Molekülspektroskopie beruht: Van Vleck schrieb:

„Practically everyone(!) knows that the components of total angular momentum (NB the angular momentum operator is usually denoted by the symbol J and the associated quantum number by j) of the molecule relative to the axes X, Y, Z fixed in space satisfy the commutation relation of the form

$$J_x J_y - J_y J_x = i J_z \quad (1)$$

Klein discovered the rather surprising fact that when total angular momentum is referred to axes mounted in the molecule which we will denote by x, y, z the sign of i in the commutation relation is reversed ie.

$$J_x J_y - J_y J_x = -i J_z \quad (2)$$

Weiß das wirklich nahezu jeder? – Ich fragte mich, was wohl herauskäme, wenn ich auf der Hauptstraße von Brighton eine Umfrage dazu machen würde. Ich kannte – oder genauer verstand – kaum die erste Beziehung, geschweige denn die zweite. Doch ich wußte, daß der Drehimpuls gequantelt und durch die grundlegenden Beziehungen (3) und (4) bestimmt ist, was be-

$$\langle j | J^2 | j \rangle = \hbar^2 j(j+1) \quad (3)$$

$$M_j = -j \dots + j \quad (4)$$

deutet, daß es für jedes j $2j+1$ mögliche Orientierungen gibt und daß sich j bei einem Übergang nur um eine Einheit ändern oder gegebenenfalls unverändert bleiben kann.

Ich wußte, daß sich der zeilenweise Aufbau des Periodensystems von Mendeleejew und insbesondere die Tatsache, daß ein System mit einem Drehimpuls j $2j+1$ gequantelte Orientierungen aufweist, mit diesen Quanteneigenschaften des Drehimpulses erklären lassen. Ich beschloß, daß ich dies verstehen müsse, und unter der Anleitung von Jon Hougen und Jim Watson tauchte ich in *The Theory of Atomic Spectra* von Condon und Shortley^[42] ein. Sicherlich gibt es in den Natur- und Geisteswissenschaften keine elegantere gedruckte Seite als Seite 60 dieses Buchs (Abb. 2), auf der Diracs Beweis der Auswahlregel $\Delta j = \pm 1$ (für $\Delta j = 0$ unverbundlich) dargelegt wird und für deren Gestaltung die Möglichkeiten der Schriftart Times Roman elegant und eindrucksvoll genutzt wurden. Man braucht diese Seite nur zu betrachten, um zu wissen, daß sie wichtig sein muß. In meinem Fall schürte sie das Verlangen, die enthaltene Theorie zu verstehen – die Anstrengung war beträchtlich (für mich), aber sie hat sich gelohnt, und sie bleibt eine der intellektuell lohnendsten Aufgaben, mit denen ich mich befaßt habe. Nach-

Harold W. Kroto wurde 1939 in Wisbech, Cambridgeshire, Großbritannien geboren. Er studierte ab 1958 in Sheffield Chemie und promovierte dort 1964 bei R. N. Dixon über die Elektronenspektroskopie instabiler Moleküle. Nach drei Postdoc-Jahren am National Research Council in Ottawa und bei den Bell Laboratories begann er 1967 seine Forschungslaufbahn an der University of Sussex in Brighton, an der er seit 1985 Professor ist. Zu den vielen Auszeichnungen, die ihm zuteil wurden, ist 1996 als Krönung der Nobel-Preis für Chemie hinzugekommen. Seit 1990 ist Kroto Vorsitzender des Herausgebergremiums der *Chemical Society Reviews*. Seine Forschungsinteressen gelten der Spektroskopie instabiler Spezies, Kohlenstoff- und Metallclustern und -mikropartikeln sowie interstellaren Molekülen und circumstellarem Staub. Seine heimliche Leidenschaft sind Graphik und Design.

Another important fact which follows immediately from 12²⁶ is that the scalar product of any two vectors* which satisfy this commutation rule with respect to \mathbf{J} will commute with J_x, J_y, J_z , and hence with \mathbf{J}^2 :

$$[\mathbf{J}, \mathbf{T}_1 \cdot \mathbf{T}_2] = 0, \quad [\mathbf{J}^2, \mathbf{T}_1 \cdot \mathbf{T}_2] = 0. \quad (4)$$

This is independent of whether \mathbf{T}_1 commutes with \mathbf{T}_2 or not.

We shall now consider the problem of obtaining the matrices of T_x, T_y, T_z in a representation in which \mathbf{J}^2, J_z , and a set A of observables which commute with \mathbf{J} are diagonal. We shall first obtain a selection rule on j , i.e. a condition on $j' - j$ necessary for the non-vanishing of a matrix component connecting the states j and j' . This we may do by a method outlined by Dirac (p. 158).

Using the relation 12²⁶, we find that

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}^2, \mathbf{T}] &= \mathbf{J} \cdot [\mathbf{J}, \mathbf{T}] - [\mathbf{T}, \mathbf{J}] \cdot \mathbf{J} = -i\hbar(\mathbf{J} \times \mathbf{T} - \mathbf{T} \times \mathbf{J}) \\ &= -i\hbar(\mathbf{J} \times \mathbf{T} - \mathbf{T} \times \mathbf{J}) = -2i\hbar(\mathbf{J} \times \mathbf{T} - i\hbar\mathbf{T}). \end{aligned}$$

From this we have

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}^2, [\mathbf{J}^2, \mathbf{T}]] &= -2i\hbar[\mathbf{J}^2, (\mathbf{J} \times \mathbf{T} - i\hbar\mathbf{T})] = -2i\hbar\{\mathbf{J} \times [\mathbf{J}^2, \mathbf{T}] - i\hbar[\mathbf{J}^2, \mathbf{T}]\} \\ &= -2i\hbar\{-2i\hbar\mathbf{J} \times (\mathbf{J} \times \mathbf{T} - i\hbar\mathbf{T}) - i\hbar(\mathbf{J}^2\mathbf{T} - \mathbf{T}\mathbf{J}^2)\} \\ &= 2\hbar^2(\mathbf{J}^2\mathbf{T} + \mathbf{T}\mathbf{J}^2) - 4\hbar^2\mathbf{J}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{T}), \end{aligned}$$

using 12²¹ to expand $\mathbf{J} \times (\mathbf{J} \times \mathbf{T})$. But

$$[\mathbf{J}^2, [\mathbf{J}^2, \mathbf{T}]] = [\mathbf{J}^2, (\mathbf{J}^2\mathbf{T} - \mathbf{T}\mathbf{J}^2)] = \mathbf{J}^4\mathbf{T} - 2\mathbf{J}^2\mathbf{T}\mathbf{J}^2 + \mathbf{T}\mathbf{J}^4.$$

Hence $\mathbf{J}^4\mathbf{T} - 2\mathbf{J}^2\mathbf{T}\mathbf{J}^2 + \mathbf{T}\mathbf{J}^4 = 2\hbar^2(\mathbf{J}^2\mathbf{T} + \mathbf{T}\mathbf{J}^2) - 4\hbar^2\mathbf{J}(\mathbf{J} \cdot \mathbf{T})$. (5)

Take the matrix component of this equation referring to the states $\alpha j m$ and $\alpha' j' m'$, where $j' \neq j$. Since $\mathbf{J} \cdot \mathbf{T}$ commutes with \mathbf{J} [by (4)], this component will vanish for the last term in the equation. From the rest we obtain:

$$\begin{aligned} \hbar^4[j(j+1)^2 - 2j(j+1)j'(j'+1) + j'^2(j'+1)^2](\alpha j m | \mathbf{T} | \alpha' j' m') \\ = 2\hbar^4[j(j+1) + j'(j'+1)](\alpha j m | \mathbf{T} | \alpha' j' m'). \end{aligned}$$

The bracket on the left is

$$[j(j+1) - j'(j'+1)]^2 = (j-j')^2(j+j'+1)^2,$$

while $2[j(j+1) + j'(j'+1)] = (j+j'+1)^2 + (j-j')^2 - 1$.

Hence

$$[(j-j')^2(j+j'+1)^2 - (j+j'+1)^2 - (j-j')^2 + 1](\alpha j m | \mathbf{T} | \alpha' j' m') = 0,$$

or $[(j+j'+1)^2 - 1][(j-j')^2 - 1](\alpha j m | \mathbf{T} | \alpha' j' m') = 0$. ($j \neq j'$)

In order to obtain a non-vanishing matrix component one of the brackets must vanish. The first cannot since $j' \neq j$ and $j, j' \geq 0$. The second vanishes only when $j' - j = \pm 1$. Hence for a non-vanishing matrix component we must have

$$j' - j = 0, \pm 1. \quad (6)$$

* An important special instance of this is the square of such a vector.

Abb. 2. Seite 60 aus dem Buch von Condon und Shortley [42] mit Diracs eleganter Ableitung der grundlegenden Auswahlregel für die Drehimpulsquantenzahl j (mit Genehmigung von Cambridge University Press). Diese Beziehungen sind nicht nur ein schönes Beispiel für das Verhalten der Natur, sondern auch ein ausgezeichnetes Beispiel für den mathematischen Erfindungsgeist der Menschheit, dieses Verhalten zu beschreiben, sowie ein elegantes Beispiel für ein Schriftbild, das visuell einen tiefen Eindruck vom zugrundeliegenden abstrakten Konzept vermittelt. In dieser Ableitung tief versteckt sind grundlegende Symmetriegesetze, die die Art und Weise der Licht-Materie-Wechselwirkung bestimmen: den Ursprung des Sonnenlichts, das auf diese Seite fällt, die Modulation des Lichts durch die Seite und das darauf Gedruckte sowie die Weise, auf die die Rezeptoren in unserem Auge das reflektierte Licht detektieren und im Gehirn in wahrgenommene Bilder umwandeln. Nebenbei lohnt es sich vielleicht anzumerken, daß nicht nur dieses Papier hauptsächlich aus Kohlenstoff besteht, sondern auch die Druckerschwärze darauf.

dem ich endlich den tieferen Sinn dieser Beziehungen begriffen hatte, schrieb ich schließlich ein Buch – *Molecular Rotation Spectra*,^[4,3] das davon handelt, wie die Drehimpulsbeziehungen die Rotationsdynamik von Molekülen bestimmen.

Das geometrische Muster des Periodensystems (Abb. 3) ist ein implizites Resultat der Beschreibung von Atomen und Elektronen anhand ihres Drehimpulses (zusammen mit einigen Kleinigkeiten (!) wie dem Pauli-Ausschlußprinzip). Jedes intelligente Lebewesen von einem anderen Planeten, das ein Verständnis für Chemie entwickelt hat, würde es mit ziemlicher Sicherheit wiedererkennen. Die Drehimpulswellenfunktionen der Elektronen sind Kugelflächenfunktionen – die den Mathematikern schon lange vor 1925, als die Quantenmechanik entwickelt wur-

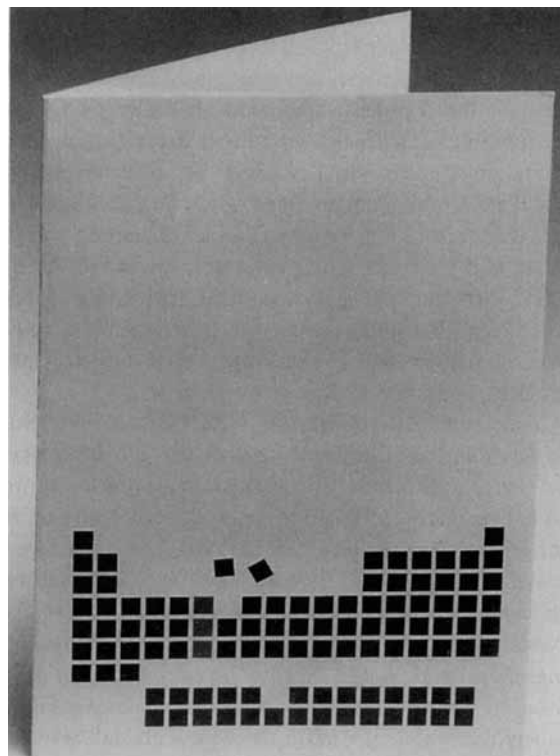


Abb. 3. Dieser Gegenstand wurde von mir für eine Konferenz entworfen. Es bleibt dem Leser überlassen, das Thema der Konferenz und die Natur des dargestellten Gegenstands herauszufinden. Die Antworten finden sich vielleicht in *The Hitchhiker's Guide to the Galaxy*.

de, bekannt waren –, und diese symmetrischen mathematischen Funktionen verleihen der abstrakten Beschreibung der Rotations/Bahndrehbewegung von Atomen, Molekülen und natürlich Elektronen eine elegante Schönheit. Somit entdecken wir, daß Symmetrieprinzipien der eleganten, aber abstrakten quantenmechanischen Beschreibung von Atomen und Molekülen zugrundeliegen, einer Beschreibung, in der Statik und Dynamik auf eine paradoxe Weise so verschmolzen sind, daß wir oft schwanken zwischen dem Verstehen der abstrakten Mathematik und dem Mißverstehen der eigentlichen Physik. Es ist die Existenz ähnlicher abstrakter Symmetriemaspekte, die das C₆₀-Molekül mit einem Charisma ausgestattet hat, über das nur wenige andere Moleküle verfügen.

Phase I: Kohlenstoff – nach so vielen Jahren immer noch ein verrücktes Ding

Kohlenstoff ist wirklich einzigartig – in der Tat ist der Umstand, daß es im Universum ausreichend Kohlenstoff gibt, um genügend biologische Prozesse und schließlich die Entstehung des Menschen zu ermöglichen, eine Folge der Besonderheiten seiner Kernchemie. Die „molekulare“ Kohlenstoffchemie ist nicht weniger einzigartig. Selbst wenn wir die ganze Organische Chemie nicht mitrechnen, schon die Anorganische Kohlenstoffchemie ist höchst erstaunlich. Ich arbeitete ganz von Anfang an, schon während meiner Promotion bei Richard Dixon, mit Kohlenstoff enthaltenden Substanzen. Mein erstes (erfolgreiches) Forschungsprojekt war eine Untersuchung des Elektronenspek-

trums des zweiatomigen freien Radikals CBr, bei der wir uns auch für die Art der Kohlenstoff-Halogen-Bindung interessierten.^[44] Noch interessanter war eine (abgebrochene) Untersuchung des Kohlenstoffsuboxid-Moleküls OCCO, dessen Faszination vor allem daher rührte, daß es anscheinend nicht wußte, ob es linear oder gewinkelt sein wollte. Das dreiatomige Molekül C₃ war nicht weniger sonderbar, da es eine ähnliche Strukturschizophrenie zeigte. Die Identifizierung von C₃ in Kometen und Flammen in der eleganten Arbeit von Alec E. Douglas^[45] war ein Meilenstein in der Entwicklung spektroskopischer Techniken und leistete einen Beitrag zur allgegenwärtigen charismatischen Anziehungskraft der Kohlenstoffspezies auf der Erde und im Weltall.

Als ich nach zwei Jahren am NRC (Ottawa) und einem Jahr bei den Bell Laboratories (Murray Hill) 1967 in Sussex ankam, rief ich ein Mikrowellenspektroskopie-Forschungsprogramm ins Leben, das die Erzeugung neuer Moleküle mit Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoff und Elementen der zweiten oder dritten Achterperiode,^[46] z. B. Schwefel (C=S), Selen (C=Se), Phosphor (C=P, C≡P) und Silicium (C=Si), zum Ziel hatte. Damals schien die Doppelbindungsregel – *Mehrfachbindungen unter Beteiligung von Elementen, die nicht der ersten Achterperiode angehören, sollten nicht existieren* – eine gewisse Gültigkeit zu haben. Die Stabilität von CS₂ zeigte jedoch, daß es sich nicht um ein totales Verbot handelte. Was mich anbelangt, so zog mich (während meines Postdoc-Aufenthalts am NRC) das Molekül HC≡P in seinen Bann, das Gier 1961 beschrieben hatte.^[47] Ich gelangte zu der Überzeugung, daß die Existenz dieses Moleküls (das übrigens in einem Kohlelichtbogen in Phosphan (!) spontan entstand) auf die Existenz von Derivaten wie ClC≡P und CH₃C≡P schließen ließ. Ich fragte mich auch, ob diese Spezies zur Erzeugung von Organophosphor-Heterocyclen (Analoge der Stickstoff-Heterocyclen) durch Cycloaddition sowie von Metallkomplexen, die denen der Metall-Nitril-Komplexe entsprechen, verwendet werden könnten.

Die ersten neuen Moleküle, die wir (Barry Landsberg, Krini Georgiou, Roger Suffolk und ich) herstellten, hatten Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindungen,^[46] darunter CH₃CH=S (Thioacetaldehyd), H₂C=C=S (Thioketen) und auch H₂C=CH-CH=S (Thioacrolein). Sie wurden durch Thermolyse geeignet synthetisierter Vorläufer erzeugt und sowohl mit Mikrowellen- als auch mit Photoelektronenspektroskopie untersucht. Nach dem Erfolg mit Schwefel hofften wir, daß dieselben Methoden auch bei Phosphor funktionieren könnten, und ermutigt vom Erfolg Giers mit HC≡P ein gutes Dutzend Jahre vorher, versuchten wir es – und es funktionierte traumhaft!^[46]

Mein Kollege John Nixon sowie Nigel Simmons, Nick Westwood, Osamu Ohashi, Keichi Ohno, James Burkett St. Laurent und ich stellten eine ganze Reihe dieser Spezies her. Colin Kirby und Terry Cooper waren an der Erzeugung einiger eleganter Bor-Schwefel-Analoge XB=S beteiligt.^[46] H₂C=PH war als erstes (und einfachstes) Molekül mit einer Kohlenstoff-Phosphor-Doppelbindung mein Lieblingsmolekül. Unsere erste Veröffentlichung über H₂C=PH, H₂C=PCl und F₂C=PH^[48] und die Veröffentlichung von Becker, ebenfalls über die Erzeugung von Spezies mit C-P-Doppelbindung,^[49] erschienen nahezu gleichzeitig. Unsere erfolgreiche Herstellung von CH₃C≡P^[50] war fast genauso aufregend, da dies das erste HC≡P-Analogon war. Es verwundert immer noch, daß Giers Ergebnis aus dem Jahr

1961 nicht früher von irgendjemand anderem als klares Zeichen dafür erkannt wurde, daß eine ganze neue Klasse von Verbindungen geradezu darauf wartete, entdeckt zu werden. Die Erzeugung und strukturelle Charakterisierung von Molekülen wie H₂C=PH und H₂C=PCl (Abb. 4) sowie von CH₃C≡P und

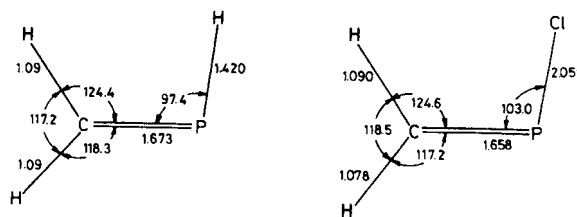


Abb. 4. Mikrowellenspektroskopisch bestimmte Strukturen der ersten Phosphaalkene H₂C=PH und H₂C=PCl^[48,46].

anderen verwandten Molekülen waren (für mich) einige der aufregendsten Fortschritte.^[46] In den seither vergangenen Jahren wurden diese Verbindungen, die wir als Phosphaethene und Phosphaethine bezeichnen, zur Grundlage einer äußerst fruchtbaren neuen Chemie. Die Kohlenstoff-Silicium-Doppelbindung bekamen wir jedoch nie zu fassen – ein Problem, das von anderen gelöst wurde –, da unsere Interessen in andere Richtungen führten.

Während dieser Zeit (etwa 1970) vervollkommnete mein Kollege David Walton gerade Techniken zur Synthese sehr langer Kohlenstoffketten.^[51–53] Diese Moleküle schienen für die quantenmechanische Untersuchung der Biege- und Rotationsdynamik in einfachen linearen Systemen optimal geeignet. Wie es der Zufall wollte, schlugen David und ich 1972 ein Projekt für den „Chemistry-by-Thesis“ (CT)-Kurs in Sussex vor, das die Untersuchung des strukturellen und dynamischen Verhaltens mäßig langer Kohlenstoffketten zum Ziel hatte. Der CT-Kurs war von Colin Eaborn^[54] als neuer Ansatz für die Ausbildung von Studenten ins Leben gerufen worden. Auf der Grundlage einer Arbeit, die der Student über ein Forschungsthema schrieb, das er unter der Anleitung zweier Betreuer aus verschiedenen chemischen Disziplinen (z. B. Synthesechemie und Spektroskopie) bearbeitet hatte, konnte der Grad eines B. Sc. erworben werden. Der Kurs trug dem Rechnung, daß der traditionelle Ansatz, die Fähigkeiten der Studenten – und insbesondere ihre künftige Befähigung – anhand von Prüfungen zu beurteilen, oft unbefriedigende Ergebnisse lieferte.

Der Kurs war in seiner Art einmalig, und er führte zu einer langen Reihe sehr gut ausgebildeter Studenten; bemerkenswert wenige kamen mit ihm nicht zurecht. Dies war eine von vielen Erfolgsgeschichten, was die Chemieausbildung in Sussex betrifft. Ich betone „war“, da dem Kurs nun durch die vereinten Anstrengungen von Vertretern der Gesundheits- und Sicherheitsbehörden, von Juristen und irregeleiteten Universitätsbürokraten „per Verordnung“ der Garaus gemacht wurde. Dies ist ein archetypisches Beispiel dafür, wie eine heterogene Mischung voneinander unabhängiger Antagonisten – jeder auf seine persönlichen Ziele fixiert und ohne Wahrnehmung der tatsächlichen Konsequenzen für das Ganze – zu negativen Ergebnissen führen kann. Eine ähnliche Mischung aus Beratern und Beamten hat im Sekundarbereich des Erziehungssystems von Großbritannien beinahe jegliche wirkliche Chemie aus den Schullehr-

plänen eliminiert. Studenten mit wirklichen chemischen Fähigkeiten sind heute eine fast ausgestorbene Spezies.

Andrew Alexander war der herausragende studentische Katalysator des Forschungsprojekts, das die Synthese einer Reihe von Polyinen, insbesondere HC₅N, und deren Analyse durch IR-, NMR- und vor allem Mikrowellenspektroskopie zum Ziel hatte.^[46, 55] Sein Eifer war es in erster Linie, der das Projekt zum Laufen brachte, und dazu kam seine Begeisterung für die Arbeit, die entscheidend zum Gelingen beitrug. Die Ursprünge der Rolle, die Sussex in der Geschichte der Entdeckung von C₆₀ spielte, sind in diesem Projekt zu finden. Es war der Inbegriff an Grundlagenforschung, und heutzutage, da der Wahn der angewandten Forschung überhandnimmt, kann man sich kaum etwas vorstellen, für das man weniger wahrscheinlich Unterstützung bekommen würde. Für mich bestehen keine Zweifel daran, daß wir in Sussex an der Entdeckung des C₆₀ nicht beteiligt gewesen wären, wenn wir uns nicht diesem Projekt zugewandt hätten.

HC₅N war das erste Molekül, das 1974 in Sussex an dem neu erworbenen Hewlett-Packard-Mikrowellenspektrometer untersucht wurde. Dieses großartige Instrument ermöglichte es, Molekül-Rotationsspektren mit enormer Leichtigkeit zu messen (verglichen mit den Eigenbau-Instrumenten, die damals in den meisten Mikrowellenlaboratorien standen). Dank diesem Gerät konnten wir nahezu die gesamte Aufmerksamkeit auf die anspruchsvolle Chemie konzentrieren, die mit der Erzeugung der neuen Spezies verbunden war, ohne uns über die Optimierung der Detektionsparameter Gedanken machen zu müssen. Zweifellos wäre ein Großteil der Arbeit, die wir in den siebziger Jahren durchführten, ohne dieses wundervolle Instrument unmöglich gewesen.

Phase II: eine Geschichte von schwarzen Riesenwolken und roten Riesensternen

Etwa zu der Zeit, zu der wir in Sussex die langkettigen Kohlenstoffmoleküle synthetisierten, wiesen Townes und Mitarbeiter^[56] im Sternbild Orion Ammoniak nach und öffneten damit eine wahre Wundertüte voller Moleküle. Nach dieser Entdeckung schlossen sich Mikrowellenspezialisten und Radioastronomen zusammen und zeigten, daß die ungeheuer großen Dunkelwolken zwischen den Sternen (Abb. 5) große Mengen an Molekülen (Methanol, Kohlenmonoxid, Formaldehyd, Ethanol, Cyanwasserstoff, Ameisensäure, Formamid usw.) in sich bergen – sämtliche Moleküle, die die Galaxie irgendwie für einen Urtopf präbiotischer Suppe gebrauchen konnte.^[57] Außerdem wurden sie alle anhand ihrer Mikrowellen-Rotationsemissionsspektren mit Radioteleskopen identifiziert. Cyanethin (oder für uns etwas Ältere Cyanoacetylen) HC₃N wurde ebenfalls nachgewiesen,^[58] und als wir HC₅N synthetisiert hatten, begann ich mich zu fragen, ob es auch im interstellaren Raum vorhanden sein könnte. Damals schien dies sehr gewagt, da sich auf der Grundlage einer groben Korrelation der zur Verfügung stehenden empirischen Daten eine *Faustregel* herauskristallisiert hatte, die besagte, daß ein zusätzliches Kohlenstoffatom die Häufigkeit des Moleküls um ca. einen Faktor 10 verringern würde. Zwei zusätzliche Atome bedeuteten demnach, daß HC₅N um einen Faktor 100 weniger häufig wäre als HC₃N, und



Abb. 5. Die Dunkelwolken im Sternbild Stier, entnommen aus Barnards 1927 erschienenem Katalog *Atlas of Selected Regions of the Milky Way* (Hrsg.: E. B. Frost, R. Calvert), Carnegie Institute of Washington, 1927. Heiles' Wolke 2 ist das dunkle Gebiet in der linken unteren Ecke.

das hieß, daß es nicht nachweisbar sein würde. Meine Auffassung ist es jedoch, niemals etwas als richtig anzunehmen, bis man es experimentell überprüft hat, da sich Annahmen genauso oft als richtig wie als falsch herausstellen, und selbst wenn sie nicht falsch sind, passiert oft etwas Unerwartetes und Interessantes.

Die starke Bindung zwischen der Labor-Spektroskopie und der Astrophysik, die mindestens bis in die Zeit Newtons und vielleicht sogar bis in die Antike zurückgeht, brachte wieder einmal ein großes neues Gebiet hervor – in diesem Fall die *interstellare Astrochemie*. Die Molekül-Radioastronomie war das entscheidende Instrument bei der Entdeckung der Unmenge an Molekülen und hat die Erkenntnis gebracht, daß diese Moleküle bei der Sternbildung aus den interstellaren Gaswolken eine tragende Rolle spielen. Während die Wolken aufgrund der Gravitation in sich zusammenstürzen und sich aufheizen, führen die Rotationsübergänge (hauptsächlich von CO) zur Abgabe von Radioenergie, was ein weiteres Zusammenstürzen der Wolke ermöglicht und damit letztendlich zu so hohen Drücken und Temperaturen führt, daß sich neue Sterne und Planeten bilden können.

Ich schrieb meinem Freund Takeshi Oka (während der „goldenen Jahre“, als das NRC die herausragende nationale Forschungseinrichtung war, hatten wir beide dort als Postdocs gearbeitet) und fragte ihn, ob er daran interessiert wäre, im Weltall nach HC₅N zu suchen – es stellte sich heraus, daß er genauso begeistert war wie ich. Zusammen mit den NRC-Astronomen Lorne Avery, Norm Broten und John MacLeod gelang es, das Molekül in der riesigen Molekülwolke SgrB2 in Richtung des Zentrums der Galaxis zu detektieren.^[59] Die Entdeckung war wirklich eine Überraschung, da sich herausstellte, daß die Substanz viel reichlicher vorhanden war als erwartet – ein weiteres Beispiel dafür, warum man sich von einer theoretischen Annahme niemals von der Durchführung eines Experiments abhalten lassen sollte.

Die nächste Frage war klar – war auch HC₇N vorhanden? David Walton arbeitete eine Synthese aus, und Colin Kirby

machte sich an die anspruchsvolle Aufgabe, das Molekül zu synthetisieren und seine Rotationsfrequenzen zu messen.^[60] Nach seiner Synthese im Labor begannen wir mit der Suche nach ihm in einer Dunkelwolke im Sternbild Stier (Abb. 5) unter Verwendung des 46-m-Radioteleskops im Algonquin-Park in Kanada. Und tatsächlich: Es war ebenfalls im Weltall vorhanden (Abb. 6)^[57, 61, 62] – wir konnten es kaum glauben. Diese

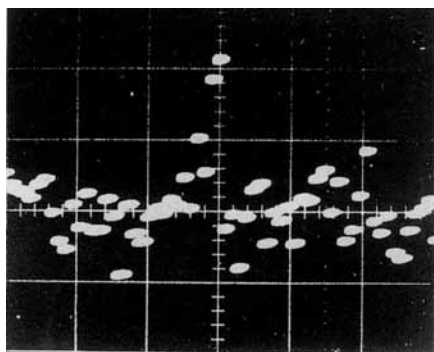


Abb. 6. Erste Oszilloskopspur des Radiosignals, das von interstellarem HC_7N in Heiles' Wolke 2 im Sternbild Stier (Abb. 5) emittiert wird.

Familie von Molekülen führte die Mengen-*Faustregel*, der beinahe alle anderen Molekülfamilien zu gehorchen schienen, vollkommen ad absurdum. Dann, gerade als wir in Sussex daran gingen, uns an der Synthese von HC_9N zu versuchen, fand Takeshi einen klugen Weg, dessen Rotationsfrequenzen durch Extrapolation aus den bekannten Frequenzen des HC_nN -Satzes ($n = 1, 3, 5, 7$) abzuschätzen;^[63] und damit konnten wir es im Weltall ebenfalls nachweisen.^[64] Dies waren damals die längsten und schwersten im Weltall zweifelsfrei nachgewiesenen Moleküle, und sie sind es auch fast zwanzig Jahre später immer noch. Diese Entdeckungen machten klar, daß es ein Problem gab: Die von Klemperer, Herbst, Dalgarno und Black aufgestellten Theorien über Ion-Molekül-Reaktionen,^[65, 66] die nahezu perfekt das Auftreten beinahe aller anderen beobachteten Spezies erklärten, konnten das häufige Vorkommen solch langer Kohlenstoffketten einfach nicht erklären. Eine alternative Quelle schien mir notwendig zu sein, und glücklicherweise zeichnete sich eine mögliche Antwort ab. Mit der Zeit erkannte man, daß rote Kohlenstoffriesensterne, wie das faszinierende Objekt IRC + 10216,^[67] die Kettenmoleküle in den interstellaren Raum hinauspumpten.

Phase III: zehn Tage im September 1985

Anfang der achtziger Jahre besuchte mich Robert Curl in meinem Labor in Sussex, und er lud mich ein, irgendwann einmal an die Rice University nach Houston zu kommen. Ostern 1984, direkt nach meiner Teilnahme an der Conference on Molecular Structure, die Jim Boggs zweijährlich in Austin organisierte, folgte ich der Einladung und stattete der Rice University einen Besuch ab. Abgesehen von dieser exzellenten Konferenz gibt es noch einen anderen Grund, nach Texas zu gehen: In Austin, Houston und Dallas existieren ausgezeichnete Buchläden, die Bücher zum halben Preis verkaufen. Als ich in Houston

ankam, schwärmte Bob von einem brandaktuellen Ergebnis von Rick Smalley und seiner Gruppe. Sie hatten gezeigt, daß SiC_2 gewinkelt ist^[68] – ein faszinierendes Resultat. Die Art und Weise, wie das Si-Atom die Bildung einer klassischen Doppelbindung in dieser Spezies vermeidet, erklärte mit einem Schlag, wieso wir so große Schwierigkeiten gehabt hatten, Moleküle mit $\text{Si}=\text{C}$ -Bindungen zu beobachten. Es paßte auch wunderbar zu der Flexibilität von C_3 und OC_3O , die ich Jahre zuvor untersucht hatte. Ich ging hinüber zu Ricks Labor, wo er mir begeistert beschrieb, wie seine Clusterstrahl-Apparatur funktionierte. Er erklärte, wie der auf eine Metallscheibe fokussierte gepulste Laserstrahl Material verdampft und Atome erzeugt, die von einem gepulsten Heliumstrahl aufgenommen werden, was zu Clusterbildung und gleichzeitiger Abkühlung führt. Danach wird der Clusterstrahl durch Expansion ins Vakuum weiter abgekühlt. Durch Ausblenden in einen gepulsten Strahl, der mit einem Flugzeit-Massenspektrometer analysiert wird, können die Clustermassenverteilungen ermittelt werden. Als Rick die Arbeitsweise beschrieb, erinnerte mich das an frühere Arbeiten über Kohlenstoffcluster, insbesondere von Hintenberger und Mitarbeitern,^[69] und ich begann mich zu fragen, ob beim Ersatz des Metalltargets durch eines aus Graphit das vom Laser erzeugte Plasma die Sternenumgebung der roten Kohlenstoffriesen wie IRC + 10216 simulieren und die Kohlenstoffketten erzeugen könnte. Dies wäre eine starke Stütze für die angenommene Kettenbildung im Weltall und böte einen bedeutenden alternativen Mechanismus zu den Ion-Molekül-Schemata.

Im Laufe des Tages dachte ich mehr und mehr über die Idee nach und wurde immer überzeugter davon, daß Ricks Apparatur der Schlüssel dazu war, eine sternennahe Quelle der Ketten zu belegen. Außerdem deutete die Aufnahme des SiC_2 -Spektrums darauf hin, daß mit der Apparatur die Vermutung von Alec Douglas,^[70] die Kohlenstoffketten könnten Verursacher der diffusen interstellaren Banden (DIBs) sein,^[71] bestätigt werden könnte. Die DIBs sind interstellare spektroskopische Phänomene, die Astronomen und Spektroskopikern seit den dreißiger Jahren Rätsel aufgegeben hatten. Am Abend schilderte ich diese Ideen Bob, der an einer Zusammenarbeit sehr interessiert war – insbesondere bei dem zweiten, viel schwierigeren DIB-Problem. Schließlich rief mich Bob im August 1985 zu Hause in England an und teilte mir mit, daß die Durchführung meiner Experimente an der Rice University unmittelbar bevorstand. Er fragte mich, ob ich dazu nach Houston kommen wollte. Er brauchte mich nicht zweimal zu fragen – ich ließ alles stehen und liegen und war innerhalb von drei Tagen in Houston.

Sobald ich dort war, hielt ich ein zwei-, dreistündiges Kompaktseminar über sämtliche Aspekte interstellarer Moleküle und ihrer Spektren. Ich lernte Jim Heath, Yuang Liu und Sean O'Brien kennen, die Studenten, mit denen ich diese wundervollen zehn Tage vom 1. bis zum 10. September 1985 vor allem eng zusammenarbeiten sollte. Jim Heath und ich hatten sofort einen „Draht“ zueinander, teilweise weil wir beide büchersüchtig sind und das Schmökern in Buchläden genießen. So schwänzten Jim und ich nach langem Tagwerk an der Apparatur (Ap2, wie Rick seine Clusterstrahl-Apparatur der zweiten Generation liebevoll nannte) gelegentlich, um den Houstoner Buchläden einen Besuch abzustatten. Wir landeten stets, oft begleitet von Carmen (Jims Ehefrau) und Sean, spät in der Nacht im „House of Pies“ – einer rund um die Uhr geöffneten Kaffeebar in Houston, die

hervorragenden holländischen Apfelkuchen servierte. Angeblich sollen (einer kürzlichen Fernsehsendung über die Geschichte des PC zufolge) die Gründer von COMPAQ ihre Firma im „House of Pies“ ausgebrütet haben.

Die Experimente begannen am 1. September, und die gute Nachricht war, daß sie erfolgreich waren: Beinahe sofort detektierten wir die linearen Moleküle mit fünf bis neun Kohlenstoffatomen, die wir im Weltall beobachtet hatten.^[72] Damit erhielten wir den notwendigen Beweis für die Idee, daß die Ketten ihren Ursprung leicht in roten Riesensternen gehabt haben könnten. Die schlechte Nachricht war, daß ein „Eindringling“ zugegen war. Als die Ergebnisse zum Vorschein kamen, zogen die frühreifen Possen dieses ungebetenen Gastes schnell unsere Aufmerksamkeit auf sich. Er bestand aus 60 Kohlenstoffatomen und wurde von einem in kleinerer Menge auftretenden, aber noch immer ziemlich auffälligen Partner aus 70 Kohlenstoffatomen begleitet. Diese Teilchen waren bereits etwa zwölf Monate früher in einer Veröffentlichung von Rohlfsing, Cox und Kaldor erschienen,^[73] und eine andere Gruppe, Bloomfield et al., hatte ihre Eigenschaften ebenfalls untersucht.^[74] Die Exxon-Veröffentlichung hatte ich, als sie erschien, einigermaßen ausführlich gelesen, da sie fast genau die Experimente beschrieb, die ich der Rice-Gruppe einige Monate zuvor vorgeschlagen hatte. Ich hatte mich jedoch nicht dazu bewegen lassen, 60 Gehirnzellen zusammenzunehmen, um herauszufinden, was da geschehen sein könnte, und anscheinend hatte dies auch niemand anderes getan. Die Exxon-Gruppe hatte herausgefunden, daß eine neue Familie von Kohlenstoffclustern mit mehr als 30 Atomen, darunter nur solche mit gerader Atomzahl, existierte. Obwohl C₆₀ eindeutig häufiger als seine Nachbarn war, trat es nicht stark genug hervor, um irgendeine besondere Aufmerksamkeit auf sich zu ziehen, und war sicherlich nicht so dominant wie zu dem Zeitpunkt, als Jim und Sean mit ihm fertig waren.

Der intensivste Peak im Massenspektrum im Bereich von 30 bis 100 Kohlenstoffatomen war gewöhnlich der C₆₀-Peak, und er wurde verwendet, um die experimentellen Parameter so einzustellen, daß in erster Linie diese größeren Spezies detektiert wurden. Während dieser Arbeiten wurden Bedingungen entdeckt, die zu einer Verteilung führten, in der der C₆₀-Anteil weit außerhalb des Meßbereichs lag (Abb. 7). Unsere Reaktionen

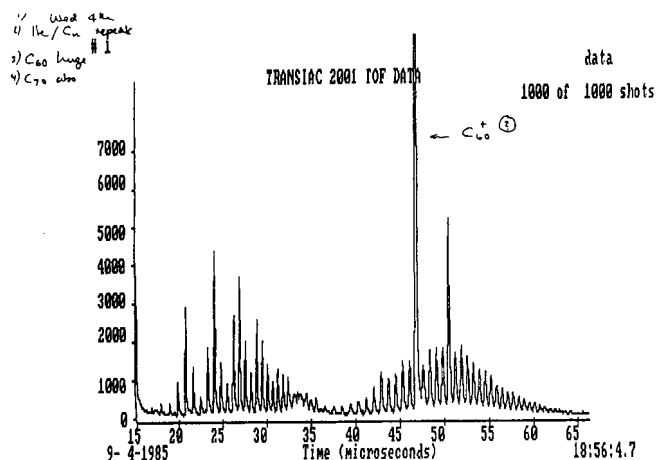


Abb. 7. Mit Kommentaren versehenes Flugzeit-Massenspektrum von Kohlenstoffclustern. Das Spektrum wurde am Mittwoch, den 4. September 1985 aufgenommen, dem Tag, an dem die Dominanz des C₆₀-Signal erstmals registriert wurde (siehe Abb. 8a).

darauf wurden von den Doktoranden im Laborjournal notiert (Abb. 8). Zwei Tage später, ein Freitag, fand eine Gruppensitzung statt, bei der Jim und Sean anboten, über das Wochenende

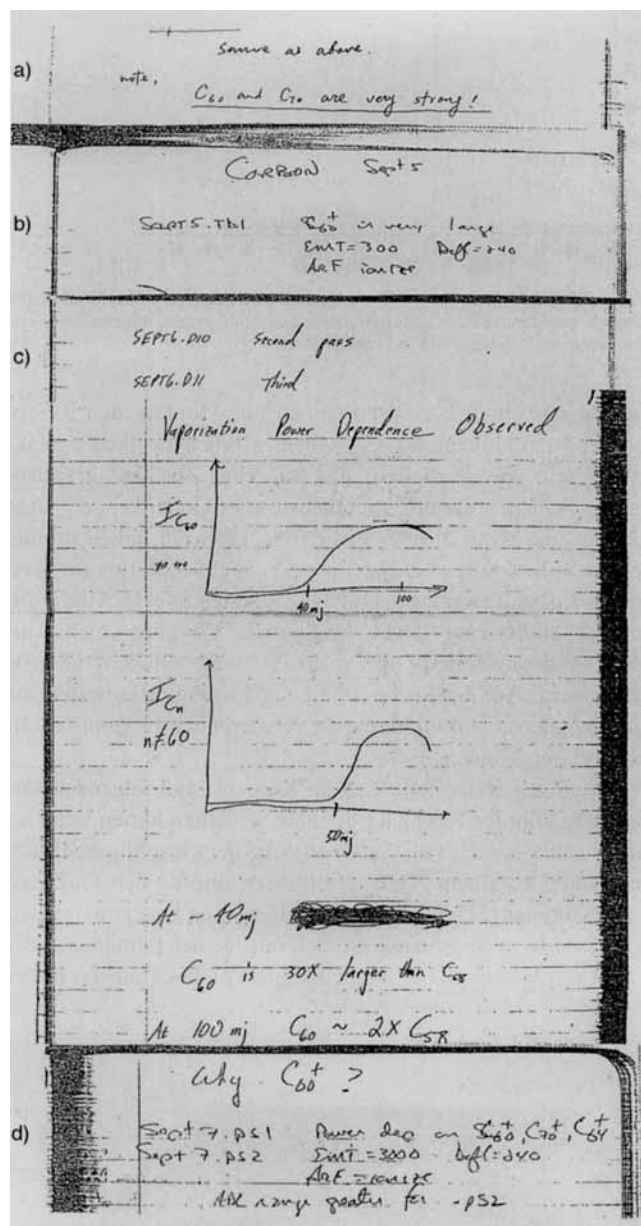


Abb. 8. Eintragungen von Heath, Liu und O'Brien in das Rice-Clusterlaborjournal aus dem Zeitraum zwischen dem 4. und dem 7. September 1985, in dem an der Rice University entscheidende Experimente durchgeführt wurden. a) 4., b) 5., c) 6., d) 7. September.

zu arbeiten, um die Bedingungen zu optimieren. Sean arbeitete an diesem Abend, und Jim übernahm den nächsten Tag. Das Ergebnis am Sonntagabend (8. September) war das in Abbildung 9 dargestellte Spektrum, das fast nur den C₆₀-Peak enthielt; nur C₇₀ trat daneben in deutlich geringerer Menge, aber doch als auffälliger Begleiter auf.

Als C₆₀ und sein Kumpan in das Zentrum unserer Aufmerksamkeit rückten, fing ich an, diese seltsamen Kohlenstoff-Haufen (wadges) The Lone Rancher und Tonto oder manchmal auch Don Quichotte und Sancho Pansa zu nennen. Unsere Überle-

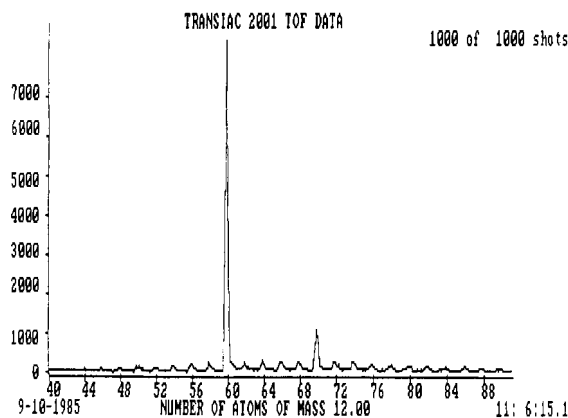


Abb. 9. Flugzeit-Massenspektrum von Kohlenstoffclustern unter den für die Beobachtung eines dominanten C_{60} -Signals optimalen Bedingungen, aufgenommen von Jim Heath am Montag, den 9. September 1985.

gungen erreichten bei Diskussionen am Montag, den 9. September ihren Höhepunkt. C_{60} schien wirklich ziemlich unreaktiv zu sein, ein Verhalten, das mit einer flachen, graphenartigen Schicht – der offensichtlichste erste Gedanke, der jedem käme –, die etwa 20 oder mehr freie Valenzen haben müßte, schwer in Einklang zu bringen war. Schließlich hatten die Ketten Enden, und zwar zwei, und diese lagerten zwei H-Atome an; folglich sollte eine flache hexagonale Graphenschicht aus 60 Atomen ungefähr 20 oder mehr H-Atome anlagern, aber sie tat es nicht. Auf der Suche nach einer Lösung diskutierten wir viele mögliche Strukturen, die die verwirrenden Ergebnisse hätten erklären können.

Allmählich entwickelte sich ein Konsens, daß folgendes passiert sein könnte: Flache hexagonale Schichten hatten sich entweder gebildet oder von der Oberfläche der Graphitscheibe abgelöst und zu einem Käfig geschlossen und so den reaktiven Rand eliminiert. Die Idee vom geschlossenen hexagonalen Käfig erinnerte mich an einen Besuch mit meiner Familie auf der Expo67 in Montreal, bei der die Kuppel von Buckminster Fuller

weithin sichtbar gewesen war. Sie rief mir insbesondere ein Bild der Kuppel in einer der Ausstellung gewidmeten Ausgabe des Magazins *Graphis*^[75] ins Gedächtnis (Abb. 10). Rick ging in die Rice-Bibliothek und entlieh ein Buch über Buckminster Fuller und seine Erfindungen.^[35] Ich erinnerte mich auch wieder an



Abb. 10. Photographie der geodätischen Kuppel, die von Buckminster Fuller für die US-Ausstellungsbeiträge in Montreal zur EXPO67 entworfen wurde^[75], aufgenommen von Michel Proulx. In der Aufnahme ist eines der zum Schließen erforderlichen Fünfecke zu sehen. Die Anpassung der Strebenlänge der dem Fünfeck benachbarten Sechsecke, die notwendig ist, um eine relativ glatte runde Form zu erhalten, läßt sich ebenfalls erkennen.

eine Sternenkarte (Abb. 11 a), die ich einige Jahre zuvor für meine Kinder gebastelt hatte. Ich entsann mich, daß diese nicht nur Sechsecke, sondern auch Fünfecke hatte, und als Bob und ich zum Mittagessen nach Hause gingen, überlegte ich mir, meine Frau in England anzurufen, damit sie überprüfte, ob das Modell 60 Ecken hatte oder nicht. Da meine Heimreise für den nächsten Tag geplant war, lud ich das Team zum Abendessen in ein mexikanisches Restaurant ein, um die aufregende Entdek-

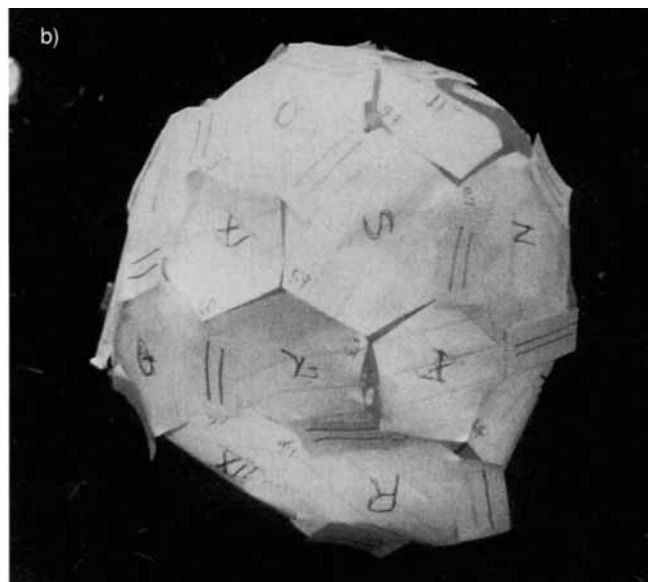
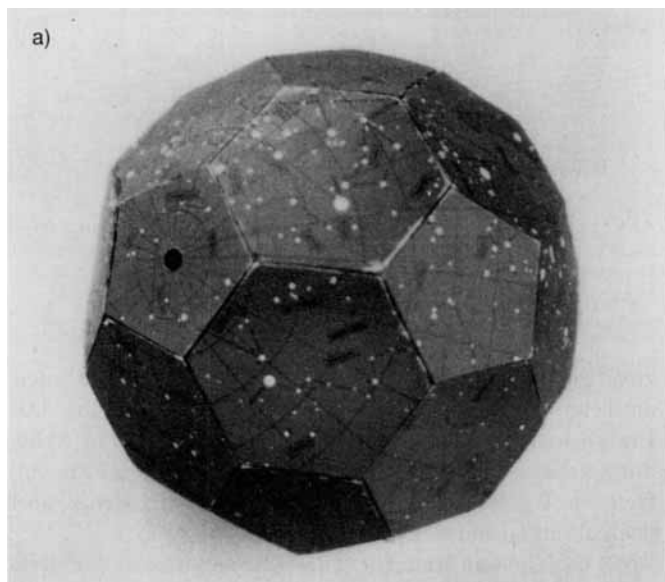


Abb. 11. Die beiden Papiermodelle, die bei der Postulierung der Struktur von C_{60} als abgestumpftes Ikosaeder entscheidende Rollen spielten: a) Sternenkuppel-Karte (Buckminster Fuller ließ t-ikosaedrische und andere polyedrische Weltkarten-Projektionen patentieren); b) Smalleys C_{60} -Prototyp. Beide Modelle sind abgestumpfte Ikosaeder mit 60 Ecken, 12 Fünf- und 20 Sechseckflächen.

kung zu feiern. Es ist wohl klar, daß wir die ganze Zeit im Restaurant versuchten, das Rätsel zu lösen.

An diesem Abend experimentierte Rick mit sechseckigen Zeteln, Jim und Carmen bastelten gemeinsam mit Zahnstochern und Geleebonbons, und Bob und ich diskutierten erneut die Sternenkuppel-Lösung. Rick gelangen keinerlei Fortschritte, bis er sich an unsere Diskussion über die Fünfecke in der Sternenkuppel erinnerte.^[19] Er entdeckte, daß die Struktur anfangs, sich zur Form einer Untertasse zu krümmen, sobald zwischen den Sechsecken Fünfecke eingebaut wurden, und sich schließlich schloß, als er ein zwölftes Fünfeck hinzufügte. Ich erinnere mich, daß ich am nächsten Morgen, als er sein Papiermodell (Abb. 11 b) zeigte, völlig aus dem Häuschen war. Es war schön, und es glich genau der Sternenkuppel, wie ich sie in Erinnerung hatte (Abb. 11 a). Es ist natürlich ein abgestumpftes Ikosaeder, und die Tatsache, daß es sich auch als Fußball herausstellte, war höchst passend. Insgesamt ist die ganze Geschichte der Entdeckung ein archetypisches Beispiel für Teamarbeit. Ich erinnere mich an meinen Gedanken, daß die Struktur so schön war, daß sie einfach richtig sein mußte – und selbst wenn sie das nicht wäre, würden sie sicherlich alle lieben, was sie auch taten – letztendlich! Mein Vorschlag, das Molekül Buckminsterfulleren (die Endung *-en* paßte vorzüglich) zu nennen, wurde nach einiger Diskussion angenommen, und wir schickten die Arbeit an *Nature* – Eingangsdatum war der 13. September (zur Erinnerung: begonnen hatten die Experimente am 1. September).

Phase IV: kleine Fullerene, Riesenfullerene, rote Lösungen und Ein-Signal-Lösungen, oder wie man Fußball spielt, ohne die Regeln zu kennen

Wir beschlossen, die Folgen der C₆₀-Entdeckung gründlich zu erforschen, und an der Rice University wurde mit Experimenten begonnen.^[76] Zu den am stärksten beteiligten Studenten gehörten Jim Heath, Sean O'Brien, Yuang Liu und Qing-Ling Zhang. Auch in Sussex wurden Experimente gestartet: Zusammen mit Tony Stace baute eine sehr engagierte Gruppe von Studenten (Simon Balm, Richard Hallett und Wahab Allaf) eine Clusterstrahl-Apparatur, und so fingen wir an, das generelle Verhalten der Cluster zu untersuchen. Mit Unterstützung durch British Gas (über Steve Wood) begannen wir auch, die Bedeutung unserer Entdeckung für Verbrennungsprozesse zu erforschen.

Eines der charismatischsten Dinge an C₆₀, und etwas, das fortwährend in meinem Hinterkopf vor sich hin gärte, war die Tatsache, daß alle Kohlenstoffatome eines solchen C₆₀ äquivalent sind und das ¹³C-NMR-Spektrum somit nur aus einem einzigen Signal bestehen sollte. Wie aber könnte man genug C₆₀ herstellen, um dieses Signal zu messen? Dies war eine entmutigende Aufgabe, und ich muß zugeben, daß, wann immer meine Gedanken auf dieses Thema schwenkten, sie stets mit der Schlußfolgerung endeten, daß eines Tages ein junger, unbefangener, aufstrebender und präparativ arbeitender Organiker sicherlich als erster dieses NMR-Signal beobachten würde. Ich hegte gewiß niemals viel Hoffnung, das Signal in Sussex zu beobachten, und folglich war es nicht wirklich ein Arbeitsziel. Es ist wichtig zu verstehen, wie unmöglich eine solche Aufgabe zu der damaligen Zeit schien. Ich wollte vorrangig die Aspekte

der C₆₀-Entdeckung untersuchen, die mir besondere Rätsel aufgaben, und der Forschung ansonsten ihren Lauf lassen.

Einige Tage nach der Entdeckung kam ich nach Europa zurück und gab sie und die von uns vermutete Struktur auf einer Konferenz in Riccione bekannt. Julie August, eine ehemalige Studentin, die mittlerweile in Nottingham arbeitete, erzählte Martyn Poliakoff von der Entdeckung, und er schickte mir eine Photokopie von der Idee, die David Jones 1966 gehabt hatte.^[16, 71] Unter dem Pseudonym „Daedalus“ hatte er in der Ariadne-Spalte des *New Scientist* die erstaunlich phantasievolle Idee vorgestellt, daß große Kohlenstoff-Hohlkugeln machbar sein könnten. Wir stellten auch fest, daß C₆₀ selbst von Osawa bereits 15 Jahre vorher in einem japanischen Artikel^[2] und in einem gemeinsamen Buch mit Yoshida^[3] vorgeschlagen worden war. Nicht nur das, Bochvar und Gal'pern hatten sogar eine Hückel-Rechnung durchgeführt und das MO-Schema veröffentlicht.^[4, 5] Wir entdeckten auch, daß Orville Chapman an der UCLA (University of California at Los Angeles) ein Programm mit dem Ziel, das Molekül zu synthetisieren, ins Leben gerufen hatte (persönliche Mitteilung). Rückblickend ist es ziemlich verwunderlich, daß dieses charismatische Molekül die Aufmerksamkeit der Chemiker-Gemeinde nicht schon früher auf sich gezogen hatte. Jones machte mich in seinen Artikeln^[6, 7] mit D'arcy Thompsons Buch *On Growth and Form*^[77] bekannt und legte dar, daß sich eine Schicht aus Sechsecken nach dem Gesetz von Euler nicht zu einem dreidimensionalen Körper schließen kann. Wenn man jedoch in eine Schicht beliebiger Größe aus Sechsecken zwölf Fünfecke einführt, so wird sie sich schließen. Beinahe jeder (der ein wenig von Organischer Chemie versteht!) weiß, daß ungesättigte Moleküle mit benachbarten Fünfringen äußerst instabil sind. Deshalb war aufgrund des Artikels von Jones sofort klar, daß, da 5×12 gleich 60 ist, C₆₀ der kleinste Käfig sein mußte, der sich ohne aneinanderstoßende Fünfecke bilden konnte. Das Geheimnis der C₆₀-Stabilität war also bewundernswert einfach. Es lag in der Vereinbarkeit der beiden Forderungen: Eulers Zwölf-Fünfecke-Schließprinzip und die chemische Stabilität, die durch isolierte Fünfringe zustandekommt. Ich betrachte diese zwei Punkte als das „2+2“ der Fulleren-Stabilität. Schmalz, Seitz, Klein und Hite stellten diese Prinzipien mit Hilfe der Graphentheorie auf eine feste theoretische Grundlage.^[78] Der C₇₀-Peak war, wie bereits erwähnt, im Massenspektrum ebenfalls auffällig. Rick fand eine elegante und plausible Struktur, bei der zwei C₃₀-Halbkugeln durch einen Ring aus zehn zusätzlichen C-Atomen getrennt sind. Sie wurde für dieses Molekül in der Veröffentlichung vorgeschlagen, die zugleich eine Entdeckung von entscheidender Bedeutung beschreibt, die Jim Heath gemacht hatte, nämlich daß Atome (wie La) in den Käfig eingeschlossen werden können.^[79] Die Entdeckung, daß sich endohedrale Komplexe bilden konnten, und ihre Verfeinerungen waren vielleicht die empirische Beobachtung, die den Vorschlag einer Käfigstruktur am stärksten stützte, bevor C₇₀ 1990 isoliert wurde.

Während ich über diese beiden Stabilitätskriterien nachdachte, begann ich, mich nach der Identität des nächstgrößeren Käfigs nach C₆₀ zu fragen, der sich ohne aneinanderstoßende Fünfecke bilden konnte. Ich fing an, mit einem C₆₀-Modell herumzuspielen, indem ich Atome hinzufügte, und bevor ich weit gekommen war, kam es mir plötzlich in den Sinn, daß bis zu C₇₀ (Abb. 12) ein Schließen vielleicht nicht wieder stattfinden

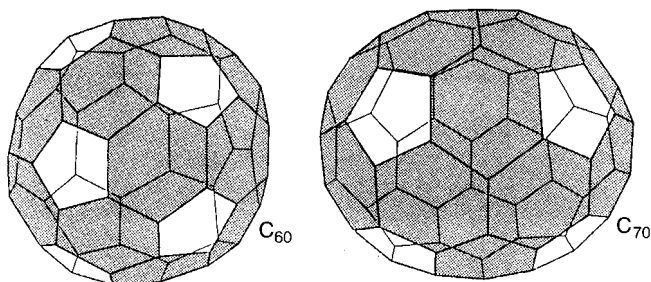


Abb. 12. Für Moleküle mit weniger als 72 Atomen sind diese beiden Strukturen die einzigen, die ohne benachbarte Fünfecke konstruiert werden können. Aufgrund des Gesetzes der isolierten Fünfecke [80, 81] und geodätischer Überlegungen kann man daher voraussagen, daß 60 die erste und 70 die zweite magische Fulleren-Zahl sein muß. Dies war der einfachste und überzeugendste Indizienbeweis für die Gültigkeit des Konzepts der geschlossenen Käfige vor deren Isolierung.

konnte – falls dies der Fall war, würde es mit einem Schlag das gehäufte Auftreten von C_{70} erklären. Dies schien mir ein höchst unerwartetes und sicherlich kein sehr offensichtliches Ergebnis zu sein. Außerdem trat ein subtiler Umkehrschluß zutage – wenn es richtig war, dann verlangte die Schließung, daß der C_{70} -Peak im Massenspektrum intensiv war, und dies wäre, für mich, die überzeugendste Bestätigung für den Fulleren-Vorschlag, und ich wußte, es gab nicht den Hauch einer Chance für eine andere Erklärung für beide magischen Zahlen – 60 und 70. Von dem Moment an war ich sicher, daß wir eines Tages bestätigt werden würden.

Nun war ein Anruf bei der Galveston-Gruppe an der Reihe, um zu sehen, ob sie die Vermutung bestätigen konnten. Zu meiner uneingeschränkten Freude erzählte mir Tom Schmalz, daß sie bereits gezeigt hätten, daß sich Käfige aus 62, 64 und 66 Atomen ohne aneinanderstoßende Fünfecke nicht bilden konnten und daß die Analyse der Käfige aus 68 Atomen im Gange war. So wurde die Regel der isolierten Fünfecke geboren, die die allgemeine Fulleren-Stabilität bestimmt.^[80, 81] Während ich mit Schmalz telefonierte, durchzuckte mich ein anderer Gedanke. Ich erinnerte mich, daß in einigen unserer Experimente C_{50} oft eine magische Zahl war, und machte den Vorschlag, zu überprüfen, ob der Käfig aus 50 Atomen der kleinste sein könnte, der sich ohne Fünfeck-Triplets bilden kann. Schmalz et al. zeigten,^[81] daß dies tatsächlich zutraf. Ich dachte über ein Ergebnis nach, das Sean erhalten hatte.^[82] Er hatte festgestellt, daß die Laserbestrahlung von C_{60} dieses zum Fragmentieren bringt, wobei die Clustergröße mehr oder weniger stufenweise um gerade Zahlen von 60 auf 58, 56 usw. ... bis hinunter zu 32 verringert wurde. Nach 32 ließ eine weitere Bestrahlung den Cluster in kleine Fragmente zerfallen. Ich versuchte, die Idee der isolierten Fünfeck-Multiplets auf Quartetts auszudehnen, in der Hoffnung, so das Ergebnis für C_{32} erklären zu können, aber zu meiner Überraschung und Freude formte sich in meinen Händen eine elegante C_{28} -Struktur^[80] (Abb. 13). Dies erinnerte mich an ein Ergebnis, das uns eine Zeit beschäftigt hatte – bei einigen unserer Versuche konkurrierte das Signal für 28 Kohlenstoffatome manchmal mit dem von C_{60} . Es fiel mir auch auf, daß diese Spezies eine Art Superatom-Analogon des Kohlenstoffatoms mit effektiver Vierbindigkeit sein sollte, was darauf hindeutete, daß ein tetraedrisches $C_{28}H_4$ (Abb. 13) tatsächlich ein stabiles Molekül sein könnte.^[80] In der Tat fand ich in einigen Exxon-Daten^[83] genau die Verteilung im Massenspektrum,

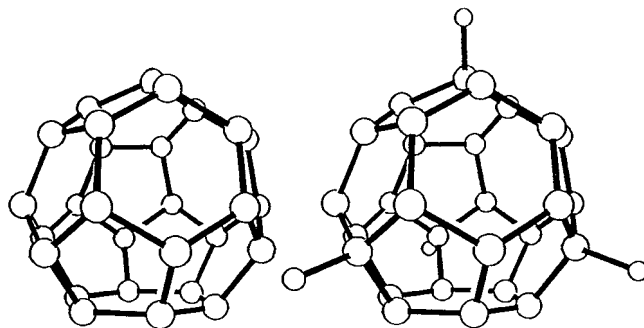


Abb. 13. Das tetraedrische kleine Fulleren C_{28} (links) und das tetrahydrierte Derivat $C_{28}H_4$ (rechts), von dem erwartet wird, daß es einigermaßen stabil ist [80].

die bestätigte, daß die Regel isolierter Fünfringe auf Fünfring-Multiplets unterschiedlicher Größe verallgemeinert und mit ihr die magischen Zahlen der kleineren Käfige bis hinunter zu C_{20} erklärt werden konnten.^[13, 80] Die verallgemeinerte Regel lieferte nicht nur die magischen Zahlen 60, 50 und 28, sondern sie brach auch bei 24 abrupt ab. Von Patrick Fowler hatte ich gelernt, daß mit 22 Atomen kein Käfig konstruiert werden konnte.^[84] Folglich schien es „semistabile“ Fullerene bis hinunter zu C_{20} (wenigstens in Molekularstrahlen) zu geben, die auf der Grundlage des Konzepts der geschlossenen Käfige vorhergesagbar waren (Abb. 14). Wieviele „Beweise“ konnte man noch für das ganze Fulleren-Konzept verlangen? Keine mehr.

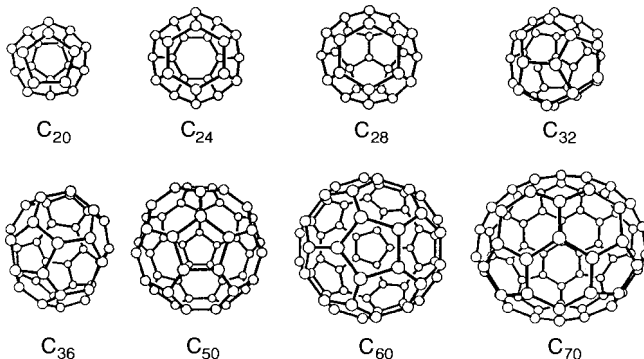


Abb. 14. Strukturen von Fullerenen zwischen C_{20} und C_{70} , von denen einige „magisch“ sind und andere als „semimagisch“ vorhergesagt werden [80, 81].

Dann beschloß ich eines Tages, daß wir unsere eigenen Buckminster-Fuller-Kuppeln, oder vielmehr Molekülmodelle der Riesenfullerene, bauen sollten^[85] und bestellte 10000 Molekülmodell-Kohlenstoffatome und -Bindungen. Ausgerüstet mit Goldbergs Veröffentlichung^[86] und Coxeters Buch^[87] begann Ken McKay, C_{240} (Abb. 15a), C_{540} und später C_{960} und C_{1500} mit Ikosaedersymmetrie zu bauen. Als Ken mit dem Modell von C_{540} hereinkam, fand ich es wunderschön, aber ich konnte seine Form nicht ganz verstehen – das Modell war nicht rund wie Buckminster Fullers Kuppel in Montreal, sondern wies deutliche Ikosaederzüge auf (Abb. 15b).^[90] Tatsächlich wies Kens Modell an den zwölf Fünfecken Spitzen auf, und aus einiger Entfernung hatte es eindeutig den Umriss eines Polygons. Dann erkannten wir, daß die Struktur einige sehr interessante Ergebnisse erklärte, die Sumio Iijima 1980 erhalten hatte.^[89] Mit Transmissions-Elektronenmikroskopie hatte er Kohlenstoffteil-

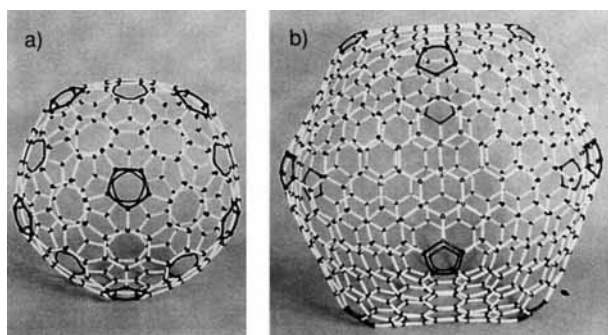


Abb. 15. Molekülmodell-Aufnahmen der Riesenfullerene C₂₄₀ (links) und C₅₄₀ (rechts). Es stellte sich heraus, daß die Modelle eher die Form eines Ikosaeders als die perfekte Kugelgestalt der geodätischen Kuppeln aufweisen. Jede dieser Strukturen kann als ein ursprünglich flaches hexagonales Netzwerk aufgefaßt werden, das sich durch zwölf fünfeckige Disklinationen/Abweichungen, die die Ausbuchtungen verursachen, zu einer geschlossenen Mono-Oberfläche (mit Ikosaedersymmetrie) gefaltet hat. Diese Strukturen gaben die ersten Hinweise auf eine Facettenbildung bei geschlossenen Kohlenstoffkäfigen wie Riesenfullerenen und Nanoröhren.

chen beobachtet, die konzentrischen Zwiebelschalen glichen. Oberflächlich betrachtet schienen viele von Iijimas Teilchen rund zu sein, wie man es annehmen würde, wenn sie geodätische Kuppeln im Nanomaßstab waren. Wegen dieser Annahme hatte ich jedoch über einige entscheidende subtile Merkmale in den Mikroaufnahmen hinweggesehen – die Umrisse waren bei weitem nicht so rund, wie sie oberflächlich schienen, sie waren eigentlich polygonal.^[13, 88] Als wir die innere Struktur von Buckminster Fullers Kuppeln genauer anschauten, erkannten wir, daß man, um ihnen eine glatte Kugelgestalt zu verleihen, die Länge der Verstreungen in der Nachbarschaft der Fünfecke angepaßt hatte (siehe Abb. 10). Die Entdeckung von C₆₀ hatte somit zur eleganten Erklärung eines vorher nicht verstandenen Resultats geführt. Sie zeigte, daß ein Käfig mit Ikosaederform *vollständig* aus sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebaut werden konnte: Zwölf fünfeckige Disklinationen – verglichen mit der in beliebigen normalen Kristallen auftretenden Zahl an Fehlern eine sehr kleine Zahl – wandeln eine vollständig flache Graphenschicht beliebiger Größe in einen geschlossenen Käfig um.

Aus dieser Geschichte läßt sich eine nette Lehre ziehen: Es hatte kein vorausgeplantes Forschungsziel gegeben; der ursprüngliche Grund für das Basteln des Riesenfulleren-Modells war einzig das Interesse an sich an einer eleganten Struktur und das Vergnügen, eine solche Struktur zusammenzubauen – und doch offenbarte sich ein unerwartetes Ergebnis, das sich zudem als sehr folgenreich erweisen sollte. Beispielsweise war es die erste Untersuchung darüber, in welcher Weise der Einbau von Fünfecken die Krümmung einer Graphenschicht beeinflusst, ein Ergebnis, das später, als längliche Riesenfullerene (Nanoröhren) entdeckt wurden, von besonderem Nutzen war. Immer mal wieder dachte ich über unseren Käfig-Vorschlag nach, beurteilte jegliche Beobachtung erneut: 60 und 70 sollten magische Zahlen sein; 50 und 28 waren ebenfalls erklärare magische Zahlen; für C₂₂ gab es keinen klaren Beweis; die Ikosaedergestalt der Riesenfullerene konnte erklärt werden; Jim hatte Metallkomplexe beobachtet, die sich so verhielten, als ob sie endohedral wären;^[179] Sean hatte herausgefunden, daß C₂-Einheiten abgestoßen wurden;^[82] und es gab noch weitere stützende experi-

mentelle Ergebnisse.^[112, 19] Es paßte alles perfekt – wir mußten recht haben.

Ich dachte, wir sollten das Ergebnis von Iijima überprüfen und sehen, ob C₆₀ einige Hinweise auf die Natur der runden Teilchen geben könnte. Dies beruhte auf unserem Vorschlag,^[90] der Mechanismus der C₆₀-Bildung könnte mit der Rußbildung in Zusammenhang stehen. Wir konnten eine alte Kohlelichtbogenverdampfungsapparatur bekommen und für die Heliumzufuhr ein Loch in die Grundplatte bohren. Ken McKay verfolgte die Struktur des Kohlenstoffniederschlags in Abhängigkeit vom Heliumdruck mittels Rasterelektronenmikroskopie. Die Idee war, daß mit zunehmendem He-Druck die Bildung von C₆₀ einsetzen würde und dies von der Erzeugung runder Kohlenstoffteilchen begleitet wäre. Eine Änderung im Niederschlag trat auf, als der Druck über 5×10^{-2} Torr anstieg.^[120] Der nächste Schritt *schien* klar – die mögliche Bildung von C₆₀ nachzuweisen. Jedoch machte ich einen fatalen Fehler. Ich nahm an, daß C₆₀, wenn es im Lichtbogen entstünde, dies nur in winzigen Mengen täte und daß nur das empfindlichste der zur Verfügung stehenden Detektionsverfahren (die Massenspektrometrie) für den Nachweis geeignet wäre. In den nächsten beiden Jahren versuchte ich (erfolglos), die Mittel für ein Quadrupol-Massenspektrometer zusammenzubekommen.

Zusammen mit Geoff Cloke bemühte ich mich immer noch, ein Massenspektrometer zu bekommen, als wir von einer Arbeit von Krättschmer, Fostiropoulos und Huffman erfuhren, die in einem Kohlenstoffniederschlag, der auf genau dieselbe Weise wie unserer hergestellt worden war,^[16] vier IR-Banden (Abb. 16) nachgewiesen hatten (genau wie theoretisch vorausgesagt^[91–93]). Wenn dies richtig war, dann mußte ihr Niederschlag mindestens 1% C₆₀ enthalten (und unserer auch!!!). Ich konnte es nicht glauben – und doch lieferte der reine Kohlenstoffniederschlag vier scharfe Absorptionssignale – was in aller Welt konnten sie bedeuten? Ich beschloß, dieses (im wahrsten Sinne des Wortes) unglaubliche Ergebnis zu überprüfen, und schlug Amit Sarkar als Projekt für das dritte Studienjahr vor, mit Jonathan Hare (einem Doktoranden) zusammenzuarbeiten

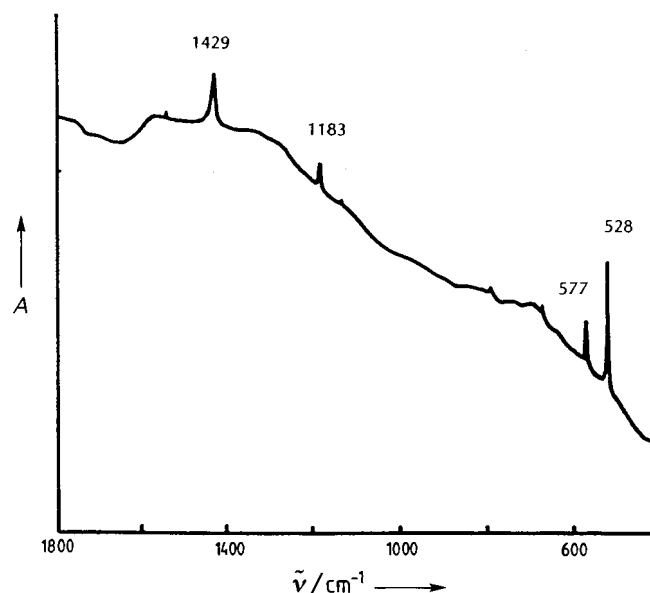


Abb. 16. Die von Krättschmer, Lamb, Fostiropoulos und Huffman beobachteten vier historischen IR-Banden, entnommen Lit. [16].

und herauszufinden, ob sie die Befunde reproduzieren könnten – und sie konnten es!!!^[20] Es ist heute nicht einfach zu erklären, wie ungeheuer schwierig es war, die Beobachtungen von Krätschmer et al. zu akzeptieren, aber um zu verstehen, wie die Wissenschaft vorankommt, wäre es wichtig, es zu versuchen. Wie konnte C_{60} bis zum Ende des 20. Jahrhunderts unentdeckt bleiben, wenn es auf diese anscheinend einfache Weise in einer solchen Ausbeute hergestellt werden konnte?

Anschließend versuchten wir herauszufinden, ob der Niederschlag ein Massenspektrum ergab, und Ala'a Abdul-Sada erhielt tatsächlich ein Signal bei m/z 720 (Abb. 17 und 18a) – es war immer noch unglaublich. Ich war weiterhin sehr mißtrauisch, insbesondere da ich wußte, daß C_{60} leicht im Massenspek-

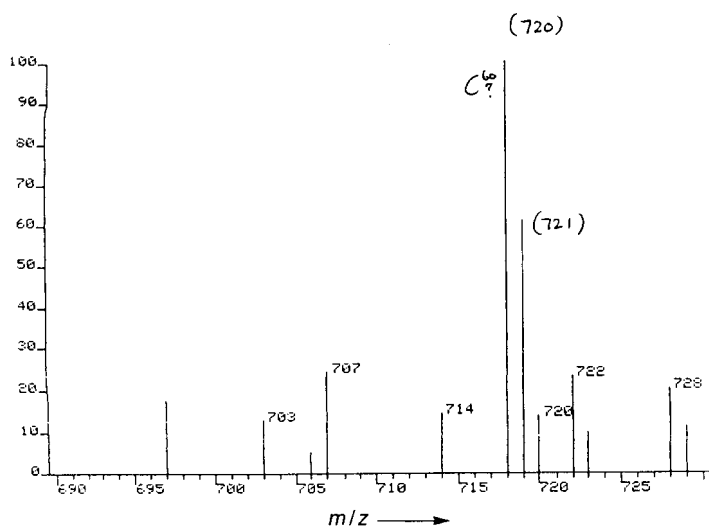


Abb. 17. FAB-Massenspektrum eines mit einem Kohlelichtbogen erzeugten Rußniederschlags, aufgenommen von Ala'a Abdul-Sada am 23. Juli 1990 in Sussex. Die Apparatur war um zwei m/z -Einheiten falsch kalibriert, das Isotopenmuster ist jedoch überzeugend, da die Peaks ziemlich genau das für $^{12}C_{60}$: $^{12}C_{59}^{13}C$: $^{12}C_{58}^{13}C_2$ erwartete Intensitätsverhältnis von 1.0:0.66:0.22 aufweisen.

trometer gebildet werden kann. Dann fiel das Massenspektrometer aus (Abb. 18a)! All die Jahre hatten wir oft über die voraussichtlichen physikalischen Eigenschaften von C_{60} diskutiert – einige dachten, es wäre ein hochschmelzender Feststoff, andere nahmen eine Flüssigkeit oder sogar ein Gas an. An einem Freitagabend, es war der 3. August, beschloß Jonathan mit dem ungebrochenen Optimismus, der der Jugend vorbehalten ist, zu prüfen, ob sich die Spezies in Benzol löste (Abb. 18b), und erhielt überraschenderweise eine rote Lösung, die er mir am Montagmorgen (6. August) auf meinen Schreibtisch stellte (Abb. 18c und 19). Jonathan schien keine Schwierigkeiten damit zu haben, die gelöste Substanz als C_{60} zu akzeptieren, was der Tatsache zu entnehmen ist, daß er sie mit C_{60}^B bezeichnete (siehe Abb. 18b), unserem Kürzel für Buckminsterfulleren. Am Donnerstag wurde etwas von der Lösung aufkonzentriert, um zu prüfen, ob sich ein Niederschlag bilden würde, der ein intensiveres $m/z = 720$ -Signal lieferte – aber es ging nicht (Abb. 18d). Es war genau das richtige Experiment und aus technischen Gründen tatsächlich ein ziemlich schwieriges, und das nächste Mal hätte es wohl funktioniert – wenn es ein nächstes Mal gegeben hätte(!).

a) possible use of FAB Mass Spec. 26/7/90.
Came back from Scotland with 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 @ $(12 \times 60) = 720 amu$!
also ^{13}C is ~1% of natural carbon so calculations show that for C_{60} we 60% should have one

b) 3/8/90
1) Made approx 1/2 a (30ml) tube of $C_{60} + Carbon$ powder, Actual volume would be much smaller than this b/c powder is so uncompact.
2) added about 25ml of Benzene and shook mixture
3) allowed to stand for weekend.

c) 6/8/90
Solution looks slightly redish, tried to pipet liquid at from top but mixed up.

d) 9/8/90
Vacume lined sample to about 5th of volume could go lower (ie more concentrated) but we need about this volume if we want to use IR lipid cell, so will keep to this.
Continued evaporation down to about 4-5 drops (incl. ?). FAB showed No C_{60} (720).

Abb. 18. Eintragungen von Jonathan Hare in sein Laborjournal (1990): a) 26. Juli, b) 3., c) 6., d) 9. August.

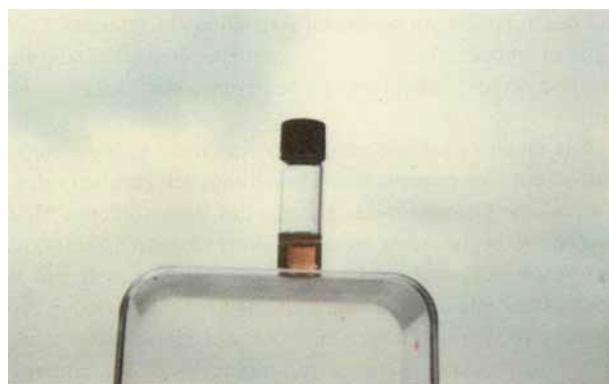


Abb. 19. Der von Jonathan Hare am Montag, den 6. September 1990 erhaltene „rötliche“ Extrakt.

Am nächsten Tag brach die Katastrophe über uns herein – ich erhielt einen Anruf von Nature; Philip Ball bat mich, einen neuen Artikel von Krätschmer et al. zu begutachten. Als das Manuskript etwa um 12 Uhr mittags per Fax ankam, schlug es wie eine Bombe ein. Krätschmer et al. hatten ebenfalls eine rote (!!!) Lösung erhalten, und darüber hinaus hatte ihre Lösung Kristalle ergeben (Abb. 20), die, wie die Röntgenbeugungsana-

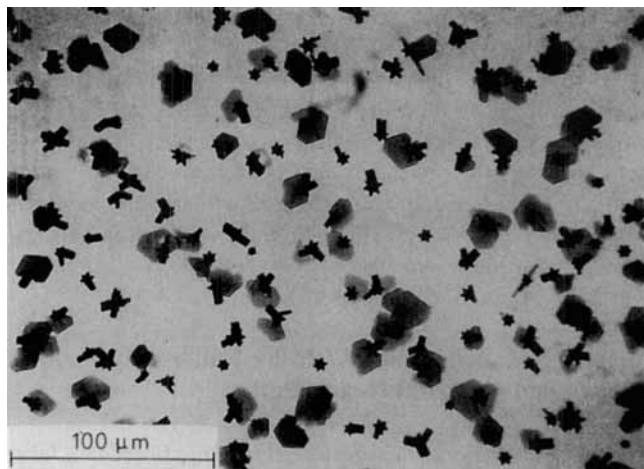


Abb. 20. Die verblüffende Photographie von Kristallen aus reinem Kohlenstoff, die Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos und Huffman bei ihrem Extraktionsdurchbruch isolierten^[15]. Die Aufnahme wurde von Wolfgang Krätschmer zur Verfügung gestellt.

lyse überzeugend zeigte, aus kugelförmigen Molekülen von genau der richtigen, C₆₀ entsprechenden Größe bestanden. Es gab überhaupt keinen Zweifel – Wolfgang Krätschmer, Lowell Lamb, Kostas Fostiropoulos und Don Huffman hatten es geschafft.^[15] Erst in diesem Moment wurde mir klar, daß wir an einem Rennen teilgenommen hatten und daß wir direkt vor dem Ziel überholt worden waren. Ich überlegte mir, Selbstmord zu begehen –, entschied mich dann aber doch fürs Mittagessen. Während des Essens las ich dieses phantastische Manuskript wieder und wieder, und ich bezweifle, daß ich jemals wieder eine Erfahrung wie diese machen werde. Es war eine sehr seltsame Mischung wechselnder Gefühle: zuerst Freude darüber, recht gehabt zu haben, und dann Enttäuschung darüber, so kurz davor gewesen zu sein, es selbst zu beweisen. Nach dem Mittagessen rief ich sofort Philip Ball an und sagte ihm, er solle die Arbeit umgehend annehmen.

Aber was nun? Es war schwierig, überhaupt nachzudenken, geschweige denn, irgendwelche vernünftigen Entscheidungen zu treffen. Im Laufe des Nachmittags jedoch kam mir langsam zu Bewußtsein, daß zwar *beinahe*, aber doch nicht ganz alles verloren war. Krätschmer et al. hatten ihr Material röntgenkristallographisch und nicht NMR-spektroskopisch analysiert. Das hieß, daß das vielbegehrte einzelne NMR-Signal noch immer auf seine Entdeckung wartete. Somit erkannte ich, daß uns nur ein einziger Brosame Trost blieb, der aber ein schmackhaftes Häppchen sein sollte, und wir sollten wirklich in der Lage sein, ihn zu finden. (Die Lage des NMR-Signals sollte auch etwas darüber aussagen, wie aromatisch das Molekül ist oder nicht ist. Selbstverständlich ist die Bedeutung der Aromatizität für eine Verbindung, an der keine Substitution möglich ist, fraglich!) Immerhin hatte Jonathan die wertvolle rote Lösung am Montag erhalten, vier Tage vor dem Eingang des Manuskripts über die Isolierung, und wir hatten das bestätigende Massenspektrum mit m/z 720. Also hatten wir bereits Material in Händen, und wir waren außer Krätschmer und seinen Kollegen die einzigen, die das hatten. Außerdem war es eine ungeheure intellektuelle Genugtuung für uns, die rote Lösung vor Ankunft der Arbeit von Krätschmer und seinen Kollegen erhalten zu haben. Ich

nehme an, daß dies für einen Wissenschaftler genug sein sollte – aber natürlich ist es das niemals.

1982 hatten Krätschmer und Huffman, als sie den von einem Kohlelichtbogen als Laborsimulation des interstellaren Staubs erzeugten Kohlenstoffstaub untersuchten, rätselhafte UV-Absorptionsbanden beobachtet. Nach der Veröffentlichung unserer Entdeckung und theoretischen Voraussagen über das UV-Spektrum, wie denjenigen von Rosen und Mitarbeitern^[94, 95] und anderen,^[9, 10] vermuteten sie, daß die Banden C₆₀ zuschreiben sein könnten. Anschließend machten sie sich daran, ihre Idee nachzuprüfen, indem sie die vier verräterischen IR-Banden suchten, die das Molekül der Theorie zufolge aufweisen sollte^[91–93]. Nachdem sie sie gefunden hatten (siehe Abb. 16), stellten sie C₆₀ aus reinem ¹³C-Kohlenstoff her und zeigten, daß die Isotopenverschiebungen vollkommen mit ihrer Vermutung in Einklang waren.^[17] Danach isolierten sie Kristalle (Abb. 20) und bewiesen ihre Vermutung endgültig. Ich betrachte ihre Vermutung, daß sie 1982 C₆₀ hergestellt hatten, zusammen mit der Entscheidung, dies durch IR-Analyse des Niederschlags zu überprüfen, als eine der weitsichtigsten Episoden der Wissenschaft, auf die ich je gestoßen bin, und im Laufe der Zeit habe ich sie immer mehr zu schätzen gelernt. Die Rolle, die spektroskopische Methoden hier spielten – sowohl bei der ursprünglichen UV-Beobachtung als auch beim entscheidenden verräterischen IR-Bandenmuster –, ist ein archetypisches Beispiel dafür, wie Spektroskopie zur Lösung bedeutender Probleme, in diesem Fall auch eines historisch bedeutenden, eingesetzt werden kann. Meines Erachtens gibt es keine erstaunlichere Entdeckung als die, daß es eine Form reinen Kohlenstoffs gibt, die *löslich* ist, und das Bild der Kohlenstoffkristalle von Krätschmer et al. (Abb. 20) muß als eines der großartigsten Bilder der Chemie des 20. Jahrhunderts angesehen werden.

Während der Teepause an diesem Nachmittag zeigte ich das Manuskript meinen Kollegen. Roger Taylor bot uns seine Hilfe dabei an, die Ein-Signal-Lösung zu erhalten, und versuchte sofort, möglichst viel Material von Jonathan zu bekommen, der von der kleinen Menge des kostbaren Materials, die er hatte, allerdings nur ungern etwas abgab. Roger machte dann eine entscheidende Entdeckung; er fand heraus, daß die rote Lösung chromatographisch in zwei Komponenten getrennt werden konnte, eine war rot, und die andere zeigte ein schönes zartes Fuchsinrot. (Chromatographische Verfahren wurden seitdem die anerkannte Methode zur Trennung aller Mitglieder der Fullerenfamilie.)

Würde die NMR-Analyse das einzelne Signal liefern? Tony Avent, der das NMR-Spektrometer bediente, erhielt von dem fuchsinroten Material ein Zwei(?)-Signal-Spektrum (Abb. 21). Das eine war ein prachtvolles starkes Signal, aber das stammte von Benzol – einer ziemlich genau bekannten Verbindung. Das zweite war ein kümmerlicher kleiner Zacken in der Basislinie, aber Tony war der Meinung, er käme von C₆₀ – und er hatte recht. Für uns war es der schönste kleine Zacken, den man sich überhaupt vorstellen kann. Nach weiteren Verbesserungen wurde ein einzelnes starkes Signal beobachtet (Abb. 22a). Das Tüpfelchen auf dem i war das rote Material, das fünf NMR-Signale ergab – genau das, was man für C₇₀ erwartete^[96] (Abb. 22).

Kurz gesagt, Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos und Huffman hatten also C₆₀ tatsächlich isoliert, und wir in Sussex waren dicht dahinter zweite geworden. Doch immerhin hatte – unab-

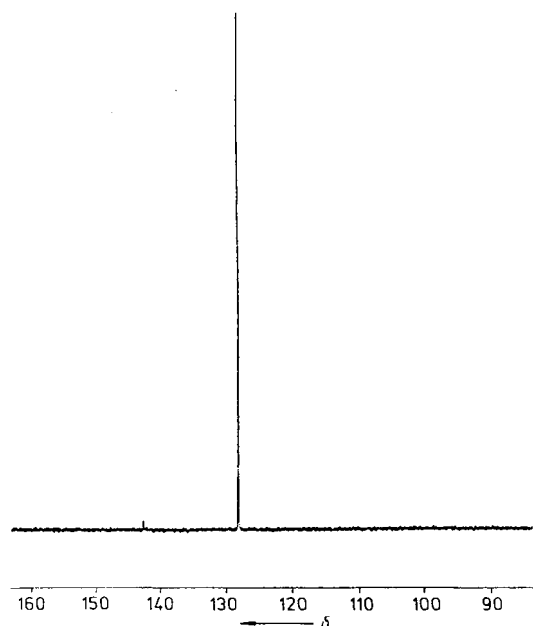


Abb. 21. Die erste NMR-Aufnahme (Spektrenbeschriftung: University of Sussex AMX-500 C60), bei der das C_{60} -Resonanzsignal ($\delta = 143$) (gerade so!) identifiziert wurde. Das intensive Signal bei $\delta = 128$ ist (ziemlich passend) das Resonanzsignal von Benzol.

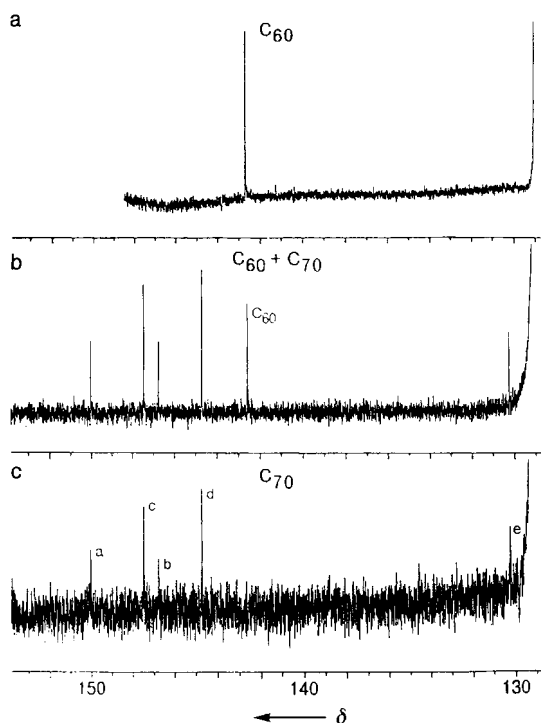


Abb. 22. ^{13}C -NMR-Spektren von chromatographisch gereinigten Proben des löslichen Materials, das in einem Kohlelichtbogen gebildet und anschließend extrahiert worden war. a) Spektrum von gereinigtem C_{60} (fuchsinrote Fraktion), b) Spektrum einer Mischung, c) Spektrum von gereinigtem C_{70} (rote Fraktion) mit den für ein eiförmiges Molekül (siehe Abb. 12) erwarteten fünf Signalen.

hängig und bevor das Manuskript aus Heidelberg/Tucson (*Nature*) bei uns angekommen war – Jonathan eine rote Lösung extrahiert und Ala'a ein Massenspektrum aufgenommen. Danach hatte Roger die chromatographische Trennbarkeit der Fullerene entdeckt und Tony das heißbegehrte einzelne NMR-Signal detektiert (Meijer und Bethune bei IBM waren ebenfalls

nahe daran und beobachteten zusammen mit Johnson auch ein NMR-Spektrum mit einem einzigen Signal^[97]). Wie ein für seine „Beredsamkeit“ bekannter englischer Fußballtrainer in Not sagen würde: „Die Jungs haben ihr bestes gegeben!“

So hatten Krätschmer et al. C_{60} im September 1990 isoliert, rund zwanzig Jahre, nachdem sich Osawa das Molekül vorgestellt hatte, und fünf Jahre, nachdem wir entdeckt hatten, daß es sich spontan bilden konnte, und die Fulleren-Wissenschaft war unumkehrbar auf ihrem Weg.

Phase V: die neue runde Welt der Fullerenchemie, -physik und -materialwissenschaften

Nach dem mit der Isolierung erreichten Durchbruch im Jahre 1990 explodierte die Fullerenforschung, und nun erscheinen auf diesem Gebiet jährlich einige Tausend Veröffentlichungen. In Sussex wurden mehrere Projekte zur Erforschung des chemischen und physikalischen Verhaltens der Fullerene begonnen. Zusammen mit Roger Taylor und David Walton machten wir die Fulleren-Synthesechemie zum primären Ziel.^[98] Roger Taylor und andere leisteten Pionierarbeit bei der Gewinnung höherer Fullerene (C_{76} , C_{78} usw.).^[31] Bei spektroskopischen Untersuchungen arbeiteten wir mit John Dennis und Jonathan Hare sowie mit Sydney Leach und dessen Kollegen in Meudon/Orsay zusammen. Untersuchungen zur Halogenierung erwiesen sich als besonders wichtig, und Paul Birkett gelang der Beweis dafür, daß sich $C_{60}\text{Cl}_6$ (Abb. 23) bilden kann.^[98] Dieser Reaktion, die als Fulleren-Äquivalent der *ortho*-, *meta*- und *para*-Substitution in Benzol aufgefaßt werden kann, folgte die Synthese einiger wesentlicher acylierter Derivate. Adam Darwish untersuchte eine große Palette von Reaktionen, insbesondere Hydrierungen und Hydroxylierungen. Interessante kristalline Verbindungen, die Ferroceneinheiten und Phosphor enthalten, wurden von Jonathan Crane, Wyn Locke und Peter Hitchcock hergestellt und strukturell charakterisiert.^[98] Außerdem wurde das chemische Verhalten von C_{60} als Synthesebaustein, beispielsweise in Cycloadditions- und Metallkomplexierungsreaktionen, von Mohammed Meidine, Brian O'Donovan und Martin van Wijnkoop untersucht; Solubilisierungsmethoden wurden von Huang Shaoming entwickelt. Colin Crowley und Andy Caffyn suchten nach Thermolysewegen zu C_{60} . Das Fragmentierungsverhalten wird auch zusammen mit Perdita Barran, Steve Firth und Tony Stace (in Zusammenarbeit mit Eleanor Cambell vom Max-Born-Institut in Berlin) untersucht. Diese Untersuchungen folgten direkt aus den Arbeiten von Simon Balm, Richard Hallet, Ken McKay und Wahab Allaf. Untersuchungen zur kalten Fluoreszenz werden mit Reg Colin, Pierre Coheur, Steve Firth und Michele Carlier (in Brüssel) sowie Eleanor Cambell (in Berlin) durchgeführt.

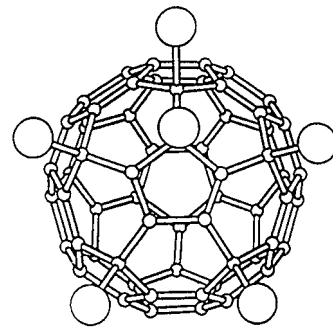


Abb. 23. Die Strukturformel von $C_{60}\text{Cl}_6$ [98].

Von Kosmas Prassides wurde ein Festkörperchemie-Programm ins Leben gerufen, bei dem die faszinierende Festkörperdynamik und das Phasenverhalten^[99] sowie die Supraleitfähigkeit der Metall-Intercalationskomplexe untersucht werden.^[100] Darüber hinaus befaßt er sich in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Fred Wudl derzeit intensiv mit den eleganten Azafullerenen.^[101]

An der Nanotechnologie-Front wurden einige faszinierende Fortschritte erzielt:^[102] Die Zusammenarbeit mit Morinobu Endo von der Shinshu-Universität in Japan hat mehrere neue Wege zur Erzeugung von Nanostrukturen durch Pyrolyse eröffnet und mögliche Mechanismen, nach denen die Nanoröhren wachsen, enthüllt. Gemeinsam mit Mauricio Terrones, Wen Kuang Hsu und Jon Hare untersuchen wir die faszinierende Weise, in der die Nanostrukturbildung durch Metallclusterkatalysatoren gelenkt wird (mit Umberto Terrones in Mexiko). Verwandte Untersuchungen dieser vielversprechenden Wege zu Materialien im Nanomaßstab laufen mit Thomas Müller, Doug Reid und Nicole Grobert. Wen Kuang Hsu stellte überraschend fest, daß Nanoröhren durch Elektrolyse erhalten werden können.^[101] Genauso aufregend wie die neuen Kohlenstoffstrukturen sind die Bornitrid-Nanoröhren. Ein Teil dieser Nanotechnologie-Arbeiten wird in Zusammenarbeit mit Tony Cheetham und Xing Ping Zhang an der UCSB (University of California at Stony Brook) und mit Laurence Dunne an der University of the South Bank durchgeführt. Alles in allem scheint der Weg vor uns aufregend zu sein, wie beispielsweise die Nanostruktur in Abbildung 24 belegt, die sehr einem Wesen ähnelt, das aus einer Szene des Films *Alien II* stammen könnte.

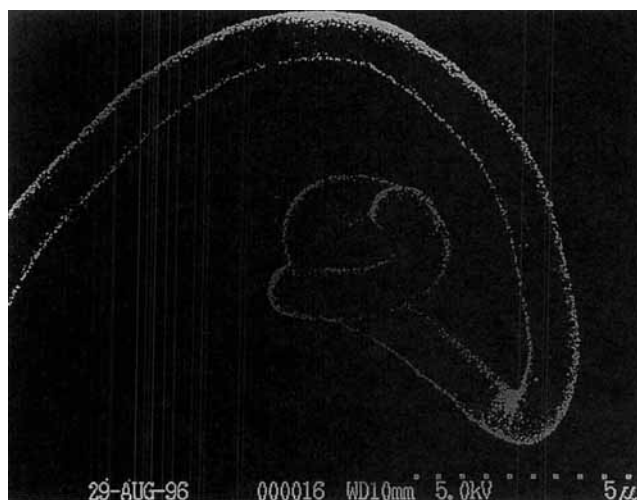


Abb. 24. Thermolytisch erzeugte Kohlenstoffnanostruktur.

Epilog: das kosmische und mikrokosmische Charisma des Fußballs

Man kann keinen Bericht über die Entdeckung von C₆₀ beenden, ohne anzumerken, daß es dieselbe Struktur wie ein Fußball hat und daß dies der erste Grund dafür war, daß man sich eine Vorstellung von seiner Struktur machen konnte. Folglich scheint es passend, das Bild aus dem Buch von Osawa und Yoshida wiederzugeben (Abb. 25)^[3] und darauf hinzuweisen,

daß ein Großteil der Welt nun Fußball spielt. Darüber hinaus untersucht eine große Zahl von Forschern das besondere Verhalten des Balls in einem mikrokosmischen Maßstab. Nicht zuletzt sollten wir festhalten, daß die vielleicht entzückendste Eigenschaft des Moleküls sein ihm eigenes Charisma ist,^[3,7] das seiner elegant einfachen und hochsymmetrischen Struktur entspringt, die völlig anders ist als jede andere Struktur. Es ist dieses Charisma, das in jung und alt gleichermaßen Freude an der und Begeisterung für die Chemie geweckt hat. Vielleicht erfaßt kein Bild die wichtigste Eigenschaft von C₆₀ besser als das in Abbildung 26. Es sagt alles.

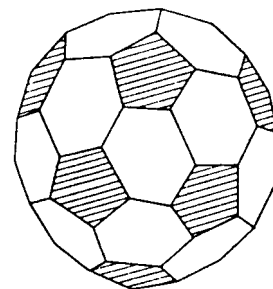


Abb. 25. Das erste jemals veröffentlichte Bild von C₆₀ (Osawa und Yoshida^[2,3], entnommen aus Lit.^[3]).



Abb. 26. Diese Aufnahme des kleinen Ellis fängt die Freude, die C₆₀ in Kindern jeglichen Alters wecken kann, perfekt ein. (Aufnahme von G. E. Watson).

Außer den bisher genannten Studenten, Kollegen und Freunden gibt es viele weitere Menschen, denen ich tiefen Dank schulde. Insbesondere danke ich den Studenten, die an Untersuchungen beteiligt waren, die C₆₀ nicht direkt betrafen, da ein großer Teil ihrer Arbeit die Grundlage bildete, auf die viele Ideen bei genauer Betrachtung zurückgeführt werden können. Die finanzielle Unterstützung kam über die Jahre hinweg aus mehreren Quellen, hauptsächlich von der School of Chemistry and Molecular Science der University of Sussex, dem SRC, dem SERC, dem EPSRC, der NATO und der Royal Society sowie von den Firmen BP (John Cadogan), ICI/Zeneca (Peter Doyle, Mike Hutchinson, Neil Winterton), British Gas und BOC (Steve Wood) und Alfred Bader.

Eingegangen am 4. Februar 1997 [A 207]
Übersetzt von Dr. Manuela Reichert, Tübingen

Stichworte: Fullerene • Kohlenstoffallotrope • Nanostrukturen • Nobel-Vertrag

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature (London)* **1985**, 318, 162–163.
- [2] E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)* **1970**, 25, 854–863 (in japanischer Sprache) [*Chem. Abstr.* **1971**, 74, 75698v].
- [3] Z. Yoshida, E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)* **1971**, 28, 174–178 (in japanischer Sprache).

- [4] D. A. Bochvar, E. G. Gal'pern, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1973**, 209, 610–612; *Proc. Acad. Sci. USSR* **1973**, 209, 239–241.
- [5] I. V. Stankevich, M. V. Nikerov, D. A. Bochvar, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1984**, 53, 640–655.
- [6] D. E. H. Jones, *New Sci.* **1966**, 32, 245.
- [7] D. E. H. Jones, *The Inventions of Daedalus*, Freeman, Oxford, **1982**, S. 118–119.
- [8] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 6511–6512.
- [9] H. W. Kroto, W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1213–1235.
- [10] W. Weltner, Jr., R. J. Van Zee, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1713–1747.
- [11] J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *Comments Condens. Matter Phys.* **1987**, 13, 119–141.
- [12] R. F. Curl, R. E. Smalley, *Science* **1988**, 242, 1017–1022.
- [13] H. W. Kroto, *Science* **1988**, 242, 1139–1145.
- [14] G. Meijer, D. S. Bethune, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 175, 1–2.
- [15] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature (London)* **1990**, 347, 354–358.
- [16] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Dusty Objects in the Universe* (Hrsg.: E. Bussoletti, A. A. Vittone), Kluwer, Dordrecht, **1990**.
- [17] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 170, 167–170.
- [18] A. Kurosawa in *Rashomon* (Hrsg.: D. Richie), Rutgers University Press, New Brunswick, **1987**.
- [19] R. E. Smalley, *The Sciences* **1991**, März/April, 22–28.
- [20] H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 113–133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 111–129.
- [21] R. F. Curl, R. E. Smalley, *Sci. Am.* **1991** (10), 32–41.
- [22] W. Krätschmer, D. R. Huffman in *The Fullerenes* (Hrsg.: H. W. Kroto, D. R. M. Walton), Cambridge University Press, **1993**, S. 5–9.
- [23] J. Baggott, *Perfect Symmetry, the Accidental Discovery of Buckminsterfullerene*, Oxford University Press, **1994**.
- [24] H. Aldersey-Williams, *The Most Beautiful Molecule in Chemistry, An Adventure in Chemistry*, Aurum Press, London, **1995**.
- [25] W. Krätschmer, H. Schuster, *Von Fuller bis zu Fullerenen*, Vieweg, Braunschweig, **1996**.
- [26] J. Dettmann, *Fullerene – Die Buckyballs erobern die Chemie*, Birkhäuser, Basel, **1994**.
- [27] P. Ball, *Designing the Molecular World*, Princeton, **1994**, S. 13–53; *Chemie der Zukunft – Magie oder Design?*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [28] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [29] *The Fullerenes* (Hrsg.: H. W. Kroto, D. R. M. Walton), Cambridge University Press, **1993**.
- [30] *The Fullerenes* (Hrsg.: H. W. Kroto, D. E. Cox, J. E. Fischer), Pergamon, Oxford, **1993**.
- [31] *The Chemistry of the Fullerenes* (Hrsg.: R. Taylor), World Science, Singapur, **1995**.
- [32] S. Iijima, *Nature (London)* **1991**, 354, 58.
- [33] A. Nickon, E. F. Silversmith, *Organic Chemistry—The Name Game: Modern Coined Terms and Their Origins*, Pergamon, New York, **1987**.
- [34] R. B. Fuller, *Inventions—The Patented Works of Buckminster Fuller*, St. Martin's Press, New York, **1983**.
- [35] R. W. Marx, *The Dymaxion World of Buckminsterfuller*, Reinhold, New York, **1960**.
- [36] J. Baldwin, *Bucky Works—Buckminster Fuller's Idea for Today*, Wiley, New York, **1996**.
- [37] H. W. Kroto, *MRS Bull.* **1994**, 19, 21–22.
- [38] R. Lawlor, *Sacred Geometry*, Crossroad, New York, **1982**.
- [39] K. Critchlow, *Time Stands Still*, Gordon Fraser, London, **1979**.
- [40] Platon, *Sämtliche Werke, Teil 5* (Rowohlt's Klassiker der Literatur und der Wissenschaft – Griechische Philosophie, Band 6), Rowohlt, Hamburg, **1959**, S. 175.
- [41] J. H. Van Vleck, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 213.
- [42] E. U. Condon, G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Cambridge, **1967**.
- [43] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover, New York, **1992**; 1. Ausgabe: Wiley, Chichester, **1975**.
- [44] R. N. Dixon, H. W. Kroto, *Trans. Faraday Soc.* **1963**, 59, 1484.
- [45] A. E. Douglas, *Astrophys. J.* **1951**, 114, 466.
- [46] H. W. Kroto, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, 11, 435–491.
- [47] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1769.
- [48] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 513.
- [49] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 242.
- [50] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 42, 460.
- [51] R. Eastmond, D. R. M. Walton, *Chem. Commun.* **1968**, 204.
- [52] R. Eastmond, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, 28, 4601.
- [53] T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, 28, 5221.
- [54] C. Eaborn, *Chem. Br.* **1970**, 6, 330.
- [55] A. J. Alexander, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, 62, 175–180.
- [56] A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton, W. J. Welch, *Phys. Rev. Lett.* **1968**, 21, 1701.
- [57] H. W. Kroto, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1981**, 1, 309–376.
- [58] B. E. Turner, *Astrophys. J.* **1971**, 163, L35.
- [59] L. W. Avery, N. W. Broten, J. M. MacLeod, T. Oka, H. W. Kroto, *Astrophys. J.* **1976**, 205, L173–L175.
- [60] C. Kirby, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, 74, 261–265.
- [61] 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–L137.
- [62] H. W. Kroto, *Proc. R. Inst. GB* **1986**, 58, 45–72.
- [63] T. Oka, *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, 72, 172–174.
- [64] N. W. Broten, T. Oka, L. W. Avery, J. M. MacLeod, H. W. Kroto, *Astrophys. J.* **1978**, 223, L105–L107.
- [65] E. Herbst, W. Klemperer, *Astrophys. J.* **1973**, 185, 505–533.
- [66] A. Dalgarno, J. H. Black, *Rep. Prog. Phys.* **1976**, 39, 573–612.
- [67] E. E. Becklin, J. A. Frogel, A. R. Hyland, J. Kristian, G. Neugebauer, *Astrophys. J.* **1969**, 158, L133.
- [68] D. L. Michalopoulos, M. E. Geusic, P. R. R. Langridge-Smith, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 3556–3560.
- [69] H. Hintenberger, J. Franzen, K. D. Schuy, *Z. Naturforsch. A* **1963**, 18, 1236–1237.
- [70] A. E. Douglas, *Nature (London)* **1977**, 269, 130–132.
- [71] G. H. Herbig, *Astrophys. J.* **1975**, 196, 129–160.
- [72] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Astrophys. J.* **1987**, 314, 352–355.
- [73] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3322–3330.
- [74] L. A. Bloomfield, M. E. Geusic, R. R. Freeman, W. L. Brown, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 121, 33–37.
- [75] M. Proulx, *Graphis* **1967**, 132, 379.
- [76] J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *Comments Condens. Matter Phys.* **1987**, 13, 119–141.
- [77] D. W. Thompson, *On Growth and Form*, Cambridge University Press, **1942**.
- [78] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 130, 203–207.
- [79] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7779–7780.
- [80] H. W. Kroto, *Nature (London)* **1987**, 329, 529–531.
- [81] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1113–1127.
- [82] S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1988**, 88, 220–230.
- [83] D. M. Cox, K. C. Reichmann, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 1588–1597.
- [84] P. W. Fowler, J. I. Steer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1403–1405.
- [85] H. W. Kroto, *Chem. Br.* **1990**, 26, 40–45.
- [86] M. Goldberg, *Tohoku Math. J.* **1937**, 43, 104.
- [87] H. S. M. Coxeter, *Regular Polytopes*, Macmillan, New York, **1963**.
- [88] H. W. Kroto, K. G. McKay, *Nature (London)*, **1988**, 331, 328–331.
- [89] S. Iijima, *J. Cryst. Growth* **1980**, 50, 675–683.
- [90] 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, 525–528.
- [91] M. D. Newton, R. E. Stanton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2469–2470.
- [92] Z. C. Wu, D. A. Jelski, T. F. George, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 137, 291–294.
- [93] R. L. Disch, J. M. Schulman, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 125, 465–466.
- [94] S. Larsson, A. Volosov, A. Rosen, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 137, 501–504.
- [95] M. Braga, S. Larsson, A. Rosen, A. Volosov, *Astron. Astrophys.* **1991**, 245, 232–238.
- [96] R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1423–1497.
- [97] R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8983–8984.
- [98] A. G. Avent, P. R. Birkett, C. Christides, J. D. Crane, A. D. Darwish, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, M. Meidine, K. Prassides, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Mol. Struct.* **1994**, 325, 1–11.
- [99] K. Prassides, C. Christides, I. M. Thomas, J. Mizuki, K. Tanigaki, I. Hirose, T. W. Ebbesen, *Science* **1994**, 263, 950–954.
- [100] K. Prassides, K. Vavakis, K. Kordatos, K. Tanigaki, G. M. Bende, P. W. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 834–835.
- [101] K. Prassides, M. Keshavarz-K., J. C. Hummelen, W. Andreoni, P. Giannozzi, E. Beer, L. Bellavia, L. Christofolini, R. Gonzalez, A. Lappas, Y. Murata, M. Malecki, V. Srdanov, F. Wudl, *Science* **1996**, 271, 1833–1835.
- [102] H. W. Kroto, J. P. Hare, A. Sarkar, W.-K. Hsu, M. Terrones, J. R. Abeyse-
nge, *MRS Bull.* **1994**, 19, 51–55.