

Buckyballs mit Inhalt: Neues von den endohedraLEN Metallofullerenen der Lanthanoide

Frank T. Edelmann*

Die Chemie der Fullerene, insbesondere die von C_{60} , hat in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte gemacht^[1–7]. Mehrfach funktionalisierte Fullerene sowie Übergangsmetallkomplexe mit Fullerenen als Liganden sind mittlerweile ein gewohntes Bild geworden. Wie weit die organische Fullerencchemie schon entwickelt ist, zeigen Arbeiten über Fullerenzucker^[8], Fullerendendrimere^[9, 10] und fullerenesubstituierte acetylenische Polymere^[11], um nur einige Beispiele zu nennen. Zu den ungewöhnlichsten Fullerenderivaten gehören die endohedraLEN Metallofullerenen, $M@C_{2n}$, von denen die der Lanthanoide am besten untersucht sind^[12]. Erste Hinweise auf die Existenz von Kohlenstoffkäfigen mit eingekapselten Lanthanoid-Ionen wurden bereits 1985 publiziert^[13, 14]. Es dauerte aber noch bis zum Jahre 1991, bis erstmals ein „Lanthanofulleren“, $La@C_{82}$, in makroskopischen Mengen (d. h. wenigen Milligramm!) isoliert werden konnte^[15, 16]. Eine eingehendere Untersuchung dieser faszinierenden Moleküle war jedoch durch die schwierige Zugänglichkeit, die geringen Ausbeuten und die Probleme bei der Reinigung stark erschwert. Eine Reingewinnung gestaltete sich äußerst schwierig, da es zunächst keine geeigneten Methoden zur Abtrennung der mitentstandenen „leeren“ Fullerene gab. Hinzu kam, daß die endohedraLEN Metallofullerenen im Gegensatz zu den metallfreien Kohlenstoffkäfigen lufotempfindlich sind. In den vergangenen zwei Jahren erschien nun eine Reihe von Arbeiten, mit denen sich ein entscheidender Durchbruch ankündigt. Es wurde sowohl über wesentliche Ausbeuteverbesse rungen^[17] als auch über neue Wege bei der chromatographischen Reinigung berichtet^[18, 19]. Endlich scheint der Weg frei, die Chemie der Lanthanofulleren zu erforschen und auch an künftige Anwendungen zu denken.

Die Synthese endohedraLEN Metallofullerenen der Lanthanoide unterscheidet sich nicht prinzipiell von der Gewinnung der leeren Kohlenstoffkäfige. Mischungen aus Graphit und Lanthanoidoxid werden zu Stäben geformt und mittels Lichtbogentechnik in einer verdünnten Heliumatmosphäre verdampft. Eine Reihe von Metallofullerenen des Scandiums, Yttriums und Lanthans konnten auf diese Weise gewonnen werden, allerdings in sehr kleinen Ausbeuten (etwa 0.1 % des produzierten Rußes) und im Gemisch mit metallfreien Fullerenen^[14–16, 20–26]. Angesichts der bekannten ausgeprägten Oxophilie der Lanthanoide dürfte die Hauptursache für die schlechten Ausbeuten in der

Verwendung der Lanthanoidoxide als Ausgangsmaterialien zu suchen sein. Zudem weiß man, daß auch bei der Herstellung der leeren Fullerene im Lichtbogen Elemente wie Sauerstoff oder Stickstoff stören^[27]. Physikalische Messungen wie Massenspektrometrie und ESR-Spektroskopie sowie EXAFS- und XPS-Untersuchungen konnten zunächst nur an den erhaltenen Mischungen durchgeführt werden.

Zu den massenspektrometrisch nachgewiesenen Verbindungen gehören $Ln@C_{2n}$ ($Ln = Sc, Y, La, Ce, Gd; n = 37–45$), $Ln_2@C_{80}$ ($Ln = Sc, La$), $Sc_2@C_{2n}$ ($n = 37, 41, 42$) und $Sc_3@C_{82}$. Der relative Anteil der Verbindungen variiert mit der Präparationsmethode. Höhere La:C-Verhältnisse begünstigen beispielsweise die Bildung von $La_2@C_{80}$ ^[22]; $La@C_{76}$ läßt sich nur nachweisen, wenn die Proben unter Luftausschluß isoliert werden^[23]. Über die Farben der isolierten Metallofullerenen wurde bislang nur wenig mitgeteilt; Lösungen von $La@C_{82}$ in Toluol wurden als grünlich-gelb beschrieben^[16]. Bindungstheoretisch lassen sich alle Produkte mit einem Metallatom im Käfig als $Ln^{3+} @ C_{2n}^{3-}$ beschreiben^[20, 26, 28–33].

Höchst bemerkenswert, aber noch unvollständig untersucht sind die Scandiumderivate, die eingekapselte Sc_2 - oder sogar Sc_3 -Einheiten enthalten^[30–32]. Bei der Produktion von Metallofullerenen des Scandiums treten Verbindungen mit zwei Scandiumatomen ($Sc_2@C_{74}$, $Sc_2@C_{82}$, $Sc_2@C_{84}$) am häufigsten auf. Daneben entstehen hauptsächlich $Sc@C_{82}$ und $Sc_3@C_{82}$. ESR-Daten von $Sc_3@C_{82}$ lassen den Schluß zu, daß sich im Inneren des Fullerens ein Sc_3 -Molekül befindet, das als gleichseitiges Dreieck vorliegt^[30–32]. Isolierte Metallofullerenen des Scandiums sind in Benzol, Toluol und CS_2 löslich. Im festen Zustand sind sie erstaunlicherweise völlig lufotabil^[32].

Durch Dotieren der Graphitstäbe mit Lanthancarbid anstelle des bisher üblichen Lanthanoxids konnten Bandow et al. eine wesentliche Ausbeutesteigerung erzielen^[17]. Die Ausbeute an $La@C_{82}$ ließ sich dabei sogar verzehnfachen (ca. 1 % des produzierten Rußes)! Für diese Versuche verwendeten die Autoren eine neu konstruierte Lichtbogenapparatur, welche die Isolierung der Lanthanofulleren unter Luftausschluß ermöglicht. Generell sind die Lanthanofullerenen^[29] nicht so extrem lufotempfindlich wie typische Organolanthanoidkomplexe^[33]: $La@C_{82}$ und $Y@C_{82}$ werden durch Luftsauerstoff nur sehr langsam unter Bildung von unlöslichen Produkten oxidiert^[34].

Das am besten untersuchte Lanthanofulleren, $La@C_{82}$, löst sich in einer ganzen Reihe von Lösungsmitteln wie Toluol, CS_2 und Pyridin. Als besonders effizient zur Abtrennung von unlöslichen Rußanteilen hat sich die Hochdruckextraktion mit Toluol

[*] Prof. Dr. F. T. Edelmann
Chemisches Institut der Universität
Universitätsplatz 2, Gebäude M, D-39106 Magdeburg
Telefax: Int. + 391/5592-131

erwiesen^[23]. Eine weitgehende Anreicherung der Metallofullerenfraktion läßt sich durch anschließende Extraktion mit Pyridin erreichen^[35]. Dies führt nun unmittelbar zum zweiten Hauptproblem bei der Isolierung reiner Lanthanoidfullerene: der chromatographischen Abtrennung und Reinigung. Konventionelle HPLC-Methoden sind im Falle der endohedraalen Metallofullerene sehr aufwendig und liefern oft nur nach mehrfacher Wiederholung reine Fraktionen. Wegen der weitgehenden strukturellen und räumlichen Ähnlichkeit der Moleküle ist eine vollständige Abtrennung der leeren Fullerene mit herkömmlichen Verfahren kaum erreichbar. Hier könnte eine neu entwickelte Methode von Meyerhoff, Francis et al. Abhilfe schaffen^[35].

Das Verfahren, das sich bei der Trennung polycyclischer Kohlenwasserstoffe bereits bewährt hat^[36], beruht auf der Verwendung von HPLC-Säulen aus Kieselgel, an das Tetraphenylporphyrin-Einheiten über Carboxygruppen fixiert sind („CPTPP-silica“, CTPPP = (*para*-Carboxyphenyl)triphenylporphyrin). Dabei können die Tetraphenylporphyrin-Einheiten sowohl als freie Liganden als auch als Zinkkomplexe vorliegen. Mit derartigen HPLC-Säulen und Toluol als Elutionsmittel lassen sich sowohl Y@C₈₂ als auch La@C₈₂ in einem Schritt von den metallfreien Fullerenen (C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₈₂ und C₈₄) abtrennen! Nach Meyerhoff et al. beruht die Fähigkeit der CPTPP-Kieselgelsäulen zur Abtrennung der Metallofullerene auf einer besonderen räumlichen Wechselwirkung zwischenträgerfixiertem Porphyrin und den Fullerenen. Wie in Abbildung 1 angedeutet, stehen die vier Phenylringe nahezu senkrecht zum Porphyrinsystem und bilden so eine „Tasche“, die ein Fullerentmolekül bis zur Größe von etwa C₁₀₀ aufnehmen kann. In ihr

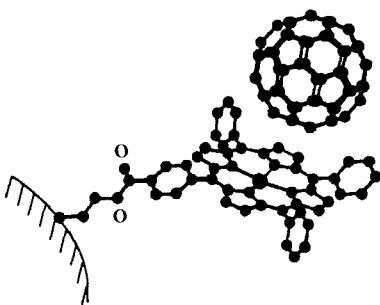


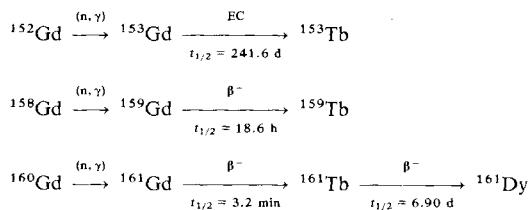
Abb. 1. Wechselwirkung zwischen einem Fullerene (C₆₀) und einem trägerfixierten Zink(II)-tetraphenylporphyrin [35].

können die Fullerene C-H- π -Wechselwirkungen sowohl mit den aromatischen Ringen als auch mit dem Porphyrinsystem eingehen. Damit hätte man eine plausible Erklärung für die ungewöhnliche Selektivität der trägerfixierten Porphyrine für Fullerene und Metallofullerene.

Wie kommt es nun, daß die Metallofullerene noch längere Retentionszeiten auf den CPTPP-Säulen haben als metallfreie Fullerene vergleichbarer Größe? Beispielsweise hat La@C₈₂ eine deutlich längere Retentionszeit als C₈₂. Elektronisch läßt sich La@C₈₂, wie bereits erwähnt, als La³⁺@C₈₂³⁻ formulieren. Bei anderen Lanthanoiden ist auch ein Ladungstransfer von nur zwei Elektronen vom Lanthanoidatom auf das umgebende Kohlenstoffgerüst denkbar. In jedem Fall aber sollten die endohedraalen Metallofullerene auf der Oberfläche eine höhere π -

Elektronendichte aufweisen als leere Fullerene. Somit kann es zu stärkeren C-H- π -Wechselwirkungen mit den Phenylringen kommen, was letztlich eine höhere Affinität der Metallofullerene zum Säulenmaterial und damit auch längere Retentionszeiten bewirkt. Die Trennwirkung beruht also überwiegend auf elektronischen Faktoren und nicht auf einer Größenselektivität der CPTPP-Phase.

Eine weitere bemerkenswerte Neuigkeit auf dem Gebiet der Metallofullerene ist die kürzlich von Kikuchi, Achiba et al. beschriebene Einkapselung radioaktiver Lanthanoid-Ionen in Fullerenkäfigen^[37]. Genauer gesagt handelt es sich um die Einkapselung nichtradioaktiver Lanthanoid-Ionen und die nachfolgende Kernumwandlung durch Neutronenaktivierung. Dazu wurde zunächst in Analogie zu den Yttrium- und Lanthanderivaten das neue Metallofulleren Gd@C₈₂ präpariert, das sich durch zweistufige HPLC auch in reiner Form isolieren ließ. Eine Probe des Rohextrakts wurde mit Neutronen bestrahlt (Neutronenfluß: $1.5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), wobei sich durch Kernumwandlung die Isotope ¹⁵³Gd, ¹⁵⁹Gd und ¹⁶¹Tb bildeten (Schema 1).



Schema 1. Durch Bestrahlung von Gd-Isotopen ausgelöste Kernreaktionen. EC = Elektroneneinfang.

Auch die radioaktiven endohedraalen Metallofullerene lassen sich isolieren und mittels HPLC trennen. Durch den Vergleich mit Standardlösungen konnten die Autoren zeigen, daß der C₈₂-Käfig unter den Bedingungen des Neutroneneinfangs und des β -Zerfalls völlig stabil ist. Es handelt sich bei diesen Verbindungen um einen völlig neuen Typ molekularer „Tracer“ mit definierter Größe und Molekülgestalt. Natürlich ist es noch zu früh, über mögliche Anwendungen beispielsweise im medizinischen Bereich zu spekulieren, aber die Metallofullerene mit eingekapselten radioaktiven Metallatomen eröffnen in jedem Fall ein neues Forschungsgebiet.

Eng verwandt mit den Fullerenen sind sogenannte Nanoröhren („nanotubes“) aus Kohlenstoff^[38, 39]. Nanomaterialien spielen zur Zeit eine große Rolle in mehreren Bereichen von Chemie, Physik, Optik, Elektronik und Materialwissenschaften^[40, 41]. Vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten reichen vom Einsatz in elektronischen, optischen und mechanischen Bauelementen^[40–45] über neue Formen der Arzneimittelapplikation^[46] bis zur Bioeinkapselung^[47]. Nanoröhren sind hohle, faserförmige Partikel, deren Dimensionen im Nanometerbereich liegen. Im Falle von Kohlenstoff werden sie in ähnlicher Weise produziert wie die Fullerene, nämlich durch Lichtbogenverdampfung von Graphit^[39–41, 48]. Die so hergestellten Nanoröhren sind geschlossen und an den Enden abgerundet. In perfekten Röhren folgt der Aufbau sicherlich Eulers Theorem, wonach zu einem sphärischen Zusammenschluß exakt zwölf fünfgliedrige Ringe benötigt werden (daher auch die Analogie zu den Fullerenen). Je sechs dieser Ringe sollten sich an den beiden Polkappen der Röhren befinden und dort die Krümmung bewirken^[49].

Aufbau und elektronische Struktur solcher Nanoröhren sind recht vielfältig^[50–57]. Sie können aus einer^[55, 56] oder mehreren Kohlenstoffschichten bestehen und sogar helikale Symmetrie aufweisen, was zu chiralen Röhren führt^[49, 54]. Bei Röhren, deren Wand aus einer Kohlenstoffschicht besteht („single-shell nanotubes“), findet man üblicherweise Durchmesser von 1–2 nm^[55, 56]. Der Durchmesser typischer mehrschichtiger Röhren liegt im Bereich von 4–30 nm, während die Länge bis zu 1 µm betragen kann. Faktoren wie Schichtzahl und Röhrenlänge lassen sich allerdings derzeit noch nicht gezielt beeinflussen. Mehrere Röhren können sich zu Bündeln und Strängen zusammenlagern und sogar voluminöse Gewebe bilden, die dann die Innenwände der Lichtbogenapparatur bedecken^[57]. In Abhängigkeit von der Struktur können die Röhren Halbleitereigenschaften oder auch metallische Leitfähigkeit zeigen^[44]. Neben Röhren kennt man außerdem polyedrische Kohlenstoffpartikel mit zwiebelartigem Schalenaufbau („Zwiebelkohlenstoff“) und einem Durchmesser von ca. 5–20 nm. Ugarte konnte zeigen, daß sich Röhren bei Elektronenbeschuß (200 kV-Elektronenstrahlung) in Zwiebeln umwandeln^[58]. Zur genaueren Charakterisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren dient in der Regel die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM). Abbildung 2 zeigt die TEM-Aufnahme einer mehrschichtigen Röhre. Gut zu erkennen sind die Polkappen sowohl am Ende als auch im Inneren der Röhre.

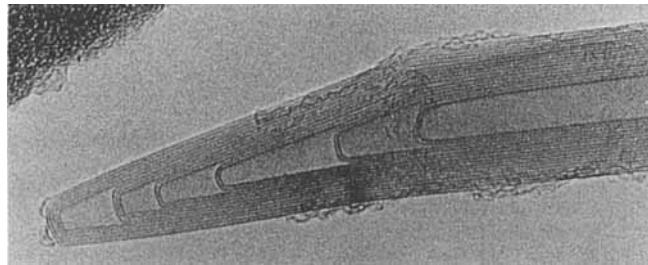


Abb. 2. TEM-Aufnahme einer mehrschichtigen Kohlenstoff-Nanoröhre [70].

Kohlenstoff-Nanoröhren können seit 1992 in makroskopischen Mengen produziert werden^[39]. Seitdem hat die Forscher auf diesem Gebiet eine Frage fasziniert^[59]: Kann man die Nanoröhren an den Enden öffnen und gezielt Materialien in den Röhren einkapseln? Ersten Versuchen war allerdings nur ein bescheidener Erfolg beschert. Entweder waren die Methoden nur auf wenige Materialien anwendbar, oder die Ausbeuten waren verschwindend gering. So führte die Verwendung von metaldotierten Kohleelektroden bei der Lichtbogenverdampfung meist nur zur verstärkten Bildung von Metallcarbiden. Nur ganz geringe Mengen Metall oder Metallcarbid waren in den parallel entstandenen geschlossenen Nanoröhren eingekapselt^[60–68]. Bei einem weiteren Verfahren wurden die Nanoröhren an Luft mit geschmolzenem Blei erhitzt. Dabei wurden tatsächlich einige der Röhren an der Spitze geöffnet und anschließend mit dem geschmolzenen Blei gefüllt. Der Anteil der auf diese Weise gefüllten Partikel betrug allerdings nur etwa 1%^[64]. In neueren Arbeiten wurde berichtet, daß sich die Nanoröhren durch Kohlendioxid^[48] oder Sauerstoff^[69] bei Temperaturen oberhalb von ca. 700 °C selektiv oxidieren lassen, wobei die Enden entfernt

werden. Auch bei diesen Verfahren war jedoch der Anteil an geöffneten Röhren sehr gering (2–10%). Bei solchen oxidativen Prozessen werden zudem auch die äußeren Schichten aus hexagonalem Kohlenstoff angegriffen, so daß die Röhren schließlich immer dünner werden^[48, 69]. Außerdem tritt das Problem auf, daß die Nanoröhren durch Ablagerung von amorphem Kohlenstoff regelrecht verstopfen^[69].

Eine genial einfache Methode zum Öffnen und Füllen von Kohlenstoff-Nanoröhren wurde nun kürzlich von Green et al. vorgestellt^[70a]. Durch simples Kochen der Proben mit konzentrierter Salpetersäure (4.5 h, 140 °C) werden ca. 80 % der Nanoröhren an den Enden geöffnet. Durch längeres Kochen (24 h) läßt sich die Ausbeute an geöffneten Röhren gar auf 90 % steigern, doch dann beginnt auch die Bildung von amorphem Kohlenstoff. Abbildung 3 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von Nanoröhren nach der Behandlung mit Salpetersäure. Nähere Untersuchungen ergaben, daß die Röhren verstärkt an den Punkten angegriffen werden, an denen man aufgrund der Krümmung fünfgliedrige Kohlenstoffringe vermutet. Interessanterweise werden auch die Kappen im Inneren der Röhren angegriffen, so daß die Partikel schließlich durchgängig geöffnet sind. Die hohe Ausbeute an geöffneten Röhren impliziert, daß die Öffnung zumeist an beiden Enden erfolgt.

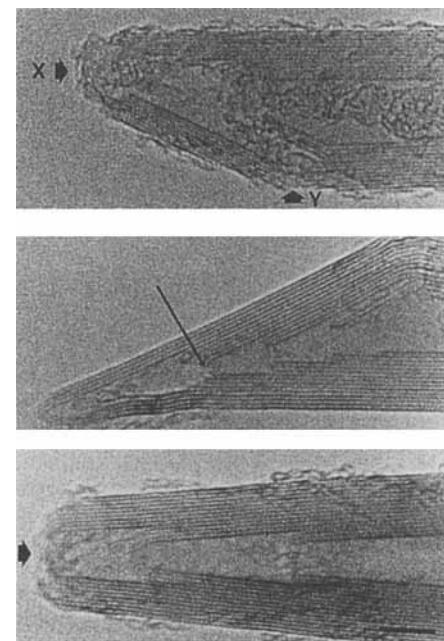


Abb. 3. TEM-Aufnahmen von Kohlenstoff-Nanoröhren nach der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure [70]. a) Der Angriff erfolgte an den Stellen X und Y, an denen keine sechsgliedrigen Kohlenstoffringe vorliegen. b, c) An den mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen sind Kappen im Innern der Röhren durch die Behandlung mit Säure zerstört worden.

Ebenso verblüffend einfach gestaltet sich das anschließende Füllen der geöffneten Nanoröhren mit Metalloxiden oder Metallen. Analoge Salpetersäurebehandlung in Gegenwart von Nickel(II)-nitrat führt nach anschließendem Trocknen und Calcinen bei 450 °C zu Proben, bei denen etwa 60–70 % der geöffneten Nanoröhren Nickeloxid (NiO) eingelagert enthalten (Abb. 4). Die meisten der NiO-Kristallite haben Längen von 10–30 nm und einen Durchmesser, der die Röhren nahezu voll-

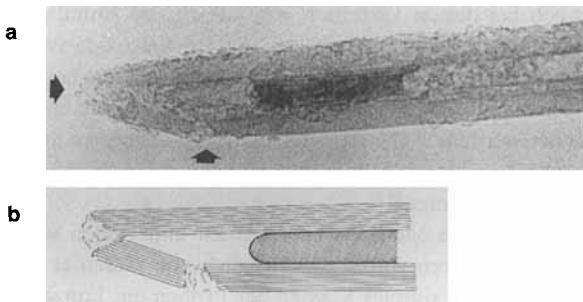


Abb. 4. a) TEM-Aufnahme, b) schematische Darstellung einer mit NiO gefüllten Nanoröhre [70].

ständig ausfüllt (3–6 nm). Einlagerung von nickelhaltigem Material in die Kohlenstoffschichten der Röhrenwände trat nicht auf. Die Entstehung der NiO-gefüllten Nanoröhren kann man sich so vorstellen, daß beim Öffnen der Röhren Nickelnitratlösung in sie einströmt und daß sich beim anschließenden Calcinieren kristallines Nickeloxid bildet.

Das Öffnen und In-situ-Füllen der Kohlenstoff-Nanoröhren läßt sich problemlos auf andere Metalle wie Cobalt, Eisen und Uran übertragen. In einem weiteren eindrucksvollen Experiment konnten Green et al. die eingelagerten Metalloxid-Partikel auch noch zum jeweiligen Metall (Fe, Co, Ni) reduzieren. Zwei-stündiges Erhitzen (400 °C) der NiO-gefüllten Nanoröhren in Wasserstoffatmosphäre führte zu einer deutlichen äußerlichen Veränderung der Kristallite. Wie Abbildung 5 zeigt, traten nun an den Enden der Partikel Facetten auf, wie sie für Metallkristalle typisch sind. Diese erfolgreiche Erzeugung von eingelagerten Nickelkristallen eröffnet die interessante Perspektive der Herstellung von Nanomagneten.

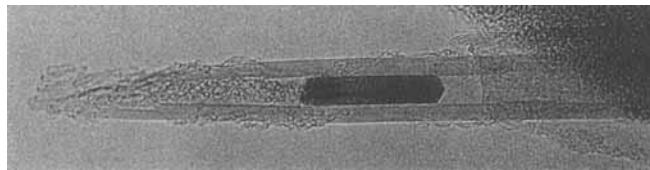


Abb. 5. TEM-Aufnahme einer Nanoröhre nach der Reduktion von eingelagertem NiO mit Wasserstoff. Die Facetten belegen das Vorliegen eines Nickel-Einkristalls [70].

Die Methode von Green et al. sollte sich leicht auf andere Materialien übertragen lassen. Sie bietet den wesentlichen Vorteil, daß die Vorstufen direkt in Form von wäßrigen Lösungen verwendet werden können. Die Chemie der Kohlenstoff-Nanoröhren hat jedenfalls mit dieser Arbeit einen wesentlichen Innovationsschub erhalten^[70b].

Eine vielversprechende neue Anwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren bietet schließlich auch die Ablagerung von Metallen auf der Röhrenoberfläche. Wie Planeix et al. kürzlich zeigen konnten^[71], läßt sich ein neuartiger heterogener Katalysator durch Ablagerung metallischem Ruthenium auf Nanoröhren erhalten. Röhren mit 0.2 Gew.-% Ru lassen sich erhalten, indem man metallfreie Nanoröhren zunächst mit einer Lösung von Rutheniumacetylacetonat in Toluol behandelt und dieses nach dem Trocknen des gebildeten Addukts mit Wasserstoff (3 h, 250 °C) zum Metall reduziert. TEM-Aufnahmen des so

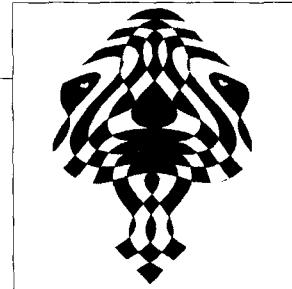
erhaltenen Materials zeigen einheitliche Rutheniumpartikel von 3–7 nm Durchmesser, die auf den Außenwänden der Nanoröhren abgelagert sind. Diese Ru/C-Nanoröhren katalysieren beispielsweise die Hydrierung von Zimtaldehyd mit einer Selektivität von 92% bezüglich des Produkts Zimtalkohol. Nur 20–30% Selektivität zeigte dagegen ein Ru/Al₂O₃-Katalysator, der Rutheniumpartikel ähnlicher Größe enthielt.

Stichworte: Fullerene · Lanthanoidverbindungen · Metallofullerenen · Nanoröhren

- [1] *Fullerenes* (Hrsg.: G. S. Hammond, V. J. Kuck) *ACS Symp. Ser.* **1992**, *481*.
- [2] *Buckminsterfullerenes* (Hrsg.: W. E. Billups, M. A. Ciufolini), VCH, Weinheim, 1993.
- [3] *The Fullerenes* (Hrsg.: H. W. Kroto, J. E. Fischer, C. E. Cox), Pergamon, Oxford, 1993.
- [4] *The Fullerenes. New Horizons for the Chemistry, Physics and Astrophysics of Carbon* (Hrsg.: H. W. Kroto, D. R. M. Walton), Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [5] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994.
- [6] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101.
- [7] E. C. Constable, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2269.
- [8] A. Vasella, P. Uhlmann, C. A. A. Waldraff, F. Diederich, C. Thilgen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1388.
- [9] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, F. Wudl, G. Sradnov, S. Shi, C. Li, M. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9836.
- [10] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 925.
- [11] H. L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1366.
- [12] Das Symbol @ kennzeichnet nach Smalley et al. eine Einheit, die im Fullerenenkäfig eingekapselt ist. Neueste Übersicht über Metallofullerenen: D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, *Nature* **1993**, *366*, 123.
- [13] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779.
- [14] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [15] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564.
- [16] K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Nakao, N. Nakahara, T. Wakabayashi, H. Shiromaru, K. Saito, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 67.
- [17] S. Bandow, H. Shinohara, Y. Saito, M. Ohkohchi, Y. Ando, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6101.
- [18] C. Tapp, T. D. Wood, A. G. Marshall, J. V. Coe, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4987.
- [19] J. Xiao, M. R. Savina, G. B. Martin, A. H. Francis, M. E. Meyerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9341.
- [20] R. D. Johnson, M. S. de Vries, J. Salem, D. S. Bethune, C. S. Yannoni, *Nature* **1992**, *355*, 239.
- [21] M. M. Ross, H. H. Nelson, J. H. Callahan, S. W. McElvany, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5231.
- [22] E. G. Gillan, C. Yeretzian, K. S. Min, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, R. B. Kaner, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6869.
- [23] S. Bandow, H. Kitagawa, T. Mitani, H. Inokuchi, Y. Saito, H. Yamaguchi, N. Hayashi, H. Sato, H. Shinohara, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9609.
- [24] S. Suzuki, S. Kawata, H. Shinomaru, K. Yamaguchi, K. Kikuchi, T. Kato, Y. Achiba, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7161.
- [25] M. Hoinkis, C. S. Yannoni, D. S. Bethune, J. R. Salem, R. D. Johnson, M. S. Crowder, M. S. de Vries, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 461.
- [26] C. S. Yannoni, M. Hoinkis, M. S. de Vries, D. S. Bethune, J. R. Salem, M. S. Crowder, R. D. Johnson, *Science* **1992**, *256*, 52.
- [27] T. Belz, H. Werner, F. Zemlin, U. Klengler, M. Wesemann, B. Tesche, E. Zeitler, A. Reller, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1866.
- [28] H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, M. Ohkohchi, Y. Ando, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3571.
- [29] J. H. Weaver, Y. Chai, G. H. Kroll, C. Jin, T. R. Ohno, R. E. Haufler, T. Guo, J. M. Alford, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, A. Jain, G. Palmer, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 460.
- [30] H. Shinohara, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, T. Komada, T. Shida, T. Kato, Y. Saito, *Nature* **1992**, *357*, 52.
- [31] C. S. Yannoni, M. Hoinkis, M. S. de Vries, D. S. Bethune, J. R. Salem, M. S. Crowder, R. D. Johnson, *Science* **1992**, *256*, 1191.

- [32] S. Shinohara, H. Yamaguchi, N. Hayashi, H. Sato, M. Ohkochi, Y. Ando, Y. Saito, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4259.
- [33] F. T. Edelmann, *Scandium, Yttrium, and the 4f and 5f Elements, Excluding their Zero Oxidation State Complexes (Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 4 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1995).*
- [34] K. Kikuchi, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, T. Suzuki, Y. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9367.
- [35] J. Xiao, M. R. Savina, G. B. Martin, A. H. Francis, M. E. Meyerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9341.
- [36] C. E. Kibbey, M. E. Meyerhoff, *J. Chromatogr.* **1993**, *641*, 49.
- [37] K. Kikuchi, K. Kobayashi, K. Sueki, S. Suzuki, H. Nakahara, Y. Achiba, K. Tomura, M. Katada, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9775.
- [38] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56.
- [39] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **1992**, *358*, 220.
- [40] *Engineering a Small World: From Atomic Manipulation to Microfabrication (Science 1991, 254, 1300 (Sonderheft)).*
- [41] T. W. Ebbesen, H. Hiura, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matsui, K. Tanigaki, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *209*, 83.
- [42] G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 612.
- [43] R. T. Bate, *Sci. Am.* **1988**, *258*, 96; *Spektrum Wiss.* **1988**(5), 112.
- [44] J. L. Jewell, J. P. Harbison, A. Scherer, *Sci. Am.* **1991**, *265*, 86.
- [45] M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, *Nature* **1992**, *360*, 547.
- [46] R. Gref, Y. Minamitake, M. T. Peracchia, V. Trubetskoy, V. Torchilin, R. Langer, *Science* **1994**, *263*, 1600.
- [47] R. Parathasarathy, C. R. Martin, *Nature* **1994**, *369*, 298.
- [48] S. C. Tsang, P. J. F. Harris, M. L. H. Green, *Nature* **1993**, *362*, 520.
- [49] P. M. Ajayan, T. Ichihashi, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *202*, 384.
- [50] Übersichten: a) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Solid State Commun.* **1992**, *84*, 201; b) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, P. C. Eklund, *Elem. Excitations Solids* **1992**, *387*; c) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Mater. Sci. Engl. B* **1993**, *19*, 387.
- [51] H. Hiura, T. W. Ebbesen, J. Fujita, K. Tanigaki, T. Takada, *Nature* **1994**, *367*, 148.
- [52] R. A. Jishi, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 11385.
- [53] A. W. Fung, M. S. Dresselhaus, M. Endo, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 14953.
- [54] R. A. Jishi, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 16671.
- [55] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603.
- [56] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gormon, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, *363*, 605.
- [57] P. M. Ajayan, J. M. Lambert, P. Bernier, L. Barbedette, C. Colliex, J. M. Planeix, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*, 509.
- [58] U. Ugarte, *Z. Phys. D* **1993**, *26*, 150.
- [59] M. S. Dresselhaus, *Nature* **1992**, *358*, 195.
- [60] R. S. Ruoff, D. C. Lorents, B. Chan, R. Malhotra, S. Subramoney, *Science* **1993**, *259*, 346.
- [61] M. Tomita, Y. Saito, T. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L280.
- [62] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J. C. Withers, R. Loufty, *Nature* **1993**, *362*, 503.
- [63] Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, M. Ohkochi, Y. Ando, A. Kasuya, Y. Nishina, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *209*, 72.
- [64] Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, Y. Nishina, *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, *54*, 1894.
- [65] Y. Saito, M. Okuda, T. Yoshikawa, S. Bandow, S. Yamamoto, K. Wakoh, K. Sumiyama, K. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, *33*, L186.
- [66] Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita, T. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, *33*, L526.
- [67] Y. Saito, T. Yoshikawa, *J. Cryst. Growth* **1993**, *134*, 154.
- [68] P. M. Ajayan, S. Iijima, *Nature* **1993**, *361*, 333.
- [69] P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature* **1993**, *362*, 522.
- [70] a) S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, M. L. H. Green, *Nature* **1994**, *372*, 159; b) H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 275.
- [71] J. M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P. S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier, P. M. Ajayan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7935.

Troubleshooting... with VCH books!



Neuhoff, V.
**Scientists in Conference
The Congress Organizer's
Handbook**
1987, X, 223 pages.
Hardcover. DM 68.00
ISBN 3-527-26579-1

Do you have to organize a conference? Well, sometimes, this can't be avoided. But you don't want to get crushed by the wheels of paperwork? And you want to stay in your budget? Then this handy little book is your survival kit!

Schoenfeld, R.
**The Chemist's English
Third, revised edition with
Say It in English, Please!**
1990, XII, 195 pages with
9 figures.
Hardcover. DM 48.00
ISBN 3-527-28003-0

"Recommended without qualification; and a suitable gift for friends."

Chemical and Engineering News

"The book might well serve as a prescribed text for PhD students."

Nature

Ebel, H.F./Bliefert, C. /
Russey, W.
**The Art of Scientific
Writing**
From Student Reports to
Professional Publications in
Chemistry and Related Fields
1990, XIX, 493 pages with
27 figures and 16 tables.
Softcover. DM 48.00
ISBN 3-527-26677-1

First of all, here we have a highly readable text on scientific communication - with all its ramifications from writing the most effective text to getting it published. Never before has so much information on scientific writing been assembled in a single book.

To order please contact your bookseller or:
VCH, P.O. Box 10 11 61,
D-69451 Weinheim,
Telefax (0) 62 01 - 60 61 84
VCH, Hardstrasse 10, P.O. Box,
CH-4020 Basel
VCH, 8 Wellington Court,
Cambridge CB1 1HZ, UK
VCH, 303 N.W. 12th Avenue,
Deerfield Beach, FL 33442-1788,
USA
toll-free: 1-800-367-8249 or
fax: 1-800-367-8247
VCH, Eikow Building,
10-9 Hongo 1-chome, Bunkyo-ku,
Tokyo 113

