

Fullerene

DOI: 10.1002/ange.200502417

Endohedrale Di- und Tridysprosiumfullerene mit Käfigen von C_{94} bis C_{100}^{**}

Shangfeng Yang* und Lothar Dunsch*

Endohedrale Fullerene – Fullerene mit Atomen, Ionen oder Clustern in ihrem Innern^[1–5] – weisen eine Reihe struktureller, magnetischer und elektronischer Eigenschaften auf, die für potenzielle Anwendungen in der Elektronik und der Medizin wichtig sind.^[1–7] Die meisten bisher isolierten Metalloc- und Clusterfullerene^[1–5, 8–13] enthielten Elemente der Gruppe 3, insbesondere La, Y und Sc. Unter den Metallocfullerenen sind die Dimetallocfullerene einzigartig, da mit zwei eingeschlossenen Ionen viele verschiedene größere Käfige zugänglich werden, wie es die C_{80}^- , C_{82}^- und C_{84}^- -Strukturen beispielhaft zeigen. Während Dimetallocfullerene mit Käfigen kleiner als C_{80} umfangreich untersucht worden sind,^[14–18] liegen bisher nur wenige Angaben über größere Dimetallocfullerene mit Käfigen über C_{84} vor.^[19, 20] Der größte bisher isolierte und charakterisierte Fullerenkäfig für alle Arten von Fullerenen, einschließlich der leeren Fullerenen,^[1–13, 21] ist ein C_{94} -Käfig. Da große Fullerenkäfige als endohedrale Strukturen stabilisiert werden^[19, 20] – die Nicht-IPR-Strukturen $C_{66}^{[17]}$ und $C_{68}^{[8]}$ sind nur in endohedraler Form isolierbar – scheint die Suche nach größeren Fullerenkäfigen vorzugsweise über endohedrale Strukturen erfolgversprechend zu sein.

Trimetallocfullerene sind noch faszinierender wegen des Einschlusses von drei Metallatomen und deren Einfluss auf die Käfigstruktur. Bisher wurden nur $Sc_3@C_{82}^{[1, 22]}$, $Er_3@C_{74}^{[20]}$ und $Tb_3@C_{80}^{[23]}$ in extrem geringen Ausbeuten erhalten. Größere Trimetallocfullerene sind nicht beschrieben worden.

Kürzlich haben wir eine Reihe von Tridysprosiumnitridcluster-Fullerenen hergestellt. Dabei begünstigte der Einsatz von NH_3 (Konzept der reaktiven Gasatmosphäre^[5]) die gleichzeitige Erzeugung einer größeren Zahl von Di- und Trimetallocfullerenen (Multimetallocfullerenen).^[12] Hier berichten wir erstmals über die effiziente Synthese und Isolierung eines stabilen Didysprosiumfullerens von C_{100} und über ein C_{98} -Tridysprosiumfulleren sowie über zwei isomere C_{94} -

Didysprosiumfullerene. Die Multimetallocfullerene wurden in einem HPLC-Schritt hochrein isoliert und durch Laserdesorptions-Flugzeit-Massenspektrometrie (LD-TOF-MS) identifiziert. Ihre elektronischen Eigenschaften und Bandlücken wurden mit UV/Vis/NIR-Spektroskopie erfasst. Die FTIR-Spektroskopie wurde zur Bestimmung der Schwingungsstruktur und der Stabilität der Fullerene in fester Form herangezogen.

Das Chromatogramm eines Fullerextrakts des mit unserem Verfahren erzeugten Rußes weist auf die Bildung einer Vielzahl endohedraler Fullerene hin (Abbildung 1a). Die

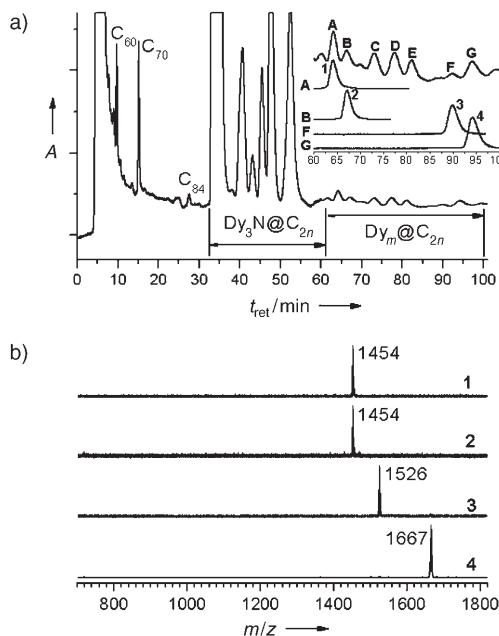


Abbildung 1. a) Chromatogramm des Fullerextrakts aus der Präparation mit reaktiver Gasatmosphäre (Kombination von zwei 4.6 × 250-mm-Buckyprep-Säulen; Fließgeschwindigkeit 1.6 mL min⁻¹; Injektionsvolumen 100 µL; Fließmittel Toluol; Säulentemperatur 40 °C). Einsetz: Chromatogramm der höheren Multimetallocfullerene und der isolierten Verbindungen 1–4. b) LD-TOF-Massenspektren von 1–4 (positive Ionen).

massenspektrometrische Analyse liefert den direkten Nachweis der Bildung einer Reihe von Multimetallocfullerenen $Dy_m@C_{2n}$ mit zwei ($m=2$, $40 \leq n \leq 57$) oder drei eingeschlossenen Metallatomen ($m=3$, $40 \leq n \leq 50$).^[12] Die hier nachgewiesene Dimetallocfullerenenreihe ist viel umfangreicher als die bisher bekannte Reihe von Dy- und Er-haltigen Dimetallocfullerenen, die mit der Recycling-HPLC isoliert wurden.^[19, 20] Die Banden der Multimetallocfullerene mit Käfigen unter C_{94} ($n \leq 46$, Retentionszeit $t_{ret} < 61.0$ min) werden von den Banden der Clusterfulleren-Hauptprodukte $Dy_3N@C_{2n}$ ($39 \leq n \leq 46$, t_{ret} : 32.7 bis 61.0 min) überlagert, da ihre Ausbeuten beträchtlich geringer sind.^[12] Dagegen entstehen die Multimetallocfullerene $Dy_m@C_{2n}$ mit Käfigen größer als C_{94} ($n \geq 47$) in hohen Ausbeuten, die vergleichbar zu denjenigen von leerem C_{84} sind ($t_{ret}=26.8$ min; Abbildung 1a). Solche Ausbeuten wurden nie mit dem konventionellen Lichtbogenverfahren ohne Zugabe von NH_3 erzielt, bei dem stets leere Fullerene wie C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} und C_{84}

[*] Dr. S. Yang, Prof. Dr. L. Dunsch
Abteilung Elektrochemie und Leitfähige Polymere
Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden
01171 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-4659-811
E-mail: s.yang@ifw-dresden.de
l.dunsch@ifw-dresden.de

[**] Die Autoren danken Dr. M. Krause für zahlreiche wertvolle Diskussionen und Frau H. Zöller, Frau K. Leger, Herrn F. Ziegs und Frau S. Döcke für experimentelle Arbeiten. S.Y. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

sowie Mono- und Dimetallofullerene bevorzugt gebildet werden. Die Ausbeuten der Metallofullerene lagen dabei immer unter jener von C_{84} .^[1–4,6,19,20] Auf letztere bezogen lässt sich feststellen, dass die Ausbeuten der größeren Multimetallofullerene im vorliegenden Fall höher sind als jene aller Monometallofullerene und der Dimetallofullerene mit kleineren Käfigen. Eine Erklärung für die erhöhten Ausbeuten für größere Multimetallofullerene ist bereits in einer früheren Arbeit geliefert worden.^[12]

Der Gesamtanteil an Multimetallofullerenen $Dy_m@C_{2n}$ im Ruß wurde mit HPLC untersucht. Das Fehlen von Schultern in den Chromatographiebanden lässt auf eine effiziente Trennung der einzelnen Fraktionen A–G schließen (Einschub in Abbildung 1a, oberer Verlauf). Die nach einem HPLC-Trennschritt gewonnenen Fraktionen wurden einer weiteren Analyse durch HPLC (Einschub in Abbildung 1a) und LD-TOF-MS unterzogen (Abbildung 1b), um ihre chemische Zusammensetzung und Reinheit zu bestimmen. Die Fraktionen A, B, F, G bestehen aus je einer Komponente: $Dy_2@C_{94}$ (1), $Dy_2@C_{94}$ (II) (2), $Dy_2@C_{100}$ (3) und $Dy_3@C_{98}$ (4; siehe Tabelle 1 und die Hintergrundinformationen zur weiteren Analyse der Fraktionen C–E). Hierbei erwies sich 3 als das Fullerene mit dem größten Kohlenstoffkäfig und 4 als das größte Trimetallofullerene, die bislang isoliert wurden. Neben der bevorzugten Entstehung dieser größeren Multimetallofullerene bei relativ hohen Ausbeuten ist die einfache Isolierung der beiden $Dy_2@C_{94}$ -Isomeren (1 und 2) durch einen HPLC-Schritt als weiterer großer Vorteil des genutzten Syntheseverfahrens zu nennen.

Die UV/Vis/NIR-Spektren der in Toluol gelösten Verbindungen 1–4 (Abbildung 2 und Tabelle 1) sind stark strukturiert und weisen deutliche Absorptionen im NIR-Bereich auf. Mit den spektralen Fußpunkten bei 1403, 1497, 1590 und 1370 nm ergeben sich optische Bandlücken von 0.88, 0.83, 0.78 bzw. 0.91 eV,^[1,5,10–12,19,20] was die Fullerene 1–4 sämtlich als Verbindungen mit kleiner Bandlücke ausweist. Bei den beiden $Dy_2@C_{94}$ -Isomeren 1 und 2 deutet die etwas kleinere optische Bandlücke von 2 auf eine leicht geringere Stabilität hin. Zudem ist die ausgeprägte Differenz der stärksten Absorptionsbanden von 1 und 2 hervorzuheben (Abbildung 2a und Tabelle 1). Die UV/Vis/NIR-Spektren von 1 und 2 stimmen mit den in Lit. [19] angegebenen Spektren überein (dort wurde jedoch kein Vergleich der beiden isomeren Strukturen geboten). Andererseits zeigt der C_{100} -Fullerenkäfig in 3 ein wenig strukturiertes Absorptionsspektrum. Wie aus Abbildung 2b ersichtlich, weist 3 im NIR eine stärkere Absorption auf als im UV und im sichtbaren Bereich. So liegt die stärkste

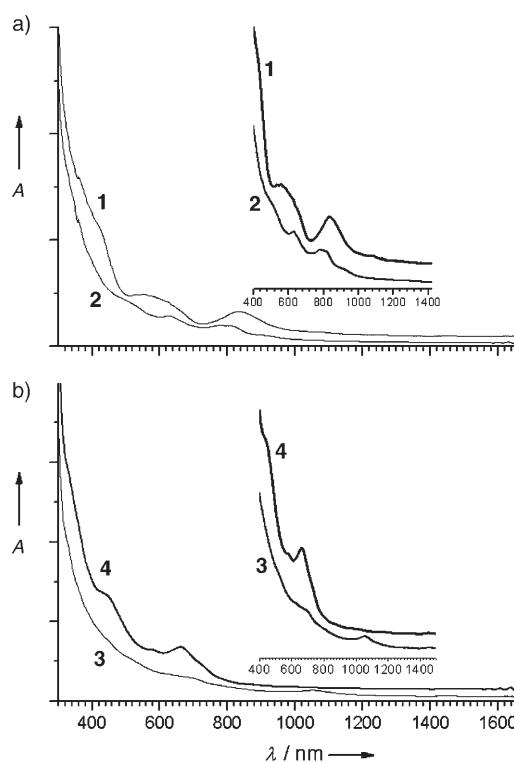


Abbildung 2. UV/Vis/NIR-Spektren von 1 und 2 (a) sowie 3 und 4 (b) in Toluol. Einschübe: Stauchung des Spektralbereichs 400–1500 nm mit den charakteristischen Absorptionsbanden.

Absorptionsbande von 3 bei 1056 nm, und die Absorptionen im Sichtbaren bei 624 und 690 nm sind viel schwächer. 3 hat überdies die kleinste optische Bandlücke unter den Verbindungen 1–4, was auf eine geringe Stabilität hinweist. Das UV/Vis/NIR-Spektrum von 4 zeigt einen starken HOMO-LUMO-Übergang bei 664 nm und drei schwache Absorptionschultern bei 341, 442 und 578 nm (siehe Einschub in Abbildung 2b).

Die IR-Spektren von 1–4 weisen Banden für intramolekulare Moden größtenteils im mittleren IR-Bereich auf. Starke, schlecht aufgelöste Absorptionsbanden zwischen 870 und 1260 cm^{-1} deuten an, dass die Verbindungen 2 und 3 in festem Zustand instabil sind (Abbildung 3). Derartig breite Absorptionsbanden, die auf eine Graphitisierung durch Zersetzung der Dimetallofullerene zurückzuführen sind,^[24] treten bei den Verbindungen 1 und 4 nicht ein (Abbildung 3). Die aus den FTIR-Spektren abgeleitete geringere Stabilität von 2

Tabelle 1: Eigenschaften der Dysprosium-Multimetallofullerene 1–4.

Nr.	Produkt	t_{ret} (min)		Reinheit ^[a] [%]	Fußpunkt [nm]	Bandlücke ^[b] [eV]	UV/Vis/NIR-Absorptionen [nm]	Farbe ^[c]
		Buckyprep	Buckyclutcher					
1	$Dy_2@C_{94}$ (I)	63.9	26.2	≥ 99	1403	0.88	421, 551, 839, 1077	grün-gelb
2	$Dy_2@C_{94}$ (II)	67.1	25.6	≥ 98	1497	0.83	493, 628, 782, 813, 914	gelb
3	$Dy_2@C_{100}$	90.2	29.0	≥ 99	1590	0.78	624, 690, 1056	gelb
4	$Dy_3@C_{98}$	94.8	27.9	≥ 99	1370	0.91	341, 442, 578, 664	gelb-grün

[a] Bestimmt aus den Chromatographiebanden der Trennung mit jeweils einer Buckyprep- und einer Buckyclutcher-Säule sowie den LD-TOF-Massenspektren (positive Ionen). [b] Die Bandlücke wurde aus dem spektralen Fußpunkt bestimmt (Bandlücke [eV] ≈ 1240/Wellenlänge des Fußpunktes [nm]). [c] Gelöst in Toluol.

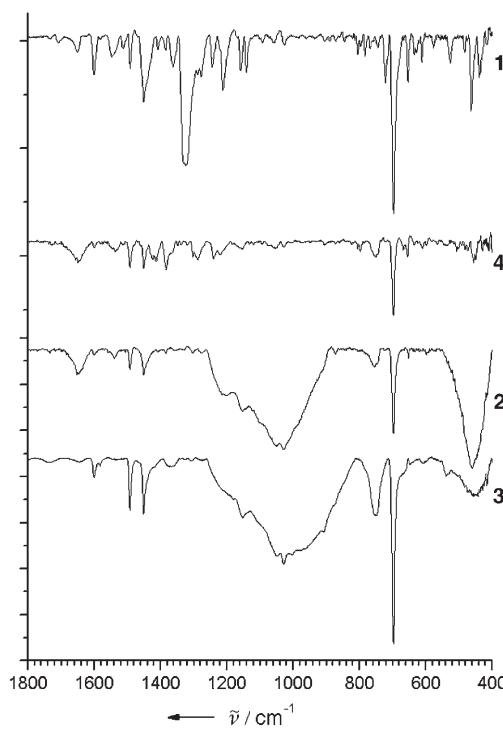


Abbildung 3. FTIR-Spektren der Verbindungen 1–4.

und **3** stimmt mit deren kleineren optischen Bandlücken überein.

Da **1** und **4** im festen Zustand ausreichend stabil sind, können ihre FTIR-Spektren für die Analyse der Strukturen ausgewertet werden. Die große Zahl von Linien in den Spektren spiegelt die niedrige Symmetrie der Käfige C_{94} und C_{98} wider. **1** und **4** zeigen ähnliche Banden im Bereich der radialen Schwingungsmoden (unter 800 cm^{-1}).^[10,11,25] Interessanterweise ist die stärkste niederenergetische Mode bei etwa 697 cm^{-1} für **1** und **4** nahezu gleich. Im Bereich der tangentialen Schwingungsmoden (über 1100 cm^{-1})^[10,11,25] liegen die intensivsten IR-Banden für **1** und **4** bei etwa 1325 bzw. 1383 cm^{-1} . Solche Unterschiede sind auf unterschiedliche Käfigsymmetrien und den Ladungszustand am Fullerenkäfig zurückzuführen.

Mit zunehmender Größe des Fullerenkäfigs nimmt die Zahl möglicher Strukturisomere drastisch zu, und die Molekülsymmetrie verringert sich deutlich.^[26] Für die Fullerene C_{94} , C_{96} , C_{98} und C_{100} lassen sich 134 , 187 , 259 bzw. 450 IPR-Strukturisomere angeben.^[21,26,27] Zahlreiche Rechnungen haben gezeigt, dass die Stabilität der IPR-Isomere für leere^[27,28] und endohedrale Fullerene^[25] stark von der Käfigsymmetrie abhängt. Daher sollten die isolierten stabilen Isomere bevorzugt die energetisch günstigste Käfigstruktur aufweisen.^[25,27,28] Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass sich die Stabilität der IPR-Isomere für endohedrale Fullerene und leere Fullerene gleicher Käfiggröße in einigen Fällen unterscheidet; begründet wird dies durch den Ladungsübergang vom eingeschlossenen Teilchen auf den Fullerenkäfig.^[1,2] Endohedrale Fullerenestrukturen größer als C_{84} mit einem geladenen Käfig wurden bisher nicht theoretisch untersucht, da es enorme Schwierigkeiten bereitet, die Ladung und die beträchtlich erniedrigte Molekülsymmetrie

der größeren Käfige rechnerisch zu berücksichtigen.^[29] Dennoch haben Untersuchungen an C_{84} und $Sc_2@C_{84}$ gezeigt, dass die isomere Struktur von leerem C_{84} ($23:D_{2d}$) größtenteils in $Sc_2@C_{84}$ erhalten bleibt, obwohl ein Ladungsübergang von den beiden eingeschlossenen Sc-Atomen auf den C_{84} -Käfig stattfindet.^[25,28] Für größere Fullerenkäfige sollte demnach die Ladung einen geringeren Einfluss auf die Stabilität haben als die Molekülsymmetrie, die bei den Isomeren der größeren Käfige stark erniedrigt sein kann.^[26,27,29] Somit ist eine Korrelation der Strukturen von **1–4** mit den entsprechenden leeren Fullerenkäfigen möglich, indem man den Einfluss der Ladung des Käfigs vernachlässigt.

Für C_{100} wurde $449:D_2$ als die Struktur mit der niedrigsten Energie berechnet.^[27d] Weiterhin sind die fünf Isomere $18:C_2$, $426:C_1$, $425:C_1$, $442:C_2$ und $148:C_1$ innerhalb eines großen Temperaturbereichs stabil.^[27d] Da die Fullerenestrukturen bei sehr hohen Temperaturen im Lichtbogen entstehen, kommen diese sechs thermodynamisch stabilsten Isomere als mögliche Strukturen für **3** in Frage (Abbildung 4; siehe die Hintergrundinformationen für eine Analyse von **1**, **2** und **4**).

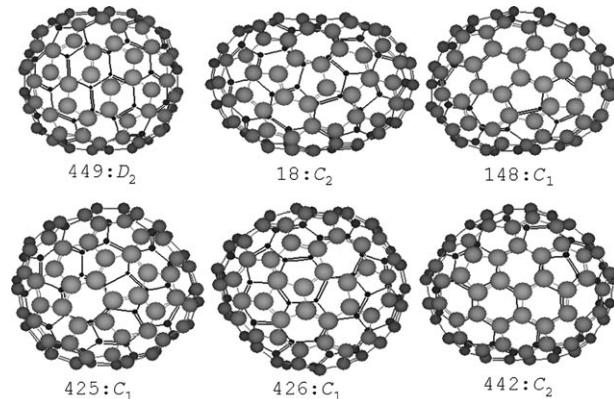


Abbildung 4. Die Strukturen der sechs wahrscheinlichsten Käfigisomere von **3** (Dy-Ionen sind nicht gezeigt) sind auch die thermodynamisch stabilsten IPR-Isomere der leeren C_{100} -Käfige.

Wir haben ein stabiles $Dy_2@C_{100}$ -Dimetallofulleren (**3**) isoliert, das den bisher größten isolierten Fullerenkäfig enthält. Zudem wurden erstmals das Trimetallofulleren $Dy_3@C_{98}$ (**4**) und die beiden $Dy_2@C_{94}$ -Isomere **1** und **2** auch mit vergleichsweise hohen Ausbeuten synthetisiert und isoliert. Die höheren Multimetallofulleren **1–4** wurden in einem HPLC-Schritt hochrein gewonnen. UV/Vis/NIR-spektroskopische Untersuchungen weisen die Verbindungen **1–4** sämtlich als Fullerene mit kleiner Bandlücke aus. In den FTIR-Spektren von **1** und **4** deutet eine große Bandenzahl auf eine geringe Käfigsymmetrie hin; **2** und **3** konnten wegen ihrer Instabilität in fester Form nicht vollständig charakterisiert werden. Diese Ergebnisse ebnen den Weg zur Synthese neuer Fullerene mit großen Käfigen.

Experimentelles

Die Fullerenesynthese nach einer modifizierten Krätschmer-Huffman-Lichtbogenmethode unter Zusatz von NH_3 (20 mbar) wurde bereits

ausführlich beschrieben.^[5,10-12] Nach der Lichtbogensynthese wurde der entstandene Ruß mit Aceton ausgewaschen und dann einer 20-stündigen Soxhlet-Extraktion mit CS₂ unterzogen. Die Fullerene wurden in einem HPLC-Schritt getrennt (Hewlett-Packard/Agilent 1050 mit einer Kombination aus zwei analytischen Buckyprep-Säulen (4.6 × 250 mm, Nacalai Tesque, Japan); Fließmittel: Toluol; UV-Detektion bei 320 nm). Die Reinheit der isolierten Verbindungen wurde mit einer HPLC-Trennung auf einer Buckyclutcher-Säule (10 × 250 mm, Regis, USA) und anschließender LD-TOF-MS (Biflex III, Bruker, Deutschland) von positiven und negativen Ionen bestimmt. Die Probenpräparation und alle experimentellen Details der UV/Vis/NIR- und FTIR-spektroskopischen Messungen wurden bereits beschrieben.^[5,10-12]

Eingegangen am 11. Juli 2005,
veränderte Fassung am 13. September 2005
Online veröffentlicht am 17. Januar 2006

Stichwörter: Dysprosium · Endohedrale Fullerene · Fullerene · IR-Spektroskopie · UV/Vis-Spektroskopie

- [1] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 843–892.
- [2] *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters* (Hrsg.: T. Akasaka, S. Nagase), Kluwer, Dordrecht, **2002**.
- [3] S. Y. Liu, S. Q. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 74–86.
- [4] S. H. Yang, *Trends Chem. Phys.* **2001**, *9*, 31–43.
- [5] L. Dunsch, M. Krause, J. Noack, P. Georgi, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 309–315.
- [6] S. F. Yang, Dissertation, Hong Kong University of Science & Technology, **2003**. Siehe auch a) S. F. Yang, S. H. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9406–9412; b) S. F. Yang, L. Z. Fan, S. H. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8403–8411; c) S. F. Yang, L. Z. Fan, S. H. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4394–4404; d) S. F. Yang, L. Z. Fan, S. H. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 253–258.
- [7] L. J. Wilson, D. W. Cagle, T. P. Thrash, S. J. Kennel, S. Mirzadeh, J. M. Alford, G. J. Ehrhardt, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *192*, 199–207.
- [8] S. Stevenson, P. W. Fowler, T. Heine, J. C. Duchamp, G. Rice, T. Glass, K. Harich, E. Hajdu, R. Bible, H. C. Dorn, *Nature* **2000**, *408*, 427–428.
- [9] a) L. Dunsch, P. Georgi, F. Ziegs, H. Zöller, Deutsches Patent DE 10301722A1, **2003**; b) M. Wolf, K.-H. Müller, Y. Skourski, D. Eckert, P. Georgi, M. Krause, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3371–3374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3306–3309.
- [10] a) M. Krause, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1581–1584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1557–1560; b) M. Krause, J. Wong, L. Dunsch, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 706–711; c) M. Krause, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1445–1449.
- [11] S. F. Yang, L. Dunsch, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 413–419.
- [12] S. F. Yang, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12320–12328.
- [13] C. R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 411–413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 397–399.
- [14] L. Dunsch, A. Bartl, P. Georgi, P. Kuran, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1113–1114.
- [15] H. Kato, A. Taninaka, T. Sugai, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7782–7783.
- [16] C. R. Wang, P. Georgi, L. Dunsch, T. Kai, T. Tomiyama, H. Shinohara, *Curr. Appl. Phys.* **2002**, *2*, 141–143.
- [17] C. R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Nature* **2000**, *408*, 426–427.
- [18] B. P. Cao, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. Kondo, Y. Maeda, G. M. A. Rahman, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9164–9165.
- [19] N. Tagmatarchis, H. Shinohara, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3222–3226.
- [20] N. Tagmatarchis, E. Aslanis, K. Prassides, H. Shinohara, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2374–2379.
- [21] Z. Slanina, X. Zhao, F. Uhlík, S.-L. Lee, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, *630*, 205–213.
- [22] a) H. Shinohara, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, T. Kodama, T. Shida, T. Kato, *Nature* **1992**, *357*, 52–54; b) M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, M. Inakuma, E. Yamamoto, H. Shinohara, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2214–2217.
- [23] Y. F. Lian, Z. J. Shi, X. H. Zhou, Z. N. Gu, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1704–1714.
- [24] M. Krause, S. Baes-Fischlmaier, R. Pfeifer, W. Plank, T. Pichler, H. Kuzmany, N. Tagmatarchis, K. Prassides, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11964–11969.
- [25] a) M. Inakuma, E. Yamamoto, T. Kai, C. R. Wang, T. Tomiyama, H. Shinohara, T. J. S. Dennis, M. Hulman, M. Krause, H. Kuzmany, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5072–5077; b) M. Krause, M. Hulman, H. Kuzmany, T. J. S. Dennis, M. Inakuma, H. Shinohara, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7976–7984.
- [26] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon, Oxford, **1995**.
- [27] a) X. Zhao, Z. Slanina, H. Goto, E. Osawa, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 10534–10540; b) X. Zhao, Z. Slanina, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, *636*, 195–201; c) X. Zhao, Z. Slanina, H. Goto, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4479–4484; d) X. Zhao, H. Goto, Z. Slanina, *Chem. Phys.* **2004**, *306*, 93–104.
- [28] G. Sun, M. Kertesz, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5212–5220.
- [29] Z. Slanina, persönliche Mitteilung.