

Die präzise Synthese von Phenyl-erweiterten cyclischen Hexa-peri-hexabenzocoronenen ausgehend von polyarylierten [n]Cyclopaphenylenen mithilfe der Scholl-Reaktion**

Martin Quernheim, Florian E. Golling, Wen Zhang, Manfred Wagner, Hans-Joachim Räder, Tomohiko Nishiuchi* und Klaus Müllen*

Abstract: Die longitudinale Erweiterung von Cyclopaphenylenen (CPPs) hin zu ultrakurzen Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) ist entscheidend für die lösungsbasierte Bottom-up-Synthese von CNTs. In dieser Arbeit wird die longitudinale Erweiterung des CPP-Grundgerüsts zu polyarylierten [n]CPPs durch die Einführung von Hexaphenylbenzoleinheiten beschrieben. Des Weiteren wird die Anwendbarkeit der Scholl-Reaktion zum selektiven Aufbau von graphenischen Seitenwänden demonstriert. Ringgröße und Substitutionsmuster der polyarylierten [n]CPPs wurden variiert, um spannungsinduzierte Nebenreaktionen während der oxidativen Cyclodehydrierung zu vermeiden, und cyclische para-Hexa-peri-hexabenzocoronenen-Trimere ([3]CHBCs) wurden auf diesem Weg selektiv erhalten. Dieses Konzept bietet einen Zugang zu ultrakurzen Kohlenstoffnanoröhren, sofern weitere Benzolringe mit der richtigen Konnektivität eingebracht werden.

Die Synthese von monodispersen Kohlenstoffnanoröhren (CNT)-Seitenwandsegmenten mit definierter Länge und definiertem Durchmesser, als mögliche Wachstumskeime für die CNT-Synthese, ist eine Herausforderung in der organi-

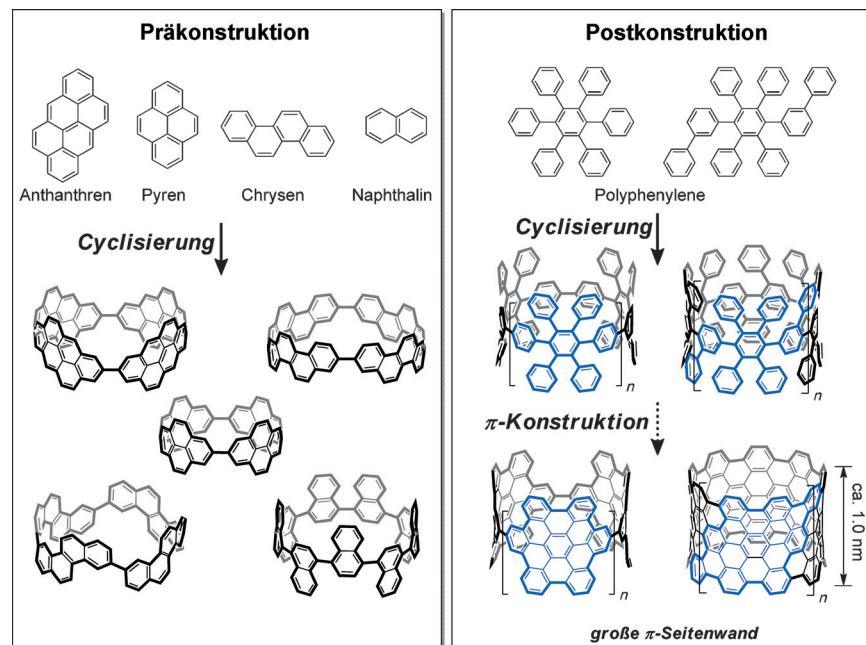


Abbildung 1. Konzept der Prä- und Postkonstruktion für die Synthese von CNT-Segmenten mit großen π -Seitenwänden.

schen Synthese und den Materialwissenschaften. Der entscheidende Schritt für die erfolgreiche Bottom-up-Synthese von CNT-Segmenten ist die dreidimensionale (3D) Anordnung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs). Die Eigenschaften von PAKs hängen stark von deren Größe und Form ab, die durch den Bottom-up-Ansatz zur Synthese von 1D- und 2D-PAKs wie Kohlenstoffnanostreifen (GNRs, graphene nanoribbons)^[1–5] bzw. Nanographen (NG)^[6–10] eingestellt werden. Die Bottom-up-Synthese von CNTs bleibt dennoch eine herausfordernde Aufgabe. Die erst kürzlich beschriebene oberflächenvermittelte Bottom-up-Synthese von [6,6]-CNTs ausgehend von einseitig geschlossenen Vorstufen auf einer Platinoberfläche^[11] und das longitudinale Wachstum von CPPs^[12,13] sind vielversprechende Wege zu strukturdefinierten CNTs, da die Chiralität und der Durchmesser bereits vorgegeben sind. Hinsichtlich der Struktursteuerung und der Prozessierbarkeit sind lösungsbasierte Bottom-up-Ansätze jedoch erstrebenswerter. Die Pionierarbeiten von Parekh und Guha im Jahr 1934^[14] und noch mehr die Bestrebungen von Vögtle und seinen Mitarbeitern fast sechzig Jahre später^[15] führten zur erfolgreichen Synthese

[*] Dr. M. Quernheim, Dr. F. E. Golling, W. Zhang, Dr. M. Wagner, Dr. H.-J. Räder, Dr. T. Nishiuchi, [+] Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: tomohiko.nishiuchi@gmail.com
muellen@mpip-mainz.mpg.de

Dr. F. E. Golling
Graduiertenschule Materials Science in Mainz (Deutschland)

[†] Derzeitige Adresse: Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der EU (FP 7 256617 MOLESOL) und der DFG (Projekt MU 334/36-1) unterstützt. F.E.G. dankt der Graduiertenschule MAINZ für ein Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201500392> zu finden.

einer Pikkoröhre durch Herges et al. 1996^[16] und der CPPs 2008,^[35] welche den kleinsten Ausschnitt eines CNT mit Sesselkonfiguration darstellen.^[17–35] Eine Vergrößerung des π -Systems, als Ansatz zur Bildung von CNT-Segmenten, kann mit Prä- und Postkonstruktionsmethoden erreicht werden (Abbildung 1). Die Einbindung von Naphthalin-,^[25] Chrysen-,^[24,29] Anthanthren-^[23] oder Pyrenbausteinen^[18,20] in den Kohlenstoffnanoring ist ein Beispiel für die Präkonstruktionsmethode (Abbildung 1). Jedoch scheint die longitudinale π -Erweiterung und der Zugang zu vollständig konjugierten CNT-Segmenten infolge der Schwierigkeiten bei der Funktionalisierung und der Herausforderung, vollständig konjugierte CNT-Seitenwandsegmente herzustellen, beschränkt zu sein.^[28,36]

Als Alternative haben wir die Postkonstruktionsmethode entwickelt, bei der analog zur Synthese von GNRs und NG, nachdem die cyclische Struktur erhalten ist, die große π -Oberfläche durch die Scholl-Reaktion gebildet wird (Abbildung 1).^[37] Dieser Ansatz versetzt uns in die Lage, verschiedene CNT-Segmente mit großen π -Seitenwänden, z.B. Hexa-*peri*-hexabenzocoronen (HBC), herzustellen. Um diese CNT-Segmente zu erhalten, wurden die Polyphenylenmakrocyclen und -zylinder **1** bis **4** synthetisiert (Abbildung 2). Die hohe Ringspannung in diesen Makrocyclen verhinderte jedoch eine saubere und selektive Cyclodehydrierung zu CNT-Segmenten, und es wurden stattdessen unvollständig reagierte, chlorierte oder 1,2-Phenyl-umgelagerte Verbindungen erhalten.^[38] Deshalb stellen wir in dieser Arbeit die neu entworfenen Polyphenylenmakrocyclen **5a,b** und **6** vor, die ein [15]- oder [21]CPP-Grundgerüst mit Alkylsubstituenten an den kritischen Positionen aufweisen, um 1,2-Phenylwanderungen zu verhindern (Schema 1). Zur Vermeidung von Umlagerungen im letzten Schritt enthält der Makrocyclus **6** 4,5,9,10-Tetrahydropyreneinheiten, die ethylenverbrückten Biphenylen gleichen. Darüber hinaus zeigen wir die Eignung der Scholl-Reaktion für die Synthese der [15,15]- und [21,21]-CNT-Seitenwandsegmente **7** und **8** mithilfe der Postkonstruktionsmethode.

Der Ausgangspunkt für die Synthese der Phenyl-erweiterten und methylfunktionalisierten cyclischen *para*-Hexaphenylbenzol-Trimere ([3]CHPBs) **5a,b** war die Einbindung von 2-Chlor-1,3-dimethylbenzol in ein tetraaryliertes Benzochinon, um das *syn*-Diol-Addukt zu erhalten (für Details siehe die Hintergrundinformationen). In den folgenden Stufen wurden durch Alkylierung, Arylerweiterung durch Suzuki-Kreuzkupplung und Iodierung mit Iodchlorid die gewinkelten Schlüsselintermediate **10a,b** und **11** erhalten. Die Verbindungen **10** wurden unter Yamamoto-Bedingungen cyclisiert, was vorwiegend die cyclischen Trimere **9a,b** lieferte (Schema 1); lineare Nebenprodukte und höhere Oligomere wurden mit GPC abgetrennt. Die Phenyl-erweiterten [3]CHPBs **5a,b** und **6** wurden durch reduktive Aromatisie-

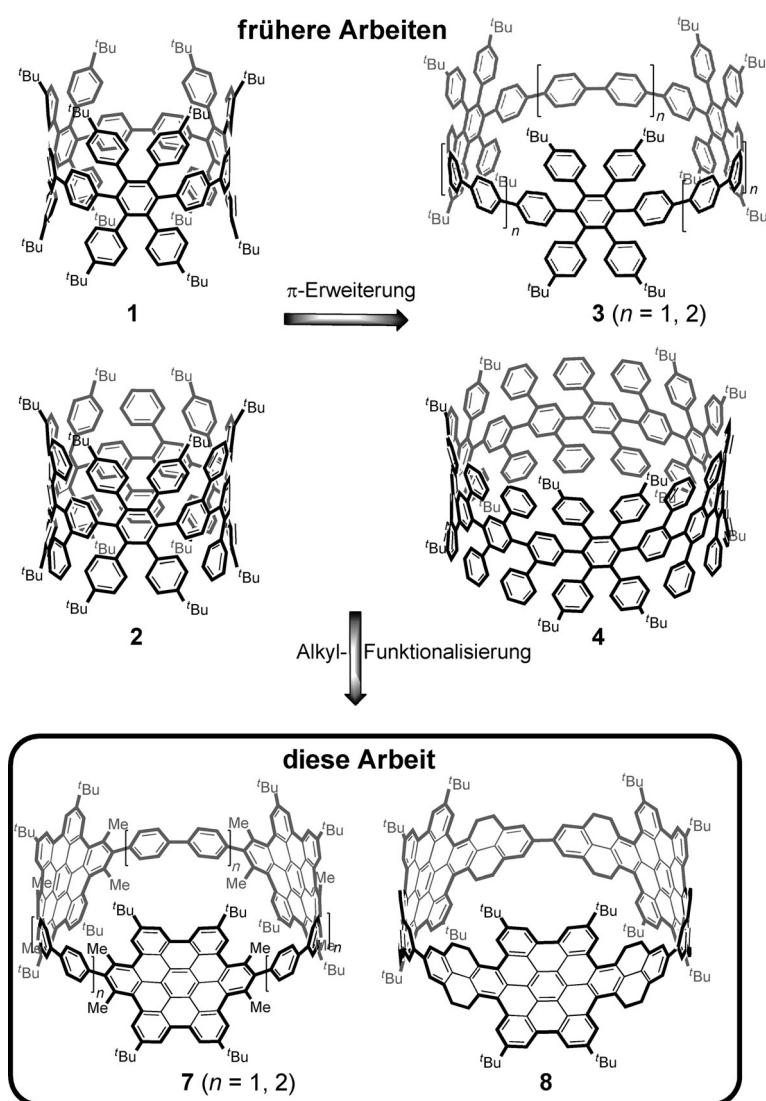
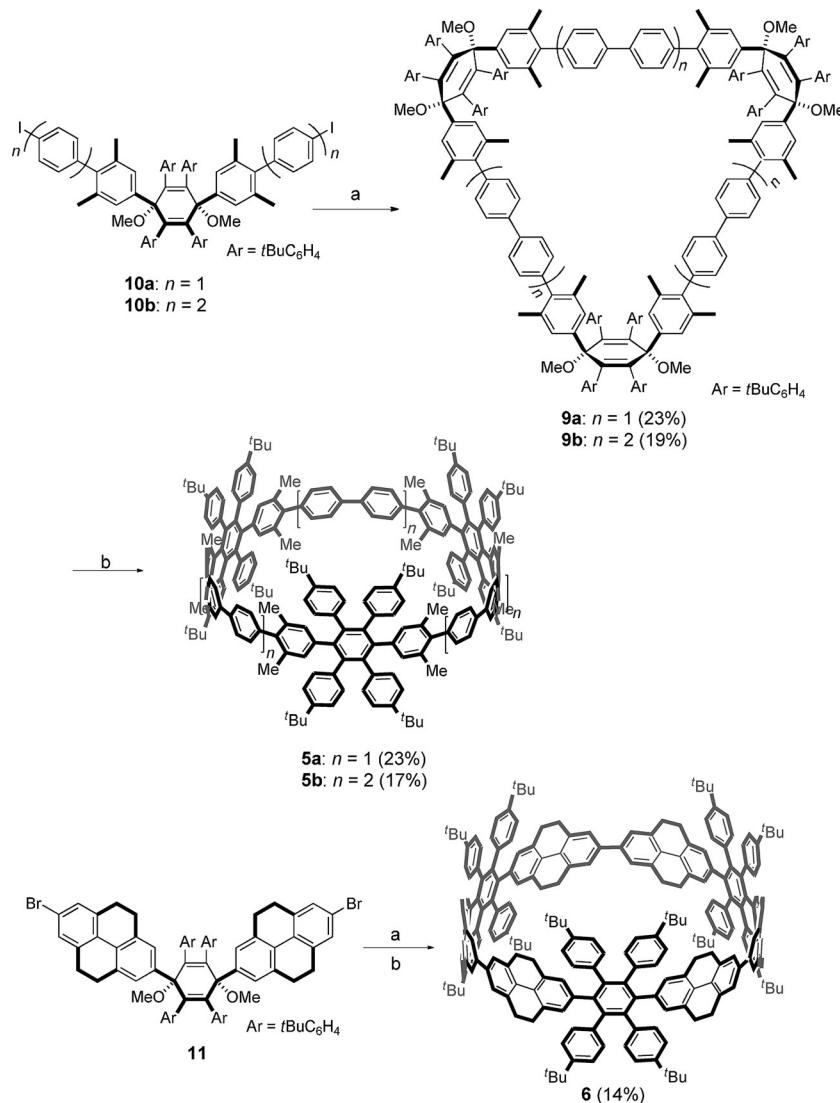


Abbildung 2. Die Polyphenylenmakrocyclen **1–4** und die alkylfunktionalisierten [15,15]- und [21,21]-CNT-Segmenten **7** und **8**.

rung mit Natriumnaphthalid oder niedervalentem Titan in THF erhalten.

Als letzter Schritt zur Bildung von graphenischen Seitenwänden wurden die Makrocyclen **5a,b** und **6** mit Eisenchlorid bei Raumtemperatur cyclodehydriert (Schema 2).^[39–44] In früheren Studien wurden für die nicht-methylierten [3]CHPBs **3** 1,2-Phenylwanderungen beobachtet (Schema 2a). Da sich nun Alkylketten an diesen kritischen Positionen befinden, wurde, trotz der immer noch hohen Ringspannung und der Verdrillung der Vorstufen **5a,b** und **6**, eine selektive Synthese der Phenyl-erweiterten [3]CHBCs **7a,b** und **8** erwartet.^[45]

Bei **5a** ergab die Analyse der Cyclodehydrierungsprodukte einen zusätzlichen Verlust von zwei bis sechs Wasserstoffatomen. Zwei Fraktionen mit einem zusätzlichen Verlust von zwei (Fraktion 1) bzw. vier Wasserstoffatomen (Fraktion 2) wurden durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) abgetrennt und mit MALDI-TOF-Massenspektrometrie analysiert (Abbildung 3a,b); sie weisen auf



Schema 1. Reagentien und Bedingungen: a) $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, cod, 2,2'-Bipyridin, DMF, Toluol, THF, 80°C , 16 h; b) Natriumnaphthalid, THF, -78°C , 1 h, oder TiCl_4 , LiAlH_4 , THF, 80°C , 72 h; cod = 1,5-Cyclooctadien, DMF = *N,N*-Dimethylformamid, THF = Tetrahydrofuran.

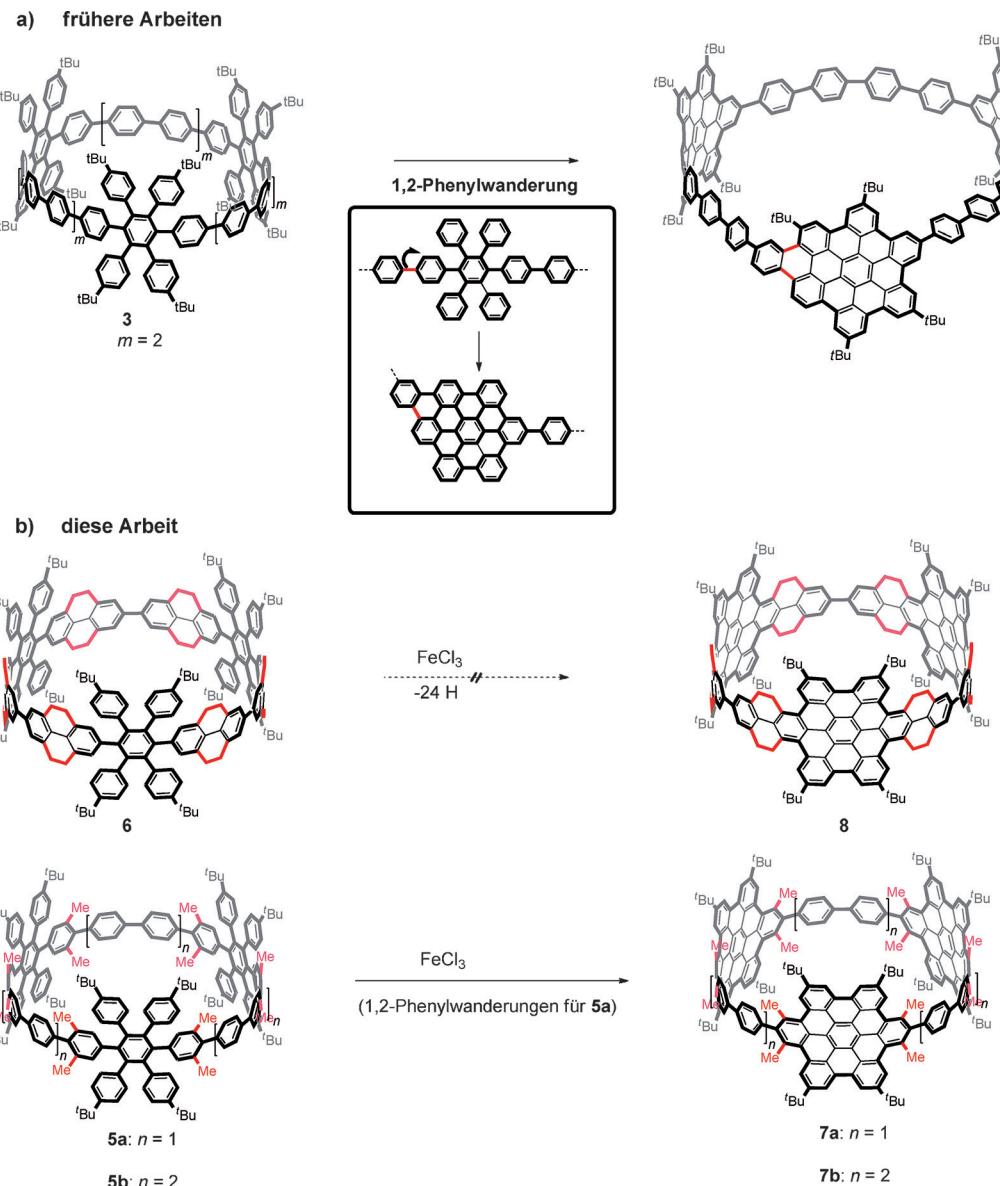
spannungsinduzierte Umlagerungen hin. Bei der oxidativen Cyclodehydrierung von **6** zeigte sich, dass die Reaktion nach einem Verlust von ungefähr 24 der erwarteten 36 Wasserstoffatome stoppte (Details sind in den Hintergrundinformationen zu finden).

Diese Befunde bedeuten, dass die Spannung in den 15-gliedrigen Makrocyclen noch immer zu groß ist, um die gewünschten [3]CHBCs **7a** und **8** ohne spannungsabbauende Nebenreaktionen zu erhalten (Schema 2b).

In früheren Studien haben wir nachgewiesen, dass eine Erweiterung der Ringgröße von einem 15-gliedrigen auf ein 21-gliedriges CPP-Grundgerüst die Tendenz zu Nebenreaktionen signifikant verringert.^[38] Die oxidative Cyclodehydrierung von **5b** bestätigte diesen Trend, und das gewünschte [3]CHBC **7b** wurde selektiv in einer Ausbeute von 80% erhalten (Schema 2b). Das Isotopenmuster des hochauflösten MALDI-TOF-Massenspektrums von **7b** stimmt perfekt mit dem berechneten überein (Abbildung 3c).

NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten die erfolgreiche Synthese von **7b** (die Spektren sind in den Hintergrundinformationen zu finden). Charakteristische Singulets bei 9.27 und 8.94 ppm im ^1H -NMR-Spektrum von **7b** stützen die Bildung von HBC-Einheiten während der Cyclodehydrierung von **5b**. Darüber hinaus belegen die scharfen Singulets der Methyl- und *tert*-Butylsubstituenten bei 2.96 bzw. 1.74 ppm die hohe Symmetrie der angenommenen Struktur von **7b**. 2D-NMR-Techniken ermöglichen die vollständige Strukturaufklärung (siehe die Hintergrundinformationen).

Die elektronischen Absorptions- und Emissionsspektren spiegeln gleichfalls die Spannung und Verdrillung der [3]CHBC-Makrocyclen wider. In den UV/Vis-Absorptionspektronen zeigen sich signifikante Unterschiede zwischen den Absorptionsmaxima von **5a**, **5b** und **6** (Abbildung 4). Das Absorptionsmaximum von CPPs tritt – außer bei Ringgrößen unterhalb von [8]CPP – unabhängig von der Größe bei rund



Schema 2. Cyclodehydrierungsreaktionen.

340 nm auf.^[46] Für **5a** liegt das Absorptionsmaximum bei 280 nm, wohingegen es für **5b** bathochrom zu 303 nm verschoben ist, was ein Hinweis auf eine Reduktion der Spannung und der zugehörigen Verdrillung ist.^[47] Noch weiter rotverschoben ist das Absorptionsmaximum von **6** (350 nm), weil die starren Tetrahydropyreneinheiten die Verdrillung des CPP-Grundgerüsts reduzieren, was die π -Konjugation im Vergleich zu der in **5a** erhöht.^[48]

Die Emissionsmaxima von **5a**, **5b** und **6** liegen bei 420, 403 bzw. 420 nm. Verglichen mit den Stokes-Verschiebungen von **5b** (8190 cm^{-1}) und **6** (4760 cm^{-1}) ist die von **5a** relativ groß (11900 cm^{-1}). Da **5a** im Grundzustand ein hochverdrilltes CPP-Grundgerüst aufweist, tritt eine Relaxation der Spannung im angeregten Zustand auf, was eine große Stokes-Verschiebung zur Folge hat.^[38, 46, 49] Die elektronischen Absorptions- und Emissionsspektren des Cyclodehydrierungsprodukts **7b** weisen charakteristische Merkmale von substi-

tuierten HBCs auf, mit schwachen α - und p -Absorptionsbanden bei 421, 400 und 350 nm und einer intensiven β -Bande bei 367 nm sowie Emissionsmaxima bei 479, 508 und 545 nm.^[50, 51]

Wir haben hier die Synthese des [3]CHBC-Makrocyclus **7b** beschrieben. Die Kombination aus Ringvergrößerung und Schutz der kritischen Positionen setzte die spannungsabbauenden Nebenreaktionen herab und führte selektiv zu [3]CHBCs. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass graphenische Seitenwände in gespannten Ringen mithilfe der Scholl-Reaktion gebildet werden können. Da die π -Erweiterung des [3]CHBC-Grundgerüsts zu CNT-Seitenwandsegmenten führen würde, ist unsere Postkonstruktionsmethode ein vielversprechender Ansatz zur Bottom-up-Synthese von CNTs. Doch die Ringspannung in den 15-gliedrigen Makrocyclen **5** und **6** ist immer noch zu hoch, um eine selektive und vollständige Dehydrierung zu ermöglichen, außerdem sind grö-

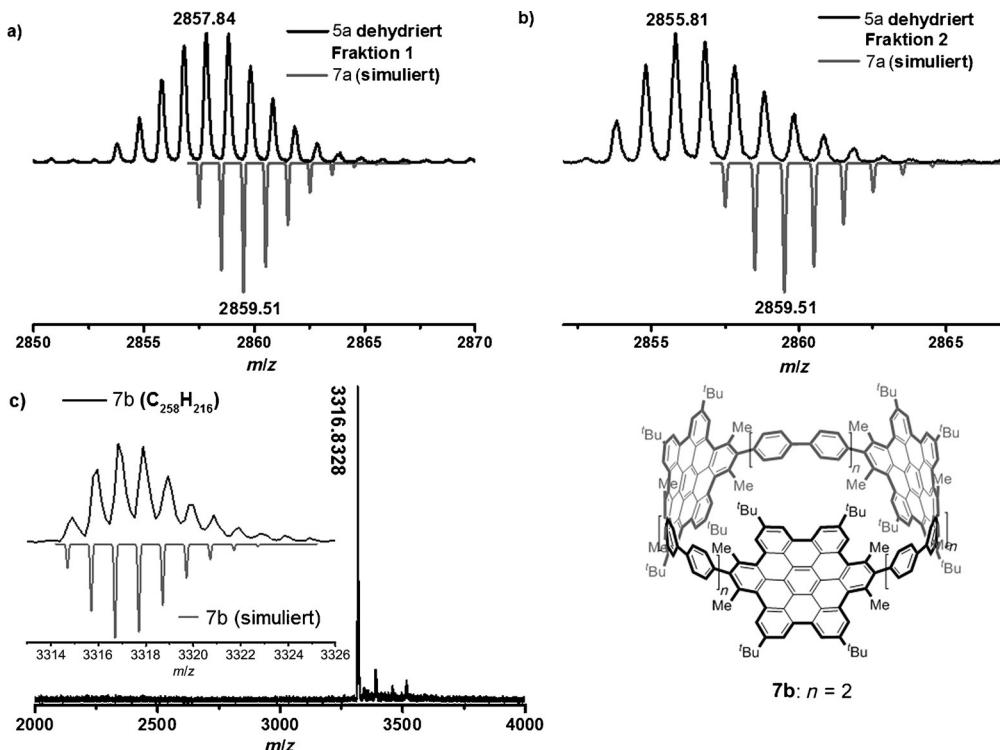


Abbildung 3. Hochauflöste MALDI-TOF-Massenspektren von **7b** und **5a** nach der Cyclodehydrierung und der Vergleich zu den berechneten Isotopenmustern: a) HPLC-Fraktion 1 von **5a**; b) HPLC-Fraktion 2 von **5a**; c) MALDI-TOF-Spektrum von **7b** und dessen Struktur.

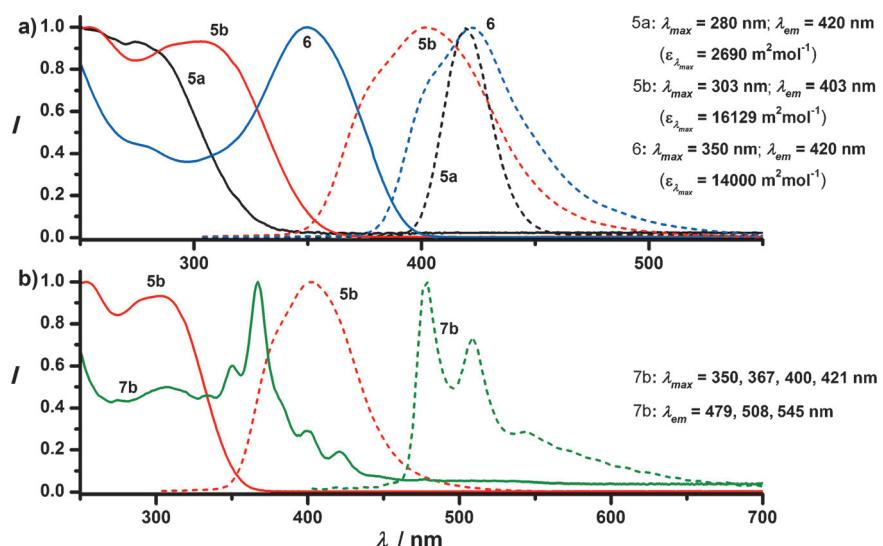


Abbildung 4. UV-Vis- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) von a) **5a, b** und **6**, b) **5b** und **7b** in CH_2Cl_2 .

ßere Ansätze bisher nur begrenzt möglich. Deshalb ist die Synthese von Polyphenylenmakrocyclen mit ausreichender Größe und geeigneter Struktur, um quantitativ konjugierte und graphenische Seitenwände herzustellen, die künftige Herausforderung für die effiziente Bottom-up-Synthese von CNTs.

Stichwörter: Cycloparaphenylen · Kohlenstoffnanoröhren · Makrocyclen · Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe · Scholl-Reaktionen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10341–10346
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10482–10487

- [1] A. Narita, X. Feng, Y. Hernandez, S. A. Jensen, M. Bonn, G. Fytas, O. Ivasenko, S. De Feyter, K. Müllen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 126–132.
- [2] R. Berger, A. Giannopoulos, P. Ravat, M. Wagner, D. Beljonne, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10520–10524; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10688–10692.

[3] Y. Fogel, L. Zhi, A. Rouhanipour, D. Andrienko, H. J. Räder, K. Müllen, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6878–6884.

[4] M. G. Schwab, A. Narita, Y. Hernandez, T. Balandina, K. S. Mali, S. De Feyter, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18169–18172.

[5] L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2540–2543; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2588–2591.

[6] X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer, K. Müllen, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 421–426.

[7] V. S. Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2696–2699; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2843–2846.

[8] M. Müller, V. S. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1607–1610; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1679–1682.

[9] D. Wasserfallen, M. Kastler, W. Pisula, W. A. Hofer, Y. Fogel, Z. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1334–1339.

[10] S. M. Draper, D. J. Gregg, R. Madathil, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3486–3487.

[11] J. R. Sanchez-Valencia, T. Dienel, O. Gröning, I. Shorubalko, A. Mueller, M. Jansen, K. Amsharov, P. Ruffieux, R. Fasel, *Nature* **2014**, *512*, 61–64.

[12] H. Omachi, T. Nakayama, E. Takahashi, Y. Segawa, K. Itami, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 572–576.

[13] X. Yu, J. Zhang, W. Choi, J.-Y. Choi, J. M. Kim, L. Gan, Z. Liu, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3343–3349.

[14] V. C. Parekh, P. C. Guha, *J. Indian Chem. Soc.* **1934**, *11*, 95–100.

[15] R. Friederich, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1723–1732.

[16] S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2669–2671; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2834–2836.

[17] P. J. Evans, E. R. Darzi, R. Jasti, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 404–408.

[18] T. Iwamoto, E. Kayahara, N. Yasuda, T. Suzuki, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6430–6434; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6548–6552.

[19] E. Kayahara, V. K. Patel, S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2284–2287.

[20] A. Yagi, G. Venkataramana, Y. Segawa, K. Itami, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 957–959.

[21] F. Sibbel, K. Matsui, Y. Segawa, A. Studer, K. Itami, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 954–956.

[22] A.-F. Tran-Van, E. Huxol, J. M. Basler, M. Neuburger, J.-J. Adjizian, C. P. Ewels, H. A. Wegner, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1594–1597.

[23] T. Matsuno, S. Kamata, S. Hitosugi, H. Isobe, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3179–3183.

[24] S. Hitosugi, T. Yamasaki, H. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12442–12445.

[25] A. Yagi, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2962–2965.

[26] J. Xia, R. Jasti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2474–2476; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2524–2526.

[27] S. Hitosugi, W. Nakanishi, H. Isobe, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1550–1552.

[28] T. J. Sisto, X. Tian, R. Jasti, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5857–5860.

[29] S. Hitosugi, W. Nakanishi, T. Yamasaki, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 492–496.

[30] T. Iwamoto, Y. Watanabe, Y. Sakamoto, T. Suzuki, S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8354–8361.

[31] Y. Segawa, P. Šenel, S. Matsuura, H. Omachi, K. Itami, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 423–425.

[32] H. Omachi, S. Matsuura, Y. Segawa, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10202–10205; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10400–10403.

[33] S. Yamago, Y. Watanabe, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 757–759; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 769–771.

[34] H. Takaba, H. Omachi, Y. Yamamoto, J. Bouffard, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6112–6116; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6228–6232.

[35] R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646–17647.

[36] J. Xia, M. R. Golder, M. E. Foster, B. M. Wong, R. Jasti, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19709–19715.

[37] T. Nishiuchi, X. Feng, V. Enkelmann, M. Wagner, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16621–16625.

[38] F. E. Golling, M. Quernheim, M. Wagner, T. Nishiuchi, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1525–1528; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1551–1554.

[39] D. J. Jones, B. Purushothaman, S. Ji, A. B. Holmes, W. W. H. Wong, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8066–8068.

[40] A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, R. Kishi, Y. Shigeta, M. Nakano, K. Tokunaga, K. Kamada, T. Kubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1430–1437.

[41] A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 592–594.

[42] P. Rempala, J. Kroulík, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5067–5081.

[43] R. Scholl, C. Seer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *394*, 111–177.

[44] L. Zhai, R. Shukla, R. Rathore, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3474–3477.

[45] Y. Segawa, H. Omachi, K. Itami, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2262–2265.

[46] M. Fujitsuka, D. W. Cho, T. Iwamoto, S. Yamago, T. Majima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14585–14588.

[47] T. Nishihara, Y. Segawa, K. Itami, Y. Kanemitsu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3125–3128.

[48] D. Sundholm, S. Taubert, F. Pichierri, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2751–2757.

[49] L. Adamska, I. Nayyar, H. Chen, A. K. Swan, N. Oldani, S. Fernandez-Alberti, M. R. Golder, R. Jasti, S. K. Doorn, S. Tretyak, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6539–6546.

[50] Z. Wang, M. D. Watson, J. Wu, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2004**, 336–337.

[51] M. Kastler, W. Pisula, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4286–4296.

Eingegangen am 15. Januar 2015,
veränderte Fassung am 14. April 2015
Online veröffentlicht am 25. Juni 2015