

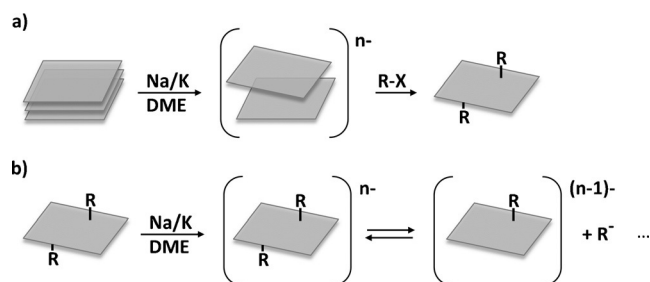


Mono- und ditope Bisfunktionalisierung von Graphen

Kathrin C. Knirsch⁺, Ricarda A. Schäfer⁺, Frank Hauke und Andreas Hirsch*

Abstract: Wir berichten zum ersten Mal über die Bisfunktionalisierung von Graphen auf der Basis zweier konsekutiver Reduktions- und kovalenter Additionsschritte. Dieser Ansatz wurde sowohl für die lösungsmittelbasierte Funktionalisierung von Graphen im präparativen Maßstab als auch für die Derivatisierung individueller Kohlenstofflagen auf Oberflächen genutzt. Im ersten Fall ist der elektrophile Angriff aus beiden Halbräumen der Basalebene möglich, was zum Aufbau spannungsfreier Architekturen führt. Im zweiten Fall hingegen gewinnen Retrofunktionalisierungsreaktionen an Bedeutung, insbesondere wenn das entsprechende Anion des Erstaddenden eine gute Abgangsgruppe darstellt.

Die Mehrfachfunktionalisierung von synthetischen Kohlenstoffallotropen, wie Fullerenen, Kohlenstoffnanoröhren und Graphen, mit unterschiedlichen funktionellen Einheiten ist ein attraktives Designkonzept und eine Möglichkeit zur Kombination ihrer chemischen, physikalischen und Materialeigenschaften. Dadurch lassen sich vielversprechende praktische Anwendungen im Bereich der Sensorik,^[1] des Nanokompositaufbaus^[2] und biomedizinischer Produkte^[3] verwirklichen. Die Synthese derartiger molekularer Architekturen, bestehend aus einem Kohlenstoffallotrop-Kern und zwei oder mehreren unterschiedlichen kovalent gebundenen Funktionalitäten, konnte im Bereich der Fulleren-^[4–10] und der Kohlenstoffnanoröhrenchemie^[11–15] bereits realisiert werden. Demgegenüber erschien der zielgerichtete Aufbau von gemischt-funktionalen Graphenderivaten nur schwer umsetzbar. Eine der effizientesten Methoden der Graphenfunktionalisierung basiert auf der Reduktion/Exfolierung von Graphit mit Alkalimetallen in inerten Lösungsmitteln und nachfolgendem Abfangen der intermediär gebildeten Graphenide mit geeigneten Elektrophilen (Schema 1 a). Wir haben kürzlich gezeigt, dass auf diesem nasschemischen Weg alkylierte, arylierte und hydrierte Graphenderivate mit hohen Funktionalisierungsgraden – Addition auf beiden Seiten der Basalebene – hergestellt werden können.^[16–18] Im Fall von vergleichbaren Funktionalisierungsreaktionen an Kohlenstoffnanoröhren und Fullerenen haben wir^[19] und andere^[20] nachgewiesen, dass derartige Additionsreaktionen reversibel ablaufen können. Vergleichbare reversible Prozesse, wie in



Scheme 1. a) Reduktive Funktionalisierung und b) reduktive Retrofunktionalisierung von Graphen.

Schema 1 b gezeigt, sollten sicherlich auch eine Rolle in der Graphenchemie spielen. Dies konnte bisher jedoch nicht zweifelsfrei belegt werden. Man darf auch nicht außer Acht lassen, dass a) die kovalente Fulleren- und Kohlenstoffnanoröhrenchemie monotop abläuft (hier ist lediglich die exohedrale Addendbindung möglich), wohingegen die Funktionalisierung von Graphen sowohl monotop (wenn ein Graphenhalbraum durch ein Substrat abgeschirmt wird) als auch ditop (in Dispersion) durchgeführt werden kann; b) eine ausgedehnte homotope Addendaddition letztendlich zu einem drastischen Anstieg der Spannungsenergie dieser Systeme führen kann (Wechselwirkung zwischen ekliptisch angeordneten Addenden, Abweichung von „normalen“ Bindungswinkeln); c) ditope Additionsreaktionen zu stabileren und weniger gespannten Geometrien führen sollten und letztendlich sogar zur Synthese von vollständig spannungsfreiem Graphen mit sechsgliedrigen Kohlenstoffringsystemen in Sesselkonfiguration.^[18,21,22] Es ist anzunehmen, dass der Grad der Retrofunktionalisierung (Schema 1 b) sowohl durch die Spannungsenergie des Graphenaddukts selbst als auch durch die Stabilität der Abgangsgruppe R[−] bestimmt wird. Hier präsentieren wir zum ersten Mal a) eine Reaktionsfolge zur erfolgreichen mono- und ditopen Bisfunktionalisierung von Graphen und b) die begleitende Untersuchung der zugrundeliegenden Topizitäts- und Abgangsgruppenabhängigkeit der Retrofunktionalisierung.

Für die konsekutive Graphenfunktionalisierung haben wir die Umsetzung der intermediär gebildeten Graphenid-Anionen mit Diazoniumsalzen^[16] und Alkyljodiden^[17] gewählt. Für die Untersuchung des Topizitätseinflusses wurden die Additionsreaktionen zum einen in Dispersion (ditope Funktionalisierung von Graphen in präparativem Maßstab) und zum anderen an CVD-Graphen auf einem Si/SiO₂-Substrat (monotope Funktionalisierung von Graphen) durchgeführt. Für die lösungsmittelbasierte Graphenfunktionalisierung wurde reiner Naturgraphit **G_P** durch nasschemische Reduktion mit Na/K-Legierung in 1,2-Dimethoxyethan (DME) aktiviert/exfoliert. Anschließend wurden die inter-

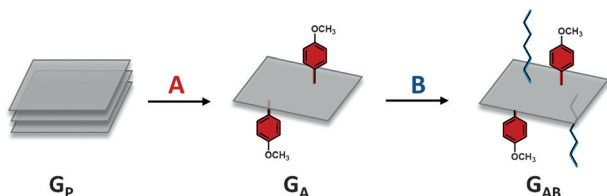
[*] K. C. Knirsch,^[+] R. A. Schäfer,^[+] Dr. F. Hauke, Prof. Dr. A. Hirsch
Department Chemie und Pharmazie und
Zentralinstitut für Neue Materialien und Prozesstechnik (ZMP)
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: andreas.hirsch@fau.de

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID)
 eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201511807>
zu finden.

mediär gebildeten, negativ geladenen Graphenidlagen mit dem ersten Elektrophil umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde eine zweite Aktivierung (Na/K-Legierung in DME) durchgeführt, woran sich die Zugabe des zweiten, komplementären elektrophilen Addenden anschloss.

Für die Synthese von 4-Methoxyphenyl-Hexyl-Graphen G_{AB} haben wir 4-Methoxyphenyldiazonium-tetrafluorborat **A** als erstes und *n*-Hexyliodid **B** als zweites Elektrophil eingesetzt (Schema 2).



Schema 2. Die schrittweise reduktive Aktivierung von Graphit G_P und G_A mit Na/K-Legierung in DME und die darauffolgende Addition der Elektrophile 4-Methoxyphenyldiazonium-tetrafluorborat **A** und *n*-Hexyliodid **B**, die zu dem bisfunktionalisierten Graphenderivat G_{AB} führt.

Die massenspektrometrisch gekoppelte thermogravimetrische Analyse (TGA-MS; Abbildung 1) zeigte für G_{AB} im Vergleich zum Ausgangsmaterial (graue Kurve) einen ausgeprägten Masseverlust von -20.6% (schwarze Kurve), der mit den charakteristischen Fragmenten der massenspektrometrisch detektierten Hexyleinheiten und der entsprechenden 4-Methoxyphenyl-Einheiten korreliert – Signaldetektion

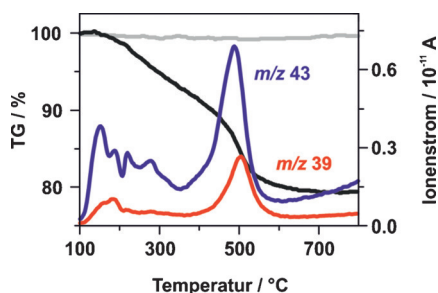


Abbildung 1. TG-Profil des 4-Methoxyphenyl-Hexyl-funktionalisierten Reaktionsproduktes G_{AB} (schwarz) und reinem Graphit G_P (grau) mit den charakteristischen Massenfragmenten von G_{AB} , die sich den Aryl- (m/z 39) und Alkylgruppen (m/z 43) zuordnen lassen.

für m/z 39, 77, 78, 107 und 108 (siehe Schema S1) bei einer Abspaltungstemperatur von 510°C (siehe auch Abbildung S1, oben und Mitte). Diese Massenfragmente können Allyl- (m/z 39), Phenyl- (m/z 77, 78) und Methoxyphenyl-einheiten (m/z 107, 108) zugeordnet werden, was die erfolgreiche kovalente Anbindung des Methoxyphenyladdenden, gebildet durch Stickstoffextrusion aus der analogen Diazoniumverbindung, belegt. Die Massenfragmente m/z 43 (Propyl-), 57 (Butyl-), 71 (Pentyl-) und 85 (Hexyleinheit) (siehe Schema S1) mit einem detektierten Intensitätsmaximum bei 480°C (siehe Abbildung S1, unten) sind der direkte Nachweis für die Alkylierung mittels *n*-Hexyliodid.

Eine weitergehende Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgte mittels statistischer Raman-Spektroskopie (SRS).^[23] In der Graphenanalytik stellt dies eine hocheffiziente Methode zur Charakterisierung der kovalenten Bindungen und somit der Struktur von G_{AB} dar. Zur Analyse der durch die kovalente Anbindung der funktionellen Einheiten eingebrachten $C(sp^3)$ -Zentren wurde das mittlere Verhältnis der D- und G-Banden-Intensität (mittleres I_D/I_G -Verhältnis) bestimmt. Das Auftreten der D-Bande ist defektinduziert und daher dient das Intensitätsverhältnis zwischen ihr und der Graphen-typischen G-Bande als Maß für den Funktionalisierungsgrad. Für das primäre Graphenaddukt G_A wurde ein mittleres I_D/I_G -Verhältnis von 0.7 (Abbildung 2 a, Tabelle S2)

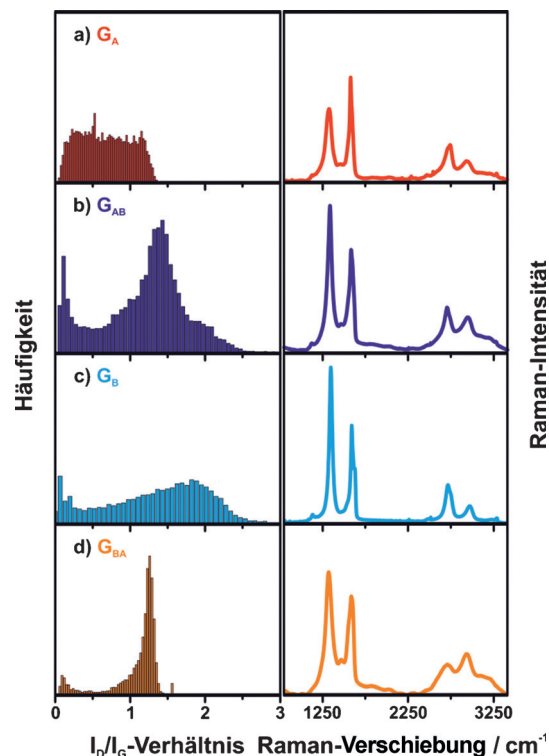
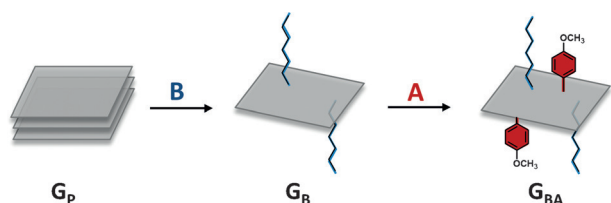


Abbildung 2. Links: Raman-Histogramme (I_D/I_G -Verhältnis) von G_A , G_{AB} , G_B und G_{BA} . Rechts: Mittelwertspektren der jeweiligen Proben, $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$.

detektiert (vgl. G_P in Abbildung S2, Tabelle S2). Im finalen mehrfachfunktionalisierten Addukt G_{AB} stieg das I_D/I_G -Verhältnis weiter auf 1.4 (Abbildung 2 b, Tabelle S2). Zugleich nimmt die statistische Verteilungsbreite der I_D/I_G -Werte (Abbildung 2 b) im Vergleich zum Primäraddukt G_A deutlich ab (Abbildung 2 a). Wir haben die Reaktionssequenz auch in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt. Dazu wurde Graphit G_P zuerst in die alkylierte Form G_B überführt und dann anschließend reduktiv aryliert – hierbei erhält man das entsprechende mehrfachfunktionalisierte Addukt G_{BA} (Schema 3).

Nach der zweiten Funktionalisierung wurde wieder eine Abnahme der statistischen Verteilungsbreite der I_D/I_G -Werte beobachtet, was insgesamt auf eine ausgesprochen hohe Homogenität der Proben G_{AB} und G_{BA} (Abbildung 2)



Schema 3. Aufbau des ditop bisfunktionalisierten Graphenderivats G_{BA} : Schrittweise reduktive Aktivierung von Graphit G_P und G_B mit Na/K-Legierung in DME und anschließende Addition der Elektrophile *n*-Hexyliodid **B** und 4-Methoxyphenyldiazonium-tetrafluoroborat **A**.

schließen lässt. Das Zwischenprodukt G_B zeigte ein mittleres I_D/I_G -Verhältnis von 1.6 (Abbildung 2c, Tabelle S2), wohingegen das Endprodukt G_{BA} ein mittleres I_D/I_G -Verhältnis von 1.3 aufwies (Abbildung 2d, Tabelle S2). In diesem Zusammenhang ist zu betonen, dass gleichzeitig mit der Abnahme des mittleren I_D/I_G -Verhältnisses von G_B zu G_{BA} eine Verbreiterung der Banden erfolgt. Ein analoges Verhalten wurde für G_{AB} beobachtet.

Auf der Basis der Ergebnisse von Lucchese^[24] und Cançado^[25] lässt sich eine Korrelation zwischen dem gemessenen I_D/I_G -Verhältnis und dem entsprechenden mittleren Defektabstand L_D aufstellen (Abbildung 3). Diese Korrelationskurve weist ein maximales I_D/I_G -Verhältnis bei L_{D-krit} auf. Die I_D/I_G -Verhältnisse können Bereichen ober- oder unterhalb L_{D-krit} auf der Korrelationskurve zugeordnet werden. Um den gesuchten L_D zu bestimmen, muss die Breite der Raman-Banden betrachtet werden.

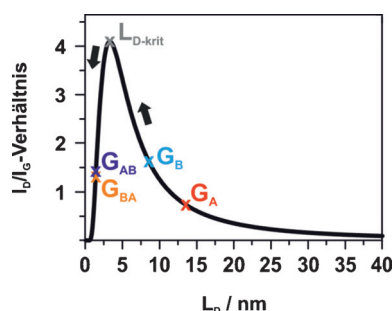


Abbildung 3. Korrelation zwischen dem I_D/I_G -Verhältnis und dem mittleren Defektabstand L_D von G_A , G_{AB} , G_B und G_{BA} ; $\lambda_{exc.} = 532 \text{ nm}$.^[25]

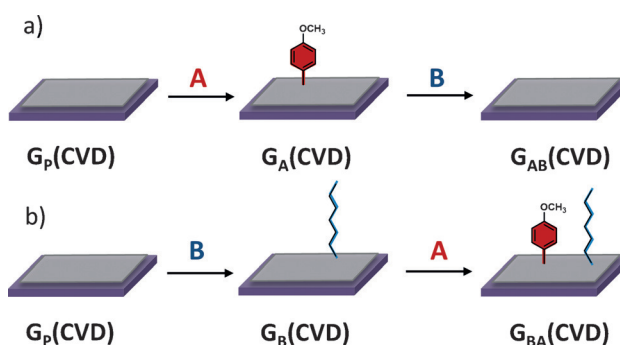
Die Verbreiterung der Raman-Banden speziell in der Region zwischen 2200 und 3300 cm^{-1} ist charakteristisch für eine sehr hohe Defektdichte und einen abnehmenden mittleren Defektabstand L_D in der Graphen-Basalebene (Abbildung 3).^[23,25] In unserem Fall wurden vergleichbare L_D -Werte für die Endprodukte G_{AB} und G_{BA} – jeweils unterhalb von L_{D-krit} – erhalten, unabhängig von der Reihenfolge der durchgeführten Reaktionen.

Diese Ergebnisse belegen eindeutig, dass hier Retrofunktionalisierungsprozesse, wie sie in Schema 1 skizziert sind, keine dominante Rolle spielen. Folglich sind die entsprechenden mehrfachfunktionalisierten Produkte G_{AB} und G_{BA} leicht zugänglich und die Addition der funktionellen Einheiten stellt sich als bevorzugter Prozess gegenüber der

Wiederabspaltung (Retrofunktionalisierung) heraus. Da aus der Dispersion heraus ein ditoper Angriff an Graphen erfolgen kann, kommt es offensichtlich zur Bildung thermodynamisch stabiler Endprodukte.

Idealerweise führt eine 1,2-Addition an eine Doppelbindung des Graphen- sp^2 -Systems, sofern sie von gegenüberliegenden Seiten erfolgt (siehe auch Schema 5a), zu einer nahezu spannungsfreien Bindungssituation.

Konsequenterweise wollten wir daher auch die konsekutive Addition an Graphen, das nur von einem Halbraum aus für den Addenden zugänglich ist, untersuchen. Zu diesem Zweck haben wir auf Si/SiO₂ transferiertes CVD-Graphen verwendet. Hier wurde das monotop substratgeschütztes CVD-Graphen $G_P(\text{CVD})$ mittels eines Tropfens einer Na/K-DME-Lösung reduktiv geladen und in einem Folgeschritt das erste Elektrophil in DME zugegeben (Schema 4). Nach einem Reinigungsschritt mit DME, 2-Propanol, Wasser und Aceton wurde das resultierende funktionalisierte Graphen ein zweites Mal reduktiv aktiviert und mit dem zweiten Elektrophil versetzt.



Schema 4. a) Schrittweise reduktive Aktivierung von CVD-Graphen auf einem Si/SiO₂-Substrat $G_P(\text{CVD})$ und $G_A(\text{CVD})$ mit Na/K-Legierung in DME und anschließende Addition der Elektrophile 4-Methoxyphenyldiazonium-tetrafluoroborat **A** und *n*-Hexyliodid **B**, um zu $G_{AB}(\text{CVD})$ zu gelangen. b) Die umgekehrte Additionsroute, die zu $G_{BA}(\text{CVD})$ führt.

Die Charakterisierung mittels SRS zeigt, dass das Ausgangs-CVD-Graphen $G_P(\text{CVD})$ ein mittleres I_D/I_G -Verhältnis von 0.2 aufweist, das auf Domänengrenzen zurückgeführt werden kann (siehe Abbildung S3–S7 sowie Tabelle S3 und S4 für weitere Raman-Daten).^[26] Die Reduktion selbst führt zu keiner Änderung des I_D/I_G -Verhältnisses (Abbildung S8). Nach der Zugabe von *n*-Hexyliodid steigt jedoch das mittlere I_D/I_G -Verhältnis von 0.2 ($G_P(\text{CVD})$) auf 0.6 an ($G_B(\text{CVD})$; Abbildung 4c, S11; Tabelle S3,S4).

Dies ist ein eindeutiger Beleg für eine erfolgreiche Alkylierung. In diesem Fall erhält man aber versuchsbedingt nur monotop funktionalisiertes Graphen – $G_B(\text{CVD})$. Die anschließende Arylierung mithilfe des entsprechenden Diazoniumsalzes führt zu einem weiteren Anstieg des mittleren I_D/I_G -Verhältnisses auf 0.9 ($G_{BA}(\text{CVD})$; Abbildung 4d, S12; Tabelle S3,S4).

Diese Beobachtung belegt, dass auch der Zweitfunktionalisierungsschritt erfolgreich abläuft und dass es im Fall des substratgeschützten CVD-Graphens zu einer monotopen Bisfunktionalisierung kommt. (Schema 4). Um zu untersu-

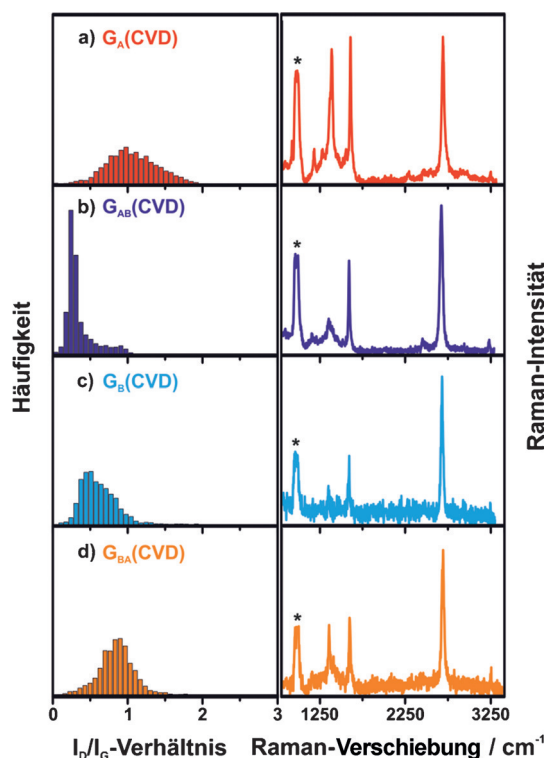
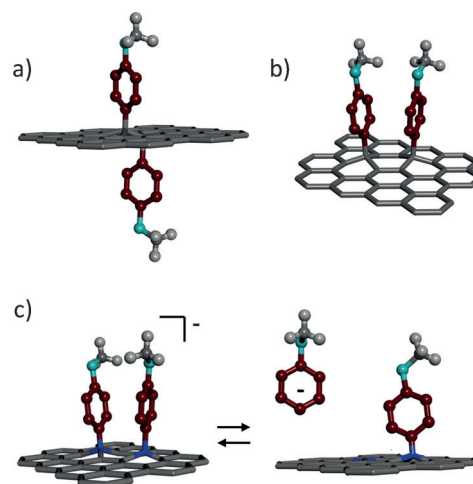


Abbildung 4. Links: Raman-Histogramme (I_D/I_G -Verhältnis) von $G_A(CVD)$, $G_{AB}(CVD)$, $G_B(CVD)$ und $G_{BA}(CVD)$ auf einem Si/SiO₂-Substrat. Rechts: exemplarische Punktspektren der jeweiligen Proben, $\lambda_{exc.} = 532$ nm (*: Si/SiO₂-Substrat).

chen, ob diese Bisfunktionalisierung auch in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt werden kann, wurde zunächst das Diazoniumsalz mit dem CVD-Graphenid $G_P(CVD)$ umgesetzt. Das Intermediat $G_A(CVD)$ weist ein I_D/I_G -Verhältnis von 1.0 auf (Abbildung 4a, S9; Tabelle S3,S4). Bezeichnenderweise beobachteten wir nach der zweiten Reaktionssequenz (reduktive Aktivierung, Zugabe von *n*-Hexyliodid) eine Abnahme des mittleren I_D/I_G -Verhältnisses auf 0.3 (Abbildung 4b, S10; Tabelle S3,4), was nahezu dem Wert des nichtfunktionalisierten Ausgangssystems $G_P(CVD)$ entspricht.

Offensichtlich ist in diesem Fall die Retroreaktion, veranschaulicht in Schema 4a, der vorherrschende Prozess. Der Unterschied zwischen den beiden Reaktionssequenzen auf dem Si/SiO₂-Substrat, gezeigt in Schema 4, kann damit erklärt werden, dass das Arylanion eine bessere Abgangsgruppe darstellt als das Alkylanion. Des Weiteren muss zwischen der ditopen (Schema 2, 3) und der monotopen Funktionalisierung (Schema 4) unterschieden werden. Im ersten Fall können spannungsfreie Additionsgeometrien ausgebildet werden, wohingegen im zweiten Fall die thermodynamische Stabilität der Addukte mit zunehmendem Additionsgrad abnimmt (Schema 5).

Wenn ausreichend gute Abgangsgruppen erzeugt werden können, wird letztendlich die Retroreaktion bevorzugt sein. Wie bereits erwähnt, wurden genau die gleichen Retroreaktionen bereits in der Fulleren- und Kohlenstoffnanoröhren-



Schema 5. Additionsmuster von a) ditop funktionalisiertem Graphen (trans-1,2-Addition) und b) monotop funktionalisiertem Graphen (cis-1,4-Addition). Struktur (a) ist stabiler als (b), da ekliptische 1,2-Wechselwirkungen und ungünstige Bindungswinkel vermieden werden. c) Gleichgewicht zwischen Retrofunktionalisierung und Mehrfachfunktionalisierung.

chemie beobachtet. Dort kann allerdings nur die monotope, exohedrale Addendbindung stattfinden.^[19–20]

Zusammengefasst lässt sich festhalten, dass es uns erstmals gelungen ist, einen Zugang zu bisfunktionalisiertem Graphen unter Anwendung zweier konsekutiver Reduktions- und kovalenter Funktionalisierungsschritte aufzuzeigen. Neben der lösungsmittelbasierten Funktionalisierung von Graphen in präparativem Maßstab konnten wir analoge Additionsreaktionen ebenfalls an auf einem Substrat abgeschiedenem CVD-Graphen durchführen. Während im ersten Fall Angriffe von beiden Seiten der Basalebene möglich sind, die zum Aufbau von spannungsfreien ditopen Additionsarchitekturen führen, ist im zweiten Fall das Graphen- π -System nur von einer Seite her zugänglich. Folglich a) kommt es hier zu einem Aufbau von Spannungsenergie aufgrund der Wechselwirkungen ekliptisch angeordneter Addenden und geometrischer Verzerrung des Kohlenstoffgerüsts; und b) gewinnt hier die reduktionsinduzierte Retrofunktionalisierung an Einfluss – vor allem, wenn das entsprechende Anion des Addenden eine ausreichend gute Abgangsgruppe ist. Diese grundlegenden Reaktivitätsstudien werden für das Design von hochintegrierten Graphen-Architekturen mit komplexen und steuerbaren Funktionalitäten eine entscheidende Rolle spielen.

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen des SFB 953 „Synthetische Kohlenstoffallotrope“ (Projekt A1) durchgeführt. Die Forschung, die zu diesen Ergebnissen führte, wurde teilweise durch das Siebte Forschungsrahmenprogramm der Europäischen Union unter dem Förderkennzeichen „604391 Graphene Flagship“ finanziert. Wir danken auch der Graduiertenschule „Molecular Science“ für finanzielle Unterstützung.

Stichwörter: Funktionalisierung · Graphen · Raman-Spektroskopie · Retrofunktionalisierung · Topizität

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5861–5864
Angew. Chem. **2016**, *128*, 5956–5960

-
- [1] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, Y. Lin, *Electroanalysis* **2010**, *22*, 1027–1036.
- [2] H. Kim, A. A. Abdala, C. W. Macosko, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6515–6530.
- [3] M. Prato, K. Kostarelos, A. Bianco, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 60–68.
- [4] J. Iehl, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4160–4162.
- [5] F. Hörmann, W. Donaubauer, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3329–3337.
- [6] F. Hörmann, M. Brettreich, W. Donaubauer, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2814–2825.
- [7] F. Hörmann, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3188–3197.
- [8] A. Gmehling, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5093–5105.
- [9] A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes: Chemistry and Reactions*, VCH, Weinheim, **2004**.
- [10] J. Lopez-Andarias, A. Bolag, C. Nancoz, E. Vauthey, C. Atienza, N. Sakai, N. Martin, S. Matile, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7543–7545.
- [11] F. G. Brunetti, M. A. Herrero, J. de M. Muñoz, A. Díaz-Ortiz, J. Alfonsi, M. Meneghetti, M. Prato, E. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8094–8100.
- [12] Z. Zhao, Z. Yang, Y. Hu, J. Li, X. Fan, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *276*, 476–481.
- [13] F. Hof, S. Bosch, S. Eigler, F. Hauke, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18385–18395.
- [14] F. Hof, R. A. Schäfer, C. Weiss, F. Hauke, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16644–16651.
- [15] L. Rodríguez-Pérez, R. García, M. Á. Herranz, N. Martín, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7278–7286.
- [16] J. M. Englert, C. Dotzer, G. Yang, M. Schmid, C. Papp, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, E. Spiecker, F. Hauke, A. Hirsch, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 279–286.
- [17] J. M. Englert, K. C. Knirsch, C. Dotzer, B. Butz, F. Hauke, E. Spiecker, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5025–5027.
- [18] R. A. Schäfer, J. M. Englert, P. Wehrfritz, W. Bauer, F. Hauke, T. Seyller, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 754–757; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 782–786.
- [19] Z. Syrgiannis, B. Gebhardt, C. Dotzer, F. Hauke, R. Graupner, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3322–3325; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3394–3397.
- [20] a) R. Kessinger, J. Crassous, A. Herrmann, M. Rüttimann, L. Echegoyen, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1919–1922; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2022–2025; b) N. N. P. Moonen, C. Thilgen, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2000**, 335–336.
- [21] S. Eigler, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7720–7738; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7852–7872.
- [22] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 153401.
- [23] J. M. Englert, P. Vecera, K. C. Knirsch, R. A. Schäfer, F. Hauke, A. Hirsch, *ACS Nano* **2013**, *7*, 5472–5482.
- [24] M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. Martins Ferreira, C. Vilani, M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete, A. Jorio, *Carbon* **2010**, *48*, 1592–1597.
- [25] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. Kulmala, A. C. Ferrari, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3190–3196.
- [26] N. Hosoya, Y. Akaho, M. Inoue, S. Sahoo, M. Tachibana, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *105*, 023108.

Eingegangen am 21. Dezember 2015
Online veröffentlicht am 1. April 2016