

Substratmodulierte reduktive Graphenfunktionalisierung

Ricarda A. Schäfer, Konstantin Weber, Maria Kolečnik-Gray, Frank Hauke, Vojislav Krstić, Bernd Meyer und Andreas Hirsch*

Professor Michael Hanack zum 85. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die kovalente Funktionalisierung von mechanisch exfoliertem Graphenid-Monolagen und -Bilagen auf SiO₂-Wafeln mit λ -Iodanen und anschließende Raman-spektroskopische/-mikroskopische Charakterisierung haben gezeigt, dass Graphen-Monolagen bedeutend reaktiver sind als entsprechende Bilagen. Mittels unterstützender Dichtefunktionalrechnungen konnten wir zeigen, dass die ditope Addendenbindung zu sehr viel stabileren Produkten führt als die entsprechende monotope Reaktion. Dies kann durch die geringere Gitterspannung der Reaktionsprodukte erklärt werden. Die chemische Beschaffenheit des Substrats (Graphen oder SiO₂) spielt dabei eine entscheidende Rolle.

Die systematische Erforschung der allgemeinen Prinzipien der Graphenfunktionalisierung wird eine gezielte Modellierung der Eigenschaften und eine Verbesserung der Prozessierbarkeit ermöglichen. Dies sind Schlüsselfaktoren für die Entwicklung technischer Anwendungen von 2D-Materialien. In diesem Zusammenhang stellt die Einführung und Untersuchung von Funktionalisierungssequenzen an Graphen auf Substraten eine sehr gut geeignete Herangehensweise dar, da dadurch gut definierte Bedingungen für die chemische Transformation selbst und eine sehr gradlinige Produktanalyse gewährleistet werden.^[1] In vorangegangenen Studien wurde gezeigt, dass Graphenmodifikationen auf Substraten von der elektronischen,^[2,3] topologischen^[4] und chemischen Struktur des Substrates abhängig sind. Hier betrachten wir nun drei mögliche Reaktionsszenarien der chemischen Beschaffenheit der Substratoberfläche (Oberflächenfunktionalitäten): a) die Substratoberfläche ist inert und daher sind nur

einseitige (monotope) Additionsreaktionen möglich^[5–7] (Abbildung 1 a), b) das Substrat trägt Oberflächenfunktionalitäten, die nach erfolgreichem Angriff eines Erstaddenden R zu einer nachfolgenden ditopen Funktionalisierung des Graphens führen können^[8] (Abbildung 1 b), und c) das Substrat ist geschützt durch eine zweite Graphenlage. Daraus ergibt sich die Frage, ob nach dem Angriff eines Addenden R an der lösungsmittelseitig zugänglichen Graphenlage eine nachfolgende kovalente Bindungsknüpfung zu der darunter befindlichen Graphenlage ein energetisch möglicher Prozess ist oder nicht (Abbildung 1 c).^[9]

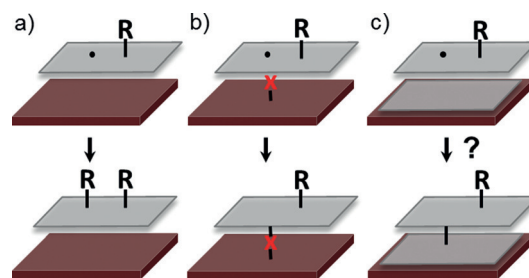


Abbildung 1. Mögliche Reaktionsszenarien für die Funktionalisierung einer Graphen-Monolage auf Substraten: a) monotope Reaktionssequenz auf einem inertem Substrat, b) ditope Reaktionssequenz mit der Bindung von reaktiven Oberflächenfunktionalitäten X und c) potenzielle ditope Reaktionssequenz mit einer C-C-Bindungsbildung zwischen den Graphenlagen.

Um diese drei in Abbildung 1 dargestellten Reaktionsszenarien zu untersuchen, haben wir die reduktive Funktionalisierung von Graphen gewählt. Diese haben wir bereits kürzlich erfolgreich im präparativen Maßstab und für die substratbasierte Derivatisierung von Graphen genutzt.^[10–14] Im Unterschied zu anderen Reaktionssequenzen wird hier das Graphen vor der eigentlichen Funktionalisierung negativ geladen. Die dadurch aktivierten Graphenlagen, bekannt als Graphenide,^[15] werden dann mittels geeigneter Elektrophile, wie Alkyljodide, Diazoniumsalze oder λ -Iodoniumverbindungen, kovalent funktionalisiert.^[11–13,16]

Durch die reduktive Aktivierung wird das Fermi-Niveau angehoben und die Reaktivität des Graphens in Bezug auf eine nachfolgende Funktionalisierung mit organischen Radikalen erhöht. Im Allgemeinen sind derartige Radikaladditionen an Graphen immer mit der Bildung einer nicht abgesättigten Bindungsstelle verbunden. Im Fall der Monolagenfunktionalisierung auf einem Substrat kann angenommen werden, dass das Substrat, das funktionelle Endgruppen be-

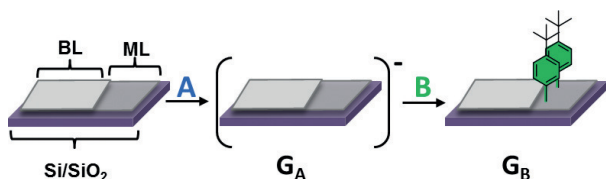
[*] R. A. Schäfer, Dr. F. Hauke, Prof. Dr. A. Hirsch
Department Chemie und Pharmazie &
Zentralinstitut für Neue Materialien und Prozesstechnik (ZMP)
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: andreas.hirsch@fau.de

K. Weber, Prof. Dr. B. Meyer
Interdisziplinäres Zentrum für Molekulare Materialien (ICMM) und
Computer-Chemie-Centrum (CCC)
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Nägelsbachstraße 25, 91052 Erlangen (Deutschland)
Dr. M. Kolečnik-Gray, Prof. Dr. V. Krstić
Department Physik
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Erwin-Rommel-Straße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID)
eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201607427>
zu finden.

reistellt, mit den ungesättigten Bindungsstellen des auf dem Substrat platzierten Graphens wechselwirkt und somit eine monotope Reaktionssequenz in ein ditopes Reaktionszenario (b) gewandelt wird. Graphen-Bilagen hingegen stellen eine ideale Modellarchitektur für Szenario (a) und (c) dar (Abbildung 1). In dieser Studie vergleichen wir die Reaktivität einer reduzierten Graphen-Monolage mit der einer entsprechenden Bilage bei der Umsetzung mit Bis(4-*tert*-butylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat (siehe die Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Hierdurch konnten wir erstmals die in Abbildung 1 dargestellte Fragestellung experimentell aufgreifen. Die detaillierte Raman-spektroskopische und -mikroskopische Analyse der Reaktionsprodukte wurde durch die Ergebnisse systematischer Dichtefunktionalrechnungen (DFT) gestützt.

Mit dem Ziel, die Frage der monotopen oder ditopen Reaktionsführung zu erörtern und die unterschiedlichen Reaktivitäten von Graphen-Monolagen und -Bilagen zu untersuchen, haben wir Graphen mechanisch exfoliert und dadurch eine definierte Flocke erhalten, die eine Monolagenregion neben einer Bilagenregion aufweist. Diese Flocke wurde durch die Zugabe einer blauen Lösung von NaK_3 in 1,2-Dimethoxyethan (DME) reduktiv aktiviert (\mathbf{G}_A , Schema 1) – experimentelle Bedingungen siehe ESI.^[10,12,14,17] Der Aktivierung folgte die Zugabe von Bis(4-*tert*-butylphenyl)iodonium-hexafluorophosphat in DME, die zu einer Arylierung der Graphenlage führte (\mathbf{G}_B , Schema 1). Diese



Schema 1. Arylierung einer Graphenflocke (mit Graphen-Monolagen (ML) und -Bilagen (BL)) auf einem Si/SiO_2 -Substrat. A) NaK_3 in DME, B) Bis(4-*tert*-butylphenyl)iodonium-hexafluorophosphat in DME.

Arylierung basiert auf der Bildung eines Arylradikals, das durch einen Elektronentransfer vom geladenen Graphen zum Iodoniumsalz erzeugt wird.^[13,18] Für nichtaktiviertes/neutrales Graphit/Graphen als Startmaterial wird keine kovalente Addition beobachtet (Abbildung S2).^[13]

Um das Reaktionsprodukt zu untersuchen, haben wir statistische Raman-Spektroskopie (SRS) sowie Raman-Mikroskopie (SRM),^[12] sowohl vor als auch nach der reduktiven Aktivierung und nach der Addition des Abfangreagenzes, eingesetzt. Die Erfassung der drei markantesten Raman-Banden des Graphens – namentlich der D-Bande bei 1350 cm^{-1} , der G-Bande bei 1582 cm^{-1} und der 2D-Bande bei 2700 cm^{-1} – und deren Korrelation ermöglicht die Identifizierung der in dieser Graphenflocke vorhandenen Mono- und Bilagenbereiche (Abbildung 2a,b). In der I_{2D}/I_G -Raman-Karte erscheint die Monolagenregion gelb bis rot, was mit einem I_{2D}/I_G -Verhältnis von 3.0 bis 4.0 korreliert. Punktspektren dieser Region A zeigen eine Lorentz-förmige 2D-Bande mit einer Halbwertsbreite von 27 cm^{-1} (Abbildung 2g), was deutlich den Monolagencharakter unterstreicht.^[19] Dagegen weisen die blau und grün hervorgehobenen Bereiche B der Raman-Karte ein I_{2D}/I_G -Verhältnis von 0.8 bis 1.2 und eine breite 2D-Bande auf. Bei der Auftragung des I_D/I_G -Verhältnisses, das zur Quantifizierung von Defekten genutzt werden kann,^[20] zeigt sich das vollkommen intakte Kohlenstoffgitter des Startmaterials. Nach der Funktionalisierung hat sich das Bild geändert. Nun lässt sich in der Auftragung des I_D/I_G -Verhältnisses eine hellblaue Region mit einem I_D/I_G -Verhältnis von 0.6 und eine grüne Region mit I_D/I_G -Verhältnis von 2.0 identifizieren, die mit dem Bilagenbereich B bzw. dem Monolagenbereich A der Graphenflocke korreliert werden können (Abbildung 2d). Basierend auf der spektralen Information kann der durchschnittliche Defektastand L_D berechnet werden.^[12] Die entsprechende L_D -Karte (Abbildung 2e) unterstreicht die Ergebnisse der I_D/I_G -Verhältnisanalyse, da der L_D des Bereiches A mit einem Maximalwert von 8 sehr viel kleiner ist als die erhaltenen Werte im Bereich B. Die folgende Übertragung des Defektastands L_D in

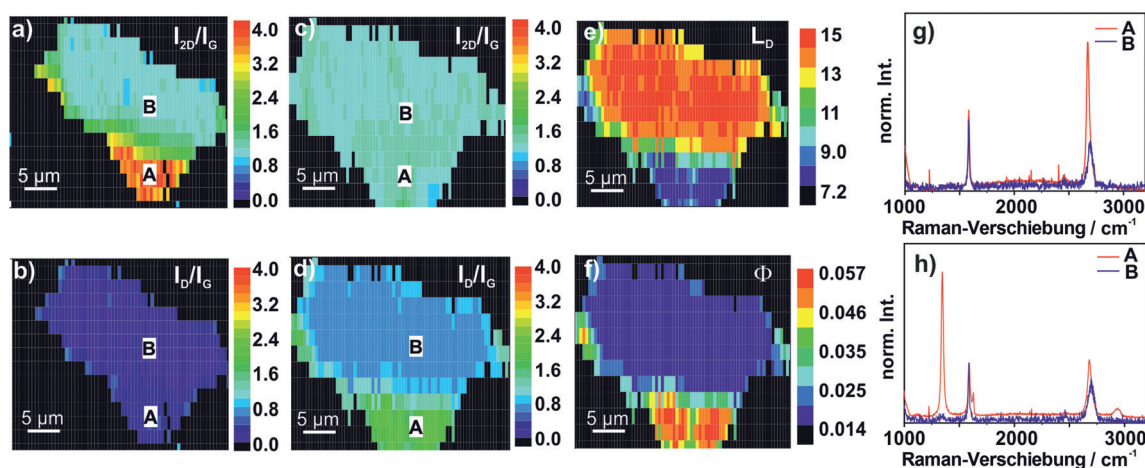


Abbildung 2. Raman-Mikroskopiebilder einer arylierten Graphenflocke (Monolagenregion A, Bilagenregion B): a) I_{2D}/I_G - und b) I_D/I_G -Karte von ursprünglichem Graphen, c) I_{2D}/I_G - und d) I_D/I_G -Karte von funktionalisiertem Graphen, e) L_D -Karte von funktionalisiertem Graphen, f) Φ -Karte von funktionalisiertem Graphen, g) Raman-Spektren des Monolagenbereichs A und des Bilagenbereichs B von unbehandeltem Graphen und h) Raman-Spektren des Monolagenbereichs A und des Bilagenbereichs B im Fall von funktionalisiertem Graphen.

den Funktionalisierungsgrad Φ ergibt Werte von 0.05 bis 0.06 für den Monolagenbereich A, während für die Bilagenregion B Φ -Werte von 0.02 erhalten werden (Abbildung 2 f). Daraus ergibt sich offensichtlich, dass in der Monolagenregion A eine größere Zahl an Addenden an die Basalebene gebunden wurde als in der Bilagenregion B, wo fast keine Funktionalisierung erfolgt ist. Dies lässt sich auch anhand der in Abbildung 2 g und 2 h gezeigten Punktspektren dokumentieren.

Um sicherzustellen, dass die Funktionalisierung nur durch die kovalente Bindung von Elektrophilen und Oberflächenfunktionalitäten des Substrates zustandekommt, haben wir ebenfalls eine In-situ-Charakterisierung einer aktivierten Graphen-Monolagen/Bilagen-Flocke mittels SRM durchgeführt (unter strikten Inertgasbedingungen). Die entsprechende Auftragung der I_D/I_G -Verhältnisse (Abbildung S3) zeigt deutlich, dass keine Defekte durch Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel induziert wurden, da das I_D/I_G -Verhältnis von 0.2 für die Monolagenregion und das I_D/I_G -Verhältnis von 0.15 für die Bilagenregion konstant bleiben. Des Weiteren wurde eine Verschiebung der G-Bandenposition und eine Abnahme der 2D-Bandenintensität beobachtet. Beides ist bekanntermaßen auf Dotierungseffekte zurückzuführen.^[21] Daher können wir kovalente Nebenreaktionen sicher ausschließen.

Zum besseren Verständnis der Natur der Funktionalisierung im Fall eines auf einem Substrat befindlichen Graphens und zum Vergleich mit den Ergebnissen der im präparativen Maßstab hergestellten Proben, haben wir auch temperaturabhängige Raman-Spektroskopie angewendet (Abbildung S4). Beginnend bei 40 °C wurde die Flocke in Intervallen von 50 °C mikroskopiert. Die SRM-Bilder des I_D/I_G -Verhältnisses zeigen einen konstanten Wert zwischen 0 und 0.4 für den Bilagenbereich. Die kleine D-Bande verschwindet bei 100 °C. Im Monolagenbereich der Flocke hingegen lässt sich in diesem Temperaturbereich noch eine deutlich ausgeprägte D-Bande beobachten, die auf einen hohen Funktionalisierungsgrad hindeutet. Die I_D/I_G -Werte (3.0–3.5) im Monolagenbereich bei 40 °C nehmen bei zunehmender Temperatur von 1.6–2.0 bei 150 °C bis hin zu 0.6 bei 300 °C ab. Die Entwicklung der gezeigten Punktspektren spiegelt den Trend der gesamten Flächenmessung wider. Zusätzlich korreliert dieses temperaturabhängige I_D/I_G -Profil perfekt mit den thermogravimetrischen Daten der im präparativen Maßstab hergestellten Proben (Abbildung S5), was wiederum die kovalente Bindung des Aryladdenden bestätigt.

Basierend auf der Summe der experimentellen Ergebnisse wird deutlich, dass die reduktive Funktionalisierung von Graphen-Monolagen und -Bilagen zu einer bevorzugten Addendbindung im Bereich der auf einem Si/SiO₂-Substrat abgeschiedenen Monolagen führt. Aber warum ist dies der Fall? Wie bereits erwähnt vermuten wir, dass die chemische Beschaffenheit des Substrates hierbei eine entscheidende Rolle spielt und eine antaratope Zweitaddition bezüglich der bereits gebundenen Addenden induziert. Daher lässt sich der höhere Funktionalisierungsgrad der Monolage auf Szenario (b) zurückführen, bei dem reaktive Oberflächenfunktionalitäten des Substrats beteiligt sind und somit ein Addend für eine ditope Absättigung zur Verfügung steht. In unserem Fall

enthält das Substrat SiOH-Gruppen und Reste von adsorbiertem Wasser.^[3] Bei den Graphen-Bilagen wirkt die untere Graphenlage als inerte/unreaktive Pufferschicht, was somit dem Szenario (a) entspricht.

Für ein besseres Verständnis der im Experiment beobachteten Reaktivitätsmuster haben wir Rechnungen auf dem DFT-Niveau durchgeführt (siehe die Hintergrundinformationen für Details). Zu diesem Zweck wurde die Bindungsenergie der Addenden berechnet, indem die Energiedifferenz zwischen der funktionalisierten und einer nichtfunktionalisierten Graphen-Monolage/Bilage und den entsprechenden Radikalspezies bestimmt wurde. Für einzelne Addenden beschreibt die Bindungsenergie die Stärke der kovalenten C-C-Bindung, die bei der Funktionalisierung der Graphenlagen gebildet wird. Um die Rechnungen zu vereinfachen, wurde statt einer 4-*tert*-Butylphenyl-Gruppe eine Methylgruppe verwendet. Da die Methylgruppe die kleinste mögliche organische Einheit ist, die eine C-C-Bindung mit Graphen bilden kann, ergeben sich so die geringstmöglichen sterischen Nachbarschaftseffekte wenn der Funktionalisierungsgrad in den Rechnungen erhöht wird.

Für eine einzelne Methylgruppe auf einer freistehenden Graphen-Monolage (Abbildung 3 b) erhalten wir eine sehr geringe C-C-Bindungsstärke von 48 kJ mol⁻¹. Dieser Wert ist

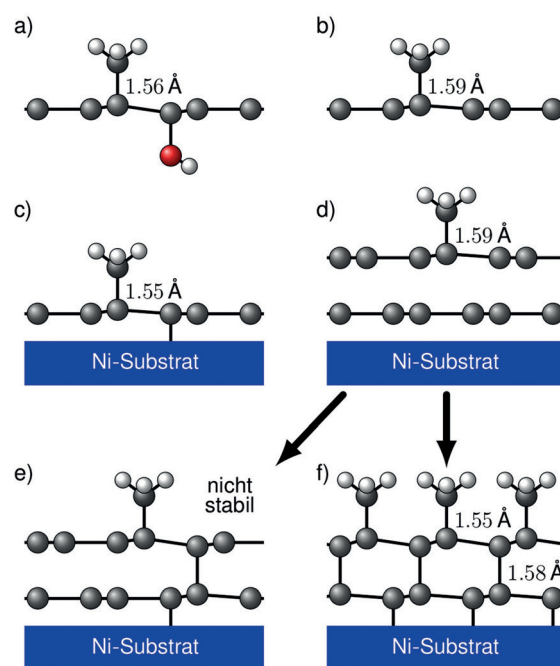


Abbildung 3. Funktionalisierte Graphen-Monolagen und -Bilagen: a) freistehende ditop funktionalisierte Graphen-Monolage, b) freistehende monotop funktionalisierte Graphen-Monolage, c) funktionalisierte Graphen-Monolage auf einem Ni-Substrat, d) funktionalisierte Graphen-Bilage auf einem Ni-Substrat, e) und f) mögliche Bildung von C-C-Bindungen zwischen den Graphenlagen der funktionalisierten Graphen-Bilagen auf einem Ni-Substrat. Wenn die Graphenlage nur auf einer Seite funktionalisiert ist wie in (b) und (d), dann ist der durchschnittliche C-C-CH₃-Winkel 104°, wohingegen für die von unten abgesättigten Graphenlagen in (c) und (f) der durchschnittliche C-C-CH₃-Winkel 110° beträgt und die CH₃-Gruppe im Fall (f) abgewinkelt ist. In (a) ist sowohl die CH₃- als auch die OH-Gruppe stark abgewinkelt, wodurch sich ein C-C-CH₃-Winkel von durchschnittlich 107° ergibt.

deutlich kleiner als die berechnete C-C-Bindungsstärke von Methylgruppen an Fullerenen (155 kJ mol^{-1}) und an Kohlenstoff-Nanoröhren (179 und 100 kJ mol^{-1} für (6,0)- und (10,0)-Nanoröhren). Eine so schwache Bindungsstärke sollte zu einem eher geringen Grad an monotoper (einseitiger) Funktionalisierung führen und entspricht somit dem Szenario (a). Wenn jedoch die Unterseite der Graphenlage gleichzeitig an einem benachbarten C-Atom abgesättigt wird, wie in Szenario (b), zum Beispiel mit einer OH-Gruppe (Abbildung 3a), dann nimmt die C-C-Bindungsstärke der Methylgruppe auf 209 kJ mol^{-1} zu. Die experimentell beobachtete Funktionalisierung von Graphen auf Si/SiO₂ ist deshalb sehr wahrscheinlich von einer signifikanten Addition von Spezies begleitet, die auf dem SiO₂-Substrat als Rückstände vorhanden sind. Dies ermöglicht einen spannungsfreien Reaktionsweg, wie er in Szenario (b) gezeigt ist. Die genaue Art und Weise, wie die Unterseite der Graphenlage von der Oberfläche angegriffen wird, sei es durch eine SiOH-Gruppe oder eine andere funktionelle Einheit (X, Abbildung 1b), spielt eine untergeordnete Rolle. Für weitergehende systematische Rechnungen wurde deshalb eine Ni(111)-Oberfläche als einfaches Hilfsmittel verwendet, um zu garantieren, dass alle C-Atome, die nach unten abgesättigt werden müssen, automatisch einen Bindungspartner vorfinden.^[8] Da die Ni(111)-Oberfläche dieselbe Gitterkonstante wie Graphen hat, befinden sich alle C-Atome eines der beiden Graphen-Untergitter genau über den Ni-Atomen und können eine kovalente Bindung zu Ni-Atomen bilden, wann immer sie abgesättigt werden müssen. In der Tat ist für eine Graphen-Monolage auf einem Ni(111)-Substrat (Abbildung 3c) die C-C-Bindungsstärke mit 194 kJ mol^{-1} fast identisch zu dem Wert für die OH-abgesättigte freistehende Graphenlage.

Bei der Graphen-Bilage auf dem Ni(111)-Substrat (Abbildung 3d) erhalten wir für die Methylgruppe eine C-C-Bindungsstärke von 60 kJ mol^{-1} . Dieser Wert ist im Wesentlichen identisch mit dem Ergebnis für die monotope Funktionalisierung (Abbildung 3b). Genau dies ist zu erwarten, wenn wir annehmen, dass die untere Graphenlage die obere vor einer Absättigung von unten schützt (Szenario (a)). Für eine Bilage ist jedoch prinzipiell ebenfalls ein Sättigungsmechanismus denkbar, bei dem zwei übereinanderliegende C-Atome in der Bilage eine kovalente Bindung bilden, und im Gegenzug ein benachbartes C-Atom in der zweiten Lage eine kovalente Bindung mit der Oberfläche eingeht (Abbildung 3e), wie in Szenario (c) vorgeschlagen. In der Geometrieoptimierung zeigte sich jedoch, dass eine solche Struktur nicht stabil ist. Der Grund ist die hohe aufzuwendende Verzerrungsenergie, da für eine C-C-Bindungsbildung der C-C-Abstand in der Graphen-Bilage von 3.26 \AA auf den typischen Wert einer C-C-Bindungslänge von $1.4\text{--}1.6 \text{ \AA}$ reduziert werden muss. Obwohl die sp^3 -Hybridisierung des funktionalisierten C-Atoms in der oberen Lage und des abgesättigten C-Atoms in der unteren Lage hilft, die beiden C-Atome näher zusammenzubringen, reicht dies nicht aus, damit sich eine C-C-Bindung bilden kann. Dies erklärt den experimentell beobachteten geringen Funktionalisierungsgrad im Bilagebereich der Graphenflocke.

Theoretisch ist es möglich, dass ein höherer Funktionalisierungsgrad der Bilage hilft, diese Limitierung zu überwin-

den, indem mehrere benachbarte C-C-Bindungen zwischen den Graphenlagen sich gegenseitig stabilisieren. In der Tat werden für Funktionalisierungsgrade von 50 und 100% stabile Strukturen mit C-C-Bindungen zwischen den Graphenlagen in der Geometrieoptimierung gefunden (Abbildung 3f). Hierbei ergeben sich jedoch deutlich niedrige Bindungsenergien für die Methylgruppen, die sogar negativ werden können, was bedeutet, dass die funktionalisierte Bilage Energie gewinnen würde, wenn sie spontan Methylgruppen abstößt. Bei einem Funktionalisierungsgrad von 50 oder 100% sind die Methylgruppen viel zu dicht gepackt und stoßen einander ab. Bei einem Funktionalisierungsgrad von 33%, der höchstmöglichen Bedeckung bei der sich keine Methylgruppen auf benachbarten C-Atomen (innerhalb des gleichen Untergitters) befinden, ist die C-C-Bindung zwischen den Graphenlagen bereits instabil. Das spiegelt sich in der niedrigen Methyl-Bindungsenergie von 49 kJ mol^{-1} wider, die bereits nahe bei dem Wert von 60 kJ mol^{-1} für gering-funktionalisierte Graphen-Bilagen liegt.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass die reduktive Funktionalisierung von Graphen-Monolagen auf einem Substrat zu einem höheren Funktionalisierungsgrad führt als die analoge Funktionalisierung von Graphen-Bilagen. Eine wichtige Beobachtung ist, dass die chemische Reaktivität des Substrates eine kritische Rolle spielt. Ein reaktives Substrat kann Additionsprodukte durch antaratope Absättigung stabilisieren. Dieser Mechanismus existiert nicht, wenn das Substrat inert ist, was mithilfe einer Graphen-Bilage, in der die untere Graphenlage als nichtreaktive Pufferschicht dient, gezeigt wurde. Unsere experimentellen Ergebnisse sind in sehr gutem Einklang mit theoretischen Resultaten aus DFT-Rechnungen. Wenn nur supratope Additionen möglich sind, steigt die Verzerrungsenergie im Kohlenstoffgitter kontinuierlich an. Dies begrenzt beträchtlich die maximal mögliche Zahl an Addenden. Die Konsequenz ist, dass im Vergleich zu ditopen Reaktionen, die auch eine antaratope Addition ermöglichen, ein deutlich niedriger Funktionalisierungsgrad zu erwarten ist.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 953 „Synthetic Carbon Allotropes“ (Projekt A1, B12, und C1). Die Forschung, die zu diesen Ergebnissen führte, wurde teilweise durch das Siebte Forschungsrahmenprogramm der Europäischen Union unter dem Förderkennzeichen 604391 „Graphene Flagship“ finanziert. K.W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für ein Chemiefonds-Stipendium.

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

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14858–14862
Angew. Chem. **2016**, 128, 15080–15084

- [1] A. Criado, M. Melchionna, S. Marchesan, M. Prato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10734–10750; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10882–10900.
- [2] Q. H. Wang, Z. Jin, K. K. Kim, A. J. Hilmer, G. L. C. Paulus, C.-J. Shih, M.-H. Ham, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero, M. S. Strano, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 724–732.
- [3] X. Fan, R. Nouchi, K. Tanigaki, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12960–12964.
- [4] Q. Wu, Y. Wu, Y. Hao, J. Geng, M. Charlton, S. Chen, Y. Ren, H. Ji, H. Li, D. W. Boukhvalov, R. D. Piner, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 677–679.
- [5] R. Sharma, J. H. Baik, C. J. Perera, M. S. Strano, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 398–405.
- [6] Q. H. Wang, C.-J. Shih, G. L. C. Paulus, M. S. Strano, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18866–18875.
- [7] G. L. C. Paulus, Q. H. Wang, M. S. Strano, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 160–170.
- [8] W. Zhao, J. Gebhardt, F. Späth, K. Gotterbarm, C. Gleichweit, H.-P. Steinrück, A. Görling, C. Papp, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3347–3358.
- [9] L. Yuan, Z. Li, J. Yang, J. G. Hou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8179–8184.
- [10] 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.
- [11] A. Hirsch, J. M. Englert, F. Hauke, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 87–96.
- [12] J. M. Englert, P. Vecera, K. C. Knirsch, R. A. Schäfer, F. Hauke, A. Hirsch, *ACS Nano* **2013**, *7*, 5472–5482.
- [13] F. Hof, R. A. Schäfer, C. Weiss, F. Hauke, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16644–16651.
- [14] K. C. Knirsch, R. A. Schäfer, F. Hauke, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5861–5864; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5956–5960.
- [15] A. Pénicaud, C. Drummond, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 129–137.
- [16] J. M. Englert, K. C. Knirsch, C. Dotzer, B. Butz, F. Hauke, E. Spiecker, A. Hirsch, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5025–5027.
- [17] J. L. Dye, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 587–598; *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 613–625.
- [18] C. K. Chan, T. E. Beechem, T. Ohta, M. T. Brumbach, D. R. Wheeler, K. J. Stevenson, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12038–12044.
- [19] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.* **2009**, *473*, 51–87.
- [20] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3190–3196.
- [21] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 210–215.

Eingegangen am 1. August 2016,
veränderte Fassung am 2. September 2016
Online veröffentlicht am 26. Oktober 2016