

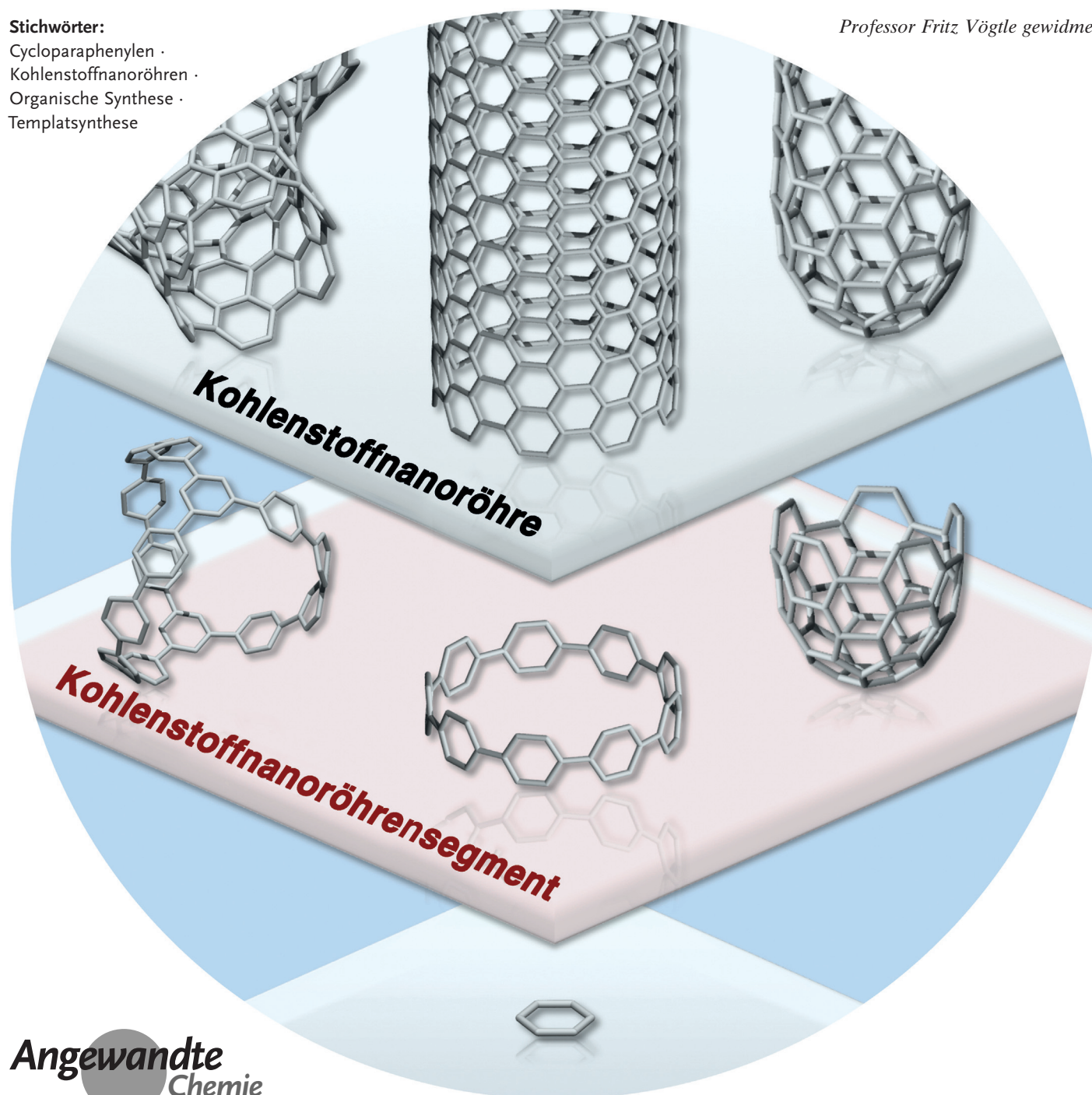
Design und Synthese von Kohlenstoffnanoröhren-segmenten

Yasutomo Segawa, Akiko Yagi, Katsuma Matsui und Kenichiro Itami**

Stichwörter:

Cycloparaphenylene ·
Kohlenstoffnanoröhren ·
Organische Synthese ·
Templatsynthese

Professor Fritz Vögtle gewidmet



Ein langfristiges Ziel der organischen Synthesechemie und der Nanokohlenstoffchemie ist die selektive und vorhersagbare Synthese von strukturell gleichförmigen Kohlenstoffnanoröhren (CNTs). Dieser Aufsatz konzentriert sich auf synthetische Arbeiten, die dieses Ziel einer gesteuerten Synthese von chiralen CNTs durch die organische Synthese von CNT-Segmenten und mithilfe eines durch organische Template vermittelten CNT-Wachstums in Reichweite bringen.

1. Einleitung

Seit der ersten Beobachtung und detaillierten Strukturanalyse von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) im Jahr 1991 durch Iijima^[1] bestand aufgrund der außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie der überwältigenden Zahl potenzieller technischer Anwendungen ein immenses wissenschaftliches Interesse an deren Synthese.^[2,3] Einwandige CNTs können als aufgerollte Strukturen zweidimensionaler Graphenschichten betrachtet werden. Die Art, in der das Graphen entlang der Schicht aufgerollt ist, wird durch den Chiralitätsindex in Form eines Zahlenpaars (n,m) angegeben (Abbildung 1). Die Struktur für $m=0$ wird als „zigzag“ bezeichnet, die für $n=m$ als „sesselförmig“ bzw. „armchair“ und die für $n>m>0$ als „chiral“. Aus dem Chiralitätsindex (n,m) lassen sich Rückschlüsse auf verschiedene elektrische, optische, magnetische und mechanische Eigenschaften der CNT ziehen. Zum Beispiel sind (n,m)-CNTs, für welche die Differenz $n-m$ ganzzahlige Vielfache von 3 sind, metallisch, während andere CNTs halbleitend sind.^[4] Daher ist eine gesteuerte, chiralitätsspezifische Synthese von CNTs von größter Bedeutung, um definierte makroskopische Materialeigenschaften zu induzieren.

Es existieren zahlreiche Berichte über ein breites Spektrum von Verfahren zur Synthese von CNTs, wie etwa Lichtbogenverdampfung, Laserablation und chemische Gas-

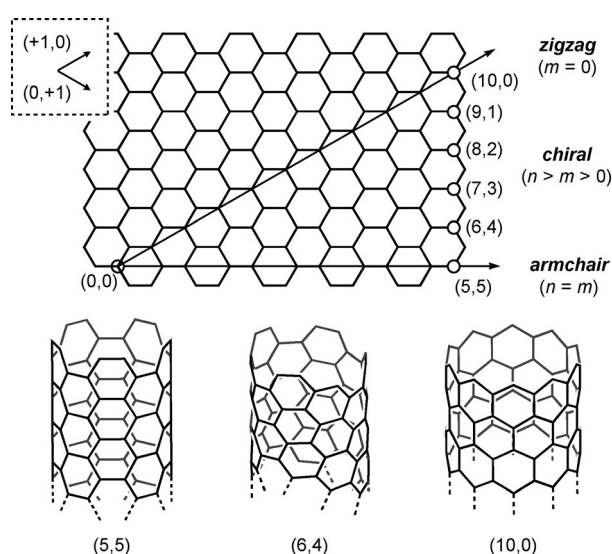


Abbildung 1. Chiralitätsindex (n,m) von CNTs.

Aus dem Inhalt

| | |
|---------------------------------|------|
| 1. Einleitung | 5223 |
| 2. Segmente für CNT-Seitenwände | 5223 |
| 3. Segmente für CNT-Enden | 5239 |
| 4. Kontrollierte CNT-Synthese | 5241 |
| 5. Zusammenfassung | 5243 |

phasenabscheidung (CVD).^[5] Es steht außer Frage, dass die elektronischen Eigenschaften von CNTs von ihrer inhärenten Chiralität abhängen. Daher stellt das Fehlen einer hinsichtlich der Chiralität gesteuerten Synthese das grundlegende Hindernis bei der systematischen Entwicklung von CNTs und ihrer Anwendung dar. Obwohl die Abtrennung chiraler CNTs teilweise durch die Verwendung von DNA oder einem Polymer als Dispersionsmittel erreicht wurde,^[6] sind diese Abtrennungsverfahren doch durch ihren kleinen Maßstab und die hohen Kosten sowie die kurze Länge und unzureichenden Reinheit der resultierenden CNTs limitiert. Darüber hinaus bleibt die chiralitätsselektive Synthese von CNTs nach wie vor ein ungelöstes Problem. In diesem Aufsatz diskutieren wir Strategien, die auf eine chiralitätsselektive Synthese von CNTs abzielen, d.h. die organische Synthese von CNT-Segmenten (Abschnitt 2 und 3) und die durch organische Template vermittelte CNT-Bildung (Abschnitt 4).

2. Segmente für CNT-Seitenwände

Durch „Zerschneiden“ von CNTs senkrecht zur Hauptachse gelangt man zu ringförmigen Strukturen. Diese ringförmigen aromatischen Moleküle (Abbildung 2) werden als „Kohlenstoffnanoringe“ bezeichnet und stellen Seitenwandsegmente von CNTs mit einer spezifischen Chiralität dar. So sind diese Kohlenstoffnanoringe ideale Template oder Baueinheiten für den Aufbau von gleichförmigen CNTs.

[*] Prof. Dr. Y. Segawa, Prof. Dr. K. Itami
JST, ERATO, Itami Molecular Nanocarbon Project
Chikusa, Nagoya, 464-8602 (Japan)
E-Mail: ysegawa@nagoya-u.jp
itami@chem.nagoya-u.ac.jp
Homepage: <http://synth.chem.nagoya-u.ac.jp>
Prof. Dr. Y. Segawa, A. Yagi, K. Matsui, Prof. Dr. K. Itami
Graduate School of Science, Nagoya University
Chikusa, Nagoya, 464-8602 (Japan)
Prof. Dr. K. Itami
Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM)
Nagoya University
Chikusa, Nagoya, 464-8602 (Japan)

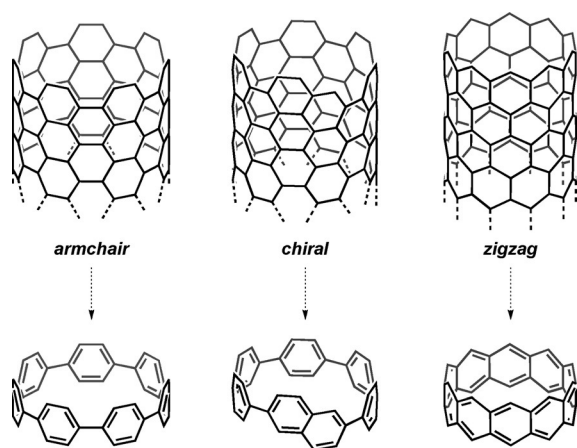


Abbildung 2. Kohlenstoffnanoringe als Segmente von CNT-Seitenwänden.

2.1. Segmente von armchair-CNTs

Schon vor der Entdeckung der CNTs im Jahr 1991 durch Iijima wurden Moleküle, die den Segmenten von armchair-CNTs entsprechen, aufgrund ihrer faszinierenden und hoch symmetrischen Strukturen von mehreren Chemikern untersucht.^[7] So beschrieb Vögtle 1983 das in Abbildung 3 gezeigte gürtelförmige Molekül und unternahm Versuche zu dessen Synthese.^[8a] Dieses gürtelförmige Molekül wurde als „Vögtle-Gürtel“^[8b] bekannt, trotz der Bemühungen verschiedener Forschungsgruppen gelang eine Synthese jedoch nicht.

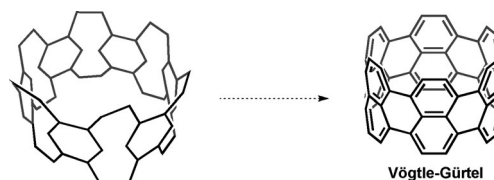


Abbildung 3. Struktur des Vögtle-Gürtels.

Bisher wurden verschiedene Typen von armchair-CNT-Segmenten synthetisiert. In diesem Abschnitt beschreiben wir die chronologische Entwicklung sowie Synthesestrategien, die für die Entwicklung von armchair-CNT-Segmenten einschließlich Tetradehydrodianthracenen, all-Z-Benzannulenen, Cycloparaphenylene und π -expandierten Kohlenstoffnanoringen eingesetzt wurden. Eine Auswahl beispielhafter armchair-CNT-Segmente ist in Abbildung 4 dargestellt.

2.1.1. Tetradehydrodianthracenderivate

Das kleinste mögliche armchair-CNT ist (2,2)CNT. Aufgrund seiner geringen Größe steht es unter äußerst hoher Spannung und wurde demzufolge während der Hochtemperatursynthese von CNTs nie beobachtet. Bisher wurde nur über ein (2,2)CNT-Segment berichtet. 1974 wurde trotz der außerordentlich hohen Spannungsenergie die Synthese des (2,2)CNT-Segments Tetradehydrodianthracen (TDDA) erreicht. Darüber hinaus wurden seither mehrere TDDA-Derivate über eine Ringerweiterungsmetathese von TDDA synthetisiert, wobei die starke intrinsische Spannung als



Yasutomo Segawa wurde 1982 in Chiba, Japan geboren. Er studierte Chemie an der University of Tokyo und promovierte dort 2009 bei Prof. Kyoko Nozaki. Anschließend wurde er Assistant Professor (bei Prof. Kenichiro Itami) an der Nagoya University und 2013 Gruppenleiter des JST-ERATO Itami Molecular Nanocarbon Project (Designated Associate Professor, Nagoya University). Seine Forschung gilt der selektiven Synthese von gekrümmten aromatischen Kohlenwasserstoffen und der Entwicklung von C-H-Funktionalisierungsreaktionen.



Katsuma Matsui wurde 1988 in Gifu, Japan geboren. Er erhielt 2013 seinen Master in Chemie an der Nagoya University und promovierte derzeit bei Prof. Kenichiro Itami über die Synthese von gebogenen π -konjugierten Kohlenwasserstoffen.



Akiko Yagi wurde 1988 in Aichi, Japan geboren. Sie erhielt 2013 ihren Master in Chemie an der Nagoya University und promovierte derzeit bei Prof. Kenichiro Itami über die Synthese von π -expandierten Kohlenstoffnanoringen.



Kenichiro Itami wurde 1971 in Pittsburgh, USA, geboren und wuchs in Tokio auf. Er studierte Chemie an der Kyoto University und promovierte dort 1998 bei Prof. Yoshihiko Ito. Anschließend wurde er Assistant Professor bei Prof. Jun-ichi Yoshida in Kyoto und wechselte 2005 als Associate Professor nach Nagoya (zu Prof. Ryoji Noyori), wo er seit 2008 eine Vollprofessur innehat. Seit 2012 ist er außerdem Direktor des Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM) und seit 2013 Forschungsdirektor im JST-ERATO Itami Molecular Nanocarbon Project. Seine Forschung gilt der Entwicklung von Synthesemethoden mit dem Ziel idealer chemischer Synthesen.

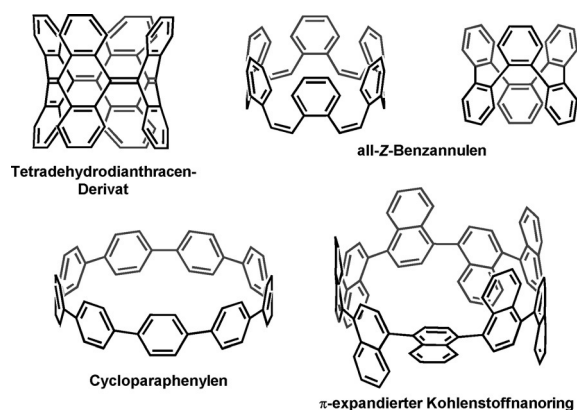


Abbildung 4. Auswahl von armchair-CNT-Segmenten.

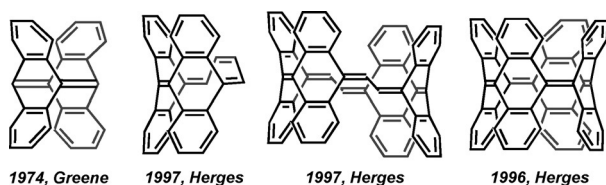
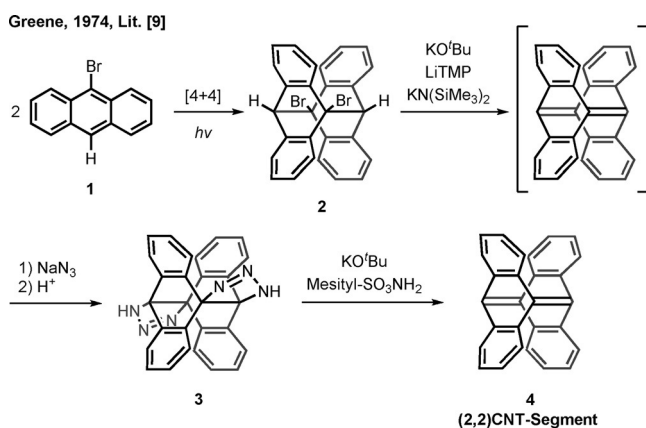


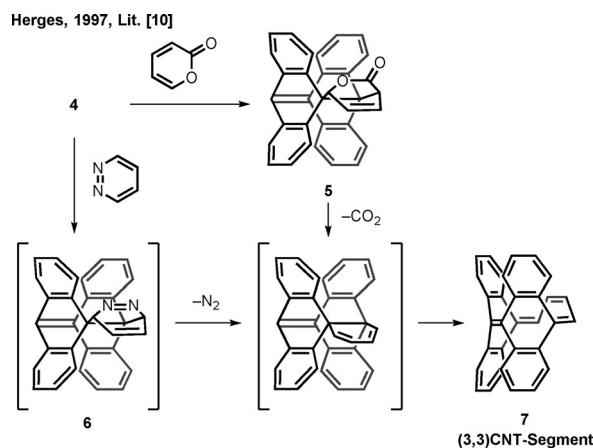
Abbildung 5. Tetradehydrodianthracen (TDDA)-Derivate.

thermodynamische Triebkraft genutzt wurde. Alle hier diskutierten TDDA-Derivate sind in Abbildung 5 dargestellt.

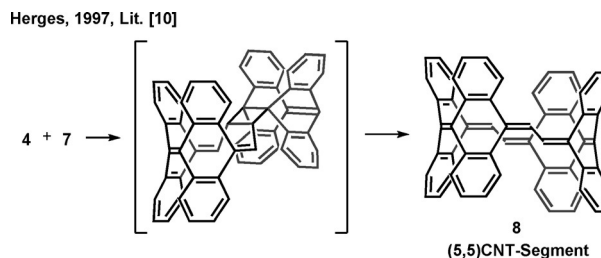
1974 beschrieb Green die Synthese von TDDA **4** (Schema 1)^[9] über die [4+4]-Photocyclisierung von 9-Bromanthracen (**1**), die zum Dimer **2** führte. Eine nachfolgende Dehydrobromierung von **2** mit KO^tBu/LiTMP/KN(SiMe₃)₂ gefolgt von einer Reaktion mit Natriumazid führte zur Vorstufe **3**. Behandlung von **3** mit KO^tBu und Carpinos Reagenz (Mesityl-SO₃NH₂, Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl) ergab **4**, welches ein (2,2)CNT-Segment darstellt.

Schema 1. Synthese von TDDA (**4**).

Zwanzig Jahre nach den Erfolgen von Greene wurden ausgehend von **4** verschiedenen TDDA-Derivate synthetisiert. Zum Beispiel konnte Herges das (3,3)CNT-Segment **7** über einen spannungsfreisetzenden Photoreaktionsweg aus **4**

Schema 2. Synthese von TDDA-Derivat **7**.

synthetisieren (Schema 2).^[10] Die Diels-Alder-Reaktion von **4** mit α-Pyron oder 1,2-Diazin führte zur intermediären Bildung von **5** bzw. **6**. Die nachfolgende Eliminierung von CO₂ aus **5** bzw. N₂ aus **6** ergab den Makrocyclus **7**, der ein (3,3)CNT-Segment darstellt. Später berichtete Herges über die Synthese verschiedener CNT-Segmente, wobei er die hohe Reaktivität von **4** in photochemisch induzierten Cycloadditionen ausnutzte. Eine photochemisch induzierte Metathese von **4** mit **7** lieferte **8**, ein (5,5)CNT-Segment (Schema 3).^[10] Außerdem zeigte sich, dass **4** in Benzol unter Photobestrahlungsbedingungen dimerisieren kann, was **9** ergab, ein (4,4)CNT-Segment mit einer Paracyclophanstruktur (Schema 4).^[11] Herges erwähnte darüber hinaus, dass die Bestrahlung von **9** mit einem Stickstofflaser eine intermolekulare Metathese induzierte und MALDI-TOF-MS deutete auf die Erzeugung von **10** hin.^[7]

Schema 3. Synthese von TDDA-Derivat **8**.

2.1.2. All-Z-Benzannulene

Annulene sind voll konjugierte cyclische Polyene.^[12] All-Z-Benzannulene können als Seitenwandsegmente von armchair-CNTs betrachtet werden (Abbildung 6). Benzannulene, bei denen alle Ethyleneinheiten benzoannuliert sind, werden auch als [n]Cycloorthophenylene bezeichnet. Die erste Synthese von all-Z-Benzannulenen stammt aus dem Jahr 1955 und diese Synthesearbeiten wurden in den 70er Jahren intensiviert. Seit den späten 90er Jahren hat sich vorwiegend Iyoda intensiv mit der Synthese von all-Z-Benzannulenen beschäftigt.

Herges, 1996, Lit. [11]

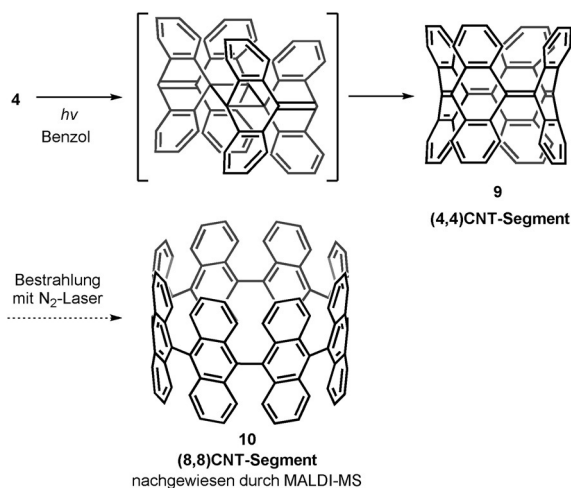
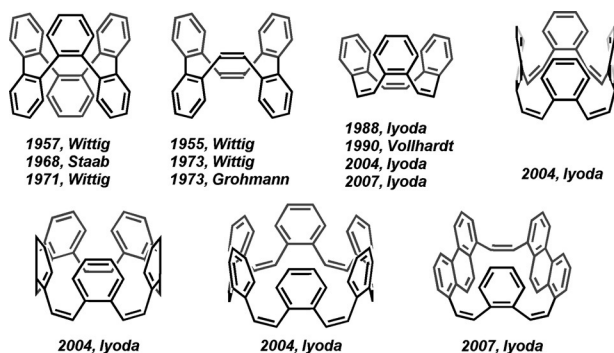
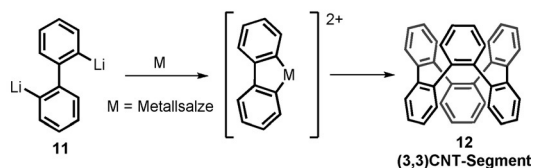
Schema 4. Synthese von TDDA-Derivat **9**.

Abbildung 6. all-Z-Benzannulene.

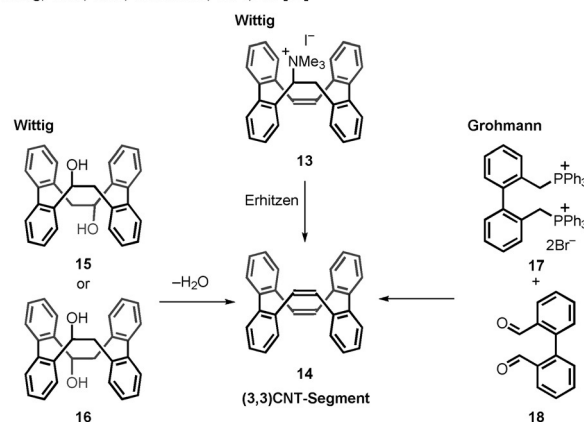
Die Synthese von Hexabenz[12]annulen **12** und Tetrabenz[12]annulen **14** wurde zum ersten Mal in den 1950er Jahren veröffentlicht. Die Erzeugung von **12** durch Reaktion von 2,2'-Dilithiobiphenyl **11** mit Metallsalzen gelang Wittig 1957 und 1971, sowie Staab 1968 (Schema 5).^[13] Die erste Synthese von Tetrabenz[12]annulen **14** gelang Wittig im Jahr 1955. Er nutzte dabei den Hofmann-Abbau von **13** (Schema 6).^[14] 1973 wurde über eine alternative Syntheseroute zur Erzeugung von **14** durch Dehydratisierung von **15** und **16** berichtet. 1973 synthetisierte auch Grohmann **14** und nutzte dabei die Wittig-Reaktion zwischen 2,2'-Bis(triphenylphosphoniummethyl)biphenyldibromid **17** und 2,2'-Biphenyldicarboxaldehyd **18**. Beide Moleküle, **12** und **14**, stellen Segmente von (3,3)CNT dar.

Wittig, 1955, 1968, Staab, 1971, Lit. [13]



Schema 5. Synthese von Hexabenz[12]annulen.

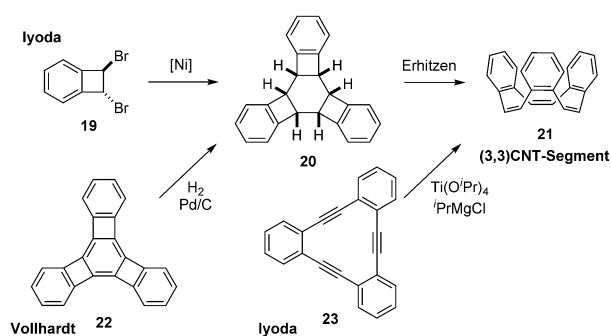
Wittig, 1955, 1973, Grohmann, 1973, Lit. [14]



Schema 6. Synthesen von Tetrabenz[12]annulen.

In den 90er Jahren gelang die Synthese verschiedener Arten von Benzannulenen. Zunächst wurde Tribenz[12]annulen **21**, das ein Segment von (3,3)CNT ist, von Iyoda und Vollhardt synthetisiert (Schema 7). Mit dem Verfahren von Iyoda wurde **21** durch Trimerisierung von 1,2-Dibrom-1,2-dihydrobenzocyclobuten **19** in Gegenwart eines Nickelkomplexes erzeugt.^[15] Die Konfiguration des Intermediats **20** war

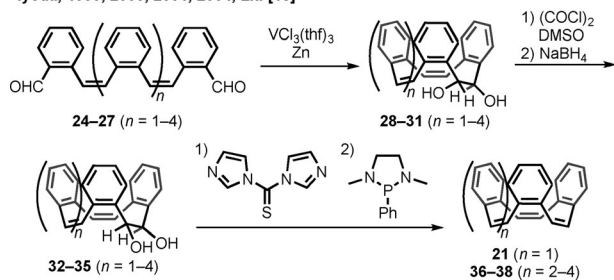
Iyoda, 1988, 2007, Vollhardt, 1990, Lit. [15]–[17]



Schema 7. Synthesen von Tribenz[12]annulen.

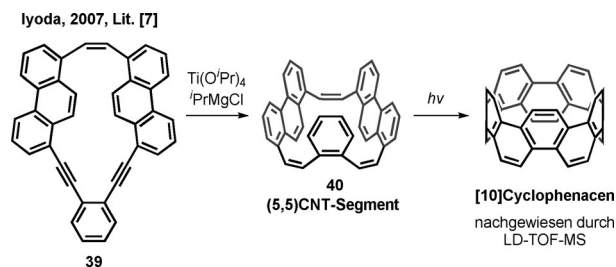
all-syn, sodass die thermische Ringöffnungsreaktion der Cyclobutaneinheiten von **20** Tribenz[12]annulen **21** ergab. 1990 gelang Vollhardt die Synthese von **21** durch Hydrierung des Biphenylenderivats **22**, gefolgt von einer Ringöffnungsreaktion der Cyclobutaneinheiten.^[16] Eine beträchtliche Einschränkung der ersten Synthese von **21** durch Iyoda ist die geringe Ausbeute in der letzten Stufe. Um diesen Nachteil zu umgehen, entwickelte Iyoda ein neues Verfahren zur Synthese von **21**,^[17] bei dem Tribenzohexadehydroannulen **23** durch $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4/\text{PrMgCl}$ hydriert wurde, was einen direkten Zugang zu **21** in höherer Ausbeute ermöglichte. Ebenso gelang die Synthese von Benzannulenen verschiedener Größe (Schema 8).^[18] Dazu wurden zunächst die Oligo-cis-stilben-dialdehyde **24–27** hergestellt. Eine nachfolgende McMurry-Kupplung von **24–27** mit $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ und Zink führte zur Bildung der entsprechenden Makrocyclen **28–31**. Anschließend Oxidation und Reduktion veränderte die Konfiguration des

Iyoda, 1999, 2000, 2001, 2004, Lit. [18]



Schema 8. Synthese von Benzannulenen.

Diols von *anti* zu *syn* und lieferte **32–35**. Die Benzannulene **21** und **36–38** wurden durch eine Corey-Winter-Reaktion von **32–35** erhalten. Phenanthrenhaltiges Benz[12]annulen **40**, ein (5,5)CNT-Segment, wurde durch Reduktion von **39** synthetisiert (Schema 9).^[7] Die Verbindung **40** sollte sich dann durch oxidative Cyclisierung in [10]Cyclophenacen umwandeln lassen, und Iyoda erwähnte den Nachweis von [10]Cyclophenacen unter den Produkten einer Photocyclisierungsreaktion von **40** mittels LD-TOF-MS.



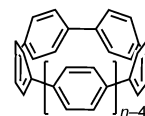
Schema 9. Beobachtung von [10]Cyclophenacen.

2.1.3. Cycloparaphenylene

Cyclische Moleküle, die aus n über *para*-Verknüpfungen verbundenen Benzolringen bestehen, werden als $[n]$ Cycloparaphenylene ($[n]$ CPP) bezeichnet. Jedes $[n]$ CPP stellt ein entsprechendes (n,n)CNT-Segment dar. Obwohl die Synthese von CPPs bereits seit den 1930er Jahren untersucht wurde,^[19] dauerte es aufgrund der Schwierigkeit, die beträchtliche intrinsische Ringspannung zu überwinden, beinahe 80 Jahre, bis dies erstmals gelang. Erst 2008 berichteten Bertozzi, Jasti und Mitarbeiter über die erste Synthese eines CPP.^[20] Wenige Monate später beschrieb die Gruppe um Itami die erste größenselektive Synthese von CPPs,^[21] und 2010 berichtete Yamago über eine alternative CPP-Synthese.^[22] Seitdem wurden in diesen drei Gruppen Synthesemethoden für die selektive Bildung von CPPs entwickelt, was bis heute zu den $[n]$ CPPs ($n = 5-16, 18$) führte.^[23] Tabelle 1 fasst die chronologische Entwicklung der Isolierung der CPPs zusammen. Sie verdeutlicht die außerordentlichen Fortschritte, die in der Synthese von CPPs in den letzten Jahren erreicht wurden.

Die Einführung von größenselektiven Syntheseverfahren zur Erzeugung von CPPs bieten nun einen Zugang zu den größenabhängigen photophysikalischen und Redox-Eigenschaften spezifischer CPPs^[24] sowie zu deren Wirt-Gast-Ver-

Tabelle 1: Veröffentlichungsjahr der regellosen (normal) oder größenselektiven Synthese (fett) von $[n]$ CPPs.

[n]Cycloparaphenylene ($[n]$ CPP)

| n | Bertozzi/Jasti | Itami | Yamago |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------------------------|
| 5 | 2014 | | 2014 |
| 6 | 2012, 2015 | | 2013, 2015 |
| 7 | 2012 | 2014 | 2015 |
| 8 | 2012 | 2014 | 2010, 2011, 2012, 2013, 2015 |
| 9 | 2008, 2012 | 2011, 2012 | 2011, 2015 |
| 10 | 2012 | 2012, 2015 | 2011, 2012, 2013, 2015 |
| 11 | 2012 | 2012 | 2011, 2015 |
| 12 | 2008, 2011 | 2009, 2011 | 2011, 2011, 2012, 2015 |
| 13 | | 2012 | 2011 |
| 14 | | 2010 | |
| 15 | | 2010 | |
| 16 | | 2010 | 2012 |
| 18 | 2008 | | |

halten.^[25] Charakteristische photophysikalische Eigenschaften von CPPs sind, dass die Absorptionsmaxima wie auch Emissionsmaxima mit zunehmender Ringgröße blauverschoben sind. Diese der Intuition widersprechende optische Eigenschaft von CPPs kann im Wesentlichen dem Ringgrößenefekt der Grenzorbitalen zugeschrieben werden (insbesondere der Zunahme des HOMO-LUMO-Abstands mit zunehmender Anzahl der Benzolringe).^[24b] Eine weitere beispielhafte, größenabhängige Eigenschaft von CPPs ist die Komplexierung von CPPs mit Fullerenen. In Abhängigkeit von der Größe wurden $\text{C}_{60}@[10]\text{CPP}$,^[25a] $\text{Li}^+@\text{C}_{60}@[10]\text{CPP}$,^[25k] $\text{C}_{70}@[10]\text{CPP}$,^[25b] $\text{C}_{70}@[11]\text{CPP}$ ^[25b] und $\text{M}@\text{C}_{82}@[11]\text{CPP}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Gd}$)^[25c,h] gebildet. Wechselwirkungen zwischen CPPs und Fullerenen erfolgen im Wesentlichen über Van-der-Waals-Wechselwirkungen, während im Falle von $\text{Li}^+@\text{C}_{60}@[10]\text{CPP}$ und $\text{La}@\text{C}_{82}@[11]\text{CPP}$ aufgrund der starken Elektronenakzeptoreigenschaften der Metallofullerene $\text{Li}^+@\text{C}_{60}$ und $\text{La}@\text{C}_{82}$ Charge-Transfer-Wechselwirkungen beobachtet werden.

Synthetisch gesehen ist die größte Herausforderung bei der Erzeugung von $[n]$ CPP die Bildung eines Makrocyclus, der üblicherweise hohe intrinsische Ringspannungen enthält, die hauptsächlich eine Folge der Verknüpfung der Benzolringe in *para*-Position sind. Die Gruppen um Jasti/Bertozzi, Itami und Yamago versuchten, das Problem durch die anfängliche Bildung von spannungsfreien makrocyclischen CPP-Vorstufen zu lösen. Drei dieser Synthesestrategien sind in Abbildung 7 dargestellt. Das Verfahren von Jasti und Bertozzi nutzte L-förmige Baueinheiten, die aus phenylsubstituierten Cyclohexadienen bestehen. Da sich Cyclohexadieneinheiten über eine reduktive Aromatisierung relativ einfach in Benzolringe umwandeln lassen, können diese L-förmigen Einheiten als Terphenylen-Vorstufen betrachtet werden. Eine Kupplung dieser L-förmigen Einheiten liefert Makrocyclen mit Cyclohexadieneinheiten in den Ecken, was so spannungsfreie CPP-Vorstufen erzeugt. In der letzten

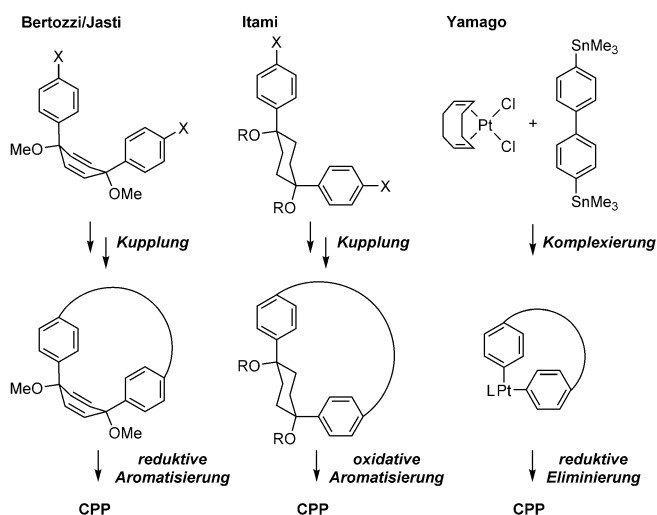
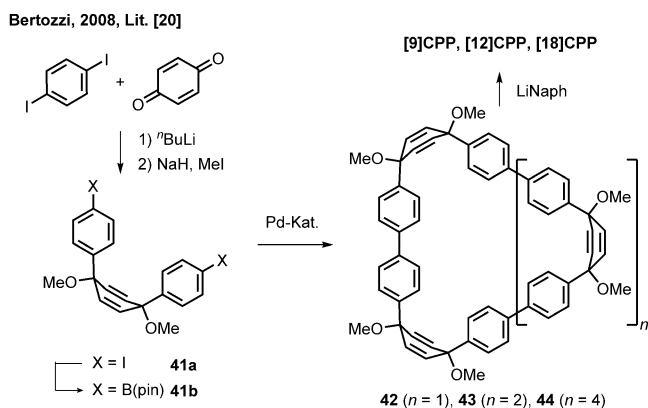


Abbildung 7. Strategien für die Synthese von CPPs.

Stufe werden diese Cyclohexadieneinheiten einer reduktiven Aromatisierung unterzogen, um die entsprechenden CPPs zu liefern. Itami nutzte andererseits 1,4-Diphenylcyclohexane als Terphenylen-Vorstufen. Die durch die Kupplung von L-förmigen Einheiten erhaltenen Makrocyclen wurden anschließend durch oxidative Aromatisierung in CPPs umgewandelt. Yamagos Verfahren nutzte *cis*-Platinkomplexe als spannungsfreie CPP-Vorstufen. Dabei wurden zunächst makrocyclische platinverbrückte Biphenyle synthetisiert, worauf eine reduktive Eliminierung zwischen den Biphenylliganden die CPPs erzeugte. Alle drei Arbeitsgruppen entwickelten ihre jeweiligen Verfahren weiter und wandten diese auf die Synthese einer Reihe von CPPs an. Im Folgenden beschreiben wir die Synthese von CPPs, geordnet nach der Forschergruppe, die die jeweilige Synthese bewerkstelligte.

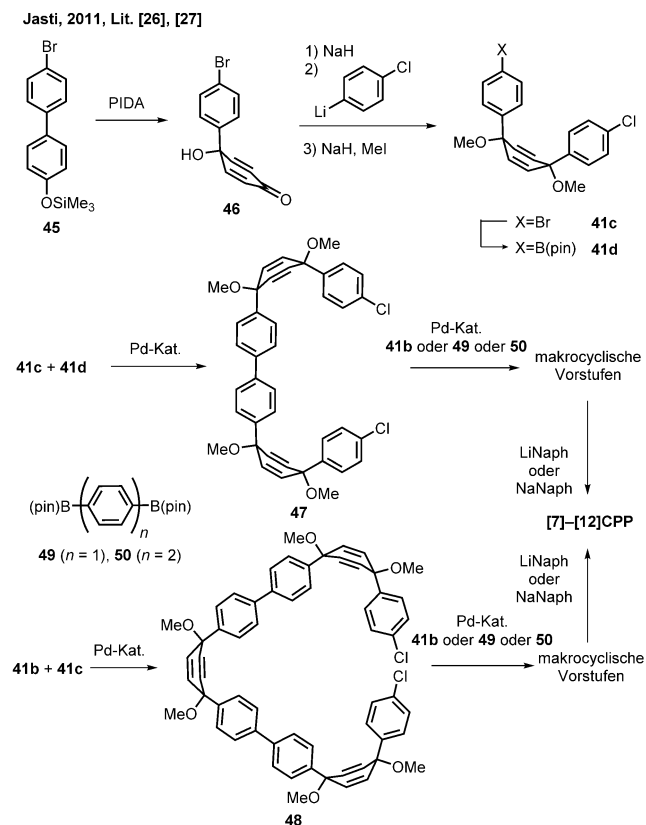
Die erste Synthese von CPPs gelang Bertozzi/Jasti 2008 (Schema 10).^[20] Zur Synthese der spannungsfreien makrocyclischen CPP-Vorstufe wurde die L-förmige Einheit **41a** aus 1,4-Diiodbenzol und *p*-Benzochinon hergestellt. Borylierung von **41a** führte anschließend zu **41b** (Bpin = 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl). Die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von **41a** mit **41b** lieferte drei ver-



Schema 10. Die erste Synthese von CPPs.

schiedene Makrocyclen **42–44**. Schließlich ergab die reduktive Aminierung der isolierten Makrocyclen **42–44** mit Lithiumnaphthalenid (LiNaph) [9]CPP, [12]CPP und [18]CPP.

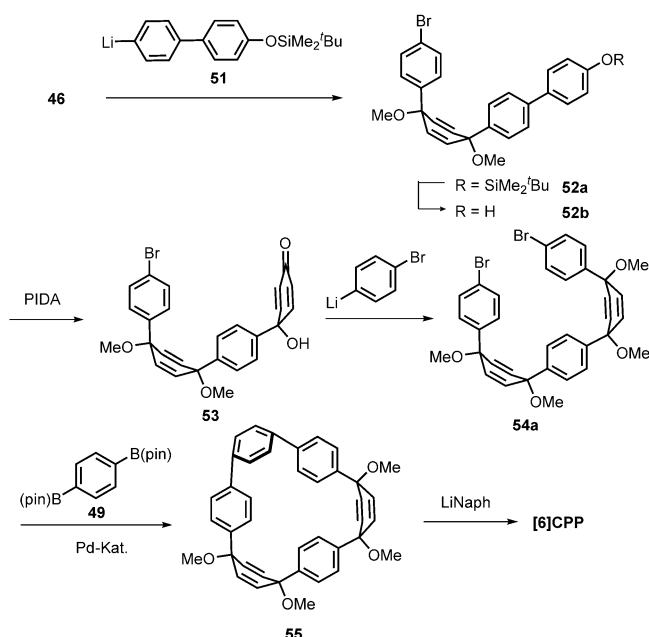
Einige Zeit später gelang Jasti die selektive Synthese von [6]–[12]CPP. Die Strategie für [7]–[12]CPP basierte auf orthogonalen Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen, an denen drei verschiedene Arten von L-förmigen Einheiten **41b–d** beteiligt waren (Schema 11).^[26,27] Hierfür wurde silylgeschütztes Bromphenol **45** einer oxidativen Dearomatisierung mit Iod-



Schema 11. Selektive Synthese von [7]–[12]CPP.

benzoldiacetat (PIDA) unterzogen, was zur Bildung von Keton **46** führte. Anschließend wurde **46** mit 4-Chlorphenyllithium behandelt, um die unsymmetrische, L-förmige Einheit **41c** zu ergeben, die dann zu **41d** boryliert wurde. Mithilfe dieser beiden L-förmigen Einheiten **41c** und **d** wurden die entsprechenden makrocyclischen Vorstufen für CPPs durch orthogonale Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen aufgebaut. Die Kombination der L-förmigen Einheiten **41b–d** mit linearen Einheiten (**44** und **45**) lieferte Makrocyclen, die durch eine reduktive Aromatisierung unter Verwendung von entweder LiNaph oder Natriumnaphthalenid (NaNaph) in die entsprechenden CPPs umgewandelt wurden. Die Synthese von [6]CPP wurde 2012 realisiert (Schema 12).^[28] Dazu wurde Keton **46** mit der silylgeschützten Biphenyl-Einheit **51** vereinigt, um **52a** zu ergeben. Die *tert*-Butyldimethylsilylgruppe an **52a** wurde unter Bildung von **52b** abgespalten, dann wurde die Phenolgruppe mit PIDA oxidiert, was zu **53** führte. Die nukleophile Addition von 4-Bromphenyllithium

Jasti, 2012, Lit. [28]

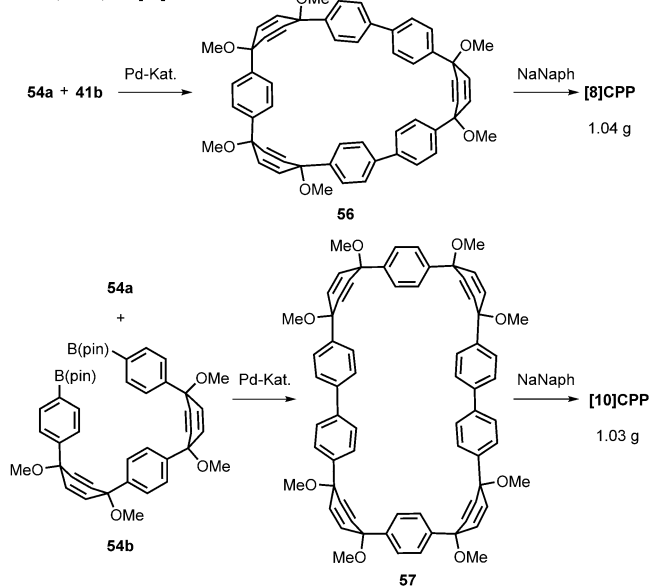


Schema 12. Selektive Synthese von [6]CPP.

führte zur Bildung der U-förmigen Einheit **54a**, und die nachfolgende Kupplung mit 1,4-Diborylbenzol **49** ergab **55**, das seinerseits nach reduktiver Aminierung [6]CPP lieferte.

Für [8]CPP und [10]CPP konnte Jasti eine Synthese im Grammaßstab etablieren (Schema 13).^[29] Die vergleichsweise unkomplizierte Synthese von Makrocyclus **56** wurde durch eine Kreuzkupplung der L-förmigen Einheit **54a** mit der U-förmigen Einheit **41b**, gefolgt von einer reduktiven Aromatisierungsreaktion erreicht und ergab 1.04 g [8]CPP.

Jasti, 2012, Lit. [29]

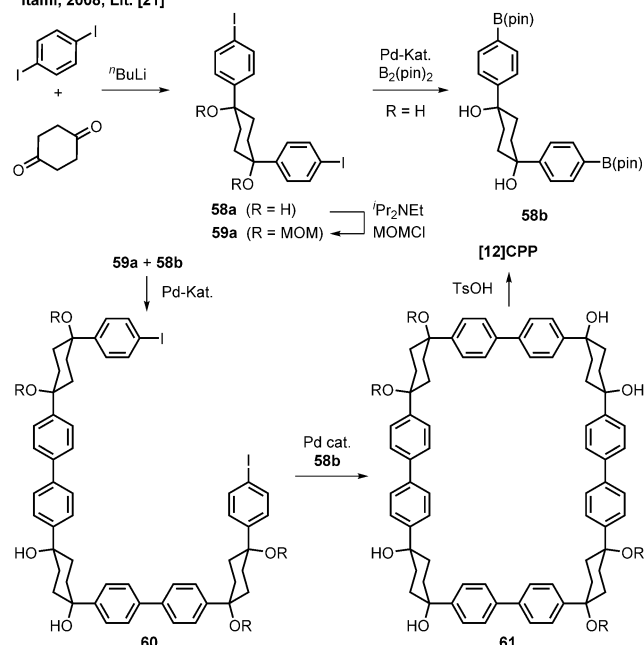


Schema 13. Synthese von [8]- und [10]CPP im Grammaßstab.

Auf die gleiche Weise lieferte die Kreuzkupplung von **54a** mit **54b** über Makrocyclus **57** 1.03 g [10]CPP.

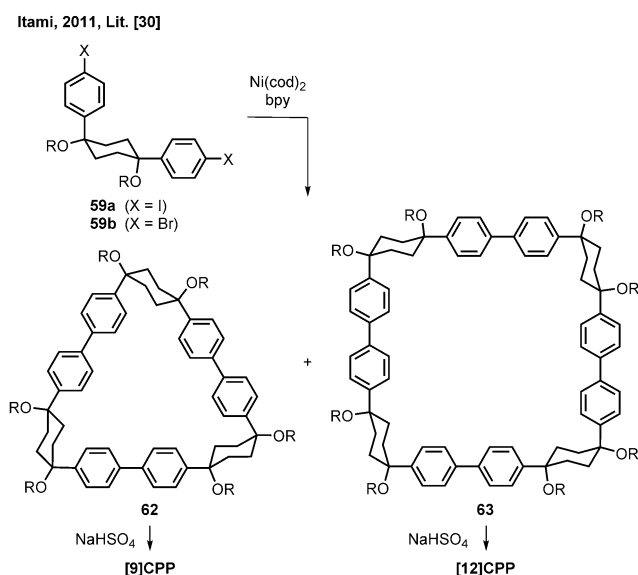
2009 berichtete Itami über die erste größenselektive Synthese von [12]CPP (Schema 14).^[21] Zur Herstellung von [12]CPP wurde zunächst die L-förmige Einheit **58a** aus 1,4-Diiodbenzol und Cyclohexan-1,4-dion synthetisiert. Dann wurde **58a** für die nachfolgende Suzuki-Miyaura-Kupplung in die MOM-geschützte (MOM = Methoxymethyl), L-förmige Einheit **59a** bzw. die borylierte, L-förmige Einheit **58b** umgewandelt. Die palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von **58b** mit einem Überschuss von **59a** ergab selektiv die acyclische, C-förmige Einheit **60**, die anschließend mit **58b** gekuppelt wurde, um ausschließlich den Makrocyclus **61** zu ergeben. Nach der Synthese von **61** durch diese aufeinanderfolgenden Kreuzkupplungen wurden die Cyclohexaneinheiten in einer durch *p*-Toluolsulfonsäure (TsOH) vermittelten Eintopfreaktion unter Mikrowellenbestrahlung entschützt, dehydratisiert und dehydrogeniert, um so [12]CPP zu ergeben.

Itami, 2008, Lit. [21]



Schema 14. Selektive Synthese von [12]CPP (R = MOM, sofern nicht anders angegeben).

Zwar hat dieser Syntheseweg zu [12]CPP den Vorteil, selektiv zu sein, jedoch sind noch immer mehrere Reaktionsstufen erforderlich. Daher entwickelte Itami 2011 ein stringenteres Verfahren zur Synthese von [9]CPP und [12]CPP (Schema 15).^[30] Die durch Ni(cod)₂/bpy (cod = 1,5-Cyclooctadien, bpy = 2,2'-Bipyridyl) vermittelte Homokupplung der L-förmigen Einheiten **59a** bzw. des bromierten Derivats **59b** lieferte die Makrocyclen **62** und **63**, die sich leicht mittels Säulenchromatographie trennen lassen. Die abschließende Aromatisierungsstufe wurde ebenfalls verbessert: Hierfür wurde Natriumhydrogensulfat als Säure und *m*-Xylol/Wasser als Lösungsmittel verwendet, wodurch die



Schema 15. Präzise Synthese von [9]CPP und [12]CPP (R = MOM).

Notwendigkeit einer Mikrowellenerhitzung entfiel. Infolgedessen wurden [9]CPP und [12]CPP in nur vier Stufen aus kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien synthetisiert. Dieses stringenteres Verfahren kann zudem einfach hochskaliert werden, und so sind nun größere Mengen (≈ 10 g) von [9]CPP und [12]CPP kommerziell verfügbar.^[31]

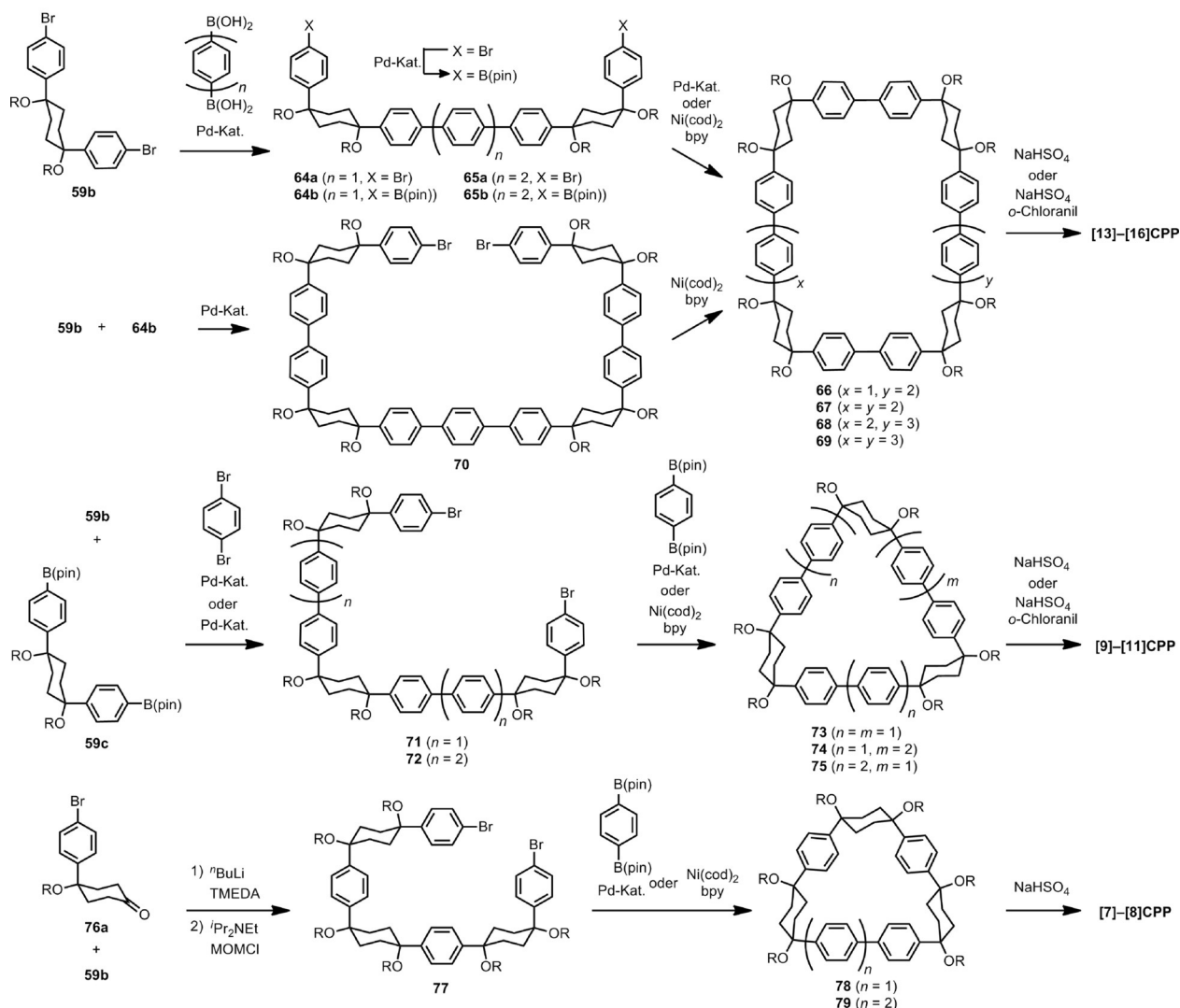
Darüber hinaus etablierte die Gruppe um Itami eine gröbenselektive Synthese für [7]–[16]CPP (Schema 16) mithilfe eine Kombination der L-förmigen Baueinheiten **59b,c** und **76a** mit linearen Einheiten. Zunächst wurde die gröbenselektive Synthese der großen CPPs, [14]–[16]CPP, erreicht, indem eine L-förmige Einheit **59b** mit 1,4-Diborylbenzol und 4,4'-Diborylbiphenyl zusammengebracht wurde, um die U-förmigen Einheiten **64a** bzw. **65a** zu ergeben.^[32] Die Bromsubstituenten in den U-förmigen Einheiten **64a** und **65a** wurden mittels einer palladiumkatalysierten Miyaura-Borylierung in Borylgruppen umgewandelt, was zur Bildung von **64b** bzw. **65b** führte. Kreuzkupplungen zwischen geeigneten Paaren **64a–65b** lieferten dann die entsprechenden Makrocyclen **67–69** (**67**: **64a** + **64b**, **68**: **64b** + **65a**, **69**: **65a** + **65b**). Alternativ können die Makrocyclen **67** und **69** auch durch nickelvermittelte Homokupplungen von **64a** bzw. **65a** erhalten werden.^[33] Eine abschließende oxidative Aromatisierung von **67–69** mit Natriumhydrogensulfat ergab [14]–[16]CPP. Zusätzlich zu diesen größeren CPPs wurde 2012 auch die gröbenselektive Synthese von [9]–[11]CPP und [13]CPP erreicht.^[33] Dabei führte die Umsetzung von **64b** mit **59b** zur C-förmigen Einheit **70**, deren terminale Einheiten unter Verwendung von Ni(cod)₂/bpy verknüpft wurden, um **66** als Vorstufe für [13]CPP zu ergeben. Die C-förmigen Einheiten **71** und **72** wurden aus **59b,c** und 1,4-Dibrombenzol erhalten und dienten als Vorstufen für [9]–[11]CPP. Die Verknüpfung der terminalen Gruppen von **71** lieferte **73**, und eine anschließende Aromatisierung führte zu [9]CPP, während die Kreuzkupplung von **71** mit 1,4-Diborylbenzol **74** ergab, das in [10]CPP umgewandelt wurde. Derweil ergab der Zusammenbau von **59b,c** und 1,4-Dibrombenzol zunächst **72**, das

durch Makrocyclisierung in **75** überführt wurde, das seinerseits zu [11]CPP umgewandelt wurde. 2014 wurde die gröbenselektive Synthese der kleineren CPPs, [7]CPP und [8]CPP, erreicht.^[34] Da kleinere CPPs als [9]CPP nicht durch den Zusammenbau der vorher beschriebenen L-förmigen Einheiten synthetisiert werden können, führte Itami eine neue kleinere L-förmige Einheit **76a** ein, die nach Aromatisierung in eine Biphenyl-Einheit umgewandelt werden kann. Die zweifache Addition der dilithiierten L-förmigen Einheit **59b** zu **76a** lieferte die C-förmige Einheit **77**, und eine anschließende Homokupplung der terminalen Gruppen von **77** lieferte den Makrocyclen **78**, der als Vorstufe für [7]CPP verwendet wurde. Kreuzkupplung von **77** mit 1,4-Diborylbenzol ergab **79**, das anschließend in [8]CPP umgewandelt wurde. Mit diesen Arbeiten vervollständigte Itami die umfassende, gröbenselektive Synthese von [7]–[16]CPP. Anschließend wurde die selektive Synthese von [10]CPP unter Verwendung der kleinen L-förmigen Einheit **76a** verbessert.^[35]

Die Gruppe um Yamago berichtete ihrerseits über eine alternative Synthese von [8]CPP durch Anwendung der platinvermittelten Bäuerle-Cycloaren-Synthese^[36] (Schema 17).^[22] Die Komplexierung von 4,4'-Bis(trimethylstannyl)biphenyl **80** und Pt(cod)Cl₂ lieferte Makrocyclen **81**. Da der Ligandenaustausch am Platin reversibel ist, bildete sich der Tetraplatinkomplex **81** selektiv, da dies das am wenigsten gespannte Isomer darstellt. Die reduktive Eliminierung der Arylgruppen von den Platinzentren, die durch einen Ligandenaustausch von cod zu dppf (dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen) begünstigt wurde, und anschließende Oxidation mit Brom führte dann zur Bildung von [8]CPP.

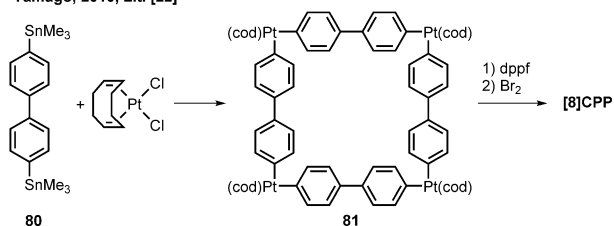
2011 berichtete Yamago sowohl über die regellose als auch selektive Synthese von CPP mithilfe der Platinkomplexierungsmethode (Schema 18). Zum Beispiel wurde [12]CPP selektiv aus Bis(trimethylstannyl)terphenyl **82** über den makrocyclischen Platinkomplex **83** synthetisiert.^[37] Außerdem ging Yamago davon aus, dass die Reaktion von **82** mit einer Diplatineinheit **84** eine selektive Synthese von [10]CPP ergeben sollte. Jedoch wurden bei erhöhten Temperaturen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer regellos [8]–[13]CPP erhalten. Stattdessen erreichte Yamago eine unerwartete gröbenselektive Synthese von [10]CPP (Schema 19).^[38] Und zwar wurde eine Homokupplung des L-förmigen Platinkomplexes **86** versucht, um ein cyclisches Dimer, Trimer und Tetramer als Vorstufe für [8]CPP, [12]CPP bzw. [16]CPP zu erhalten. Die Verwendung von Ni(cod)₂/bpy und Silbertetrafluoroborat bei der Homokupplung und der reduktiven Eliminierung führte zur regellosen Erzeugung von [8]CPP, [10]CPP, [12]CPP und [16]CPP. Wurde jedoch Pd(dba)₂ (dba = Dibenzylidenacetone) anstelle von Ni(cod)₂ verwendet, wurde überraschenderweise selektiv [10]CPP erhalten. 2013 gelang eine selektive Synthese von [6]CPP und [8]CPP und das Verfahren zur Herstellung von [10]CPP wurde verbessert.^[39] Hierbei ergab die Reaktion der Diplatinkomplexe **87–89** mit 4-Bromphenyllithium U-förmige Diplatinkomplexe **90–92**. Die nachfolgende Homokupplung von **90–92** führte dann zu den Makrocyclen **93–95**. Daraus wurden [6]CPP, [8]CPP und [10]CPP in einer durch Brom (bei [8]CPP und

Itami, 2010, 2012, 2014, Lit. [32]–[34]



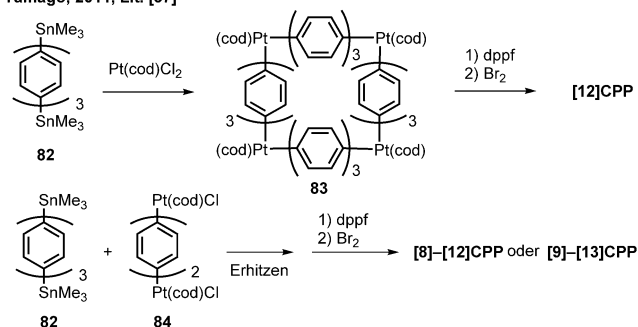
Schema 16. Größenselektive Synthese von [7]–[16]CPP (R = MOM).

Yamago, 2010, Lit. [22]



Schema 17. Synthese von [8]CPP.

Yamago, 2011, Lit. [37]



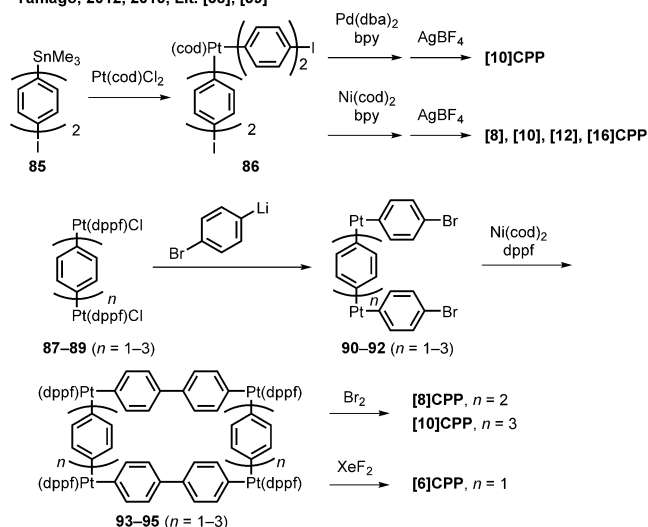
Schema 18. Selektive und regellose Synthese von [8]–[13]CPP.

[10]CPP) oder Xenondifluorid (bei [6]CPP) vermittelten reduktiven Eliminierung erhalten.

Jasti und Yamago berichteten annähernd gleichzeitig und unabhängig voneinander über die Synthese von [5]CPP, das das kleinste bis heute isolierte $[n]$ CPP ist. Bei der [5]CPP-Synthese von Jasti (Schema 20)^[40] lieferte eine Homokuppelung der C-B-Bindungen von **54b** Makrocyclus **96a**. Bei

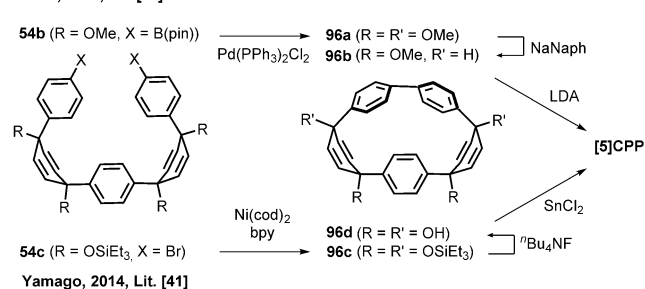
handlung von **96a** mit NaNaph begünstigte eine partielle Demethoxylierung unter Bildung von **96b**. Bei der weiteren reduktiven Aromatisierung wurde eine zusätzliche Behand-

Yamago, 2012, 2013, Lit. [38], [39]



Schema 19. Selektive und regellose Synthese von CPP.

Jasti, 2014, Lit. [40]



Schema 20. Synthese von [5]CPP.

lung von **96b** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) benötigt, um [5]CPP zu erhalten. Auch Yamago gelang die Synthese von [5]CPP.^[41] Dabei lieferte eine nickelvermittelte Homokupplung von **54c** Makrocyclus **96c**. Abspaltung der Triethylsilylgruppe und Reduktion von **96c** mit Zinn(II)-chlorid lieferte dann [5]CPP. Anders als bei den größeren [n]CPPs sind bei beiden Verfahren zusätzliche Schritte erforderlich, was die hohe Spannungsenergie von [5]CPP widerspiegelt. In der Folgezeit synthetisierten Yamago und Mitarbeiter [7]–[12]CPP selektiv durch Anwendung des Syntheseverfahrens für [5]CPP.^[42] [6]CPP wurde zudem durch eine Jasti-Yamago-Hybridmethode synthetisiert.^[43]

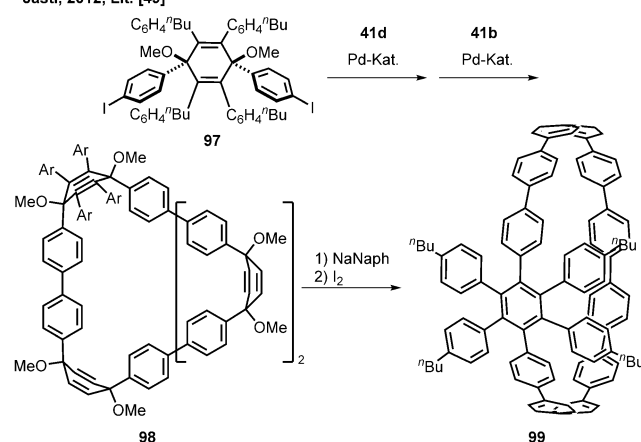
2.1.4 Armchair-Kohlenstoffnanoringe

Die vorstehend vorgestellten Synthesestrategien zur Erzeugung von [n]CPPs lassen sich auch auf die Synthese verschiedener anderer gespannter ringförmiger Verbindungen anwenden. Werden substituierte Benzolringe (z.B. Tetraphenylbenzol), polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Naphthalin, Pyren oder Chrysen) oder Heteroarene (z.B. Pyridin,^[44] Thiophen,^[45] Anthrachinon,^[46] Carbazol^[47] oder Perylendiimid^[48]) zusätzlich zu Benzolringen verwendet, lassen sich als „Kohlenstoffnanoringe“ bezeichnete CPP-

Derivate erhalten. Schon bald nach der Entwicklung von geeigneten Synthesemethoden zur Erzeugung von [n]CPPs durch Jasti, Itami und Yamago (Abbildung 7) wurden verschiedenste Kohlenstoffnanoringe von diesen und anderen Gruppen synthetisiert. Im Folgenden werden Kohlenstoffnanoringe beschrieben, die Segmente für armchair-CNTs darstellen (Abbildung 8). Armchair-Kohlenstoffnanoringe können unterteilt werden in Multiaryl-CPPs, CPP-Dimere und π -expandierte Kohlenstoffnanoringe.

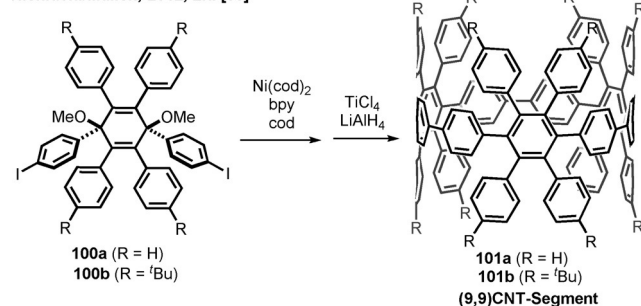
Jasti synthetisierte 2012 tetraphenyliertes [12]CPP (Schema 21),^[49] indem er eine L-förmige Einheit mit vier 4-*n*-Butylphenylgruppen (**97**) herstellte und diese schrittweise mit L-förmigen Einheiten mit Boryl- und Chlorgruppen (**41d**) und einer L-förmigen Diboryleinheit **41b** zum Makrocyclus **98** kreuzkuppelte. Schließlich lieferte die durch NaNaph vermittelte reduktive Aromatisierung von **98**, gefolgt von Quenchen mit Iod das tetraphenylierte [12]CPP **99**.

Jasti, 2012, Lit. [49]

Schema 21. Synthese von Tetraaryl[12]CPP (Ar = 4-C₆H₄nBu).

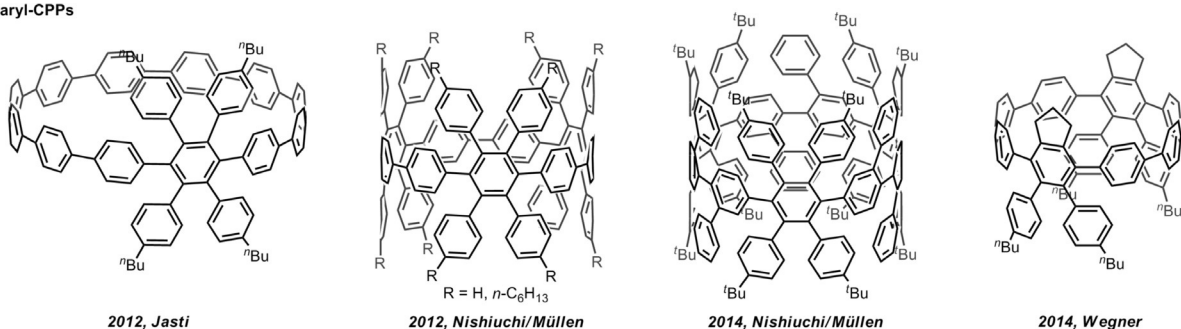
Auf Jastis Bericht folgend wurden von Nishiuchi und Müllen verschiedene Multiaryl-CPPs synthetisiert und als potenzielle Vorstufen für gürtelförmige Moleküle verwendet. So wurde 2012 Dodecaaryl[9]CPP unter Verwendung des Verfahrens von Jasti synthetisiert (Schema 22).^[50] Zunächst wurden L-förmige Einheiten mit vier Phenyl- oder 4-*tert*-Butylphenylgruppen **100a,b** hergestellt. Nickel(0)-vermittelte Homokupplungen von **100a,b** ergaben einen Makrocyclus,

Nishiuchi/Müllen, 2012, Lit. [50]

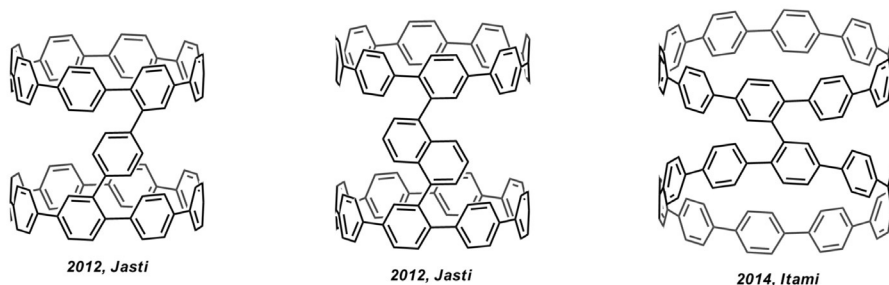


Schema 22. Synthese von Dodecaaryl[9]CPP.

Multiaryl-CPPs



CPP-Dimere



expandierte Kohlenstoffnanoringe

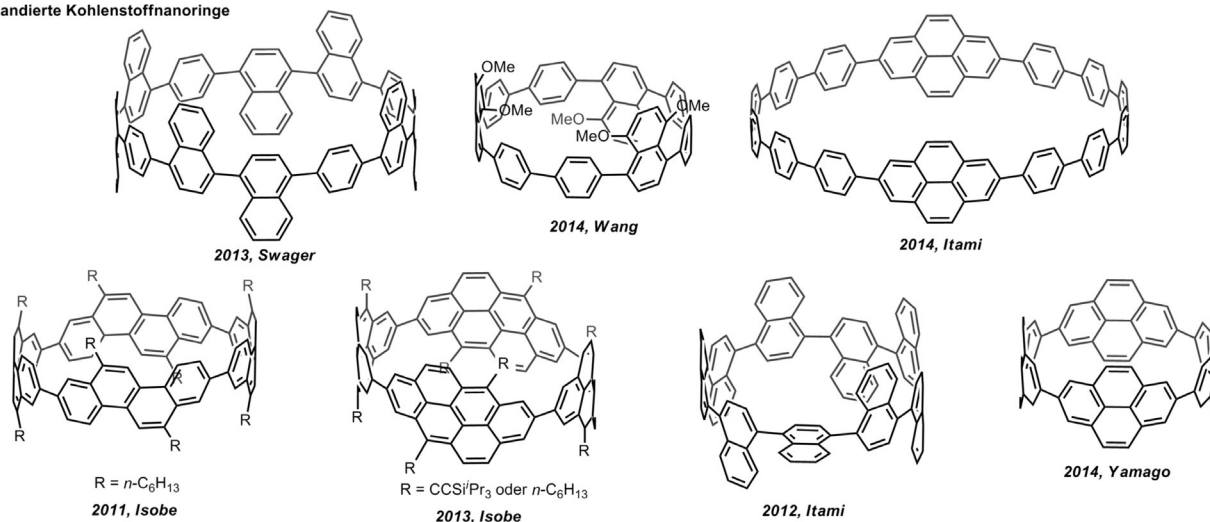


Abbildung 8. Armchair-Kohlenstoffnanoringe.

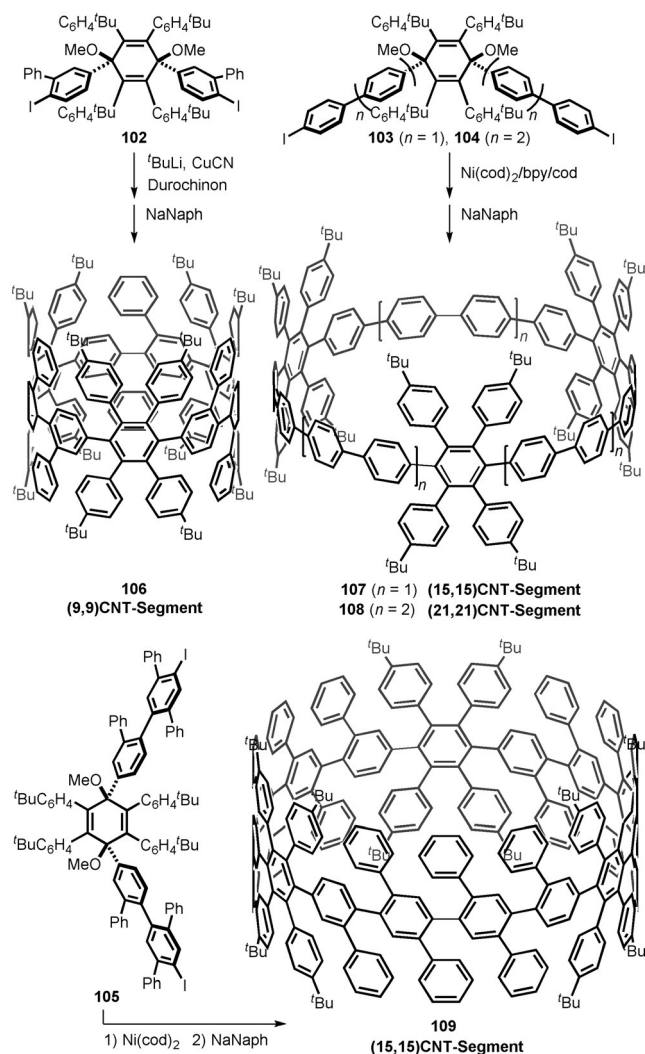
der mittels reduktiver Aromatisierung unter Verwendung von $\text{TiCl}_4/\text{LiAlH}_4$ in die Dodecaaryl[9]CPPs **101a,b** umgewandelt wurde. 2014 wurde eine Serie von Multiaryl-CPPs **106–109** hergestellt (Schema 23).^[51a] Dazu synthetisierten Nishiuchi und Müllen die multiphenylsubstituierten L-förmigen Einheiten **102–105**, die nach Kreuzkupplung und Aromatisierung die Kohlenstoffnanoringe **106–109** lieferten. Die Kohlenstoffnanoringe **106–109** stellen Segmente für (9,9), (15,15), (21,21) bzw. (15,15)CNT dar. Die versuchte Umwandlung der Kohlenstoffnanoringe **106–109** oder ihrer alkylierten Derivate^[51b] in gürtelförmige Moleküle unter den Bedingungen der Scholl-Reaktion war jedoch nicht erfolgreich.

2014 berichtete Wagner über die Synthese der [8]CPP-Derivate **112a–d** einschließlich des Tetraaryl[8]CPP-Derivats **112d** (Schema 24).^[52] Hierfür wurden die L-förmige Einheit **59a** von Itami und monogeschützte Diene durch eine sequentielle Sonogashira-Kupplung verbunden und entschützt,

um die spannungsfreien Makrocyclen **110a–c** zu ergeben. Die Diin-Einheiten von **110a–c** wurden durch eine rhodiumkatalysierte [2+2+2]-Cycloaddition mit 3-Hexin oder Di(4-*n*-butylphenyl)acetylen in Benzolringe umgewandelt. Die resultierenden Makrocyclen **111a–d** wurden schließlich einer säurevermittelten Aromatisierung unterzogen, um die [8]CPP-Derivate **112a–d** zu erhalten.

Durch die Verknüpfung zweier CPPs lassen sich potenzielle Vorstufen für gürtelförmige Moleküle, d.h. Kohlenstoffnanogürtel, erhalten. Als ersten Schritt in Richtung der Synthese solcher Kohlenstoffnanogürtel wurde die Synthese von CPP-Dimeren untersucht. 2012 gelang Jasti die Synthese von *p*-Phenyl- und 1,5-Naphthyl-verbundenen [8]CPP-Dimeren **114a,b** (Schema 25).^[53] Durch Verwendung einer bromhaltigen L-förmigen Einheit **41e** in Verbindung mit der vorher berichteten L-förmigen Einheit **54b** wurde der bromhaltige Makrocyclen **113** hergestellt. Anschließend

Nishiuchi/Müllen, 2014, Lit. [51a]

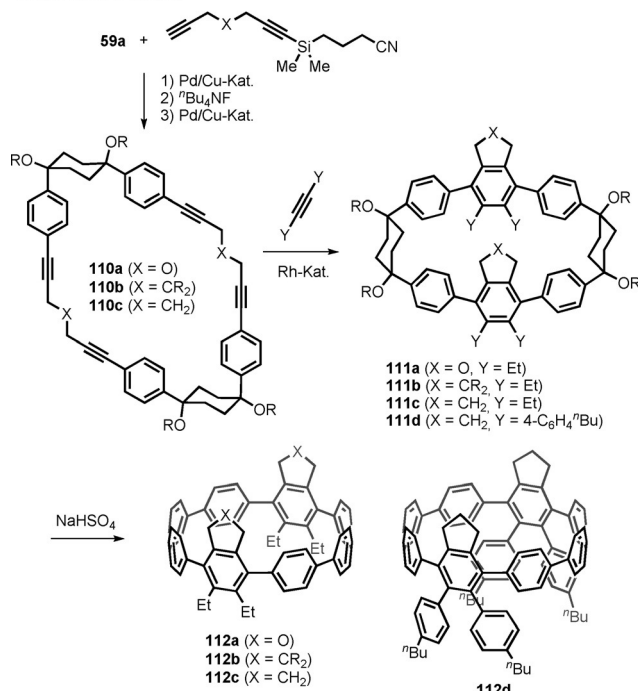


Schema 23. Synthese von Multiaryl-CPPs.

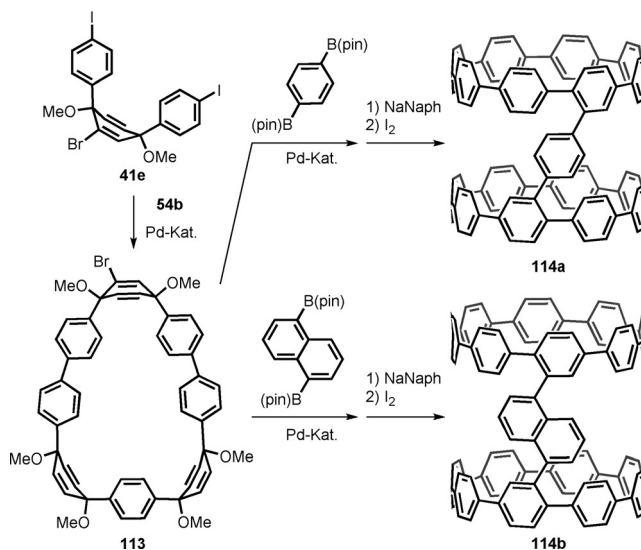
wurden zwei Makrocyclen **113** mit 1,4-Diborylbenzol oder 1,5-Diborylnaphthalin verbrückt und dann reduktiv aromatisiert, was die [8]CPP-Dimere **114a,b** ergab. Jasti berichtete, dass sich das direkt verknüpfte [8]CPP-Dimer aus **113** nicht erhalten ließ.

2014 gelang Itami die Synthese eines direkt verknüpften CPP-Dimers durch die Bottom-up-Synthese von Chlor-CPPs.^[54] Angesichts der erforderlichen Verträglichkeit gegenüber den Reaktionsbedingungen der CPP-Synthese, wie etwa palladiumkatalysierte Kreuzkupplung und säurevermittelte Aromatisierung, sollte die Chlorgruppe einen effizienten Angriffspunkt für weitere Syntheseoperationen darstellen. Die Herstellung von Chlor[10]CPP wurde durch eine einfache Modifizierung des vorher dargestellten Wegs zu [10]CPP erreicht (Schema 26). Anstelle von 1,4-Diborylbenzol, das für die Synthese von [10]CPP genutzt wurde, wurde 1,4-Diboryl-2-chlorbenzol als chlorhaltige lineare Einheit verwendet. Eine Kreuzkupplung von 1,4-Diboryl-2-chlorbenzol mit der C-förmigen Einheit **71** lieferte den chlorhaltigen Makrocyclus **115**. Die nachfolgende Aromatisierung

Wegner, 2014, Lit. [52]

Schema 24. Synthese von [8]CPP-Derivaten ($\text{R} = \text{MOM}$).

Jasti, 2012, Lit. [53]

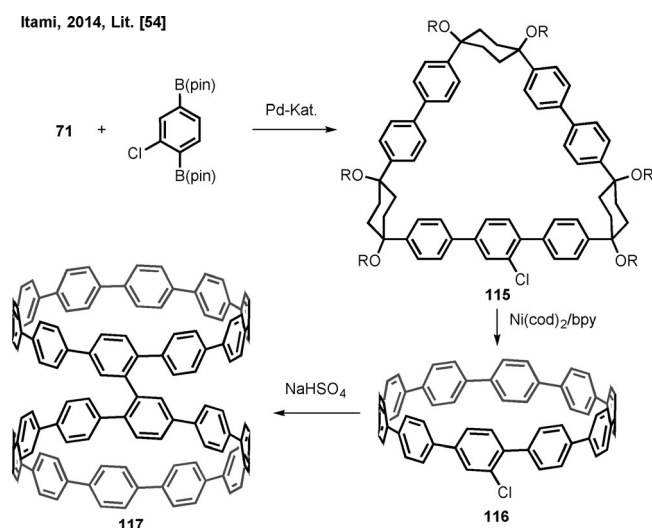


Schema 25. Synthese von aryleneverbrückten [8]CPP-Dimeren.

von **115** ergab Chlor[10]CPP **116**, das erste Beispiel eines monosubstituierten CPP. Schließlich ergab eine Homokupplung von **116** mit $\text{Ni(cod)}_2/\text{bpy}$ das direkt verknüpfte [10]CPP-Dimer **117**. Der Syntheseweg zu direkt verknüpften CPP-Dimeren kann durch eine selektive Eintopf-Monofunktionalisierung von CPP unter Verwendung eines Cr-CPP-Komplexes verbessert werden, wie 2015 von Itami und Mitarbeitern berichtet wurde.^[55]

Im folgenden Abschnitt werden π -expandierte Kohlenstoffnanoringe beschrieben, und wir stellen drei Beispiele für Hybridringe aus *p*-Phenylen und polycyclischen aromatischen

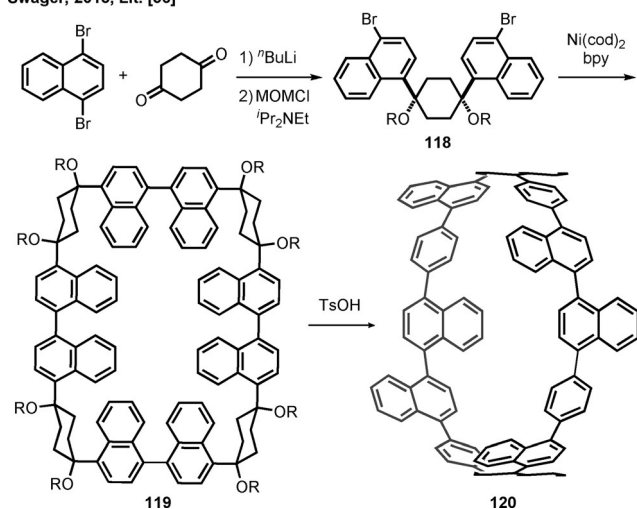
Itami, 2014, Lit. [54]



Schema 26. Synthese von direkt verknüpften [10]CPP-Dimeren (R = MOM).

Kohlenwasserstoffen (PAH) sowie vier Beispiele für all-PAH-Ringe vor. 2013 berichtete die Gruppe um Swager über den ersten Hybridring. Dabei wurde zur Synthese des Kohlenstoffnanorings **120**, der Naphthalin- und Benzolringe trägt, Itamis „Cyclohexan“-Verfahren angewendet (Schema 27).^[56]

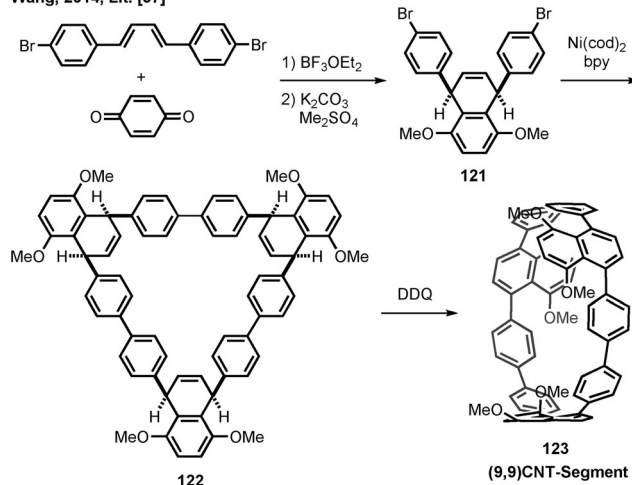
Swager, 2013, Lit. [56]



Schema 27. Synthese von naphthalinhaltigen Kohlenstoffnanorings (R = MOM).

Dazu wurde die naphthalinhaltige L-förmige Einheit **118** aus 1,4-Dibromnaphthalin und 1,4-Cyclohexandion hergestellt. Anschließend wurde der Makrocyclus **119** durch eine nickelvermittelte Homokupplung von **118** erhalten. Die oxidative Aromatisierung des cyclischen Tetramers **119** mit TsOH ergab Kohlenstoffnanoring **120**, der ein Segment von (12,12)CNT darstellt. Es wurde auch erwähnt, dass eine Umwandlung der 1,1'-Binaphthyleinheiten von **120** zu Perylen den perylenhaltigen Kohlenstoffnanoring ergeben sollte.

Wang, 2014, Lit. [57]



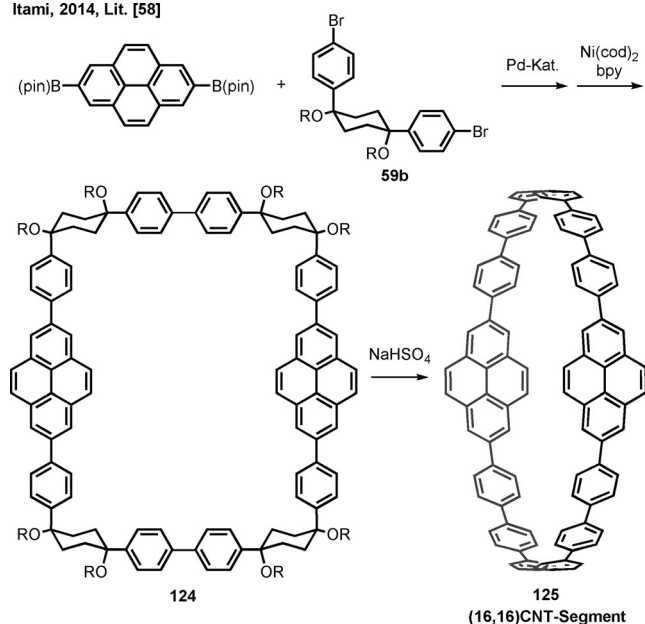
Schema 28. Synthese eines dimethoxynaphthalinhaltigen Kohlenstoffnanorings.

2014 synthetisierte Wang über eine alternative Route einen aus Naphthalin und Benzol bestehenden Kohlenstoffnanoring (Schema 28).^[57] Dafür wurde die *cis*-konfigurierte L-förmige Einheit **121** selektiv durch die Diels-Alder-Reaktion von 1,4-Bis(4-bromphenyl)butadien und *p*-Benzochinon erhalten. Eine Homokupplung von **121** lieferte den Makrocyclus **122**, und der Kohlenstoffnanoring **123** wurde daraus mittels oxidativer Aromatisierung der Cyclohexadien-Einheit unter Verwendung von 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon (DDQ) erhalten. Der Dimethoxynaphthalin enthaltende Kohlenstoffnanoring **123** stellt ein (9,9)CNT-Segment dar.

2014 berichtete Itami dann über die Synthese des pyrenhaltigen Kohlenstoffnanorings Cycloparaphenylen-2,7-pyrenylen (**125**) (Schema 29).^[58] Der Syntheseweg basierte auf der Synthese von [16]CPP. Dabei wurde der Makrocyclus **124** durch die Homokupplung von pyrenhaltigen U-förmigen Einheiten erhalten, die durch eine Kreuzkupplung von 1,4-Diborylpyren mit der L-förmigen Einheit **59b** erzeugt wurden. Da die oxidative Aromatisierung von **124** hohe Temperaturen erforderte, wurde 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel verwendet. Der erhaltene Kohlenstoffnanoring **124** ist ein beispielhaftes Segment für (16,16)CNT.

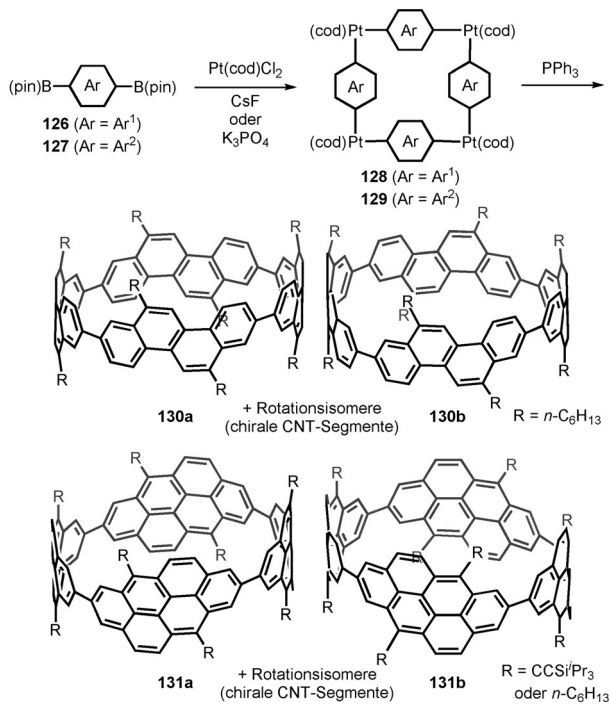
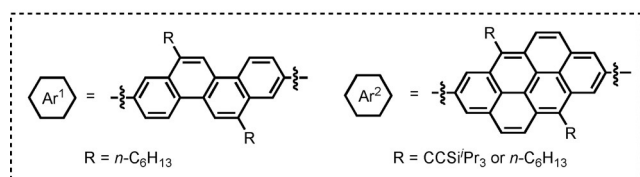
Als nächstes diskutieren wir vier Beispiele von all-PAH-Kohlenstoffnanorings. So synthetisierte Isobe 2011 und 2013 Kohlenstoffnanoringe, die allein aus Chrysenen ([4]Cyclo-2,8-chrysenylen, **130**) und Anthanthrylenen ([4]Cyclo-2,8-anthanthrylen, **131**) bestanden, wie in Schema 30 gezeigt.^[59,60] Unter Verwendung von Yamagos Verfahren zur Synthese von CPPs wurden die makrocyclischen Platinkomplexe **128** und **129** durch Komplexierung von Pt(cod)Cl₂ mit den diborylierten PAH **126** und **127** hergestellt. Letztere können aus Chrysen bzw. Pigment Red synthetisiert werden. Im Gegensatz zu Yamagos ursprünglicher Makrocyclisierung unter Verwendung von Pt(cod)Cl₂ und Distannylarenen nutzte Isobe bei seiner Modifizierung Basen wie z. B. CsF und K₃PO₄ als Promotoren für die Transmetallierung der Diborylarene. Behandlung der Makrocyclen **128** und **129** mit Triphenylphosphin bei erhöhten Temperaturen lieferte eine Mischung

Itami, 2014, Lit. [58]



Schema 29. Synthese eines pyrenhaltigen Kohlenstoffnanorings ($R = \text{MOM}$).

Isobe, 2011, 2013, Lit. [59], [60]

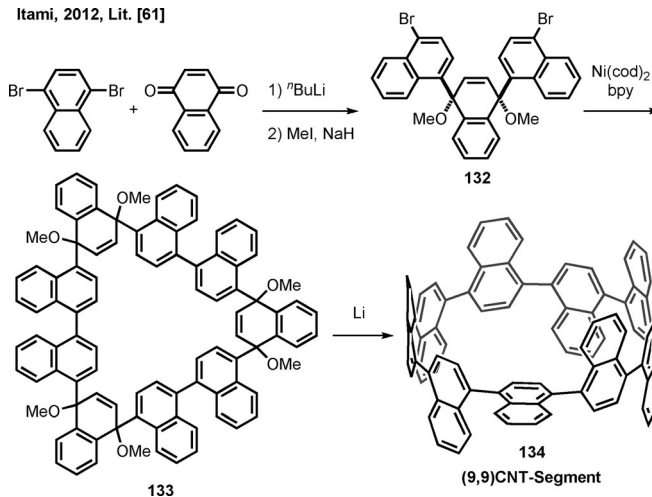


Schema 30. Synthese von [4]Cyclo-2,8-chrysenylen und [4]Cyclo-2,8-anthanthrylen.

von Rotationsisomeren der Kohlenstoffnanoringe **130** bzw. **131**. Die Rotationsisomere von [4]Cyclo-2,8-chrysenylen (**130a,b**) wie auch die Rotationsisomere von [4]Cyclo-2,8-anthanthrylen (**131a,b**) stellen armchair-CNT-Segmente dar. Im Abschnitt 2.2.2 werden die beiden anderen Arten von Rotationsisomeren beschrieben, die chiralen CNT-Segmenten entsprechen.

2012 berichtete Itami über die Synthese von [9]Cyclo-1,4-naphthylen (**134**), das ausschließlich aus Naphthalinringen besteht (Schema 31).^[61] Zur Erzeugung von **134** wurde eine Synthese gewählt, die auf einem reduktiven Aromatisierungsweg basiert. Zunächst wurde die L-förmige Einheit **132** aus 1,4-Dibrombenzol und 1,4-Naphthochinon hergestellt.

Itami, 2012, Lit. [61]

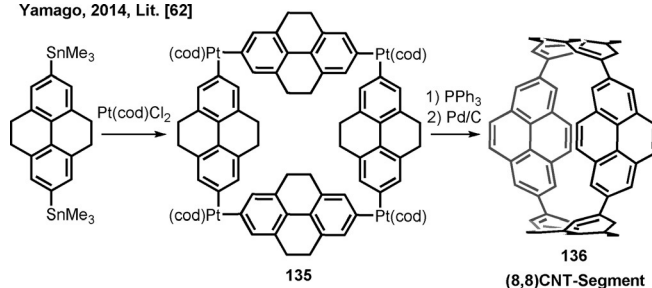


Schema 31. Synthese von Cyclo-1,4-naphthylen.

Eine nickelvermittelte Makrocyclisierung von **132** ergab dann das cyclische Trimer **133**, das anschließend mittels reduktiver Aromatisierung mit Lithiummetall in **134** umgewandelt wurde. Interessanterweise erwiesen sich früher berichtete Aromatisierungsbedingungen, zum Beispiel unter Verwendung von LiNaph, bei dieser Reaktion als ungeeignet.

2014 berichtete Yamago über die Synthese von [4]Cyclo-2,7-pyrenylen **136** (Schema 32).^[62] Um die Löslichkeit der Synthesestufen zu erhöhen, wurde 4,5,9,10-Tetrahydropyren anstelle von Pyren verwendet. Der makrocyclische Platinkomplex **135**, der aus vier Tetrahydropyrenringen besteht, wurde unter Verwendung von Yamagos ursprünglichem

Yamago, 2014, Lit. [62]

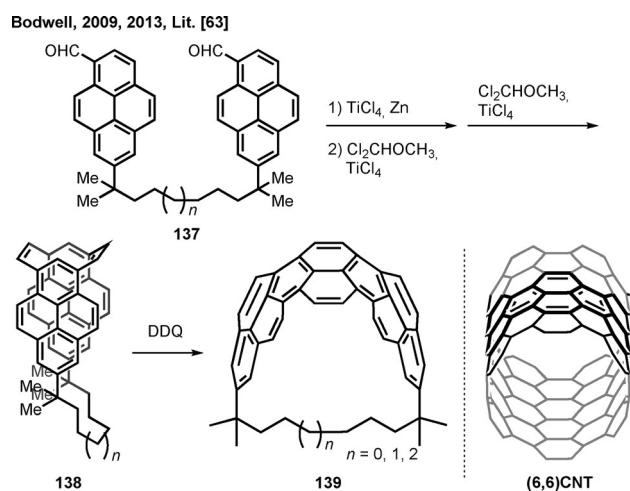


Schema 32. Synthese von [4]Cyclo-2,7-pyrenylen.

Makrocyclisierungsverfahren synthetisiert. Die reduktive Eliminierung von **135** ergab eine ringförmige Struktur, die nachfolgend unter Verwendung von Palladium auf Kohlenstoff dehydrogeniert wurde, um [4]Cyclo-2,7-pyrenen (**136**) zu ergeben, welches ein (8,8)CNT-Segment darstellt.

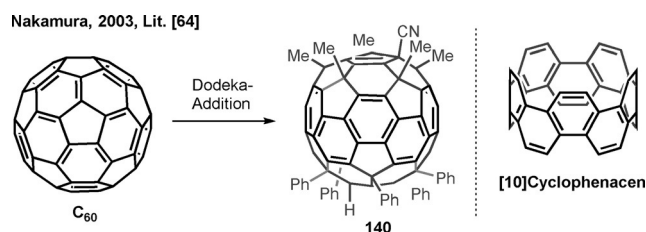
2.1.5. Verwandte Verbindungen

In den vorherigen Abschnitten wurden armchair-CNT-Segmente als Strukturen beschrieben, die durch ein Aufschneiden von armchair-CNTs erhalten werden. Andererseits sollte nicht übersehen werden, dass die folgenden beiden Arten von Ringverbindungen mit gekrümmter π -Konjugation ebenfalls partielle Seitenwandsegmente von armchair-CNTs darstellen. Ein Beispiel für solche Verbindungen ist Teropyrenophan **139**, das 2008 von Bodwell und Mitarbeitern synthetisiert wurde (Schema 33).^[63] Sie erhielten den Makro-



Schema 33. Synthese von Teropyrenophanen.

cyclus **138** über eine Formylierung und anschließende intramolekulare McMurry-Kupplung der Formylgruppen in **137**. Die anschließende Oxidation des Makrocyclus **138** mit DDQ lieferte **139**, das durch eine gekrümmte π -konjugierte Struktur gekennzeichnet ist, die der von (8,8)CNT entspricht (im Falle von $n = 8$). 2003 berichtete Nakamura über die Synthese von **140**, das ein π -konjugiertes System von [10]Cyclophenacen darstellt, mithilfe einer Mehrfachsubstitution von C_{60} (Schema 34).^[64]



Schema 34. Multisubstitution von C_{60} .

2.2. Segmente chiraler CNTs

Dieser Abschnitt fasst die Synthese von chiralen CNT-Segmenten zusammen. Abbildung 9 zeigt die bekannten chiralen CNT-Segmente. Eine mögliche Erklärung für die geringe Anzahl von bekannten Beispielen für chirale Kohlenstoffnanoringe im Vergleich zu armchair-Kohlenstoffnanoringen könnte die vergleichsweise niedrigere Symmetrie der chiralen Kohlenstoffnanoringe sein.

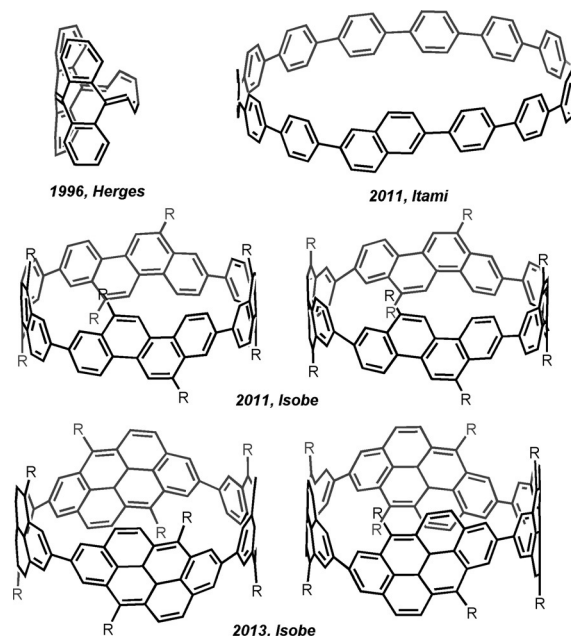
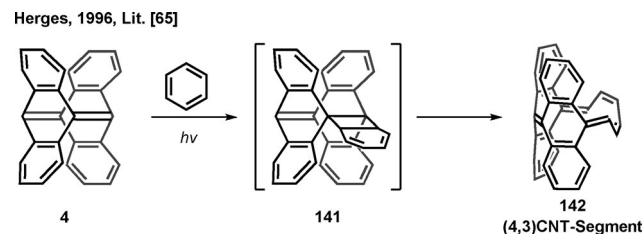


Abbildung 9. Chirale Kohlenstoffnanoringe.

2.2.1. Pikoröhren

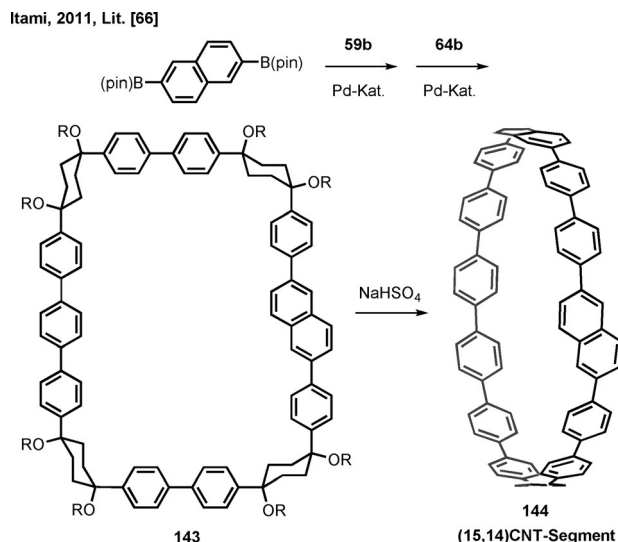
Wie bereits gezeigt, stellen die meisten TDDA-Derivate, über die bisher berichtet wurde, Segmente von armchair-CNTs dar. Das TDDA-Derivat **142** ist bisher das einzige chirale CNT-Segment unter den TDDA-Derivaten. Die Bildung von **142** gelang durch eine Ringöffnungsreaktion der Cyclobutadieneinheit in **141**, das durch eine [2+2]-Photocyclisierung von TDDA (**4**) mit Benzol erhalten wurde (Schema 35).^[65] Verbindung **142** kann als ein (4,3)CNT-Segment betrachtet werden.



Schema 35. Ringerweiterung von TDDA.

2.2.2. Chirale Kohlenstoffnanoringe

2011 berichtete Itami über die erste Synthese eines chiralen Kohlenstoffnanorings, der ein (15,14)CNT-Segment darstellt (Schema 36).^[66] Zur Herstellung des Makrocyclus **143** wurde ein modulares CPP-Syntheseverfahren verwendet, wobei die L-förmige Einheit **59b**, die U-förmige Einheit **64b** und 2,6-Diborylnaphthalin als Chiralitätsinduzierende Einheit verwendet wurden. Cycloparaphenylen-2,6-naphthylen **144** wurde dann durch eine anschließende oxidative Aromatisie-



Schema 36. Synthese eines chiralen Kohlenstoffnanorings.

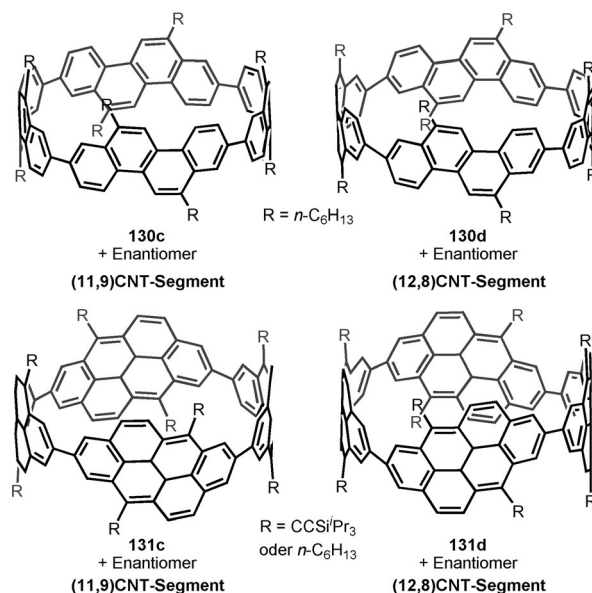
rung von **143** erhalten. In dieser Studie wurde angemerkt, dass durch Variieren der Acen-Einheit und/oder der Anzahl von Paraphenylen-Einheiten viele mögliche Segmente chiraler CNTs erhalten werden können. Zum Beispiel können Segmente von $(n+2, n+1)$ -, $(n+3, n+1)$ - und $(n+4, n+1)$ CNTs erhalten werden, indem eine 2,6-Naphthyl-, 2,6-Anthryl- oder 2,8-Tetracylen-Einheit in den $[n]$ CPP-Ring eingefügt wird. Da die 2,6-Naphthyl-Einheit in **144** bei Umgebungstemperatur leicht rotieren kann, war eine Abtrennung des Enantiomers **144** nicht möglich.

Wie in Abschnitt 2.1.4 diskutiert, war Isobe in der Lage, die chiralen CNT-Segmente [4]Cyclo-2,8-chrysenylen **130c,d** und [4]Cyclo-2,8-anthanthrylen **131c,d** zusammen mit armchair-CNT-Segmenten unter Verwendung des Verfahrens von Yamago herzustellen (Schema 37).^[59,60] Diese beiden Arten von Rotationsisomeren stellen (11,9)CNT- bzw. (12,8)CNT-Segmente dar. Außerdem besteht jedes Isomer aus zwei Enantiomeren, deren Trennung ebenfalls erfolgreich durchgeführt wurde.

2.3. Segmente für zigzag-CNTs

Segmente für zigzag-CNTs stellen hinsichtlich Synthese und Struktur ebenfalls außerordentlich faszinierende Moleküle dar. Cyclacene, das kürzeste denkbare zigzag-CNT, war bereits vor der Entdeckung der CNT-Strukturen Ziel zahl-

Isobe, 2011, 2013, Lit. [59], [60]



Schema 37. Chirales [4]Cyclo-2,8-chrysen und [4]Cyclo-2,8-anthanthrylen.

reicher Synthesebemühungen. Jedoch gelang die Synthese von Cyclacenen bisher noch nicht, was zumindest teilweise eine Folge der Instabilität dieser Verbindungen ist. In diesem Abschnitt werden Arbeiten vorgestellt, die zur Synthese von Cyclacenen und einem zigzag-Nanoring führen sollen (Abbildung 10).

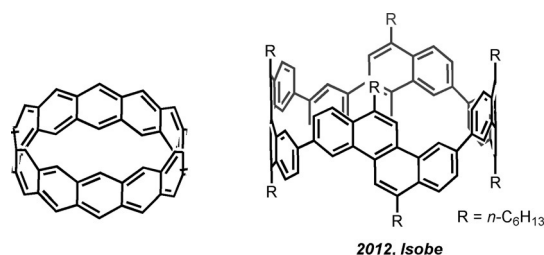


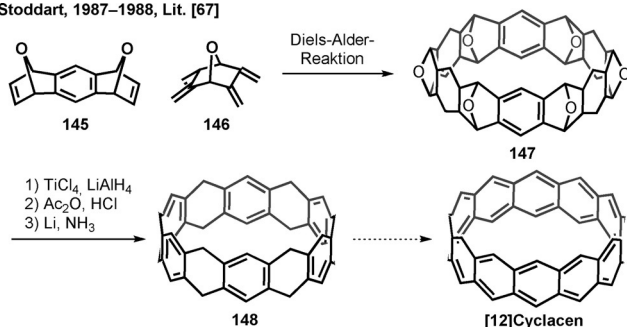
Abbildung 10. Beispiele von zigzag-Kohlenstoffnanoringen.

2.3.1. Cyclacene

Der erste Versuch einer Synthese von Cyclacene stammt aus dem Jahr 1987 von Stoddard (Schema 38).^[67] Dabei lieferte eine sequentielle Diels-Alder-Reaktion zwischen Bisdienophil **145** und Bisdien **146** Makrocyclus **147**, der anschließend deoxygeniert, dehydratisiert und reduziert wurde, um Octahydro[12]cyclacene **148** zu ergeben, das alternierend sechs Benzolringe enthält. Obwohl die Überführung von **148** zu [12]Cyclacene unter Verwendung verschiedener Dehydrierungsreagenzien wie etwa Palladium auf Kohlenstoff, DDO und Chloranil versucht wurden, blieben alle Bemühungen erfolglos.

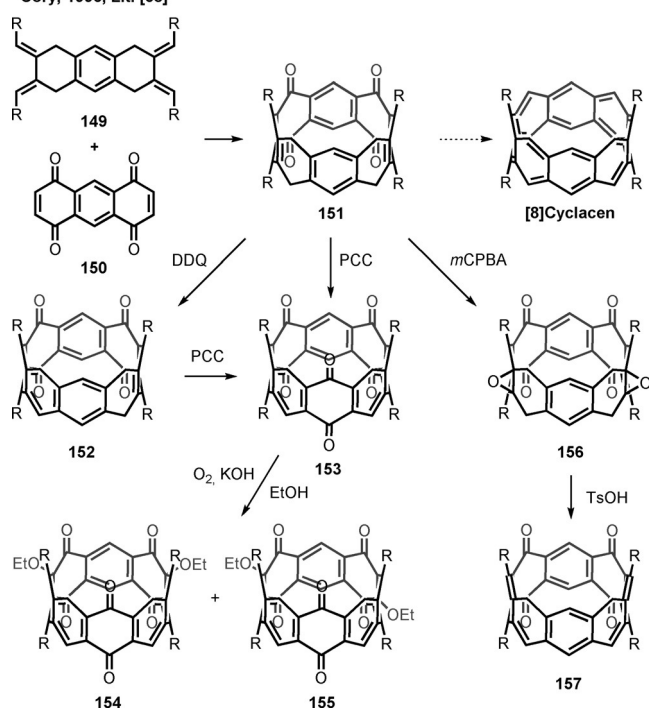
1996 berichtete Cory über einen auf [8]Cyclacene abzielenden Syntheserversuch (Schema 39).^[68] Auch hierbei wurde eine Diels-Alder-Reaktion von Bisdien **149** und Bischinon

Stoddart, 1987–1988, Lit. [67]



Schema 38. Versuch einer Synthese von [12]Cyclacene.

Cory, 1996, Lit. [68]



Schema 39. Synthesestudien zu [8]Cyclacene.

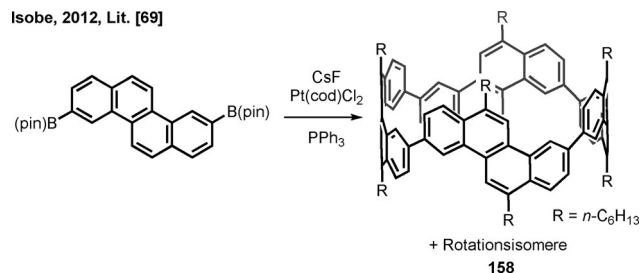
150 genutzt, um das Kohlenstoffgerüst von [8]Cyclacene aufzubauen. Nach erfolgreicher Herstellung von Makrocyclus **151** wurden verschiedenste Umwandlungen zu [8]Cyclacene untersucht. Zum Beispiel lieferte eine Dehydrierung von **151** unter Verwendung von DDQ partiell oxidiertes Naphthalin **152**, jedoch kein Anthracen. Die weitere Behandlung von **152** mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) ergab Anthrachinon **153**, was darauf hindeutet, dass **152** zunächst zu Anthracen und anschließend in das entsprechende Anthrachinon oxidiert wird. Ebenso wurde **153** durch eine direkte Behandlung von **151** mit PCC erhalten. Darauf folgende Versuche, eine Aromatisierung der gesättigten Ringe in **153** unter einer Sauerstoffatmosphäre mit Kaliummethoxid zu induzieren, ergaben lediglich eine Mischung der α -Ethoxyketone **154** und **155** in einem Verhältnis von 1.1–1.3:1. Es wurde auch eine Bildung des Anthracenrings durch eine Epoxidierung mit anschließender Dehydroxylierung untersucht, jedoch ergab

die Behandlung mit *m*-Chlorperoxybenzoesäure (*m*CPBA), gefolgt von einer Behandlung mit TsOH das Bisdien **157**.

2.3.2. Zigzag-Kohlenstoffnanoringe

2012 berichtete Isobe über die Synthese von [4]Cyclo-3,9-chrysenylen (**158**), das als ein Seitenwandsegment von zigzag-CNTs betrachtet werden kann (Schema 40).^[69] Sie verwendeten 3,9-Diborylchrysen als Monomer für das von Isobe modifizierte Platinkomplexierungsverfahren nach Yamago. Kohlenstoffnanoring **158** stellt ein Modell für (16,0)CNT dar.

Isobe, 2012, Lit. [69]



Schema 40. Synthese von [4]Cyclo-3,9-chrysenylen.

3. Segmente für CNT-Enden

Abgesehen von Seitenwandsegmenten für CNTs sind auch als CNT-Enden geeignete Strukturen von Bedeutung und können nützliche Templates für eine kontrollierte Synthese von CNTs sein. In Abbildung 11 sind Endstücke und Verzweigungseinheiten gezeigt, die jeweils die terminalen

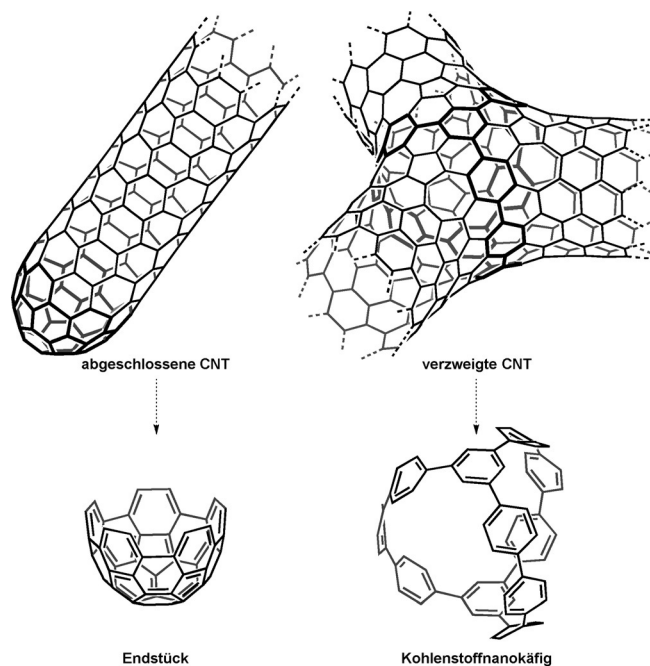


Abbildung 11. Endstück (links) und Verzweigungsstück (rechts) als terminale Strukturen von CNTs.

Strukturen für am Ende geschlossene bzw. verzweigte CNTs darstellen. Die röhrenförmigen Strukturen der CNTs werden dabei durch den Einbau von nicht-hexagonalen Ringen modifiziert. Dieser Abschnitt beschreibt die Synthese von Strukturen, die CNT-Endstücke und Verzweigungsstücke darstellen.

3.1. CNT-Endstücke

Bereits früher wurden schüsselförmige aromatische Moleküle wie etwa Corannulen^[70] und Sumanen^[71] untersucht, da sie als grundlegende Bauteile von Fullerenen aufgefasst wurden. Nach der Entdeckung der CNTs rückten diese schüsselförmigen Strukturen erneut in den Fokus, da sie als Modellverbindungen für Endstücke von CNTs dienen können. Das Vorhandensein von mindestens einem fünfgliedrigen Ring in allen schüsselförmigen Molekülen der Abbildung 12 belegt die Bedeutung des Pentagons zum Aufbau dieser gekrümmten Strukturen. Um eine geschlossene Kugel wie z.B. bei Fullerenen aufzubauen, sind zwölf Pentagons erforderlich, und demzufolge sind sechs Pentagons notwendig, um halbkugelförmige Endstück-Moleküle aufzubauen. Hier wird ein Beispiel für die erfolgreiche Synthese eines Endstück-Moleküls für ein (5,5)CNT beschrieben.



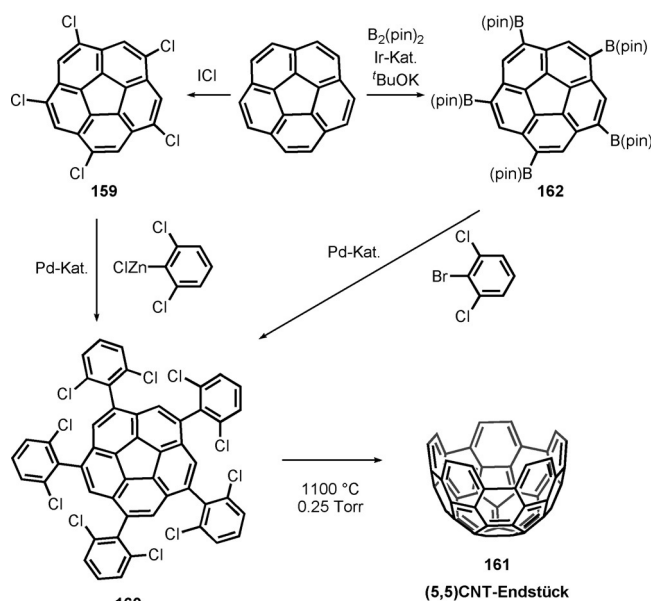
Abbildung 12. Schüsselförmige Moleküle.

2012 berichtete Scott über die Synthese eines (5,5)CNT-Endstücks (Schema 41).^[72] Dabei lieferte eine Chlorierung von Corannulen mit Iodmonochlorid 1,3,5,7,9-Hexachlorcorannulen (**159**) mit C_5 -Symmetrie. Diese Verbindung wurde durch eine fünffache Negishi-Kupplung mit 2,6-Dichlorphenylzinkchlorid in die Verbindung **160** umgewandelt. Anschließend wurde mittels BlitzvakuumPyrolyse (1100 °C, 0.25 Torr, Gasphase) eine zehnfache C-C-Bindungsbildung induziert, um das halbkugelförmige Endstück **161** zu ergeben. Im gleichen Jahr stellte Scott auch eine alternative Synthese des (5,5)CNT-Endstücks **161** vor, bei der eine regioselektive C-H-Borylierung von Corannulen genutzt wurde.^[73] Hier lieferte eine stereoselektive Borylierung, die durch eine basenunterstützte, iridiumkatalysierte Borylierung induziert wurde, 1,3,5,7,9-Pentaborylcorannulen **162**. Eine nachfolgende Suzuki-Miyaura-Kupplung zwischen **162** und 2-Brom-1,3-dichlorbenzol ergab dann die Vorstufe **160**.

3.2. CNT-Verzweigungsstücke

Eine mögliche Verzweigungseinheit für aus drei Ästen bestehende CNTs ist in Schema 42 dargestellte Nanokä-

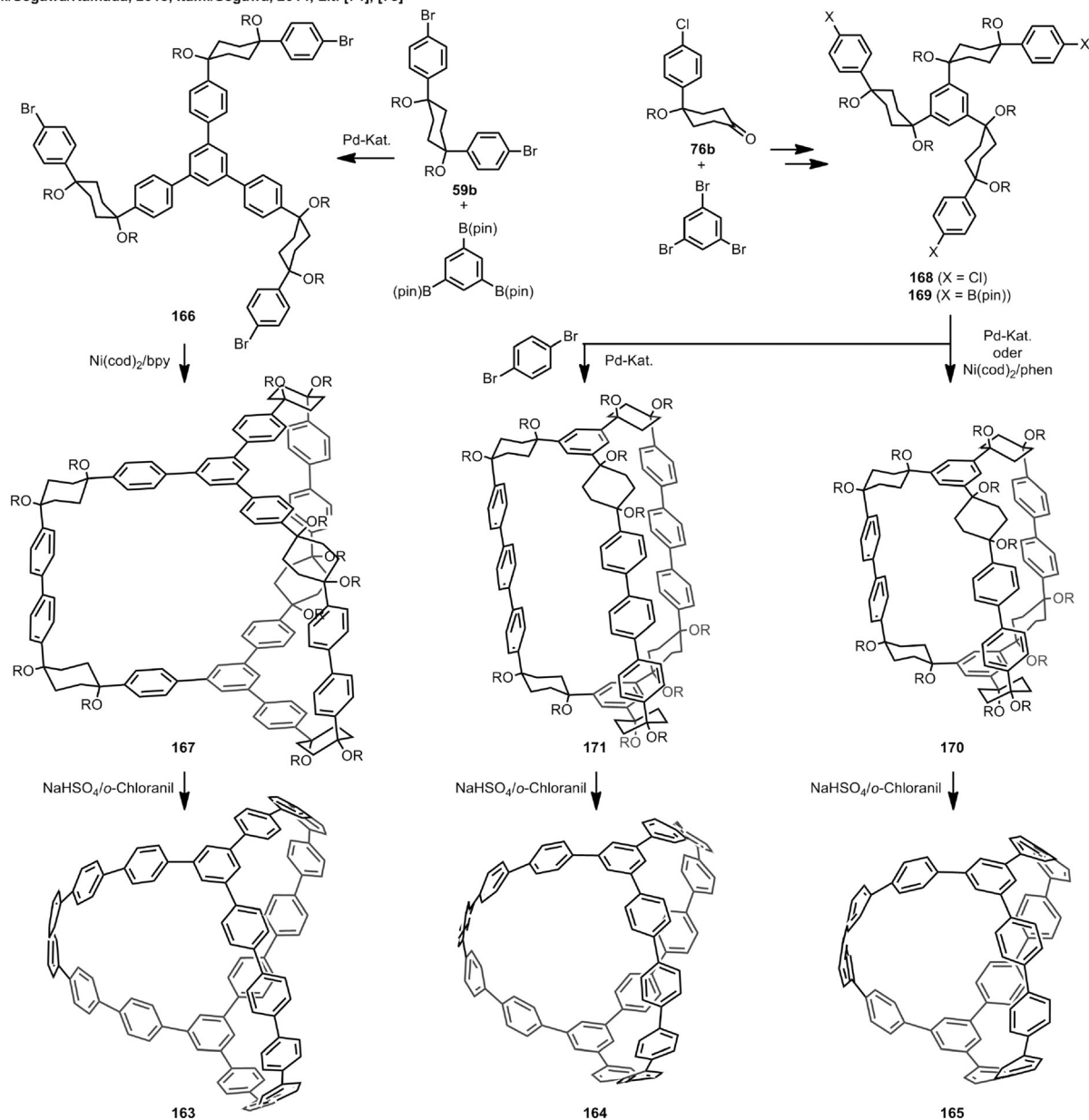
Scott, 2012, Lit. [72], [73]



Schema 41. Synthese eines (5,5)CNT-Endstück.

fig. Solche [$n.n.n$]Kohlenstoffnanokäfige (**163–165**) mit C_3 -Symmetrie bestehen aus einem Paar trisubstituierter Benzolringe und drei [n]Paraphenyl-Einheiten, die jeweils zwei Benzolringe miteinander verknüpfen. 2013 berichteten Itami, Segawa und Kamada über die erste Synthese des [6.6.6]Kohlenstoffnanokäfigs **163**.^[74] Ähnlich der Itamischen Synthese von U-förmigen Einheiten für [14]–[16]CPP aus Diborylbenzol und L-förmigen Einheiten wurde die dreifach gegabelte Einheit **166** durch eine dreifache Suzuki-Miyaura-Kupplung von 1,3,5-Triborylbenzol mit der L-förmigen Einheit **59b** erhalten. Die nickelvermittelte Dimerisierung von **166** lieferte eine spannungsfreie Vorstufe **167**, deren sechs Cyclohexaneinheiten anschließend aromatisiert wurden, um den [6.6.6]Kohlenstoffnanokäfig **163** zu ergeben. Itami und Segawa erweiterten dieses Syntheseverfahren dann, um Kohlenstoffnanokäfige mit unterschiedlichen Größen verfügbar zu machen. Dabei nutzten sie auf geeignete Weise modifizierte Ausgangsmaterialien und erhielten den [4.4.4]Kohlenstoffnanokäfig sowie den [5.5.5]Kohlenstoffnanokäfig (**164** und **165**).^[75] Basierend auf Itamis Synthese von [7]CPP und [8]CPP wurde die kleinere, dreifach gegabelte Einheit **168** in mehreren Stufen aus 1,3,5-Tribrombenzol und der kleineren L-förmigen Einheit **76b** hergestellt. Nach Überführung der Chlorgruppen an **168** in Borylgruppen (**169**) wurden in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und den verwendeten Ausgangsmaterialien unter dem Einfluss von $\text{Ni}(\text{cod})_2/\text{phen}$ ($\text{phen} = 1,10\text{-Phenanthrolin}$) oder eines Palladiumkatalysators die beiden bicyclischen Makrocyclen **170** und **171** synthetisiert. Die Vorstufen **170** und **171** wurden anschließend einer säurevermittelten Aromatisierung unterzogen, um die entsprechenden Kohlenstoffnanokäfige zu erhalten (**164** und **165**).

Itami/Segawa/Kamada, 2013, Itami/Segawa, 2014, Lit. [74], [75]

Schema 42. Synthese von Kohlenstoffnanokäfigen ($\text{R} = \text{MOM}$).

4. Kontrollierte CNT-Synthese

In den vorherigen Abschnitten wurde die systematische Synthese von CNT-Segmenten umfassend dargestellt. Bisher wurde jedoch keine absolute Kontrolle der Synthese von CNTs erreicht. In diesem Abschnitt werden nun verschiedene grundlegende Studien beschrieben, die auf eine Verbesserung der Kontrolle der Synthese von CNTs durch Modifizierung typischer Syntheseverfahren abzielen. Abbildung 13 zeigt vier Moleküle, die als Vorstufen für die Synthese von CNT genutzt wurden.

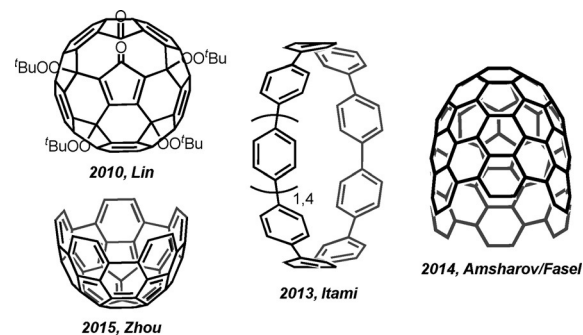


Abbildung 13. Molekulare Vorstufen für die kontrollierte Synthese von CNTs.

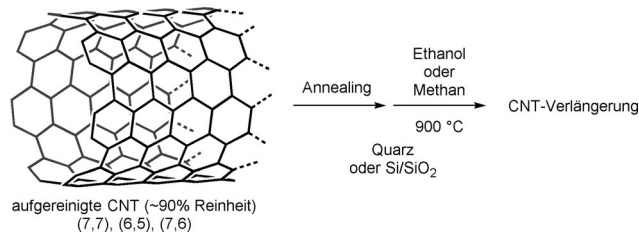
4.1. Simulationen und Modellreaktionen

Es existiert ein Bericht über das metallfreie Wachstum von CNTs unter Verwendung von organischen Molekülen als Template.^[76] Um den Mechanismus des CNT-Wachstums in Abwesenheit eines Metallkatalysators zu erklären, wurden Simulationen und Modellreaktionen durchgeführt. Scott und Mitarbeiter berichteten über eine DFT-Studie und einige Diels-Alder-Modellreaktionen, die das Wachstum von CNTs aus Kohlenstoffnanoringen und Endstück-Molekülen beschreiben.^[77] Es wurde erwähnt, dass geeignete Dienophile wie etwa Nitroethylen oder Acetylen an den buchtartigen Bereichen von CNT-Segmenten reagieren können. Morokuma und Irlé untersuchten und simulierten CNT-Wachstum aus Kohlenstoffnanoringen über radikalische Mechanismen.^[78]

4.2. CNT-Wachstum aus einer Mischung von Segmentstrukturen

Es wurde untersucht, wie sich geschnittene und dispergierte CNTs als Template für CVD-Verfahren beim „Klonen“ von CNTs verwenden lassen.^[79] Liu, Wang und Mitarbeiter haben dieses „Klonierungsverfahren“ auf ein chiralitätsselektives Wachstum von CNTs aus chiralitätsreinen CNTs angewandt (Schema 43).^[80] Dazu wurden CNTs (bis zu 90 % rein) auf Quarz oder Si/SiO₂ dispergiert und getempert und dann einem CVD-Protokoll unterzogen (Ethanol oder Methan, 900 °C). Raman-Spektroskopie sowie elektrische Messungen an den resultierenden CNTs deuteten darauf hin, dass die ursprüngliche Chiralität der CNT-Keime bewahrt blieb.

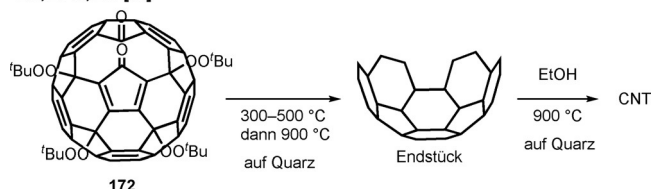
Liu/Wang, 2012, Lit. [80]



Schema 43. CNT-Wachstum aus gereinigten CNTs.

Liu und Mitarbeiter berichteten über eine metallfreie CNT-Synthese unter Verwendung eines Fulleren-Endstücks (Schema 44),^[81] wobei das Fullerenendion **172**, das in drei Stufen aus C₆₀ synthetisiert wurde,^[82] thermisch zersetzt und anschließend ohne Reinigung als Template für das CNT-Wachstum verwendet wurde. Es zeigte sich, dass die Durchmesser-Verteilung der resultierenden CNTs von der Temperatur des thermischen Zersetzungsschritts (300–500 °C an Luft) beeinflusst wurde. Dies wurde als Folge der Umwandlung des Fullerenendions **172** in Endstückstrukturen verschiedener Größe erklärt, wobei man davon ausging, dass die Größe von den Reaktionsbedingungen abhängen sollte. Demzufolge wurde nicht nur das theoretisch erwartete (5,5)CNT gebildet, sondern auch CNTs mit anderen Durch-

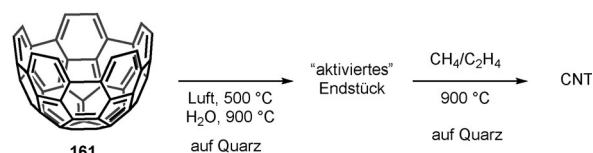
Liu, 2010, Lit. [81]



Schema 44. CNT-Wachstum aus thermisch zersetzten Fullerenendionen.

messern. Unabhängig davon berichteten die Gruppen von Rümmeli und Shinohara über das CVD-Wachstum von CNTs unter Verwendung von aktiviertem C₆₀ und diskutierten die Bildung von Endstückstrukturen in den Anfangsstadien des CNT-Wachstums.^[83] Zhou berichtete über ein CNT-Wachstum aus dem (5,5)CNT-Endstück **161** von Scott (Schema 45).^[84] Hier wurden CNTs nach einer aktivierenden Behandlung mit Luft und Wasser unter hohen Temperaturen aus Endstück **161** erzeugt. Ohne die Aktivierungsschritte war Endstück **161** gegenüber einem CNT-Wachstum inert. Elektrische Transportmessungen sowie Raman-Spektroskopie deuteten darauf hin, dass die resultierenden CNTs im Wesentlichen halbleitend waren.

Zhou, 2015, Lit. [84]

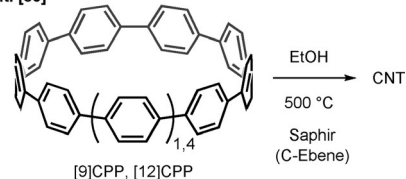


Schema 45. CNT-Wachstum aus (5,5)CNT-Endstück **161**.

4.3. CNT-Wachstum aus reinen Segmentstrukturmolekülen

Itami und Mitarbeitern gelang eine Synthese von CNTs durch Verwendung von CPP-Keimen in CVD-Verfahren (Schema 46).^[85] Dafür wurde die C-Ebene eines Saphirwafers mit Toluollösungen von [9]CPP oder [12]CPP schleuderbeschichtet und dann 15 min lang unter einem Ethanolstrom in eine Temperaturkammer (500 °C) gegeben, um CNTs zu erhalten. Dieses Verfahren stellt im Vergleich zu den üblichen CVD-Ansätzen eine Tieftemperaturalternative für die Synthese von CNTs dar. Transmissionselektronenmikroskopie-(TEM)-Analysen der resultierenden CNTs wiesen darauf hin, dass ihr mittlerer Durchmesser ähnlich dem der CPP-Keime ist, was die Annahme eines Templatewachstumsmechanismus stützt. Das Fehlen einer absoluten Chiralitätskontrolle kann

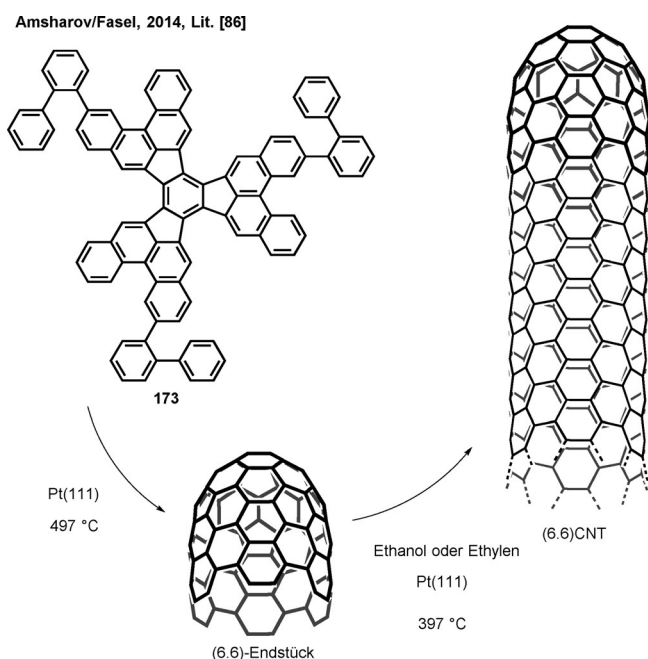
Itami, 2013, Lit. [85]



Schema 46. Wachstum von CNTs aus CPPs als Template.

auf die partielle thermische Zersetzung von CPPs bei 500 °C zurückgeführt werden.

2014 berichteten Amsharov, Fasel und Mitarbeiter über die erste chiralitätskontrollierte Synthese von CNTs (Schema 47).^[86] Dabei nutzten sie als ersten Schritt die selektive Bildung einer Endstückstruktur aus einer „offenendigen“ Struktur, die auf einer Metalloberfläche abgeschieden war.^[87] Dazu wurde Molekül **173**, die „offenendige“ Vorstufe für das (6,6)CNT-Endstück, auf einer Platin(111)-Oberfläche abgeschieden und auf 497 °C erhitzt, um das (6,6)CNT-Endstück zu ergeben. Schwache Ströme von Ethylen- oder Ethanolgas bei 497 oder 397 °C führten zur Bildung von (6,6)CNT, was durch Raman-Spektroskopie und STM-Aufnahmen bestätigt wurde.



Schema 47. Kontrollierte Synthese von (6,6)CNTs aus „geöffneten“ Vorstufen von Endstückmolekülen auf einer Pt(111)-Oberfläche.

5. Zusammenfassung

In diesem Aufsatz wurden Ergebnisse zum molekularen Design und der organischen Synthese von CNT-Segmentstrukturen zusammengefasst und jüngste Bemühungen für ein kontrolliertes Wachstum von CNTs unter Verwendung von Templatmolekülen vorgestellt. Was armchair-CNTs angeht, wurden viele Arten von ringförmigen Molekülen wie etwa Pikoröhren, all-Z-Benzannulene, Cycloparaphenylene und verwandte armchair-Kohlenstoffnanokäfige synthetisiert. Beispiele für chirale und zigzag-CNT-Segmente liegen bisher in geringerer Zahl, was wahrscheinlich eine Folge der niedrigen Symmetrie der chiralen Ringe und der schwierigen Synthese von Cyclacenen ist. Das nächste Synthesziel wären gürtelförmige Moleküle, sogenannte „Kohlenstoffnanogürtel“, einschließlich der Vögtle-Gürtel. Wir glauben, dass sich Kohlenstoffnanogürtel in naher Zukunft unter Verwendung von geeigneten Kohlenstoffnanoringen als Vorstufen syn-

thetisieren lassen. Die wegweisenden Studien, in denen Cycloparaphenylene und CNT-Endstücke zur Kontrolle des CNT-Wachstums verwendet wurden, beweisen deren beträchtliche Bedeutung für die Nanokohlenstoffchemie im Allgemeinen. Dieses Forschungsgebiet ist Gegenstand fort-dauernder intensiver Anstrengungen, und zweifellos werden wir noch viele neue Entdeckungen und Fortschritte auf dem Weg zu einer kontrollierten Synthese von CNT sehen, was die Entwicklung der Materialwissenschaften unbestreitbar einen großen Schritt nach vorn bringen wird.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 5136–5158
Angew. Chem. **2016**, 128, 5222–5245

- [1] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- [2] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis Properties, Applications*, Springer, Berlin, **2001**.
- [3] a) P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 605; b) P. Avouris, M. Freitag, V. Perebeinos, *Nat. Photonics* **2008**, 2, 341; c) V. Sgobba, D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 165.
- [4] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon* **1995**, 33, 883.
- [5] P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1787.
- [6] a) H. P. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, H. Kataura, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 309; b) X. M. Tu, A. R. H. Walker, C. Y. Khrpin, M. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12998; c) A. A. Green, M. C. Hersam, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2185.
- [7] a) *Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotube: Designed Synthesis Unusual Reactions, and Coordination Chemistry* (Hrsg.: M. A. Petrukhina, L. T. Scott), Wiley, Hoboken, **2012**; b) T. Kawase, H. Kurata, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5250; c) K. Tahara, Y. Tobe, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5274.
- [8] a) F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1983**, 115, 157; b) G. J. Bodwell, D. O. Miller, R. J. Vermeij, *Org. Lett.* **2001**, 3, 2093.
- [9] R. L. Viavattene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Mejeste, L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4342.
- [10] S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2200; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2317.
- [11] S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2669; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2834.
- [12] M. Iyoda, J. Yamakawa, M. J. Rahman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10522; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10708.
- [13] a) G. Wittig, G. Lehmann, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 875; b) G. Wittig, K. D. Rümpler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1971**, 751, 1; c) H. A. Staab, C. Wünsche, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 887.
- [14] a) G. Wittig, G. Koenig, K. Clauß, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 593, 127; b) G. Wittig, G. Skipka, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1973, 59; c) K. Grohmann, P. D. Howes, R. H. Mitchell, A. Monahan, F. Sondheimer, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 808.
- [15] M. Iyoda, Y. Kuwatani, T. Yamauchi, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 65.
- [16] D. L. Mohler, K. P. Vollhardt, S. Wolff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1151; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1200.
- [17] S. Sirinintasak, Y. Kuwatani, S.-I. Hoshi, E. Isomura, T. Nishinaga, M. Iyoda, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 3433.
- [18] a) Y. Kuwatani, A. Kusaka, M. Iyoda, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2961; b) Y. Kuwatani, T. Yoshida, A. Kusaka, M. Iyoda, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 359; c) Y. Kuwatani, T. Yoshida, A. Kusaka, M. Oda, K. Hara, M. Yoshida, H. Matsuyama, M. Iyoda, *Tetrahedron* **2001**, 57, 3567; d) Y. Kuwatani, J. Igarashi, M. Iyoda, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 359.
- [19] a) V. C. Parekh, P. C. Guha, *J. Indian Chem. Soc.* **1934**, 11, 95; b) R. Friederich, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1723.

- [20] R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646.
- [21] H. Takaba, H. Omachi, Y. Yamamoto, J. Bouffard, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6112; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6228.
- [22] S. Yamago, Y. Watanabe, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 757; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 769.
- [23] a) H. Omachi, Y. Segawa, K. Itami, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1378; b) T. J. Sisto, R. Jasti, *Synlett* **2012**, *23*, 483; c) S. Yamago, E. Kayahara, T. Iwamoto, *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 84; d) S. E. Lewis, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2221; e) E. R. Darzi, R. Jasti, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6401; f) P. Evans, R. Jasti in *Polyarenes I*, Bd. 349 (Hrsg.: J. S. Siegel, Y.-T. Wu), Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**, S. 249.
- [24] a) Y. Segawa, H. Omachi, K. Itami, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2262; b) Y. Segawa, A. Fukazawa, S. Matsuura, H. Omachi, S. Yamaguchi, S. Irle, K. Itami, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5979; c) T. Nishihara, Y. Segawa, K. Itami, Y. Kanemitsu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3125; d) M. Fujitsuka, D. W. Cho, T. Iwamoto, S. Yamago, T. Majima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14585; e) C. Camacho, T. A. Niehaus, K. Itami, S. Irle, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 187; f) E. Kayahara, T. Kouyama, T. Kato, H. Takaya, N. Yasuda, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13722; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13967; g) T. Nishihara, Y. Segawa, K. Itami, Y. Kanemitsu, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2293; h) M. Fujitsuka, C. Lu, T. Iwamoto, E. Kayahara, S. Yamago, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 4527; i) L. Adamska, I. Nayyar, H. Chen, A. K. Swan, N. Oldani, S. Fernandez-Alberti, M. R. Golder, R. Jasti, S. K. Doorn, S. Tretiak, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6539; j) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Iwamoto, E. Kayahara, S. Yamago, T. Majima, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2302.
- [25] a) T. Iwamoto, Y. Watanabe, T. Sadahiro, T. Haino, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8342; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8492; b) T. Iwamoto, Y. Watanabe, H. Takaya, T. Haino, N. Yasuda, S. Yamago, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14061; c) Y. Nakanishi, H. Omachi, S. Matsuura, Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Segawa, K. Itami, H. Shinohara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3102; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3166; d) H. Isobe, S. Hitosugi, T. Yamasaki, R. Iizuka, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1293; e) S. Hitosugi, R. Iizuka, T. Yamasaki, R. Zhang, Y. Murata, H. Isobe, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3199; f) S. Sato, T. Yamasaki, H. Isobe, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 8374; g) M. P. Alvarez, P. M. Burrezo, M. Kertesz, T. Iwamoto, S. Yamago, J. Xia, R. Jasti, J. T. L. Navarrete, M. Taravillo, V. G. Baonza, J. Casado, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7033; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7153; h) T. Iwamoto, Z. Slanina, N. Mizorogi, J. Guo, T. Akasaka, S. Nagase, H. Takaya, N. Yasuda, T. Kato, S. Yamago, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14403; i) M. P. Alvarez, P. M. Burrezob, T. Iwamoto, M. Taravillo, V. G. Baonza, J. T. L. Navarrete, S. Yamago, J. Casado, *Faraday Discuss.* **2014**, *173*, 157; j) T. Matsuno, S. Sato, R. Iizuka, H. Isobe, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 909; k) H. Ueno, T. Nishihara, Y. Segawa, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3707; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3778.
- [26] T. J. Sisto, M. R. Golder, E. S. Hirst, R. Jasti, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15800.
- [27] E. R. Darzi, T. J. Sisto, R. Jasti, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6624.
- [28] J. Xia, R. Jasti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2474; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2524.
- [29] J. Xia, J. W. Bacon, R. Jasti, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3018.
- [30] a) Y. Segawa, S. Miyamoto, H. Omachi, S. Matsuura, P. Šenel, T. Sasamori, N. Tokitoh, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3244; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3302; b) Y. Segawa, P. Šenel, S. Matsuura, H. Omachi, K. Itami, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 423.
- [31] Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (TCI), Katalognr. C2449 ([12]CPP); Kanto Chemical Co., Inc., Katalognr. 08131-35 ([9]CPP), 08132-35 ([12]CPP) und 08137-65 ([15]CPP).
- [32] H. Omachi, S. Matsuura, Y. Segawa, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10202; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10400.
- [33] Y. Ishii, Y. Nakanishi, H. Omachi, S. Matsuura, K. Matsui, H. Shinohara, Y. Segawa, K. Itami, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2340.
- [34] F. Sibbel, K. Matsui, Y. Segawa, K. Itami, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 954.
- [35] Y. Segawa, T. Kuwabara, K. Matsui, S. Kawai, K. Itami, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 4500.
- [36] a) G. Fuhrmann, T. Debaerdemaeker, P. Bäuerle, *Chem. Commun.* **2003**, 948; b) F. Zhang, P. Bäuerle, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3090.
- [37] T. Iwamoto, Y. Watanabe, Y. Sakamoto, T. Suzuki, S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8354.
- [38] E. Kayahara, Y. Sakamoto, T. Suzuki, S. Yamago, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3284.
- [39] E. Kayahara, Y. Sakamoto, T. Suzuki, S. Yamago, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 621.
- [40] P. J. Evans, E. R. Darzi, R. Jasti, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 404.
- [41] E. Kayahara, V. K. Patel, S. Yamago, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2284.
- [42] V. K. Patel, E. Kayahara, S. Yamago, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5742.
- [43] E. Kayahara, V. K. Patel, J. Xia, R. Jasti, S. Yamago, *Synlett* **2015**, *26*, 1615.
- [44] a) K. Matsui, Y. Segawa, K. Itami, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1888; b) E. R. Darzi, E. S. Hirst, C. D. Weber, L. N. Zakharov, M. C. Lonergan, R. Jasti, *ACS Cent. Sci.* **2015**, *1*, 335.
- [45] a) H. Ito, Y. Mitamura, Y. Segawa, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 159; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 161; b) H. Thakellapalli, B. Farajidizaji, T. W. Butcher, N. G. Akhmedov, B. V. Popp, J. L. Petersen, K. K. Wang, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3470.
- [46] T. Kuwabara, J. Orii, Y. Segawa, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9646; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9782.
- [47] D. Myśliwiec, M. Kondratowicz, T. Lis, P. J. Chmielewski, M. Stepień, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1643.
- [48] M. Ball, B. Fowler, P. Li, L. A. Joyce, F. Li, T. Liu, D. Paley, Y. Zhong, H. Li, S. Xiao, F. Ng, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9982.
- [49] T. J. Sisto, X. Tian, R. Jasti, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5857.
- [50] T. Nishiuchi, X. Feng, V. Enkelmann, M. Wagner, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16621.
- [51] a) F. E. Golling, M. Quernheim, M. Wagner, T. Nishiuchi, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1525; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1551; b) M. Quernheim, F. E. Golling, W. Zhang, M. Wagner, H.-J. Räder, T. Nishiuchi, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10341; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10482.
- [52] 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.
- [53] J. Xia, M. R. Golder, M. E. Foster, B. M. Wong, R. Jasti, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19709.
- [54] Y. Ishii, S. Matsuura, Y. Segawa, K. Itami, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2174.
- [55] N. Kubota, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1356.
- [56] J. M. Batson, T. M. Swager, *Synlett* **2013**, *24*, 2545.
- [57] C. Huang, Y. Huang, N. G. Akhmedov, B. V. Popp, J. L. Peterson, K. K. Wang, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2672.
- [58] A. Yagi, G. Venkataramana, Y. Segawa, K. Itami, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 957.
- [59] S. Hitosugi, W. Nakanishi, T. Yamasaki, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 492.
- [60] T. Matsuno, S. Kamata, S. Hitosugi, H. Isobe, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3179.
- [61] A. Yagi, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2962.
- [62] T. Iwamoto, Y. Watanabe, Y. Sakamoto, T. Suzuki, S. Yamago, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6430; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6548.

- [63] a) B. L. Merner, L. N. Dawe, G. J. Bodwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5487; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5595; b) B. L. Merner, K. S. Unikela, L. N. Dawe, D. W. Thompson, G. J. Bodwell, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5930.
- [64] E. Nakamura, K. Tahara, Y. Matsuo, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2834.
- [65] S. Kammermeier, R. Herges, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 417; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 470.
- [66] H. Omachi, Y. Segawa, K. Itami, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2480.
- [67] a) F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 892; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 941; b) P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, C. M. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 966; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 981; c) F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1581; d) F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1103; *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1129; e) U. Girreser, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, D. Philp, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 119.
- [68] a) R. M. Cory, C. L. McPhail, A. J. Dikmans, J. J. Vittal, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1983; b) R. M. Cory, C. L. McPhail, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1987.
- [69] S. Hitosugi, T. Yamasaki, H. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12442.
- [70] W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380.
- [71] H. Sakurai, T. Daiko, T. Hirao, *Science* **2003**, *301*, 1878.
- [72] L. T. Scott, E. A. Jackson, Q. Zhang, B. D. Steinberg, M. Bancu, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 107.
- [73] M. N. Eliseeva, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15169.
- [74] K. Matsui, Y. Segawa, T. Namikawa, K. Kamada, K. Itami, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 84.
- [75] K. Matsui, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16452.
- [76] Für aktuelle Übersichten siehe: a) G. Hong, Y. Chen, P. Li, J. Zhang, *Carbon* **2012**, *50*, 2067; b) L.-L. Tan, W.-J. Ong, S.-P. Chai, A. R. Mohamed, *Catal. Today* **2013**, *217*, 1.
- [77] a) E. H. Fort, L. T. Scott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6626; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6776; b) E. H. Fort, L. T. Scott, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1373; c) E. H. Fort, L. T. Scott, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2051.
- [78] a) H.-B. Li, A. J. Page, S. Irle, K. Morokuma, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1479; b) H.-B. Li, A. J. Page, S. Irle, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15887; c) H.-B. Li, A. J. Page, S. Irle, K. Morokuma, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3176.
- [79] Y. Yao, C. Feng, J. Zhang, Z. Liu, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1673.
- [80] J. Liu, C. Wang, X. Tu, B. Liu, L. Chen, M. Zheng, C. Zhou, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1199.
- [81] X. Yu, J. Zhang, W. M. Choi, J.-Y. Choi, J. M. Kim, L. Gan, Z. Liu, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3343.
- [82] a) L. B. Gan, S. H. Huang, X. Zhang, A. X. Zhang, B. C. Cheng, H. Cheng, X. L. Li, G. Shang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13384; b) S. H. Huang, F. D. Wang, L. B. Gan, G. Yuan, J. Zhou, S. W. Zhang, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 277.
- [83] a) I. Ibrahim, A. Bachmatiuk, D. Grimm, A. Popov, S. Makharza, M. Knapfer, B. Büchner, G. Cuniberti, M. H. Rummeli, *ACS Nano* **2012**, *6*, 10825; b) I. Ibrahim, Y. Zhang, A. Popov, L. Dunsch, B. Büchner, G. Cuniberti, M. H. Rummeli, *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 265; c) Y. Sun, R. Kitaura, J. Zhang, Y. Miyata, H. Shinohara, *Carbon* **2014**, *68*, 80.
- [84] B. Liu, J. Liu, H.-B. Li, R. Bhola, E. A. Jackson, L. T. Scott, A. Page, S. Irle, K. Morokuma, C. Zhou, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 586.
- [85] H. Omachi, T. Nakayama, E. Takahashi, Y. Segawa, K. Itami, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 572.
- [86] J. R. Sanchez-Valencia, T. Dienel, O. Gröning, I. Shorubalko, A. Mueller, M. Jansen, K. Amsharov, P. Ruffieux, R. Fasel, *Nature* **2014**, *512*, 61.
- [87] a) K. T. Rim, M. Sij, S. Xiao, M. Myers, V. D. Carpentier, L. Liu, C. Su, M. L. Steigerwald, M. S. Hybertsen, P. H. McBreen, G. W. Flynn, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7891; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8037; b) G. Otero, G. Biddau, C. Sánchez-Sánchez, R. Caillard, M. F. López, C. Rogero, F. J. Palomares, N. Cabello, M. A. Basanta, J. Ortega, J. Méndez, A. M. Echavarren, R. Pérez, B. Gómez-Lor, J. A. Martín-Gago, *Nature* **2008**, *454*, 865; c) K. Amsharov, N. Abdurakhmanova, S. Stepanow, S. Rauschenbach, M. Jansen, K. Kern, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9392; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9582.

Eingegangen am 8. September 2015

Online veröffentlicht am 18. Februar 2016

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen