

Nanographene

Gewellte Graphen-Nanostreifen mit Periodischen Achtgliedrigen Ringen für Lichtemittierende Elektrochemische Zellen

Sebastian Obermann⁺, Xin Zhou⁺, L. Andrés Guerrero-León, Gianluca Serra, Steffen Böckmann, Yubin Fu, Evgenia Dmitrieva, Jin-Jiang Zhang, Fupin Liu, Alexey A. Popov, Andrea Lucotti, Michael Ryan Hansen, Matteo Tommasini, Yungui Li,* Paul W. M. Blom, Ji Ma,* und Xinliang Feng*

Abstract: Präzisions-Graphen-Nanostreifen (GNS, engl. GNR) bieten charakteristische physikalisch-chemische Eigenschaften, die in hohem Maße von ihrer geometrischen Topologie abhängen, und bergen damit großes Potenzial für Anwendungen in der kohlenstoffbasierten Optoelektronik und Spintronik. Während die Kontrolle der Randstruktur und Breite eine beliebte Strategie für die Entwicklung der optoelektronischen Eigenschaften von GNRs ist, sind nicht-Sechsring-haltige GNRs aufgrund synthetischer Herausforderungen noch wenig erforscht, obwohl sie ein ebenso großes Potenzial für maßgeschneiderte Eigenschaften bieten. In diesem Artikel berichten wir über die Synthese eines gewellten GNR (engl. **wGNR**), in dessen Kohlenstoffgerüst periodisch achtgliedrige Ringe eingebettet sind. Dies wurde durch eine A₂B₂-Diels-Alder-Polymerisation zwischen Dibenzocyclooctadiin (**6**) und einem Dicyclopenta[e,l]pyren-5,11-dion-Derivat (**8**) erreicht, gefolgt von einer selektiven Scholl-Reaktion des erhaltenen Leiter-Typ Polymervorläufers (engl. **LTP**). Der erhaltene **wGNR** mit einer Länge von bis zu 30 nm wurde durch Festkörper NMR-, FT-IR-, Raman- und UV/Vis-Spektroskopie, und mit Hilfe von DFT-Berechnungen eingehend charakterisiert. Die nicht planare Geometrie des **wGNR** verhindert effizient die π - π -Aggregation zwischen den Streifen, was zu Photolumineszenz in Lösung führt. Folglich können die **wGNR** als emittierende Schicht für organische elektrochemisch Licht emittierende Zellen (engl. OLECs) fungieren und bieten einen Konzeptnachweis für die Implementierung lumineszierender GNRs in optoelektronische Geräte. Die schnell reagierenden OLECs, die **wGNR** verwenden, werden den Weg für Fortschritte in der OLEC-Technologie und anderen optoelektronischen Geräten ebnet.

Einführung

Strukturell gut definierte GNRs stehen seit mehr als einem Jahrzehnt im Mittelpunkt umfangreicher Forschungsbemühungen,^[1–5] und ihre einzigartigen opto-elektronischen Eigenschaften lassen interessante Anwendungen in der Nanoelektronik und Spintronik erwarten.^[6–11] Es ist bekannt, dass

die physikalisch-chemischen Eigenschaften von GNRs in hohem Maße von ihrer Randstruktur und Breite abhängen.^[12–15] Bottom-up-Synthesestrategien bieten eine potente Methode zur präzisen Kontrolle ihrer Randtopologie, was zu maßgeschneiderten Bandlücken und Transporteigenschaften sowie zu einer verbesserten Verarbeitbarkeit in der flüssigen Phase führt, wie zahlreiche Arbeiten in den letzten

[*] S. Obermann,⁺ L. A. Guerrero-León, Dr. Y. Fu, Dr. J. Ma, Prof. Dr. X. Feng
Center for Advancing Electronics Dresden (cfaed) & Faculty of Chemistry and Food Chemistry
Technische Universität Dresden, Mommsenstrasse 4, 01069 Dresden, Germany
E-mail: xinliang.feng@tu-dresden.de

X. Zhou,⁺ Dr. Y. Li, Prof. Dr. P. W. M. Blom
Max-Planck-Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany
E-mail: liy@mpip-mainz.mpg.de

G. Serra, Dr. A. Lucotti, Prof. Dr. M. Tommasini
Department of Chemistry, Materials, Chemical Engineering
Politecnico di Milano, Piazza Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano, Italy

S. Böckmann, Prof. Dr. M. R. Hansen
Institute of Physical Chemistry, University of Münster, 48149 Münster, Germany

Dr. E. Dmitrieva, Dr. F. Liu, Dr. A. A. Popov
Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, Helmholtzstr. 20, 01069 Dresden, Germany

Dr. J. Ma
College of Materials Science and Opto-Electronic Technology & Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Science, 100049 Beijing, P. R. China
E-mail: maji@ucas.ac.cn

Dr. J.-J. Zhang, Prof. Dr. X. Feng
Max-Planck-Institute of Microstructure Physics, Weinberg 2, 06120 Halle, Germany

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

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

zehn Jahren gezeigt haben.^[16–19] Neben der Veränderung der Breite und der Randtopologie in ausschließlich hexagonalen Kohlenstoffgittern bietet die Einführung nicht-sechsgliedriger Ringe in Graphen-Nanostrukturen eine weitere Möglichkeit zur Veränderung ihrer Topologie und ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften.^[20–22] So führt beispielsweise der Einbau von Fünfringen zu einer positiven Gaußschen Krümmung, während die Verwendung von Sieben- und Achtringen eine negative Gaußsche Krümmung mit sich bringt, was in der Nanographen-Chemie gut belegt ist.^[23–25] Kürzlich wurden verschiedene Nanographene mit nicht-sechsgliedrigen Ringen in Lösung synthetisiert, die eine vielfältige Redoxchemie, verbesserte Löslichkeit, abstimmbare optische Eigenschaften und eine Modulation der Energielücke aufweisen.^[26–31] Die Ausweitung auf GNRs, die nicht ausschließlich aus Sechsringen bestehen, ist jedoch derzeit auf die Synthese auf Oberflächen beschränkt, wobei Ringgrößen von Fünfringen bis Achtringen erreicht werden.^[32–35]

Trotz des vorläufigen Erfolgs von auf der Oberfläche synthetisierten GNRs mit nicht-hexagonalen Ringen ist dieser Ansatz durch Nebenreaktionen wie Isomerisierung, Skelettlagerung und geringe Effizienz geplagt.^[36,37] Zum Beispiel wurde kürzlich ein GNR mit eingebetteten Fünfringen synthetisiert,^[33] wobei sich die Synthese auf die Fusion der Methylgruppen stützt, um die fünfgliedrigen Ringe zu bilden, aber diese Methylgruppen wurden oft abgespalten oder wanderten an andere Positionen, was zur Bildung von Sechsringen und Umlagerungen des Rückgrats führte. Darüber hinaus ergaben Versuche, durch Cyclodehydrierung oder Fusion von Polyazulen rein nicht-hexagonale, ringförmige GNRs zu erhalten, nach dem Tempern entweder Oligomere oder GNRs mit schlecht definierten Strukturen.^[35,37] Zusätzlich zu den synthetischen Herausforderungen neigen diese Graphen-Nanostrukturen dazu, eine nahezu

planare Geometrie anzunehmen, wenn sie an Metalloberflächen adsorbiert werden, wodurch die charakteristischen Merkmale der nicht-hexagonalen Ringe möglicherweise verdeckt werden. Umgekehrt stellt die lösungsvermittelte Synthese expandierter GNRs mit eingebetteten nicht-hexagonalen Ringen eine große Herausforderung dar, vor allem weil es an geeigneten Bausteinen und effizienten Synthesemethoden fehlt. Um die Eigenschaften und potenziellen Anwendungen von nicht ausschließlich Sechsring-basierten GNRs vollständig zu erforschen, ist die Entwicklung einer nasschemischen Synthesestrategie unabdingbar.

In diesem Artikel stellen wir den ersten gewellten, nicht-Sechsring-haltigen Graphen-Nanostreifen (**wGNR**) vor, in dessen Grundgerüst periodisch achteckige Ringe durch Bottom-up-Synthese in Lösung eingebaut sind. Unser Konstruktionsprinzip beruht auf der Erweiterung des kleinsten sp^2 -hybridisierten achteckigen Systems, nämlich Cyclooctatetraen (Abbildung 1a), durch Hinzufügen von vier Phenylringen zu einem Tetraphenylen-Motiv. Durch diese Erweiterung entsteht eine doppelt konkave Konfiguration im resultierenden π -System.^[38,39] Aufgrund dieses besonderen Strukturmerkmals könnte der eindimensionale erweiterte **wGNR** auf Basis der Tetraphenylen-Untereinheiten eine wellenförmige Geometrie entlang der Streifenrückgratachse annehmen (Abbildung 1b). Experimentell wurde der **wGNR** erfolgreich aus dem entsprechenden Vorläufer des Leitertyp Polymers (**LTP**) durch einen Prozess hergestellt, der eine A_2B_2 -Diels-Alder-Cycloaddition-Polymerisation des Acht-ring-tragenden Diins (**6**) und des Dicyclopenta[*e,l*]pyren-5,11-dion-Derivats (**8**), gefolgt von einer selektiven Scholl-Reaktion, umfasst. Der erhaltene **wGNR** erreicht eine Länge von bis zu 30 nm, wie die Gelpermeationschromatographie (engl. GPC) des entsprechenden **LTP**-Vorläufers zeigt. Es ist wichtig zu erwähnen, dass **wGNRs** eine ausgezeichnete Dispergierbarkeit (10 mg mL^{-1} in Chloroform)

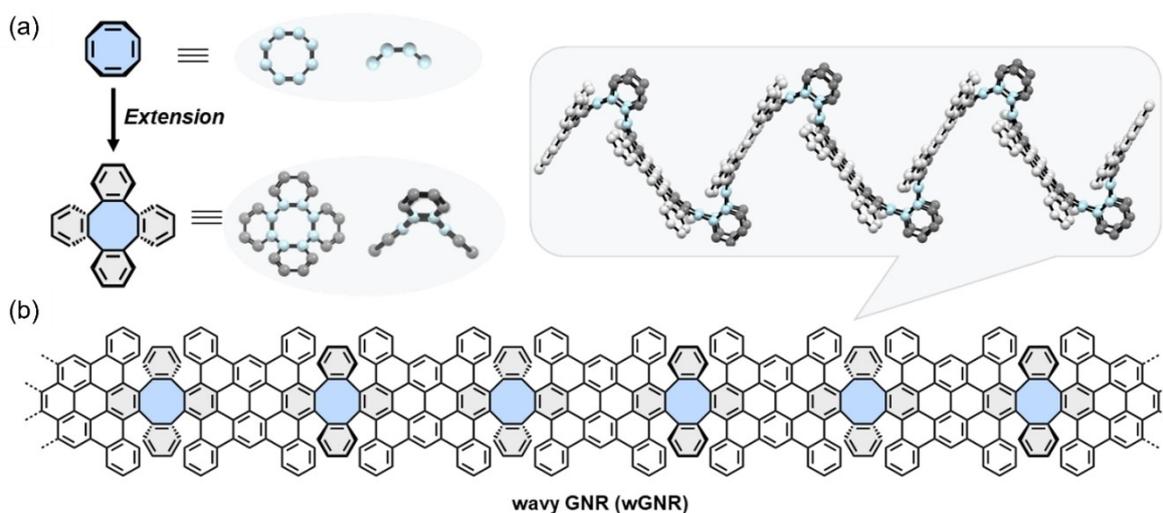


Abbildung 1. Konstruktionsprinzip des **wGNR**-Rückgrats. (a) Struktur und Geometrie (Draufsicht, DFT-simuliert auf dem HSEh1PBE/6-31G(d)-Theorieniveau, und Seitenansicht) von Cyclooctatetraen und der erweiterten Struktur des Tetraphenylen-Motivs; (b) Struktur und vermutete Geometrie (Seitenansicht) von **wGNR** mit eingebettetem Achtring, das Tetraphenylen-Einheiten enthält; die Substituenten sind zur Verdeutlichung weggelassen.

und emittierende Eigenschaften (PLQY=1%) aufweisen, was bei in Lösung synthetisierten GNRs nicht üblich ist.^[4,11,40] Die chemische Struktur und die optischen Eigenschaften der **wGNRs** wurden durch Festkörper NMR, FT-IR-, Raman- und UV/Vis-Spektroskopie umfassend untersucht und durch DFT-Berechnungen ergänzt. Darüber hinaus ermöglichen die hervorragende Dispergierbarkeit der **wGNRs** und deren emittierende Eigenschaft im sichtbaren Bereich die Entwicklung der ersten organischen elektrochemisch Licht emittierenden Zellen auf GNR-Basis, in denen **wGNRs** erfolgreich als Emittiermaterial eingesetzt werden, die eine kurze Einschaltzeit (<10 s) und eine Spitzenleuchtdichte von 120 cd m⁻² aufweisen.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Charakterisierung der Modellverbindung 1

Um die Effizienz der Scholl-Reaktion für den Vorläufer **LTP** zu untersuchen und die nicht planare Geometrie des vorgeschlagenen **wGNR** zu enthüllen, wurde die Modellverbindung **1** synthetisiert, wie in Abbildung 2a dargestellt ist. Die Synthese begann mit 2,7-Di-*tert*-butylpyren, das in Gegenwart von RuCl₃ und NaIO₄ zum Diketon oxidiert wurde, wodurch Verbindung **3** mit einer Ausbeute von 47% entstand. Die anschließende Aldol-Reaktion mit Diphenyl-

aceton **4** (siehe SI-Kapitel 1.2) und KOH in EtOH ergab Cyclopentadienon **5** in 61% Ausbeute. In der Zwischenzeit wurde auch der Diin-Baustein **6** ausgehend vom kommerziell erhältlichen Benzolsulfonat und 2-Brommethylbenzonnitril in drei Schritten synthetisiert (siehe SI-Kapitel 1.2). Die Verbindungen **5** und **6** wurden weiterhin verwendet, um die Modellverbindung **7** in einer Diels-Alder-Cycloadditionsreaktion mit einer hervorragenden Ausbeute von 91% zu erhalten, deren chemische Struktur durch Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse eindeutig aufgeklärt wurde (Abbildung 2b). Mit Verbindung **7** in der Hand untersuchten wir die selektive Scholl-Reaktion, die für die Gewinnung der schmetterlingsartigen Verbindung **1** mit intakter Tetraphenyleinheit entscheidend ist. Wie durch Matrix-unterstützte Laser-Desorptions-/Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-TOF) gezeigt werden konnte, ergab die Reaktion die Verbindung **1**, bei der acht Protonen im Vergleich zur Vorstufe **7** abgespalten wurden (Abbildung 2c). Die chemische Struktur von Verbindung **1** wurde anschließend durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen und mit der von **7** verglichen (Abbildung 2d). Eine vollständige NMR-Untersuchung von **1** war dank der ausgezeichneten Löslichkeit, die sich aus seiner schmetterlingsartigen Form ergibt, möglich. Die Protonen von Verbindung **1** zeigten aufgrund der Aromatizität eine Niedrigfeldverschiebung, und die Gesamtzahl der Protonen im aromatischen Bereich reduzierte sich von 36 auf 28 Signale. Alle Protonen konnten durch

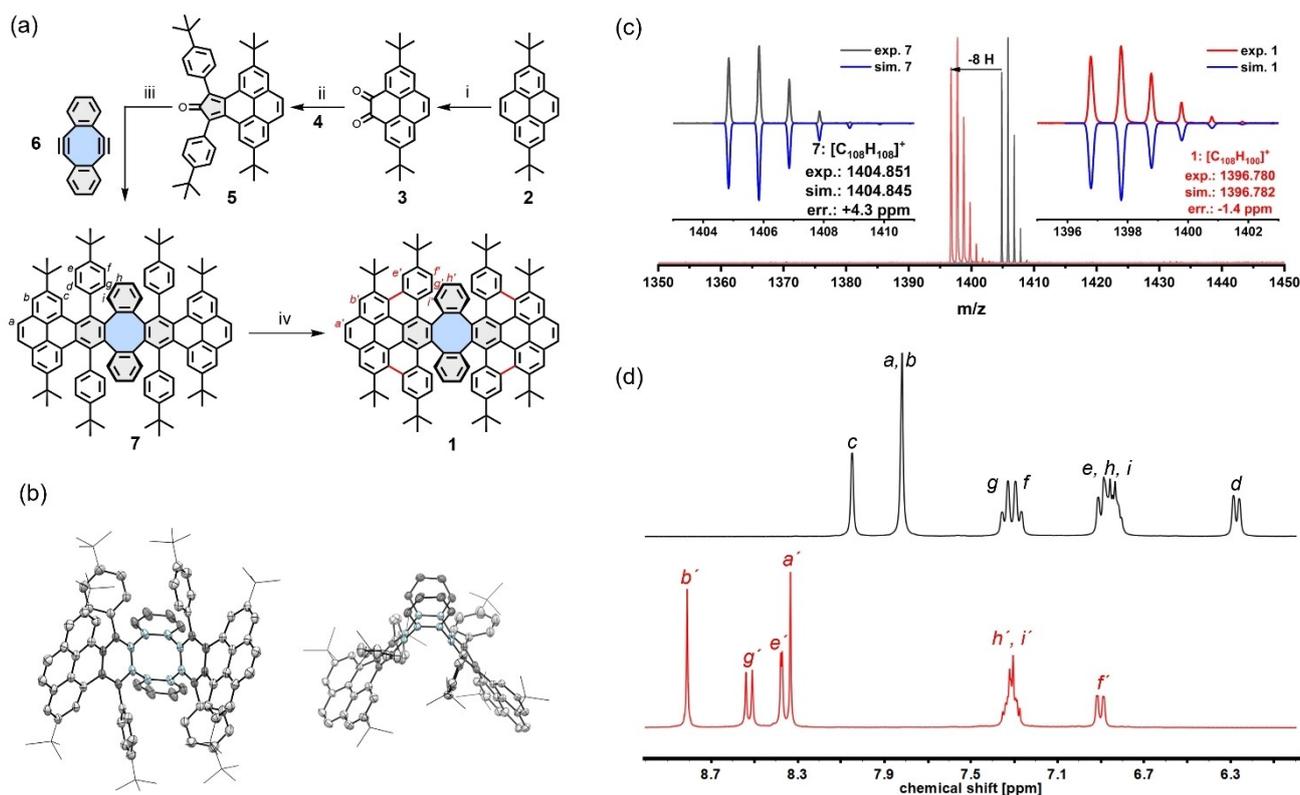


Abbildung 2. Synthese und Analyse von Modellverbindung 1. a) Synthese von Modellverbindung 1; Reagenzien und Bedingungen: i) RuCl₃, NaIO₄, MeCN, H₂O, CH₂Cl₂, rt, 90 min, 47%; ii) KOH, 1,3-Bis(4-*tert*-butyl)phenyl)propan-2-on (4), EtOH, 80°C, 60 min, 61%; iii) PhMe, 110°C, über Nacht, 91%; iv) DDQ (6 eq.), CH₂Cl₂/Trifluormethansulfonsäure (10:1), -40°C, 20 min, 75%; (b) Kristallstruktur von Verbindung 7 (Draufsicht und Seitenansicht); (c) MALDI-TOF MS der Verbindungen 7 und 1; (d) aromatischer Bereich der ¹H NMR -Spektren von 7 (oben) und 1 (unten).

2D NMR -Experimente erfolgreich zugeordnet werden (siehe Hintergrundinformationen Kapitel 2). Da die Cyclooctatetraen-Einheit für ihre Redoxchemie bekannt ist,^[29,30,41] wurde zur Untersuchung der Redoxeigenschaften der Modellverbindung **1** und ihrer oxidierten Zustände eine zyklische Voltammetrie (engl. CV) in Verbindung mit einer spektroelektrochemischen Analyse (SEC) durchgeführt (SI Kapitel 3). Die CV zeigt zwei schrittweise Oxidationen mit den entsprechenden reversiblen Reduktionen. Die Oxidationsereignisse treten bei Halbwellenpotentialen von 0,59 und 0,71 V gegen Fc/Fc⁺ auf. Die SEC-Daten bestätigen eindeutig die Bildung des radikalischen Kations während der ersten Oxidation und liefern dessen charakteristische UV/Vis-NIR- und EPR-Merkmale. Die Reduktionsprozesse finden bei hohen negativen Potentialen statt (bei -2,48 und -2,54 V), was darauf hindeutet, dass Verbindung **1** nur schwer zu reduzieren ist.

Kristallographische Analyse der Modellsubstanz **1**

Geeignete Kristalle für die röntgenkristallografische Analyse wurden durch langsame Diffusion von Methanol in eine CH₂Cl₂-Lösung von **1** erhalten (Abbildung 3).^[42] Die Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse (engl. SCRD) von **1** ergab eine stark verzerrte, schmetterlingsartige Struktur, die zur triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ gehört. Wie bereits durch Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie beobachtet, wurden bei der Zyklisierung von **7** acht Protonen entfernt, was in **1** zur Bildung von zwei Dibenzocoren-Untereinheiten führte (in Abbildung 3a rosa hervorgehoben). Aufgrund des Tetraphenylen-Motivs in Verbindung **1** zeigen die Dibenzocorenscheiben aus der Beobachtungsebene heraus, während die beiden Benzolringe am Achtring (hervorgehoben in blau) in die Beobachtungsebene hineinragen (Abbildung 3a). Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in den K-Regionen von

Verbindung **1** weisen Abstände von 1,35 Å auf, was mit der in der Literatur angegebenen Bindungslänge von Pyren in der K-Region übereinstimmt und auf einen Doppelbindungscharakter hinweist.^[42] Der Torsionswinkel zwischen den Dibenzocoreneinheiten und den gebogenen Phenylringen beträgt bis zu 90° (Abbildung 3b), was die starke Verformung durch den achthedrigen Ring verdeutlicht. Im Gegensatz dazu weisen die bisher berichteten, vollständig eingebetteten achthedrigen Ringe keine so starke Verzerrung auf und sind daher nicht in der Lage, die wellenförmige Konformation für Graphen-Nanostrukturen zu erreichen, die durch das Vorhandensein von stark verzerrtem Tetraphenylen möglich ist.^[24,43] Es ist bemerkenswert, dass der beträchtliche Abstand zwischen den Phenylringen und den Dibenzocorenscheiben in **1** ein erhebliches Hindernis für die anschließende Cyclisierung darstellt. Daher gelingt es der selektiven Scholl-Reaktion, diese Positionen unangetastet zu lassen, was für das Erreichen der endgültigen schmetterlingsförmigen Geometrie von **1** unter Beibehalt des Tetraphenylen-Motivs wesentlich ist. In der Kristallpackung sind die π -Oberflächen der Dibenzocorenscheiben leicht verschoben und einander zugewandt (Abbildung 3c), was zu π - π Stapeln entlang zweier Achsen gleichzeitig führt.

Synthese des wGNR

Nach der Bestätigung der Schmetterlingsstruktur von **1** wurde die Synthese auf wGNR erweitert, indem eine A₂B₂-Diels-Alder-Polymerisation von Diin **6** und Cyclopentadienon **8** durchgeführt wird (zur Synthese siehe SI-Kapitel 1.2), wobei die langen Dodecylketten an der Peripherie angebracht werden, um die Löslichkeit zu unterstützen (Schema 1a). Nach zweitägigem Erhitzen von **6** und **8** bei 265 °C in Diphenylether ergab die lineare MALDI-TOF-MS des rohen LTP-Materials periodische Signale bis zu $m/z \sim 20\,000$, getrennt durch die Masse der Wiederholungseinheit von 1539 g mol⁻¹ (Schema 1b). Wenn die Laserleistung erhöht wird, können Signale bis zu $m/z \sim 40\,000$ beobachtet werden, allerdings auf Kosten der Massenauflösung (SI Abbildung S1). Die rohe LTP wurde dann mit THF verdünnt, über Silika filtriert und durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Danach wurde das LTP durch Recycling-GPC in mehrere Fraktionen aufgeteilt, die anschließend durch analytische GPC gegen Polystyrolstandards analysiert wurden (Schema 1c). Für die schwerste Fraktion (~10 Gew.-%) ergab unsere Analyse eine gemittelte Molmasse von $M_n \sim 26\,400$ Da und einen engen Polydispersitätsindex von 1,15. Nach der Größenmessung am Einkristall von **7** können die längsten LTP-Ketten auf eine Länge von 30 nm ($M_z \sim 36\,700$ Da) geschätzt werden.

Nach Erhalt und Bestätigung der Struktur von LTP wurde die Synthese von wGNR unter ähnlichen Bedingungen wie für die Modellverbindung **1** unter Verwendung von Trifluormethansulfonsäure/DDQ bei Temperaturen von -40 °C bis Raumtemperatur über drei Tage durchgeführt. Der resultierende wGNR besitzt eine wellenförmige Struktur, die durch periodische Achtringe in seinem Rückgrat gekennzeichnet ist, wie die schmetterlingsförmige Modell-

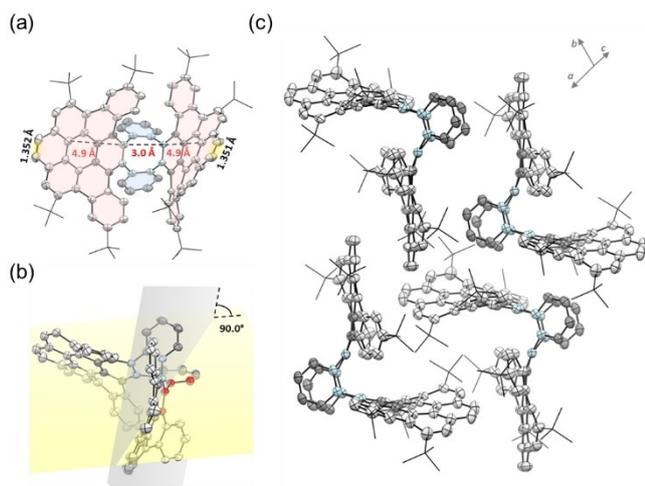
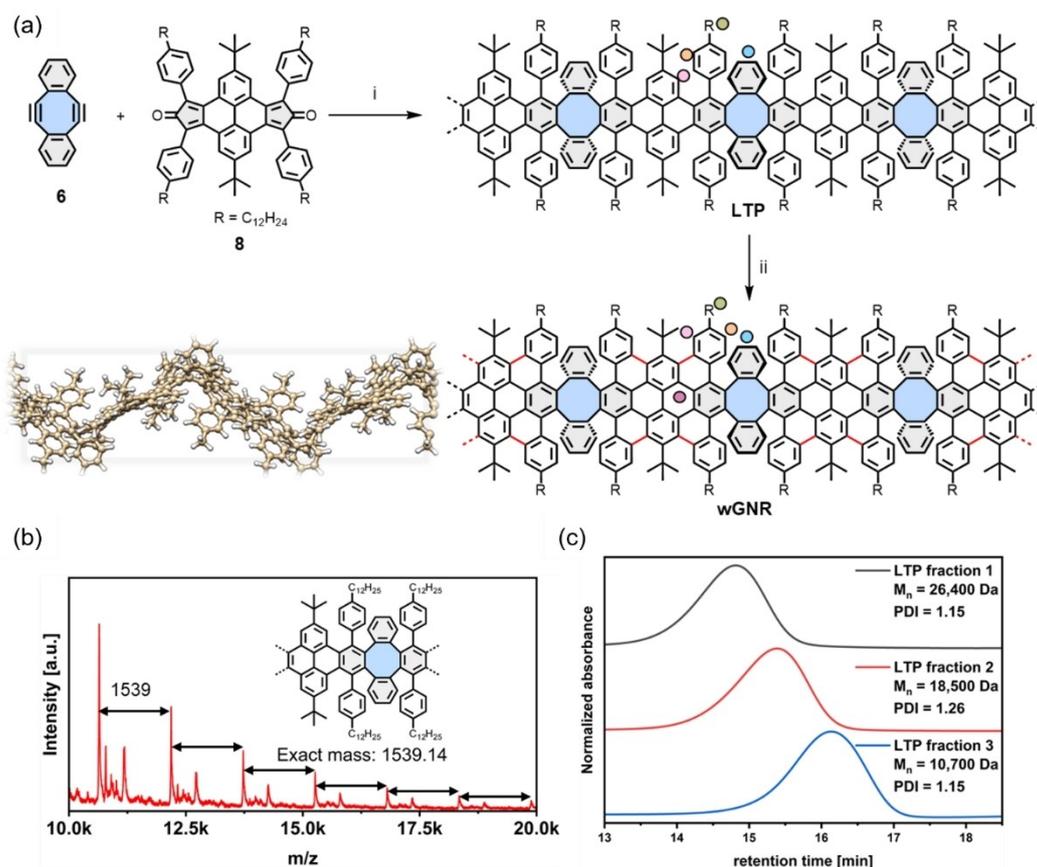


Abbildung 3. Kristallstruktur der Modellverbindung **1** (ORTEP-Zeichnung auf dem 50%-Wahrscheinlichkeitsniveau). (a) Vorderansicht; (b) Torsionswinkel entlang der rot markierten Kohlenstoffatome; (c) Kristallpackung von **1**.



Schema 1. Synthese von **wGNR** und Analyse von **LTP**. (a) Synthese von **wGNR**; Reagenzien und Bedingungen: (i) Diphenylether, 265 °C, 48 h, 91 %; (ii) CH₂Cl₂/Trifluormethansulfonsäure (10:1), DDQ (1,5 Äq./Bindung), -40 °C bis rt, 3 Tage, 90%; farbige Punkte zeigen die Vibrationen in Abbildung 4a, inset ist die DFT-optimierte Geometrie des **wGNR** mit Substituenten, wobei die Dodecylketten in der Berechnung durch Methylgruppen ersetzt wurden, um den Rechenaufwand unter Kontrolle zu halten; (b) MALDI-TOF-Massenspektrum von **LTP** im linearen Modus, das das periodische Signale im Abstand der Wiederholungseinheit-Masse zeigt; (c) analytische GPC-Spuren des fraktionierten **LTP** (Eluierungsmittel: Chloroform, Durchflussrate = 1,0 ml min⁻¹, Detektion bei 254 nm).

Verbindung **1** und DFT-Berechnungen des **wGNR** unter periodischen Randbedingungen zeigen (Inset in Schema 1a, Hintergrundinformationen Kapitel 5). Die einzigartige Konfiguration von **wGNR** führt zu einer Dispergierbarkeit von ~10 mg mL⁻¹ in Chloroform und übertrifft damit den derzeitigen Stand der Technik bei der Dispergierbarkeit in der Flüssigphase, die von anderen berichteten GNRs erreicht wird, die typischerweise 1,5 mg mL⁻¹ beträgt.^[6,12,44,45]

Strukturelle Charakterisierung des **wGNR**

Der **LTP**-Vorläufer und der **wGNR** wurden dann durch Festkörper-¹H- und ¹³C{¹H} MAS NMR (¹H entkoppeltes ¹³C magic angle spinning NMR) bei einer hohen Spinnengeschwindigkeit von 62,5 kHz (SI-Kapitel 11), Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR), Raman- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert.

FT-IR-Spektren wurden für die Verbindungen **7**, **1**, **LTP** und **wGNR** gesammelt. (Abbildung 4a). Um die Zuordnung der Schwingungsmoden zu erleichtern, wurden DFT-Berechnungen auf dem HSEh1PBE/6-31G(d)-Theorieniveau

durchgeführt und zum Vergleich herangezogen. Zuordnungstabellen für **7**, **1**, **LTP** und **wGNR** finden sich in Kapitel 6 der SI. Sowohl für **LTP** als auch für **wGNR** stimmen die DFT-Simulationen gut mit den erhaltenen Spektren überein. Im Falle von **LTP** ist die SOLO Mode der Pyren-Komponenten (CH-Bindung eines aromatischen Protons ohne benachbarte Protonen, rosa)^[46] bei 881 cm⁻¹ zu finden, die DUO Moden (orange) bei 835 cm⁻¹. Der **wGNR** ähnelt ebenfalls sehr stark seiner Simulation und zeigt Veränderungen im Schwingungsspektrum im Vergleich zu seinem Polymervorläufer. Zunächst wurden die CH-Streckmoden um 3000–3100 cm⁻¹ (hellgrün) durch die Cyclodehydrierung reduziert und zeigen im Fall von **wGNR** nur noch kleine Signale. Als Beweis für den Graphitierungsprozess von **LTP** kann eine Gerüstschwingung des graphitischen Teils von **wGNR** dem Peak bei 893 cm⁻¹ (dunkelrosa) zugeordnet werden. Da H^c und H^d (siehe Abbildung 2) während der Scholl-Reaktion eliminiert werden, erscheint eine neue SOLO Mode bei 871 cm⁻¹ (rosa) für **wGNR**. Verschiedene DUO Moden sind um 808 cm⁻¹ (orange) zu finden. Schwingungen, die mit dem an den Achtring angrenzenden Benzolring zusammenhängen (QUATRO), können

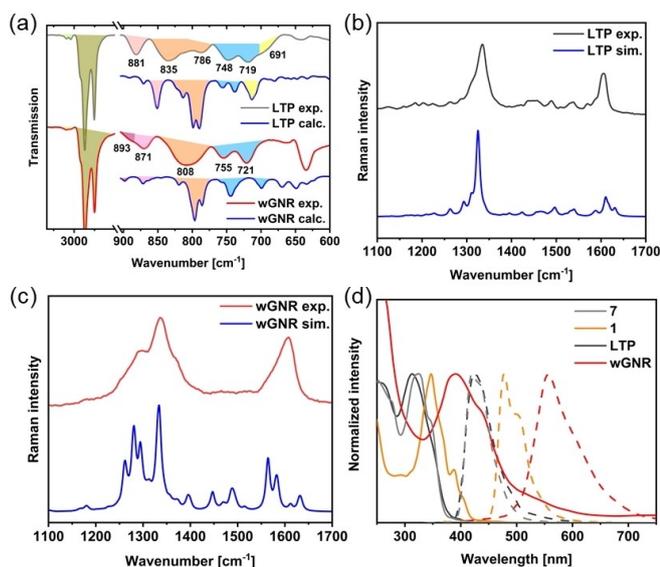


Abbildung 4. Spektroskopische Daten von **LTP** und **wGNR**. (a) Experimentelles und simuliertes (HSEh1PBE/6-31G(d)) FT-IR von **LTP** und **wGNR**; (b) experimentelles und simuliertes Raman-Spektrum von **LTP**; (c) experimentelles und simuliertes Raman-Spektrum von **wGNR**; (d) UV/Vis (durchgezogen) und PL (gestrichelt) der Verbindungen **7**, **1**, **LTP** und **wGNR** in Chloroform.

den Peaks bei 748 cm^{-1} bzw. 719 cm^{-1} (blau) zugeordnet werden. Eine detailliertere Liste der Schwingungen und ihrer Zuordnungen sind in Kapitel 6 der Hintergrundinformationen zu finden. Die experimentellen Raman-Spektren von **LTP** und **wGNR** wurden mit den Ergebnissen von DFT-Berechnungen mit periodischen Randbedingungen auf dem B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau unter Verwendung des CRYSTAL17-Codes verglichen.^[47] Einzelheiten zu den Raman-Experimenten und dem Aufbau der Berechnungen sind in den SI-Kapiteln 1 und 5 enthalten. Die beobachteten Raman-Spektren zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den Simulationen (Abbildungen 4b,c). Die typischen D- und G-Banden finden sich für **LTP** bei 1334 cm^{-1} bzw. 1606 cm^{-1} . Im Fall von **wGNR** wird eine Linienverbreiterung beobachtet, die auch durch DFT vorhergesagt wird. Der Vergleich mit dem DFT-Ergebnis zeigt, dass die D-Bande der Schulter bei 1297 cm^{-1} zuzuordnen ist. Der bei 1335 cm^{-1} beobachtete Hauptpeak ist der CC-Gerüststreckung zuzuordnen, und die G-Bande besteht aus mehreren Schwingungsmoden um 1608 cm^{-1} . Eine detaillierte Zuordnung der Raman-Spektren von **LTP** und **wGNR** findet sich in Kapitel 5 der Hintergrundinformationen. Die Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **7**, **1**, **LTP** und **wGNR** in Chloroform sind in Abbildung 4d dargestellt. Aufgrund ihrer schwachen Konjugation und ähnlichen Struktur zeigen **7** und **LTP** jeweils nur eine einzige hochenergetische Absorption bei 324 nm und 313 nm , und eine ähnliche Emission bei 420 nm bzw. 425 nm . Im Vergleich zu **7** weist die Modellverbindung **1** drei rotverschobene Absorptionsbanden bei 348 nm , 388 nm und 403 nm mit einem Emissionsmaximum bei 477 nm und einer Schulter bei 503 nm auf. Im Vergleich dazu zeigt **wGNR** die größte

Rotverschiebung in der Absorption (391 nm , 414 nm) und Emission (558 nm) der untersuchten Verbindungen, was auf die erweiterte π -Konjugation zurückzuführen ist. Darüber hinaus approximiert die Bandstrukturberechnung, dass **wGNR** eine Bandlücke von 2.18 eV besitzt, die perfekt mit dem aus einem tauc-Plot abgeleiteten Wert von 2.16 eV übereinstimmt (SI Abbildung S2).

wGNR in Organischen Lichtemittierenden Zellen (OLEC)

Aufgrund seiner einzigartigen topologischen Struktur mit 8-gliedrigen Ringen, die eine hohe Dispergierbarkeit und emittierende Eigenschaften aufweist, ist **wGNR** ein vielversprechendes emittierendes Material für opto-elektronische Geräte. Im Vergleich zu kleinen molekularen Emittieren wurde für Nanographene oder Nanostreifen in lichtemittierenden Geräten eine bessere Photostabilität festgestellt.^[48] Außerdem sind OLECs, die auf dicken aktiven Schichten mit Leitsalzen basieren, im Vergleich zu OLEDs fehlertoleranter.^[49] Hier zeigen wir die ersten organischen elektrochemisch Licht emittierenden Zellen (GOLEC) auf GNR-Basis. Es wurden GOLEC-Geräte mit der folgenden Struktur konstruiert: ITO (Indium-Zinn-Oxid)/PEDOT: PSS (45 nm) / PVK (Polyvinylcarbazol): OXD-7 (1,3-bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzol): THABF₄ (Tetrahexylammoniumtetrafluoroborat): **wGNR** (100 nm)/Ba (10 nm)/Al (100 nm), wie dargestellt in Abbildung 5a. Das Energiediagramm für die GOLEC-Bauelemente ist in SI-Abbildung S56 dargestellt. In dieser Gerätekonfiguration fungieren die ITO- und PEDOT: PSS-Schicht als Anode, während die Barium/Aluminium-Schicht als Kathode fun-

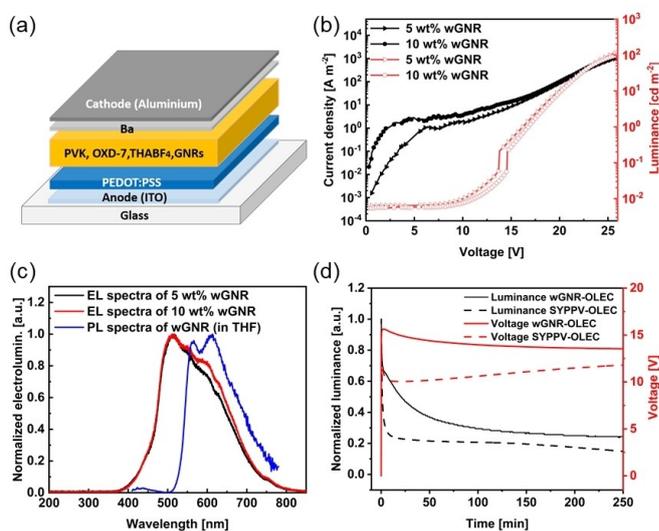


Abbildung 5. Herstellung von GOLECs mit **wGNR** als emittierender Schicht. (a) Schematischer Aufbau der GOLECs; (b) Stromdichte und Leuchtdichte in Abhängigkeit von der Spannung für GOLECs mit verschiedenen Gewichtsanteilen von **wGNR**; (c) EL-Spektren für GOLECs mit 5 und 10 Gew.-% **wGNR** und PL-Spektren von **wGNR** in Lösung mit THF als Lösungsmittel; (d) Leuchtdichte und Spannung in Abhängigkeit von der Zeit für GOLECs mit 5 Gew.-% **wGNR** bei einer Stromdichte von 100 A m^{-2} .

giert. THABF4 dient als Elektrolyt, um elektrochemische Antriebsbedingungen mit einer effizienten und ausgewogenen p/n-Dotierung zu schaffen, die eine effiziente Ladungsinjektion/einen effizienten Ladungstransport für Löcher und Elektronen ermöglicht. Die PVK- und OXD-7-Hosts haben hier zwei Funktionen: Sie fixieren den **wGNR**, um die Aggregation zu verringern und somit eine glatte Oberfläche zu erhalten, und sie verbessern die Ladungsträgerinjektion in die emittierende Schicht. Die Morphologie der emittierenden Schichten mit und ohne die emittierenden GNRs wurde mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht (AFM, Hintergrundinformationen Abbildung S55).

Verglichen mit dem Film, der nur PVK: OXD-7 enthält, ist die Rauheit des **wGNR**-haltigen Films fast identisch, mit einer RMS-Rauheit von nur 0,6 nm. Dies zeigt, dass ein kleiner Anteil von **wGNR** in den Polymeren nur geringe Auswirkungen auf die Filmmorphologie hat und daher glatte Grenzflächen erhalten bleiben. Die Stromdichte-Spannungs-Leuchtdichte-Charakteristiken sind in Abbildung 5b für GOLECs mit zwei verschiedenen **wGNR**-Konzentrationen aufgetragen. Zum Vergleich ist die Leistung von Referenzgeräten ohne **wGNR** in Hintergrundinformationen Abbildung S57 dargestellt. Es kann eine maximale Leuchtdichte von etwa 120 cd m^{-2} erreicht werden. Erhöht man den Gewichtsanteil von **wGNR** von 5 Gew.-% auf 10 Gew.-%, gibt es nur einen geringen Unterschied bei der Stromdichte und der Leuchtdichte. Um die Reproduzierbarkeit der Geräte zu bestätigen, verglichen wir fünf Geräte, die mit 5 Gew.-% **wGNR** gebaut wurden (Stromdichte-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinien siehe Hintergrundinformationen Abbildung S58). Das nahezu identische Stromdichte- und Leuchtdichteverhalten unter verschiedenen Betriebsspannungen zeigt eine gute Reproduzierbarkeit von GOLECs auf Basis von **wGNR**. Die normalisierten EL-Spektren der GOLECs mit **wGNR** und das PL-Spektrum in THF-Lösung sind dargestellt in Abbildung 5c. Bei Erhöhung des Gewichtsverhältnisses des **wGNR** ändert sich die Form des EL-Spektrums geringfügig, insbesondere erhöht sich der Schulterpeak bei $\sim 600 \text{ nm}$, der dem Photolumineszenzpeak von **wGNR** in THF entspricht. Der Unterschied zwischen den EL- und PL-Spektren könnte auf den Hohlraumresonanzeffekt zurückzuführen sein.^[50]

Die EL-Spektren von GOLECs unter verschiedenen Vorspannungen sind in SI-Abbildung S59 dargestellt. Die EL-Intensität nimmt deutlich zu, wenn die Ansteuerspannung erhöht wird, aber die EL-Spektrallinienformen sind fast identisch und die Spannungsabhängigkeit ist vernachlässigbar. Dennoch gibt es im Vergleich zum EL-Spektrum der Referenzbauteile ohne **wGNR** einen deutlichen Unterschied, wie in Hintergrundinformationen Abbildung S57b dargestellt. Bei GOLECs werden die Ionen unter einer externen Vorspannung in der emittierenden Schicht umverteilt. Anionen und Kationen wandern zur Anode bzw. Kathode und bilden elektrische Doppelschichten (EDLs).^[51,52] Die gebildeten EDLs verringern die Breite der Potenzialbarrieren und verbessern die Tunnelinjektion von Elektronen und Löchern, was zu einer Erhöhung der Stromdichte führt. Diese injizierten Ladungsträger transportieren dann durch die aktive Schicht und rekombinieren, wobei die

rekombinierten Exzitonen zur Elektrolumineszenz beitragen. Dieser Prozess kann nachgewiesen werden, indem das Bauelement mit konstantem Strom betrieben wird, wobei die Zeit bis zum Auftreten der Lumineszenz ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit des Bauelements ist. Abbildung 5d zeigt die Lichtstärke und die Spannung in Abhängigkeit von der Zeit bei einer konstanten Stromdichte von 100 A m^{-2} . Unmittelbar nach der Strominjektion kommt es zu einem schnellen Anstieg der Elektrolumineszenz, was auf eine kurze Einschaltzeit von weniger als 10 Sekunden hindeutet. Das schnelle Einschalten und der anschließende moderate Spannungsabfall deuten auf eine schnelle Umverteilung der Ionen und die Bildung von EDLs hin.^[53] Die Einschaltzeit der in dieser Arbeit entwickelten GOLECs ist vergleichbar mit OLECs auf der Basis des klassischen Superyellow Poly(p-phenylvinyl)-Polymers (SYPPV), wie in Abbildung 5d gezeigt.

Es ist erwähnenswert, dass die GOLECs nach einem Dauerbetrieb von 4 Stunden immer noch 25 % der maximalen Elektrolumineszenz beibehalten können. Im Vergleich zu OLECs, die auf SYPPV basieren, ist die Betriebsdauer viel länger, wie in Abbildung 5d dargestellt. Darüber hinaus ist festzustellen, dass OLECs auf der Basis von **wGNR** eine höhere Betriebsstabilität aufweisen als Geräte auf der Basis von thermisch aktivierten, verzögerten Fluoreszenz-Emittern.^[54] Solche schnell reagierenden OLECs mit bemerkenswerter Stabilität können als Ausgangspunkt für die künftige Entwicklung von Bauelementen auf der Grundlage von **wGNR** betrachtet werden, wenn man ihre gute Löslichkeit, die Möglichkeit der Anpassung der chemischen Struktur und die in dieser Arbeit nachgewiesenen einzigartigen optischen Eigenschaften berücksichtigt.

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wir erfolgreich die erste Synthese in Lösung eines wellenförmigen GNR (**wGNR**) mit periodischen Achtringen in seinem Rückgrat demonstriert haben. Der **wGNR** wurde durch selektive Cyclodehydrierung seines gut konzipierten leiterartigen Polymervorläufers (**LTP**) erhalten und wies eine einzigartige wellenförmige Geometrie auf, wie die Einkristallstruktur der Modellverbindung **1** zeigt. Diese charakteristische nicht-planare Geometrie verleiht dem **wGNR** eine hervorragende Dispergierbarkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform ($\sim 10 \text{ mg ml}^{-1}$) und erschließt emittierende Eigenschaften, die normalerweise durch starke π - π -Wechselwirkungen in lösungssynthetisierten GNRs unterdrückt werden. Der resultierende **wGNR** wurde gründlich mit Festkörper NMR, UV/Vis, Raman und FT-IR sowie mit DFT-Simulationen untersucht, um ihn mit den experimentell gewonnenen Spektren zu vergleichen. Unter Ausnutzung der emittierenden Eigenschaft von **wGNR** wurden erstmals organische lichtemittierende Zellen auf GNR-Basis hergestellt und untersucht, die schnell ansprechen und kurze Einschaltzeiten ($< 10 \text{ s}$) haben. Diese Bauelemente wiesen eine Spitzenleuchtdichte von 120 cd m^{-2} bei hoher Stabilität auf (4 Stunden mit 25 % der anfänglichen Spitzen-Elektrolu-

mineszenz). Dieser Fortschritt markiert einen wichtigen Ausgangspunkt für die Nutzung von GNRs in optoelektronischen Geräten und ebnet den Weg für die Entwicklung von abstimmbaren Multitasking-Materialien für lichtemittierende Geräte. Durch weitere Abstimmung und Funktionalisierung des Grundgerüsts von nicht-benzoiden GNRs wird es möglich, den Ladungstransport, die Stabilität und die Photolumineszenz präzise einzustellen und so das Potenzial für GNR-basierte Materialien in verschiedenen Halbleiterbauelementen zu erweitern.

Ergänzende Informationen

Die Autoren haben zusätzliche Referenzen in den ergänzenden Informationen (SI) angegeben.^[55–66]

Danksagung

Diese Forschung wurde finanziell unterstützt durch das EU Graphene Flagship (Graphene Core 3, 881603), ERC Consolidator Grant (T2DCP, 819698), EIC-2022-Pathfinder Open (ATYPIQUAL, 101099098), das Center for Advancing Electronics Dresden (cfaed), H2020-EU.1.2.2.– FET Proactive Grant (LIGHT-CAP, 101017821) und das DFG-SNSF Joint Switzerland-German Research Project (Enhanced-Topo, 429265950). Die Autoren danken der GWK für die Unterstützung dieses Projekts durch die Bereitstellung von Rechenzeit durch das Zentrum für Informationsdienste und Hochleistungsrechnen (ZIH) der TU Dresden. Die Beugungsdaten wurden an BL14.2 am Elektronenspeicherring BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin gesammelt; wir danken Manfred Weiss und seinen Mitarbeitern für die Hilfe bei den Experimenten an BESSY II. X. Z. ist dankbar für die finanzielle Unterstützung durch den China Scholarship Council (No. 202108330083). Wir danken Helma Burg (Scanning Force Microscope Core Facility des MPIP) für die Durchführung der rasterkraftmikroskopischen Messungen und Analysen. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Präzisionssynthese · Graphen-Nanostreifen · wellenförmige Geometrie · nicht-hexagonale Ringe · organische Leuchtstoffzellen

- [1] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, *319*, 1229–1232.
- [2] S. Dutta, S. K. Pati, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8207–8223.
- [3] L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 321–325.
- [4] L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2540–2543.
- [5] L. Ma, J. Wang, F. Ding, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 47–54.
- [6] W. Niu, J. Ma, P. Soltani, W. Zheng, F. Liu, A. A. Popov, J. J. Weigand, H. Komber, E. Poliani, C. Casiraghi, J. Droste, M. R. Hansen, S. Osella, D. Beljonne, M. Bonn, H. I. Wang, X. Feng, J. Liu, Y. Mai, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18293–18298.
- [7] V. Saraswat, R. M. Jacobberger, M. S. Arnold, *ACS Nano* **2021**, *15*, 3674–3708.
- [8] D. J. Rizzo, G. Veber, T. Cao, C. Bronner, T. Chen, F. Zhao, H. Rodriguez, S. G. Louie, M. F. Crommie, F. R. Fischer, *Nature* **2018**, *560*, 204–208.
- [9] Y. Huang, W. T. Dou, F. Xu, H. B. Ru, Q. Gong, D. Wu, D. Yan, H. Tian, X. P. He, Y. Mai, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3366–3371.
- [10] H. Wang, H. S. Wang, C. Ma, L. Chen, C. Jiang, C. Chen, X. Xie, A.-P. Li, X. Wang, *Nat. Rev. Phys.* **2021**, *3*, 791–802.
- [11] W. Niu, S. Sopp, A. Lodi, A. Gee, F. Kong, T. Pei, P. Gehring, J. Nägele, C. S. Lau, J. Ma, J. Liu, A. Narita, J. Mol, M. Burghard, K. Müllen, Y. Mai, X. Feng, L. Bogani, *Nat. Mater.* **2023**, *22*, 180–185.
- [12] X. Wang, J. Ma, W. Zheng, S. Osella, N. Arisnabarreta, J. Droste, G. Serra, O. Ivasenko, A. Lucotti, D. Beljonne, M. Bonn, X. Liu, M. R. Hansen, M. Tommasini, S. D. Feyter, J. Liu, H. I. Wang, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 228–235.
- [13] J. Liu, B. W. Li, Y. Z. Tan, A. Giannakopoulos, C. Sanchez-Sanchez, D. Beljonne, P. Ruffieux, R. Fasel, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6097–6103.
- [14] J. Cai, P. Ruffieux, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470–473.
- [15] X.-Y. Wang, A. Narita, K. Müllen, *Nat. Chem. Rev.* **2018**, *2*, 0100.
- [16] R. S. K. Houtsma, J. De La Rie, M. Stöhr, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 6541–6568.
- [17] W. Niu, J. Ma, X. Feng, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 3322–3333.
- [18] L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640–7654.
- [19] C. Tian, W. Miao, L. Zhao, J. Wang, *Reviews in Physics* **2023**, *10*, 100082.
- [20] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krashenninnikov, *ACS Nano* **2011**, *5*, 26–41.
- [21] A. Narita, X.-Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616–6643.
- [22] Q. Fan, L. Yan, M. W. Tripp, O. Krejčí, S. Dimosthenous, S. R. Kachel, M. Chen, A. S. Foster, U. Koert, P. Liljeroth, J. M. Gottfried, *Science* **2021**, *372*, 852–856.
- [23] G. G. Miera, S. Matsubara, H. Kono, K. Murakami, K. Itami, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 1848–1868.
- [24] I. R. Márquez, S. Castro-Fernández, A. Millán, A. G. Campaña, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6705–6718.
- [25] E. M. Muzammil, D. Halilovic, M. C. Stuparu, *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 58.
- [26] Chaolumen, I. A. Stepek, K. E. Yamada, H. Ito, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23508–23532.
- [27] J. Ma, Y. Fu, E. Dmitrieva, F. Liu, H. Komber, F. Hennersdorf, A. A. Popov, J. J. Weigand, J. Liu, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5637–5642.
- [28] L. Yang, Y. Ju, M. A. Medel, Y. Fu, H. Komber, E. Dmitrieva, J. Zhang, S. Obermann, A. G. Campaña, J. Ma, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216193.

- [29] Y. Zhu, Z. Zhou, Z. Wei, M. A. Petrukhina, *Organometallics* **2020**, *39*, 4688–4695.
- [30] Y. Zhang, Y. Zhu, D. Lan, S. H. Pun, Z. Zhou, Z. Wei, Y. Wang, H. K. Lee, C. Lin, J. Wang, M. A. Petrukhina, Q. Li, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5231–5238.
- [31] Y. Fei, J. Liu, *Adv. Sci.* **2022**, *9*, 2201000.
- [32] P. H. Jacobse, Z. Jin, J. Jiang, S. Peurifoy, Z. Yue, Z. Wang, D. J. Rizzo, S. G. Louie, C. Nuckolls, M. F. Crommie, *Sci. Adv.* **2021**, *7*, eabl5892.
- [33] X. Xu, M. Di Giovannantonio, J. I. Urgel, C. A. Pignedoli, P. Ruffieux, K. Müllen, R. Fasel, A. Narita, *Nano Res.* **2021**, *14*, 4754–4759.
- [34] M. Liu, M. Liu, L. She, Z. Zha, J. Pan, S. Li, T. Li, Y. He, Z. Cai, J. Wang, Y. Zheng, X. Qiu, D. Zhong, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14924.
- [35] I. C.-Y. Hou, Q. Sun, K. Eimre, M. Di Giovannantonio, J. I. Urgel, P. Ruffieux, A. Narita, R. Fasel, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10291–10296.
- [36] D. J. Rizzo, G. Veber, J. Jiang, R. McCurdy, T. Cao, C. Bronner, T. Chen, S. G. Louie, F. R. Fischer, M. F. Crommie, *Science* **2020**, *369*, 1597–1603.
- [37] Q. Fan, D. Martin-Jimenez, D. Ebeling, C. K. Krug, L. Brechmann, C. Kohlmeyer, G. Hilt, W. Hieringer, A. Schirmeisen, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17713–17720.
- [38] T. Nishinaga, T. Ohmae, K. Aita, M. Takase, M. Iyoda, T. Arai, Y. Kunugi, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5354–5356.
- [39] H. Chen, Q. Miao, *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 627–629.
- [40] M. Daigle, D. Miao, A. Lucotti, M. Tommasini, J. F. Morin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6213–6217.
- [41] L. A. Paquette, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2855–2883.
- [42] The crystallographic data for the deposition numbers 2284578 (7) and 2284577 (1) is part of the Hintergrundinformationen. This data is provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.
- [43] C.-N. Feng, M.-Y. Kuo, Y.-T. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7791–7794.
- [44] Y. Huang, Y. Mai, U. Beser, J. Teyssandier, G. Velpula, H. van Gorp, L. A. Straasø, M. R. Hansen, D. Rizzo, C. Casiraghi, R. Yang, G. Zhang, D. Wu, F. Zhang, D. Yan, S. De Feyter, K. Müllen, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10136–10139.
- [45] F. Xu, C. Yu, A. Tries, H. Zhang, M. Kläui, K. Basse, M. R. Hansen, N. Bilbao, M. Bonn, H. I. Wang, Y. Mai, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10972–10977.
- [46] M. Tommasini, A. Lucotti, M. Alfè, A. Ciajolo, G. Zerbi, *Spectrochim. Acta Part A* **2016**, *152*, 134–148.
- [47] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, e1360.
- [48] E. Jin, Q. Yang, C.-W. Ju, Q. Chen, K. Landfester, M. Bonn, K. Müllen, X. Liu, A. Narita, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10403–10412.
- [49] S. B. Meier, D. Tordera, A. Pertegás, C. Roldán-Carmona, E. Ortí, H. J. Bolink, *Mater. Today* **2014**, *17*, 217–223.
- [50] S. Hofmann, M. Thomschke, P. Freitag, M. Furno, B. Lüssem, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 253308.
- [51] J. D. Slinker, J. A. DeFranco, M. J. Jaquith, W. R. Silveira, Y.-W. Zhong, J. M. Moran-Mirabal, H. G. Craighead, H. D. Abruña, J. A. Marohn, G. G. Malliaras, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 894–899.
- [52] J. C. deMello, J. J. M. Halls, S. C. Graham, N. Tessler, R. H. Friend, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 421–424.
- [53] H. Rudmann, S. Shimada, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4918–4921.
- [54] P. Lundberg, Y. Tsuchiya, E. M. Lindh, S. Tang, C. Adachi, L. Edman, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5307.
- [55] H. N. C. Wong, P. J. Garratt, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5604–5605.
- [56] D.-M. Du, W.-T. Hua, L.-P. Zhou, J.-W. Wang, X.-L. Jin, *J. Mol. Struct.* **2001**, *560*, 23–28.
- [57] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [58] U. Mueller, R. Förster, M. Hellmig, F. U. Huschmann, A. Kastner, P. Malecki, S. Pühringer, M. Röwer, K. Sparta, M. Steffien, M. Ühlein, P. Wilk, M. S. Weiss, *Eur. Phys. J. Plus* **2015**, *130*, 141.
- [59] K. M. Sparta, M. Krug, U. Heinemann, U. Mueller, M. S. Weiss, *J Appl Cryst* **2016**, *49*, 1085–1092.
- [60] W. Kabsch, *Acta Cryst D* **2010**, *66*, 133–144.
- [61] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst C* **2015**, *71*, 3–8.
- [62] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [63] T. Lu, F. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [64] S. Hayashi, K. Hayamizu, *BCSJ* **1991**, *64*, 685–687.
- [65] K. Saalwächter, F. Lange, K. Matyjaszewski, C. F. Huang, R. Graf, *J. Magn. Reson.* **2011**, *212*, 204–215.
- [66] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70–76.

Manuskript erhalten: 16. August 2024

Akzeptierte Fassung online: 13. September 2024

Endgültige Fassung online: 31. Oktober 2024