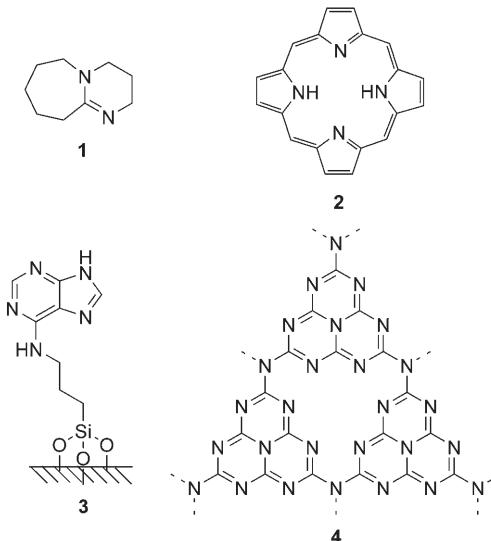


Metallfreie Aktivierung von CO₂ mit mesoporösem graphitischem Kohlenstoffnitrid**

Frédéric Goettmann, Arne Thomas und Markus Antonietti*

Die chemische Aktivierung von Kohlendioxid (CO₂), d. h. dessen Spaltung in einer chemischen Reaktion, ist eine der großen Herausforderungen der Synthesechemie. Das liegt vor allem an der hohen thermodynamischen Stabilität von CO₂, die eine effiziente Energiequelle zu Aktivierung erforderlich macht. Allerdings lässt die Tatsache, dass der in Form von Biomasse gebundene Kohlenstoff letztlich aus CO₂ entsteht, darauf schließen, dass die CO₂-Aktivierung eine der ältesten Reaktionen in biologischen Systemen sein muss und sogar schon zu präbiotischen Zeiten stattfand.^[1,2] In gegenwärtigen, zur Photosynthese befähigten Systemen beruht dieser Prozess interessanterweise auf der Bildung von Carbamaten im ersten Schritt des Reaktionszyklus.^[3] Dies war möglicherweise auch der Fall in präbiotischen Systemen, da eine große Zahl von Cyanid-basierten stickstoffreichen konjugierten organischen Molekülen (z.B. Nucleinsäuren, Porphyrine und Phthalocyanine) existierten, bevor das Leben auf unserem Planeten begann.^[4]

In der Synthesechemie wurde bisher eine Vielzahl von übergangsmetallkatalysierten Ansätzen zur CO₂-Aktivierung beschrieben.^[5,6] In letzter Zeit finden sich auch einige metallfreie Ansätze, in denen eine Aktivierung mithilfe alkylierter Amidine und Guanidine wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU, **1**, Schema 1) versucht wurde.^[7–10] Die Struktur des dabei gebildeten DBU/CO₂-Addukts wurde lebhaft diskutiert, nach eingehender Analyse stellte sich aber heraus, dass es sich nur um ein Hydrogencarbonatsalz handelt.^[11] Vor kurzem wurde beschrieben, dass unter Verwendung von stickstoffreicheren Molekülen eine CO₂-Fixierung über eine „echte“ Carbamat spezies möglich wird: Adenin wurde dazu an die Oberfläche eines mesoporösen Silicats gebunden (**3**; Schema 1) und zur CO₂-Fixierung verwendet. Hierdurch wurde die Synthese organischer Carbonate ermöglicht.^[12] Dieser Befund führte uns zu der Annahme, dass auch andere aus N=C=N-Motiven bestehende heterogene Oberflächenstrukturen wirksam in der CO₂-Fixierung und -Aktivierung sein könnten.



Schema 1. Stickstoffreiche Moleküle, die in der metallfreien Aktivierung von CO₂ untersucht wurden: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU, **1**), Porphin (**2**), an eine Silicatoberfläche gebundenes Adenin (**3**), idealisierte Wiederholungseinheit von graphitischem C₃N₄ (**4**).

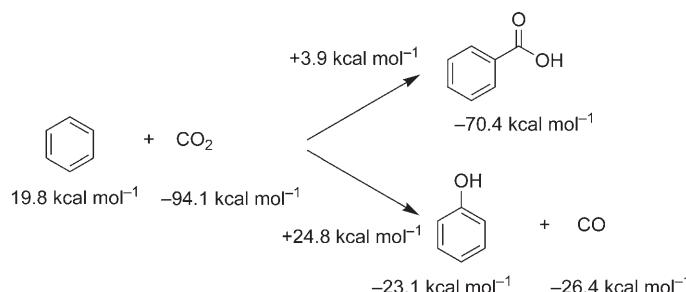
Vor kurzem haben wir eine solche Struktur vorgestellt: das mesoporöse graphitische Kohlenstoffnitrid mpg-C₃N₄ (**4**, Schema 1), das eine neue Klasse heterogener metallfreier Katalysatoren bildet. Die katalytische Wirkung von mpg-C₃N₄ konnten wir am Beispiel der Aktivierung von Friedel-Crafts-Reaktionen aufzeigen.^[13,14] Die Synthese von mpg-C₃N₄ gelingt leicht durch Polymerisation von Cyanamid unter Verwendung von SiO₂-Nanopartikeln als Templat. Die Porenwände des Katalysators bestehen dabei aus Einheiten von Tri-s-triazin, die durch planare Aminogruppen vernetzt sind. Das Material ist defektreich, aber chemisch relativ inert und thermisch stabil bis 600 °C.^[15] Wie nachgewiesen wurde, basiert bei Friedel-Crafts-Reaktionen die katalytische Aktivität auf der Aktivierung des Arens durch einen Elektronentransfer von den (Tri-s-triazin)-Einheiten – es handelt sich damit um eine metallfreie Aktivierung.^[16]

Für die Reaktion von Benzol mit CO₂ unter Aktivierung mit mpg-C₃N₄ sind prinzipiell zwei Reaktionswege vorstellbar: 1) eine Friedel-Crafts-Kondensation von Benzol mit CO₂ zu Benzoësäure; 2) eine (bisher noch nicht beschriebene) Oxidation von Benzol mit CO₂ zu Phenol unter Bildung von CO (Schema 2). Betrachtet man die Energiebilanzen, so ist die Reaktion zu Benzoësäure schwach endotherm (berechnet aus den Standardbildungsenthalpien der Produkte und Reaktanten in der Gasphase)^[17] und entropisch ungünstig. Die zweite Reaktion ist ebenfalls endotherm (und zwar etwas

* Dr. F. Goettmann, Dr. A. Thomas, Prof. Dr. M. Antonietti
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Wissenschaftspark Golm, 14424 Potsdam (Deutschland)
Fax: (+49) 331-567-9502
E-Mail: pape@mpikg.mpg.de

** Unser Dank gilt der Max-Planck-Gesellschaft für finanzielle Unterstützung innerhalb des Enerchem-Projekts. Wir danken Anna Fischer für die Synthese des mpg-C₃N₄-Katalysators.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 2. Zwei mögliche Reaktionswege für die Reaktion von Benzol mit CO₂.

stärker als die erste Reaktion), dafür aber entropisch neutral. Wie wir sehen werden, kann die fehlende Energie für diese Reaktion durch sekundäre Energiequellen bereitgestellt werden, z.B. durch die Neutralisationsenthalpie von Phenol, die Hydratisierung von CO oder andere Folgereaktionen. Bei einem solchen Reaktionsweg würde die sehr stabile Komponente CO₂ in eine reaktivere Spezies überführt werden, die dann für weitere chemische Reaktionen zur Verfügung stände. Nachdem die bisher beschriebenen metallfreien Aktivierungen von CO₂ ausschließlich in der Bildung von organischen Carbonaten resultierten, würde dieser Weg tatsächlich zu einer neuartigen, bisher unbekannten CO₂-Chemie führen. Eine solche Reaktion könnte außerdem die bisher verwendeten Prozesse zur Phenolsynthese ergänzen.^[18]

Es wurde daher versucht, CO₂ aus unterschiedlichen Quellen mit aromatischen Molekülen (Benzol, Anisol und Chlorbenzol) in Gegenwart von mpg-C₃N₄ als Katalysator umzusetzen. Die Reaktionen wurden bei 150°C in 100-mL-Stahlautoklaven mit Teflon-Einlass unter Verwendung von jeweils 100 mg mpg-C₃N₄ durchgeführt.^[15] Als CO₂-Quelle wurden NaHCO₃ oder gasförmiges CO₂ (3–10 bar) verwendet. Als Lösungsmittel (10 mL) wurde entweder Heptan oder direkt das Areal genutzt. Nach der Reaktion wurden die Reaktionsmischungen neutralisiert und mit GC-MS charakteri-

siert. Um die Produktbildung zu quantifizieren und die Identität der Produkte zu überprüfen, wurden diese isoliert und mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie analysiert (Tabelle 1). Die Umsätze wurden jeweils bezogen auf den Reaktionspartner mit der niedrigsten Konzentration (d.h. entweder Benzol, die CO₂-Quelle oder die Base) berechnet.

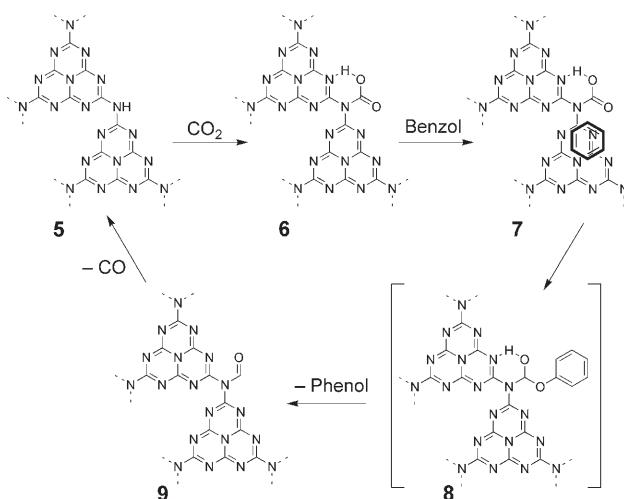
Es zeigte sich, dass immer, wenn eine CO₂-Quelle und eine ausreichend starke Base im Reaktionsgemisch vorhanden sind, die Oxidation von Benzol zu Phenol stattfindet (Tabelle 1, Einträge 2–4, 8, 9). Dagegen konnte im Produktgemisch in keinem Fall Benzoësäure nachgewiesen werden. Die einzige Nebenreaktion, die bei hohen Überschüssen an Benzol beobachtet wird, ist die Bildung von Biphenyl (Tabelle 1, Einträge 8 und 9). Dieses entsteht vermutlich durch eine Arylierung von Benzol mit dem gebildeten Phenol. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass aus einer Mischung von Benzol und Phenol mit dem gleichen Katalysator und unter auch sonst gleichen Bedingungen 5% Biphenyl entsteht (Tabelle 1, Eintrag 11). Leider misslang die Reaktion mit anderen Arenen wie Anisol (Tabelle 1, Eintrag 5) oder Chlorbenzol (Tabelle 1, Eintrag 6), die auch bei höheren Temperaturen (bis 180°C für Anisol und 220°C für Chlorbenzol) nicht umgesetzt wurden. Dies entspricht der schon beschriebenen Beobachtung, dass Anisol in mpg-C₃N₄-katalysierten Friedel-Crafts-Reaktionen weit schlechter reagiert als Benzol.^[14] Die einfachste Erklärung ist, dass bei substituierten Arenen die sterische Hinderung eine wirksame Adsorption an den (Tri-s-triazin)-Einheiten unterbindet.

Eine sorgfältige FT-IR-Untersuchung des Katalysators nach der Reaktion gibt Hinweise auf die Entstehung eines Carbamats, da eine neue IR-Bande bei 1419 cm⁻¹ im Spektrum zu beobachten ist. Dies ist in guter qualitativer Übereinstimmung mit den Befunden von Ratnasamy et al. zur Bildung von Carbamat an einem Adeninderivat.^[12] Es ist daher anzunehmen, dass der erste Schritt der Reaktion die Bildung eines Carbamats einschließt, vermutlich unter Beteiligung der primären oder sekundären Aminogruppen an der Oberfläche des Katalysators (Schema 3). Die Existenz

Tabelle 1: Umsetzung von Benzol, Anisol oder Chlorbenzol mit unterschiedlichen CO₂-Quellen in Gegenwart von mpg-C₃N₄ als Katalysator.^[a]

CO ₂ -Quelle	Lösungsmittel	Coreaktant	t [h]	Umsatz [%] ^[b]	Produkt ^[c]
1 –	Benzol	Triethylamin (200 mg)	20	0	–
2 NaHCO ₃ (200 mg)	Benzol	–	20	46 ^[d]	Phenol (100%)
3 NaHCO ₃ (100 mg)	Benzol	–	20	100 ^[d]	Phenol (100%)
4 NaHCO ₃ (400 mg)	Heptan	Benzol (100 mg)	20	100 ^[e]	Phenol (100%)
5 NaHCO ₃ (200 mg)	Anisol	–	20	0	–
6 NaHCO ₃ (200 mg)	Chlorbenzol	–	20	0	–
7 CO ₂ (10 bar)	Benzol	–	24	0	–
8 CO ₂ (10 bar)	Benzol	Triethylamin (200 mg)	12	20 ^[f]	Phenol (65 %), Biphenyl (35 %)
9 CO ₂ (3 bar)	Benzol	Triethylamin (200 mg)	24	13 ^[f]	Phenol (29 %), Biphenyl (71 %)
10 CO ₂ (10 bar)	Benzol	Pyridin (200 mg)	48	0	–
11 –	Benzol	Triethylamin (200 mg), Phenol (1 g)	48	5	Biphenyl (100%)
12 ^[g] CO ₂ (10 bar)	Benzol	Triethylamin (200 mg)	24	0	–

[a] 100 mg mpg-C₃N₄ wurden in 10 mL des entsprechenden Lösungsmittels (Heptan oder die reine aromatische Verbindung) gegeben und die Mischung in einen 100-mL-Stahlautoklaven mit Teflon-Einlass überführt. Die CO₂-Quelle wurde zugegeben und der verschlossene Autoklav auf 150°C erhitzt. [b] Umsätze wurden durch GC-MS (interner Standard Toluol) bestimmt und als das Verhältnis zwischen gebildetem Produkt und dem im Unterschuss eingesetzten Reaktionspartner berechnet. [c] Die Prozentangabe in Klammern beschreibt den Gehalt der Produktmischung am angegebenen Produkt. [d] Umsatz bezüglich der eingesetzten Menge an NaHCO₃. [e] Umsatz bezüglich der eingesetzten Menge an Benzol. [f] Umsatz bezüglich der eingesetzten Menge an Base. [g] Blindprobe ohne Katalysator.



Schema 3. Möglicher Mechanismus für die Bildung von Phenol aus Benzol und CO_2 mit $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ als Katalysator.

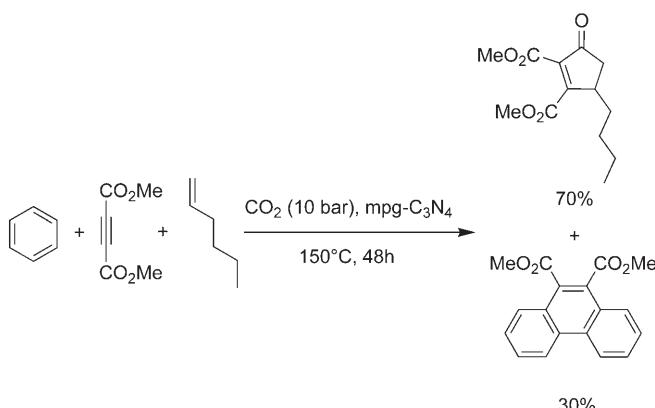
solcher Aminogruppen, die bei einer nicht vollständigen Kondensation der (Tri-s-triazin)-Einheiten entstehen, wurde kürzlich von Schnick und Lotsch nachgewiesen.^[19] Die Carbamate können anschließend mit einem aromatischen Molekül reagieren, das auf der Oberfläche des Katalysators aktiviert wird.^[14] Eine hypothetische [2+2]-Addition einer C-H-Bindung des Benzols mit der C-O-Doppelbindung würde dann zu einem Halbacetal führen, das leicht Phenol eliminieren und ein Formamid bilden kann. Wie für die Thermolyse von Formamiden nachgewiesen wurde, kann dieses im letzten Schritt der Reaktion dann CO eliminieren, sodass sich der Ausgangszustand des Katalysators wieder einstellt.^[20]

Die ersten Schritte dieses Reaktionsmechanismus wurden mit DFT-Rechnungen modelliert. Dazu wurde die Geometrie einer (Tri-s-triazin)-Einheit als Modell optimiert (siehe Hintergrundinformationen), so wie auch die Geometrien des daraus folgenden Carbamat (**6**) und des Addukts mit Benzol (**7**) (Schema 3). Der erste Schritt ist demnach leicht endotherm ($8.9 \text{ kcal mol}^{-1}$), was einmal mehr bestätigt, dass CO_2 ein stabiles Molekül ist und Carbamate gewöhnlich CO_2 eliminieren, außer unter basischen Bedingungen (die Neutralisationsenthalpie liegt bei $-13.34 \text{ kcal mol}^{-1}$). Weiterhin zeigen die DFT-Rechnungen, dass die Adsorption von Benzol an dem (Tri-s-triazin)-Modell schwach exotherm ist ($-4.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, **6** → **7**). Die Ergebnisse dieser Rechnungen legen daher nahe, dass die ersten Schritte des vorgeschlagenen Mechanismus, wenigstens unter basischen Bedingungen, günstig sind.

Dass relativ starke Basen (NaHCO_3 mit $\text{p}K_{\text{s}} = 10.3$ oder Triethylamin mit $\text{p}K_{\text{s}} = 10.6$) zugegeben werden müssen, um eine Umsetzung zu beobachten, während schwächere Basen wie Pyridin ($\text{p}K_{\text{s}} = 5.2$) nicht genügen, könnte auch mit dem sauren Charakter von Phenol ($\text{p}K_{\text{s}} = 10.0$) zusammenhängen. Nur starke Basen ermöglichen die Bildung des Phenolations, das als elektronenreiche Abgangsgruppe bereitwillig aus der ohnehin elektronenreichen C-N-Struktur eliminiert wird. Eine andere mögliche Erklärung beruht auf der Tatsache,

dass das Gleichgewicht einer Reaktion hin zu den Produkten verschoben wird, wenn man eines der Produkte in einem zweiten Reaktionsschritt verbraucht. Die Deprotonierung von Phenol durch die beigegebene Base könnte eine solche Folgereaktion sein. Eine solche Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts ist sicherlich auch der Grund, warum die Reaktion in Gegenwart von Triethylamin als Coreaktant nur unter Zugabe eines großen Überschusses an Benzol durchgeführt werden kann. Das überschüssige Benzol kann dann, wie gezeigt, im zweiten Schritt mit dem gebildeten Phenol zu Biphenyl reagieren, wodurch ebenfalls das Gleichgewicht in Richtung der Produkte verschoben wird.

Das bei der Reaktion entstehende CO ist ein wertvolles Zwischenprodukt, da es wiederum an den Festkörperkatalysator koordiniert und dann in weiteren Reaktionen umgesetzt werden kann. Um sicherzustellen, dass CO wirklich als zweites Produkt während der Reaktion entsteht und danach auch für weitere Reaktionsschritte zur Verfügung steht, wurde versucht, es in einer nachfolgenden Pauson-Khand-Reaktion umzusetzen. Diese Cyclotrimerisierung von CO, einem Alken und einem Alkin zu einem Cyclopentenon ist eine wichtige Reaktion in der organischen Syntheseschemie^[21,22] – und in unserem Fall ein Beweis für die Bildung von CO. Das Reaktionsgemisch wurde daher zusätzlich mit 1-Hexen und Dimethylacetylen-1,2-dicarboxylat (DMAD) versetzt (Schema 4). Der anschließende Nachweis von Di-



Schema 4. Pauson-Khand-Reaktion mit in situ gebildetem CO.

methyl-4-butylcyclopent-2-en-1-on-2,3-dicarboxylat (dem in diesem Fall vorhergesagten Pauson-Khand-Produkt) in hohen Ausbeuten (70% bei 100% Umsatz bezogen auf DMAD) belegt sehr anschaulich die In-situ-Bildung von CO in der Reaktionsmischung. Interessanterweise wird in diesem Fall kein Biphenyl beobachtet, da dieses in einer Diels-Alder-Reaktion mit DMAD sofort zu Dimethylphenanthren-9,10-dicarboxylat (30% Ausbeute) weiterreagiert.

Zusammenfassend haben wir nachgewiesen, dass mit $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ als Katalysator CO_2 auf chemischem Weg aktiviert werden kann. Formal wird CO_2 in ein O^\bullet -Diradikal und CO gespalten, wobei ersteres in der Oxidation von Benzol zu Phenol verbraucht wird und letzteres für weitere Reaktionen unter Bildung von C-C-Bindungen und damit für den Aufbau

von organischen Strukturen zur Verfügung steht. Dies wurde am Beispiel einer Pauson-Khand-Reaktion aufgezeigt. In der biologischen Photosynthese wird die Energie für die CO₂-Spaltung nicht von einem Substrat, sondern von Photonen bereitgestellt. Daher stellt sich die interessante Frage, ob unser einfaches chemisches Modell ein erster Schritt in Richtung einer künstlichen Photosynthese, d.h. der Bildung von organischen Verbindungen und Sauerstoff aus CO₂, sein könnte.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in 100-mL-Stahlautoklaven mit Teflon-Einlass, innenliegendem Thermoregulator, 60-bar-Manometer und Magnetührer (Berghof, BR-100) durchgeführt. Bei Verwendung von NaHCO₃ als CO₂-Quelle wurde die jeweilige Menge des Salzes zusammen mit mpg-C₃N₄ (100 mg) und dem Lösungsmittel (Heptan oder die reine aromatische Verbindung, 10 mL) direkt in den Autoklaven gegeben, der Autoklav verschlossen und auf 150°C erhitzt. Im Fall von gasförmigem CO₂ als Quelle wurde mpg-C₃N₄ (100 mg) zusammen mit dem Lösungsmittel und der benötigten Menge an Base (Triethylamin oder Pyridin) in den Autoklaven gegeben und der Reaktor verschlossen. Der Autoklav wurde dann dreimal mit CO₂ gespült und mit CO₂ auf einen Druck von 3 oder 10 bar gefüllt und anschließend auf 150°C erhitzt.

Nach der Reaktion wurden die Reaktionsmischungen mit 1M HCl neutralisiert und direkt in die GC-MS-Apparatur (Agilent Technologies, GC6890N, MS5975) injiziert. Die Produkte wurden außerdem mit Toluol extrahiert und nach Entfernung des Toluols im Vakuum mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie in CDCl₃ analysiert (Bruker DMX 400).

Eingegangen am 25. August 2006,
veränderte Fassung am 27. Oktober 2006
Online veröffentlicht am 2. März 2007

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Kohlendioxid · Metallfreie Katalyse · Pauson-Khand-Reaktionen · Phenol

-
- [1] G. Wächtershäuser, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1343–1348.
 - [2] G. Wächtershäuser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1990**, *87*, 200–204.
 - [3] W. W. Cleland, T. J. Andrews, S. Gutteridge, F. C. Hartman, G. H. Lorimer, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 549–561.
 - [4] N. Aylward, N. Bofinger, *Origins Life Evol. Biosphere* **2005**, *35*, 345–368.
 - [5] D. Walther, M. Ruben, S. Rau, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 67–100.
 - [6] X. L. Yin, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27–59.
 - [7] M. Costa, G. P. Chiusoli, D. Taffurelli, G. Dalmonego, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 1541–1546.
 - [8] E. Haruki, M. Arakawa, N. Matsumura, Y. Otsuji, E. Imoto, *Chem. Lett.* **1974**, 427–428.
 - [9] W. D. McGhee, D. P. Riley, M. E. Christ, K. M. Christ, *Organometallics* **1993**, *12*, 1429–1433.
 - [10] E. R. Perez, M. O. da Silva, V. C. Costa, U. P. Rodrigues, D. W. Franco, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4091–4093.
 - [11] D. J. Heldebrant, P. G. Jessop, C. A. Thomas, C. A. Eckert, C. L. Liotta, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5335–5338.
 - [12] R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 314–326.
 - [13] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Commun.* **2006**, 4530–4532.
 - [14] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4579–4583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4467–4471.
 - [15] In einer typischen Synthese wurde eine Schmelze von 1 g Cyanamid mit 2.5 g einer wässrigen 40-proz. Suspension von 12 nm großen SiO₂-Nanopartikeln (Ludox HS40, Aldrich) versetzt. Nach vierstündigem Erhitzen auf 550°C und Entfernen des SiO₂-Templats wurde ein Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 140 m²g⁻¹ und einem mittleren Poredurchmesser von 12 nm erhalten.
 - [16] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
 - [17] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, Ann Arbor, **1995**.
 - [18] N. B. Castagnola, A. J. Kropf, C. L. Marshall, *Appl. Catal. A* **2005**, *290*, 110–122.
 - [19] B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1891–1900.
 - [20] R. A. Back, J. C. Boden, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 88–96.
 - [21] J. Blanco-Urgoiti, L. Anorbe, L. Perez-Serrano, G. Dominguez, J. Perez-Castells, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 32–42.
 - [22] I. Nakamura, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2127–2198.