

Polymeres graphitisches Kohlenstoffnitrid als heterogener Organokatalysator: von der Photochemie über die Vielweckkatalyse hin zur nachhaltigen Chemie

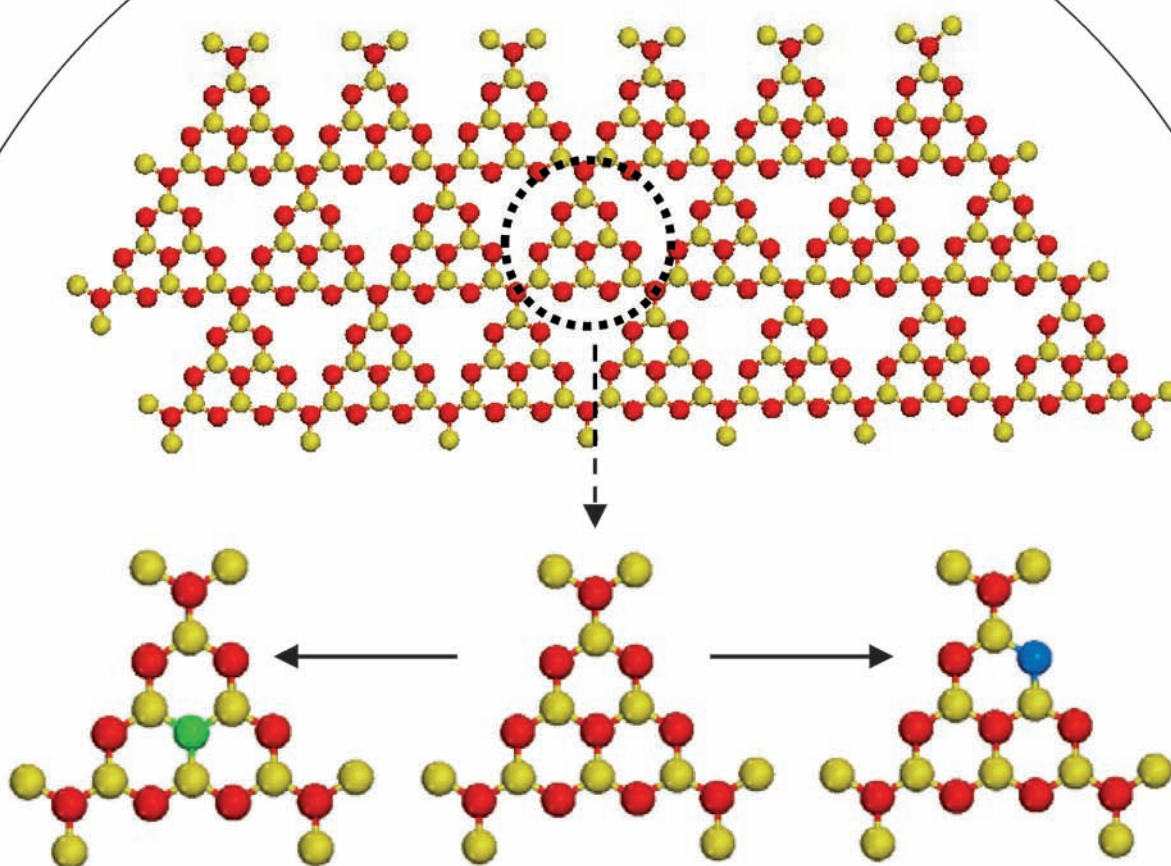
Yong Wang, Xinchun Wang und Markus Antonietti*

Stichwörter:

Heterogene Katalyse · Kohlenstoffnitrid ·

Mesoporöse Materialien ·

Photokatalyse



Polymere graphitische Kohlenstoffnitrid-Materialien (vereinfacht $g\text{-C}_3\text{N}_4$), die nur aus C, N und Spuren von H bestehen, sind in den letzten Jahren wieder verstärkt in das Zentrum des Interesses gerückt, wohl auch wegen der Ähnlichkeit zu Graphit. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ist anders als Graphit ein Halbleiter mit mittlerer Bandlücke und damit ein effektiver (Photo)-Katalysator für eine ganze Reihe von Reaktionen. In diesem Aufsatz beschreiben wir die „Polymerchemie“ des synthetischen Aufbaus, wie die Bandlagen und die Bandlücke durch Copolymerisation und Dotierung verändert werden können und wie Änderungen der Festkörpertextur die Effektivität dieses heterogenen Organokatalysators verbessern können. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ und seine Modifikationen zeigen eine sehr hohe thermische und chemische Stabilität und katalysieren eine ganze Reihe von „Traumreaktionen“, wie die photochemische Spaltung von Wasser, milde und selektive Oxidationsreaktionen, oder – als coaktiver Katalysatorträger – superschnelle Hydrierungen. Da Kohlenstoffnitrid metallfrei ist, toleriert es funktionelle Gruppen und ist daher für Vielzahlanwendungen in der Umwandlung von Biomasse und in der nachhaltigen Chemie geeignet.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	71
2. Eine kurze Geschichte des Kohlenstoffnitrids	72
3. Eigenschaften des (polymeren) Kohlenstoffnitrids	74
4. Chemische Modifikation von Kohlenstoffnitrid	75
5. Anwendungen von Kohlenstoffnitrid	79
6. C_xN_y jenseits des C_3N_4	88
7. Zusammenfassung und Ausblick	89

1. Einleitung

Die nachhaltige Chemie ist auf den Entwurf von chemischen Prozessen fokussiert, welche minimalen Einfluss auf die Umwelt nehmen und die Verschmutzung schon an der Quelle zu vermeiden suchen.^[1–5] Die Optimierung existierender chemischer Prozesse sowie die Entwicklung neuer, umweltfreundlicher Reaktionen hängt zu einem großen Teil von der Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Katalysatoren ab.^[6] Die Katalysatorforschung bestimmt damit die Entwicklung der modernen nachhaltigen Chemie.^[7–9] Feste, heterogene Katalysatoren sind effektiv und einfach aus der Reaktionsumgebung wiederzugewinnen, was zu verbesserten Prozessschritten mit höherer Prozessökonomie und umweltfreundlicherer Produktion führt.^[10,11] Klassische anorganische Materialien sind in der Natur ihrer aktiven Stellen limitiert, und damit auch ihr Anwendungsbereich.^[12] Organische Polymerkatalysatoren oder Katalysatorträger sind flexibel und können chemisch einfach optimiert werden, leiden aber traditionell an starker Quellung und Stabilitätsproblemen.^[13] Eine weitere Problemstellung ist die Stabilität des katalytischen Zentrums gegen funktionelle organische Gruppen. Klassische Katalysatoren wurden für die Umsetzung von nicht schwach funktionellen Kohlenwasserstoffen optimiert, zukünftige Biomasse-basierte Umsetzungsschemata verlangen aber unbedingt Inertheit gegen häufige und einfache funktionelle Gruppen, wie z.B. OH, NH_2 , COOH und Wasser. Ein hochaktiver heterogener Katalysator, der alle diese Bedingungen erfüllt, kann daher als „Game Changer“ verstanden werden und wird entsprechend intensive gesucht.

Eine faszinierende Wahl ist – zumindest als Startpunkt der Suche – Kohlenstoffnitrid. Es ist ganz und gar keine neue Verbindung und sogar eine der ältesten polymeren Verbindungen, die überhaupt in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben wurden. Ein polymeres Derivat wurde bereits

von Berzelius hergestellt; Liebig benannte es 1834 zu „Melon“.^[14] Eine detaillierte Diskussion der aktuellen Synthesepfade ist später zu finden, aber an dieser Stelle ist es interessant zu erwähnen, dass dieser polymere Halbleiter praktisch nur aus Stickstoff und Kohlenstoff besteht, für deren Modifikation die organische Chemie vielfältige Methoden zu Verfügung stellt, ohne dass man an der Grundstruktur zu viel ändern müsste. Tatsächlich findet man mittlerweile eine Vielfalt von Arbeiten, die die Synthese verschiedener Modifikationen und die Ausarbeitung von Zusammensetzung und Struktur von Kohlenstoffnitrid-Materialien zum Inhalt haben.^[15–28] Potentielle Anwendungen in der Energieumwandlung,^[29,30] Wasserstoffherzeugung^[31–33] Kohlendioxidspeicherung,^[34] Reinigung von kontaminiertem Wasser,^[35] in Solarzellen,^[36–38] als Gas- und Feuchtigkeitssensor^[39,40] und Vieles mehr wurden ebenfalls beschrieben.

Das sogenannte $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ist das stabilste Allotrop des Kohlenstoffnitrids und findet weltweit das meiste Interesse.^[12,41–47] Die jetzt identifizierte Gerüststruktur im $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ist mit großer Wahrscheinlichkeit ein defektreiches, N-verbrücktes „Poly(tri-s-triazin)“-Netzwerk. Da der Tri-s-triazin-Ring (C_6N_7) aromatisch ist, ist zu erwarten, dass ein konjugiertes, zweidimensionales Polymer π -konjugierte planare Schichten wie Graphit bildet. Dies wurde eindrucksvoll durch Röntgenstreuung (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (SEM) sowie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bewiesen.^[48–51] Die Tri-s-triazin-Ringstruktur und der hohe Kondensationsgrad verleihen der entstehenden polymeren Struktur eine hohe thermische (bis zu 600 °C in Luft) und chemische (z.B. Säure-, Basen- und Lösungsmittelstabilität)

[*] Dr. Y. Wang, Prof. Dr. X. Wang, Prof. Dr. M. Antonietti
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Golm, Potsdam (Deutschland)
E-Mail: pape@mpikg.mpg.de

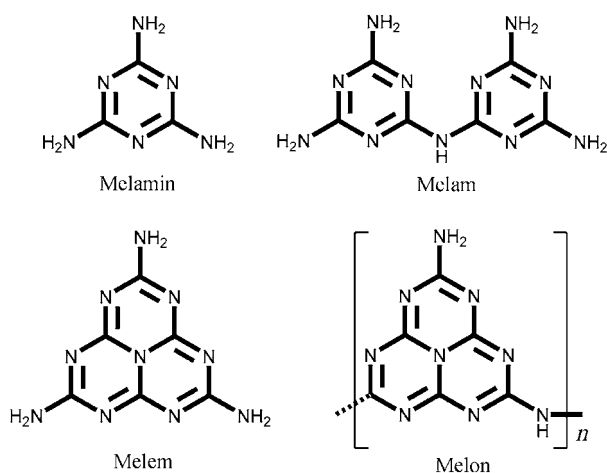
Resistenz und eine interessante elektronische Struktur, nämlich die eines indirekten Halbleiters mit mittelgroßer Bandlücke.^[41,52,53] Diese Eigenschaften erlauben die direkte Anwendung in der nachhaltigen Chemie als multifunktionaler, heterogener, metallfreier Katalysator, z.B. für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen^[42,54] oder für die photochemische Wasserspaltung.^[51,55,56]

Interessanterweise können auch vielerlei organische, anorganische oder metallische Komponenten an die Kohlenstoffnitrid-Matrix gebunden oder interkaliert werden, was eine leicht zugängliche Methode ist, um Struktur und Reaktivität des g-C₃N₄ einzustellen. Solche Protokolle wurden bereits breit genutzt, um die Leistungsfähigkeit von Kohlenstoffnitrid zu optimieren, und Beispiele dafür umfassen Protonierung^[57] oder die Dotierung mit Bor,^[54] Fluor^[51] und Schwefel.^[58–59] In all den berichteten Fällen führte die Einführung von Fremdatomen und deren Funktionalitäten zu einer Steigerung der Reaktivität und erweiterte die möglichen Anwendungen.

Es gibt erste Übersichtsartikel, die bereits ausgesuchte Themen der Synthese und Eigenschaften des Kohlenstoffnitrids zusammenfassen,^[29,41,60] eine weitgehend vollständige und aktuelle Zusammenfassung über Kohlenstoffnitrid in der heterogenen Organokatalyse fehlt jedoch noch. Dieser Aufsatz wird, nach einer kurzen Einführung in die Synthese und generellen Stoffeigenschaften von Kohlenstoffnitrid, genau dies zum Inhalt haben. Die aktuellen Fortschritte im Bereich der Modifizierung von Kohlenstoffnitrid sowie die Anwendungen in der nachhaltigen Chemie finden dabei besondere Berücksichtigung.

2. Eine kurze Geschichte des Kohlenstoffnitrids

Die Geschichte des Kohlenstoffnitrids lässt sich, wie schon erwähnt, bis in die sehr frühen Tage der Chemie von Berzelius und Liebig im Jahre 1834 zurückverfolgen (Schema 1).^[14] Detailreiche Einblicke in die Struktur dieser Verbindungen wurden schon von Franklin im Jahre 1922 be-



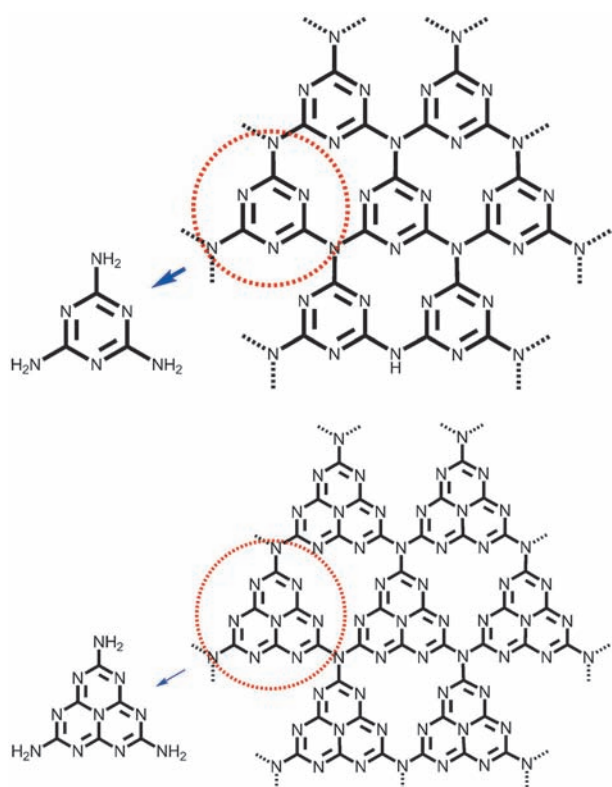
Schema 1. Von Liebig beschriebene Kohlenstoff- und Stickstoff-reiche Moleküle, die aus der Thermolyse von Quecksilber(II)-thiocyanat entstehen.

schrieben. Dieser führte das Konzept eines „carbonic nitride“ (C₃N₄) ein und schlug vor, dass C₃N₄ als das finale Produkt der Ammoniak-Abspaltung der Reihe von Ammonocarbonsäuren beim Erhitzen von Melon erhalten wird.^[61] Pauling und Sturdivant schlugen 1937 als erste eine coplanare Tri-s-triazin-Einheit als das primäre Strukturelement der sich bildenden Polymere vor.^[62] Später wiesen Redemann und Lucas auf die formale Ähnlichkeit zwischen Melon und Graphit hin, insofern beide Moleküle zweidimensional, im Prinzip unendlich groß und flach mit schichtartiger Packung sind. Sie folgerten auch, dass Franklins Kondensationsprodukt nahe einem Polymer mit 21 Wiederholungseinheiten von 2,5,8-Triaminotris-s-triazin ist, C₁₂₆H₂₁N₁₇₅.^[63] An dieser Stelle wurde auch diskutiert, dass das Liebig'sche Melon wohl nicht eine einzige Struktur ist, sondern als Mischung von Polymeren verschiedener Größe und Architektur verstanden werden muss.

Diese Melon-basierten Kohlenstoffnitride wurden dann eine lange Zeit vergessen. Es sind die chemische Inertheit und die generell sehr geringe Löslichkeit, die eine Herausforderung für die detailliertere Strukturaufklärung darstellen. 1990, nach mehr als 150 Jahren, erblühte das Interesse an diesen Verbindungen wieder, wohl stimuliert durch die theoretische Vorhersage, dass ein hypothetisches dichtes, sp³-koordiniertes C₃N₄ (β-C₃N₄) einen besonders hohen mechanischen Modul haben sollte und in der Härte vergleichbar, wenn nicht dem Diamant überlegen sein könnte.^[64–68] Diese Vorhersagen motivierten experimentelle Aktivitäten, ein β-C₃N₄ herzustellen und zu charakterisieren.^[69–75]

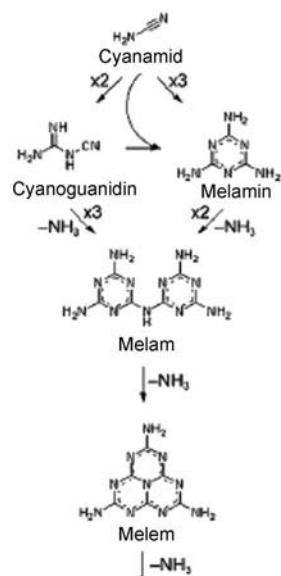
Die Herstellung eines phasenreinen sp³-hybridisierten Kohlenstoffnitrids erwies sich bisher als sehr schwierig, wohl auch wegen seiner sehr niedrigen thermodynamischen Stabilität.^[76] Weitergehende theoretische Arbeiten bestätigten das g-C₃N₄ als das stabilste Allotrop unter normalen Bedingungen.^[67,77–79] Aber selbst die Herstellung eines ideal kondensierten g-C₃N₄ ist eine Herausforderung an sich, und bisher findet man eine Vielzahl verschiedener Syntheseveruche, die alle gewissen Einschränkungen aufweisen.^[17,23,80–87] Ein detaillierter Vergleich dieser verschiedener Ansätze wurde erst kürzlich von Kroke,^[29] Antonietti,^[41] Blinov^[60] und Matsumoto et al.^[88] veröffentlicht.

Aufgrund des Fehlens von experimenteller Evidenz sind die Existenz eines graphitischen Materials mit der idealen Zusammensetzung C₃N₄ sowie mögliche Strukturmodelle immer noch Gegenstand der Diskussion. Von der Struktur des Graphits inspiriert wurde Triazin (C₃N₃) als der elementare Strukturbaustein von g-C₃N₄ diskutiert (Schema 2).^[29,44,67,77–79,89–104] Ein anderer Baustein, Tri-s-triazin (Heptazin), der strukturell aus dem Polymer Melon bekannt ist,^[14,61,105–108] wurde jedoch vor kurzem als energetisch stabiler (im Vergleich zu den Triazin-basierten Systemen) berechnet.^[102,109] Die Tri-s-triazin-Ringe sind dabei über trigonale Stickstoffatome miteinander verbunden (Schema 2). Die meisten der neueren Arbeiten zeigen, dass die thermische Kondensation von Cyanamid, Dicyandiamid oder Melamin ein polymeres Melon ergibt, das aus Tri-s-triazin-Einheiten zusammengesetzt ist.^[45,49,80,81,83,91,102,109–112] Dies bestätigt, dass dieser Baustein wohl das stabilste Verknüpfungsmotiv ist.



Schema 2. s-Triazin (oben) und tri-s-Triazin (unten) als Baustein von $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Die Additions/Kondensations-Kette von Cyanamid zu Dicyandiamid, weiter zu Melamin und all den anderen C/N-Stoffen, die von Liebig beschrieben wurden, wird bisher als gute Synthesestrategie zu Herstellung leicht defekthaltiger, polymerer Spezies angesehen (Schema 3), und die meisten der später beschriebenen Eigenschaften wohnen schon diesen



Schema 3. Kondensationsreaktionen des Cyanamids zu kleineren Cyclen, Polymeren und ausgedehnten Netzwerken. Copyright 2008 Wiley-VCH.

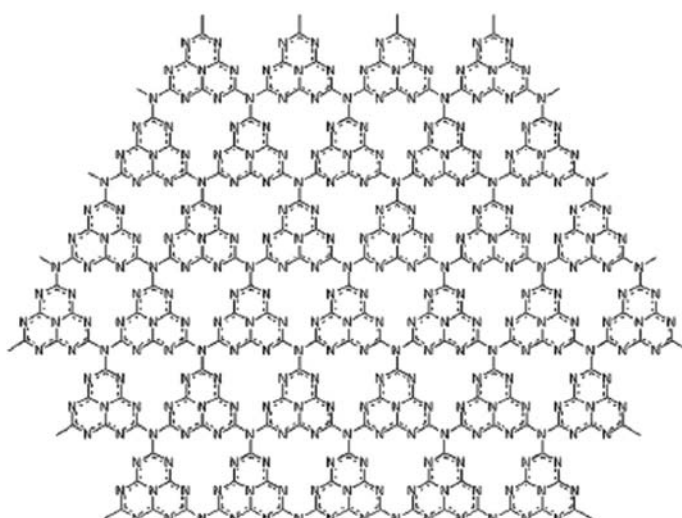
Spezies inne. Aus einer mehr grundsätzlichen Sicht des Verständnisses von Materialstrukturen ist jedoch die Herstellung eines perfekteren, kristallinen Kohlenstoffnitrids immer noch eine Herausforderung. Die Synthese in Substanz aus den beschriebenen Ausgangsverbindungen hat bisher – trotz unzähliger Versuche – noch nicht das erwünschte, ideal kondensierte, kristalline $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ergeben, was als ein vornehmlich kinetisches Problem verstanden wird.^[41]

Man findet nur wenige Arbeiten, die ein gut texturiertes Kohlenstoffnitrid beschreiben, und diese Arbeiten sind noch in der Diskussion. 2001 berichtete Komatsu über eine hochkristalline Spezies, die er als „hochmolekulares Melon“ bezeichnete.^[111,112] Schnick und Mitarbeiter konnten die Derivate Melem $\text{C}_6\text{N}_7(\text{NH}_2)_3$ ^[81,113] und Melam $[(\text{H}_2\text{N})_2(\text{C}_3\text{N}_3)]_2\text{NH}$ isolieren und strukturell charakterisieren.^[110] Diese Arbeiten brachten Informationen über mögliche Struktureinheiten und deren Packungsmotive von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ und schürten die Hoffnung, dass ein dichter gepacktes Kohlenstoffnitrid möglicherweise doch zugänglich ist. 2007 beschrieben McMillan und Mitarbeiter die Umsetzung von Dicyandiamid unter hohem Druck und hoher Temperatur und erhielten eine kristalline Kohlenstoffnitrid-Imid-Phase, $\text{C}_2\text{N}_2(\text{NH})$.^[114] Erst kürzlich wurde die Bildung eines hoch kristallinen Kohlenstoffnitrids durch die Kondensation von Cyanamid in einer Salzsäuremelze aus Lithiumchlorid und Kaliumchlorid vorgestellt.^[80]

Für unsere Diskussion hier brauchen wir nicht den Fokus auf perfekt kristalline Partikel zu legen, da sich herausgestellt hat, dass in den meisten katalytischen Experimenten das defektreiche, polymere $g\text{-C}_3\text{N}_4$ deutlich aktiver ist. Wie so oft in der heterogenen Katalyse scheinen Oberflächenterminierung und Defekte die wahren aktiven Positionen zu sein, während kristalline Perfektion nur zu den Volumeneigenschaften beiträgt, wie graphitische Packung, eine höhere thermische und chemische Stabilität, der elektronischen Halbleiterstruktur usw.^[41,60] Zusätzlich erlaubt das Verständnis von Kohlen-

stoffnitrid als Polymer die Anwendung von Synthesemethoden, wie der Copolymerisation mit ähnlichen Bausteinen und der Gestaltung von Nanostrukturen und Krümmungen, oder auch das Templatieren, um zu Architekturen mit hoher spezifischer Oberfläche zu gelangen. Die Anwendbarkeit dieser Methoden ist unserer Meinung nach weit wichtiger als die Herstellbarkeit von Einkristallen.

Die potentiellen Anwendungen des $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als ein organischer Halbleiter in den Materialwissenschaften und



in der Katalyse wurden bis zum ersten Einsatz als metallfreier Katalysator im Jahre 2006 vernachlässigt.^[115,116] Diese Arbeiten inspirierten zahlreiche andere Untersuchungen und die Entwicklung weiterer Anwendungen im Bereich der Katalyse und nachhaltigen Chemie.

3. Eigenschaften des (polymeren) Kohlenstoffnitrids

3.1. Thermische Stabilität

Thermogravimetrische Analysen (TGA) an verschiedenen Kohlenstoffnitriden zeigen, dass diese Materialgruppe im wesentlichen stabil und nicht-flüchtig bis hoch zu 600 °C selbst unter Luft ist. Ein starker endothermer Peak erscheint in der Kalorimetrie erst bei ca. 630 °C, begleitet von einem vollständigen Masseverlust. Dies unterstreicht, dass bei dieser Temperatur die thermische Fragmentierung und Verdampfung der Fragmente einsetzt. Gillan verschloss Kohlenstoffnitride in evakuierte Quarzampullen und platzierte diese in einen Temperaturgradienten. In dieser Studie wurde sehr langsame Sublimation von Kohlenstoffnitrid ab 450 °C beobachtet, die dann bei 650 °C schnell und massiv wurde.^[117] Die vollständige Zersetzung erfolgte in diesen Experimenten bei 750 °C rückstandsfrei. Diese thermische Stabilität ist dennoch eine der allerhöchsten, die überhaupt in organischen Materialien gefunden werden, und übersteigt z. B. selbst die sogenannter Hochtemperaturpolymere, von aromatischen Polyamiden und Polyimiden. Man beachte, dass die thermische Stabilität von Kohlenstoffnitrid der Literatur folgend von der Präparationsmethode abhängt,^[49,55,86,117,118] was mit dem unterschiedlichen Kondensationsgrad und verschiedenen perfekter intermolekularer Packung zusammenhängen kann.

3.2. Chemische Stabilität

Ähnlich dem Graphit macht die Stapelung der Schichten mit ihren Van-der-Waals-Wechselwirkungen das System unlöslich in den allermeisten Lösungsmitteln. Weder Lösung

noch Quellung oder Instabilität wurde in konventionellen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkoholen, DMF, THF, Diethylether, Toluol u. ä. gefunden.^[117] Um die Stabilität und Haltbarkeit von g-C₃N₄ in organischen Lösungsmitteln zu testen, wurde Kohlenstoffnitrid-Pulver in Wasser, Aceton, Ethanol, Pyridin, Acetonitril, CH₂Cl₂, DMF, Eisessig und 0.1 M wässrige NaOH-Lösung für 30 Tage eingelegt. Diese „marinierten“ Proben wurden dann bei 80 °C für 10 h getrocknet und deren IR-Spektren gemessen, um Abbau oder Modifikationen zu quantifizieren. Alle derartigen Spektren zeigen jedoch keine Veränderung. Hierzu gibt es zwei Ausnahmen: die Behandlung von g-C₃N₄ in geschmolzenem Alkalihydroxid führt zu einer Hydrolyse der Struktur. Anwendung von starken konzentrierten Säuren auf der anderen Seite führt zu Protonierung der Schichten und deren kolloidalen Lösungen,^[57] die aber wiederum vollständig reversibel zu einem Pulver ausgefällt werden können.

3.3. Optische und photoelektrochemische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften des Kohlenstoffnitrids wurden durch UV/Vis-Spektren und Photolumineszenz-Experimente charakterisiert. Wie auch durch Berechnungen der Orbitalstruktur bestätigt, ist polymeres Kohlenstoffnitrid ein typischer Halbleiter mit einer Bandlücke von bis zu 5 eV, abhängig von der lokalen Packungsstruktur, Krümmung und der Zugabe von Adatomen.^[119] Tatsächlich zeigt schon das „konventionelle“ Kohlenstoffnitrid die typische Lichtabsorption eines Halbleiters mit einer stark ausgeprägten Bandadsorptionskante bei ungefähr 420 nm (Abbildung 1 a). Dies erklärt auch die hellgelbe Farbe, die von einer großen Zahl von Autoren so berichtet wurde.^[41,53,120]

Es ist erwähnenswert, dass die Präparationsmethode, z. B. über die verwendete Vorstufe oder die Kondensationstemperatur und vieles mehr, die Absorptionskante des Halbleiters leicht verändert, was sich wiederum auf eine unterschiedliche lokale Struktur, Packungsdichten und Defekte zurückführen lässt.^[53,55] So führen beispielhaft verschiedene Modifikationen wie Protonierung^[57] oder Dotierung mit

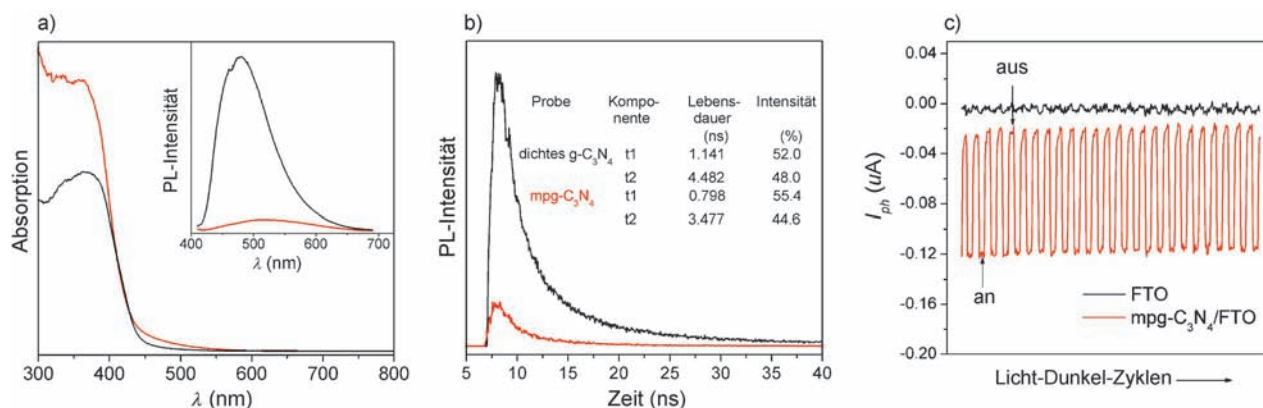


Abbildung 1. a) Absorptionsspektrum in diffuser Rückstreuung und Photolumineszenzspektrum (PL) (Einschub) bei einer Anregungswellenlänge von 420 nm. b) Zeitaufgelöstes PL-Spektrum, aufgenommen bei 525 nm bei einer Anregungswellenlänge von 420 nm bei 298 K für dichtes g-C₃N₄ (schwarz) und mesoporöses mpg-C₃N₄ (rot). c) Periodischer An/Aus-Photostrom I_{ph} einer mpg-C₃N₄-Elektrode in 0.5 M Na₂SO₄ ohne Spannung in einer photochemischen Standard-Zweielektrodenanordnung. Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society. Copyright 2009.^[123]

Schwefel^[58] zu einer Blauverschiebung der Kante, während Bor- und Fluor-Dotierung^[51] oder die Copolymerisation mit Barbitursäure^[121] zu einer Rotverschiebung führen, wie auch noch in Abschnitt 4 diskutiert werden wird.

Mehrere photolumineszente Spezies sind beschrieben worden, und einige von ihnen emittieren im blauen Bereich des Spektrums. Es wird beobachtet, dass die Photolumineszenz sehr deutlich vom Kondensationsgrad und der Festkörperpackung abhängt.^[41, 81, 86, 120, 122] Das gewöhnliche polymere Kohlenstoffnitrid zeigt eine sehr starke blaue Luminizenz bei Raumtemperatur, die einen recht weiten Spektralbereich umfasst (430–550 nm) und ihr Maximum bei 470 nm aufweist.

Die günstige elektronische Bandstruktur macht Kohlenstoffnitrid auch zu einem vielversprechenden Kandidaten für chemische Systeme zur Umsetzung von Sonnenenergie, wie z. B. photoelektrochemische Zellen (Abbildung 2).^[37] Tatsächlich findet man schon für den g-C₃N₄-Festkörper einen

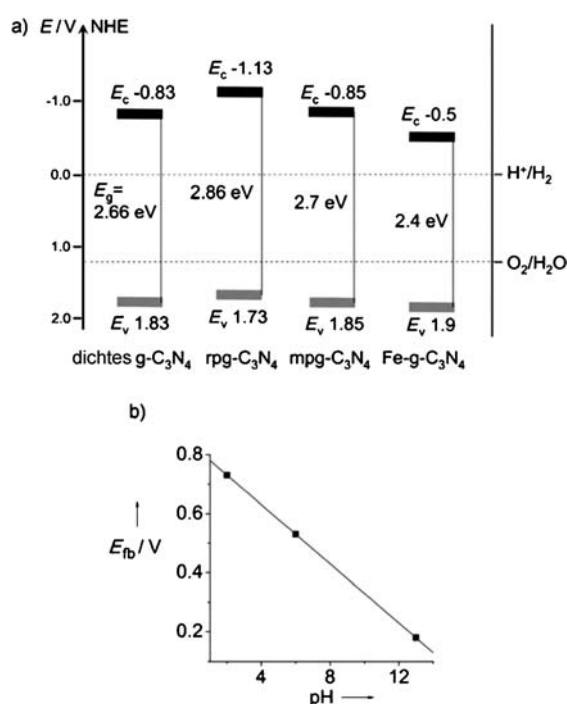


Abbildung 2. Elektronische Bandlagen von verschiedenen g-C₃N₄-Festkörpern. a) Schematische Darstellung von HUMO und LUMO. b) Die Abhängigkeit des Flachbandpotentials (gegen NHE) von mpg-C₃N₄ vom pH-Wert in 0.1 M KCl-Lösung.

Photostrom beim Belichten mit sichtbarem Licht ($\lambda > 420$).^[37, 42, 121] Dank der sehr hohen chemischen und thermischen Stabilität des Kohlenstoffnitrids kann so eine photoelektrochemische Zelle sogar unter Luftsauerstoff und Wasser betrieben werden. Zusätzlich kann ja die elektronische Bandstruktur des g-C₃N₄ recht einfach durch die Nanotextur oder Dotierung modifiziert werden (Abbildung 2), was eine Erhöhung des Photostroms ermöglicht. So kann man beim mesoporöses Kohlenstoffnitrid (mpg-C₃N₄) prinzipiell die Fähigkeit zur Umsetzung von Licht in Ladungen erhöhen, indem die Oberfläche zur Ladungstrennung benutzt wird, und tatsächlich entsteht ein deutlich verbesserter Photostrom.^[123]

Auch Protonierung oder Dotierung führt zu einer Verbesserung der Photoaktivität.^[37, 42, 121]

Auch wenn der Photostrom durch Modifikation stark erhöht werden kann, so ist festzustellen, dass das allgemeine Leitungsniveau noch sehr niedrig liegt. Es wird angenommen, dass dies an Defekten und den zahlreichen Korngrenzen liegt, da bestehende Syntheseverfahren noch nicht in der Lage sind, größere Domänen herzustellen. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Modifikationen hin zu aufgabenspezifischen Kohlenstoffnitriden, welche die reiche Chemie des Kohlenstoffs und Stickstoffs nutzen, glauben wir jedoch, dass dieses Problem in der näheren Zukunft gelöst werden kann.

4. Chemische Modifikation von Kohlenstoffnitrid

4.1. Modifikation der Textur von Kohlenstoffnitrid

4.1.1. Synthese von mesoporösem Kohlenstoffnitrid mittels Nanocasting

Kohlenstoffnitrid-Proben, die direkt nach der Selbstkondensation organischer Ausgangsverbindungen gewonnen werden, sind pulverartige Festkörper mit einer nur geringen spezifischen Oberfläche kleiner als 10 m² g⁻¹. Für praktische Anwendungen, etwa in der Katalyse oder als Katalysatorträger, ist die Einführung einer kontrollierten Porosität auf der Nanoskala in solche dichten Körper dringend erforderlich, um ihre Funktionalität zu erhöhen. Die Wahl einer flüssigen Vorstufe erlaubt jedoch Verfahrensschritte, die in der Festkörperchemie unmöglich sind, z. B. Drucken, Stempeln, Verspinnen, das Gießen von Filmen, Formen, Templatieren oder die Extrusion. Für die Erzeugung großer Oberflächen ist das „Nanocasting“ zu empfehlen.^[124]

Ein erstes mesoporöses g-C₃N₄ (mpg-C₃N₄) wurde durch Nanocasting/Replikation mesoporöser Silica-Matrizen hergestellt, ein Verfahren, das von der Erzeugung von Kohlenstoff-Nanostrukturen wohlbekannt ist.^[48, 125, 126] In einem solchen exemplarischen Rezept werden das Silica-Templat und die flüssige organische Vorstufe (z. B. Cyanamid) in Lösung gemischt und nach der Entfernung des Lösungsmittels (z. B. Wasser) 4 h bei 550 °C erhitzt, was die Kondensation des Monomers zum polymeren C₃N₄ sicherstellt. Entfernen des Silica-Templats mit wässriger NH₄HF₂-Lösung ergibt das Kohlenstoffnitrid-Replika als ein gelbes Pulver. Röntgendiffraktometrie (XRD) und IR-Messungen zeigen die Bildung eines ausgedehnten graphitischen Kohlenstoffnitrids in der Gerüststruktur zwischen den Poren. Die Nutzung dieser „Methode der harten Template“ erlaubt die Einstellung morphologischer Eigenschaften in gewissen Grenzen und ermöglicht die Herstellung von Materialien mit spezifischen Oberflächen zwischen 86 m² g⁻¹ und 439 m² g⁻¹, in Abhängigkeit der Menge an Silica-Templat.^[41, 115] In späteren Arbeiten wurden auch geordnet mesoporöse Kohlenstoffnitride durch die Verwendung von SBA-15 als hartes Templat hergestellt.^[127, 128]

Andere Synthesestrategien basieren auf der Nutzung von Ethylendiamin (EDA) und Tetrachlorkohlenstoff (TCK) als Vorstufen.^[30, 34, 129–131] Vinu et al. z. B. berichteten über die Synthese von mesoporösem Kohlenstoffnitrid mittels Nano-

casting durch eine einfache Polykondensationsreaktion zwischen TCK und EDA.^[129,130] Diese Materialien zeigten sehr schöne geordnete Poren und eine gute Kontrolle der Pulvertextur, während XRD-Messungen auf eine nur geringe Ordnung in den Porenwänden hinwiesen. Zudem zeigte das molare C/N-Verhältnis (ca. 5), dass in dieser Synthese ein Großteil des eingesetzten Stickstoffs verloren ging. Das entstehende Material ist jedoch auch bei einem Stickstoffgehalt von „nur“ 20% hochrelevant für die Katalyse, wie weiter unten diskutiert wird.

4.1.2. Synthese von mesoporösem Kohlenstoffnitrid unter Verwendung weicher Template

Das Nanocasting von Silicas ist gut für grundsätzliche Aussagen, aber die notwendigen Ätzschritte mit wässrigem Ammoniumbifluorid (NH_4HF_2) oder Fluorwasserstoff (HF) sind nicht nur umweltbelastend und gefährlich, sondern verhindern auch eine weitergehende Funktionalisierung des Materials. Deswegen ist die Entwicklung zuverlässiger und einfacher Strategien für die Herstellung von mesoporösen Kohlenstoffnitriden unter Nutzung „weicher Template“ von wachsendem Interesse.^[132–134] Aufgrund thermodynamischen und anderer physikochemischer Gründe ist jedoch die generelle Herstellbarkeit poröser Materialien mit weichen Templaten oft noch eine Herausforderung.^[125,135,136]

Durch die Einführung durch Temperaturstufen im Heizprogramm, welche die Stabilität der verwendeten Tenside berücksichtigen, konnte nanopartikuläres, mesoporöses C_xN_y hergestellt werden, und zwar sowohl mit Tensiden als auch mit amphiphilen Blockcopolymeren. Viele Ansätze ergaben jedoch geschlossene Poren, weil die zu frühe Zersetzung des Templates ein Wiederverschließen der Poren verursachte.^[137] Triton X-100 war in diesen Experimenten eine vorteilhafte Ausnahme. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) konnte eine schön entwickelte Porentextur bestätigt werden, die den geometrischen Eigenschaften der Original-Micellen entsprach. N_2 -Sorptionsmessungen ergaben eine Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Oberfläche von $76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, und Mikroporen wurden im Wesentlichen nicht beobachtet.

Neben Triton X-100 sind auch ionische Flüssigkeiten (ILs) vorteilhaft als weiche Template für die Herstellung nanostrukturierter Kohlenstoffnitrid-Festkörper.^[42,137] Als ein neuartiges ionisches Lösungsmittel offerieren ILs spezielle physikalische und chemische Vorteile für die Hochtemperatur-Templatierung, z.B. die hohe thermische Stabilität (in einigen Fällen bis über 400°C) und einen vernachlässigbaren Dampfdruck. Tatsächlich ergab die Zugabe von ILs eine gute Porenstruktur mit akzeptabler Porosität. So ergab die Nutzung der ionischen Flüssigkeit Butylmethylimidazoliumdicyanamid ein poröses Material mit einem Porendurchmesser von 5.6 nm und einer BET-Oberfläche von $81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[137] Dabei kondensieren allerdings Teile dieser C,N-basierten ionischen Flüssigkeit in das Material mit ein, was im Wesentlichen zu Kohlenstoffnitriden führt, die mit verschiedenen Fremdatomen dotiert sind. Das kann sowohl von Nachteilen als auch von Vorteilen begleitet sein, je nach der konkreten Chemie und angestrebten Anwendung.

Es ist erwähnenswert, dass auf diese Weise eine neue Art Bor- und Fluor-dotiertes Kohlenstoffnitrid hergestellt werden konnte, hier unter Nutzung des Butylmethylimidazolium- BF_4 als weiches Templat.^[42] Die vorgestellten Materialien wiesen eine beeindruckende mesoporöse Textur auf, mit Porenvolumina und spezifischen Oberflächen, die den mit harten Templaten hergestellten Materialien nicht nachstehen. Eine Probe CNBF-0.5 zeigte z.B. die größte BET-Oberfläche von $444 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ein Gesamtporenvolumen von $0.32 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$, während auch hier Mikroporen im Wesentlichen nicht vorhanden waren. (Abbildung 3).

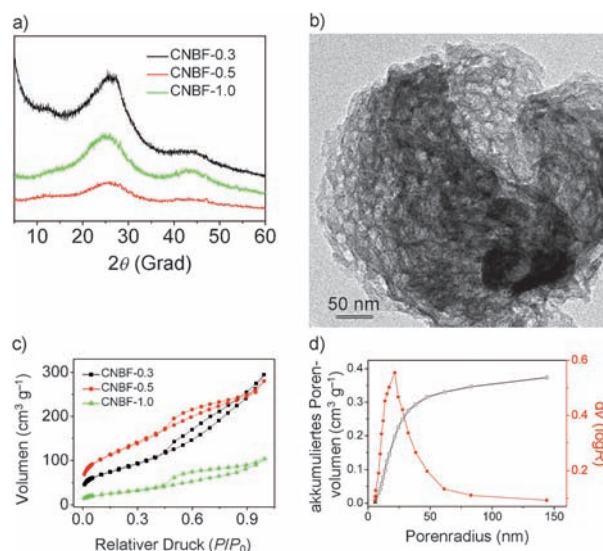


Abbildung 3. a) XRD-Kurven verschiedener CNBF- r (r ist das Masseverhältnis $\text{BmimBF}_4/\text{DCDA}$) für $r=0.3$ (schwarz), 0.5 (rot) und 1.0 (grün). b) Typisches TEM-Bild von CNBF-0.5. c) N_2 -Isothermen der CNBF-Materialien. Farbschema siehe (a). d) Porengrößenverteilungen von CNBF-0.3 (schwarz) und CNBF-0.5 (rot).

Die Textur oder lokale Architektur konnte mittels TEM analysiert werden (Abbildung 3). Es wurde ein mesoskaliger „Morchel-artiger“ Aufbau gefunden, und N_2 -Sorptionsmessungen bestätigten die Zugänglichkeit des Porensystems mit enger Porengrößenverteilung. Diese Bor- und Fluor-dotierten mesoporösen Materialien zeigten eine sehr gute katalytische Leistung in der selektiven Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon, die in Abschnitt 5 diskutiert wird.

4.2. Chemische Funktionalisierung von Kohlenstoffnitrid

Die chemische Modifizierung ist eine effektive Strategie zur Einstellung physikalisch-chemischer Eigenschaften des zugrundeliegenden Materials und dehnt dessen Anwendungsbereich aus.^[138] Eine Art dieser Modifizierung in Festkörpern ist die Dotierung mit Fremdelementen, was üblicherweise die Textur und die Oberflächenchemie verändert, aber auch die elektronischen Eigenschaften z.B. bei Kohlenstoff,^[139–140] TiO_2 ,^[141,142] Silicium^[143] und vielen mehr. Diese Heteroatom-Dotierungsstrategie wurde auch auf Kohlenstoffnitrid angewendet, und zwar mit Bor,^[54] Fluor,^[51]

Schwefel^[58] und anderen Elementen, und die Effekte sind ausführlich beschrieben.

4.2.1. Post-Funktionalisierung

Eine andere Möglichkeit der chemischen Modifizierung von Kohlenstoffnitrid ist die nachträgliche Behandlung oder die „Post-Funktionalisierung“, bei der funktionelle Gruppen auf der Oberfläche des Kohlenstoffnitrids angebracht werden. Post-Funktionalisierung ist z. B. von der Modifizierung von Kohlenstoffnanoröhren^[144,145] und Fullerenen^[146] bekannt und machte diese überhaupt erst anwendbar. Da Kohlenstoffnitrid reich an Stickstoff ist, ist die direkte Protonierung unter Zufügen des Gegenions eine sehr einfache Synthesestrategie. So konnte Kohlenstoffnitrid durch 3 h Rühren in 37-proz. HCl bei Raumtemperatur reversibel protoniert werden.^[57] Nach Rückneutralisation deutete das nahezu unveränderte Röntgendiffraktogramm (zwei typische Streupeaks bei 27° und 13°) die Erhaltung der ursprünglichen C/N-Matrix an (Abbildung 4).

Die Protonierung verändert natürlich die elektronischen Bandpositionen und führt weiterhin zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit des Kohlenstoffnitrids. Die Zufügung von Ladungen verbessert auch das Dispersionsvermögen in Wasser, was Charakterisierung und Verarbeitung deutlich vereinfacht. Weiterhin kann das Verfahren durch Gegenionenaustausch deutlich erweitert werden.

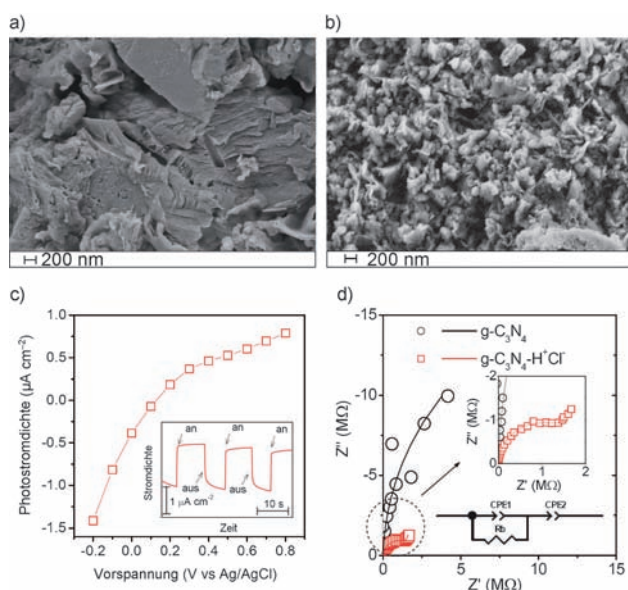


Abbildung 4. SEM-Bilder von a) frisch hergestelltem und b) regeneriertem g-C₃N₄. Die Messbalken entsprechen 200 nm. c) Photostrom in Abhängigkeit der Vorspannung von regeneriertem C₃N₄ auf einer ITO-Elektrode (ITO = Indiumzinnoxid) in 0.1 M KCl unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Einschub: Photostrom bei einer Vorspannung von -0.2 V. d) Nyquist-Darstellung der Impedanz für g-C₃N₄ und g-C₃N₄-H⁺Cl⁻ und Simulation (Kurven). Die Frequenz ist 103–106 Hz und das Störungssignal 100 mV. Einschub: Vergrößerung des punktierten Bereichs und Äquivalenzschaltkreis. Die berechneten Innenwiderstände (R_b) vor und nach der Protonierung waren ca. 28 bzw. 1.5 MΩ. Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society. Copyright 2009.^[57]

Ein anderes Beispiel für Post-Funktionalisierung ist die Dotierung mit Schwefel.^[58] Cheng und Mitarbeiter beschrieben ein Schwefel-dotiertes Kohlenstoffnitrid (g-C₃N_{4-x}S_x), welches durch die Behandlung von frischem polymerem g-C₃N₄ bei 450 °C mit gasförmigem H₂S erhalten wurde. Die Homogenität der Schwefel-Dotierung wurde durch energiegefilterte TEM-Abbildung bestätigt, welche auch einen starken Schwefel-Kontrast zeigte. (Abbildung 5b). Die lokalstrukturellen Details des Schwefeleinbaus in das C/N-Netzwerk wurden mit XPS- und XANES-Spektroskopie erhalten,

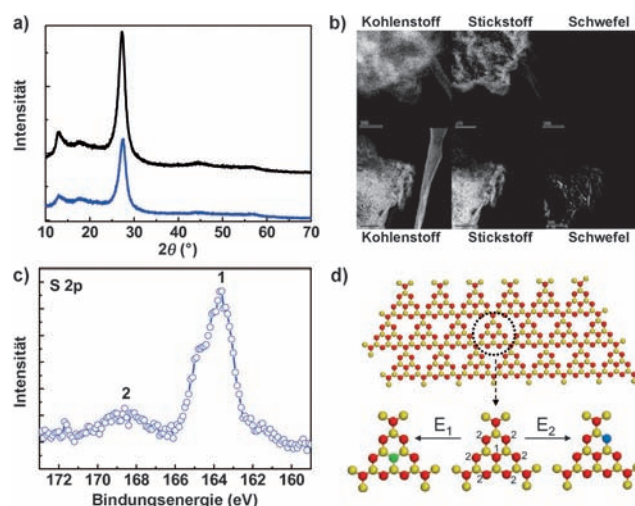


Abbildung 5. a) XRD-Kurven von C₃N₄ (schwarz) und C₃N_{4-x}S_x (blau). b) Energiegefilterte TEM-Bilder von Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel in C₃N₄ (obere Reihe) und C₃N_{4-x}S_x (untere Reihe). c) Hochaufgelöstes XPS-Schwefel-Spektrum einer frischen C₃N_{4-x}S_x-Oberfläche. d) Strukturmodell einer perfekten g-C₃N₄-Schicht sowie zwei Melem-Einheiten, bei denen Schwefel verschieden einsubstituiert wurde. Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel in Position 1 und 2 sind als gelbe, rote, grüne und blaue Kugeln dargestellt. Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society. Copyright 2010.^[58]

die C-S-Bindungsbildung in g-C₃N_{4-x}S_x durch Schwefelsubstitution von Stickstoff-Gitterplätzen nahelegen (Abbildung 5d). Ähnlich der Protonierung verbessert der Einbau von Schwefel die spezifische Oberfläche und die Morphologie des Kohlenstoffnitrids, was für katalytische Anwendungen von genereller Relevanz ist.

4.2.2. In-situ-Synthese modifizierter Kohlenstoffnitride

Die zweite große Klasse von Synthesestrategien beinhaltet die In-situ-Synthese modifizierter Kohlenstoffnitride. In dieser Strategie wird das Modifizierungsreagens während der Netzwerkbildung hinzugefügt, und Heteroatome oder Fremdstrukturen werden in die Matrix durch Copolymerisation in situ eingefügt. Ein typisches Beispiel ist die schon oben diskutierte Synthese von Bor- und Fluor-dotiertem mesopörosem Kohlenstoffnitrid.^[42] Dieser Ansatz instrumentalisiert ionische Flüssigkeiten mit dem BF₄⁻-Ion. Interessanterweise wird dieses BF₄⁻-Ion in das Hochtemperatur-C-N-Kondensationsschema involviert.

In einer analogen Studie wurde die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat (BmimPF₆) als milde Phosphorquelle zur Dotierung von Kohlenstoffnitrid verwendet. Diese Phosphor-Dotierung brachte nicht nur eine um bis zu vier Größenordnungen verbesserte elektrische Leitfähigkeit, sondern verbesserte auch die Photostrom-Erzeugung um bis zu einem Faktor 5 (Abbildung 6).

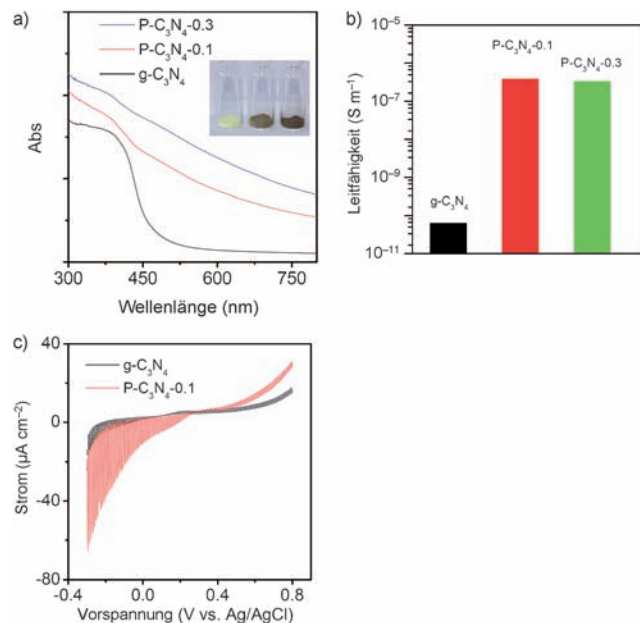


Abbildung 6. a) UV/Vis-Spektren und b) elektrische Leitfähigkeit von P-dotiertem und ursprünglichem g-C₃N₄. Einschub: Photographien von g-C₃N₄ (links), P-C₃N₄-0.1 (Mitte) und P-C₃N₄-0.3 (rechts). c) Strom-Spannungs-Kurve der P-dotierten und ursprünglichen g-C₃N₄-Photoelektroden in 0.1 M wässriger KCl unter gepulstem sichtbarem Licht ($\lambda > 420\text{ nm}$, 150 W Xe-Lampe), Pulsfrequenz 5 Hz, Vorsub 10 mVs⁻¹. Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society. Copyright 2010.^[57]

Diese IL-basierte Methode kann auf andere Fremdatome ausgedehnt werden, indem andere Anionen oder Kationen von ionischen Flüssigkeiten in C₃N-basierte Materialien eingebaut werden. Dies eröffnet einen flexiblen Weg zur Synthese von Designer-Materialien für spezifische Anwendungen.

In einem weiteren Satz von Experimenten wurden in unserer Arbeitsgruppe Bor und Fluor separat voneinander in das Wirtgitter integriert, in diesem Fall mithilfe von einfachem Aminoboran bzw. Ammoniumfluorid als Comonomere.^[51] Sowohl XPS- als auch Festkörper-MAS-NMR-Daten deuten an, dass die Fluor-Atome C-F-gebunden in der CN-Matrix vorliegen (Abbildung 7), was partiell die sp²-Hybridisierung aufhebt und damit wohl auch die Ordnung der Schichten erniedrigt. Verglichen mit dem Referenzmaterial ist die graphitische Ordnung tatsächlich deutlich geringer ausgeprägt, wie aus dem schwächeren und breiteren Peak im Röntgendiffraktogramm (Abbildung 7) zu ersehen ist.

Die Zugabe von Aminoboran modifizierte g-C₃N₄ derart, dass Kohlenstoffatome des Netzwerks durch Bor ersetzt sind, hier unter Erhaltung der Hybridisierung und damit der Pla-

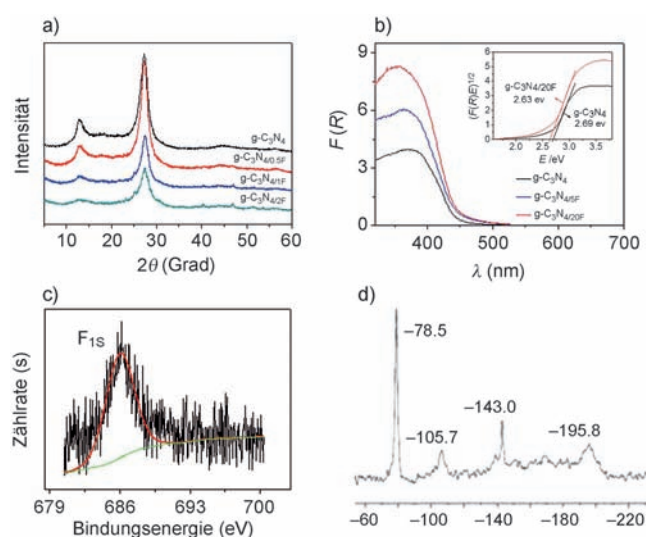


Abbildung 7. a) XRD-Kurven und b) UV/Vis-Spektren von g-C₃N₄ und CNF-x sowie die optische Bandlücke (E_g) von g-C₃N₄ und CNF-2.0 (b, Einschub). c) XPS-Spektren von CNF-2.0. d) ¹⁹F-Festkörper-MAS-NMR-Spektrum von CNF-2.0. Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society. Copyright 2010.^[51]

narität der Schichten. Die Bor-Regionen an der Oberfläche können als starke Lewis-Säuren wirken, was die basischen Stickstoffe in Richtung einer difunktionellen Katalyse ergänzt.^[54] Weitere strukturelle Details des Einbaus von Bor in den C/N-Körper wurden mittels ¹¹B-Festkörper-MAS-NMR- und XPS-Experimenten bestimmt. Das ¹¹B-NMR-Spektrum ergibt zwei Peaks, entsprechend den zwei möglichen Positionen in der Gerüststruktur, der Ecken- und der Kantenlage (Abbildung 8).

Eine weitere Modifizierungsmethode ist durch die Copolymerisation des CN-Monomers (z.B. Cyanamid) mit an-

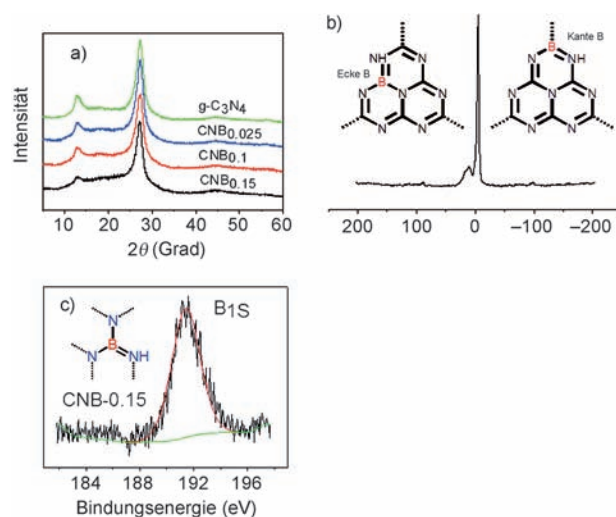


Abbildung 8. a) XRD-Kurven von B-dotiertem und unmodifiziertem g-C₃N₄. b) ¹¹B-Festkörper-MAS-NMR-Spektren von CNB_{0.15}. Einschub: Die Baueinheit des C₃N₄ mit der Bor/Kohlenstoff-Substitution an der Kante (rechts) und der Ecke (links). c) XPS-Spektrum von CNB_{0.15}. Wiedergabe mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Copyright 2011.^[54]

deren organischen, kondensationsfähigen Verbindungen zu sehen (z.B. Barbitursäure).^[121] Im Unterschied zu den anorganischen Modifizierungen erlaubt die organische Modifikation eine Erhöhung des Kohlenstoffgehalts und damit eine erstaunliche Rotverschiebung der optischen Absorption hin zu 470 bis 750 nm mit zunehmendem Gehalt an Barbitursäure. So eine Verschiebung erlaubt im Prinzip photochemische Anwendungen in einem Wellenlängenbereich, in dem der solare Photonenstrom maximal ist (Abbildung 9).

Neben der „kovalenten Dotierung“ kann man auch einfach Salze in den Stickstoff-umrandeten Poren des $g\text{-C}_3\text{N}_4$ lösen. Kawaguchi und Mitarbeiter berichteten zuerst 1995 über die Synthese Metallionen-modifizierter Kohlenstoffnitride.^[118] Sie schlugen eine Struktur für diese Systeme vor, in der das Metallion in der Pore von drei Aminoradikalen in einer Elementarzelle umgeben ist, welche dann verschiedene Spezies aufnehmen können. In diesen Experimenten wurde polymeres Kohlenstoffnitrid mit dem Metallchlorid (z.B. AlCl_3 oder ZnCl_2) bei 500°C 1 h erhitzt und ein gelbes Material erhalten. Das IR-Spektrum des metallhaltigen Materials ist sehr ähnlich dem der Ausgangsverbindung, was die Erhaltung der Wirtstruktur bei der Metalleinlagerung bestä-

tigt. Der (002)-Beugungsspeak der graphitischen Packung wurde durch die Metalleinlagerung zwar breiter und schwächer, aber seine Position änderte sich nicht. Auch das spricht für Einlagerung anstelle von Interkalation. Innerhalb dieser „Stickstoff-Töpfchen“ können außerordentlich große Mengen an Metallionen (in den Publikationen bis zu 59 Gew.-%), eingelagert werden. Es wurde keine geordnete Streuung durch das Metall (Al oder Zn) oder durch die Metallsalze (AlCl_3 oder ZnCl_2) in den XRD-Kurven beobachtet, was für die homogene Verteilung des Metalls im Festkörper spricht. Auf der anderen Seite fanden sich jedoch nur Spuren der Gegenionen in der Matrix, was bedeutet, dass die negative Gegenladung der Ionen vom CN-Gerüst aufgenommen werden muss.

In ganz ähnlicher Weise wurden auch Eisenionen in der Kohlenstoffnitrid-Matrix aufgenommen, ohne die graphitische Struktur des Gastes zu verändern.^[147] Die UV/Vis-Spektren deuteten an, dass die Einlagerung von Eisen die elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnitrid deutlich veränderten und dem Gesamtmaterial neue Funktionalität verliehen (Abbildung 10).

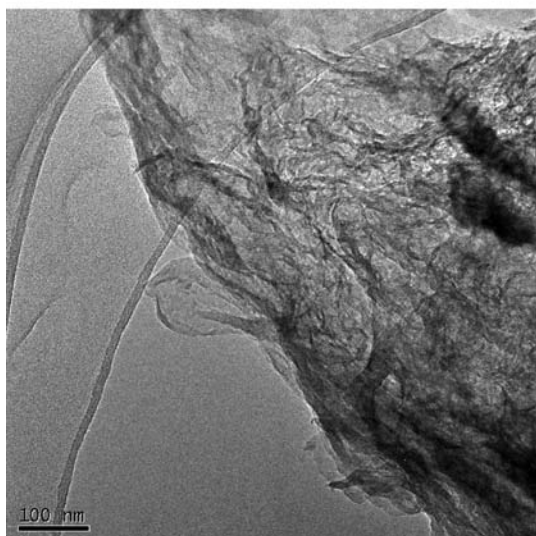
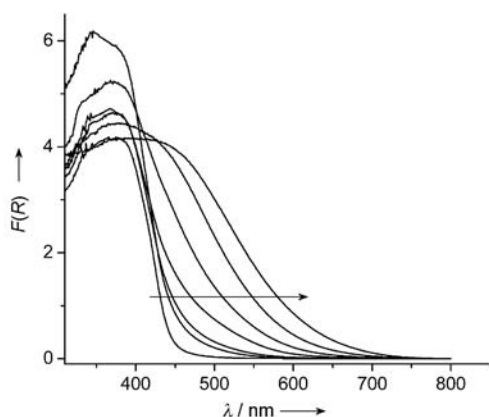


Abbildung 9. Oben: UV/Vis-Spektren von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ und verschiedenen Barbitursäure-Copolymeren in diffuser Reflexion. In Pfeilrichtung: $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\text{CNB}_{0.05}$, $\text{CNB}_{0.1}$, $\text{CNB}_{0.2}$, $\text{CNB}_{0.5}$, $\text{CNB}_{1.0}$ und $\text{CNB}_{2.0}$. Unten: ein typisches TEM-Bild der lamellaren Mesostruktur von $\text{CNB}_{0.05}$.^[121]

5. Anwendungen von Kohlenstoffnitrid

Kohlenstoffnitrid hat interessante Eigenschaften wie eine gute Verfügbarkeit zu einem sehr niedrigen Preis, hohe thermische und chemische Stabilität oder Zugänglichkeit zu chemischen Modifikationen und ist daher potentiell interessant für eine ganze Reihe von Anwendungen. Schon in diesem sehr frühen Stadium der Forschung haben Kohlenstoffnitrid und seine Modifikationen zahlreiche Einsatzmöglichkeiten in verschiedenen interessanten Feldern der Chemie gefunden.^[41,42,53,148] Im folgenden Abschnitt versuchen wir, einige der jüngsten und auch spektakulärsten Beispiele zusammenzufassen.

5.1. Kohlenstoffnitrid als Photokatalysator für die Wasserspaltung

Die direkte Wasserspaltung mithilfe eines Photokatalysators und sichtbarem Licht, um Wasserstoff zu erzeugen, ist eine der großen Ziele der Chemie, da so einfaches Sonnenlicht in speicher- und transportierbare chemische Energie verwandelt werden kann.^[149,150] Bisher hat sich die Forschung der heterogenen Photokatalyse vornehmlich auf die Herstellung von Halbleitermaterialien mit einer genügend kleinen Bandlücke und geeigneten Bandpositionen für die zwei Teilreaktionen der Wasserspaltung fokussiert, begleitet von einer guten Photostabilität auch für praktische Anwendungen.^[151] Die allermeisten dieser Halbleitermaterialien waren anorganisch oder Metall-basiert und umfassen Metalloxide, -nitride, -sulfide und -phosphide sowie deren gemischte Lösungen im Festkörper.^[152] Aufgrund seiner strukturellen und elektronischen Eigenschaften weist $g\text{-C}_3\text{N}_4$ alle Ausgangseigenschaften auf, die ein heterogener Photokatalysator so braucht. So hat es z. B. die korrekte elektronische Struktur mit einer genügend großen Bandlücke von 2.7 eV, was einer op-

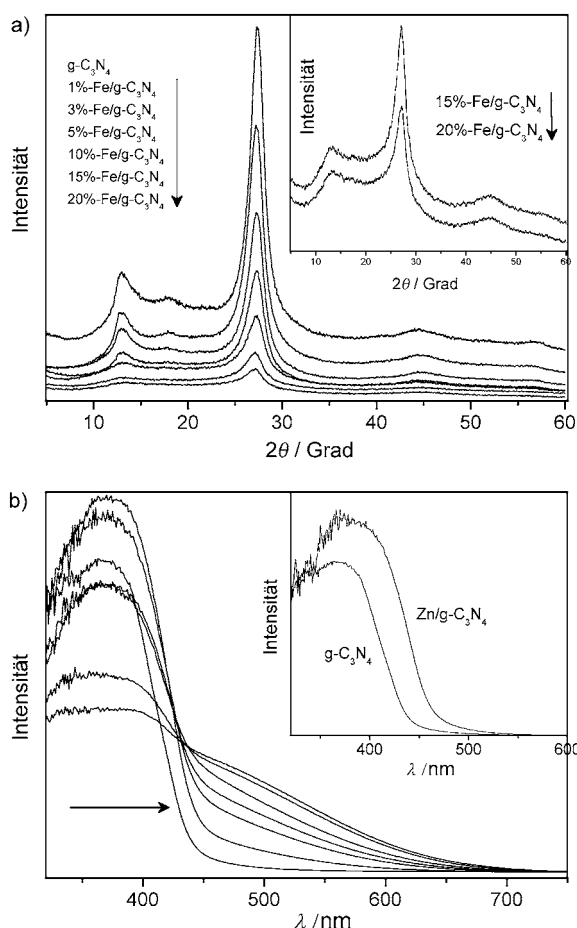
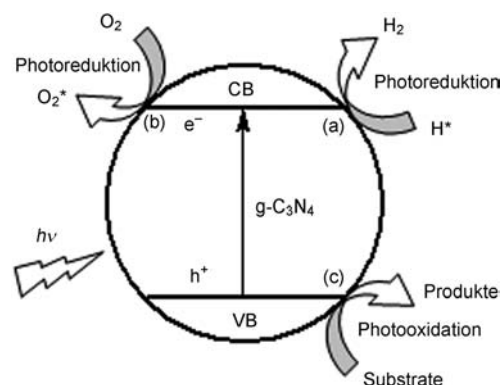


Abbildung 10. Vergleich der a) XRD-Kurven und b) UV/Vis-Spektren von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mit $\text{Fe/g-C}_3\text{N}_4$ -Hybriden mit verschiedenen Eisengehalten. Der Einschub links zeigt die vergrößerten Diffraktogramme des 15%- und 20%- $\text{Fe/g-C}_3\text{N}_4$. In Pfeilrichtung in (b): $g\text{-C}_3\text{N}_4$, 1%, 3%, 5%, 10%, 15%, 20%- $\text{Fe/g-C}_3\text{N}_4$. Die Bandlücke verschiebt sich in Richtung kleinerer Energien in den Hybridmaterialien. Der Einschub in (b) zeigt das entsprechende optische Spektrum von 10%- $\text{Zn/g-C}_3\text{N}_4$, welches ebenfalls eine Verkleinerung der Bandlücke mit zunehmender Metallbeladung zeigt.^[147]

tischen Wellenlänge von 460 nm entspricht. Diese Bandlücke ist groß genug, um den endothermen Charakter der Reaktion der Wasserspaltung zu überwinden, welche üblicherweise vier Photonen der mittleren Energie 1.23 eV benötigt. Darüber hinaus weist $g\text{-C}_3\text{N}_4$ eine passende Mikrostruktur auf, die über Oberflächenterminierungen, Defekte und Stickstoff-Atome die reaktiven Moleküle binden kann und auch zur Elektronen-Lokalisation befähigt ist. Am wichtigsten ist jedoch, dass das HOMO und das LUMO das Oxidations- und Reduktionspotential des Wassers „umfassen“ (Schema 4), d.h., die Elektronenfehlstelle (das „Loch“) ist reaktiv genug, um Wasser zu Sauerstoff zu oxidieren, während das Elektron im LUMO genug Reduktionspotential besitzt, um Wasser zu Wasserstoff zu reduzieren.^[37] Das ist ein seltener, wenn nicht gar glücklicher Fall für eine organische Halbleiterstruktur. Dies führte zu einem erst kurz zurückliegenden experimentellen Durchbruch, bei dem dieses Material als ein effizienter und preiswerter Photokatalysator für die Wasserspaltung mit



Schema 4. Strategien, um Photokatalyse mit sichtbarem Licht zu betreiben. a) Wasserstoffherzeugung aus Wasser; b) photochemische Aktivierung von O_2 ; c) photokatalytische Oxidation oder Abbau von organischen Substraten.

sichtbarem Licht in der Anwesenheit eines externen Reduktionsmittels eingesetzt wurde.^[53,153]

Ein $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Katalysator wies sowohl eine Aktivität für die Wasser-Reduktion zu H_2 oder die Wasser-Oxidation zu O_2 auf, je nachdem, ob man einen passenden komplementären Elektronen-Donor oder -Akzeptor zugefügt hatte, und dies auch in Abwesenheit von Edelmetall-Cokatalysatoren (Abbildung 11).^[53,153] Die Wasserstoffherzeugung konnte jedoch deutlich effektiver und auch stabiler gestaltet werden, wenn das $g\text{-C}_3\text{N}_4$ mit einer kleineren Menge Cokatalysator, z.B. Platin, aktiviert wurde. Das ist wahrscheinlich auf kinetische Effekte zurückzuführen, da die Spaltung einer Pt-H-Bindung weniger gehindert ist als die Spaltung einer entsprechenden N-H-Bindung.

Die abgeschätzte Quanteneffizienz in diesen ersten Experimenten war noch recht klein (ungefähr 0.1% für den Wellenlängenbereich 420–460 nm), selbst bei Aktivierung mit Pt. Dies wurde auf die Ladungsträgerrekombination durch innere Korngrenzen und eine für die Lebensdauer der photoerzeugten Ladungsträger nicht optimierte Nanostruktur

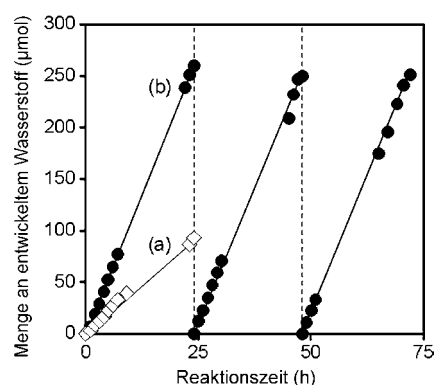


Abbildung 11. Stabile Wasserstoffherzeugung aus Wasser durch $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Gezeigt ist der typische Zeitverlauf der Wasserstoffproduktion aus Wasser, welches 10 Vol.-% Triethanolamin als Elektronendonator enthält, bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht (Wellenlänge > 420 nm). a) Nicht modifiziertes $g\text{-C}_3\text{N}_4$, b) mit 3.0 Gew.-% Pt aktiviertes $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Die Reaktion wurde 72 h laufen gelassen, mit einer Gasabtrennung durch Evakuierung alle 24 h (gestrichelte Linien).

zurückgeführt. Da aber Kohlenstoffnitrid einfach modifiziert und nanotexturiert werden kann, steht einer Verbesserung der optischen und elektronischen Eigenschaften nur wenig im Wege.

Eine gute Dispersion des Kokatalysators auf der $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Oberfläche ist vorteilhaft (Tabelle 1).^[153] Zum Beispiel wurde beobachtet, dass der Bis(1,5-cyclooctadien)platin-Komplex

Tabelle 1: Photokatalytische H_2 -Erzeugung für $g\text{-C}_3\text{N}_4$, aktiviert mit verschiedenen Edelmetall-Kokatalysatoren.^[a]

Nr.	Kokatalysator ^[b]	Statische Geschwindigkeit der H_2 -Entwicklung [$\mu\text{mol h}^{-1}$]
1	Ru	2.1
2	Rh	1.6
3	Pd	5.7
4	Ir	0.2
5	Pt	7.3
6	Au	3.7

[a] Reaktionsbedingungen: 0.1 g Katalysator, Reaktionslösung: wässrige Triethanolamin-Lösung (100 mL), Lichtquelle: Xenon-Lampe (300 W) mit Cutoff-Filter; Reaktionsgefäß mit obenliegender Lichteinstrahlung. [b] 0.5 Gew.-%, beladen durch In-situ-Photoabscheidung.

[Pt(cod)₂] eine bessere Ausgangsverbindung ist als H_2PtCl_6 , was auf die bessere Benetzbarkeit der $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -Oberfläche mit [Pt(cod)₂] und der daraus resultierenden feineren Verteilung der Pt-Nanopartikel auf dem $g\text{-C}_3\text{N}_4$ zurückgeführt wurde. Die Modifizierung mit RuO_2 wiederum verbessert die Stabilität gegen oxidative Selbstspaltung und verbessert die O_2 -Erzeugung.^[153] Au/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$, welches mit einer Fällungsschichtung hergestellt wurde, zeigte eine erhöhte photokatalytische Aktivität, was auf einen engen Metall-Halbleiter-Heteroübergang hinweist, der die Ladungstrennung im System deutlich verbessert.^[154] Vor kurzem berichteten Ye und Mitarbeiter, dass ein mit Stickstoff-dotierter Tantalsäure aktiviertes polymeres Kohlenstoffnitrid eine hohe photokatalytische Aktivität und eine hohe Stabilität bei der Wasserstoffherzeugung zeigt. Mit Methanol als Coreagens konnte so bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine effektive Quanteneffizienz von bis zu 4.8 % bei 420 nm erreicht werden.^[155]

Man darf im Prinzip erwarten, dass auch die Modifikation textueller Strukturdetails von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ die Fähigkeit zur Lichtkonversion erhöhen kann, sei es durch eine höhere innere Oberfläche, sei es durch Nutzung von Mehrfachstreuung. Tatsächlich konnte so die Effektivität der Wasserstoffherzeugung durch Reduktion von Wasser durch die Einführung von Mesoporesität um bis zu einem Faktor 8.3 erhöht werden (Tabelle 2).^[123]

Wie schon in Abschnitt 4 erwähnt, kann die elektronische Struktur des $g\text{-C}_3\text{N}_4$ durch die Dotierung mit Fremdatomen einfach variiert werden. Zum Beispiel zeigt schon das UV/Vis-Spektrum des Fluor-dotierten Kohlenstoffnitrids an, dass die Bandlücke von 2.69 eV für $g\text{-C}_3\text{N}_4$ auf 2.63 eV für CNF-2.0 (eine Probe mit ca. 3 At.-% Fluor in der Struktur, siehe Abbildung 7) abnimmt. Änderungen der Bandlücke sind mit Änderungen des Redoxverhaltens verknüpft und verändern im Regelfall die heterogene Photokatalyse. Tatsächlich war

Tabelle 2: Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität von der spezifischen Oberfläche von Pt/mpg- C_3N_4 für die Wasserstoffherzeugung mit sichtbarem Licht.^[a]

Nr.	Katalysator	Oberfläche [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	Geschwindigkeit der H_2 -Entwicklung [$\mu\text{mol h}^{-1}$]	TOF ^[b] $\times 10^3$ [h^{-1}]
1	mpg- $\text{C}_3\text{N}_{4/0.2}$	67	149	27
2	mpg- $\text{C}_3\text{N}_{4/0.5}$	126	142	26
3	mpg- $\text{C}_3\text{N}_{4/1.0}$	235	124	23
4	mpg- $\text{C}_3\text{N}_{4/1.5}$	373	69	13
5	$g\text{-C}_3\text{N}_4$	8	18	3
6	$g\text{-C}_3\text{N}_4$	10	19	3

[a] Reaktionsbedingungen sind in Lit. [123] angegeben. [b] Wechselzahl (Turnover-Frequenz).

die Wasserstoffherzeugung von CNF-0.5 ca. 2.7-mal höher als die des unmodifizierten $g\text{-C}_3\text{N}_4$, gleichzeitig steigt die Oxidationskraft.^[51] Die Copolymerisation mit Barbitursäure wiederum^[121] erzeugte eine deutliche Rotverschiebung der optischen Absorption verglichen mit polymerem C_3N_4 von 470 zu 750 nm mit zunehmendem Barbitursäuregehalt und eine Verbesserung der H_2 -Erzeugung sowohl unter UV-Licht als auch besonders unter sichtbarem Licht. Die höchste Geschwindigkeit der H_2 -Erzeugung kam jedoch von dem am schwächsten dotierten System, welches eine Verbesserung um den Faktor 4.5 brachte.

Erst kürzlich beschrieben Cheng und Mitarbeiter, dass Schwefel-dotiertes Kohlenstoffnitrid eine leicht erhöhte Bandlücke in Kombination mit einem angehobenen Leitungsband sowie einer leicht erniedrigten Absorption aufweist (Abbildung 12).^[58] Diese Eigenschaften tragen gemeinsam dazu bei, dass die Photoreduktion mit sichtbarem Licht gefördert wird. Dieses S-dotierte Kohlenstoffnitrid zeigt eine verbesserte Wasserstoffherzeugung aus einer wässrigen Triethanolamin-Lösung, die 7.2- bis 8.0-mal höher ist als die der Ausgangsverbindung, gemessen bei > 300 nm und 420 nm.

Einer ähnlichen Strategie folgend hat unsere Arbeitsgruppe beobachtet, dass die Schwefel-vermittelte Synthesestrategie einen effektiven Ansatz bietet, die Textur sowie die optischen und elektronischen Eigenschaften als auch die Photo-Oxidation und die Photo-Reduktion zu beeinflussen.^[59] Im Unterschied zu vielen anderen Techniken erniedrigt die Schwefel-vermittelte Synthese sogar das HOMO der organischen Halbleiterstruktur, d.h. macht sie sogar noch stabiler. Damit wird auch das Loch im Valenzband stärker zur Oxidation befähigt. In guter Übereinstimmung mit dieser aus der Quantenchemie hergeleiteten Betrachtung kann man bei diesem System jetzt sogar schon Sauerstoffherzeugung ganz ohne Edelmetallkatalysatoren beobachten, allerdings noch mit moderater Geschwindigkeit (Abbildung 13). Das Material ist damit also ein stärkeres Oxidationsmittel.

Die Photoempfindlichkeit von Kohlenstoffnitrid kann auch durch adsorbierte Farbstoffe in den sichtbaren Bereich ausgedehnt werden. Bei dieser Strategie wirken die Farbstoffe als Antennenmoleküle, um Licht zu absorbieren und eine der erzeugten Ladungen in das Reaktionssystem einzuspeisen. Bei wohlgeählten Lagen von HOMO und LUMO kann so z. B. ein Elektron aus dem angeregten Zustand des

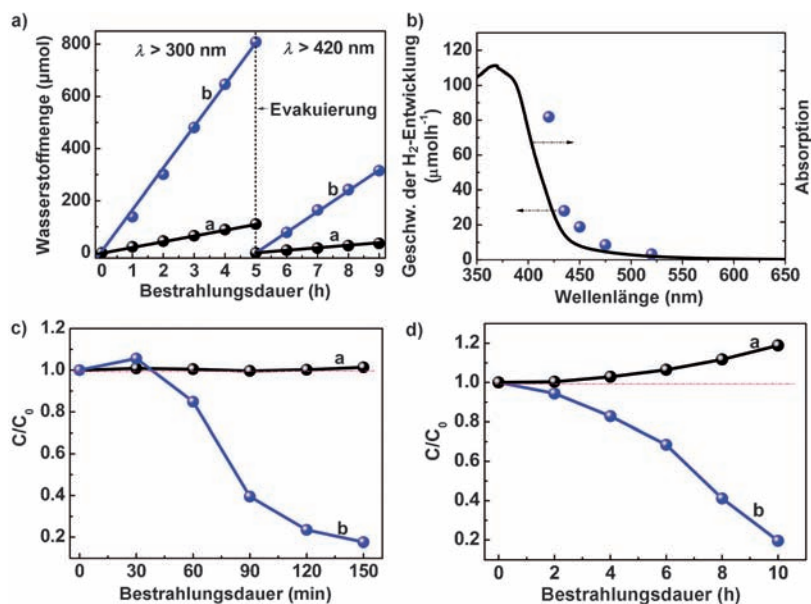


Abbildung 12. a) Typische Zeitabhängigkeiten der Wasserstoffproduktion aus Wasser mit 10 Vol.-% Triethanolamin-Lochfänger von a) Pt-aktiviertem C₃N₄ und b) C₃N_{4-x}S_x bei λ > 300 und 420 nm. b) Abhängigkeit der Wasserstoffproduktion von der eingestrahlten Wellenlänge von C₃N_{4-x}S_x. Zum Vergleich ist das UV/Vis-Absorptionsspektrum von C₃N_{4-x}S_x eingefügt. c, d) Vergleich der Aktivität für den Photooxidationsprozess von Phenol an C₃N₄ (schwarz) und C₃N_{4-x}S_x (blau) bei λ > 300 und 400 nm. Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society. Copyright 2010.^[58]

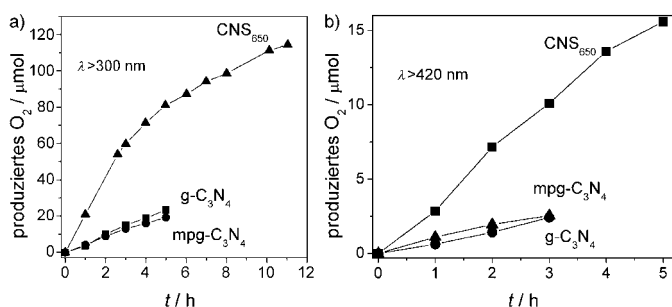


Abbildung 13. Sauerstoffproduktion durch g-C₃N₄, mpg-C₃N₄ und CNS₆₅₀ in Abhängigkeit von der Zeit unter a) UV-Bestrahlung und b) Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Wiedergabe mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Copyright 2011.^[59]

Farbstoffs in das Leitungsband des Kohlenstoffnitrids übertragen werden, was das Loch separiert auf dem Farbstoffmolekül zurücklässt. Oxidation und Reduktion erfolgen dann von verschiedenen Molekülen aus. So haben z. B. Domen und Mitarbeiter Magnesiumphthalocyanin (MgPc) auf mpg-C₃N₄ abgeschieden und so die Lichtabsorption um das Q-Band erweitert (Abbildung 14).^[156] Das so hergestellte MgPc/Pt/mpg-C₃N₄ zeigte eine stabile Wasserstoffproduktion aus seiner wässrigen TEOA-Lösung (TEOA regeneriert hier das Loch), wobei das Gesamtsystem eine Quanteneffizienz von 5.6% bei 420 nm zeigte. Es ist erwähnenswert, dass das chemische System auch Wasserstoff erzeugte, wenn es mit Wellenlängen länger als 600 nm bestrahlt wurde.

5.2. Kohlenstoffnitrid als Katalysator für Oxidationsreaktionen

Die katalytische Oxidation ist wohl eine der wichtigsten Methoden, Funktionalität in Erdöl-basierte Stoffketten einzutragen. Sie ist oft der erste Schritt zu hochwertigen Feinchemikalien oder Pharmazeutika.^[157] Klassische Methoden der kontrollierten chemischen Oxidation beinhalten stöchiometrische Mengen an teuren und oft giftigen Metallreagentien und Oxidationsmitteln.^[158,159] Aus ökonomischen und ökologischen Gründen gelten diese Reaktionen, die Übergangsmetalle als Katalysatoren und Permanganat oder Dichromate als Oxidationsmittel benutzen, als Modellfälle für nicht befriedigende Prozesse, die eigentlich sofortigen Ersatz bedürfen.^[160] Das ideale System für eine „nachhaltige“ Oxidation wäre durch die Nutzung von molekularem Sauerstoff oder H₂O₂ als das primäre Oxidationsmittel gegeben, zusammen mit einem wiedergewinnbaren metallfreien Katalysator in einem nicht-belastenden Lösungsmittel. Bei der Entwicklung metallfreier Oxidationskatalysatoren spielt Kohlenstoffnitrid eine Schlüsselrolle, und es kann angenommen werden, dass schon in der nahen Zukunft Oxidationsprozesse in der

Praxis mit der Nutzung von Kohlenstoffnitrid verknüpft sein werden. Kürzlich veröffentlichte Arbeiten zeigen, dass Kohlenstoffnitrid und seine Modifikationen geeignete metallfreie Katalysatoren für die Oxidation von Alkanen,^[42,51,54] Olefinen,^[161] Alkoholen^[56] u. ä. sind.

5.2.1. Oxidation von Alkanen

Die Umwandlung von Alkanen in sauerstoffhaltige Verbindungen ist eine der wichtigsten und auch grundlegendsten Transformationen der industriellen Chemie.^[6] Höhere

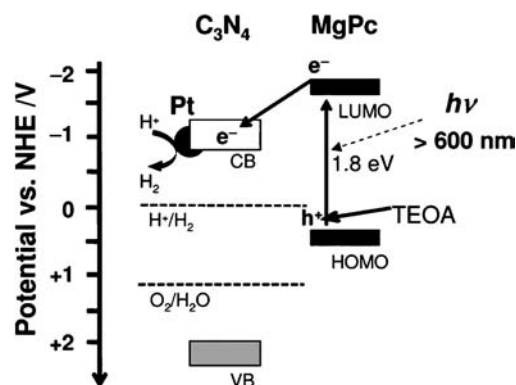
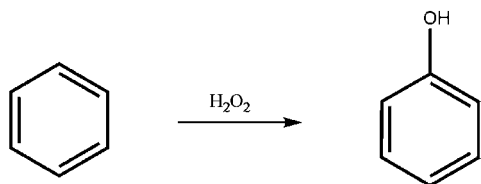


Abbildung 14. Schematische Darstellung der Elektron-Loch-Trennung im MgPc/Pt/mpg-C₃N₄-Photosystem. Die Bandlagen des mpg-C₃N₄ wurden durch Photoelektronenemission in Luft und durch UV/Vis-Spektroskopie in diffuser Reflexion (DRS) bestimmt. Wiedergabe mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Copyright 2010.^[156]

Alkane und Alkylarene können oxidiert werden, indem man sie bei hohen Temperaturen einfach mit Sauerstoff erhitzt und so eine Radikalketten-Autooxidation durchführt.^[162] Autooxidationen sind jedoch durch fehlende Selektivität gekennzeichnet. Industrielle katalytische Oxidationen sind daher oft von Nachteilen begleitet, wie schlechter Selektivität, Überoxidation oder niedrigen Umsatz, fehlendes Katalysator-Recycling oder niedrige Umweltfreundlichkeit wegen Übergangsmetall-Katalyse.^[162,163]

Phenol ist so eine Massenchemikalie.^[164,165] Industriell wird Phenol durch den dreistufigen Cumol-Prozess hergestellt, der auch große Mengen an Abfällen und Nebenprodukten erzeugt.^[166] Der ideale Prozess sollte die direkte Oxidation von Benzol zu Phenol sein, unter Nutzung sauberer Oxidationsmittel wie Luftsauerstoff oder H_2O_2 (Schema 5).^[167] In diesem Zusammenhang wurde vor Kurzem beobachtet, dass Kohlenstoffnitrid ein aktiver, metallfreier Photokatalysator für die hochselektive Direktoxidation von Benzol zu Phenol unter milden Bedingungen ist.

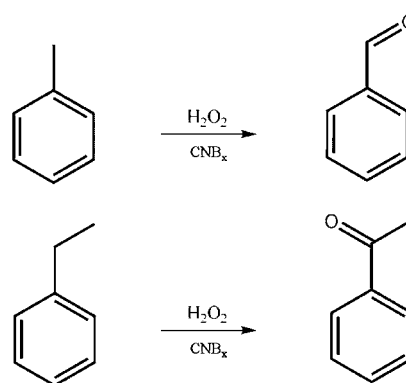


Schema 5. Direktoxidation von Benzol zu Phenol.

Mit Perhydrol als Oxidationsmittel konnte bei einer Reaktionstemperatur von 60°C mittels Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 420\text{ nm}$) das Fluor-dotierte Kohlenstoffnitrid vorteilhaft für diese Reaktion eingesetzt werden. Mit $\text{g-C}_3\text{N}_4$ als Referenz-Katalysator lag die Wechselzahl für diese Reaktion nur bei 0.006 h^{-1} , während CNF-2.0 schon eine $\text{TOF} = 0.125\text{ h}^{-1}$ ergab.^[51] Die TOF konnte noch weiter durch Nutzung von Eisen-dotiertem Kohlenstoffnitrid erhöht werden.^[154,168] Unter den gleichen Reaktionsbedingungen ergab sich mit $\text{Fe-g-C}_3\text{N}_4/\text{SBA-15}$ als Photokatalysator eine TOF von 14.84 h^{-1} .

Die Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon ist eine andere dieser erwünschten Reaktionen, da Cyclohexanon ein wichtiges Intermediat für die Herstellung von Caprolactam und Adipinsäure und damit für Nylon 6 und Nylon 6,6 ist.^[169] Der jetzige industrielle Prozess nutzt Cobaltnaphthanoat als Katalysator und Essigsäure als Lösungsmittel. Bei einer Reaktionstemperatur in der Nähe von 150°C werden Selektivitäten von 70 bis 90 % bei Umsätzen von ca. 5 % erzielt.^[42,162,170] Das Bor- und Fluor-dotierte Kohlenstoffnitrid kann diese Reaktion bei einem Umsatz von 1–8 % mit Selektivitäten von über 90 % bewerkstelligen. Es ist erwähnenswert, dass z. B. CNBF-1.0 sogar nahezu 100 % Selektivität hin zu Cyclohexanon bei 5.3 % Umsatz aufweist.^[42]

Auch andere Alkane wurden in Anwesenheit von Kohlenstoffnitrid-Katalysatoren oxidiert, darunter Toluol, Ethylbenzol und einige substituierte benzyllische Arene (Schema 6). Die Aktivität des normalen Festkörper- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ist bei diesen Reaktionen nur gering, während das Einbringen



Schema 6. Oxidation von Toluol und Ethylbenzol mit Bor-dotiertem Kohlenstoffnitrid.

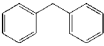
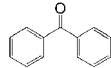
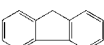
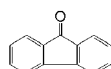
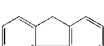
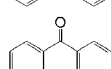
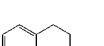
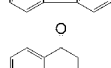
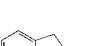
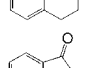
von Bor in die Gerüststruktur das Oxidationsvermögen deutlich erhöht. Als Beispiel ermöglicht ursprüngliches $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nur 2 % Umsatz bei der Oxidation von Toluol (unter Standardbedingungen), während bei $\text{CNB}_{0.15}$ Umsätze von bis zu 6.3 % gefunden wurden, bei 100 % Selektivität in Richtung Benzaldehyd.^[54]

Diese hohe Selektivität bis zu Benzaldehyd oder Acetophenon ist ebenfalls industriell relevant. Unter den bisherigen Bedingungen muss dort der Umsatz von Toluol kleiner als 4 % gehalten werden, um 70 % Benzaldehyd-Selektivität zu erreichen und die Bildung von Benzoesäure nicht noch höher werden zu lassen. Es ist bezeichnend, dass selbst dafür Schwermetall-Katalysatoren und Temperaturen jenseits der 200°C benötigt werden, sodass B-dotiertes Kohlenstoffnitrid als eine sinnvolle Lösung erscheint. Jetzige Begrenzungen beim metallfreien System liegen beim Erhalt von 100 % Selektivität auch jenseits von 8 % Umsatz und der Vermeidung von Deaktivierung des Katalysators.

Aus der ökonomisch/ökologischen Sicht wären Prozesse noch mehr bevorzugt, die molekulare Sauerstoff als Oxidationsmittel nutzen und Wasser als Nebenprodukt bilden. Unmodifiziertes Kohlenstoffnitrid ist aus jetziger Sicht nicht in der Lage, die Oxidation von Alkanen mit Sauerstoff zu katalysieren,^[54] was an dem recht milden Oxidationspotentials liegen kann, welches wiederum mit der HOMO-Position verknüpft ist. So können im Moment nur Kohlenwasserstoffe mit einer aktivierten benzyllischen Position oxidiert werden, das allerdings glatt und sogar mit Sauerstoff. Auch hier zeigt Bor-dotiertes Kohlenstoffnitrid eine erhöhte katalytische Aktivität, aber auch unmodifiziertes Kohlenstoffnitrid ergibt gute Umsätze und sehr hohe Selektivitäten, wie in Tabelle 3 gezeigt.

Auch wenn $\text{g-C}_3\text{N}_4$ oder seine Modifikationen im Prinzip auch die Oxidation von einfachen Alkanen katalysieren kann, so sind die Umsätze dort generell noch sehr niedrig. Im Hinblick auf die Bedeutung dieser Reaktionen für die chemische Industrie (z. B. Methan- oder Ethan-Oxidation) sollten noch größere Bemühungen auf die weitere Optimierung von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Modifikationen für diesen Zweck gelegt werden, insbesondere auf eine weitere Absenkung des HOMO-Niveaus (Erhöhung der Stabilität) sowie auf die Suche nach geeigneten Reaktionsbedingungen.

Tabelle 3: Oxidation von substituierten Arenen zu Ketonen mit molekularem Sauerstoff und $\text{CNB}_{0.15}$ als heterogenem metallfreiem Katalysator.^[a]

Nr.	Substrat	Hauptprodukt	BDE ^[b]	T [°C]	Umsatz [%]	Selekt. [%]
1			81	160	20.3	95.1
2			80	130	45.7	> 99.0
3 ^[c]			80	130	28.8	> 99.0
4			83	130	72.2	87.5
5			82	115	36.7	> 99.0

[a] Reaktionsbedingungen: 1 mmol Substrat, O_2 -Druck 1 MPa, 50 mg Katalysator, 4 mL Acetonitril, Reaktionszeit 24 h. [b] Bindungsdissoziationsenergie $a_{\text{C-H}}$ aus der Literatur.^[54] [c] Mit $\text{g-C}_3\text{N}_4$ als Katalysator.

5.2.2. Oxidation von Olefinen

Auch die klassische Alken-Oxidationsverfahren, die in der Literatur zu finden sind, sind weit davon entfernt, nachhaltig zu sein, und sie erzeugen signifikante Mengen an unerwünschten Seitenprodukten.^[171] Ein Beispiel: Selbst unter Nutzung eines Enzyms (P450LM2, ein mikrosomales Enzym aus der Rattenleber) als Katalysator ergibt die Oxidation von Cyclohexen sowohl Cyclohexenoxid und 2-Cyclohexen-1-ol in ungefähr gleichen Mengen.^[172] Die in den letzten Jahren entwickelten Metalloporphyrine scheinen da effektiver zu sein, ihr oxidativer Abbau macht sie aber nicht praktikabel für die Routinesynthese, sei es im Labor oder in der industriellen Anwendung.^[173]

In der fortgesetzten Suche nach höherer Selektivität in der nachhaltigen Oxidation konnte vor kurzem beobachtet werden, dass Kohlenstoffnitrid auch ein effektiver Katalysator für die (partiell) selektive Oxidation von Alkenen ist.^[161] Bei der Oxidation von Cyclohexen wurde eine hohe Selektivität für die allylische Oxidation beobachtet, und das unter Nutzung von molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel. Einige repräsentative Daten sind in Abbildung 15 dargestellt. Aus den in Abbildung 15 angedeuteten Trends wird deutlich, dass der alternative Reaktionskanal zum Cyclohexenoxid nur schwach ausgeprägt ist, während das Endprodukt der Oxidation 2-Cyclohexenon sein würde. Die Bildung beider allylischer Produkte 2-Cyclohexenon und 2-Cyclohexen-1-hydroperoxid unterstreicht den bevorzugten Angriff der aktivierten C-H-Bindung noch vor der C=C-Doppelbindung bei der Oxidation des Cyclohexens.

5.2.3. Oxidation vom Alkoholen

Die Oxidation primärer Alkohole zu Aldehyden ist eine weitere dieser Elementarreaktionen, die größte Bedeutung sowohl im Labor als auch in der Industrie haben.^[174–176] Viele dieser Oxidationen wurden mit korrosiven und stöchiometrischen Sauerstoffdonoren wie Chromaten und Permanganaten durchgeführt und bedürfen allgemein der Übergangsmetallkatalyse.^[177,178] Die heterogene Photokatalyse hat sich in den letzten Jahren zu einer vielversprechenden Methode für eine ganze Reihe von Reaktionen unter Nutzung der Sonnenenergie entwickelt.^[179,180] Wie oben erwähnt, hat $\text{g-C}_3\text{N}_4$ eine geeignete Bandlücke von ca. 2.7 eV (die Oberkante des Valenzbands liegt bei 1.4 V, während die Unterseite des Leitungsbandes bei –1.3 V liegt, gemessen gegen die Standard-Wasserstoffelektrode).^[53] Diese Eigenschaften erlauben seine direkte Nutzung in der photochemischen Aktivierung von O_2 und organischen Verbindungen. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ als ein Photokatalysator absorbiert Licht, erzeugt ein Ladungsträgerpaar zur Aktivierung von Sauerstoff, welches dann das Substrat umsetzt, z. B. in der Oxidation von Benzol.^[51,168]

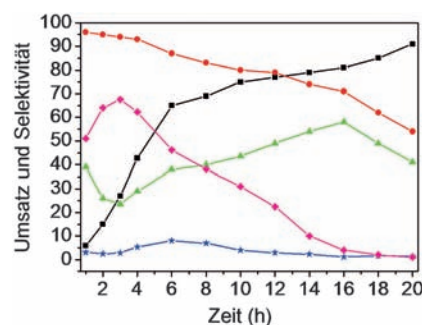


Abbildung 15. Cyclohexen-Umsatz und Produktselektivitäten bei der allylischen Oxidation und Epoxidierung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei 110 °C und 1 MPa p_{O_2} . Quadrate: Cyclohexen-Umsatz; Kreise: Selektivität des allylischen Angriffs; Dreiecke: Selektivität zum 2-Cyclohexen-1-on; Rhomben: Selektivität zum 2-Cyclohexen-1-hydroperoxid; Fünfecke: Selektivität zum Cyclohexenoxid.

Dieses Photokatalysatorsystem kann einfach auch auf andere Oxidationsreaktionen ausgedehnt werden, z. B. auf die Oxidation von Alkoholen.^[56] So wurde gezeigt, dass photoangeregtes, mesoporöses $\text{g-C}_3\text{N}_4$ molekularen Sauerstoff für die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden/Ketonen mit sehr hoher Selektivität aktivieren kann.^[56] $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ katalysierte die Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd mit > 99 % Selektivität bei 57 % Umsatz unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht für 3 h bei 100 °C (Tabelle 4). Eine Studie über den Substitutionseffekt am aromatischen Ring zeigte, dass sowohl elektronenziehende als auch als elektronenspendende Substituenten die Reaktion beschleunigen, wie in Tabelle 4 aufgeführt.

Weiterführende Elektronenspinresonanz(ESR)-Experimente suggerieren die Bildung des $\text{O}_2^{\cdot-}$ -Radikals durch Elektronentransfer von durch sichtbares Licht photoaktiviertem $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$, während das Loch direkt den Alkohol dehydriert (oxidative Dehydrierung).

5.2.4. Oxidation von Heteroatomen

Neben der C-H- und der O-H-Oxidation ist auch die N-H-Oxidation von Interesse, da sie die Erzeugung einer Reihe aktiver, stickstoffhaltiger Substanzen erlaubt, die wichtige Intermediate für verschiedene chemisch und biologisch relevante Moleküle sind, z. B. pharmazeutische Wirkstoffe.^[181,182]

Tabelle 4: Selektive Oxidation von Alkoholen.

$\text{R}^1-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}^2 \xrightarrow[\text{Licht, Trifluortoluol}]{\text{mpg-C}_3\text{N}_4, \text{O}_2 (8 \text{ bar}), 100^\circ\text{C}} \text{R}^1-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2$					
Nr.	R ¹	R ²	t [h]	Umsatz [%]	Selekt. [%]
1	Pentyl	H	3	57	> 99
2	Pentyl	CH ₃	3	77	> 99
3	4-Methylphenyl	H	3	86	90 ^[a]
4	4-Chlorphenyl	H	3	79	> 99
5 ^[b]	4-Methoxyphenyl	H	1.8	100	95 ^[c]
6	4-Methylbenzoat	H	3	80	> 99
7	PHCH=CH ₂	H	3	92	64 ^[d]
8	Pentyl	CH ₃	5	35	> 99
9	Pentyl	Cyclopropyl	3	32	90 ^[e]

[a] Säure (10%) wurde gebildet. [b] 4-Methoxybenzylalkohol 0.65 mmol. [c] Säure (5%) wurde gebildet. [d] Benzaldehyd (36%) wurde nachgewiesen. [e] 1-(1,2-Dicyclopropyl-2-phenylethyl)benzol (10%) wurde gebildet.

mpg-C₃N₄ kann bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht auch die Oxidation von Aminen zu Iminen ermöglichen, von wo aus meistens direkt Folgereaktionen stattfinden. So wurde unter optimierten Bedingungen die komplette Umsetzung von Benzylamin zu *N*-Benzylidenbenzylamin in nur 3.5 h erzielt. Es ist erwähnenswert, dass diese Strategie auch auf andere Substrate ausgedehnt wurde, wie z. B. heterocyclische Amine, die Schwefel- und Stickstoffatome enthalten, also Substrate, die sonst sehr effektiv alle Metallkatalysatoren vergiften. So konnte im Speziellen die einfache und sehr effektive Synthese von verschiedenen Benzoxazolen, Benzimidazolen und Benzothiazolen in einer Eintopfreaktion realisiert werden, durch die Nutzung von solchen photokatalytischen Kaskadereaktionen in bemerkenswert hohen Ausbeuten (Tabelle 5).^[183]

5.2.5. Photoabbau von Verschmutzungen

Die Oxidation von organischen Verschmutzungen hin zu CO₂, Wasser und anderen nicht-toxischen Endprodukten mit Luftsauerstoff und Licht ist eine der ganz wenigen, effektiven Ansätze, um organischen Schmutz aus Luft und Wasser schnell und umweltfreundlich zu entfernen.^[184] Vor kurzem beschrieben Zou und Mitarbeiter den Abbau von Methylorange (MO) und Rhodamin B (RhB) als Modellverbindungen mittels g-C₃N₄ als metallfreiem Photokatalysator.^[55] Ihre vergleichenden Studien zeigten, dass der Photoabbau von MO im Wesentlichen reduktiv durch das übertragene Photoelektron erfolgt (Schema 4), während der Abbau von RhB durch g-C₃N₄ hauptsächlich durch Oxidation durch das lichterzeugte Loch vorangetrieben wird. Bor-Dotierung des g-C₃N₄ verbesserte tatsächlich den Photoabbau von RhB.^[43] Die gleiche Gruppe stellte auch einen C₃N₄-TaON-Komposit-Photokatalysator durch einen Mahl-/Heizprozess her. Dieser organisch-anorganische Heterokontakt zeigte eine sehr gute Aktivität in der Photooxidation von RhB, die auf eine gute Passform der Bandlängen beider beteiligten Halbleiter zurückgeführt wurde, welcher die Ladungsträgertrennung von Elektron und Loch verbesserte (Abbildung 16).^[185]

Tabelle 5: Oxidative Eintopf-Kupplungsreaktion von Benzoxazolen, Benzimidazolen und Benzothiazolen.^{[183][a]}

$\text{R}-\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{HX} \xrightarrow[\text{sichtbares Licht}]{\text{mpg-C}_3\text{N}_4, \text{O}_2} \text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{X}$					
Nr.	R	X	t [h]	Umsatz [%] ^[b]	Selekt. [%] ^[b]
1	CH ₃	O	5	99	69
2	H	O	5	99	75
3 ^[c]	H	O	5	99	24
4	Cl	O	5	70	74
5	CH ₃	NCH ₃	4	97	92
6	H	NCH ₃	5	99	98
7	Cl	NCH ₃	5.5	98	91
8	OCH ₃	S	4	96	97
9	H	S	5	91	92
10	Cl	S	5.5	97	93

[a] Reaktionsbedingungen: substituiertes Benzylamin (1 mmol), mpg-C₃N₄-Katalysator (50 mg), 2-Aminophenol (2-Aminothiophenol oder o-Phenylendiamin) (3 mmol), CH₃CN (10 mL), 100°C, O₂ (0.5 MPa). [b] Umsatz und Selektivität sind auf das Benzylamin bezogen. [c] 80°C; unter Verwendung des Hauptprodukts 2-Hydroxybenzimin.

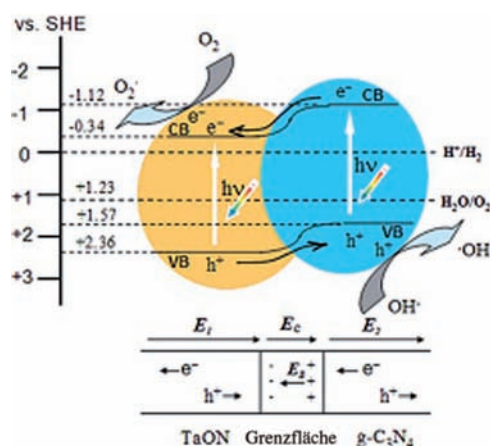


Abbildung 16. Schema für die Elektron-Loch-Trennung und den Ladungstransport im organisch-anorganischen Komposit-Photokatalysator mit Grenzschicht: E_c ist das elektrische Kontaktfeld beider Materialien, E_b ist die Potentialbarriere in der Verarmungsschicht der Grenzfläche ($E_b < E_c$ während einer photokatalytischen Reaktion); E_1 und E_2 sind die internen elektrischen Felder, die durch die Umverteilung der Raumladungen in den TaON- und C₃N₄-Partikeln erzeugt werden. Wiedergabe mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Copyright 2010.^[185]

5.3. Anwendung in Hydrierungen

Ein organischer Halbleiter, der photochemisch Wasserstoff freisetzt, kann natürlich auch die umgekehrte Reaktion katalysieren, nämlich die Hydrierung von Doppelbindungen. Wegen der schon oben diskutierten kinetischen Hemmung, organische kovalente Bindungen zu spalten, ist es hilfreich,

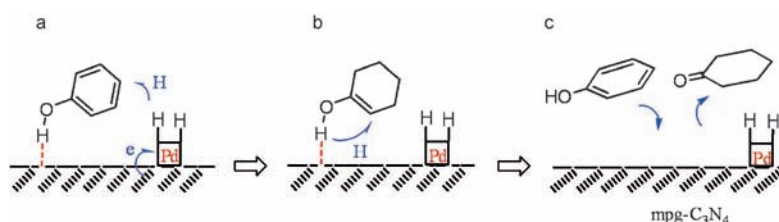
entsprechende Edelmetall-Nanopartikel, wie z. B. Pd, an der Oberfläche des mpg-C₃N₄ zu verankern und so den Halbleiter/Metall-Heterokontakt Pd@mpg/C₃N₄ zu erzeugen. Die hohe Dichte an Stickstoffatomen im Netzwerk von Kohlenstoffnitrid unterstützt die enge Koordination und so die Stabilisierung sehr feiner Metallpartikel erwartungsgemäß viel höher als z. B. in einem entsprechenden Kohlenstoff-fixierten Edelmetall-Katalysator.

In einer erst kürzlich erschienenen Arbeit wurde dies sehr schön verdeutlicht: Hochdisperse Palladium-Nanopartikel konnten als funktionelle Einheit in das Porensystem einer mpg-C₃N₄-Matrix eingelagert werden (Abbildung 17).^[186] Alle Pd-Partikel waren rund 3 nm groß, wohlsepariert voneinander und hochstabil durch alle Folgereaktionen hindurch. Das Hybridmaterial, Pd@mpg/C₃N₄, wurde anschließend als ein Katalysator für die Hydrierung von Phenol benutzt.

Vorherige Arbeiten über die einstufige Hydrierung von Phenol hin zu Cyclohexanon zeigten, dass Cyclohexanon unter Standardbedingungen nur ein reaktives Intermediat ist, welches dann weiter zum Cyclohexanol hydriert wird, und eine hohe Selektivität (>95%) bei fortgeschrittenen Umsätzen (>80%) ist eine große Herausforderung.^[165,187,188] Pd@mpg-C₃N₄ dagegen zeigte sich nicht nur hochaktiv in der Hydrierung, sondern ermöglichte die hochselektive Herstellung von Cyclohexanon selbst unter Atmosphärendruck (1 bar) von Wasserstoff in wässrigen Bedingungen. So verlief z. B. die katalytische Hydrierung von Phenol mit 5 Mol-% Pd@mpg-C₃N₄ in Wasser bei 65 °C mit 99% Umsatz in 2 h und >99% Selektivität zum Cy-

clohexanon. Die gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten waren generell viel höher als die mit dem klassischen Pd@C-Träger ermittelten, welcher zusätzlich generell eine nur geringe Cyclohexanon-Selektivität aufwies und auch den Einsatz von Additiven benötigte.^[165,189]

Das katalytische System Pd@mpg-C₃N₄ kann auch erfolgreich auf andere hydroxylierte aromatische Verbindungen angewendet werden, ebenfalls mit höchster Selektivität (>99%) und Umsätzen. Die Hydrierung von Hydrochinon und Pyrocatechol ergab die synthetisch hoch wertvollen Hydroxycyclohexanone. Beim Resorcin war interessanterweise das Produkt nicht das Hydroxycyclohexanon, sondern das Produkt der reduktiven Dehydratisierung, Cyclohexanon. Die hohe Selektivität zu den Ketonen hin wurde durch die Sterik der Phenol-Adsorption (nicht-planar oberhalb der basischen Stellen) erklärt (Schema 7). Die Wechselwirkung des Phenols mit der Oberfläche durch die OH-Gruppe mittels starker OH...N- oder OH...π-Wechselwirkungen war ein anderer Faktor, der für die Selektivität als wichtig angesehen wurde.



Schema 7. Möglicher Reaktionsmechanismus des Phenols auf Pd@mpg-C₃N₄. Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society. Copyright 2011.

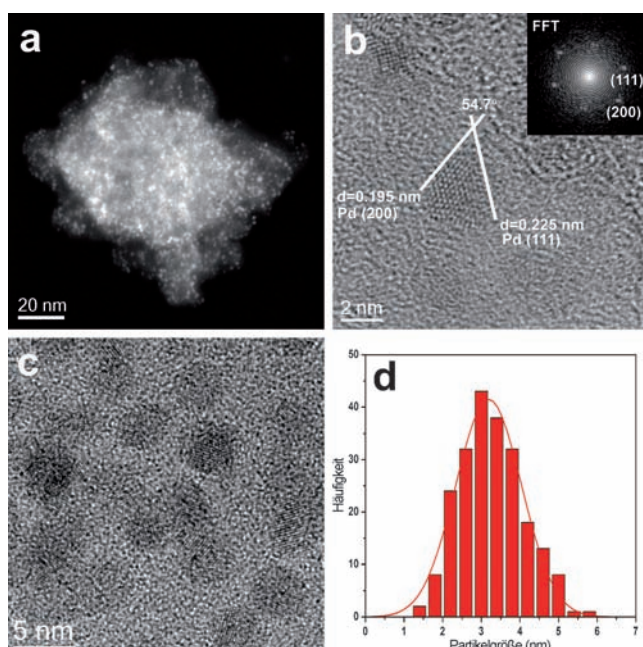


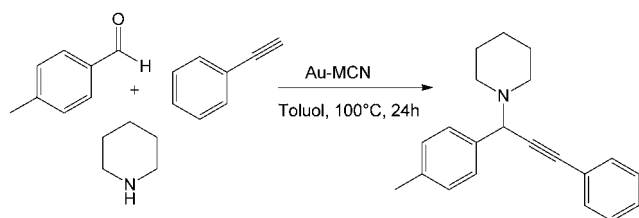
Abbildung 17. a) STEM, b) HRTEM, c) TEM und d) Partikelgrößenverteilung von Pd@mpg-C₃N₄. Der Einschub in (b) ist die lokale Fast-Fourier-Transformation (FFT). Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society. Copyright 2010.^[186]

5.4. Anwendung als basischer Katalysator

Die Entwicklung neuer basischer Festkörpermateriale ist ein schnell wachsendes Feld. Die Einführung von Stickstoffatomen in die dreidimensionale Struktur von Polymeren oder Kohlenstoffen erzeugt solche Basizitäten und bestimmt deren Leistung als basischer Katalysator. Vinu und Mitarbeiter berichteten über die Nutzung von geordnet-mesoporenen Kohlenstoffnitriden mit hoher spezifischer Oberfläche als basische Katalysatoren für die Umesterung von Kestern.^[130] Der Katalysator ist hoch aktiv und ergibt eine hohe Ausbeute der entsprechenden Ester in sehr kurzer Zeit. Die gleiche Gruppe zeigte auch, dass die Einkapselung von Au-Nanopartikeln in N-haltigen Kohlenstoffen einen hochaktiven, selektiven und wiedergewinnbaren Katalysator ergibt, der Benzaldehyd, Piperidin und Phenylacetylen zum entsprechenden Propargylamin kondensieren kann, eine Reaktion, die anderwärts nur von sehr starken Basen wie Butyllithium, Organomagnesium-Reagentien oder Lithiumdiisopropylamid katalysiert wird (Schema 8).^[190]

5.5. Anwendung in der NO-Zersetzung

Pt und Pd sind effektive Katalysatoren für die NO_x-Reduktion, aber Edelmetalle sind selten und teuer.^[191] Zhu und



Schema 8. Katalytische Aktivität von Au-Nanopartikeln, die auf mesoporösem Kohlenstoffnitrid fixiert sind, in der Dreikomponentenkuppelung von Benzaldehyd, Piperidin und Phenylacetylen zum entsprechenden Propargylamin.

Mitarbeiter berichteten vor kurzem, dass $g\text{-C}_3\text{N}_4$ auch ein vielversprechender Kandidat für die NO-Zersetzung in der Umweltkatalyse ist. $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als solches ist schon in der NO-Zersetzung aktiv, aber nur mit niedrigen Umsätzen. Deutlich gesteigerte Umsätze konnten beobachtet werden, wenn Metallionen wie Zn oder Au in die Kohlenstoffnitrid-Matrix eingeführt wurden (Tabelle 6).^[192]

Tabelle 6: NO-Umsatz verschiedener Katalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen.

Katalysator	400 °C	NO-Umsatz [%]		500 °C
		450 °C	475 °C	
$g\text{-C}_3\text{N}_4$	0.14	3.46	5.03	15.06
$g\text{-C}_3\text{N}_4^{\text{a}}$	2.14	18.58	33.33	46.25
Zn- $g\text{-C}_3\text{N}_4$	10.83	32.37	48.31	69.40
Au- $g\text{-C}_3\text{N}_4$	26.88	23.01	26.59	41.05

[a] $g\text{-C}_3\text{N}_4$ wurde vor dem Kalzinierungsschritt in basischem Medium synthetisiert.

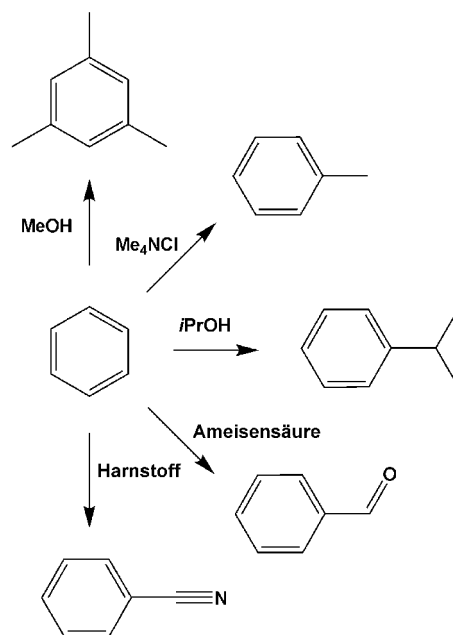
5.6. Aktivierung von π -Bindungen und aromatischen Systemen

Es wurde schon oben mehrfach angedeutet, dass $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nicht nur Benzol aktiviert, sondern auch vorteilhaft mit Doppel- und Dreifachbindungen wechselwirkt.^[193] In der zitierten Arbeit wurde $g\text{-C}_3\text{N}_4$ als ein sehr effektiver Katalysator für die Cyclotrimerisierung von verschiedenen Nitrilen hin zu Triazin-Derivaten eingesetzt. Weiterhin wurden funktionelle Alkine cyclisiert. Cyclotrimerisierung von Dreifachbindungen sind üblicherweise hochgradig exotherm, da ein aromatisches System gebildet wird, können praktisch aber kaum realisiert werden, da für diese Reaktionen enorme Aktivierungsenergien aufzubringen sind. Unter Nutzung von Kohlenstoffnitrid-Katalyse konnten jedoch langsame Reaktionen mit dennoch hohen Ausbeuten gefunden werden. Es wurde spekuliert, dass die Alkine wohl wie Benzol über Elektronen-Donation aktiviert werden, während Nitrile mit den Kanten der C_3N_4 -Schichten über multiple Wasserstoffbrücken wechselwirken, was dem Katalysator eine sehr ausgeprägte Substratselektivität verleiht. Das kann an folgendem Beispiel verdeutlicht werden: Pyrazinnitril war eines der am schnellsten reagierenden Nitrile, während Benzonitril mit seiner ähnlichen Sterik und ähnlichen elektronischen Eigenschaften nicht reagierte. Es ist interessant, dass die so identifizierten verschiedenen katalytischen Funktionsweisen sehr

unterschiedlich auf die Perfektion der Kondensation und die resultierende Festkörperpackung reagierten. Während elektronische Wechselwirkungen bei hohen Kondensationsgraden und nicht zu kleiner Textur optimal waren, war die Katalyse, die auf H-Brücken und Kanten beruhte, am effektivsten mit niedrig kondensierten und defektreichen Materialien mit hoher innerer Oberfläche.

Die Friedel-Crafts(FC)-Acylierung ist ein typischer aromatischer C-H-Aktivierungsprozess. Mesoporöse C_3N_4 -Proben mit verschiedenen spezifischen Oberflächen wurden im Hinblick auf diese spezielle Reaktion untersucht,^[115] und es ergab sich, dass die hohe katalytische Aktivität sowohl von der Oberfläche als auch vom Kondensationsgrad abhing. Der große Vorteil einer solchen metallfreien heterogenen Katalyse ist, dass sie inhärent die Anwesenheit funktioneller Gruppen in den Reaktanten und als Abgangsgruppe erlaubt; ein Metall-Katalysator würde so üblicherweise deaktiviert werden. Der Nutzen von Carbonsäuren oder Alkoholen als Elektrophile liegt im Kern jetziger Bemühungen, die Friedel-Crafts-Reaktion nachhaltiger zu gestalten, und war bisher als sehr schwierig befunden worden.^[33,194,195] Dagegen erlaubte die Nutzung von mpg- C_3N_4 als Katalysator eine solche flexible Wahl der Reaktanten. Besonders konnten OH- oder NH_2 -Gruppen als Abgangsgruppen genutzt werden, was z. B. eine effektive Tieftemperatur-Alkylierung mit Alkoholen oder quartären Aminen oder selbst die Cyanierung mit Harnstoff erlaubte.^[116] Schema 9 fasst einige dieser ungewöhnlichen Reaktionspfade zusammen, die von Kohlenstoffnitrid unterstützt werden.

Optimale Temperaturbehandlung bei 600 °C zur Maximierung von Kondensation und Packung scheint bei der Friedel-Crafts-Reaktion die katalytische Aktivität zu erhöhen. Dies wurde so interpretiert, dass die Halbleitereigenschaften die Reaktion antreiben, indem Elektronendichte zum aromatischen System transferiert wird.



Schema 9. Einige der möglichen Friedel-Crafts-Reaktionen mit nachhaltigen Elektrophilen, katalysiert durch mpg- C_3N_4 .

Es ist interessant, dass viele dieser Reaktionen, die neue Funktionalitäten für die Reaktion nutzen, tatsächlich „biomimetisch“ oder „Enzym-artig“ aussehen, und es ist eine spannende Frage, warum besonders $g\text{-C}_3\text{N}_4$ für diese Reaktionen geeignet ist. Eine Antwort könnte sein, dass eine große Zahl CN-basierter, Stickstoff-reicher, konjugierter organischer Verbindungen wie Nucleobasen oder Porphyrine „molekulare Fossilien“ sind, die schon vorhanden waren, bevor das Leben begann.^[196]

6. C_xN_y jenseits des C_3N_4

Eine notwendige und auch relevante Frage ist damit, ob $g\text{-C}_3\text{N}_4$ „einzigartig“ ist, oder ob es nur ein einfach zugänglicher Fall für eine viel breitere Klasse an heterogenen Organokatalysatoren darstellt. Unserer Meinung nach gibt es bereits genug Experimente, um sicher die zweite Möglichkeit zu vertreten. Es gibt unendlich viele Arten, Kohlenstoff durch Stickstoff in Graphit oder Kohlenstoffnanoröhren selbst in regulärer Weise zu ersetzen, und die Notation „Kohlenstoffnitride“ kann für eine viel größere Familie von verwandten Verbindungen stehen (z.B. C_3N_3 , C_3N_2 , C_3N , C_5N , C_{10}N_3 , usw.), alle möglicherweise aus entsprechenden Monomeren polykondensierbar. Dieser Ansatz eröffnet neue Möglichkeiten zur Herstellung katalytischer Polymere, Gerüstverbindungen und Festkörpern mit neuen und möglicherweise aufregenden Eigenschaften.

In einigen der Anwendungen, die oben diskutiert wurden, erniedrigte fortgesetzte thermische Behandlung jenseits des Stabilitätspunkts bereits den Stickstoffgehalt maßgeblich und führte trotzdem zu höheren katalytischen Aktivitäten (z.B. Lit. [129,130]). Eine anderer wohldokumentierter Fall sind die sogenannten „Stickstoff-dotierten Kohlenstoffe“, bei denen nur kleinere Mengen des strukturellen Kohlenstoffes durch Stickstoff ersetzt wurden. Stickstoff-dotierte Kohlenstoffe sind bereits bekannt, die als metallfreie Katalysatoren für die Sauerstoff-Reduktion wirken (für einige neuere Arbeiten, siehe z.B. Lit. [197–199]), die Aktivität ist aber noch

nicht wirklich wettbewerbsfähig. Den hier präsentierten Konzepten folgend wurde von unserer Gruppe die (metallfreie) Synthese Stickstoff-dotierter Kohlenstoffmaterialien durch die thermische Kondensation von nichtflüchtigen ionischen Flüssigkeiten mit dem Dicyanamid-Anion bei Temperaturen bis zu 1000°C beschrieben.^[200,201] Kohlenstoff mit Stickstoff-Gehalten von bis zu 10.4 Gew.-% wurden erhalten, die in ihrer Leitfähigkeit und der Oxidationsstabilität dem reinen graphitischen Kohlenstoff deutlich überlegen sind.^[200,202] Diese Beobachtungen stimmten mit den vielen anderen positiven Berichten über verbesserte elektronische und mechanische Eigenschaften von Kohlenstoffmaterialien durch N-Dotierung gut überein.^[203–206] In diesen Arbeiten wurde auch gezeigt, dass die Zustandsdichte am Fermi-Niveau ($D(E_F)$) und die Austrittsarbeit mit der Stickstoffdichte linear zunehmen, hin bis zu einer metallartigen Leitfähigkeit. Weil der Stickstoff auch die Lage des HOMO hin zu edlerem Charakter verschiebt, wurden N-dotierte Kohlenstoffe schon als „noble carbons“ („Edelkohlenstoffe“) bezeichnet (der Effekt ist zu vergleichen mit dem Einfluss von z.B. Chrom in Edelstahl). Diese Kombination von edlem Verhalten, Basencharakter und metallischem Verhalten kann tatsächlich als ein sehr guter Ausgangspunkt für eine Reihe von katalytischen Anwendungen angesehen werden.

Im Sinne dieser Betrachtungen und einer Copolymerisations-Synthese wurden die einfachen (Stickstoff-reichen) Nucleobasen als effektive, funktionelle Comonomere in die Kondensation ionischer Flüssigkeiten eingebracht, und N-dotierte Kohlenstoffe mit mehr als 14 % Stickstoff wurden erhalten.^[207] Das entspricht einem formalen „ C_6N “. Dieser metallfreie Katalysator wurde dann in eine Mesoporenstruktur gegossen und erwies sich als hoch aktiv in der elektrokatalytischen Reduktion von Sauerstoff (ORR). Er zeigte hierbei im basischen Bereich Aktivitäten, die dem klassischen Brennstoffzellenkatalysator Pt/C überlegen waren. (Abbildung 18a)

Dieser Fall verdeutlicht sehr schön das Potential der N-dotierten Kohlenstoffe, da ohne metallische Leitfähigkeit und höchster chemischer Resistenz eine Anwendung in einer

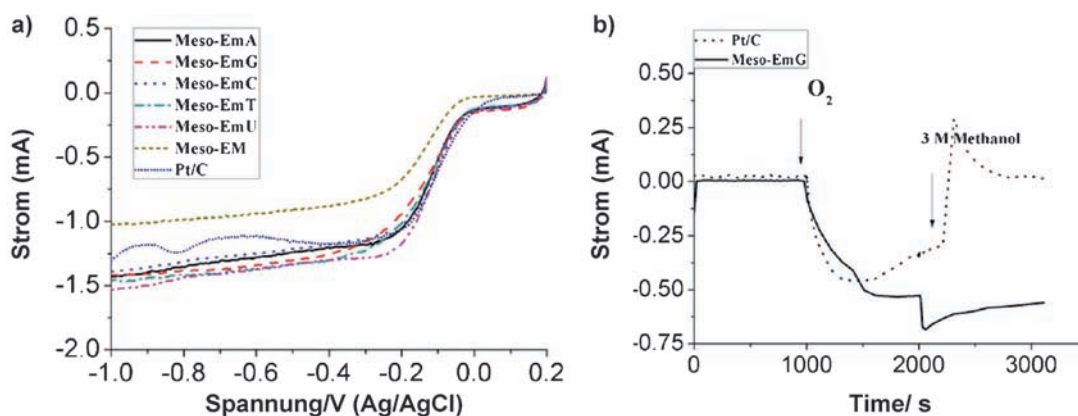


Abbildung 18. a) Polarisationskurven verschiedener N-dotierter Kohlenstoffe auf einer rotierenden Scheibenelektrode aus glasartigem Kohlenstoff, verglichen mit der Referenz 20 Gew.-% Pt/C. Bedingungen: O_2 -gesättigte 0.1 M KOH bei einem Vorschub von 10 mVs^{-1} und einer Drehgeschwindigkeit von 1600 rpm; b) Strom-Zeit-Antwort ($i-t$) von den Katalysatoren Meso-EmG und 20 Gew.-% Pt/C bei -0.26 V in 0.1 M KOH gesättigt mit N_2 (0–1000 s) und O_2 (1000–2000 s), und in O_2 -gesättigter 3 M CH_3OH (2000–3000 s). Wiedergabe mit Genehmigung der American Chemical Society. Copyright 2010.^[207]

Brennstoffzelle undenkbar wäre. Zusätzlich erwies sich das System als inert gegenüber der typischen Schwäche aller Platin-basierten Katalysatoren, der Methanol-Vergiftung (Abbildung 18b). Diese chemische Kreuzempfindlichkeit existiert für Kohlenstoff natürlich als solche nicht: Der C₃N₄-basierte Elektrokatalysator arbeitet weiter, während der Platin-Katalysator vergiftet wird und stirbt.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Seit der ersten Nutzung von g-C₃N₄ als metallfreier organischer heterogener Katalysator im Jahre 2006^[115,116] hat die Anzahl und auch die Breite der Untersuchungen der katalytischen, elektrokatalytischen und photokatalytischen Leistungen dieser Substanzklasse stark zugenommen. In diesem Aufsatz versuchten wir, seine spezielle Struktur und seine Eigenschaften herauszuarbeiten, wir diskutierten verschiedene Arten seiner Modifikation, und wir schilderten Anwendungen in der nachhaltigen Chemie. Es ist die Besonderheit der modifizierten Kohlenstoffnitride, dass sie heterogene Organokatalysatoren sind, d. h., sie katalysieren Reaktionen durch organische Wechselwirkungen und Aktivierungsschemata. Zusätzlich ist Kohlenstoffnitrid ein Halbleiter mit mittelgroßer Bandlücke, bei dem sowohl das HOMO als auch das LUMO in einem Bereich liegen, wo milde Elektronentransfers bewerkstelligt werden können, mit einem enormen chemischen Potential.

Wie erwähnt, hat das Kohlenstoffnitrid und seine Modifikationen in vielen Fällen neue Möglichkeiten auch für praktische Anwendungen geschaffen, einschließlich der künstlichen Photosynthese, Oxidations- und Reduktionsreaktionen, Basenkatalyse oder auch Aktivierung von Aromaten oder Doppel- und Dreifachbindungen. Im Vergleich mit klassischen heterogenen Katalysatoren oder Katalysatorträgern hat Kohlenstoffnitrid viele Vorteile, wie metallfrei zu sein, eine gute thermische und chemische Stabilität und einstellbare Elektronenstruktur zu besitzen, und eben im Überfluss herstellbar und preiswert zu sein. Deswegen kann man vorhersehen, dass das Interesse an Kohlenstoffnitrid in der nachhaltigen Chemie eher noch stark steigen wird, und weitere Grundlagenarbeiten sind sicherlich noch vonnöten. So sind die katalytischen Reaktionsgeschwindigkeiten noch sehr gering, wenn keine metallischen Aktivoren benutzt wurden; dies wurde auf die Rolle der kovalenten Natur der Bindungen zurückgeführt, die sich reversibel bilden und auch wieder spalten müssen.

Wir glauben – um einen Blick in die Zukunft zu wagen –, dass „Enzym-artige“ multifunktionelle Modifizierungen von Kohlenstoffnitrid-Gerüstverbindungen, wohl am günstigsten als funktionelle Poren und Taschen, sicherlich den Königsweg zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Kohlenstoffnitrid darstellen. Ein anderes Ziel muss sein, die Korrelationen zwischen der variablen Struktur von Kohlenstoffnitrid und seiner katalytischen Aktivität in verschiedenen Reaktionen besser zu verstehen. Es ist immer noch nicht klar, wie Kohlenstoffnitrid mit den Reaktanten und den Produkten wechselwirkt und wie Kohlenstoffnitrid wirklich in die Reaktion eingreift. Um hier grundsätzliche Aussagen zu ermöglichen,

müssen die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Kohlenstoffnitrid noch besser verstanden werden.

Eine weitere große und auch lohnenswerte Aufgabe liegt in der Vergrößerung der kristallinen Domänen und der Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften in einem traditionellen Halbleiter-Denken. Dies ist eine Herausforderung, da Kohlenstoffnitrid und seine Modifikationen durch eine Polymerisation in Substanz präpariert werden und damit unvollständige Kondensation und kinetisch gestörte Strukturen eher inhärent sind und von Reaktion zu Reaktion variieren. Da jedoch die organische Chemie der C-N-Bindungsbildung sehr reichhaltig ist, erwarten wir die Einführung von besseren, milderen und reversibleren Syntheseprotokollen, welche wiederum die Selbstorganisation hin zu verbesserten Strukturen mit größeren Domänen erlauben. Aus der Sicht praktischer Anwendungen in der nachhaltigen Chemie wurden bisher nur wenige Reaktionen überhaupt angetestet. Diese haben allerdings sehr schön die erforderliche Toleranz des Systems gegen Substrat-Multifunktionalität und Wasser bestätigt. Die Anwendung dieser Katalysatorklasse auf spezifische Schlüsselreaktionen und bestimmte Substrate ist eine unserer Aufgaben für die nahe Zukunft.

Wir danken dem EnerChem-Projekthaus der Max-Planck-Gesellschaft sowie all unseren Forschungspartnern, die uns bei diesen Projekten begleitet haben. Y.W. dankt der National Natural Science Foundation of China (20806065) für die Unterstützung.

Eingegangen am 16. Februar 2011

Online veröffentlicht am 23. November 2011

- [1] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3691.
- [2] R. E. Galian, J. Perez-Prieto, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1488–1498.
- [3] A. Corma, *Nature* **2009**, *461*, 182–183.
- [4] D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 3–5.
- [5] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686–694.
- [6] D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3615–3640.
- [7] T. Ishida, M. Haruta, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7288–7290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7154–7156.
- [8] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
- [9] X. Huang, X. M. Liu, Q. Luo, J. Q. Liu, J. C. Shen, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1171–1184.
- [10] A. P. Wight, M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589–3613.
- [11] U. Díaz, T. García, A. Velty, A. Corma, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5970–5979.
- [12] D. S. Su, J. Zhang, B. Frank, A. Thomas, X. C. Wang, J. Paraknowitsch, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 169–180.
- [13] R. Rinaldi, F. Schüth, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 610–626.
- [14] J. V. Liebig, *Ann. Pharm.* **1834**, *10*, 10.
- [15] D. J. Benard, C. Linnen, A. Harker, H. H. Michels, J. B. Addison, R. Ondercin, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6010–6019.
- [16] X. J. Bai, C. B. Cao, X. Y. Xu, Q. A. Yu, *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 2148–2153.
- [17] X. J. Bai, C. B. Cao, X. Y. Xu, *Mater. Sci. Eng. B* **2010**, *175*, 95–99.

- [18] R. Wäsche, M. Hartelt, U. Springborn, K. Bewilogua, M. Keunecke, *Wear* **2010**, 269, 816–825.
- [19] M. Naffakh, V. Lopez, F. Zamora, M. A. Gomez, *Soft Mater.* **2010**, 8, 407–425.
- [20] X. Xia, C. H. Zhou, D. S. Tong, M. Liu, D. Zhang, M. Fang, W. H. Yu, *Mater. Lett.* **2010**, 64, 2620–2623.
- [21] T. Tokoroyama, N. Umehara, M. Kamiya, Y. Fuwa, *J. Jpn. Soc. Tribol.* **2010**, 55, 659–665.
- [22] R. V. Shalae, A. N. Ulyanov, A. M. Prudnikov, G. M. Shin, S. I. Yoo, V. N. Varyukhin, *Phys. Status Solidi A* **2010**, 207, 2300–2302.
- [23] G. F. Jiang, C. H. Zhou, X. Xia, F. Q. Yang, D. S. Tong, W. H. Yu, S. M. Liu, *Mater. Lett.* **2010**, 64, 2718–2721.
- [24] J. C. Byers, P. Tamiasso-Martinhon, C. Deslouis, A. Pailleret, O. A. Semenikhin, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 18474–18480.
- [25] I. Banerjee, N. Kumari, A. K. Singh, M. Kumar, P. Laha, A. B. Panda, S. K. Pabi, P. K. Barhai, S. K. Mahapatra, *Thin Solid Films* **2010**, 518, 7240–7244.
- [26] D. G. Liu, J. P. Tu, C. F. Hong, C. D. Gu, S. X. Mao, *Surf. Coat. Technol.* **2010**, 205, 152–157.
- [27] M. Ben Karoui, R. Gharbi, N. Elzayed, M. Fathallah, E. Tresso in *Proceedings of the Jmsm 2008 Conference, Vol. 2* (Hrsg.: A. Cheikhrouhou), **2009**, S. 873–879.
- [28] S. W. Bian, Z. Ma, W. G. Song, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 8668–8672.
- [29] E. Kroke, M. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 493–532.
- [30] A. Vinu, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 816–827.
- [31] H. Ito, T. Nozaki, A. Saikubo, N. Yamada, K. Kanda, M. Niibe, H. Saitoh, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 6575–6579.
- [32] S. J. Yang, J. H. Cho, G. H. Oh, K. S. Nahm, C. R. Park, *Carbon* **2009**, 47, 1585–1591.
- [33] X. D. Bai, D. Y. Zhong, G. Y. Zhang, X. C. Ma, S. Liu, E. G. Wang, Y. Chen, D. T. Shaw, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 1552–1554.
- [34] Q. A. Li, J. P. Yang, D. Feng, Z. X. Wu, Q. L. Wu, S. S. Park, C. S. Ha, D. Y. Zhao, *Nano Res.* **2010**, 3, 632–642.
- [35] E. Haque, J. W. Jun, S. N. Talapaneni, A. Vinu, S. H. Jhung, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 10801–10803.
- [36] Z. B. Zhou, R. Q. Cui, Q. J. Pang, G. M. Hadi, Z. M. Ding, W. Y. Li, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2002**, 70, 487–493.
- [37] Y. J. Zhang, M. Antonietti, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 1307–1311.
- [38] V. Di Noto, E. Negro, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 7564–7574.
- [39] S. P. Lee, J. G. Lee, S. Chowdhury, *Sensors* **2008**, 8, 2662–2672.
- [40] S. P. Lee, *Sensors* **2008**, 8, 1508–1518.
- [41] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J. O. Muller, R. Schlogl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 4893–4908.
- [42] Y. Wang, J. S. Zhang, X. C. Wang, M. Antonietti, H. R. Li, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3428–3431; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3356–3359.
- [43] S. C. Yan, Z. S. Li, Z. G. Zou, *Langmuir* **2010**, 26, 3894–3901.
- [44] Y. Miyamoto, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Solid State Commun.* **1997**, 102, 605–608.
- [45] E. Horvath-Bordon, E. Kroke, I. Svoboda, H. Fuess, R. Riedel, *New J. Chem.* **2005**, 29, 693–699.
- [46] Y. J. Bai, B. Lu, Z. G. Liu, L. Li, D. L. Cui, X. G. Xu, Q. L. Wang, *J. Cryst. Growth* **2003**, 247, 505–508.
- [47] Y. C. Zhao, Z. Liu, W. G. Chu, L. Song, Z. X. Zhang, D. L. Yu, Y. J. Tian, S. S. Xie, L. F. Sun, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 1777–1781.
- [48] M. Groenewolt, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1789–1792.
- [49] T. Komatsu, T. Nakamura, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 474–478.
- [50] X. F. Li, J. Zhang, L. H. Shen, Y. M. Ma, W. W. Lei, Q. L. Cui, G. T. Zou, *Appl. Phys. A* **2009**, 94, 387–392.
- [51] Y. Wang, Y. Di, M. Antonietti, H. R. Li, X. F. Chen, X. C. Wang, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 5119–5121.
- [52] M. Antonietti, P. Fratzl, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 166–170.
- [53] X. C. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanebe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 76–80.
- [54] Y. Wang, H. R. Li, J. Yao, X. C. Wang, M. Antonietti, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 446–450.
- [55] S. C. Yan, Z. S. Li, Z. G. Zou, *Langmuir* **2009**, 25, 10397–10401.
- [56] F. Z. Su, S. C. Mathew, G. Lipner, X. Z. Fu, M. Antonietti, S. Blechert, X. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16299–16301.
- [57] Y. J. Zhang, A. Thomas, M. Antonietti, X. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 50–51.
- [58] G. Liu, P. Niu, C. H. Sun, S. C. Smith, Z. G. Chen, G. Q. Lu, H. M. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11642–11648.
- [59] J. H. Zhang, J. H. Sun, K. Maeda, K. Domen, P. Liu, M. Antonietti, X. Z. Fu, X. C. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 675–678.
- [60] A. V. Semench, L. N. Blinov, *Glass Phys. Chem.* **2010**, 36, 199–208.
- [61] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 486–509.
- [62] L. Pauling, J. H. Sturdivant, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1937**, 23, 615–620.
- [63] C. E. Redemann, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 842–846.
- [64] M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1985**, 32, 7988–7991.
- [65] A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **1989**, 245, 841–842.
- [66] M. L. Cohen, *Science* **1993**, 261, 307–308.
- [67] D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science* **1996**, 271, 53–55.
- [68] J. L. Corkill, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 17622–17624.
- [69] L. Maya, D. R. Cole, E. W. Hagaman, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74, 1686–1688.
- [70] C. M. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber, *Science* **1993**, 261, 334–337.
- [71] D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Alabayati, S. S. Todorov, J. W. Rabalais, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 118–121.
- [72] K. M. Yu, M. L. Cohen, E. E. Haller, W. L. Hansen, A. Y. Liu, I. C. Wu, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 5034–5037.
- [73] J. P. Riviere, D. Texier, J. Delafond, M. Jaouen, E. L. Mathe, J. Chaumont, *Mater. Lett.* **1995**, 22, 115–118.
- [74] Z. M. Ren, Y. C. Du, Y. X. Qiu, J. D. Nu, Z. F. Ying, X. X. Xiong, F. M. Li, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 5274–5277.
- [75] Y. W. Yang, K. A. Nelson, F. Adibi, *J. Mater. Res.* **1995**, 10, 41–48.
- [76] D. C. Nesting, J. V. Badding, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1535.
- [77] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 10362–10365.
- [78] J. E. Lowther, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 11683–11686.
- [79] J. Ortega, O. F. Sankey, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 2624–2627.
- [80] M. J. Bojdys, J. O. Müller, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8177–8182.
- [81] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10208–10300.
- [82] L. Seyfarth, J. Seyfarth, B. V. Lotsch, W. Schnick, J. Senker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 2227–2237.
- [83] A. Sattler, S. Pagano, M. Zeuner, A. Zurawski, D. Gunzelmann, J. Senker, K. Müller-Buschbaum, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 13161–13170.
- [84] M. Döblinger, B. V. Lotsch, J. Wack, J. Thun, J. Senker, W. Schnick, *Chem. Commun.* **2009**, 1541–1543.
- [85] A. Sattler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 457–460.
- [86] D. R. Miller, J. J. Wang, E. G. Gillan, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2463–2469.
- [87] X.-X. Zou, G.-D. Li, Y.-N. Wang, J. Zhao, C. Yan, M.-Y. Guo, L. Li, J.-S. Chen, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1066–1068.
- [88] S. Matsumoto, E. Q. Xie, F. Izumi, *Diamond Relat. Mater.* **1999**, 8, 1175–1182.

- [89] J. Kouvetakis, A. Bandari, M. Todd, B. Wilkens, N. Cave, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 811–814.
- [90] C. Li, C. B. Cao, H. S. Zhu, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 1903–1906.
- [91] B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1891–1900.
- [92] Y. Young-Gui, B. G. Pfrommer, F. Mauri, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3388–3391.
- [93] B. Molina, L. E. Sansores, *Mod. Phys. Lett. B* **1999**, *13*, 193–201.
- [94] I. Alves, G. Demazeau, B. Tanguy, F. Weill, *Solid State Commun.* **1999**, *109*, 697–701.
- [95] Z. H. Zhang, K. Leinenweber, M. Bauer, L. A. J. Garvie, P. F. McMillan, G. H. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7788–7796.
- [96] M. Mattesini, S. F. Matar, A. Snis, J. Etourneau, A. Mavromaras, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 3151–3158.
- [97] A. Snis, S. F. Matar, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 10855–10863.
- [98] S. Courjault, B. Tanguy, G. Demazeau, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIC* **1999**, *2*, 487–490.
- [99] H. Montigaud, B. Tanguy, G. Demazeau, I. Alves, M. Birot, J. Dunogues, *Diamond Relat. Mater.* **1999**, *8*, 1707–1710.
- [100] V. N. Khabashesku, J. L. Zimmerman, J. L. Margrave, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3264–3270.
- [101] J. L. Zimmerman, R. Williams, V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 731–734.
- [102] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 508–512.
- [103] G. M. Rignanese, J. C. Charlier, X. Gonze, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 205416.
- [104] Y. Zhang, H. Sun, C. F. Chen, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 144115.
- [105] L. Gmelin, *Ann. Pharm.* **1835**, *15*, 252.
- [106] J. von Liebig, *Ann. Chem. Pharm.* **1850**, *50*, 337.
- [107] J. von Liebig, *Ann. Chem. Pharm.* **1850**, *73*, 257.
- [108] H. J. May, *Appl. Chem.* **1959**, 340.
- [109] J. Sehnert, K. Baerwinkel, J. Senker, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 10671–10680.
- [110] B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4956–4968.
- [111] T. Komatsu, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 799–801.
- [112] T. Komatsu, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 802–805.
- [113] A. Sattler, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 238–242.
- [114] E. Horvath-Bordon, R. Riedel, P. F. McMillan, P. Kroll, G. Miehe, P. A. van Aken, A. Zerr, P. Hoppe, O. Shebanova, I. McLaren, S. Lauterbach, E. Kroke, R. Boehler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1498–1502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1476–1480.
- [115] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4579–4583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4467–4471.
- [116] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Commun.* **2006**, 4530–4532.
- [117] E. G. Gillan, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3906–3912.
- [118] M. Kawaguchi, K. Nozaki, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 257–264.
- [119] M. Deifallah, P. F. McMillan, F. Cora, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5447–5453.
- [120] J. J. Wang, D. R. Miller, E. G. Gillan, *Chem. Commun.* **2002**, 2258–2259.
- [121] J. S. Zhang, X. F. Chen, K. Takanabe, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Z. Fu, M. Antonietti, X. C. Wang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 451–454; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 441–444.
- [122] M. Zhang, Y. Nakayama, S. Harada, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 4971–4977.
- [123] X. C. Wang, K. Maeda, X. F. Chen, K. Takanabe, K. Domen, Y. D. Hou, X. Z. Fu, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1680–1681.
- [124] S. Polarz, M. Antonietti, *Chem. Commun.* **2002**, 2593–2604.
- [125] C. D. Liang, K. L. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays, S. Dai, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5909–5913; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5785–5789.
- [126] A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 738–755.
- [127] Y. S. Jun, W. H. Hong, M. Antonietti, A. Thomas, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4270–4274.
- [128] X. F. Chen, Y. S. Jun, K. Takanabe, K. Maeda, K. Domen, X. Z. Fu, M. Antonietti, X. C. Wang, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4093–4095.
- [129] A. Vinu, K. Ariga, T. Mori, T. Nakanishi, S. Hishita, D. Golberg, Y. Bando, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1648–1652.
- [130] X. Jin, V. V. Balasubramanian, S. T. Selvan, D. P. Sawant, M. A. Chari, G. Q. Lu, A. Vinu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8024–8027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7884–7887.
- [131] P. Srinivasu, A. Vinu, S. Hishita, T. Sasaki, K. Ariga, T. Mori, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *108*, 340–344.
- [132] M. Antonietti, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 244–248.
- [133] D. H. Chen, Z. Li, Y. Wan, X. J. Tu, Y. F. Shi, Z. X. Chen, W. Shen, C. Z. Yu, B. Tu, D. Y. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1511–1519.
- [134] C. D. Liang, Z. J. Li, S. Dai, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3754–3776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3696–3717.
- [135] Y. Meng, D. Gu, F. Q. Zhang, Y. F. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. X. Wu, Z. X. Chen, Y. Wan, A. Stein, D. Y. Zhao, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4447–4464.
- [136] H. Kosonen, S. Valkama, A. Nykanen, M. Toivanen, G. ten Brinke, J. Ruokolainen, O. Ikkala, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 201–205.
- [137] Y. Wang, X. C. Wang, M. Antonietti, Y. J. Zhang, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 435–439.
- [138] L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 4163–4174.
- [139] X. R. Wang, X. L. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. L. Wang, J. Guo, H. J. Dai, *Science* **2009**, *324*, 768–771.
- [140] L. Zhao, N. Baccile, S. Gross, Y. J. Zhang, W. Wei, Y. H. Sun, M. Antonietti, M. M. Titirici, *Carbon* **2010**, *48*, 3778–3787.
- [141] L. Zhao, X. F. Chen, X. C. Wang, Y. J. Zhang, W. Wei, Y. H. Sun, M. Antonietti, M. M. Titirici, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3317–3321.
- [142] Q. Wang, C. C. Chen, W. H. Ma, H. Y. Zhu, J. C. Zhao, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4765–4769.
- [143] N. Fukata, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2829–2832.
- [144] Y. P. Sun, K. F. Fu, Y. Lin, W. J. Huang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1096–1104.
- [145] N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5366–5397.
- [146] T. Ouyang, K. P. Loh, D. C. Qi, A. T. S. Wee, M. Nesladek, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1286–1293.
- [147] X. C. Wang, X. F. Chen, A. Thomas, X. Z. Fu, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1609–1612.
- [148] J. J. Zhu, S. A. C. Carabineiro, D. Shan, J. L. Faria, Y. J. Zhu, J. L. Figueiredo, *J. Catal.* **2010**, *274*, 207–214.
- [149] P. Ritterskamp, A. Kuklya, M. A. Wustkamp, K. Kerpen, C. Weidenthaler, M. Demuth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7917–7921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7770–7774.
- [150] S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburd, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, *324*, 74–77.
- [151] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278.
- [152] F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 35–54.
- [153] K. Maeda, X. C. Wang, Y. Nishihara, D. L. Lu, M. Antonietti, K. Domen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4940–4947.
- [154] Y. Di, X. C. Wang, A. Thomas, M. Antonietti, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 834–838.

- [155] Q. Y. Li, B. Yue, H. Iwai, T. Kako, J. H. Ye, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4100–4105.
- [156] K. Takanabe, K. Kamata, X. C. Wang, M. Antonietti, J. Kubota, K. Domen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 13020–13025.
- [157] L. Que, W. B. Tolman, *Nature* **2008**, *455*, 333–340.
- [158] T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2329–2363.
- [159] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3837–3892.
- [160] I. Hermans, E. S. Spier, U. Neuenschwander, N. Turra, A. Baiker, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1162–1174.
- [161] Y. Wang, H. R. Li, M. Antonietti, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [162] I. Hermans, P. A. Jacobs, J. Peeters, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4229–4240.
- [163] F. Li, M. Wang, C. B. Ma, A. P. Gao, H. B. Chen, L. C. Sun, *Dalton Trans.* **2006**, 2427–2434.
- [164] C. He, J. J. Li, P. Li, J. Cheng, Z. P. Hao, Z. P. Xu, *Appl. Catal. B* **2010**, *96*, 466–475.
- [165] H. Z. Liu, T. Jiang, B. X. Han, S. G. Liang, Y. X. Zhou, *Science* **2009**, *326*, 1250–1252.
- [166] N. Herron, C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2837–2839.
- [167] R. Bal, M. Tada, T. Sasaki, Y. Iwasawa, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 462–466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 448–452.
- [168] X. F. Chen, J. S. Zhang, X. Z. Fu, M. Antonietti, X. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11658–11659.
- [169] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. de Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinace, E. L. Fires, *Appl. Catal. A* **2001**, *211*, 1–17.
- [170] T. F. S. Silva, G. S. Mishra, M. F. G. da Silva, R. Wanke, L. Martins, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.* **2009**, 9207–9215.
- [171] M. D. Hughes, Y. J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D. I. Enache, A. F. Carley, G. A. Attard, G. J. Hutchings, F. King, E. H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, *Nature* **2005**, *437*, 1132–1135.
- [172] R. E. White, J. T. Groves, G. A. McClusky, *Acta Biol. Med. Ger.* **1979**, *38*, 475–482.
- [173] G. Smeureanu, A. Aggarwal, C. E. Soll, J. Arijeloye, E. Malave, C. M. Drain, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12133–12140.
- [174] D. Ferri, A. Baiker, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1323–1333.
- [175] S. A. Tromp, I. Matijosyte, R. A. Sheldon, I. Arends, G. Mul, M. T. Kreutzer, J. A. Moulijn, S. de Vries, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 827–833.
- [176] D. I. Enache, J. K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Science* **2006**, *311*, 362–365.
- [177] R. A. Sheldon, I. Arends, G. J. Ten Brink, A. Dijkman, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 774–781.
- [178] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2096–2126.
- [179] Q. Wang, M. A. Zhang, C. C. Chen, W. H. Ma, J. C. Zhao, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8148–8151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7976–7979.
- [180] M. A. Zhang, C. C. Chen, W. H. Ma, J. C. Zhao, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9876–9879; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9730–9733.
- [181] J. Gawronski, N. Wascinska, J. Gajewy, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5227–5252.
- [182] K. C. Nicolaou, C. J. N. Mathison, T. Montagnon, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4211–4216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4077–4082.
- [183] F. Z. Su, S. C. Mathew, L. Möhlmann, M. Antonietti, X. C. Wang, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 683–686; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 657–660.
- [184] C. C. Chen, W. H. Ma, J. C. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4206–4219.
- [185] S. C. Yan, S. B. Lv, Z. S. Li, Z. G. Zou, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1488–1491.
- [186] Y. Wang, J. Yao, H. R. Li, D. S. Du, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2362–2365.
- [187] S. Watanabe, V. Arunajatesan, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 1150–1152.
- [188] M. Chatterjee, H. Kawanami, M. Sato, A. Chatterjee, T. Yokoyama, T. Suzuki, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1912–1924.
- [189] P. Makowski, R. D. Cakan, M. Antonietti, F. Goettmann, M. M. Titirici, *Chem. Commun.* **2008**, 999–1001.
- [190] K. K. R. Datta, B. V. S. Reddy, K. Ariga, A. Vinu, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6097–6101; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5961–5965.
- [191] N. Macleod, R. M. Lambert, *Appl. Catal. B* **2002**, *35*, 269–279.
- [192] J. J. Zhu, Y. C. Wei, W. K. Chen, Z. Zhao, A. Thomas, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6965–6967.
- [193] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1455–1460.
- [194] A. H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bönemann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4403–4406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4303–4306.
- [195] M. Groenewolt, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4360–4364.
- [196] C. Laporte, P. Baules, A. Laporterie, J. R. Desmurs, J. Dubac, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIc* **1998**, *1*, 141–150.
- [197] K. P. Gong, F. Du, Z. H. Xia, M. Durstock, L. M. Dai, *Science* **2009**, *323*, 760–764.
- [198] M. Lefevre, E. Proietti, F. Jaouen, J. P. Dodelet, *Science* **2009**, *324*, 71–74.
- [199] F. Jaouen, J. Herranz, M. Lefevre, J. P. Dodelet, U. I. Kramm, I. Herrmann, P. Bogdanoff, J. Maruyama, T. Nagaoka, A. Garsuch, J. R. Dahn, T. Olson, S. Pylypenko, P. Atanassov, E. A. Ustinov, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1623–1639.
- [200] J. P. Paraknowitsch, J. Zhang, D. S. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 87–92.
- [201] J. P. Paraknowitsch, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6746–6758.
- [202] J. S. Lee, X. Q. Wang, H. M. Luo, G. A. Baker, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4596–4597.
- [203] R. Czerw, M. Terrones, J. C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P. M. Ajayan, W. Blau, M. Ruhle, D. L. Carroll, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 457–460.
- [204] A. C. M. Carvalho, M. C. dos Santos, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 084305.
- [205] X. Q. Wang, S. Dai, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6814–6818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6664–6668.
- [206] K. K. R. Datta, W. Balasubramanian, K. Ariga, A. Vinu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3390–3397.
- [207] W. Yang, T.-P. Fellingner, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 206–209.