

Stickstoffdotierter sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff als hervorragender Oxidationskatalysator**

Yongjun Gao, Gang Hu, Jun Zhong, Zujin Shi, Yuanshuai Zhu, Dang Sheng Su,*
Jianguo Wang,* Xinxhe Bao und Ding Ma*

Strategien zur effizienten C-H-Aktivierung setzen üblicherweise auf heterogene^[1] oder homogene^[2] Katalysen. Eine zentrale Bedeutung kommt hier den Übergangsmetallen oder metallorganischen Zentren zu, welche für einen erfolgreichen Angriff auf eine bestimmte C-H-Bindung entscheidend sind.^[3] Dennoch konnten wir zeigen, dass auch Nanokohlenstoff-Materialien geeignet sind, kurzkettige Alkane über eine katalytische Dehydrierung zu aktivieren, wenn auch bei relativ hohen Temperaturen.^[4] Die Erforschung der C-H-Aktivierung bei moderaten Temperaturen zur Wertsteigerung der Produkte mit preisgünstigen metallfreien Katalysatoren ist daher von besonderem Interesse. Ein eleganter Ansatz ist die Entwicklung metall- oder bordotierter Kohlenstoffnitride als Katalysatoren, welche in der selektiven Oxidation allylischer und benzyllischer Kohlenwasserstoffe in organischen Lösungsmitteln zu moderaten Umsätzen führen.^[5] Ansätze zur Aktivitätssteigerung führten zu N-Alkoxysulfonyloxaziridinen für die Aktivierung von $C(sp^3)$ -H-Bindungen,^[6] obwohl hier ein kompliziertes katalytisches System zur effizienten Katalysatorrückführung benötigt wird.

Aufgeblätterter Kohlenstoff aus wenigen Graphenschichten^[7] weist ungewöhnliche elektronische Eigenschaften auf,^[8] welche eine hohe chemische Reaktivität vermuten lassen.^[9] Das Material wurde als Katalysator für Hydrierung,^[10] Ringöffnung,^[11] Polymerisation und C-H-Oxidation^[12] sowie als Träger für Metalloxidkatalysatoren eingesetzt.^[13] Hier beschreiben wir nun die außergewöhnlich hohe Aktivität stickstoffdotierter Graphenmaterialien für die Aktivierung benzyllischer C-H-Bindungen. Stickstoff wird überwiegend im graphitischen Gitter eingebunden, wo eine hohe Ladungs- und Spindichte in benachbarten *ortho*-positionierten Kohlenstoffatomen induziert wird, welches hier die Bildung reaktiver Sauerstoffspezies begünstigt. Dadurch zeigt das Material seine Aktivität bereits bei Raumtemperatur.

Zunächst untersuchten wir die Oxidation von Ethylbenzol in wässriger Phase mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) als Oxidationsmittel und ohne Katalysatoreinsatz. Nach 24 h Reaktionsdauer konnte mit GC keine nennenswerte Aktivität festgestellt werden (Tabelle 1, Nr. 1). Dann setzten wir im Lichtbogen hergestelltes Graphen (Arc-C)^[14] als Katalysator für diese Reaktion ein. Überraschenderweise führte dieses Material bei 353 K zu einer Acetophenon-Ausbeute von 20.7 % (Tabelle 1, Nr. 2). Da Arc-C im Lichtbogen an einer Graphitelektrode in einer NH_3/He -Atmosphäre hergestellt wurde, zeigt die Elementaranalyse (EA) außer 0.7 % Stickstoff keine anderen Fremdelemente (Sauerstoff ist hier nicht detektierbar), und XPS weist einen C-Gehalt von 97.9 % mit Anteilen von N (0.9 %) und O (1.1 %) aus. Dies legt nahe, dass der schichtförmige Kohlenstoff selbst die Funktionalisierung des Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff katalysiert. Die kleine Oberfläche von Arc-C ($61.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ist ein klarer Nachteil in Bezug auf katalytische Anwendungen. Für eine höhere Leistung untersuchten wir daher aufgeblätterten Kohlenstoff (Mehrlagengraphen) mit einer weit größeren Oberfläche ($423.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Dieses Material, im folgenden LC („layered carbon“) genannt, wurde pyrolytisch aus Graphenoxid hergestellt. Obwohl die Oberfläche somit rund siebenmal größer ist als bei Arc-C, ergab LC eine ähnliche Acetophenon-Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 4), was zunächst überraschte. Ein sehr geringer Stickstoffgehalt von 0.4 % in LC sollte hier erwähnt werden.

Als nächstes untersuchten wir den Zusammenhang zwischen Stickstoffgehalt und katalytischer Aktivität. Hierzu präparierten wir stickstoffdotiertes Mehrlagengraphen mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt über Gasphasen-CVD mit Acetonitril als Stickstoffquelle. Auf der Nanometerskala wurde der Stickstoff sehr homogen in das System eingebracht (Abbildung S1). Wie in Tabelle 1 (Nr. 5–8) gezeigt, ergaben die stickstoffdotierten Proben (benannt als LC-N-*x*) eine

[*] Y. Gao, Dr. G. Hu, Prof. Dr. Z. Shi, Prof. Dr. D. Ma
Beijing National Laboratory for Molecular Sciences
College of Chemistry and Molecular Engineering
Peking University, Beijing 100871 (China)
E-Mail: dma@pku.edu.cn

Y. Gao, Prof. Dr. X. Bao
State Key Lab of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics
Chinese Academy of Sciences, Dalian (China)

Dr. J. Zhong
Institute of Functional Nano & Soft Materials (FUNSOM)
Soochow University, Suzhou 215123 (China)





Y. Zhu, Prof. Dr. J. Wang
College of Chemical Engineering and Materials Science
Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032 (China)
E-Mail: jgw@zjut.edu.cn

Prof. Dr. D. S. Su
Shenyang National Laboratory for Materials Science
Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science
72 Wenhua Road, 110016 Shenyang (China)
E-Mail: dangsheng@fhi-berlin.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Natural Science Foundation of China (21176221, 21222306, 21173009, 21133010) und dem 973 Project (2011CB201402, 2013CB933100, 2011CBA00504) finanziell unterstützt. Absorptionsmessungen mit weichen Röntgenstrahlen wurden in der Soft X-Ray Magnetic Circular Dichroism Endstation (SXMCD), National Synchrotron Radiation Laboratory (Hefei), durchgeführt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207918> zu finden.

Tabelle 1: Katalytische Aktivität verschiedener Kohlenstoffmaterialien in der Oxidation von Ethylbenzol in wässriger Phase.^[a]

Nr.	Katalysator	N [%]	C [%]	N [%]	O [%]	Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]			
		EA	XPS	XPS	XPS						
1	–	–	–	–	–	–	2.7	1.9	–	–	–
2	Arc-C	0.7	97.9	0.9	1.1	61.3	45.9	20.7	1.8	3.8	1.4
3	Arc-C-N	1.5	94.2	3.9	1.9	38.3	87.8	75.5	0.3	3.2	1.5
4	LC	0.4	98.2	0	1.8	423.6	56.0	27.3	3.1	2.9	1.4
5	LC-N-1.1	1.1	96.4	1.4	2.2	447.1	63.7	36.0	2.4	3.3	1.4
6	LC-N-3.6	3.6	94.5	3.4	2.1	437.3	95.4	84.4	0.1	1.6	–
7	LC-N-4.6	4.6	93.0	4.9	2.1	232.4	97.9	86.4	–	–	5.2
8	LC-N-8.9	8.9	90.8	7.8	1.4	83.7	98.6	91.3	–	–	5.0
9 ^[b]	LC-N-8.9	8.9	90.8	7.8	1.4	83.7	94.0	80.4	–	2.6	1.4

[a] Reaktionsbedingungen: Substrat (1.0 mmol), TBHP (3.0 mmol, 65 Gew.-% in Wasser), Katalysator (0.01 g), H₂O (3 mL), 353 K, 24 h; Umsatz und Ausbeute wurden mit GC ermittelt. [b] Reaktionstemperatur: 303 K; Reaktionsdauer: 96 h.

beträchtliche Steigerung der katalytischen Aktivität sowie einen deutlichen Anstieg der Selektivität für Acetophenon. Dies zeigt die Effektivität der Dotierung bezogen auf die Reaktivität. Überdies korreliert die Aktivität nicht mit der Oberfläche. Dagegen hängen Aktivität und Zielprodukt-Ausbeute klar vom Stickstoffgehalt ab (Tabelle 1, Nr. 4–8). Herausragend ist LC-N-8.9, mit einem N-Gehalt von 8.9%, das bei einem Ethylbenzol-Umsatz von 98.6% zu einer Acetophenon-Ausbeute von 91.3% führte (Tabelle 1, Nr. 8). Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit den Leistungen von Metallkatalysatoren und metallorganischen Komplexen oder übertrifft diese sogar.^[15] Im Unterschied zu Verfahren mit den herkömmlichen Katalysatoren läuft die Reaktion bei uns jedoch in (alkalifreier) wässriger Phase und unter milderen Reaktionsbedingungen (353 K) ab. Auch bei einer Reaktionstemperatur von nur 303 K wurde noch ein Umsatz von 94.0% erzielt (Tabelle 1, Nr. 9). Zudem können die stickstoffdotierten LC-Katalysatoren einfach und ohne Aktivitätsverlust wiederverwendet werden (Abbildung 1).

Weshalb sind diese stickstoffdotierten Kohlenstoffkatalysatoren so effektiv in der C-H-Aktivierung? Prinzipiell gibt es wenigstens vier Arten der Einbindung von Stickstoffatomen in das Kohlenstoffgitter, die sich in ihrer Position unterscheiden: graphitisch, pyridinisch, pyrrolisch und pyridinoxidartig.^[16] Um herauszufinden, welche dieser Arten zur erhöhten Aktivität beitragen, haben wir die Proben mit energiedispersiver Spektroskopie (EDS) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert. Da EDS ledig-

lich die Anwesenheit von N anzeigt (Abbildung S2), wurde dessen elektronische Struktur innerhalb des Graphengitters durch N 1s-XPS ermittelt.^[17] Wie in Abbildung 2 gezeigt, be-

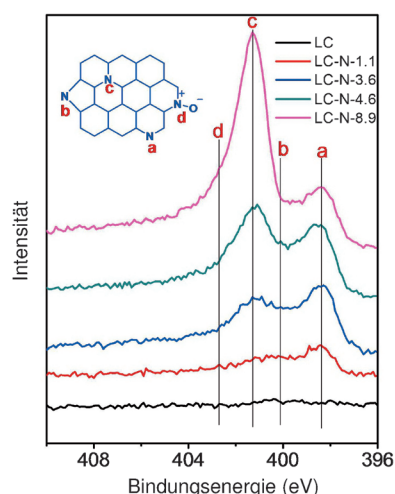


Abbildung 2. N 1s-XPS von LC und LC-N-x.

findet sich der Stickstoff in der Probe mit 1.1% N (LC-N-1.1), welche eine geringe Selektivität für Acetophenon von 36.0% zeigt, bevorzugt in pyridinischer Position (398.5 eV). Bei höherem Stickstoffgehalt (3.6% in LC-N-3.6) besetzen die N-Atome zunehmend graphitische Positionen (401.2 eV), wobei ein starker Anstieg der Acetophenon-Ausbeute zu verzeichnen ist (84.4%, Tabelle 1, Nr. 6). Je höher der Gehalt an graphitischem Stickstoff ist, desto höher ist auch die katalytische Aktivität. Tatsächlich ist diese bei LC-N-8.9 am höchsten. Diese Beobachtung deutet eine Schlüsselrolle von graphitischem Stickstoff für die beachtliche Aktivität in der katalytischen C-H-Oxidation an. Diese Annahme wird durch die enorm erhöhte katalytische Aktivität von Arc-C bestärkt, wenn dieses Material mit Stickstoff dotiert wird (Arc-C-N, Tabelle 1, Nr. 3). Auch hier wird Stickstoff überwiegend in graphitischen Positionen eingefügt (Abbildung S3).

Es bleibt die Frage, ob diese graphitähnlichen Stickstoffatome die chemische Reaktivität benachbarter Kohlenstoff-

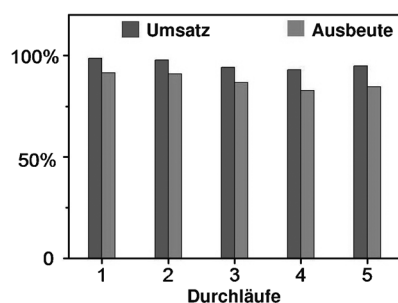


Abbildung 1. Wiederverwendungsversuch von LC-N-8.9.

atome durch elektronische Effekte erhöhen oder ob diese Atome selbst an der katalytischen Reaktion teilnehmen. Hierzu wurde die Reaktion mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) untersucht (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Abbildung 3 zeigt die XAS-Spektren von LC, LC-N-8.9, LC + O (mit TBHP behandeltes LC), LC-N-8.9 + O (mit TBHP behandeltes LC-N-8.9) und LC-N-8.9 + O + EB (mit TBHP und Ethylbenzol behandeltes LC-N-8.9) an den K-Kanten für C und N. Einige Arten von Iminen können durch Ar_2Se_2 -vermittelte Oxidation in reaktive Oxaziridine überführt werden, welche wiederum Alkane in die erwünschten Verbindungen umsetzen.^[6] Um den Re-

aktionsablauf in unserem System aufzuklären, haben wir zunächst mit N1s-XAS untersucht, ob reaktive Sauerstoffspezies auf diesen Stickstoffgruppen gebildet werden können. Abbildung 3a zeigt, dass auf LC und auf LC + O kein Stickstoffsignal detektiert werden kann, was mit dem entsprechenden N1s-XPS-Spektrum gut übereinstimmt. Für die Probe mit N-Dotierung gibt es Peaks bei 397.2, 398.3, 400.0 und 405.2 eV, welche dem pyridinischen $\text{C}=\text{N}-\pi^*$ -Zustand, Amino- bzw. $\text{C}=\text{N}$ -Gruppen, graphitischem N und dem generellen Übergang vom N1s-Rumpfniveau zum C-N- σ^* -Zustand entsprechen (Abbildung 3b)^[18].

Mithilfe von Dichtefunktionaltheorie (DFT) haben wir die theoretische K-Kante eines graphitischen N-Atoms berechnet. Die blau gestrichelte Kurvenanpassung in Abbildung 3b zeigt einen scharfen exzitonen Peak (C-N- σ^*) neben dem $\text{C}=\text{N}-\pi^*$ -Zustand. Tatsächlich ist das experimentell erhaltene Spektrum in guter Übereinstimmung mit der Simulation, wenn die übrigen Peaks anderen N-Gruppen zugeordnet werden. Bezeichnenderweise führen die Adsorption des Oxidationsmittels TBHP und die darauffolgende Reaktion mit Ethylbenzol nicht zur Bildung einer neuen Spezies, da kein Anzeichen einer neuen Bindung zwischen Stickstoff und reaktivem Sauerstoff erkennbar ist. Wir schließen daraus, dass die graphitische N-Dotierung nicht in direkter Form an der Aktivierung der C-H-Bindung der Reaktanten teilnimmt.

Die XAS-Spektren von LC und LC-N-8.9 an der C-K-Kante (Abbildung 3c,d) zeigen mindestens fünf Peaks. Peak A bei etwa 285.4 eV und Peak E bei etwa 292.5 eV können den unbesetzten π^* - und angeregten σ^* -Zuständen in der C_6 -Zelle von Graphen zugeordnet werden. Die Peaks B und D bei etwa 286.9 und 288.3 eV sind auf die C-N-Bindung bzw. die C=O- (π^*)-Gruppe in COOH zurückzuführen.^[19] Die Reaktion von LC-N-8.9 mit dem Oxidationsmittel führt zur deutlichen Abschwächung der Peaks A und E, was eine Destabilisierung des π -Elektronensystems anzeigt (sp^2 -Hybridisierung). Wichtiger ist das Erscheinen eines scharfen Peaks C bei etwa 287.2 eV, der in früheren Studien Epoxiden oder Peroxiden zugeordnet wurde,^[20] nach der Reaktion des N-dotierten Mehrlagengraphens mit dem Oxidationsmittel (LC-N-8.9 + O). Im Spektrum von LC-O ist dieser Peak eher unauffällig, und im N-dotierten System sinkt seine Intensität nach der Reaktion mit Ethylbenzol wieder auf den Ausgangswert. Auch bei der Simulation der C-K-Kante für das *ortho*-Kohlenstoffatom erscheint bei der Adsorption von Peroxid ein neuer Peak neben den bekannten π^* -Peaks von Graphen (grün gestrichelte Linie in Abbildung 3d). Somit wird Peak C einer peroxidartigen Spezies zugeordnet. Wir schließen daraus, dass sich die Unterschiede in den katalytischen Aktivitäten von LC und N-dotiertem LC auf ihre unterschiedlichen Fähigkeiten zur Bildung reaktiver (peroxidartiger) Sauerstoffspezies zurückführen lassen, was der maßgebliche Faktor für die C-H-Aktivierung ist.

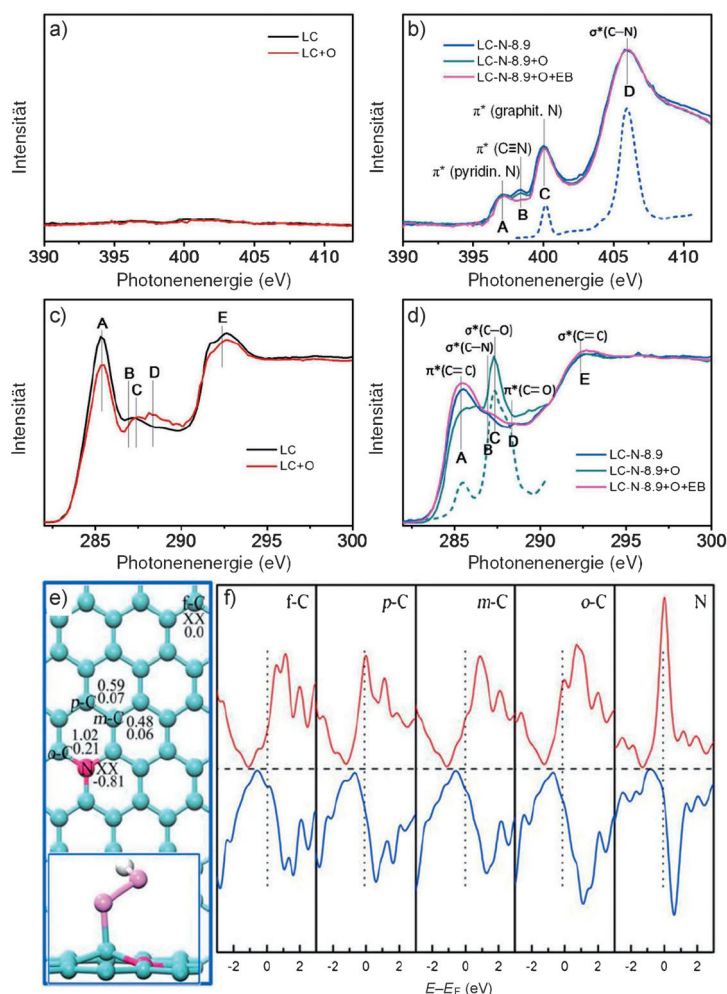




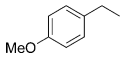
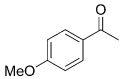
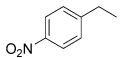
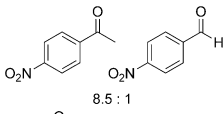



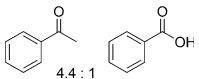

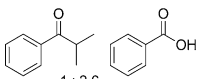

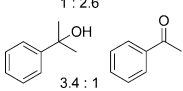
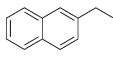
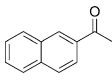
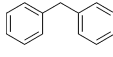
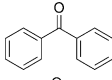
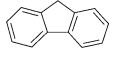
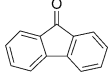



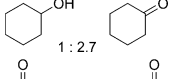

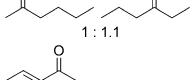




Abbildung 3. XAS von LC und von LC + O an der N-K-Kante (a) und an der C-K-Kante (c). XAS von LC-N-8.9, LC-N-8.9 + O und LC-N-8.9 + EB an der N-K-Kante (b) und an der C-K-Kante (d); die blau gestrichelte Linie in (b) ist die DFT-Simulation der N-K-Kante graphitischer N-Spezies; die grün gestrichelte Linie in (d) ist die DFT-Simulation der C-K-Kante von Graphen-Kohlenstoff, an welchen eine Peroxospezies gebunden ist. e) Schematische Darstellung verschiedener katalytischer Zentren auf N-dotiertem Graphen für die Adsorption von Peroxid. Die Adsorptionsenergie ist in der ersten Zeile (Einheit: eV) neben den entsprechenden Positionen gegeben; „XX“ bedeutet, dass Peroxid an dieser Stelle nicht gebunden werden kann. Die Ladung (Einheit: e) der verschiedenen Adsorptionsstellen ist in der zweiten Zeile gegeben. Der Einschub zeigt die lokale Konfiguration von Peroxid auf den *ortho*-Kohlenstoffatom in N-dotiertem Graphen. f) Die partielle elektronische Zustandsdichte (PDOS) für N und C in unterschiedlichen Positionen im N-dotierten Graphen.

Es ist somit klar, dass die exzellente Leistung unserer Katalysatoren auf der Fähigkeit von Kohlenstoff beruht, nach dem Einbau von Stickstoff reaktive Sauerstoffspezies zu erzeugen. Woher kommt aber diese Eigenschaft? Entsteht sie durch eine veränderte Elektronenstruktur nach der Stickstoffdotierung? Zur Beantwortung dieser Fragen haben wir die partielle elektronische Zustandsdichte (PDOS) sowie die Ladung von Stickstoff und Kohlenstoff an verschiedenen Positionen untersucht. Die Studie umfasst *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoff sowie weiter entfernte Positionen (*f*-Kohlenstoff). Ein offensichtlicher Unterschied wurde in der Zustandsdichte (DOS) nahe der Fermi-Kante ausgemacht (Abbildung 3 f). Die DOS-Intensität nahe dem Fermi-Niveau ist beim *o*-Kohlenstoff deutlich stärker ausgeprägt als beim *f*-Kohlenstoff, was dem zuerst genannten eine Elektronenstruktur ähnlich einem metallischen d-Band verleiht und somit eine metallähnliche katalytische Leistung. Auch beim Spin sind die Unterschiede beim *o*-Kohlenstoff deutlicher ausgeprägt als an anderen Positionen. Tatsächlich wurde mit Rastertunnelmikroskopie (STM) beobachtet, dass die Elektronenstruktur um eine N-Dotierung herum stark verändert ist,^[21] was in guter Übereinstimmung mit der vorliegenden Beobachtung ist. Zudem bewirkt die Einbindung der N-Dotierung eine Ladungsumverteilung. Im Vergleich zu Kohlenstoff hat Stickstoff ein zusätzliches Elektron und trägt eine negative Ladung von 0.81 e. *o*-Kohlenstoff (im Mittel 0.21 e) trägt eine deutlich höhere ausgleichende positive Ladung als *m*- (0.06 e), *p*- (0.007 e) und *f*-Kohlenstoff (0.0 e). Auch die Spindichte aufgrund des ungepaarten Elektrons ist größtenteils auf dem *o*-Kohlenstoff delokalisiert (0.17), wohingegen die Spindichte auf den übrigen Kohlenstoffatomen deutlich geringer ist (*m*-C: 0.03; *p*-C: 0.08; *f*-C: 0.0). Die Stickstoffdotierung erzeugt einzigartige elektronische Eigenschaften am *o*-Kohlenstoff, welche hier eine herausragende Adsorptionsstelle für reaktive Sauerstoffspezies wie Peroxid entstehen lassen. Bezeichnenderweise adsorbiert Peroxid schlechter auf defektfreiem Graphen sowie an Kohlenstoffatomen in einiger Entfernung zur Stickstoffdotierung. Zum anderen ist das Stickstoffatom selbst aufgrund der starken negativen Ladung nicht in der Lage, die Peroxidspezies zu stabilisieren. Stattdessen adsorbiert Peroxid bevorzugt in *o*-Position neben der Stickstoffdotierung, wo die Adsorptionsenergie 1.02 eV beträgt. Die Bildung des Peroxid-Addukts zieht das *o*-Kohlenstoffatom um etwa 0.42 Å aus der Graphenebene heraus und bildet eine tetraedrische Struktur mit einem *o*-C-O-Abstand von 1.60 Å. Dieses Ergebnis ist mit den experimentellen Befunden konsistent, wo nach der Bildung der reaktiven Sauerstoffspezies der π^* -Übergang (285.4 eV) schwächer wird, was einen Verlust an Aromatizität anzeigt. An den *m*- und *p*-Positionen ist die Adsorptionsenergie von Peroxid deutlich geringer. *o*-Kohlenstoff weist somit eine herausragende chemische Reaktivität auf. Die Absorption an der O-K-Kante sowie die FTIR-Spektren (Abbildung S4, S5) stützen unsere Schlussfolgerungen, dass die Peroxidgruppen, welche auf der Katalysatoroberfläche gebildet werden, die aktiven Sauerstoffgruppen des Mehrlagengraphen-Katalysators darstellen.

Wir haben die katalytische Leistung der N-dotierten LC-Materialien auch an anderen benzyllischen Substraten getes-

tet (Tabelle 2). Bezeichnenderweise liegen ergab sich in diesen ersten Versuchen (Nr. 12 und 13) eine Ausbeute von 24.7 % für die Oxidation von Cyclohexan, wohingegen bei der Oxidation von *n*-Hexan die Produktausbeute bei 7.2 % liegt. Dies zeigt, dass unsere neuen metallfreien Katalysatoren nicht nur benzyllische Substrate sondern auch cyclische Paraffine und lineare Kohlenwasserstoffe aktivieren können. Zudem kann dieses katalytische System Disauerstoff (Tabelle 2, Nr. 14 und 15) als Oxidationsmittel nutzen (mit einer geringen Menge an TBHP als Initiator). Unter 4 MPa O₂

Tabelle 2: Oxidation von Arylalkanen in wässriger Phase.

Nr.	Substrat	Produkt ^[a]	Umsatz [%]	Ausb. [%]
1			98.6	91.3
2			85.8	70.7
3		 8.5 : 1	94.1	94.0
4			94.6	77.0
5		 4.4 : 1	92.4	68.9
6		 1 : 2.6	92.1	90
7		 3.4 : 1	97.0	90.9
8			> 99	95.9
9			> 99	> 99
10			97.6	97.5
11			67.5	67.0
12		 1 : 2.7	–	24.7
13 ^[b]		 1 : 1.1	–	7.2
14 ^[c]			78.9	68.3
15 ^[d]			89.6	75.6

[a] Die Zahlen unter Produktgemischen geben das molare Verhältnis an. [b] Reaktionstemperatur: 373 K. [c] Reaktionsbedingungen: TBHP (3.0 mmol, 65 Gew.-% in Wasser) als Initiator, Ethylbenzol (10.0 mmol), LC-N-8.9 (0.010 g), H₂O (10 mL), O₂ (4.0 MPa), 373 K, 48 h. [d] TBHP (6 mmol, 65 Gew.-% in Wasser), O₂ (5.0 MPa), die übrigen Reaktionsbedingungen unverändert.

kann mit 10 mmol Ethylbenzol und 10 mL Wasser bei einer Katalysatormasse von nur 0.01 g eine Acetophenon-Ausbeute bis 70 % erreicht werden.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse und Diskussionen schließen wir, dass der Einbau von Stickstoff (vorwiegend an graphitischen Positionen) in Mehrlagengraphen-Katalysatoren ausschlaggebend für die C-H-Aktivierung ist; zwar ist die Stickstoffdotierung nicht direkt an der Aktivierung der Reaktanten beteiligt, sie beeinflusst aber die elektronische Struktur der benachbarten Kohlenstoffatome und steigert deren chemische Reaktivität. Dies ist der Schlüsselfaktor für den Erfolg unserer metallfreien Katalysatoren zur C-H-Aktivierung.

Experimentelles

Katalysatorherstellung: Graphenoxid wurde aus natürlichem Flockengraphit über eine modifizierte Methode nach Hummers hergestellt.^[22] Graphenoxid wurde schnell (20 K min⁻¹) in einem Quarzrohr (in 30 mL min⁻¹ H₂) erhitzt und bei etwa 473 K in rußähnlichen Kohlenstoff umgesetzt. Die Temperatur wurde bis 1173 K erhöht (20 K min⁻¹) und dort 10 min gehalten. Das Produkt wurde als LC bezeichnet. Der Einbau von Stickstoff erfolgte durch CVD (1073 K) aus einem mit Acetonitril gesättigten Stickstoffstrom (40 mL min⁻¹, 293 K). Der Stickstoffgehalt des Produktes kann über die Zeit im Acetonitril/N₂-Strom (zwischen 30 und 900 min) eingestellt werden. Diese Proben wurden als LC-N-x bezeichnet; das Produkt mit 8.9 Gew.-% Stickstoff erhielt zum Beispiel den Namen LC-N-8.9. Arc-C-N wurde über einen ähnlichen CVD-Prozess hergestellt, die Behandlungszeit lag bei 600 min. Vor der CVD wurde Arc-C 12 h unter Rückfluss in 65 % HNO₃ gekocht (413 K).

Katalytische Reaktion: Substrat (1.0 mmol), Katalysator (0.01 g), TBHP (3.0 mmol, 65 Gew.-% in Wasser) und Wasser (3 mL) wurden gleichzeitig in einen 35-mL-Glasreaktor (Beijing Synthware Glass, Inc. Pressure Vessel, Heavy Wall) gegeben und mit einer Teflonkappe verschlossen. Die Mischung wurde in einem Ölbad bis zur Reaktionstemperatur erwärmt und für eine bestimmte Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurden 0.05 g *n*-Dodecan als interner Standard hinzugegeben, gefolgt von 10 mL CH₂Cl₂ um die organischen Komponenten zu extrahieren. Die organische Phase wurde mit einem Agilent 6820 GC mit einer HP-5-Kapillarsäure und einem Agilent GC-MS analysiert. Für Details der Reaktionen mit Disauerstoff als Oxidationsmittel, siehe die Fußnoten zu Tabelle 2.

Eingegangen am 1. Oktober 2012

Online veröffentlicht am 10. Januar 2013

Stichwörter: Kohlenstoffkatalyse · C-H-Oxidation · Graphen

- [1] A. G. Macedo, S. E. Fernandes, A. A. Valente, R. A. Ferreira, L. D. Carlos, J. Rocha, *Molecules* **2010**, *15*, 747–765.
- [2] a) R. G. Bergman, *Nature* **2007**, *446*, 391–393; b) Y. Hirai, T. Kojima, Y. Mizutani, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Fukuzumi,

Angew. Chem. **2008**, *120*, 5856–5860; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5772–5776.

- [3] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507–514.
- [4] a) J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. Zhang, R. Schlögl, D. S. Su, *Science* **2008**, *322*, 73–77; b) B. Frank, J. Zhang, R. Blume, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7046–7051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6913–6917; c) W. Yu, H. Xie, D. Bao, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 055705.
- [5] a) Z. X. Ding, X. F. Chen, M. Antonietti, X. C. Wang, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 274–281; b) 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.
- [6] B. H. Brodsky, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15391–15393.
- [7] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- [8] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, Y. Kaburagi, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 193406.
- [9] D. E. Jiang, B. G. Sumpter, S. Dai, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 134701.
- [10] Y. J. Gao, D. Ma, C. L. Wang, J. Guan, X. H. Bao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2432–2434.
- [11] a) D. R. Dreyer, K. A. Jarvis, P. J. Ferreira, C. W. Bielawski, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 757; b) D. R. Dreyer, K. A. Jarvis, P. J. Ferreira, C. W. Bielawski, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7659–7667.
- [12] H.-P. Jia, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 4431–4434.
- [13] Y. Gao, D. Ma, G. Hu, P. Zhai, X. Bao, B. Zhu, B. Zhang, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10236–10240.
- [14] N. Li, Z. Y. Wang, K. K. Zhao, Z. J. Shi, Z. N. Gu, S. K. Xu, *Carbon* **2010**, *48*, 255–259.
- [15] a) H. R. Li, Z. P. Li, Z. J. Shi, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1856–1858; b) A. J. Catino, J. M. Nichols, H. Choi, S. Gottipamula, M. P. Doyle, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5167–5170.
- [16] G. Liu, X. Li, P. Ganesan, B. N. Popov, *Appl. Catal. B* **2009**, *93*, 156–165.
- [17] R. Arrigo, M. Hävecker, R. Schlögl, D. S. Su, *Chem. Commun.* **2008**, 4891–4893.
- [18] H. C. Choi, J. Park, B. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4333–4340.
- [19] a) K. Kaznacheyev, A. Osanna, C. Jacobsen, O. Plashkevych, O. Vahtras, H. Agren, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3153–3168; b) Y. Zubavichus, A. Shaporenko, M. Grunze, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6998–7000.
- [20] a) H. K. Jeong, H. J. Noh, J. Y. Kim, M. H. Jin, C. Y. Park, Y. H. Lee, *EPL* **2008**, *82*, 67004; b) V. Lee, L. Whittaker, C. Jaye, K. M. Baroudi, D. A. Fischer, S. Banerjee, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3905–3916.
- [21] L. Zhao, R. He, K. T. Rim, T. Schiros, K. S. Kim, H. Zhou, C. Gutiérrez, S. P. Chockalingam, C. J. Arguello, L. Pálová, D. Nordlund, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, T. F. Heinz, P. Kim, A. Pinczuk, G. W. Flynn, A. N. Pasupathy, *Science* **2011**, *333*, 999–1003.
- [22] W. S. Hummers, Jr., R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339–1339.