

Aktive Zentren und Mechanismen der direkten Oxidation von Benzol zu Phenol an Kohlenstoffkatalysatoren**

Guodong Wen, Shuchang Wu, Bo Li, Chunli Dai und Dang Sheng Su*

Abstract: Die direkte Oxidation von Benzol zu Phenol mit H_2O_2 als Oxidationsmittel gilt als umweltfreundlicher Prozess und verläuft sehr effizient an Kohlenstoffkatalysatoren. Es gibt jedoch kontroverse Ansichten bezüglich der Rolle des Kohlenstoffkatalysators und der aktiven Zentren. Hier führen wir eine grundlegende Betrachtung möglicher Reaktionsmechanismen für diese Oxidationsreaktion an niedermolekularen Modellkatalysatoren durch. Unsere Schlussfolgerungen sind auf Raman-Spektren, statische Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS), DFT-Rechnungen, ATR- und UV-Spektren gestützt. Es wird gefunden, dass Defektstrukturen, welche die Bildung aktiver Sauerstoffspezies begünstigen, die aktiven Zentren darstellen. Ein spezifischer Defekt, der hierbei identifiziert werden konnte, ist die Armchair-Konfiguration.

Kohlenstoff ist ein aufstrebender nichtmetallischer Katalysator mit zahlreichen Anwendungen, z.B. in der Thermokatalyse (Ethylbenzol- und Alkandehydrierung,^[1] Oxidation von Ethylbenzol und Cyclohexan,^[2] Alkoholorxidation^[3] und Olefinhydrierung^[4]), in der Photo-^[5] und in der Elektrokatalyse.^[6] Trotz der Entwicklung zahlreicher Kohlenstoffkatalysatoren sind die Reaktionsmechanismen, insbesondere die Identifizierung der aktiven Zentren, aufgrund der komplexen Oberflächenstrukturen (z.B. Defekte, amorpher und graphitischer Kohlenstoff), der Koexistenz unterschiedlicher funktioneller Gruppen und der Anwesenheit von Metallrückständen^[7] noch nicht gut erforscht. Mit großem Aufwand konnten wir zeigen, dass Carbonylgruppen die aktiven Zentren in der oxidativen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen (Ethylbenzol und leichte Alkane) sowie in der Reduktion von Nitrobenzol sind.^[1a,b,7b,8]

Die wertsteigernde oxidative Aktivierung von Arenen unter milden Reaktionsbedingungen, wie z.B. die Oxidation von Benzol zu Phenol, ist ein aktuelles Forschungsthema in der angewandten Katalyseforschung wie auch in der Grund-

lagenforschung.^[9] Da Benzol als sehr stabiles Molekül schwer zu aktivieren ist, ist die Phenolausbeute in den meisten Berichten relativ gering und der Prozess somit eine Herausforderung. Die direkte Oxidation mittels H_2O_2 ist eine alternative, nachhaltige und einstufige Route zum kommerziell genutzten mehrstufigen Cumol-Verfahren.^[10] Obwohl Kohlenstoffkatalysatoren als aussichtsreiche Kandidaten gehandelt werden, gibt es noch kontroverse Ansichten bezüglich der aktiven Zentren und der Mechanismen. Die Aktivität wurde entweder Sauerstoffgruppierungen, der gekrümmten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffoberfläche oder Defekten der Graphenschichten zugeschrieben.^[11] In der vorliegenden Studie wurde die Reaktion mittels SIMS (Sekundärionen-Massenspektrometrie), DFT-Rechnungen, Raman-, Quasi-in-situ-ATR- und UV-Spektroskopie untersucht. Es wird gefunden, dass Defektstrukturen, welche die Bildung aktiver Sauerstoffspezies begünstigen, die aktiven Zentren darstellen. Ein spezifischer Defekt, der hierbei identifiziert werden konnte, ist die Armchair-Konfiguration.

Zunächst wurde die katalytische Leistung unterschiedlicher Arten von Kohlenstoffmaterialien geprüft (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ergebnisse der direkten Oxidation von Benzol an verschiedenen Kohlenstoffkatalysatoren.^[a]

Katalysator	Phenolausbeute [%]	Phenolselektivität [%]
CNT7000	5.8	91.5
Aktivkohle	1.7	90.9
FG7-10	1.4	89.1
Nanodiamant	0.4	72.4
Acetylenruß	0.1	100.0
Blindreaktor ^[b]	–	–

[a] Reaktionsbedingungen: 60 °C, 6 h, 50 mg Katalysator, 0.5 mL Benzol, 10 mL Acetonitril, molares Einsatzverhältnis H_2O_2 /Benzol = 2. [b] Ohne Katalysator: keine Detektion von Phenol.

[*] Dr. G. D. Wen, Dr. S. C. Wu, Dr. B. Li, Dr. C. L. Dai, Prof. Dr. D. S. Su
Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences
72 Wenhua Road, Shenyang 110016 (China)
E-Mail: dssu@imr.ac.cn

[**] Diese Studie wurde von der Doctoral Starting up Foundation of Liaoning Province, China (20121068), der National Natural Science Foundation of China (No. 21133010, 21261160487, 51221264), dem National Basic Research Program (973 Program, No. 2011CBA00504) und dem Strategic Priority Research Program der Chinese Academy of Sciences, Grant No. XDA09030103, finanziell unterstützt. Wir danken Prof. Robert Schlögl (FHI Berlin) für Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201410093> zu finden.

Dies beinhaltet Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs, CNT7000), Aktivkohle, Graphitflocken (FG7-10), Nanodiamant und Acetylenruß. Hier zeigen CNTs eine deutlich höhere Phenolausbeute als alle anderen Kohlenstoffkatalysatoren. Obwohl die CNTs für 20 h in konzentrierter HCl vorbehandelt wurden, um mögliche Metallrückstände zu beseitigen, konnten diese nicht vollständig entfernt werden; daher ließ sich eine katalytische Rolle der Metallrückstände vorerst nicht ausschließen. Die Phenolausbeute sinkt jedoch nicht bei erneuter – verlängerter – HCl-Wäsche, sodass die Aktivität auf den Kohlenstoff zurückgeführt werden kann. Graphitflocken weisen von Natur aus eine äußerst geringe Verunreinigung mit Metallrückständen auf,^[3b] und wir erhielten eine Phenolausbeute von 1.4% über diesem Katalysator.

Auch Yang et al. schlussfolgern, dass die Aktivität von Kohlenstoff in der Benzoloxidation nicht von Metallrückständen beeinflusst wird.^[11a]

Im Anschluss untersuchten wir den Mechanismus und insbesondere die Natur der aktiven Zentren. Die katalytische Leistung von drei Sorten von CNTs (CNT7000, CNT9000 und HHT) mit unterschiedlichen Durchmessern soll den Einfluss der Krümmung aufzeigen. TEM-Aufnahmen sind in Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen gezeigt. Die mittleren Durchmesser von CNT7000, CNT9000 und HHT liegen bei 6–8, 10 und 100 nm. Abbildung S2 zeigt, dass die höchste Phenolausbeute mit 5.8 % an CNT7000 und die niedrigste mit 0.2 % an HHT erhalten wird. Scheinbar kann die Phenolausbeute einem kleinen Krümmungsradius zugeordnet werden, was in ähnlicher Form bereits berichtet wurde.^[11c] Die TEM-Aufnahmen wiesen jedoch auch deutliche Unterschiede in den Oberflächenstrukturen aus (Abbildung S3), sodass der Einfluss physikochemischer Eigenschaften der Oberfläche berücksichtigt werden muss.

HHT sind typische CNTs, die bei bis zu 2700 °C behandelt wurden und in gut graphitisierter Form mit einem Metallgehalt (Fe) < 100 ppm vorliegen. In der folgenden Studie haben wir HHT aufgrund der sehr geringen Zahl intrinsischer Defekte ausgewählt, da hierdurch der Effekt der HNO₃-Oxidation zur Erhöhung der Defektzahl gut untersucht werden konnte. HHT wurde für 20 h bei Raumtemperatur in konzentrierter HCl behandelt, bevor eine Oxidation in konzentrierter HNO₃ bei 120, 140 und 160 °C durchgeführt wurde (Die angegebenen Temperaturen entsprechen der Temperatur des Ölbad. Probenbezeichnung HHT120, HHT140 und HHT160). Die spezifische Oberfläche erhöht sich durch die Behandlung, während Porenvolumen und -durchmesser nicht beeinflusst werden (Tabelle S1). Die katalytische Leistung dieser CNTs ist in Abbildung 1 gezeigt. Die Phenolausbeute ist sehr gering, steigt aber nach Behandlung der HHT bei 120 und 140 °C und fällt erst wieder nach der Behandlung bei 160 °C.

Die Oxidation mit HNO₃ ist eine übliche Methode, um Kohlenstoffmaterialien mit sauerstoffhaltigen Gruppen zu funktionalisieren und die Dichte an Oberflächendefekten zu erhöhen.^[1b,11b,d,e] Mittels XPS konnte dieser Effekt für HHT

bestätigt werden (Abbildung S4 und S5). Die O1s-Spektren lassen sich in drei Peaks entfalten, welche Maxima bei 531.4 eV, 532.5 eV und 533.7 eV aufweisen und C=O, O=C–O und C–OH zugeordnet werden können.^[7b] Unter diesen Beiträgen steigt nur derjenige von C=O bis zu einer HNO₃-Behandlungstemperatur von 140 °C (Tabelle 2 und Abbildung S6), was einen positiven Einfluss der Carbonylgruppen auf den Reaktionsfortschritt nahelegt.

Tabelle 2: Zusammenfassung der XPS O1s-Daten.^[a]

Katalysator	Gesamt (At.-%)	C=O (At.-%)	O=C–O (At.-%)	C–OH (At.-%)
HHT	1.38	0.03	0.75	0.59
HHT120	2.25	0.25	0.88	1.12
HHT140	2.89	0.74	1.08	1.07
HHT160	2.49	0.29	1.12	1.08

[a] Mengenangaben in Atomprozent.

Das Intensitätsverhältnis I_{D1}/I_G , welches üblicherweise zur Beschreibung der Defektdichte herangezogen wird,^[11b,12] steigt leicht nach der Oxidation bei 120 °C und sehr stark nach der Oxidation bei höheren Temperaturen (Abbildung S7). Die Phenolausbeute zeigt eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Defektdichte (Abbildung 2), was den kritischen

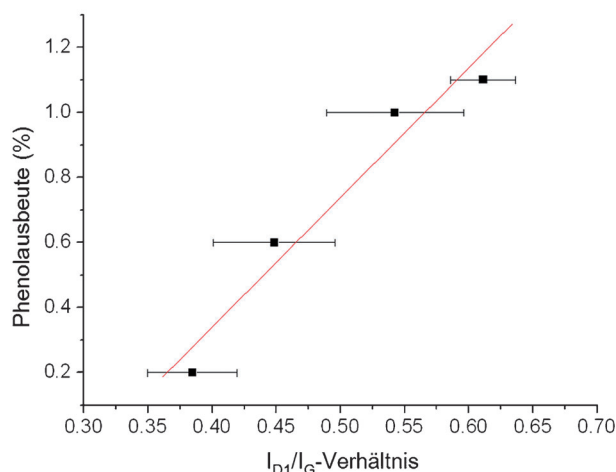


Abbildung 2. Phenolausbeute in Abhängigkeit vom Verhältnis I_{D1}/I_G .

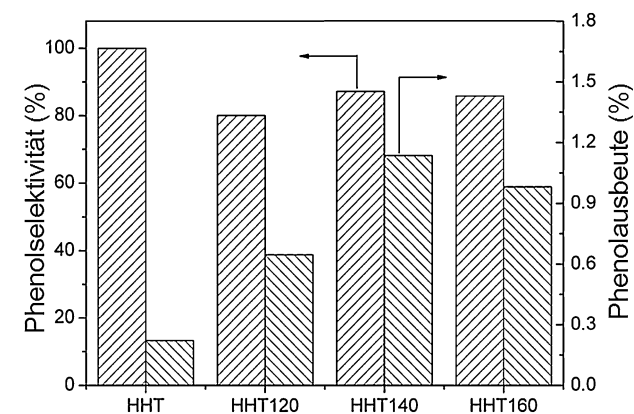


Abbildung 1. Katalytische Leistung von HHT und mit HNO₃ behandelten HHT. Reaktionsbedingungen: 60 °C, 6 h, 50 mg Katalysator, 0.5 mL Benzol, 10 mL Acetonitril, molares Einsatzverhältnis H₂O₂/Benzol = 2.

Einfluss der Defekte auf die Aktivität der Katalysatoren zeigt. TEM-Aufnahmen der HHT-Katalysatoren sind in Abbildung 3 gezeigt. Die Oberfläche von HHT140 erscheint deutlich rauer als die der übrigen Proben, was die Raman-Daten bestätigt. Der Siedepunkt von konzentrierter HNO₃ liegt bei 130 °C, weshalb die Säure bei den Synthesen von HHT140 und HHT160 bereits siedete. Die gasförmige HNO₃ kann bei einer Ölbadtemperatur von 160 °C nicht hinreichend schnell kondensieren, sodass die Behandlung bei 140 °C am effizientesten für die Erzeugung von Defekten ist.

Vor kurzem demonstrierten wir die Verwendung von 9,10-Anthrachinon, Hydrochinon, Phthalid, Benzoesäure und Benzylether als Modellkatalysatoren, um den Einfluss von

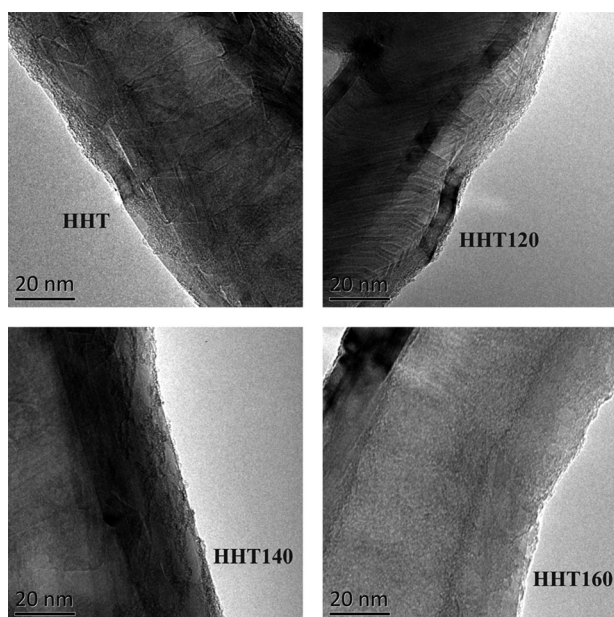


Abbildung 3. TEM-Aufnahmen von HHT, HHT120, HHT140 und HHT160.

Carbonyl-, Phenol-, Lacton-, Carbonsäure- und Ethergruppen in einer Flüssigphasenreaktion zu untersuchen.^[8] Auch in dieser Studie wurden derartige niedermolekulare Verbindungen eingesetzt, um den Einfluss verschiedener Oberflächengruppen zu testen (Tabelle 3). Sämtliche Versuche führ-

Tabelle 3: Katalytische Leistung der Modellkatalysatoren in der Benzoloxidation.^[a]

Katalysator	Nachgebildete Gruppe/Struktur	Phenol-ausbeute [%]	Phenol-selektivität [%]
Phenanthrachinon	Carbonyl	0.3	100
9,10-Anthrachinon	Carbonyl	0.1	100
Hydrochinon	Phenol	0.1	100
Phthalid	Lacton	0.1	100
Benzoessäure	Carboxylsäure	0.1	100
Benzylether	Ether	0.1	100
Phenanthren	Armchair	0.4	100
Anthracen	Zigzag	0.1	100
Blindreaktor ^[b]	–	–	–

[a] Reaktionsbedingungen: 60 °C, 6 h, 50 mg Katalysator, 0.5 mL Benzol, 10 mL Acetonitril, molares Einsatzverhältnis $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Benzol} = 2$. [b] Ohne Katalysator: keine Detektion von Phenol.

ten jedoch nur zu einer vernachlässigbaren Phenol-ausbeute, das darauf hindeutet, dass Sauerstoffgruppen in dieser Reaktion keine kritische Rolle spielen. Dies steht im Gegensatz zu unserer obigen Annahme, dass Carbonylgruppen möglicherweise die Reaktion fördern. Der UV-Detektor zeigt die Phenolkonzentration sehr genau an, sodass auch kleine Unterschiede in der Phenol-ausbeute identifiziert werden können (ohne Katalysator wird kein Phenol gebildet). Obwohl zahlreiche Reaktionen von Defekten katalysiert werden,^[1b,11b,13] bleibt es bei der Vielzahl möglicher Strukturen eine Herausforderung, die genaue Konfiguration zu ermitteln. Vor-

kurzem konnte mittels First-Principles-Rechnungen gezeigt werden, dass ein spezifischer Stone-Wales-Defekt mit zwei Stickstoffatomen ein mögliches aktives Zentrum für die ORR-Reaktion darstellt,^[13] wenngleich die experimentelle Überprüfung ungleich schwerer ist. Zur Analyse spezifischer Defekte setzten wir die beiden Modellkatalysatoren Phenanthren und Anthracen ein, um zwei Arten von Defekten, die Zigzag- und die Armchair-Terminierung, nachzubilden. Phenanthren ergab hier eine weitaus höhere Ausbeute an Phenol als Anthracen, was darauf hindeutet, dass die Armchair-Konfiguration einen positiven Einfluss auf die Reaktion haben könnte.

In den Quasi-in-situ-ATR-Spektren (Abbildung S8) zeigt sich während der oxidativen Behandlung von Phenanthren eine C-O-C-Streckschwingung bei $1046\text{--}1328\text{ cm}^{-1}$,^[14] was die Bildung einer aktiven Sauerstoffspezies unter Reaktionsbedingungen anzeigt. Der B-Band $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang in den Quasi-in-situ-UV-Spektren von Phenanthren stützt diese Annahme. Der Peak bei 376 nm schwächt sich während der oxidativen Behandlung leicht ab, wohingegen eine Schulter bei 355 nm erscheint (Abbildung S9). Diese Schulter ähnelt dem Peak von Sauerstoffgruppen in polycyclischen Kohlenwasserstoffen,^[15] was eine starke Wechselwirkung zwischen dem Oxidationsmittel und Phenanthren nahelegt. Eine niedrigere DFT-Adsorptionsenergie des Oxidationsmittels an der Armchair-Kante deutet an, dass diese Terminierung reaktiver ist (Abbildung S10) als die Zigzag-Kante. Dies wird von der experimentellen H_2O_2 -Zersetzung gestützt (Abbildung S11).

SIMS ist eine effektive Methode zur Charakterisierung der Oberflächenstruktur. Die oberen Atomlagen von Kohlenstoffmaterialien können untersucht werden, wobei die freigesetzten Fragmente nach dem Beschuss der Oberfläche mit energiereichen Ionen detektiert werden. Die SIMS-Spektren in Abbildung S12 zeigen intensive Peaks negativ geladener C_2H^- , C_2H_2^- und C_2^- -Fragmentionen. Die C_2H^- und C_2^- -Fragmente sind zuverlässige Indikatoren für aromatische C-H-Gruppen und aromatischen/graphitischen Kohlenstoff.^[16] Das Peakverhältnis $\text{C}_2\text{H}^-/\text{C}_2^-$ wurde als direktes Maß für die Oberflächenkonzentration aromatischer C-H-Gruppen, d. h. invers zur Größe des aromatischen Systems, vorgeschlagen.^[16] Das Signal von C_2H_2^- als Acetylen-ähnliches Fragment steigt mit dem Abtrag der Oberfläche,^[17] was die Beschreibung der hydrierten Defekte in der graphitischen Matrix ermöglicht. Kürzlich charakterisierten wir die Oberflächendefekte anhand des $\text{C}_2\text{H}_2^-/\text{C}_2^-$ -Verhältnisses und fanden heraus, dass diese Defekte die aktiven Zentren in der Methanzerersetzung an Kohlenstoff-Nanomaterialien darstellen.^[16d] In der vorliegenden Studie wurde die Phenol-ausbeute ebenfalls gegen das Peakverhältnis $\text{C}_2\text{H}_2^-/\text{C}_2^-$ aufgetragen (Abbildung 4). In Übereinstimmung mit den Raman-Spektren steigt die Phenol-ausbeute mit ansteigendem $\text{C}_2\text{H}_2^-/\text{C}_2^-$ -Peakverhältnis, was einen positiven Einfluss der Defekte auf die Oxidationsreaktion anzeigt.

Basierend auf den obigen Ergebnissen und im Kontext früherer Literatur^[11c] vermuten wir, dass H_2O_2 -Moleküle während der Reaktion an den Defektstellen adsorbieren und intermediär aktive Sauerstoffspezies bilden. Letztere aktivieren an benachbarter Stelle durch π - π -Wechselwirkung

- Chem.* **2012**, *124*, 7876–7881; d) G. B. Shul'pin, D. V. Muratov, L. S. Shul'pina, A. R. Kudinov, T. V. Strelkova, P. V. Petrovskiy, *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 684–688.
- [10] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today* **2009**, *143*, 145–150.
- [11] a) J. H. Yang, G. Sun, Y. J. Gao, H. B. Zhao, P. Tang, J. Tan, A. H. Lu, D. Ma, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 793–798; b) S. Q. Song, H. X. Yang, R. C. Rao, H. D. Liu, A. M. Zhang, *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 783–787; c) Z. H. Kang, E. B. Wang, B. D. Mao, Z. M. Su, L. Gao, L. Niu, H. Y. Shan, L. Xu, *Appl. Catal. A* **2006**, *299*, 212–217; d) C. H. Chen, J. Q. Xu, M. M. Jin, G. Y. Li, C. W. Hu, *Chin. J. Chem. Phys.* **2011**, *24*, 358–364; e) J. Q. Xu, H. H. Liu, R. G. Yang, G. Y. Li, C. W. Hu, *Chin. J. Catal.* **2012**, *33*, 1622–1630.
- [12] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* **2005**, *43*, 1731–1742.
- [13] G. L. Chai, Z. F. Hou, D. J. Shu, T. Ikeda, K. Terakura, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13629–13640.
- [14] R. Wang, X. Y. Sun, B. S. Zhang, X. Y. Sun, D. S. Su, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6324–6331.
- [15] a) A. M. Jacob, R. K. Thumpakkara, S. Prathapan, B. Jose, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4601–4607; b) K. E. Hammel, B. Kalyanaraman, T. K. Kirk, *J. Biol. Chem.* **1986**, *261*, 16948–16952; c) M. Diepens, P. Gijsman, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 397–406.
- [16] a) H. Darmstadt, L. Sümchen, U. Roland, C. Roy, S. Kaliaguine, A. Adnot, *Surf. Interface Anal.* **1997**, *25*, 245–253; b) H. Darmstadt, A. Chaala, C. Roy, S. Kaliaguine, *Fuel* **1996**, *75*, 125–132; c) P. Albers, K. Deller, B. M. Despeyroux, A. Schäfer, K. Seibold, *J. Catal.* **1992**, *133*, 467–478; d) B. W. Zhong, J. Zhang, B. Li, B. S. Zhang, C. L. Dai, X. Y. Sun, R. Wang, D. S. Su, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4488–4491.
- [17] P. W. Albers, H. Klein, E. S. Lox, K. Seibold, G. Prescher, S. F. Parker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1051–1058.
- [18] D. Rosenthal, M. Ruta, R. Schlögl, L. Kiwi-Minsker, *Carbon* **2010**, *48*, 1835–1843.

Eingegangen am 14. Oktober 2014,
veränderte Fassung am 2. Dezember 2014
Online veröffentlicht am 3. Februar 2015