



Katalyse der Sauerstoffinsertion durch sp^2 -Kohlenstoff

B. Frank, R. Blume, A. Rinaldi, A. Trunschke*, R. Schlögl

Department of Inorganic Chemistry, Fritz Haber Institute of the Max Planck Society,
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

* Corresponding author: e-mail trunschke@fhi-berlin.mpg.de,

Received 16 May 2011; Revised 9 June 2011; Published online 16 August 2011

Abstract

Graphitischer Kohlenstoff katalysiert die Insertion eines O-Atoms in Acrolein. Derart komplexe mehrstufige Reaktionsabläufe wurden bislang vorwiegend bei Metall(oxid)-Katalysatoren beobachtet. Im C-katalysierten Prozess wird das Formyl-H-Atom von nukleophilen O-Atomen an der Kante der graphitischen (0001) Oberfläche angegriffen, und der aktivierte Aldehyd wird über mobile Epoxy-O-Atome oxidiert. sp^2 -Kohlenstoff ist demnach ein difunktionaler Kohlenstoff.

Keywords: Aldehyd; Carbokatalyse; C-H Aktivierung; Graphit; Sauerstoff

Dem Fritz-Haber-Institut zum 100-jährigen Bestehen gewidmet

Elementarer sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff ist allgegenwärtig und in seiner natürlichen Form Graphit wichtig in Bleistiften, Batterien, Schmiermitteln, Stahl, oder Elektromotoren. Bauteile für Elektronik oder Moderatoren in Kernkraftwerken bestehen aus synthetischem Graphit mit geringer Defektdichte, der Anzahl von Fehlstellen in der hexagonalen Gitterstruktur. Nanostrukturierter Kohlenstoff wird als Pigment (Druckerschwärze) oder Polymeradditiv eingesetzt. Die Entdeckung und Synthese nicht-planarer Kohlenstoffallotrope wie Kohlenstoff-Nanoröhren oder Fullerene^[1] läutete eine neue Ära innovativer Anwendungen für elementaren Kohlenstoff ein. Dessen Struktureinheit (BSU) besteht aus Graphen^[2] mit Kantendefekten und einer durch nicht-sechszählige Kohlenstoffringe induzierten Krümmung.

In der Chemie zeigt graphitischer Kohlenstoff ein faszinierendes katalytisches Potential mit einem breiten Anwendungsspektrum von Hydrierungen, Oxidationen, Polymerisationen oder Chlorierungen.^[3,4] Die neuesten Entwicklungen wurden kürzlich von Dreyer and Bielawski beschrieben,^[5] welche ihrerseits den Einsatz von Graphenoxid in zahlreichen Reaktionen unter milden Reaktionsbedingungen in Flüssigphase untersucht haben.^[6] Als meistbekanntes Beispiel für die heterogene Gasphasenkatalyse mittels Kohlenstoff ist die Aktivität nukleophiler Sauerstoffatome an den Kanten und Defekten von/in Graphitschichten für die oxidative Dehydrierung (ODH) von Ethylbenzol zu nennen,^[7,8] eine Reaktion mit hoher

industrieller Perspektive. Im sauerstofffreien Regime (DH) übertrifft die Aktivität nanokristalliner Diamanten mit einer defektreichen Graphenhülle sogar die des industriell eingesetzten K-promotierten Fe-Katalysators.^[9] Die geringere Alkenselektivität im Fall der ODH kurzketziger Alkane ist wenig überraschend, bedenkt man die schwächere C–H-Bindungen im Reaktionsprodukt im Vergleich zum Edukt^[10] ein bekanntes Problem bei Selektivoxidationen.^[11] Punktdefekte mit elektrophilem Sauerstoff leiten unselektive Reaktionspfade ein. Der relativ einfache Aufbau nanostrukturierter Kohlenstoffmaterialien bietet die einzigartige Möglichkeit, die chemische Umgebung der aktiven Zentren kontrolliert zu modifizieren und zu optimieren und somit rigide Struktur-Aktivitäts-Beziehungen zu erhalten. Die Abwesenheit stark Lewis-saurer Metallkationen minimiert die Verkokung der Oberfläche und eine einhergehende Deaktivierung. Der Verzicht auf die Zugabe von Dampf oder auf eine periodische Regenerierung des Katalysators kann Prozesskosten einsparen.^[9]

Dieser Fortschritt in ODH- und DH-Katalyse ließ auf die Eignung nanostrukturierter Kohlenstoffkatalysatoren für die Sauerstoffinsertion in der Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure (AA) als Modellreaktion (Gl. 1) hoffen.



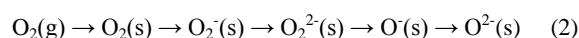
Hier folgt der H-Abstraktion an der Formylgruppe die Sauerstoffinsertion, um eine Carboxylgruppe zu erzeugen. Der industrielle Prozess läuft an einem Mo/V-Mischoxidkatalysator mit Ausbeuten >95% bei einer Reaktionstemperatur von 200–300°C.^[12] Dampfzusatz erhöht die Katalysatorleistung und -lebensdauer.^[12-14] Graphitischer Kohlenstoff ist unter diesen Bedingungen stabil.^[15] Allerdings zeigen natürliche Graphitflocken als heterogener Katalysator nur einen marginalen Umsatz von C₃H₄O von 0,4% bei einer Selektivität zu AA von lediglich 37%. Der Vergleich von Graphitflocken unterschiedlichen Durchmessers weist die Lage der aktiven Zentren aus: kleinere Flocken in kugelmühlen-gemahlenem synthetischen Graphit führen zu einem erhöhten Umsatz von 8,8% bei der noch recht moderaten Selektivität von 66%, was auf die Kanten der gestapelten Graphenschichten als direkte Umgebung der aktiven Zentren hindeutet. Bedingt durch die anfängliche Umstrukturierung der Sauerstoffgruppen an der Kohlenstoffoberfläche und die Heilung von Punktdefekten wird ein ausgeprägtes Anfahrverhalten in den ersten 12 h Reaktionszeit beobachtet (Abb. S1), wobei der Umsatz sinkt und die Selektivität steigt. Ähnlich den Metalloxiden wird ein Wechsel zwischen oxidiertem und reduzierter Form des Katalysators durch Reoxidation mit Gasphasensauerstoff realisiert. Im Gegensatz zu Metalloxiden und dem abgeleiteten Mars-van Krevelen-Redoxmechanismus kann das Volumen des Graphits jedoch nicht als Sauerstoffreservoir erhalten, was stattdessen von der graphitischen (0001) Oberfläche übernommen wird. Diese ermöglicht die dissoziative Adsorption von O₂^[16] und dient zudem als Elektronenreservoir für den Redoxprozess an den aktiven Zentren. Die Bildungsrate von AA von 86,5 μmol g⁻¹ h⁻¹ an natürlichem Graphit ist allerdings sehr gering im Vergleich zum industriellen und akademischen Stand der Technik.^[12,17]

Tabelle 1. Struktur und katalytische Leistung verschiedener Kohlenstoffallotrope in der Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure.

Nanokohlenstoff	S _{BET} / m ² g ⁻¹	d ^[a] / nm	X(C ₃ H ₄ O) ^[b] / %	S(AA) ^[b] / %
Natürl. Graphit	11.0	123	0.4	37
Synthet. Graphit	349	6	8.8	66
MWCNT	541	9.9	14	85
Fishbone CNF	50	15–20	1.8	35
OLC	315	5–15	4.5	75
Nanodiamant	1.7	5–15	3	51
Fullerene	320	0.7	31 ^[c]	41 ^[c]
MCT	5.0	-	5	12
Aktivkohle	835	-	26 ^[c]	51 ^[c]

[a] Charakteristischer Durchmesser der nanostrukturierten Kohlenstoffe bestimmt mittels HRTEM, XRD für natürlichen Graphit (L_a) und Ramananalyse für synthetischen Graphit (L_s); [b] Gemessen nach 15 h Reaktionszeit; 5 Vol.% C₃H₄O/10 Vol.% O₂/He, 300°C, 3000 h⁻¹; Nebenprodukte sind CO, CO₂ und Spuren von Essigsäure; [c] Keine stabile Leistung wegen Verbrennung (C-Bilanz > 100%).

Das Screening niederdimensionaler Kohlenstoffallotrope^[18] gibt Einblick in grundlegende Struktur-Aktivitäts-Beziehungen (Tabellen 1 und S1). Eine hohe Leistung wird an Strukturen mit gebogenen Graphen-Schichten beobachtet, wie etwa mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (MWCNTs) oder -Nanozwiebeln (OLC), wohingegen sp³-hybridisierter Nanodiamant nur geringe Selektivität zu AA zeigt. Wenig geordnete Formen von Kohlenstoff wie Aktivkohle können die selektive Reaktion nicht koordinieren und deaktivieren schnell durch ihre Verbrennung.^[15] Ein schneller Aktivitätsverlust wird auch für C₆₀-Fullerene beobachtet, welche in der oxidierenden Atmosphäre vermutlich eine geöffnete Käfigstruktur aufweisen und zeigen, dass einwandige graphitische Allotrope wie Fullerene, Graphen oder einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNTs) unter Reaktionsbedingungen bei 300°C innerhalb weniger Stunden verbrennen. Ein heterogener Modellkatalysator mit nukleophilen Quinongruppen^[7] (Abb. S3) zeigt ebenfalls nur eine geringe Selektivität zur Säure. Bezogen auf die Menge an Keto- und Phenolgruppen, welche in der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) bei 650–850°C zu CO zerfallen, lassen sich Reaktionsraten von 6,8 × 10⁻⁵ s⁻¹ und 1,9 × 10⁻⁴ s⁻¹ für Graphit- und MWCNT-Katalysatoren abschätzen. Die Sauerstoffgruppen an den Kanten und Defekten gekrümmter Graphenschichten sind demnach reaktiver als diejenigen, die eine ebene (0001) Oberfläche begrenzen. Darüber hinaus bewirkt die Krümmung einen beträchtlichen Anstieg in der Selektivität zu AA. Die Lokalisierung der Ladung als Folge der Krümmung fördert die Adsorption und Aktivierung von O₂ und steuert möglicherweise die Art der gebildeten Oberflächenspecies hinsichtlich einer selektiven Reaktion. Auf der flachen Basalebene könnten unselektive Peroxogruppen als Intermediate der O₂-Adsorption mit stufenweisem Ladungstransfer (Gl. 2) stabiler sein als die Epoxygruppen, welche als Produkt der Dissoziation auf der gekrümmten Basalebene durch die Lokalisierung der Ladung bevorzugt sind.



Die Wechselwirkung und Aktivierung kleiner Moleküle wie O₂, H₂O, CO, or CO₂ mit der defektierten (0001) Oberfläche wurde bereits theoretisch untersucht.^[19] Ein hoher Grad an sp³-Hybridisierung wie in Aktivkohle oder Nanodiamant der Selektivität zu AA allerdings abträglich. Die bescheidene Leistung grätenartige Kohlenstoff-Nanofasern (CNFs), welche ausschließlich prismatische Kanten als äußere Oberfläche aufweisen, deutet die Relevanz ausgedehnter Bereiche der (0001) Basalebene für die Katalyse an. Die geringe Leistung des Quinon-Modellkatalysators (MCT) im Vergleich zu seiner herausragenden Leistung in der ODH von Ethylbenzol^[7] stimmt damit überein und wirft die Frage auf, ob die nukleophile Quinongruppen für die Selektivoxidation von C₃H₄O zu AA ausreichend sind. Die Stabilität des Systems wurde für die Reaktionsdauer von 120 h bestätigt (Abb. S4).

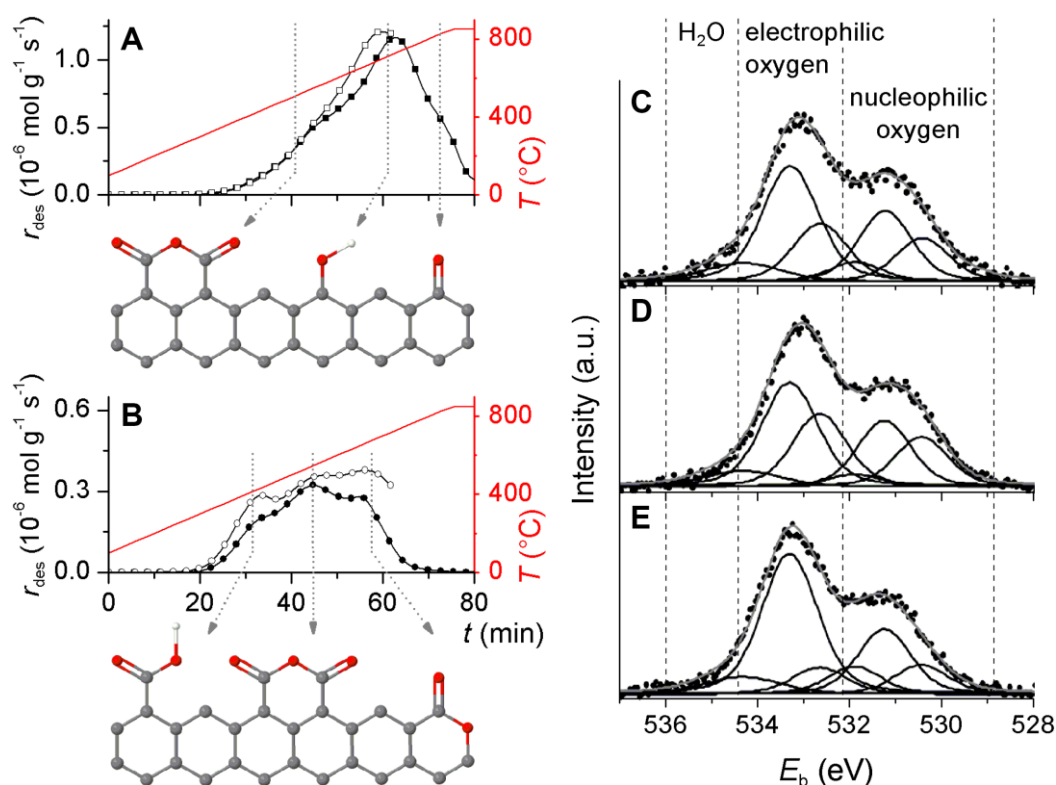


Abbildung 1. Oberflächenanalyse der verwendeten Katalysatoren. (A) CO-Desorption von MWCNTs als Indikator für Anhydride ($500 \pm 120^\circ\text{C}$), Phenole ($610 \pm 120^\circ\text{C}$) und Ketone/Quinone ($830 \pm 150^\circ\text{C}$). (B) CO₂-Desorption von MWCNTs als Indikator für Carboxylsäuren ($270 \pm 170^\circ\text{C}$), Anhydride ($490 \pm 120^\circ\text{C}$) und Lactone ($700 \pm 110^\circ\text{C}$).^[3] MWCNTs wurden 15 h bei 300°C in 5 Vol.% C₃H₄O/10 Vol.% O₂/He vorbehandelt, danach in He auf 100°C gekühlt. Die TPD-Profile (volle Symbole) wurden bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} (rote Linien) aufgezeichnet. Der Versuch wurde unter nassen Bedingungen wiederholt (offene Symbole), d.h., 5 Vol. % H₂O wurde dem Feed- und Trägergas bei Vorbehandlung, Kühlung, und TPD zugefügt. Die Funktionalisierung der Oberfläche ist unter den jeweiligen TPD-Profilen dargestellt. Kohlenstoff: grau; Sauerstoff: rot; Wasserstoff: weiß. (C-E) Synchrotron-angeregte quasi in-situ XP Spektren (O1s-Bereich) von (C) synthetischem Graphit und MWCNTs ((D) trocken; (E) nass).

Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Raman-Spektroskopie zeigen, dass der benutzte MWCNT-Katalysator strukturell stabil und frei von tieferehenden Oberflächenschäden ist. Entsprechend den industriellen Prozessbedingungen wurden dem Feed 5 Vol.% H₂O zugegeben. An den MWCNTs stieg der Umsatz von C₃H₄O von 14% auf 19%. Zugleich stieg die Selektivität zu AA ebenfalls von 85 auf 87%. Ein weiterer Anstieg des Dampfgehalts auf 40% treibt den Umsatz von C₃H₄O und die Selektivität zu AA auf 24% und 90%. Die Verbesserung der katalytischen Leistung kann mit den veränderten Oberflächeneigenschaften der Kohlenstoffoberfläche unter nassen Reaktionsbedingungen erklärt werden. Die TPD-Analysen der Katalysatoren zeigen einen Anstieg der Carboxylgruppen beim Wechsel vom trockenen zum nassen Feed (Abb. 1A und B), während die Anzahl anderer Sauerstoffgruppen nahezu konstant bleibt. Ein ähnliches Ergebnis wird in der quasi in-situ Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) erhalten (Abb. 1C-E),

wo entsprechend der Bandenzuordnung in der Literatur^[15] die Carboxylbande bei 533.0-533.5 eV zu finden ist. Dem zugehörig ist der C1s-Bereich (Abb. S5) von Banden bei 286 und 288.5 eV geprägt, welche C–O Einfach- und C=O Doppelbindungen als Bestandteil der funktionellen Gruppen an der Oberfläche anzeigen. Auch hier ist deren Intensität beim MWCNT-Katalysator höher als beim Graphit-Katalysator.

Dies belegt den Einfluss der Acidität der Oberfläche, welche analog für Metalloxide diskutiert wird.^[13,20] H₂O überführt Lewis-saure Zentren in Brönstedtsäuren und blockiert somit nachhaltig die Zentren, welche die Totaloxidation initiieren. Die Protonierung der Oberfläche begünstigt zudem die Bildung von AA aus dem intermediär gebildeten Acrylat-Komplex und zusätzlich erleichtert Wasserdampf die Desorption von AA von der Katalysatoroberfläche durch kompetitive Adsorption. Die deutlichste Veränderung im CO-Desorptionsprofil ist eine Verschiebung des Phenol-Peaks von 725 zu 690°C (Abb. 1A). Die Destabili-

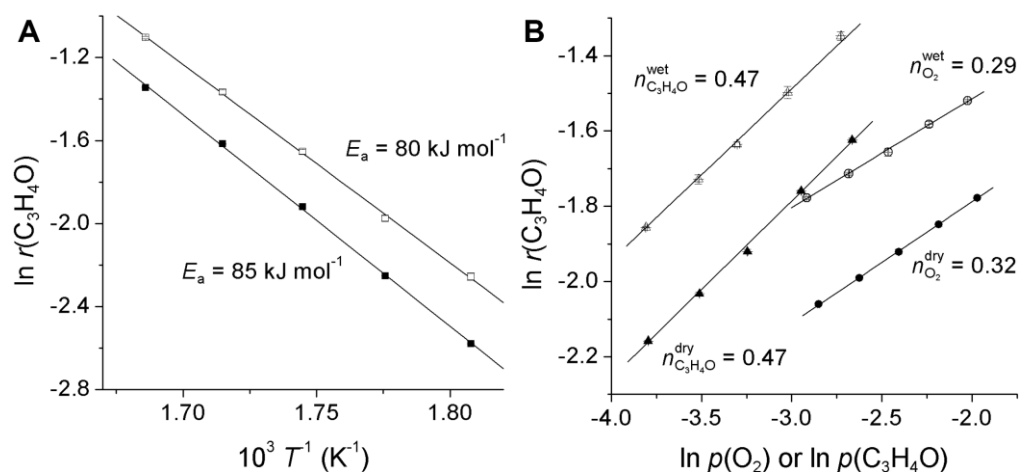


Abbildung 2. Reaktionskinetik der Oxidation von C_3H_4O . (A) Arrhenius-Diagramm der Reaktionsraten unter trockenen (volle Quadrate) und nassen (offene Quadrate) Bedingungen im Temperaturbereich von 280–320°C in 5 Vol.% C_3H_4O /10 Vol.% O_2 /He. (B) Rate der Oxidation von C_3H_4O als Funktion der Partialdrücke von O_2 (Kreise) oder C_3H_4O (Dreiecke) über MWCNTs unter trockenen (volle Symbole) und nassen (offene Symbole) Bedingungen. Die Raten wurden bei 300°C gemessen. Nasse Reaktionsbedingungen beziehen sich auf die Zugabe von 5% H_2O zum Feed.

sierung dieser Species, welche höchstwahrscheinlich die reduzierte Form des aktiven Zentrums ist, wird auch deren Reaktivität mit Sauerstoff beeinflussen. Der positive Einfluss von Wasser auf die Reoxidation von Katalysatoren^[15,21] steht in einer Reihe mit einigen Ähnlichkeiten zwischen metalloxid- und kohlenstoffbasierten Katalysatoren.

Die Isotopenmarkierung im stationären Zustand (SSITKA, Abb. S6) durch Austausch von $^{16}O_2$ mit $^{18}O_2$ zeigt einen lebhaften Austausch des O-Atoms in Acrolein und könnte für die reversible Bildung eines acetalartigen Adsorbatkomplexes sprechen, welcher allerdings nicht zwingend ein Reaktionsintermediat sein muss. Dennoch führt dieser Prozess zur Bildung einfach und doppelt markierter AA. Dieser Effekt ist auch bei Mo/V-Katalysatoren bekannt.^[14] Die anschließende TPD-Analyse der $^{18}O_2$ -behandelten MWCNTs (Abb. S6c und d) weist O-Atome aus, die für die Sauerstoffinsertion in das Substratmolekül verantwortlich sind. Der Austausch von $^{18}O/^{16}O$ wird vornehmlich im Tieftemperaturbereich der CO/CO_2 -Desorption beobachtet, wohingegen der Hochtemperaturbereich von $C^{16}O_x$ dominiert ist. Nukleophile Keton- und Quinongruppen, wie auch die Phenolgruppen als reduzierter Gegenpart, werden während des Redox-Zyklus demnach nicht entfernt, im Gegensatz zur ODH, welche bei höherer Temperatur abläuft.^[22] Folgerichtig liefert die temperaturprogrammierte Reaktion von C_3H_4O an frisch oxidierten MWCNTs nur eine kleine Menge von AA ($7.3 \mu mol g^{-1}$, Abb. S7), welche in Bereich der Mengen liegt, die auch während der TPD-Analysen freigesetzt wurde ($7.8 \mu mol g^{-1}$). Dies belegt eindeutig, dass die stabilen Carbonylgruppen ($1.4 mmol g^{-1}$) nicht für den Sauerstoff-

transfer zum Substratmolekül verfügbar sind. Stattdessen insertieren eher instabile elektrophile Sauerstoffatome in die C-H-Bindung der Formylgruppe, nachdem diese durch nukleophile Sauerstoffspezies aktiviert wurde. Angesichts der Tatsache, dass eine hohe Aktivität und Selektivität strikt an die Exposition der (0001) Basalebene gekoppelt ist, schlagen wir epoxidische C–O–C Gruppen als elektrophile Produkte der dissoziativen Adsorption von O_2 ^[16,23] als Intermediate für eine selektive Reaktion vor. Diese sind durch die hohe Ringspannung sehr reaktiv, weil die beiden beteiligten Kohlenstoffatome ihre planare sp^2 -Hybridisierung zugunsten einer verzerrten sp^3 -Hybridisierung geändert haben. Graphitische Epoxidgruppen können zu den prismatischen Kanten diffundieren,^[16,23] wo die katalytische Umsetzung stattfindet, oder sich bereits bei 200°C zu stabileren Gruppen umformen (einschließlich CO/CO_2 -Bildung).^[24] Die Insertion von Epoxid-Sauerstoff, welcher auf Graphenoxid gebunden ist, in organische Moleküle wurde kürzlich angedeutet,^[25] indem das Verschwinden einer Epoxid-typischen IR-Bande mit einer Aktivität in der Oxidation von Benzylalkohol einhergeht. Die Entfernung dieser Gruppe unter Rückbildung der intakten (0001) Basalebene wurde überdies theoretisch für die Reaktion von Epoxiden mit adsorbiertem Wasserstoff vorhergesagt, wobei Hydroxylradikale und/oder Wasser gebildet werden.^[26]

Eine genauere Lokalisierung der aktiven Zentren wurde mit der Oberflächenmodifizierung der MWCNTs mit jeweils 1 Gew.% B_2O_3 und P_2O_5 angestrebt. Diese Heteroatome blockieren bevorzugt die *zigzag* und *armchair*-Terminierungen der Graphenschichten.^[27] Geringere Umsätze von C_3H_4O von 6.5% an den B_2O_3 /MWCNTs und

5.2% an den P_2O_5 /MWCNTs sprechen daher für eine katalytische Aktivität beider Modifikationen. Die P-Modifizierung führt jedoch zu einer erhöhten Selektivität zu AA von 90.9%, wohingegen die B-modifizierte Proben einen Selektivitätsabfall auf 83.9% zeigen. Quinongruppen an den *zigzag*-Terminierungen agieren demnach selektiver in der Oxidation von C_3H_4O als solche in *armchair*-Konfiguration, obgleich dieser Effekt nur gering ausgeprägt ist. Es sollte zudem berücksichtigt werden dass diese Art der Modifizierung ebenfalls die Azidität beeinflusst, sowie Punktdefekte heilen kann. Die Robustheit des Systems ist einzigartig: weder (kurzzeitige) scharfe Oxidation noch Hochtemperatur-Kalzinierung, welche die Oberfläche nahezu vollständig defunktionalisiert, können dem Katalysator nachhaltig Schaden zufügen. Der MWCNT-Katalysator erholt sich nach einer Behandlung in Luft bei $500^\circ C$, sowie nach den TPD-Messungen in He bei $850^\circ C$ und erreicht seine ursprüngliche katalytische Leistung innerhalb weniger Stunden (Abb. S8). Verglichen mit Metalloxid-Katalysatoren, oftmals eine Mischung mehr oder weniger aktiver und selektiver kristallographischer Phasen, welche im Laufe der Reaktionszeit ineinander übergehen und somit zu einer irreversiblen Deaktivierung führen, ist der graphitische Kohlenstoff die thermodynamisch günstigste Form und bietet einer Strukturänderung somit keinen Angriffspunkt.

Die Variation der Raumgeschwindigkeit (GHSV) zeigt eine leicht abfallende Selektivität zu AA mit steigendem Umsatz von C_3H_4O bis auf 15% (Abb. S9). Die Bildung von CO_x als wichtigstem Nebenprodukt erfolgt demnach durch Verbrennung von C_3H_4O , wohingegen AA stabiler gegenüber der Totaloxidation ist. Im Gegensatz zu O_2 hat die H_2O -Konzentration einen höheren Einfluss auf die Produktverteilung. Daher wurde der Einfluss von H_2O auf die Reaktionskinetik genauer untersucht. Der präexponentielle Faktor bleibt bei Zugabe von 5% H_2O nahezu konstant bei etwa $(3 \pm 1) \times 10^{24}$ Moleküle $g^{-1} s^{-1}$, was andeutet, dass sich die Anzahl aktiver Zentren beim Wechsel vom trockenen auf den nassen Feed nicht ändert. Allerdings sinkt die scheinbare Aktivierungsenergie von 85 auf $80 kJ mol^{-1}$ (Abb. 2A). Die Senkung der Barriere muss auf die Azidität der Oberfläche durch Carboxylgruppen zurückgeführt werden, welche wahrscheinlich die Adsorption der Reaktanden und/oder die Stabilität des Übergangszustands beeinflusst. Die Aktivierungsenergie unter trockenen Bedingungen stimmt mit der Mobilitätsbarriere der Epoxygruppen (0.9 eV) überein, welche quantenmechanisch berechnet wurde.^[23] Dies könnte darauf hinweisen, dass die Diffusion von Sauerstoff auf der graphitischen (0001) Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend für die Reaktion ist, was plausibel ist, wenn die Reaktion an den Kanten der Basalebenen stattfindet. Ein moderater Einfluss der Katalysator-Reoxidation spiegelt sich auch in einem kinetischen Isotopeneffekt (KIE) von $k(^{16}O_2)/k(^{18}O_2) = 1.06$ wieder (Abb. S6b). Die Reaktionsordnungen von C_3H_4O und O_2 an den MWCNTs unter trockenen Bedingungen liegen bei 0.47 und 0.32 (Abb. 2B). Ungradzahlige Reakti-

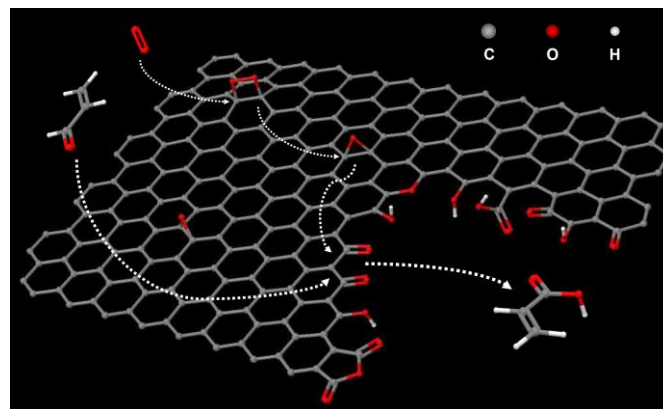


Abbildung 3. Vorgeschlagener Reaktionspfad für die Oxidation von C_3H_4O an der graphitischen Kohlenstoffoberfläche. Die aktive Domäne ist als rechtwinklige planare Graphenschicht mit einem Lochdefekt, welcher von willkürlich verteilten Sauerstofffunktionalitäten begrenzt ist, dargestellt. O_2 adsorbiert dissoziativ auf der (0001) Oberfläche und die gebildeten mobilen Epoxygruppen diffundieren zu den prismatischen Kanten. Die Adsorption von Acrolein an den nukleophilen Sauerstoffzentren, d. h. an den Keton-/Quinongruppen, initiiert die Sauerstoffinsertion mittels Epoxy-Sauerstoff unter Bildung von Acrylsäure.

onsordnungen geben den mehrstufigen Mechanismus wieder und deuten eine Sättigung der Kohlenstoffoberfläche mit C_3H_4O und/oder AA an. Die Rate wird limitiert durch ein Gleichgewicht der Oberflächenreaktion von C_3H_4O mit der oxidierten Kohlenstoffoberfläche, der Reoxidation des Katalysators und der Desorption von AA vom aktiven Zentrum. Konjugierte π -Elektronen in Substrat und Reaktionsprodukt können deren Adsorption auf der (0001) Basalebene über van-der-Waals Kräfte begünstigen. Die Reaktionsordnung von C_3H_4O bleibt auch bei Zugabe von 5% H_2O konstant, die C-H-Aktivierung wird demnach nicht beeinflusst. Die Reduzierung der Reaktionsordnung von O_2 auf 0.29 kann dagegen gut mit einer beschleunigten Reoxidation der Kohlenstoffoberfläche gedeutet werden, was bei der Verbrennung von graphitischem Kohlenstoff, wie auch bei der Oxidation von VO_x Clustern geträgert auf $\gamma-Al_2O_3$ beobachtet wurde.^[15,21] Unter Berücksichtigung all dieser experimentellen Ergebnisse und des theoretischen Hintergrunds schlagen wir folgenden Reaktionsmechanismus für die Oxidation von C_3H_4O vor (Abb. 3).

Zusammenfassend wurde das Element Kohlenstoff als ein äußerst robuster und selektiver Katalysator für eine chemische Modellreaktion mit Insertion eines Sauerstoffatoms in ein organisches Molekül vorgestellt. In der Selektivoxidation von Acrolein konnte eine Produktivität von Acrylsäure von $26.5 mmol g^{-1} h^{-1}$ erreicht werden, was annähernd halb so hoch ist wie an industriell eingesetzten dotierten Mo/V Mischoxiden (etwa $60 mmol g^{-1} h^{-1}$).^[12] Grundlegende Struktur-Aktivitäts-Beziehungen konnten abgeleitet werden, um die katalytische Leistung als Funktion der Mikrostruktur des Kohlenstoffs und der Prozessbedingungen zu optimieren. Eine derartige morphologische Kontrolle ist bei Metall(oxid)en auf makroskopischer Ebe-

ne schwer zu erreichen,^[28] was elementarem Kohlenstoff eine einzigartige Position in der Katalysatorforschung verleiht. Generell bietet sich Kohlenstoff aufgrund der Abwesenheit polyvalenter Metallkationen mit komplexen elektronischen Strukturen und Spin-Zuständen für eine einfache und tiefere theoretische Betrachtung an und ist somit ein idealer Kandidat für das Verständnis von Reaktionsmechanismen. In der vorliegenden Arbeit konnten grundlegende Aspekte des Reaktionsmechanismus der Selektivoxidation von C₃H₄O aufgeklärt werden. Die Bedeutung von nukleophilen und elektrophilen Zentren, wie auch von prismatischen Kanten und Basalebene und nicht zuletzt die Verfügbarkeit von Protonen entweder von Carboxylgruppen oder von Wasser, wurde aufgezeigt. Wichtige Beiträge von ab-initio Berechnungen, die für Graphen bereits vorlagen, waren eine unabhängige Basis für die Interpretation der experimentellen Daten. Schlussendlich konnten wir grundlegende Gemeinsamkeiten zwischen der Metalloxid- und der Kohlenstoff-katalysierten Reaktion aufzeigen, was helfen könnte, eine Brücke zwischen diesen beiden scheinbar unvereinbar gegenüberstehenden katalytischen Systemen zu errichten.

Experimentelles

Katalytische Tests: Jeweils 500 mg der Proben (100–300 µm) wurden in einem Festbettreaktor aus Quarzglas unter Atmosphärendruck getestet. Der Reaktor wurde mit 5 K min⁻¹ auf 300°C beheizt und der Feed aus 5% C₃H₄O, 10% O₂ und 0–5% H₂O in He wurde über Massenflussregler

(O₂, He) und Sättiger (H₂O, C₃H₄O) bei einem Gesamtfluss von 25 ml min⁻¹ (GHSV von 3000 h⁻¹) dosiert. Kinetische Messungen wurden bei 275–325°C mit Konzentrationen von 2–10% C₃H₄O und 5–20% O₂ in He durchgeführt. Das differentielle Regime mit Umsätzen von C₃H₄O < 5% wurde bei einem erhöhten Fluss von 100 ml min⁻¹ erreicht. Die Reaktanden und Produkte wurden mit einem on-line Gaschromatographen quantifiziert (Varian CP-4900).

Strukturelle Charakterisierung: HRTEM-Analysen wurden an einem Philips CM 200 LaB6 Mikroskop (200 kV) durchgeführt. Die Proben wurden in Ethanol suspendiert und auf ein C-grid getropft und an der Luft getrocknet. Laser Raman Spektroskopie wurde an pulverförmigen Proben an einem ISA LabRam Gerät mit einem Olympus BX40 Mikroskop gemessen. Die Anregungswellenlänge lag bei 632.8 nm bei einer spektralen Auflösung von 0.9 cm⁻¹. Spezifische Oberflächen wurden über N₂-Physisorption bei -196°C gemessen und über die Adsorption im Bereich von $p/p_0 = 0.05$ –0.3 nach der Methode von Brunauer, Emmet, und Teller (BET) berechnet. Für die XPS- und TPD-Analysen wurden die Proben jeweils im trockenen und nassen Feed heruntergekühlt. Die TPD erfolgte direkt mittels einer Temperaturrampe (10 K min⁻¹) in 25 ml min⁻¹ He. Bis 850°C freigesetzte Moleküle wurden mit online Massenspektrometer und online Gaschromatograph quantifiziert. Synchrotron-angeregte XPS wurde an der ISSS Beamline am BESSY II durchgeführt. Die gepressten Proben-tabletten wurden unter quasi in-situ Bedingungen im UHV bei 300°C analysiert.

References

- [1] a) S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56-58; b) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162-163.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666-669.
- [3] P. Serp, J. L. Figueiredo, *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [4] K. P. De Jong, J. W. Geus, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2000**, 42, 481.
- [5] D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1233.
- [6] a) H.-P. Jia, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, *Tetrahedron* **2011**, 67, 4431-4434; b) H.-P. Jia, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 528-532; c) D. R. Dreyer, S. Murali, Y. Zhu, R. S. Ruoff, C. W. Bielawski, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 3443; d) D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 228.
- [7] J. Zhang, X. Wang, Q. Su, L. Zhi, A. Thomas, X. Feng, D. S. Su, R. Schlögl, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11296-11297.
- [8] J. Zhang, D. S. Su, A. Zhang, D. Wang, R. Schlögl, C. Hébert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7319-7323.
- [9] J. Zhang, D. S. Su, R. Blume, R. Schlögl, R. Wang, X. Yang, A. Gajović, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8640-8644.
- [10] a) B. Frank, J. Zhang, R. Blume, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6913-6917; b) X. Liu, B. Frank, W. Zhang, T. P. Cotter, R. Schlögl, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3318-3322; c) B. Frank, M. Morassutto, R. Schomäcker, R. Schlögl, D. S. Su, *ChemCatChem* **2010**, 2, 644-648.
- [11] Hodnett, B.K., in *Supported Catalysts and Their Applications* (Eds.: Sherrington, D.C., Kybett, A.P.), RSC, **2001**, pp. 1-8.
- [12] T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, G. Prescher, H. Schwind, O. Weiberg, K. Marten, H. Greim, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley VCH, Weinheim, Germany, **2003**.
- [13] J. Tichý, *Appl. Catal. A* **1997**, 157, 363-385.
- [14] P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haaß, A. H. Adams, J. Ott, S. Endres, G. Schimanke, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 3577.
- [15] B. Frank, A. Rinaldi, R. Blume, R. Schlögl, D. S. Su, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 4462-4470.
- [16] R. T. Yang, C. Wong, *Science* **1981**, 214, 437-438.
- [17] M. Sadakane, N. Watanabe, T. Katou, Y. Nodasaka, W. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1493-1496.
- [18] O. Shenderova, V. Zhirnov, D. Brenner, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 27, 227-356.
- [19] a) M. K. Kostov, E. E. Santiso, A. M. George, K. E. Gubbins, M. B. Nardelli, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 136105; b) S. M. Lee, Y. H. Lee, Y. G. Hwang, J. R. Hahn, H. Kang, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 217; c) S. C. Xu, S. Irle, D. G. Musaev, M. C. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 18772-18777.
- [20] T. V. Andrushkevich, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1993**, 35, 213.

- [21] B. Frank, R. Fortrie, C. Hess, R. Schlögl, R. Schomäcker, *Appl. Catal. A* **2009**, 353, 288-295.
- [22] J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. Zhang, R. Schlögl, D. S. Su, *Science* **2008**, 322, 73-77.
- [23] J.-L. Li, K. N. Kudin, M. J. McAllister, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 176101.
- [24] H.-K. Jeong, Y. P. Lee, M. H. Jin, E. S. Kim, J. J. Bae, Y. H. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 470, 255-258.
- [25] D. R. Dreyer, H.-P. Jia, C. W. Bielawski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6813-6816.
- [26] A. Jelea, F. Marinelli, Y. Ferro, A. Allouche, C. Brosset, *Carbon* **2004**, 42, 3189-3198.
- [27] C. Park, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2453-2459.
- [28] a) X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, *Nature* **2009**, 458, 746-749; b) A. Celaya Sanfiz, T. W. Hansen, A. Sakthivel, A. Trunschke, R. Schlögl, A. Knoester, H. H. Brongersma, M. H. Looi, S. B. A. Hamid, *J. Catal.* **2008**, 258, 35-43.