

Synthese von kohlenstoffbasierten Photokatalysatoren für die
selektive Transformation organischer Moleküle und die
photokatalytische Wasserspaltung

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

von Herrn Marco Weers

geboren am 27.12.1992 in Westerstede

Gutachter: Prof. Dr. Michael Wark

Weiterer Gutachter: Prof. Dr. Arne Thomas

Tag der Disputation: 18.12.2023

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2018 bis April 2023 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Michael Wark angefertigt.

Kurzzusammenfassung

Polymeres Kohlenstoffnitrid besitzt im Vergleich zu anderen Photokatalysatoren wie TiO_2 , SrTiO_3 , CdS , BiVO_4 und WO_3 einige Vorteile. So lässt polymeres Kohlenstoffnitrid sich mit sichtbarem Licht anregen, weist eine gute Stabilität auf, besitzt ein Leitungsband mit hohem Reduktionspotential und lässt sich darüber hinaus aus reichlich verfügbaren Elementen herstellen. Deshalb ist es ein idealer Kandidat für die photokatalytische Wasserstoffentwicklung und die Transformation organischer Moleküle.

In dieser Arbeit wird die Herstellung von polymerem Kohlenstoffnitrid und verwandten Materialien aus Melamin bei unterschiedlichen Temperaturen und Synthesezeiten mit der Herstellung aus Harnstoff verglichen. Hierbei konnte unter anderem mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Infrarot-Spektroskopie gezeigt werden, dass die Syntheserouten über unterschiedliche Zwischenstufen verlaufen. Die Synthese aus Melamin führte über Melem und das Melem-Tetramer zum polymeren Kohlenstoffnitrid. Der Einsatz von Harnstoff als Ausgangsmaterial verlief jedoch über eine supramolekulare Anordnung von Melamin und Cyanursäure ohne weitere Zwischenstufen zur Bildung des polymeren Kohlenstoffnitrids. Die aus Harnstoff hergestellten polymeren Kohlenstoffnitride erwiesen sich für die photokatalytische Wasserstoffentwicklung als deutlich aktiver als die aus Melamin hergestellten Katalysatoren. Für die photokatalytische Reduktion von 5-Hydroxymethylfurfural zu 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan erwies sich jedoch das Melem-Tetramer als der aktivste Katalysator.

Des Weiteren wurden die polymeren Kohlenstoffnitride für den Einsatz als Katalysator in einer heterogenen photokatalytischen Hydroaminoalkylierung untersucht. Jedoch konnte auch unter Verwendung unterschiedlicher Elektronen-Akzeptoren wie Sauerstoff, Protonen oder Schwefel kein entsprechendes Hydroaminoalkylierungsprodukt beobachtet werden. Allerdings zeigte sich, dass ohne Katalysator eine photochemische WILLGERODT-KINDLER-Reaktion abläuft, die bislang nicht in der Literatur beschrieben wurde. Hierbei entstand aus einem Alken, einem Amin und Schwefel das entsprechende Thioamid.

Die polymeren Kohlenstoffnitride wurden auch für die α -Aminoalkylierung von ungesättigten Verbindungen eingesetzt. Hierbei wurde die Wellenlängenabhängigkeit der photochemischen mit der photokatalytischen Reaktion verglichen.

Zuletzt wurden die polymeren Kohlenstoffnitride zusammen mit WO_3 in einem Z-Schema für die photokatalytische Wasserspaltung eingesetzt. Hierfür wurde zuerst eine solvothermale Synthese des WO_3 mithilfe einer Mikrowelle entwickelt und dieses im Anschluss mit dem mit Rh und Cr_2O_3 beladenen polymeren Kohlenstoffnitrid erhitzt, um das entsprechende Z-Schema zu erhalten.

Abstract

Compared to photocatalysts like TiO_2 , SrTiO_3 , CdS , BiVO_4 and WO_3 , polymeric carbon nitride has some advantages like visible light activity, good stability under photocatalytic conditions, a high reduction potential and its preparation from abundance elements. This makes polymeric carbon nitride a promising candidate for the photocatalytic hydrogen evolution and the transformation of organic molecules.

The catalysts in this work were prepared from melamine at different temperatures and different synthesis times and the results were compared with catalysts prepared from urea. Investigation of the catalysts with X-ray powder diffraction and infrared spectroscopy revealed different synthesis paths, depending on the chosen precursor. With melamine, the synthesis proceeds via melem and a melem tetramer as intermediates of the polymeric carbon nitride. Heating of urea leads instead to a supramolecular assembly of melamine and cyanuric acid, that is converted to polymeric carbon nitride without any further intermediates. The catalysts were tested for the photocatalytic hydrogen evolution and the catalysts prepared from urea performed better than the catalysts prepared from melamine. However, the melem tetramer showed the highest activity of all prepared catalysts for the photocatalytic reduction of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan.

The use of polymeric carbon nitride for the photocatalytic hydroaminoalkylation was also investigated. But no desired product was observed, regardless of the chosen electron acceptor like oxygen, protons or sulfur. Instead, the use of sulfur together with an alkene and an amine led to the formation of a respective thioamide without the use of catalyst under irradiation with light in a photochemical WILLGERODT-KINDLER reaction.

The polymeric carbon nitride was also tested for the α -aminoalkylation of unsaturated compounds. Here, the wavelength dependency of the photocatalytic and the photochemical reactions were compared.

Another aim of this work was the construction of a Z-scheme from polymeric carbon nitride and WO_3 for photocatalytic water splitting. For this purpose, WO_3 was prepared via a solvothermal approach in a microwave and mixed with polymeric carbon nitride, that was loaded with Rh and Cr_2O_3 . The Cr_2O_3 was used to inhibit the back reaction of H_2 and O_2 to water on the Rh. However, the Cr_2O_3 seemed to function as a catalyst for the oxidation of water.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich bei einigen Personen und Institutionen für ihre Unterstützung zu bedanken.

Hierbei gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Michael Wark, der mir nicht nur das Labor für meine Forschung zur Verfügung stellte, sondern mir auch bei Fragen und Problemen stets mit seinem fachlichen Rat geholfen hat. Außerdem möchte ich mich dafür bedanken, dass ich mein Promotionsprojekt selbst mitgestalten durfte und mir hierbei sehr viele Freiheiten gewährt wurden. Darüber hinaus möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Arne Thomas für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken. Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des PRODIGY-Projektes. Für die wertvollen fachlichen Diskussionen der zugehörigen Kooperationspartner danke ich vor allem Prof. Dr. Jennifer Strunk, Dr. Nikolaos Moustakas, Prof. Dr. Reinhard Schomäcker, Dr. Minoo Tasbihi, Prof. Dr. Arne Thomas, Dr. Pradip Pachfule, Dr. Andreas Patyk, Lukas Lazar, Dr. Thomas Schedel-Niedrig, Dr. Christoph Merschjann und Dr. Bouchra Bouabadi.

Bei technischen Fragen rund um das Labor war Rainer Bölts eine sehr große Hilfe, sodass viele Aufgaben und Experimente durch seine Hilfe deutlich schneller und erfolgreicher erledigt werden konnten. Die Unterstützung von Bernd Werner hat es mir ermöglicht, dass ich viele meiner Ideen für Laborkonstruktionen umsetzen konnte.

Nicole Lenkering möchte ich für ihre Hilfe im Bereich von bürokratischen und organisatorischen Aufgaben und für ihr offenes Ohr danken.

Die Mitarbeiterinnen der Zentralen Analytik Andrea Tschirne und Angela Sündermann haben mir den Laboralltag sehr erleichtert und standen mir bei analytischen Fragen zur Hilfe. Für die Durchführung von Messungen möchte ich unter anderem Dr. Dereje Taffa (XPS), Heinrich Vocke (TEM), Anastasiya Kutuzova und Dr. Nikolaos Moustakas (TGA) danken.

Den Mitarbeitenden der Technischen Chemie 1 möchte ich für die fachlichen Diskussionen, die außerfachlichen Gespräche und die nette Arbeitsatmosphäre danken. Darüber hinaus gilt mein besonderer Dank Josefine Hildebrand, Manuel Nowotny, Enno Gent, Markus Graminsky, Raoul Schaper, Julia Lüttmann, Julia Möller, May-Franzis Zastrau, Danni Balkenhohl, Pascal Böwer, Tim Thiedemann, Heinrich Vocke, Alexander Simon, Kristina Lücke, Imke Mönkeberg und Arne Schechterle für die netten Koch- und Spieleabende.

Außerdem möchte ich mich bei Anna Dierks, Frederike und Stefan Bruns sowie Lena und Luca Gerhards bedanken, die immer ein offenes Ohr hatten und mit denen ich viele großartige Kochabende verbringen konnte. Jessica und Henning von Höveling, Fenja und Sven von Höveling sowie Sara Meise und Olliver Schaad möchte ich für die netten Gespräche und Unternehmungen danken. Ein großer Dank gilt auch meiner Familie und vor allem meinen Eltern, deren Rückhalt und Unterstützung mir sehr viel bedeutet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Photochemie und Photokatalyse	5
2.2	Heterogene Photokatalyse	10
2.3	Graphitisches und polymeres Kohlenstoffnitrid.....	16
2.4	Photokatalytische Reaktionen zum Aufbau neuer C-C- und C-X-Bindungen mit polymerem Kohlenstoffnitrid	21
2.5	Photokatalytische Reduktion von CO ₂ mit PCN	32
2.6	Z-Schemata und Heteroübergänge	35
3	Methoden	41
3.1	Gassorption.....	41
3.2	Diffuse Reflexions-UV/Vis-Spektroskopie.....	44
3.3	Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	45
3.4	Kernresonanz-Spektroskopie	46
3.5	Transmissionselektronenmikroskopie.....	48
3.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	49
3.7	Infrarot-Spektroskopie	50
3.8	Thermogravimetrische Analyse	50
4	Experimenteller Teil.....	52
4.1	Gassorption.....	52
4.2	UV/Vis-Spektroskopie	53
4.3	Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	53
4.4	Kernresonanz-Spektroskopie	53
4.5	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung	54
4.6	Transmissionselektronenmikroskopie.....	54
4.7	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	55
4.8	Infrarot-Spektroskopie	55
4.9	Thermogravimetrische Analyse	55

4.10	Photoreaktoren.....	56
4.11	Lichtquellen.....	60
4.12	Durchführung der photokatalytischen und photochemischen Experimente.....	62
4.13	Verwendete Chemikalien	62
5	Auswertung.....	64
5.1	PCN für die photokatalytische H ₂ -Entwicklung und Reduktion von HMF	65
5.1.1	Experimentelle Durchführung der Katalysatorsynthese sowie der photokatalytischen H ₂ -Entwicklung und HMF-Reduktion	66
5.1.2	Diskussion des Einflusses der Synthesetemperatur auf das PCN	71
5.1.3	Diskussion des Einflusses der Synthesezeit auf das PCN.....	106
5.1.4	Zusammenfassung zur Synthese des PCN und der photokatalytischen Aktivität des PCN für die H ₂ -Entwicklung und HMF-Reduktion.....	112
5.2	Einsatz des PCN in der photokatalytischen Hydroaminoalkylierung	114
5.2.1	Experimentelle Arbeiten zur photokatalytischen Hydroaminoalkylierung	117
5.2.2	Diskussion zur photokatalytischen Hydroaminoalkylierung.....	121
5.2.3	Zusammenfassung zum Einsatz des PCN in der photokatalytischen Hydroaminoalkylierung.....	133
5.3	Die α -Aminoalkylierung von ungesättigten Verbindungen.....	136
5.3.1	Experimentelle Arbeiten zur photochemischen und photokatalytischen α -Aminoalkylierung.....	138
5.3.2	Diskussion zur photochemischen und -katalytischen α -Aminoalkylierung.....	143
5.3.3	Zusammenfassung zum Einsatz von PCN für die α -Aminoalkylierung von ungesättigten Verbindungen.....	151
5.4	Einsatz eines Z-Schemas aus WO ₃ und PCN für die photokatalytische Terephthalsäurehydroxylierung und die Wasserspaltung.....	153
5.4.1	Experimentelle Arbeiten zur Synthese von WO ₃ und WO ₃ /PCN sowie die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität.....	154
5.4.2	Diskussion zum Einsatz eines Z-Schemas aus WO ₃ und PCN für die photokatalytische Hydroxylierung von Terephthalsäure.....	160
5.4.3	Diskussion zum Einsatz eines Z-Schemas aus WO ₃ und PCN für die photokatalytische Wasserspaltung	168

5.4.4	Zusammenfassung für den Einsatz eines Z-Schemas aus WO_3 und PCN für die photokatalytische Terephthalsäurehydroxylierung und die Wasserspaltung	185
6	Zusammenfassung der Dissertation	188
7	Ausblick.....	192
8	Literatur.....	194
9	Anhang.....	204

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1. Unterschiedliche homogene Photokatalysatoren.....	9
Abbildung 2.2. Potentiale und Bandlücken verschiedener Photokatalysatoren	12
Abbildung 2.3. Schematische Darstellung der Struktur des g-C ₃ N ₄	17
Abbildung 2.4. Potentiale für VB und LB von PCN sowie die auf einen pH-Wert von null umgerechneten Potentiale zur Reduktion von CO ₂	33
Abbildung 3.1. Klassifizierung der Isothermen nach IUPAC.....	42
Abbildung 3.2. Schematische Darstellung der Funktionsweise einer ULBRICHT-Kugel	44
Abbildung 3.3. Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter	46
Abbildung 4.1. Reaktor R1 für H ₂ - und O ₂ -Evolution	56
Abbildung 4.2. Reaktor R2-2 für photokatalytische und photochemische Experimente zur Hydroaminoalkylierung und WILLGERODT-KINDLER Reaktion	57
Abbildung 4.3. Reaktor R4-2 für photokatalytische Experimente zur H ₂ - und O ₂ -Evolution mit LEDs	58
Abbildung 4.4. Reaktor R5-1 für die photokatalytische Reduktion von HMF zu BHMF	59
Abbildung 4.5. Reaktor R6 für die photokatalytische Hydroxylierung von Terephthalsäure	60
Abbildung 4.6. Spektrum der Xenon-Lampe (300 W, effektiv 270 W)	61
Abbildung 4.7. Spektren der eingesetzten LEDs.....	62
Abbildung 5.1. Kalibration des Anteils von H ₂ am Gasstrom mit zugehöriger Regression eines Polynoms 2ten Grades	67
Abbildung 5.2. Kalibration der Massenkonzentration an BHMF mit Regressionsgerade und der Geradengleichung.....	70
Abbildung 5.3. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von bei unterschiedlichen Temperaturen aus Melamin hergestellten Katalysatoren.....	72
Abbildung 5.4. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von bei unterschiedlichen Temperaturen aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren.....	74
Abbildung 5.5. Aufgenommene C1s- und N1s-XPS-Spektren.....	75
Abbildung 5.6. IR-Spektren der aus Melamin bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Katalysatoren	80
Abbildung 5.7. IR-Spektren der aus Harnstoff bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Katalysatoren	81
Abbildung 5.8. Ausschnitt der supramolekularen Anordnung von Melamin (rot) und Cyanursäure (schwarz)	82
Abbildung 5.9. Stickstoffsorptionsisothermen der aus Melamin bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Katalysatoren	85

Abbildung 5.10. Stickstoffsorptionsisothermen von aus Harnstoff bei Temperaturen von 350–475 °C hergestellten Katalysatoren	86
Abbildung 5.11. Stickstoffsorptionsisothermen von aus Harnstoff bei Temperaturen von 475–575 °C hergestellten Katalysatoren	86
Abbildung 5.12. TEM-Aufnahmen von H550_3h	89
Abbildung 5.13. TEM-Aufnahmen von H475_3h	90
Abbildung 5.14. TAUC-Plots (links) und direkte Bandlücken (rechts) der bei unterschiedlichen Temperaturen aus Melamin hergestellten Katalysatoren	92
Abbildung 5.15. TAUC-Plots (links) und indirekte Bandlücken (rechts) der bei unterschiedlichen Temperaturen aus Melamin hergestellten Katalysatoren.....	92
Abbildung 5.16. TAUC-Plots (links) und indirekte Bandlücken (rechts) der bei unterschiedlichen Temperaturen aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren.....	93
Abbildung 5.17. Zeitlicher Verlauf der H ₂ -Entwicklungsrate von aus Melamin bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Katalysatoren.....	95
Abbildung 5.18. Zeitlicher Verlauf der H ₂ -Entwicklungsrate von bei unterschiedlichen Temperaturen aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren	97
Abbildung 5.19. Vergleich der H ₂ -Evolutionsraten.....	98
Abbildung 5.20. Zeitlicher Verlauf der H ₂ -Entwicklungsrate von bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen aus Melamin und Harnstoff hergestellten Katalysatoren	99
Abbildung 5.21. Photokatalytische Reduktion von HMF nach 24 h	100
Abbildung 5.22. Photokatalytische HMF-Reduktion in Abhängigkeit der Synthesetemperatur der aus Melamin hergestellten und mit 2 Gew.-% Pt beladenen Katalysatoren	103
Abbildung 5.23. Photokatalytische HMF-Reduktion in Abhängigkeit der Synthesetemperatur der aus Harnstoff hergestellten und mit 2 Gew.-% Pt beladenen Katalysatoren	103
Abbildung 5.24. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der bei 500 °C für unterschiedliche Zeiten aus Melamin bzw. Harnstoff hergestellten Katalysatoren.....	107
Abbildung 5.25. Stickstoffsorptionsisothermen von aus Melamin bei 500 °C für unterschiedliche Zeiten hergestellten Katalysatoren.....	107
Abbildung 5.26. Stickstoffsorptionsisothermen von aus Harnstoff bei 500 °C für unterschiedliche Zeiten hergestellten Katalysatoren.....	108
Abbildung 5.27. TAUC-Plots (links) und indirekte Bandlücken (rechts) der bei unterschiedlichen Synthesezeiten aus Melamin hergestellten Katalysatoren.....	109
Abbildung 5.28. TAUC-Plots (links) und indirekte Bandlücken (rechts) der bei unterschiedlichen Synthesezeiten aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren.....	109
Abbildung 5.29. Zeitlicher Verlauf der H ₂ -Entwicklungsrate von bei unterschiedlichen Zeiten aus Melamin hergestellten Katalysatoren	110

Abbildung 5.30. Zeitlicher Verlauf der H ₂ -Entwicklungsrate von bei unterschiedlichen Zeiten aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren	111
Abbildung 5.31. Zeitlicher Verlauf der H ₂ -Entwicklungsrate von H550_3h mit 3 Gew.-% Pt	122
Abbildung 5.32. Reflexionsmessung von Schwefel mithilfe einer ULBRICHT-Kugel.....	129
Abbildung 5.33. Kalibration des Quotienten der Fläche des Produktes der α -Aminomethylierung im Verhältnis zur Fläche des Standards	142
Abbildung 5.34. Variation der Reaktionsbedingungen der photochemischen α -Aminomethylierung von 2-Cyclohexen-1-on	144
Abbildung 5.35. Photochemische α -Aminomethylierung von 2-Cyclohexen-1-on mit <i>N</i> -(Trimethylsilyl)methylanilin bei den Standardbedingungen unter Variation der Wellenlänge	146
Abbildung 5.36. Absorptionsspektren von 2-Cyclohexen-1-on und <i>N</i> -(Trimethylsilyl)methylanilin.....	146
Abbildung 5.37. Absorptionsspektren von 2-Cyclohexen-1-on, Diethyl-2-ethylidenmalonat und Cyclohexen zusammen mit dem Emissionsspektrum der 405 nm LED in Abhängigkeit von der Wellenlänge	148
Abbildung 5.38. Emissionsspektren der untersuchten LEDs zusammen mit den der Bandlückenenergien entsprechenden Wellenlängen	150
Abbildung 5.39. Kalibration des Anteils von O ₂ am Gasstrom	158
Abbildung 5.40. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der aus kommerziellem WO ₃ und Harnstoff hergestellten Z-Schemata	161
Abbildung 5.41. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der aus kommerziellem WO ₃ und Melamin hergestellten Z-Schemata	162
Abbildung 5.42. Tauc-Plots der aus WO ₃ und Harnstoff hergestellten Z-Schemata	163
Abbildung 5.43. Tauc-Plots der aus WO ₃ und Melamin hergestellten Z-Schemata	164
Abbildung 5.44. Fluoreszenzspektren der Hydroxylierung von Terephthalsäure	166
Abbildung 5.45. Röntgen-Pulverdiffraktogramme des hergestellten WO ₃	169
Abbildung 5.46. Tauc-Plot des für 15 Min in der Mikrowelle hergestellten WO ₃ (WO ₃ _Mi15_550_1h).....	170
Abbildung 5.47. Photokatalytische O ₂ -Evolutionsraten vom hergestellten WO ₃ mit Ag ⁺ als Elektronen-Akzeptor	171
Abbildung 5.48. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von PCN (M525_3h), hergestelltem WO ₃ (WO ₃ _Mi15_550_3h) und dem Z-Schema (20 % WO ₃)	173
Abbildung 5.49. H ₂ -Entwicklungsraten (gefüllte Punkte) und O ₂ -Entwicklungsraten (ungefüllte Punkte) der photokatalytischen Wasserspaltung der Z-Schemata	174

Abbildung 5.50. H ₂ -Entwicklungsraten (gefüllte Punkte) und O ₂ -Entwicklungsraten (ungefüllte Punkte) der photokatalytischen Wasserspaltung der Z-Schemata	175
Abbildung 5.51. H ₂ -Entwicklungsraten (gefüllte Punkte) und O ₂ -Entwicklungsraten (ungefüllte Punkte) der photokatalytischen Wasserspaltung der Z-Schemata mit 20 Gew.-% an WO ₃ , sowohl mit als auch ohne Cr ₂ O ₃ und ohne WO ₃	177
Abbildung 5.52. H ₂ -Entwicklungsraten (gefüllte Punkte) und O ₂ -Entwicklungsraten (ungefüllte Punkte) der photokatalytischen Wasserspaltung der Z-Schemata mit 20 Gew.-% an WO ₃ .	179
Abbildung 5.53. Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Z-Schemas mit 40 Gew.-% an WO ₃	179
Abbildung 5.54. Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Z-Schemas mit 20 Gew.-% an WO ₃	180

Schemaverzeichnis

Schema 1.1. Schematische Darstellung der Hydroaminoalkylierung.....	3
Schema 2.1. Intermolekulare photochemische Reaktion.....	5
Schema 2.2. Intramolekulare photochemische Reaktion.....	5
Schema 2.3. Photosensibilisierte Reaktion	6
Schema 2.4. Synthese von Oxadiazolen mithilfe von K-PHI als Photosensibilisator	6
Schema 2.5. Allgemeine Mechanismen einer photokatalytischen Reaktion	7
Schema 2.6. Photokatalytische Reduktion von Alkenen.....	8
Schema 2.7. Hydroaminoalkylierung von elektronenarmen ungesättigten Verbindungen mit [Ir(ppy) ₂ (dtbbpy)]BF ₄ als Photokatalysator	9
Schema 2.8. Schematische Darstellung der Bandstruktur und der stattfindenden Prozesse bei der heterogenen Photokatalyse.....	11
Schema 2.9. Ablaufende Prozesse an einer Kern-Schale-Struktur aus Rh/Cr ₂ O ₃ auf einem Photokatalysator.....	14
Schema 2.10. Vereinfachtes Schema für die Synthese von g-C ₃ N ₄	18
Schema 2.11. Schematische Darstellung von verschiedenen unabhängigen durch PCN photokatalysierte organische Reaktionen, bei welchen 'O ₂ ' eine Schlüsselrolle einnimmt	23
Schema 2.12. Photokatalytische Kupplung von Resveratrol	25
Schema 2.13. Synthese von <i>p</i> -Chloranisol und <i>o</i> -Chloranisol mit K-PHI als Photokatalysator	25
Schema 2.14. Die Synthese von Thioamiden	26
Schema 2.15. Photokatalytische Synthese von Cyclopentan-Derivaten.....	27
Schema 2.16. Photokatalytische Kreuzkupplung	28
Schema 2.17. Schematische Darstellung von mit Metallpartikeln beladenem PCN für die Reduktion von HMF zu BHMF	30
Schema 2.18. Mit PCN als Photokatalysator durchgeführte Ketalisierungsreaktion	31
Schema 2.19. Schematische Darstellung eines Z-Schemas	35
Schema 2.20. Schematische Darstellung von traditionellem Z-Schema (A), Festkörper- (B) und direktem Z-Schema (C)	37
Schema 2.21. Schematische Darstellung verschiedener Heteroübergänge	38
Schema 2.22. Bandverbiegung bei in Kontakt stehenden Photokatalysatoren.....	40
Schema 5.1. Darstellung einer Urethan-Gruppe und einer Imid-Struktur.....	82
Schema 5.2. Auf den Ergebnissen dieser Arbeit basierende schematische Darstellung der Zwischenprodukte beim Aufheizvorgang von Melamin bzw. Harnstoff für die Synthese von PCN	84
Schema 5.3. Schema der photokatalytischen Reduktion von HMF	100

Schema 5.4. Homogene intramolekulare Hydroaminierung mithilfe eines Ti-Katalysators .	115
Schema 5.5. Homogene photokatalytische Hydroaminoalkylierung mit Ir(ppy) ₃ als Photokatalysator.....	115
Schema 5.6. Mit CsPbBr ₃ als Photokatalysator durchgeführte Hydroaminoalkylierung	116
Schema 5.7. Hydroaminierung verschiedener Alkene mithilfe von TiO ₂ /Au als Photokatalysator.....	117
Schema 5.8. Bildung des α-Aminoalkylradikals aus dem entsprechenden Radikal-Kation.	121
Schema 5.9. Mögliche Reaktionswege für eine photokatalytische Hydroaminoalkylierung	123
Schema 5.10. Photokatalytische Kupplung von 140 zum Imin (144).....	125
Schema 5.11. Versuch zur photokatalytischen Hydroaminoalkylierung mit PCN als Photokatalysator und Schwefel als Elektronen-Akzeptor	125
Schema 5.12. Von <i>Carmack</i> et al. durchgeführte WILLGERODT-KINDLER-Reaktion.....	127
Schema 5.13. WILLGERODT-KINDLER-Reaktion von verschiedenen Styrolen und Aminen ..	128
Schema 5.14. Photokatalytische α-Aminoalkylierung von 2-Cyclohexen-1-on (165) mit PCN	136
Schema 5.15. Photochemische α-Aminoalkylierung und postulierte Schritte des Reaktionsmechanismus	137
Schema 5.16. Durchgeführte α-Aminoalkylierung von 2-Cyclohexen-1-on.....	151
Schema 5.17. Synthese des Z-Schemas aus kommerziellem WO ₃ und Harnstoff bzw. Melamin	160
Schema 5.18. Selektive Katalytische Reduktion (SCR) im Abgas von Dieselmotoren und die thermische bzw. katalysierte Zersetzung von Harnstoff	161
Schema 5.19. Photokatalytische Hydroxylierung von Terephthalsäure	165
Schema 5.20. WO ₃ und PCN in Form eines Heteroübergangs des Typs 2	167
Schema 5.21. An den in dieser Arbeit hergestellten Komposit-Materialien aus WO ₃ und PCN stattfindende Prozesse	178

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1. Verwendete LEDs mit der zugehörigen Wellenlänge maximaler Intensität	61
Tabelle 4.2. Verwendete Chemikalien.....	63
Tabelle 5.1. Ergebnisse der Anpassung der aufgenommenen XPS-Daten für die drei aus Melamin hergestellten Katalysatoren.....	76
Tabelle 5.2. Experimentelle XPS-Daten von M425_3h (Melem) mit Vergleich zur Literatur .	76
Tabelle 5.3. Experimentelle XPS-Daten von M475_3h (Melem-Tetramer) mit Vergleich zur Literatur	77
Tabelle 5.4. Experimentelle XPS-Daten von M525_3h (PCN) mit Vergleich zu Daten von Melon aus der Literatur.....	78
Tabelle 5.5. C/N-Verhältnisse auf Grundlage der XPS-Messung von M425_3h, M475_3h und M525_3h	79
Tabelle 5.6. Bandlücken der aus Melamin hergestellten Katalysatoren mit zugehöriger Wellenlänge der energieärmsten Strahlung, die absorbiert werden kann	94
Tabelle 5.7. Bandlücken der aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren mit zugehöriger Wellenlänge der energieärmsten Strahlung, die absorbiert werden kann	94
Tabelle 5.8. Umsatz von BHMF der mit 2 Gew.-% Pt beladenen Katalysatoren in einer wässrigen Triethylamin-Lösung	105
Tabelle 5.9. Versuche zur intramolekularen Hydroaminoalkylierung in unterschiedlichen Lösungsmitteln	124
Tabelle 5.10. Versuche zur photokatalytischen Hydroaminoalkylierung mit Schwefel als Elektronen-Akzeptor	127
Tabelle 5.11. Ergebnisse der photochemischen WILLGERODT-KINDLER-Reaktion verschiedener Alkene und Amine	131
Tabelle 5.12. In der photokatalytischen und photochemischen α -Aminomethylierung eingesetzte LEDs	139
Tabelle 5.13. Werte zur Erstellung der Kalibrationsgeraden für die α -Aminomethylierung .	142
Tabelle 5.14. Photochemische und photokatalytische α -Aminomethylierung von 2-Cyclohexen-1-on	143
Tabelle 5.15. Photochemische α -Aminomethylierung verschiedener ungesättigter Verbindungen.....	148
Tabelle 5.16. Vergleich der photochemischen und photokatalytischen α -Aminomethylierung bei verschiedenen Wellenlängen.....	150
Tabelle 5.17. Probenbezeichnung des selbst hergestellten WO_3	155
Tabelle 5.18. Synthese des Z-Schemas aus WO_3 und Melamin oder Harnstoff	156

Tabelle 5.19. Bezeichnung der Katalysatoren für die Z-Schemata aus hergestelltem WO_3 und mit Rh und Cr_2O_3 beladenem PCN	156
Tabelle 5.20. Mittels RIETVELD-Methode berechnete Zusammensetzung der aus WO_3 und Melamin hergestellten Z-Schemata	162
Tabelle 5.21. Mittels TAUC-Plots graphisch ermittelte Bandlücken der aus WO_3 und Harnstoff bzw. Melamin hergestellten Katalysatoren.....	164
Tabelle 5.22. Experimentelle XPS-Daten des Katalysators mit 40 Gew.-% an WO_3 vor und nach der Wasserspaltung.....	182

Abkürzungsverzeichnis

abs.: absolut

ad.: adsorbiert(e)

Äquiv.: Äquivalent

a.u.: engl. *arbitrary units*, willkürliche Einheit

BHMF: 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan

Bpy: engl. *bipyridyl*

Bn: Benzylrest

bspw.: beispielsweise

Bu: *n*-Butylrest

bzw.: beziehungsweise

DFF: 2,5-Diformylfuran

DI-H₂O: deionisiertes H₂O

E_G : Bandlückenenergie, Bandlücke

EtOH: Ethanol

ESI: Elektrospray-Ionisation

FDCA: 2,5-Furandicarbonsäure

Gew.-%: Gewichtsprozent

GC: Gaschromatograph

GC-MS: Gaschromatograph mit Massenspektrometrie-Kopplung

HMF: 5-(Hydroxymethyl)furfural

HOMO: höchstes besetztes Molekülorbital (engl. *highest occupied molecular orbital*)

HRTEM: hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

IR: Infrarot

ISC: Intersystem Crossing, engl. *intersystem crossing*

Kat: Katalysator

K-PHI: Kalium-Polyheptazinimid

LB: Leitungsband

LED: Licht emittierende Diode (engl. *light-emitting diode*)

LM: Lösungsmittel

LUMO: tiefstes unbesetztes Molekülorbital (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*)

MeCN: Acetonitril

MeOH: Methanol

MFC: Massendurchflussregler, engl. *mass flow controller*

Min: Minute(n)

mp-PCN: mesoporöses graphitisches Kohlenstoffnitrid

MS: Massenspektrometer
μs: Mikrosekunden
MTBE: Methylterbutylether
NHE: Normalwasserstoffelektrode (engl. *normal hydrogen electrode*)
NMR: engl. *nuclear magnetic resonance*
ns: Nanosekunden
PCN: polymeres Kohlenstoffnitrid (engl. *polymeric carbon nitride*)
PE: Petrolether 60/40
PET: Polyethylenterephthalat
Ph: Phenylrest
PK: Photokatalysator
ppy: engl. *phenylpyridyl*
ps: Pikosekunden
rGO: reduziertes Graphenoxid
RT: Raumtemperatur
SET: Einzelelektronen-Übertragung (engl. *Single electron transfer*)
STP: Standardtemperatur und Druck (engl. *standard temperature and pressure*)
TEOA: Triethanolamin
TGA: Thermogravimetrische Analyse
TMS: Trimethylsilylgruppe ((CH₃)₃Si-)
UV/Vis: Ultraviolettes und sichtbares Licht (engl. *ultraviolet and visible light*)
VB: Valenzband
vgl.: vergleiche
Vol.-%: Volumenprozent
vs.: versus, gegen
WLD: Wärmeleitfähigkeitsdetektor
z. B.: zum Beispiel

Die Elemente bzw. deren Notation, wie sie im Periodensystem verwendet wird, sind nicht unter den Abkürzungen aufgeführt.

Formelzeichen

$A_{\text{HMF}, t}$: Peakfläche des HMF-Signals zum Zeitpunkt t

A_{H_2} : Peakfläche des Wasserstoffsignals

A_{O_2} : Peakfläche des Sauerstoffsignals

A_{P} : Peakfläche des Produktes

A_{S} : Peakfläche des Standards

$\beta_{\text{BHMF}, t}$: Massenkonzentration an BHMF zum Zeitpunkt t

$\beta_{\text{BHMF}, \text{max}}$: maximal mögliche Massenkonzentration an BHMF

c_{P} : Konzentration des Produktes

c_{S} : Konzentration des Standards

d : Abstand der Netzebenen im Kristall

E : Energie

$E_{\text{B}}^{\text{Fermi}}$: Auf das Fermi-niveau bezogene Bindungsenergie der Elektronen

E_{F} : Fermi-Energie

E_{G} : Energie der Bandlücke

$E_{\text{kin}}^{\text{Probe}}$: Kinetische Energie der Elektronen der Probe

$E_{\text{kin}}^{\text{Spektr}}$: Kinetische Energie der Photoelektronen im Spektrometer

h : PLANCK'sches Wirkungsquantum

I : Intensität (des reflektierten Lichts)

I_0 : Intensität des eingestrahnten Lichts

K : Absorptionskoeffizient

λ : Wellenlänge

λ_{max} : Wellenlänge der höchsten Intensität einer LED

P : Druck

p_0 : Sättigungsdampfdruck

m_{E} : Masse an Edukt

m_{HMF} : Masse an HMF

M_{BHMF} : molare Masse von BHMF

M_{HMF} : molare Masse von HMF

M_{E} : molare Masse des Eduktes

m_{Kat} : Masse des Katalysators

\dot{n}_{H_2} : Stoffmengenstrom an H_2

\dot{n}_{O_2} : Stoffmengenstrom an O_2

$\dot{n}_{\text{H}_2, \text{Kat}}$: Auf den Katalysator bezogener Stoffmengenstrom an H_2

$\dot{n}_{\text{O}_2, \text{Kat}}$: Auf den Katalysator bezogener Stoffmengenstrom an O_2

n_{P} : Stoffmenge des Produktes

n_s : Stoffmenge des Standards
 R : Reflexion
 R : Reinheit
 R_{Probe} : Reflexion der Probe
 R_{Standard} : Reflexion des Standards
 R_{∞} : Verhältnis der Reflexion der Probe zur Reflexion des Standards
 S : Streukoeffizient
 T : Transmission
 T : Temperatur
 t : Reaktionszeit, Messzeitpunkt
 θ : Winkel bei der Röntgenbeugung
 ν : Frequenz des Lichtes
 V : Volumen der Reaktionslösung
 V_P : Volumen der Lösung eines Produktes
 V_{Reaktion} : Volumen der Reaktionslösung
 V_S : Volumen der Lösung eines Standards
 V_M : Molares Gasvolumen
 $\tilde{\nu}$: Wellenzahl
 \dot{V} : Volumenstrom
 W_{AP} : Austrittsarbeit der Probe
 W_{AS} : Austrittsarbeit des Spektrometers
 X : Umsatz
 X_{H_2} : Anteil von Wasserstoff am Gasstrom
 X_{O_2} : Anteil von Sauerstoff am Gasstrom
 $X_{\text{H}_2/\text{O}_2}$: Verhältnis von H_2 - zu O_2 -Entwicklungsrate
 $Y_{\text{BHMf}, t}$: Ausbeute an HMF zum Zeitpunkt t

1 Einleitung

Die weltweite Nutzung fossiler Rohstoffe wie Erdöl, Kohle und Erdgas als Energiequelle für die chemische Industrie, den Transportsektor oder die Erzeugung von Wärme in privaten Haushalten hat in den vergangenen 100 Jahren sowohl zu einem deutlichen Anstieg der CO₂-Emissionen als auch zu einem damit verbundenen Anstieg des CO₂-Gehalts in der Atmosphäre geführt.^[1] Diese CO₂-Emissionen tragen neben der Emission von weiteren Treibhausgasen wie CH₄ oder N₂O maßgeblich zum anthropogenen Treibhauseffekt bei, was bereits zu einem Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur um etwa 0.6 °C im Vergleich zu 1900 geführt hat.^[1] Die Jahre 2015–2022 waren die weltweit wärmsten Jahre seit Beginn der umfangreichen Datenaufzeichnungen im Jahr 1850, von denen 2015 und 2016 allerdings mit einem El-Niño-Ereignis zusammenfielen, welches hohe Temperaturen begünstigt.^[2] Die Auswirkungen sind bereits im Abschmelzen von Gletschern oder in Form von Hitzewellen im Sommer zu spüren und die globale Durchschnittstemperatur wird sehr wahrscheinlich weiter ansteigen, je nachdem, ob und welche Gegenmaßnahmen getroffen werden.^[3] Ein Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur um beispielsweise 2.0 °C im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter durch den Klimawandel wird sehr wahrscheinlich vermehrt zu extremen Unwetterereignissen wie Starkregen und damit verbundenen Überflutungen führen.^[3] Weitere Folgen des Klimawandels sind unter anderem ein Anstieg des Meeresspiegels aufgrund des schmelzenden Grönlandeises und der geringeren Dichte des Wassers bei höheren Temperaturen sowie Dürren und Wasserknappheit im Mittelmeerraum und in südlichen Teilen Afrikas.^[3] Die bereits existierende Wasserknappheit in diesen Regionen wird somit verstärkt und die landwirtschaftliche Produktion beeinträchtigt.^[3, 4] In den nördlichen Regionen von Europa ist durch den Temperaturanstieg allerdings gleichzeitig mit einer erhöhten landwirtschaftlichen Produktivität zu rechnen.^[4]

Das Klimasystem der Erde beinhaltet darüber hinaus einige Kippunkte, die sich nicht-linear verhalten und bei denen eine kleine Änderung oder Störung des Systems zu einer qualitativen Veränderung bzw. zu einem Umkippen des Systems führt.^[5] Eine genaue Vorhersage des exakten Kippunktes ist sehr schwierig und mit Unsicherheiten verbunden, da die Kippunkte über längere Zeit nur wenig auf Veränderungen des Klimas reagieren.^[6] Wird der Kippunkt jedoch überschritten, führt dies zu teilweise unaufhaltsamen Veränderungen, welche die Klimaerwärmung zum Teil stark beschleunigen können.^[6] Einige dieser Kippunkte sind zudem auf lange Zeiträume bezogen irreversibel, wenn sie erst einmal eingetreten sind. Das Eintreten dieser Kippunkte wird mit einem weiteren Temperaturanstieg z. B. um bis zu 2.0 °C im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter sehr viel wahrscheinlicher.^[6] Durch das Schmelzen des Grönlandeisschildes verlagert sich beispielsweise die Oberfläche des Eises immer weiter in wärmere Temperaturschichten.^[6] Dadurch kann das weitere Abschmelzen ab dem

Kipppunkt selbst bei einer Begrenzung des Temperaturanstiegs beispielsweise durch eine Verringerung der Treibhausgasemissionen nicht mehr verhindert werden, sodass es zu einem weiteren Anstieg des Meeresspiegels kommt.^[6] Ein weiteres Beispiel für einen Kipppunkt ist das Abschmelzen des Eises der Barentssee, bei welchem das Wasser im Vergleich zum Eis mehr Sonnenstrahlung absorbiert und der Verlust des Eises daher zu einem noch schnelleren Temperaturanstieg des Meerwassers in der Barentssee führt.^[6] Doch auch das durch den Temperaturanstieg ausgelöste Auftauen des borealen Permafrostes wird als Kipppunkt angesehen, da beim Auftauen des Bodens der mikrobielle Abbau von organischer Materie beschleunigt wird und große Mengen an CH₄ und CO₂ in die Atmosphäre gelangen können, die ihrerseits wiederum für einen weiteren Temperaturanstieg sorgen.^[6, 7] Auch der Amazonas-Regenwald erfährt sowohl durch die massive Abholzung als auch durch das Auftreten von Trockenperioden und Dürren aufgrund des Klimawandels einen Verlust seiner Widerstandskraft, was zum Absterben von Teilen des Regenwaldes führt.^[6] Wenn jedoch ein zu großer Teil der Fläche des Regenwaldes verloren geht, nehmen die Niederschläge aufgrund der verringerten Verdunstung so stark ab, dass große Teile des Amazonas-Regenwaldes sich in eine Savanne umwandeln könnten.^[6] Dies wird nicht nur mit einem massiven Artenverlust, sondern auch mit einer erhöhten Emission von CO₂ und einem weiteren Temperaturanstieg einhergehen.

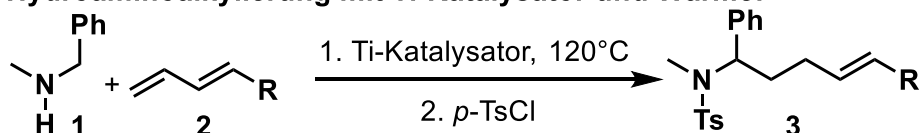
Doch auch die direkten Auswirkungen des Klimawandels auf die Biodiversität werden als gravierend angesehen. So führt ein Anstieg der Meerestemperatur zu einer verminderten Stresstoleranz und einem Absterben von Korallenriffen, wie dies bereits seit einigen Jahren im *Great Barrier Reef* zu beobachten ist.^[8] Auch in anderen Ökosystemen wie dem Atlantischen Regenwald in Brasilien ist ein deutlicher Rückgang der Biodiversität zu beobachten, für welchen neben einer sich intensivierenden Flächennutzung durch den Menschen und Emissionen durch Abfälle oder Dünger in die Umwelt in zukünftigen Entwicklungen auch der Klimawandel verantwortlich gemacht wird.^[9] Jede Spezies, auch der Mensch, hat eine bestimmte Klima-Nische, für welche die Temperatur und der jährliche Niederschlag eine entscheidende Rolle spielen.^[10] Außerhalb dieser Bereiche kann die Spezies auf Dauer nicht überleben.

Aufgrund der zahlreichen hier beschriebenen negativen Auswirkungen des anthropogenen Klimawandels müssen die Emissionen von CO₂ und anderen Treibhausgasen reduziert werden, indem z. B. erneuerbare Energien mithilfe Photovoltaik- oder Windkraftanlagen anstelle von fossilen Energieträgern genutzt werden. Dies verringert zudem die Abhängigkeit von Energieimporten, durch welche sich die Bundesrepublik Deutschland als Nettoimporteur^[11] von Energieträgern in der Vergangenheit beispielsweise von Russland abhängig gemacht hat. Doch auch die chemische Industrie muss eine Transformation hin zu einer nachhaltigeren Wirtschaftsweise durchlaufen. Der Fokus sollte unter anderem auf der Nutzung erneuerbarer

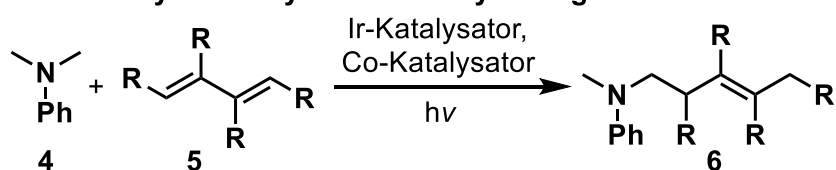
Energieträger wie Wasserstoff, einer größeren Ressourcenschonung, der Vermeidung von Abfällen sowie der Implementierung einer umfassenden Kreislaufwirtschaft mit dem Recycling von eingesetzten Materialien liegen.

Ein Baustein für diese Transformation kann die Nutzung von photokatalytischen Prozessen sein. Hierbei werden in einem Katalysator Elektronen durch Licht angeregt und der angeregte Zustand des Katalysators kann eingesetzt werden, um beispielsweise eine selektive Transformation von organischen Molekülen durchzuführen. Wenn hierbei Sonnenlicht als erneuerbare Energiequelle genutzt werden kann, ist dies im Gegensatz zur thermischen Katalyse, bei welcher in der chemischen Industrie oftmals fossile Energieträger genutzt werden, von Vorteil. Beispielsweise kann die Hydroaminoalkylierung von Dienen (**2**) mithilfe von homogenen Ti-Katalysatoren bei Temperaturen von 120 °C durchgeführt werden (vgl. Schema 1.1).^[12] Durch den Einsatz eines homogenen Iridium-Katalysators in Kombination mit einem Cobalt-Katalysator kann die photokatalytische Hydroaminoalkylierung von Dienen bei Raumtemperatur durchgeführt werden.^[13] Zwar unterscheiden sich die Produkte in der Position der Doppelbindung, jedoch zeigt der Vergleich beider Reaktionen, dass mithilfe von photokatalytischen Reaktionen fossile Energieträger eingespart und durch Licht ersetzt werden können. Wenn Sonnenlicht als Lichtquelle eingesetzt wird, kann hierbei auf eine erneuerbare Energiequelle zurückgegriffen werden.

Hydroaminoalkylierung mit Ti-Katalysator und Wärme:



Photokatalytische Hydroaminoalkylierung:



Schema 1.1. Schematische Darstellung der Hydroaminoalkylierung von Dienen (**2**) mithilfe eines Ti-Katalysators^[12] bei 120 °C und anschließender Umwandlung des Produktes in das entsprechende *p*-Toluolsulfonsäureamid (oben) und der photokatalytischen Hydroaminoalkylierung von Dienen (**5**) mithilfe eines Iridium- und eines Cobaltkatalysators^[13] (unten).

Photokatalytische Reaktionen bieten auch die Chance Abfälle zu vermeiden. Für die Oxidation von sekundären Alkoholen zu Ketonen wird beispielsweise eine stöchiometrische Menge einer Mischung von Natriumdichromat und Schwefelsäure eingesetzt, was zu einer großen Menge an toxischen Abfällen führt.^[14] Hierbei muss nicht nur für die Herstellung der Reagenzien, sondern auch für die Entsorgung und Abtrennung der Koppelprodukte Energie aufgewendet werden. Deutlich nachhaltiger ist daher die Oxidation von sekundären Alkoholen unter Einsatz von Sauerstoff (O₂) sowie graphitischem Kohlenstoffnitrid (g-C₃N₄) als Photokatalysator.^[15, 16]

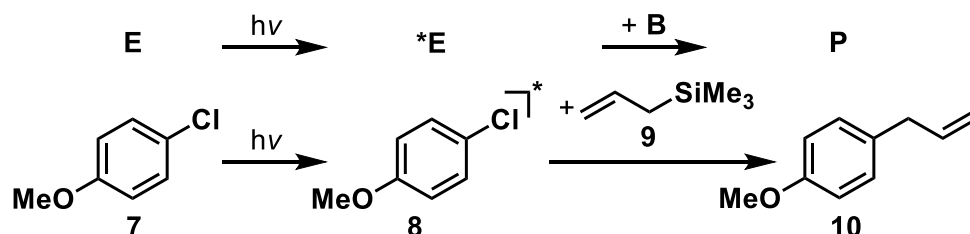
Als Koppelprodukt entsteht hierbei theoretisch Wasserstoffperoxid, welches jedoch nicht beobachtet werden kann und vermutlich photokatalytisch zu Wasser umgesetzt wird.^[15]

Hindernisse des Einsatzes von photokatalytischen Reaktionen sind jedoch bislang die geringen Aktivitäten, vor allem im Bereich der Wasserspaltung, bei welcher aus Wasser (H_2O) Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff gewonnen werden kann. Als Katalysator sollte ein Halbleiter gewählt werden, welcher sichtbares Licht nutzen kann und zudem aus reichlich verfügbaren Elementen aufgebaut ist. Hierbei kommt zum Beispiel $\text{g-C}_3\text{N}_4$ infrage, welches daher in dieser Arbeit unter anderem als Photokatalysator für die selektive Transformation von organischen Molekülen und in Kombination mit Wolframoxid (WO_3) in einem Z-Schema für die Wasserspaltung untersucht wurde. Ein Ziel dieser Arbeit war daher die Synthese der Katalysatoren aus unterschiedlichen Ausgangsverbindungen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen und die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität dieser Katalysatoren für die H_2 -Entwicklung sowie die Reduktion von 5-(Hydroxymethyl)furfural (HMF) zu 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan (BHMF) (vgl. Kapitel 5.1). Darüber hinaus wurden die Katalysatoren für die photokatalytische Hydroaminoalkylierung (vgl. Kapitel 5.2) und die α -Aminomethylierung (vgl. Kapitel 5.3) eingesetzt. Die Hydroaminoalkylierung erschien hierbei besonders vielversprechend, da diese Reaktion zum einen sehr atomökonomisch ist und zum anderen bereits mittels Photokatalyse durchgeführt werden kann. Für Kohlenstoffnitride als Photokatalysator ist diese Reaktion bisher allerdings nicht beschrieben. Außerdem wird bei dieser Reaktion eine Bindung zwischen zwei unterschiedlichen organischen Molekülen geknüpft, wofür in der Literatur bisher nur wenige Beispiele für Kohlenstoffnitride als Photokatalysator bekannt sind. Das letzte Ziel dieser Arbeit war der Einsatz der Kohlenstoffnitrid-Katalysatoren zusammen mit WO_3 in einem Z-Schema für die photokatalytische Wasserspaltung (vgl. Kapitel 5.4). Das Kohlenstoffnitrid passt aufgrund seines starken Reduktionspotentials sehr gut zum WO_3 , welches ein sehr starkes Oxidationspotential besitzt. So sollte mithilfe des Kohlenstoffnitrids die Reduktion von Protonen (H^+) zu H_2 und mit WO_3 die Oxidation von H_2O zu O_2 durchgeführt werden. Zudem sollten die hergestellten Katalysatoren aus PCN und WO_3 im Rahmen des PRODIGY-Projektes für die photokatalytische Reduktion von CO_2 untersucht werden.

2 Grundlagen

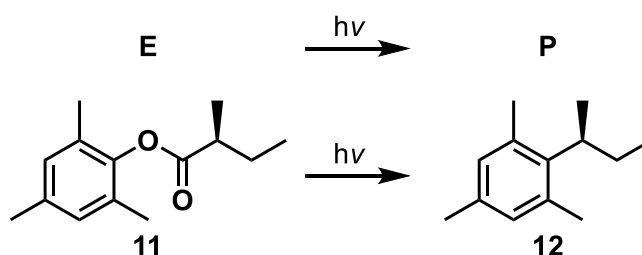
2.1 Photochemie und Photokatalyse

Als Photochemie werden allgemein Reaktionen bezeichnet, bei denen Licht absorbiert wird, dessen Wellenlängen sich größtenteils im sichtbaren (ca. 400-750 nm) und im ultravioletten (UV, 10-400 nm) Bereich des Lichts befinden.^[17, 18, 19] Der Oberbegriff Photochemie lässt sich in die direkte Photochemie (engl. *direct photochemistry*), photosensibilisierte Reaktionen (engl. *photosensitization*) und Photokatalyse unterteilen.^[20] Unter direkter Photochemie wird eine Reaktion bezeichnet, bei der ein Edukt (**E**) oder ein Intermediat einer Reaktion das Licht absorbiert und in einen angeregten Energiezustand (***E**) übergeht (siehe Schema 2.1 und Schema 2.2).^[17, 18] Anschließend findet eine Reaktion von ***E** mit einem Reaktionspartner (**B**) (intermolekulare Reaktion) oder auch eine Reaktion innerhalb des Moleküls (intramolekulare Reaktion) statt.^[17] Das ursprüngliche Strukturmotiv des angeregten Moleküls findet sich im Produkt wieder. Ein Beispiel für eine intermolekulare direkte photochemische Reaktion ist die Ausbildung einer neuen C-C-Bindung zwischen 4-Methoxychlorbenzol (**7**) und 3-(Trimethylsilyl)propen (**9**) (vgl. Schema 2.1).^[21] Hierbei absorbiert **7** das Licht und geht in einen angeregten Zustand (**8**) über. Dieser angeregte Zustand reagiert unter Abspaltung von einem Chlorid-Anion mit **9**. Nach Abspaltung eines Trimethylsilyl-Kations bildet sich das Produkt (**10**) aus.^[21]



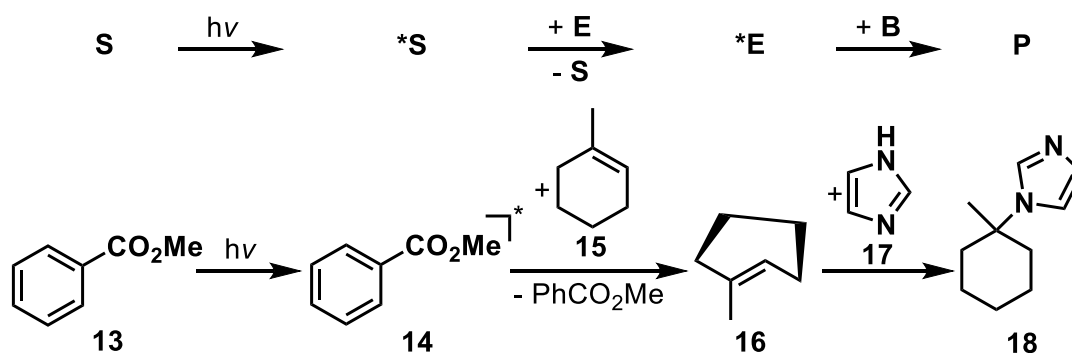
Schema 2.1. Intermolekulare photochemische Reaktion.^[21]

Ein Beispiel für eine intramolekulare direkte photochemische Reaktion ist die Decarboxylierung von (*S*)-2-Methylbutansäuremesitylester (**11**), welche durch Absorption von Licht in einen angeregten Zustand überführt wird und dann unter Abspaltung von CO_2 zu (*S*)-2-Mesitylbutan (**12**) reagiert (siehe Schema 2.2).^[22]



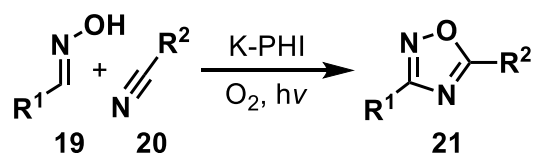
Schema 2.2. Intramolekulare photochemische Reaktion.^[22]

Auch bei photosensibilisierten Reaktionen wird ein Molekül, das als Photosensibilisator (**S**) bezeichnet wird, durch Licht in einen angeregten Zustand (***S**) überführt (vgl. Schema 2.3). Im Anschluss findet jedoch eine physikalische Übertragung der Energie vom Molekül im angeregten Zustand auf einen Akzeptor (**A**) statt, ohne dass hierbei Elektronen oder Atome übertragen werden.^[20] Der Akzeptor geht in einen angeregten Zustand (***A**) über und reagiert mit einem Reaktanden (**B**) zum Produkt (**P**). Der Photosensibilisator (**S**) wird hierbei zurückgebildet und kann im Prinzip als eine spezielle Art eines Photokatalysators angesehen werden.^[20] Der angeregte Zustand (***A**) kann in bestimmten Fällen auch eine intramolekulare Reaktion eingehen und direkt zum Produkt reagieren. Ein Beispiel für eine photosensibilisierte Reaktion einer C-N-Bindungsknüpfung zwischen einem Alken und einem Amin ist die Hydroaminierung von (*Z*)-1-Methylcyclohex-1-en (**15**) mit Hilfe von Benzoessäuremethylester (**13**) als Photosensibilisator (vgl. Schema 2.3).^[23] Nachdem eine Anregung des Benzoessäuremethylesters (**13**) durch Licht erfolgt ist, überträgt der angeregte Zustand des Benzoessäuremethylesters (**14**) seine Energie auf das (*Z*)-1-Methylcyclohex-1-en (**15**), sodass dieses in einen angeregten Zustand, das (*E*)-Isomer (**16**), übergeht. Anschließend reagiert **16** mit Imidazol (**17**), wodurch das Hydroaminierungsprodukt (**18**) gebildet wird.^[23]



Schema 2.3. Photosensibilisierte Reaktion.^[23]

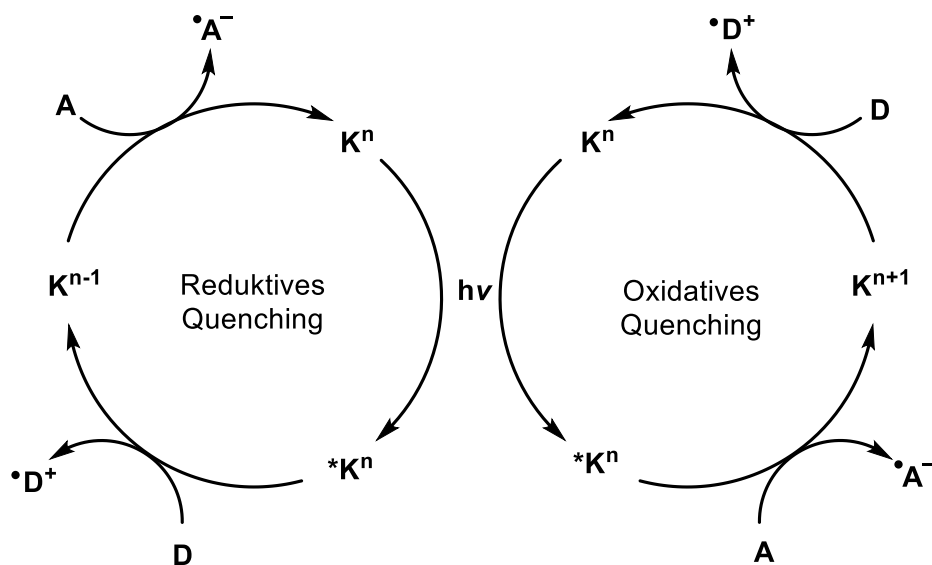
Auch Festkörper wie Kalium-Polyheptazinimid (K-PHI) können als Photosensibilisator fungieren und z. B. Sauerstoff in den Singulettzustand anregen. Das angeregte O₂ (***O₂**) kann dann mit einem Oxim (**19**) reagieren. Die daraus entstehende Zwischenstufe reagiert mit einem Nitril (**20**) unter anschließender Oxidation zu einem Oxadiazol (**21**) (vgl. Schema 2.4).^[24]



Schema 2.4. Synthese von Oxadiazolen mithilfe von K-PHI als Photosensibilisator.^[24]

Bei einer photokatalytischen Reaktion absorbiert der Photokatalysator im Grundzustand (**Kⁿ**) das Licht und wird in einen angeregten Zustand (***Kⁿ**) überführt (vgl. Schema 2.5). Der Exponent *n* steht für die Ladung des Katalysators, welche in den meisten Fällen bei Werten zwischen null und drei liegt. Innerhalb des Katalyse-Zyklus variiert die Ladung zwischen *n* und

$n+1$ bzw. $n-1$. In Abgrenzung zu einer photosensibilisierten Reaktion erfolgt im nächsten Schritt eine chemische Aktivierung eines Reaktanden durch den angeregten Photokatalysator ($*K^n$).^[20] Bei diesem Schritt werden Atome oder Elektronen zwischen dem eingesetzten Photokatalysator und einem Reaktanden übertragen.^[20] Wenn ein Elektronen-Donator (**D**) ein Elektron auf den angeregten Photokatalysator ($*K^n$) überträgt, wird der Vorgang als reduktives Quenching (engl. *reductive quenching cycle*) bezeichnet (vgl. Schema 2.5, links).^[25] Hierdurch entsteht neben einem Radikal-Kation ($\bullet D^+$) die reduzierte Form des Photokatalysators (K^{n-1}), welche durch Elektronenübertragung auf einen Elektronen-Akzeptor (**A**) zum Photokatalysator im Grundzustand (K^n) zurückreagiert. Wenn $*K^n$ jedoch ein Elektron auf einen Elektronen-Akzeptor (**A**) überträgt, wird der Vorgang als oxidatives Quenching (engl. *oxidative quenching cycle*) bezeichnet (vgl. Schema 2.5, rechts).^[25] Neben dem Radikal-Anion ($\bullet A^-$) wird die oxidierte Form des Photokatalysators (K^{n+1}) gebildet. Letztere reagiert mit einem Elektronen-Donator (**D**) zur Ausgangsform des Photokatalysators im Grundzustand (K^n) und zum Radikal-Kation ($\bullet D^+$). Die Katalysatoren sind im Reaktionsmedium gelöst. Aus diesem Grund werden diese Reaktionen auch als homogene Photokatalyse bezeichnet.

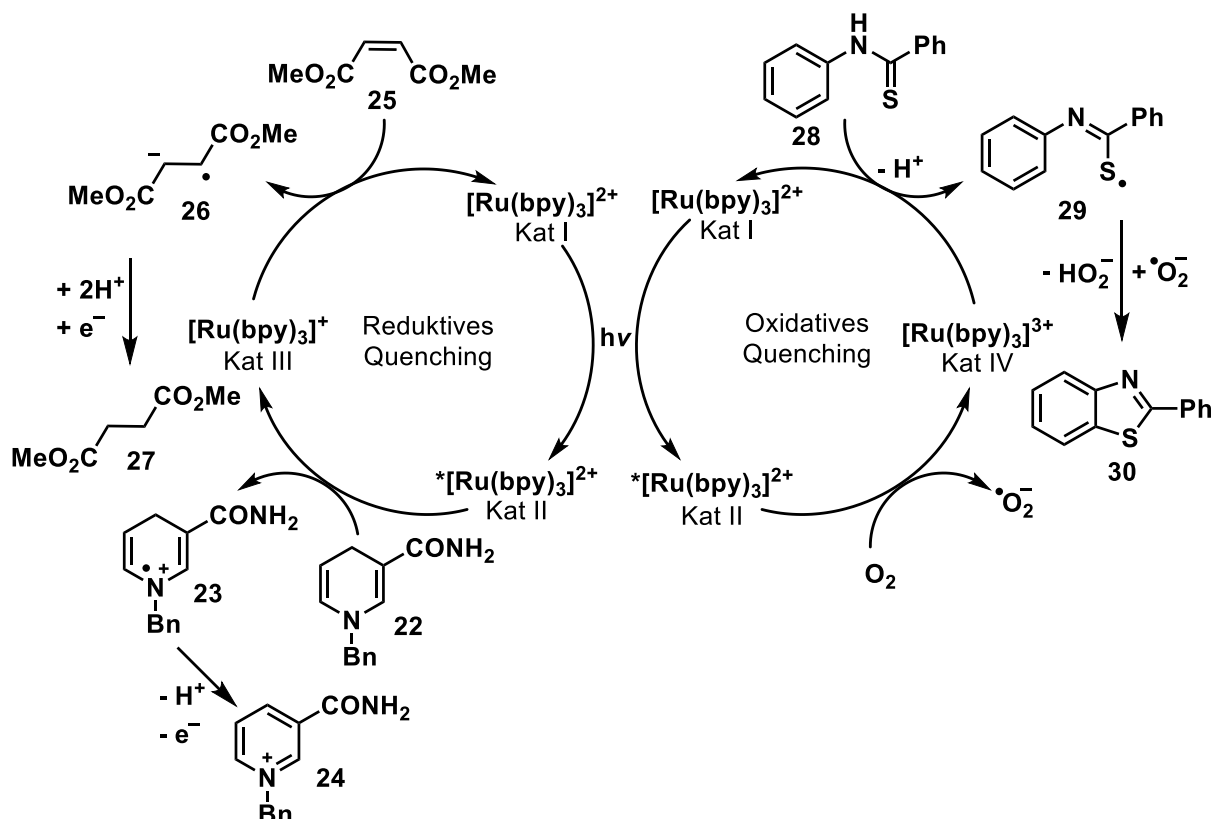


Schema 2.5. Allgemeine Mechanismen einer photokatalytischen Reaktion mit einem Katalysator (K^n), einem Elektronen-Donator (**D**) und einem -Akzeptor (**A**) für einen reduktiven (links) sowie einen oxidativen Quenching Kreislauf (rechts). Auf die Angabe von Protonen oder Elektronen zum Ladungsausgleich in den Reaktionsgleichungen wurde verzichtet, um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten. Die beiden Reaktionen sind unabhängig voneinander und werden lediglich für Vergleichszwecke zusammen dargestellt.

Die photokatalytische Hydrierung von Alkenen mit dem Photokatalysator $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (**Kat I**), bpy: engl. *bipyridyl*) ist ein Beispiel für reduktives Quenching des Photokatalysators (vgl. Schema 2.6).^[26] Das $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ absorbiert das Licht und geht in den angeregten Zustand $*[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (**Kat II**) über, welcher durch 1-Benzyl-1,4-dihydronicotinamid (**22**) zu $[Ru(bpy)_3]^+$ (**Kat III**) reduziert wird. Das $[Ru(bpy)_3]^+$ (**Kat III**) reduziert das Alken (**25**), wodurch das Radikal-Anion (**26**) und $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (**Kat I**) gebildet werden. Durch Elektronen- und

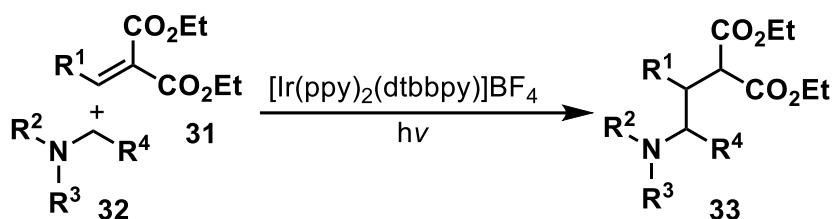
Protonenübertragung zwischen Radikal-Kation (**23**) und **26** bildet sich das hydrierte Alken (**27**).^[26]

Die photokatalytische Synthese von Benzothiazolen mithilfe des Photokatalysators $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (**Kat I**) verläuft über oxidatives Quenching, bei welchem der angeregte Photokatalysator (**Kat II**) durch O_2 zu $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (**Kat IV**) oxidiert wird.^[27] Aus dem O_2 entsteht das Superoxidradikal-Anion $\cdot\text{O}_2^-$. Das Thioamid (**28**) wird durch **Kat IV** zum Radikal (**29**) oxidiert, wodurch der Photokatalysator im Grundzustand (**Kat I**) zurückgebildet wird. Das Radikal (**29**) reagiert mit dem $\cdot\text{O}_2^-$ und es entsteht das Benzothiazol (**30**).^[27]



Schema 2.6. Photokatalytische Reduktion von Alkenen^[26] mittels reaktivem Quenching des Photokatalysators (links) und photokatalytische Synthese von Benzothiazolen^[27] mittels oxidativem Quenching des Photokatalysators (rechts). Die beiden Reaktionen sind unabhängig voneinander und werden nur für den Vergleich zusammen dargestellt.

Das $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ wird beispielsweise in Form von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ ^[27] oder $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ ^[26, 27, 28] eingesetzt. Einsatzgebiete von Ru-Komplexen sind unter anderem die C-C-Bindungsknüpfung^[28], die C-S-Bindungsknüpfung^[27] oder die Reduktion von Alkenen^[26]. Neben Ru-Komplexen werden auch Ir-Komplexe (vgl. Abbildung 2.1) für verschiedenste Anwendungen eingesetzt. So werden $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{BF}_4$ ^[29] (**Kat V**, ppy: engl. *phenylpyridyl*, dtbbpy: engl. *ditertbutylbipyridyl*) oder $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ ^[30] (**Kat VII**) beispielsweise in einer Hydroaminoalkylierung von elektronenarmen ungesättigten Verbindungen (**31**) mit Aminen (**32**) für die Knüpfung einer C-C-Bindung eingesetzt (vgl. Schema 2.7).



Schema 2.7. Hydroaminoalkylierung von elektronenarmen ungesättigten Verbindungen mit $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{BF}_4$ als Photokatalysator.^[29]

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ ^[31] (**Kat VI**) kann für die Knüpfung einer C-C-Bindung zur Synthese von vicinalen Diaminen verwendet werden.^[31] Neben den teuren Edelmetallkomplexen (bspw. mit Ir und Ru) können jedoch auch günstigere Metalle wie Ni eingesetzt werden. So konnte mithilfe einer Mischung aus $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ und einem chiralen Liganden (**Kat VIII**) die Knüpfung einer C-C-Bindung zwischen einem α -Silylamin und einem elektronenarmen Alken erzielt werden.^[32] Neben den beschriebenen Metallkomplexen für die homogene Photokatalyse werden auch organische Photoredox-Katalysatoren eingesetzt, die ohne den Einsatz von Metallen auskommen (vgl. Abbildung 2.1). 9-Mesityl-10-methylacridinium Tetrafluoroborat^[33] (**Kat IX**) wird z. B. für die Ausbildung einer C-N-Bindung in einer Hydroaminierung und 5,6-Bis(5-methoxy-2-thienyl)-pyrazin-2,3-dicarbonitril^[34] (**Kat X**) für die C-C-Bindungsknüpfung in einer AZA-HENRY-Reaktion eingesetzt. Der organische Farbstoff Eosin Y^[35] (**Kat XI**) wird für C-C- oder C-P-Bindungsknüpfungen verwendet.^[35]

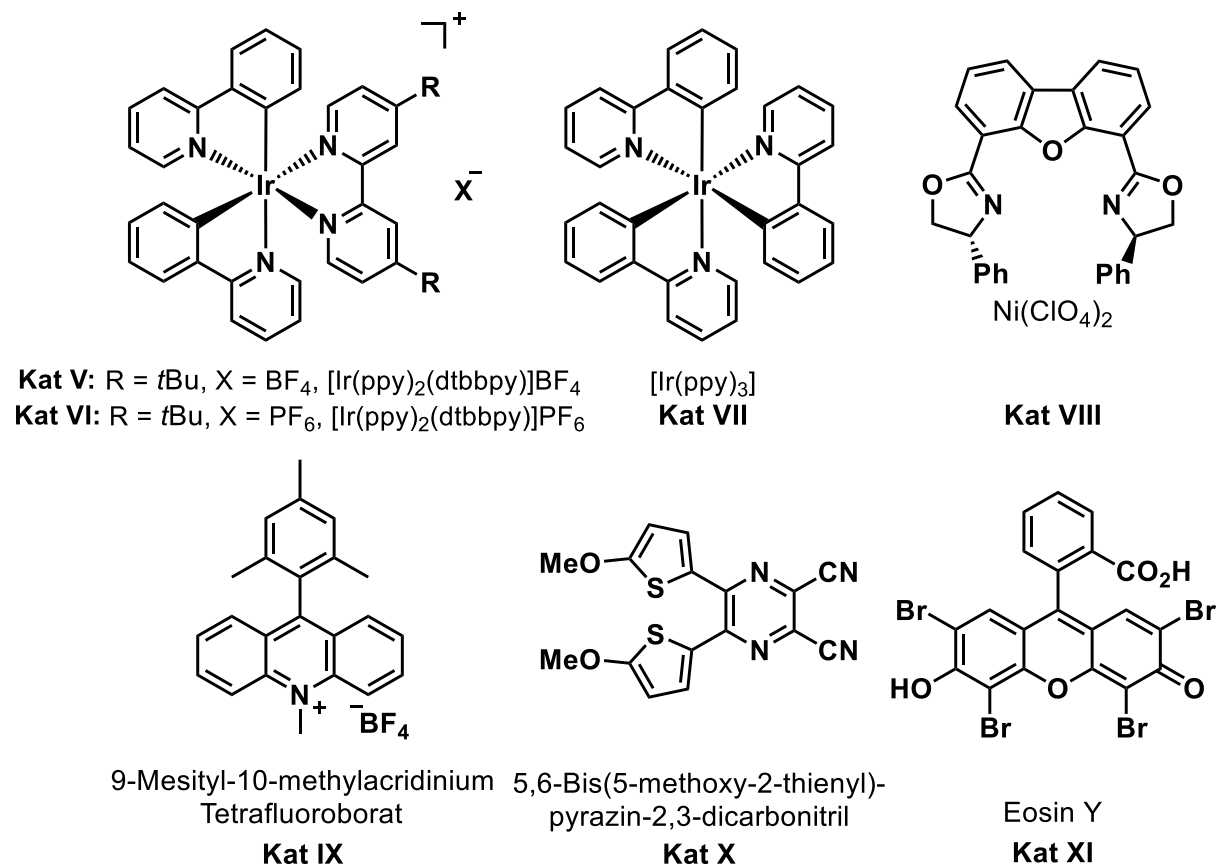


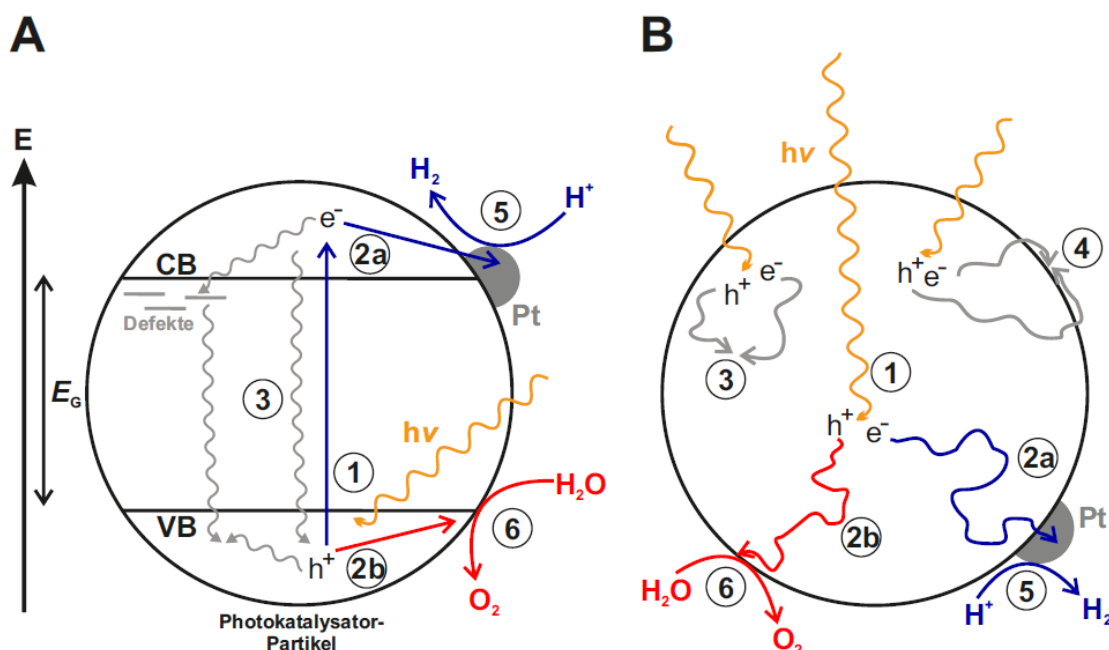
Abbildung 2.1. Unterschiedliche homogene Photokatalysatoren.

Neben homogenen Photokatalysatoren gibt es jedoch auch die in dieser Arbeit eingesetzten heterogenen Photokatalysatoren, welche im nächsten Kapitel (Kap. 2.2) ausführlicher erläutert werden.

2.2 Heterogene Photokatalyse

Heterogene Photokatalysatoren wie Metalloxide, -sulfide oder organische Polymere sind Festkörper, die sich, im Gegensatz zu homogenen Photokatalysatoren, nicht im Reaktionsmedium lösen. Zugleich sind sie Halbleiter und besitzen damit ein Valenzband (VB) sowie ein Leitungsband (LB). Im Gegensatz zu Metallen ist bei Halbleitern das untere Band (Valenzband) bei einer Temperatur nahe am absoluten Nullpunkt (0 K) nahezu komplett mit Elektronen besetzt.^[36] Die einzelnen Bänder entstehen durch die Überlappung der beteiligten Atomorbitale jedes Atoms im Festkörper.^[36] Bei Isolation voneinander haben die einzelnen Atomorbitale diskrete Energieniveaus, welche im Festkörper jedoch überlappen und dadurch das Valenz- bzw. das Leitungsband bilden.^[36] Jedes Band ist aus so vielen Energieniveaus aufgebaut, wie Atome mit dem entsprechenden Atomorbital im Festkörper vorliegen, wodurch ein quasi-kontinuierliches Band gebildet wird.^[36] Bei Metalloxiden (z. B. TiO_2) sind vor allem die 3d- und 4s-Orbitale des Metalls am Aufbau des Leitungsbandes beteiligt.^[37, 38] Das Valenzband entsteht hingegen durch die Überlappung der 2p-Orbitale des Sauerstoffs.^[37, 38, 39] Die Energiedifferenz (E_G) zwischen Valenz- und Leitungsband wird als Bandlücke bezeichnet. Wenn Licht mit gleicher oder größerer Energie ($h\nu$) als die Bandlücke vom Photokatalysator absorbiert wird, kann ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband angeregt werden (Schritt 1, Schema 2.8 A). So entsteht ein Elektron-Loch-Paar, welches auch als Exziton bezeichnet wird, bei dem aus energetischer Sicht das photogenerierte Loch (h^+) im Valenzband verbleibt und sich das photogenerierte Elektron (e^-) im Leitungsband befindet.^[36, 39] Die photogenerierten Ladungsträger können sich trennen und an die Oberfläche des Partikels migrieren (Schritt 2a und 2b, Schema 2.8). Dieser Prozess findet innerhalb von mehreren hundert Pikosekunden (ps) statt.^[40] Allerdings können die Ladungsträger auch im Partikel rekombinieren, was mit wenigen ps einen deutlich schnelleren Prozess darstellt (Schritt 3, Schema 2.8).^[40] Diese Rekombinationsprozesse finden bevorzugt an Defektstellen im Kristallgitter statt.^[39] Defektstellen können sowohl innerhalb eines Partikels (z. B. Sauerstofffehlstellen^[41, 42], Versetzungen im Atomgitter) als auch an dessen Oberfläche oder an der Grenzfläche zwischen zwei Partikeln auftreten (Schema 2.8 A).^[43] Die Anzahl an Defektstellen und damit die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination nimmt mit steigender Kristallinität des Halbleiters ab.^[39] Auch die Dotierung mit Fremdatomen kann Defektstellen erzeugen und somit Rekombinationsprozesse fördern.^[44] Die Ladungsträger haben in kleineren Partikeln eine kürzere mittlere Weglänge an die Oberfläche, wodurch die Rekombinationswahrscheinlichkeit innerhalb des Partikels ebenfalls reduziert wird.^[39]

Allerdings ist bei kleineren Partikeln die Wahrscheinlichkeit für Rekombinationsprozesse auf der Partikeloberfläche (Schritt 4, Schema 2.8 B) größer. Dieses Phänomen kommt insbesondere zum Tragen, wenn die Ladungsträger nicht schnell genug mit den adsorbierten Spezies auf der Oberfläche reagieren. Denn der Zeithorizont für diese Reaktionen liegt in der Größenordnung von Nano- (ns) bis Mikrosekunden (μs), wohingegen der Prozess der Oberflächenrekombination im Bereich von wenigen ns liegt.^[40] Wenn keine Rekombination stattgefunden hat, können die Ladungsträger eine chemische Reaktion mit den adsorbierten Spezies an der Oberfläche des Partikels eingehen (Schritt 5 und 6, Schema 2.8), was in Schema 2.8 anhand der Wasserspaltung gezeigt ist.^[39, 42] Das Elektron reduziert H^+ -Ionen zu H-Atomen, aus welchen H_2 gebildet wird (Schritt 5). Das Loch oxidiert das Wasser, wodurch in mehreren Teilschritten und weiteren Elektronenübertragungen O_2 entsteht (Schritt 6).^[45]



Schema 2.8. Schematische Darstellung der Bandstruktur und der stattfindenden Prozesse bei der heterogenen Photokatalyse (A): Erzeugung der photogenerierten Ladungsträger (1), Migration des Elektrons (2a) und Lochs (2b) zu aktivem Zentrum auf der Oberfläche des Partikels, Rekombination im Partikel (3), Reduktion von H^+ zu H_2 (5), Oxidation von H_2O zu O_2 (6), Defekte können beim TiO_2 Sauerstofffehlstellen^[41] im Kristallgitter sein; Querschnitt eines Partikels mit den Migrationsprozessen der Ladungsträger (B), die unter A erklärt wurden. Zusätzlich ist die Oberflächenrekombination (4) dargestellt.

Eine wichtige Rolle spielt die Beschaffenheit der Oberfläche des Katalysators, welcher geeignete aktive Zentren auf der Oberfläche besitzen muss, damit eine Adsorption und eine anschließende Reaktion der entsprechenden Reaktanden mit den Ladungsträgern möglich ist.^[39] Beispielsweise bieten einige Katalysatoren wie $\text{g-C}_3\text{N}_4$ keine geeigneten aktiven Zentren für die H_2 -Entwicklung (die Bildung von Wasserstoff). Deshalb müssen Katalysatoren für die H_2 -Entwicklung wie Pt oder Rh eingesetzt werden, damit diese Reaktion stattfindet (siehe Schema 2.8).^[39, 46, 47] Zudem gilt, dass eine höhere Oberfläche des Halbleiters auch eine höhere Anzahl an aktiven Zentren bereitstellen kann, weshalb die Oberfläche neben der

Kristallinität ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität haben kann. Prinzipiell wirkt sich eine höhere Anzahl an aktiven Zentren, was mit einer höheren Oberfläche korrelieren kann, günstig auf die Aktivität aus.^[39] Wenn das Material keine aktiven Zentren aufweist, fungiert es streng genommen nur als Lichtabsorber und nicht als Katalysator. In dieser Arbeit werden die Materialien dennoch als Photokatalysatoren bezeichnet, da das Gesamtsystem, also Lichtabsorber und abgeschiedener Katalysator für die H₂-Etnwicklung, betrachtet werden.

Eine thermodynamische Grundvoraussetzung bei der Photokatalyse ist das Übereinstimmen der Potentiale der Bandkanten von LB und VB mit den Potentialen der betrachteten Reaktion. Das LB muss ein negativeres Potential als die Reduktion aufweisen, die am LB stattfinden soll. Das VB muss dementsprechend ein positiveres Potential besitzen als die Oxidation, die am Valenzband stattfinden soll. In Abbildung 2.2 sind die Valenzbandoberkanten und die Leitungsbandunterkanten der Metalloxide TiO₂^[48], SrTiO₃^[48, 49], WO₃^[50], BiVO₄^[51] sowie des Metallsulfids CdS^[52] und des organischen Polymers g-C₃N₄ zusammen mit den Potentialen für die Wasserspaltung dargestellt.

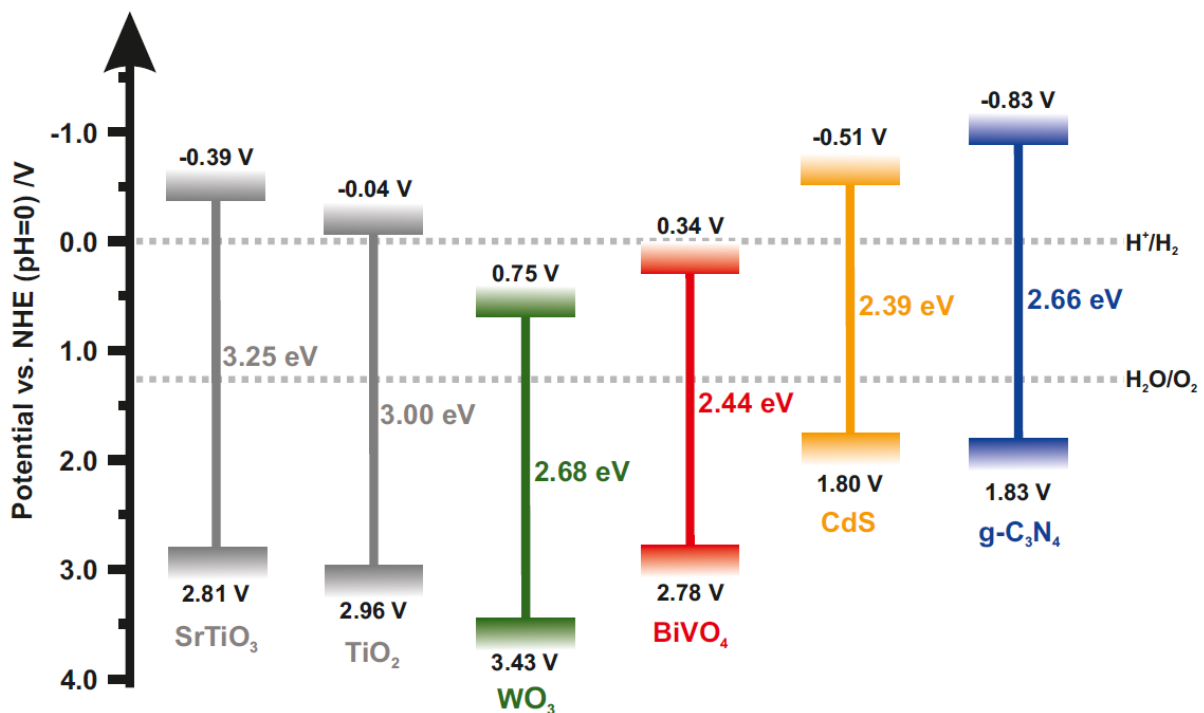


Abbildung 2.2. Potentiale und Bandlücken verschiedener Photokatalysatoren. Zudem sind die Potentiale der Reduktion von H⁺ zu H₂, der Oxidation von H₂O zu O₂ und die Leitungsbandunterkanten und Valenzbandoberkanten sowie die Bandlücken von SrTiO₃^[48, 49], TiO₂^[48], WO₃^[50], BiVO₄^[51], CdS^[52] und g-C₃N₄^[53] gezeigt (Werte wurden auf NHE bei pH = 0 umgerechnet, wenn sie nicht bereits gegen NHE angegeben waren). In der Mitte der Bandlücke ist jeweils die Energie der Bandlücke des entsprechenden Halbleiters dargestellt.

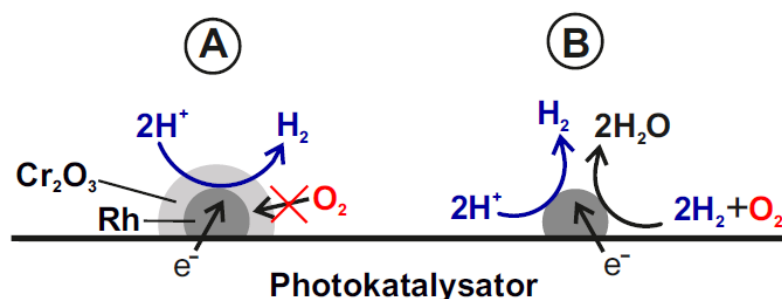
Allerdings kann das experimentell ermittelte Redoxpotential vom thermodynamischen Redoxpotential abweichen.^[54] Diese Differenz wird als Überpotential bezeichnet und ergibt sich bspw. aufgrund von Limitierung des Massentransfers der Reaktanden, dem Widerstand

des Elektrolyten oder durch die Aktivierungsenergie, die für die stattfindenden Prozesse aufgebracht werden muss.^[54] Daher kann, je nach eingesetztem Material, ein positiveres bzw. negativeres Potential notwendig sein, damit die betrachtete Reaktion abläuft. Um die Reduktion von H^+ zu H_2 thermodynamisch realisieren zu können, muss das Potential des Leitungsbandes negativer als das Potential von H^+/H_2 mit 0 V (gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE, engl. *normal hydrogen electrode*))^[39] sein. Aufgrund dessen eignen sich sowohl WO_3 als auch $BiVO_4$ nicht für die Wasserspaltung, da sie H^+ nicht reduzieren können. Jedoch sind die Potentiale der Valenzbänder der beiden Oxide positiver als das Potential von O_2/H_2O mit 1.23 V (vs. NHE)^[39], weshalb die beiden Oxide Wasser zu O_2 oxidieren können. Allerdings wird in diesem Fall ein Elektronen-Akzeptor wie Ag^+ benötigt, der mit den photogenerierten Elektronen reagiert.^[55] TiO_2 und $SrTiO_3$ können aufgrund der Potentiallage ihrer Bänder Wasser spalten, haben allerdings den Nachteil, dass ihre Bandlücken mit 3.0 eV^[48] und 3.2 eV^[49] sehr groß sind und zur Anregung der Elektronen UV-Licht benötigt wird. Auch CdS ist theoretisch in der Lage Wasser zu spalten. Allerdings ist CdS unter den Bedingungen nicht stabil und zersetzt sich durch Photokorrosion, da das im CdS enthaltene S^{2-} durch die photogenerierten Löcher oxidiert wird.^[39] Das g- C_3N_4 besitzt ebenfalls passende Potentiale, um aus thermodynamischer Sicht Wasser in H_2 und O_2 spalten zu können (vgl. Abbildung 2.2). Allerdings besitzt g- C_3N_4 , wie bereits diskutiert, weder für die H_2 -Entwicklung noch für die Oxidation von H_2O geeignete aktive Zentren.^[46] Aus diesem Grund ist der Einsatz von Katalysatoren für die H_2 - bzw. O_2 -Entwicklung für die Wasserspaltung mit g- C_3N_4 unabdingbar. Geeignete Katalysatoren für die H_2 -Entwicklung sind beispielsweise Au^[56], Pt^[57], Rh^[58] oder Ni/NiO^[59]. Edelmetalle wie Pt, stellen nicht nur aktive Zentren für die H_2 -Entwicklung zur Verfügung, sondern sorgen auch für eine räumliche Trennung der Ladungsträger und eine verringerte Ladungsträgerrekombination, da sie als Elektronenfallen wirken.^[60] Die Herstellung eines Komposites aus Photokatalysator und dem Katalysator für die Reduktion von H^+ kann über verschiedene Methoden erfolgen. Ni/NiO kann beispielsweise über eine Imprägnierung des Photokatalysators mit einer Ni^{2+} -Lösung auf den Photokatalysator aufgebracht werden.^[59] Nach Entfernung des Lösungsmittels erfolgt eine Kalzinierung, wodurch NiO entsteht. Dieses wird in einer H_2 -Atmosphäre zu Ni reduziert und anschließend erneut in Anwesenheit von Sauerstoff erhitzt, sodass Ni-Partikel mit einer äußeren Schicht aus NiO entstehen.^[59]

Eine alternative Methode zur Imprägnierung ist das Aufbringen von Au, Pt oder Rh über reduktive Photodeposition^[56, 57, 58, 61] einer entsprechenden Vorstufe wie H_2PtCl_6 im Falle von Pt auf einem Photokatalysator wie g- C_3N_4 . Hierfür wird ein Elektronen-Donator wie Methanol (MeOH), Triethylamin (NEt_3) oder Triethanolamin (TEOA, $N(C_2H_4OH)_3$) benötigt, der vom g- C_3N_4 oxidiert wird.^[61] Die angeregten Elektronen im LB reduzieren das Pt^{4+} , welches sich als Pt auf dem g- C_3N_4 abscheidet. Am Pt läuft anschließend die Reduktion von H^+ zu H_2 ab. Der

Vorteil der Photodeposition gegenüber anderen Herstellungsmethoden der Komposite besteht darin, dass sich Pt an den Positionen des Photokatalysators (wie g-C₃N₄) abscheidet, zu denen die angeregten e⁻ migrieren.^[61] Wenn die Herstellung des Komposites beispielsweise über Imprägnierung oder physikalische Mischung von Pt mit dem Photokatalysator erfolgt, befinden sich die Pt-Partikel nicht unbedingt an den bevorzugten Positionen, zu denen die Migration der photogenerierten Elektronen stattfindet. Der Einsatz von Elektronen-Donatoren wie MeOH bei der Photodeposition der Metalle an g-C₃N₄ ist erforderlich, da g-C₃N₄ aufgrund von fehlenden aktiven Zentren nicht in der Lage ist Wasser zu oxidieren. Eine Oxidation von Wasser durch g-C₃N₄ kann nur über einen entsprechenden Katalysator wie IrO₂ stattfinden. Zudem werden wässrige Suspensionen mit Elektronen-Donatoren (z. B. MeOH) genutzt, um die Katalysatoren für die H₂-Entwicklung zu testen, weil eine Oxidation von Wasser sogar mit entsprechendem Katalysator wie IrO₂ schwierig ist. Mit dem aufgebrachtten Pt kann dann von einer wässrigen Suspension aus g-C₃N₄ und MeOH eine H₂-Entwicklung beobachtet werden. Die H₂-Entwicklung aus einer Suspension mit MeOH ist nur von wissenschaftlichem Interesse und wird zum Vergleich der Aktivitäten von Katalysatoren genutzt. Für eine mögliche industrielle Anwendung der Photokatalyse mit dem Ziel der Generierung von H₂ sollte jedoch Wasser gespalten werden, da H₂ für die Produktion von MeOH benötigt wird.^[62] Daher ist die Nutzung von MeOH für die Produktion von H₂ nicht von wirtschaftlichen Interesse.

Die reinen Edelmetalle Pt oder Rh haben im Falle einer Wasserspaltung jedoch den Nachteil, dass das entstehende O₂ mit dem H₂ am Pt oder Rh zu Wasser reagieren kann. Thermodynamisch ist diese Bildung von Wasser aus den Elementen H₂ und O₂ gegenüber der Wasserspaltung bevorzugt.^[39] Diese Rückreaktion kann verhindert werden, indem auf dem abgeschiedenen Rh eine Schicht aus Cr₂O₃ aufgebracht wird (vgl. Schema 2.9).^[61, 63]



Schema 2.9. Ablaufende Prozesse an einer Kern-Schale-Struktur aus Rh/Cr₂O₃ auf einem Photokatalysator (A) im Vergleich mit den Prozessen an Rh auf einem Photokatalysator (B). Am Rh ohne Cr₂O₃ wird neben der Reduktion von H⁺ zu H₂ auch die Reaktion von H₂ und O₂ zu H₂O katalysiert (B), wohingegen die Cr₂O₃-Schicht nicht für O₂ permeabel ist und an der Kern-Schale-Struktur deshalb nur die Reduktion von H⁺ stattfindet (A).

Das Rh bildet den Kern und das Cr₂O₃ bildet eine Schale um diesen Kern, weshalb diese Struktur auch als Kern-Schale-Struktur (engl. *core shell structure*) bezeichnet wird. Die Cr₂O₃-Schicht ist permeabel für H⁺-Ionen sowie H₂, sodass H⁺ zum Rh migrieren kann und hier zu H₂ reduziert wird.^[61] O₂ kann die Cr₂O₃-Schicht jedoch nicht passieren, sodass die Bildung von

H₂O aus den Elementen H₂ und O₂ am Rh nicht ablaufen kann.^[61] Für das vorher erwähnte System aus Ni/NiO konnte in der Literatur kein Beleg gefunden werden, dass die NiO-Schicht nicht für O₂ permeabel ist. Die NiO-Schicht hat daher vermutlich nicht den gleichen Effekt wie das Cr₂O₃.

Neben den beschriebenen Katalysatoren für die Reduktion von H⁺ zu H₂ können Katalysatoren wie IrO₂^[64] oder Cobaltphosphid (CoP_x)^[46] für die Oxidation von H₂O zu O₂ eingesetzt werden. Das IrO₂ kann über oxidative Photodeposition von Na₃IrCl₆ auf den Photokatalysatoren abgeschieden werden, indem das Ir³⁺ von den Löchern des Photokatalysators zu Ir⁴⁺ oxidiert wird.^[64, 65] Aber auch eine Herstellung von IrO₂-Partikeln und anschließender hydrothormaler Behandlung einer Mischung dieser Partikel und g-C₃N₄ liefert ein Komposit, mit dem photokatalytisch O₂ gebildet werden kann.^[66] Das CoP_x kann mittels physikalischer Mischung von CoP_x-Partikeln und dem Photokatalysator wie zum Beispiel g-C₃N₄ in einer Suspension und anschließender Verdampfung des Lösungsmittels hergestellt werden.^[46, 67] Die Arbeitsgruppe um Ge et al. hat einen Ansatz zur Photodeposition von CoP_x auf g-C₃N₄ beschrieben, wodurch eine O₂-Evolution mit CoP_x/g-C₃N₄ in Kombination mit einer Ag⁺-Lösung möglich wird, wobei das Ag⁺ als Elektronen-Akzeptor fungiert.^[68]

Die Darstellungsweise *Oxidationskatalysator/Photokatalysator/Reduktionskatalysator* wird in dieser Arbeit eingesetzt, um in einer Kurzschreibweise die verschiedenen Kompositmaterialien darzustellen.

Die Katalysatoren für die H₂- und für die O₂-Entwicklung können auch gemeinsam auf einem Photokatalysator wie g-C₃N₄ eingesetzt werden, um eine Wasserspaltung zu ermöglichen. Mit einem Komposit aus CoP_x/g-C₃N₄/Pt konnten so beispielsweise innerhalb von 4 h ca. 80 μmol H₂ und ca. 40 μmol O₂ mittels photokatalytischer Wasserspaltung aus H₂O erzeugt werden.^[46] Dieses Beispiel zeigt, dass mit entsprechenden Katalysatoren eine photokatalytische Wasserspaltung möglich ist, auch wenn der Photokatalysator selbst keine aktiven Zentren für die Teilreaktionen bereitstellt.

Neben der Wasserspaltung gibt es noch weitere mögliche Anwendungsgebiete für die heterogene Photokatalyse, an denen aktuell geforscht wird. Dies sind z. B. die Synthese bzw. Modifikation von organischen Molekülen, der Abbau von Schadstoffen oder die Reduktion von CO₂ für die Synthese von synthetischen Kraftstoffen wie MeOH. Die Synthese organischer Moleküle und die Reduktion von CO₂ werden in Kapitel 2.4 bzw. 2.5 ausführlicher erklärt, da diese Arbeit vor allem die Anwendung von g-C₃N₄ betrachtet. Der Abbau von Schadstoffen ist in verschiedenen Reviews^[69, 70, 71] ausführlich beschrieben und wird in dieser Arbeit nicht näher erläutert.

2.3 Graphitisches und polymeres Kohlenstoffnitrid

Die Photokatalysatoren TiO_2 , SrTiO_3 und Ta_2O_5 besitzen große Bandlücken und können deshalb nur mit UV-Licht angeregt werden. Dies ist für die potenzielle Anwendung eines Photokatalysators unter Verwendung von Sonnenlicht in der Industrie von Nachteil, da der Anteil an UV-Strahlung im Sonnenlicht, der an der Erdoberfläche ankommt, bezogen auf die Energie bei etwa 5 % liegt.^[72] Der Vorteil von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ besteht darin, dass dieses mit sichtbarem Licht angeregt werden kann und sich nicht wie CdS durch Photokorrosion zersetzt. Zudem kann $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ohne nennenswerten Aufwand durch Filtration vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden, was bei homogenen Photokatalysatoren schwieriger ist. Ferner besteht $\text{g-C}_3\text{N}_4$ aus reichlich verfügbaren Elementen und kann aus preisgünstigen Vorstufen hergestellt werden. Wenn jedoch teure und relativ seltene Katalysatoren für die H_2 -Entwicklung wie Pt eingesetzt werden müssen, ist dieser Vorteil gegenüber den homogenen Metallkomplexen allerdings nicht mehr vorhanden. Es gibt jedoch zahlreiche photokatalytische Reaktionen, die ausschließlich mit $\text{g-C}_3\text{N}_4$ und ohne den Einsatz von Edelmetallen durchgeführt werden können. Diese Arbeit beschäftigt sich deshalb vor allem mit dem Einsatz von $\text{g-C}_3\text{N}_4$ für die Synthese bzw. Modifikation von organischen Verbindungen. In diesem Kapitel werden zunächst die Eigenschaften und Herstellungsmöglichkeiten des $\text{g-C}_3\text{N}_4$ erklärt und in den anschließenden Kapiteln 2.4 und 2.5 dessen Einsatz als Photokatalysator für die Knüpfung von C-C- und C-X-Bindungen ($X = \text{O}, \text{N}, \text{S}$ usw.) und auch für die Reduktion von CO_2 erläutert. Die hier beschriebenen Eigenschaften und Anwendungen des $\text{g-C}_3\text{N}_4$ wurden zusätzlich unter Beteiligung des Autors dieser Arbeit in einem Buchkapitel^[73] zusammengefasst und veröffentlicht.

Bei $\text{g-C}_3\text{N}_4$ handelt es sich um ein organisches Polymer, das einen ähnlichen Aufbau wie Graphit aufweist und aus gestapelten zweidimensionalen Schichten aufgebaut ist.^[74] Die einzelnen Schichten können aus mit N-Atomen verknüpften s-Triazin-Einheiten oder Tri-s-Triazin-Einheiten (Melem-Molekülen) aufgebaut sein (vgl. Abbildung 2.3).^[74] Die auf den Tri-s-Triazin-Einheiten basierende Struktur ist die thermodynamisch stabilere Struktur und wird bevorzugt gebildet.^[75] An den Rändern der zweidimensionalen Schichten wird die Struktur durch NH- oder NH_2 -Gruppen begrenzt, weshalb das $\text{g-C}_3\text{N}_4$ neben C- und N- auch zu einem geringen Anteil H-Atome enthält. Solche NH- oder NH_2 -Funktionalitäten können auch innerhalb der Schichten auftreten, wenn die einzelnen Einheiten nicht vollständig kondensiert sind. Der Anteil an Wasserstoff ist jedoch insgesamt eher gering. Dennoch sollte die Bezeichnung „ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ “ nicht als Summenformel verstanden werden, da diese nicht auf das Vorhandensein von H-Atomen hinweist. Das $\text{g-C}_3\text{N}_4$ wird als weitgehend chemisch inert und bis ca. $550\text{ }^\circ\text{C}$ als temperaturstabil angesehen.^[53] Die Bandlücke ist etwa 2.7 eV groß. Die VB-Oberkante hat ein Potential von etwa 1.83 V ^[53] (gegen NHE) und das VB entsteht durch Überlappung der HOMOs (engl. *highest occupied molecular orbitals*) der einzelnen

kondensierten Melem-Moleküle.^[47] Das HOMO eines Melem-Moleküls entsteht durch die Überlappung der p_z -Orbitale der N-Atome.^[47] Dies gilt in ähnlicher Weise für das LB des $g\text{-C}_3\text{N}_4$, das durch die Überlappung der LUMOs (engl. *lowest unoccupied molecular orbitals*) der Melem-Moleküle entsteht.^[47] Das LUMO eines Melem-Moleküls ergibt sich aus der Überlappung der p_z -Orbitale der C-Atome.^[47] Die LB-Unterkante des $g\text{-C}_3\text{N}_4$ hat ein Potential von ca. -0.83 V (gegen NHE).^[53]

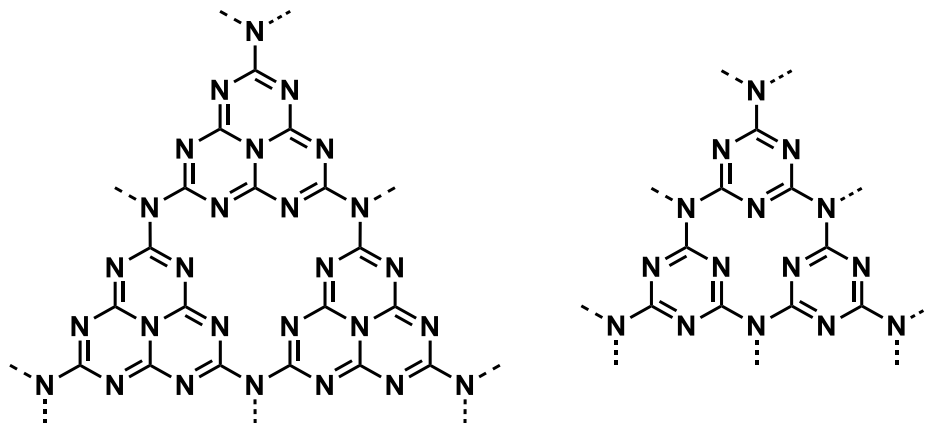
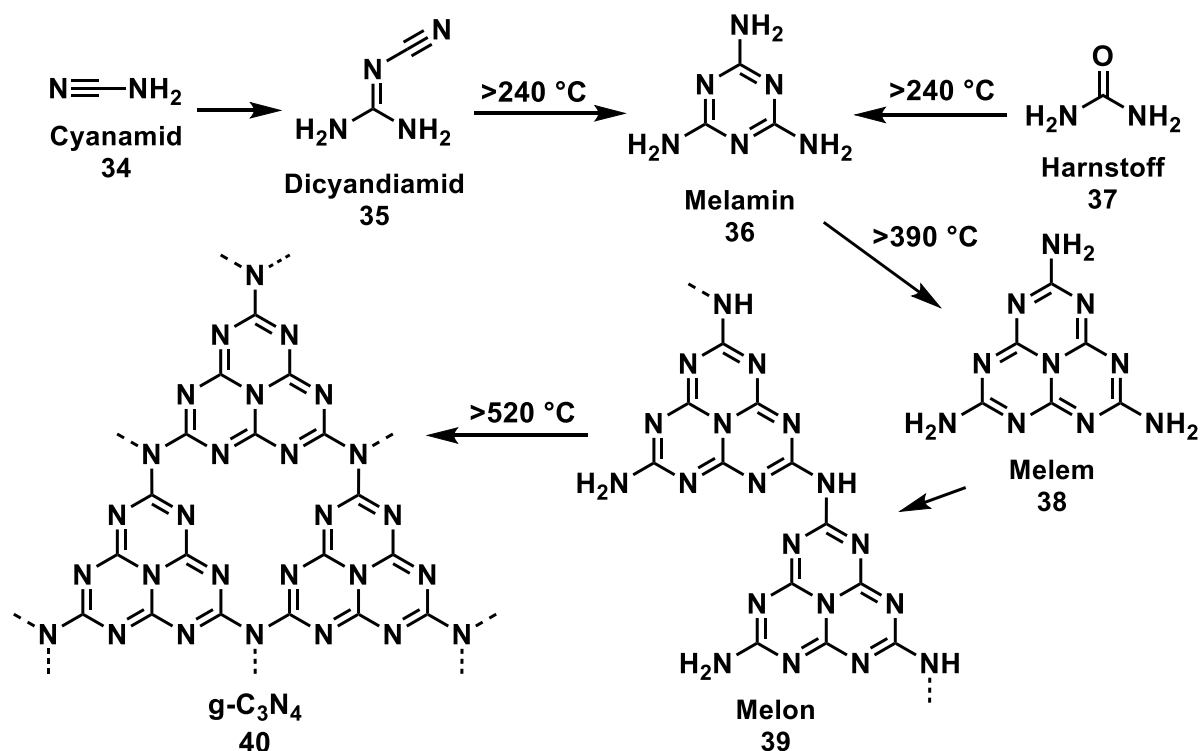


Abbildung 2.3. Schematische Darstellung der Struktur des $g\text{-C}_3\text{N}_4$, basierend auf Tri-s-Triazin- (links) und s-Triazin-Einheiten (rechts). Die gestrichelten Bindungen sollen symbolisieren, dass die jeweiligen Strukturmuster sich wiederholen und zweidimensionale Schichten bilden.

Kohlen- und stickstoffreiche Verbindungen wie Cyanamid (**34**)^[47, 76], Dicyandiamid (**35**)^[77], Melamin (**36**)^[78, 79] oder Harnstoff (**37**)^[46] stellen geeignete Ausgangsmaterialien für die Synthese von $g\text{-C}_3\text{N}_4$ dar (vgl. Schema 2.10).^[74, 80] Beim Aufheizvorgang auf Temperaturen von bis zu 600 °C erfolgen in erster Linie Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen.^[74, 80] Aus den Vorläuferverbindungen wie Harnstoff und Dicyandiamid entsteht bei Temperaturen um 240 °C Melamin (**36**)^[74, 80, 81] (vgl. Schema 2.10). Die Bildung von Melem (**38**) findet zwischen etwa 390 °C^[74, 80, 81] und 450 °C^[82] statt. Daran schließt sich eine Kondensation der Melem-Moleküle zu einem linearen Polymer an, welches als Melon (**39**) bezeichnet wird.^[74] Bei Temperaturen ab 520 °C entsteht das $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (**40**), das jedoch keine perfekte Kristallinität und komplett kondensierte Struktur erreicht, sondern stets Defektstellen und unkondensierte Bereiche aufweist.^[80, 81] Solche unkondensierten Bereiche äußern sich bspw. durch endständige Melem-Einheiten mit zwei NH_2 -Gruppen. Jedoch ist die Bezeichnung als $g\text{-C}_3\text{N}_4$ in der Literatur sehr uneinheitlich, unklar und teilweise falsch, wie einige Arbeiten von *Tyborski et al.*^[83], *Lotsch et al.*^[84] und *Akaike et al.*^[85] zeigen. Die Arbeiten von *Tyborski et al.*^[83] zu der theoretischen Berechnung der Kristallstruktur legen nahe, dass es sich bei den in der Literatur als $g\text{-C}_3\text{N}_4$ bezeichneten Materialien zum Großteil um Melon handelt, welches höchstens zu einem kleinen Anteil aus $g\text{-C}_3\text{N}_4$ besteht. Es wird daher der Begriff des polymeren Kohlenstoffnitrids (PCN) vorgeschlagen. Diese Bezeichnung wird in dieser Arbeit im Folgenden angewendet, auch wenn nahezu in der gesamten zitierten Literatur die Bezeichnung $g\text{-C}_3\text{N}_4$ verwendet wird. Dass die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der zitierten

Literatur wie die in dieser Arbeit gemessenen Diffraktogramme (und damit wie die von *Tyboriski* et al.) aussehen, belegt, dass es sich auch bei den Materialien in der Literatur um PCN handelt. Einige Arbeiten setzen Melon und g-C₃N₄ gleich.^[86, 87] Allerdings ist auch diese Vorgehensweise irreführend, da Melon aus polymeren Strängen von Melem-Einheiten aufgebaut ist, wohingegen beim g-C₃N₄ diese Stränge zusätzlich untereinander verknüpft sind (vgl. Schema 2.10).



Schema 2.10. Vereinfachtes Schema für die Synthese von g-C₃N₄ aus Ausgangsmaterialien und Intermediaten. Die gestrichelten Bindungen sollen symbolisieren, dass die jeweiligen Strukturmuster sich wiederholen und zweidimensionale Schichten bilden.

Die Schichten im PCN sind aus nebeneinander angeordneten Melon-Strängen aufgebaut und die Schichten sind übereinander angeordnet. Jedoch können auch geringe Anteile von g-C₃N₄ nicht ausgeschlossen werden, sodass von PCN anstelle von Melon gesprochen wird.^[83]

Die spezifische Oberfläche des PCN liegt bei etwa 10 m² g⁻¹.^[77] Um PCN mit einer höheren Oberfläche zu erhalten und damit eine erhöhte photokatalytische Aktivität zu erzielen, kann der Synthese ein Templat wie beispielsweise SiO₂-Sphären mit Durchmessern von etwa 12 nm oder mesoporöse Silica-Matrizen zugesetzt werden.^[76, 88] Das PCN bildet sich um die SiO₂-Sphären herum aus und nach dem Entfernen der SiO₂-Sphären mit HF bleibt ein mesoporöses PCN (mp-PCN) mit einem definierten Porensystem zurück, welches eine Oberfläche von bis zu 439 m² g⁻¹ besitzt.^[76] Im Falle der Silica-Matrizen bildet sich das PCN in deren Porenstruktur aus und nach Entfernung des SiO₂-Gerüsts mit HF werden PCN-Sphären erhalten, die eine spezifische Oberfläche von etwa 100 m² g⁻¹ aufweisen.^[88] Auf den

Einsatz von toxischem HF kann verzichtet werden, wenn Tenside wie beispielsweise die Polyole Triton X-100 oder Pluronic P123 eingesetzt werden.^[81] In wässriger Lösung bilden diese zylindrische Mizellen, um die sich die Vorstufe des PCN anlagert. Beim Erhitzen entstehen Intermediate des PCN, wie vermutlich Melem, um die Mizellen herum. Das Tensid zersetzt sich bei Temperaturen von bis zu 400 °C und durch weiteres Erhitzen entsteht das PCN, welches Oberflächen von bis zu 299 m² g⁻¹ besitzt.^[81] Auch eine nachträgliche Modifizierung des PCN ist möglich. So kann eine Ablösung bzw. Exfoliation (engl. *exfoliation*) der Schichten im PCN erreicht werden, wenn eine Suspension des PCN mit Ultraschall behandelt wird.^[89] Das Lösungsmittel dringt hierbei zwischen die Schichten der großen Partikel ein und bewirkt ein Aufquellen der Schichten. Durch die Ultraschallbehandlung lösen sich von den großen Partikeln kleinere Partikel ab. So entstehen Partikel mit einer Dicke von etwa 2.5 nm, was ca. 7 Schichten entspricht.^[89] Die Dicke der PCN-Partikel vor der Behandlung mit Ultraschall wurde in der Veröffentlichung nicht erwähnt.^[89] Allerdings wird die spezifische Oberfläche durch die Exfoliation auf etwa 112 m² g⁻¹ vergrößert und zugleich die photokatalytische Aktivität für den Abbau von Farbstoffen erhöht.^[90] Ein ähnlicher Effekt in der Verringerung der Anzahl an Schichten eines Partikels kann durch erneutes Erhitzen des PCN auf Temperaturen von 500 °C in sauerstoffreicher Atmosphäre erreicht werden. Durch diesen als thermische Oxidation oder thermisches Ätzen bezeichneten Prozess werden laut *Niu et al.* die Wasserstoffbrückenbindungen, die die einzelnen Schichten zusammenhalten, zerstört.^[91] Die Partikel zeigen nach dem Oxidationsprozess eine erhöhte photokatalytische Aktivität für die H₂-Entwicklung in einer wässrigen Triethanolaminlösung.^[91]

Neben der Veränderung der Morphologie des PCN kann auch die Bandstruktur durch das Dotieren mit weiteren Elementen wie O, S oder K verändert werden. Ein Beispiel ist die Herstellung von mp-PCN aus Thioharnstoff mithilfe eines Silica-Templats in einem *in situ*-Ansatz (Dotierung während der Synthese). Die Probe, die aus Thioharnstoff hergestellt wurde, zeigt im Vergleich zu einer Probe aus Harnstoff eine um den Faktor 1.36 höhere photokatalytische H₂-Entwicklung.^[78] Hierbei wurden 3 Gew.-% Pt auf dem mp-PCN und Triethanolamin eingesetzt.^[78] Als Begründung hierfür wird eine leicht verringerte Bandlücke von ca. 2.6 eV und ein verbesserter Ladungsträgertransport angesehen. Die XPS-Ergebnisse lassen auf eine Substitution des Kohlenstoffs durch Schwefelatome schließen, was zu einer Verschiebung der Bandpotentiale von LB und VB um etwa 0.2 V zu positiveren Werten führt.^[78] Ähnliche Ergebnisse werden in weiteren Experimenten von *Zhang et al.* zur *in situ*-Dotierung mit S erhalten.^[92] Experimente zur *ex situ*-Dotierung (Dotierung nach der Synthese) liefern hinsichtlich der Bandstruktur einen entgegengesetzten Trend.^[93] Hier findet vermutlich ein Austausch von N-Atomen statt, wodurch das LB und VB zu negativeren Potentialen verschoben wird. Diese *ex situ*-Dotierung führt genau wie die *in situ*-Dotierung des vorherigen

Beispiels beim Vergleich mit einer undotierten Probe zu einer erhöhten photokatalytischen H₂-Entwicklung mithilfe von Pt und Triethanolamin.^[93]

Anstelle von S kann auch O in die Struktur eingebaut werden. In einem *in situ*-Ansatz wird durch das Mischen von Melamin mit Wasserstoffperoxid ein Austausch von N-Atomen forciert.^[94] Dies führt zu einer leicht verkleinerten Bandlücke von etwa 2.6 eV und zu einer verringerten Ladungsträgerrekombination, wodurch die Aktivität für die H₂-Entwicklung mit Pt in einer Triethanolaminlösung im Gegensatz zu einer undotierten Probe zunimmt.^[94]

Das Einbringen von Alkalimetallen wie Na^[95] und K^[96, 97] führt ebenfalls zu einer Veränderung der Bandstruktur. Wird beispielsweise ein eutektisches Salzgemisch von KCl und LiCl mit 5-Aminotetrazol vermischt und die Mischung anschließend erhitzt, so wird ein Material erhalten, das in der Literatur als Kalium-Polyheptazinimid (K-PHI) bezeichnet wird. In der Struktur des K-PHI sind hierbei Fehlstellen von Melem-Einheiten vorhanden, sodass unkondensierte NH-Gruppen entstehen. Zugleich sind vermutlich Kalium-Kationen in die Struktur zwischen die Schichten eingebaut, wobei die negative Gegenladung auf die N-Atome verteilt ist. Hierbei findet in Abhängigkeit der Menge an K⁺-Ionen eine Verschiebung der Potentiale von VB und LB von bis zu 0.8 V statt.^[96] Wird Dicyandiamid zusammen mit KOH erhitzt, entsteht laut anderen experimentellen Arbeiten jedoch ein PCN, bei dem keine Melem-Fehlstellen beschrieben sind und bei welchem das K⁺ von den N-Atomen der Melem-Einheiten koordiniert wird.^[97] Je größer der Gehalt an K im PCN ist, desto stärker werden die Potentiale für LB und VB zu positiveren Werten verschoben. Wenn der K-Gehalt etwa 1.4 Gew.-% beträgt, sind die Potentiale vom LB auf -0.07 V (gegen NHE) und vom VB auf 2.45 V (gegen NHE) verschoben.^[97] Zudem ist die Bandlücke auf etwa 2.5 eV verkleinert.^[97] Eine Dotierung mit Na⁺ führt wie eine Dotierung mit K⁺ ebenfalls zu einer Verringerung der Bandlücke.^[95] Dichte-Funktional-Theorie Rechnungen (DFT Rechnungen) ergaben, dass das Na⁺ innerhalb einer Schicht lokalisiert ist, wohingegen das K⁺ sich zwischen den Schichten befindet.^[95] Der Einsatz eines Eutektikums von KCl und LiCl in Verbindung mit Dicyandiamid als Ausgangsverbindung führt bei einer Temperatur von 600 °C in einer verschlossenen Glasampulle zur Inkorporation von Li⁺ und Cl⁻ in die Struktur des PCN, die allerdings auf der *s*-Triazin-Struktur beruht (vgl. Abbildung 2.3).^[98] Dies zeigt, dass auch der Einbau von Li⁺ in die Struktur des PCN möglich ist. Auf die *s*-Triazin-Struktur des PCN wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter eingegangen.

Auch Dotierungen mit Halogenatomen wie F sind beschrieben.^[99] Wird beispielsweise Dicyandiamid zusammen mit NH₄F auf 550 °C erhitzt, so entsteht PCN, bei welchem die F-Atome vermutlich an die C-Atome gebunden sind.^[99] Die Bandlücke ist leicht verringert und die Aktivität für die H₂-Entwicklung mithilfe von 3 Gew.-% Pt von einer Triethanolaminlösung ist um den Faktor 2.7 erhöht.^[99]

Es wird deutlich, dass sich PCN auf vielfältige Art und Weise modifizieren lässt. Dies betrifft neben der Morphologie und der Porosität, wodurch vor allem die spezifische Oberfläche erhöht wird, auch die Bandstruktur. In den gezeigten Beispielen wird letzteres vor allem genutzt, um eine Verkleinerung der Bandlücke zu erzielen oder um das LB und das VB zu anderen Potentialen zu verschieben. Ziel der Modifizierungen sind in den meisten Fällen eine Erhöhung der photokatalytischen Aktivität. Beispielsweise konnte die Thiolierung von Toluol mittels C-H-Aktivierung erheblich beschleunigt werden, wenn K-PHI anstelle von PCN ohne Kalium eingesetzt wurde.^[96]

Das nächste Kapitel befasst sich schwerpunktmäßig mit solchen Funktionalisierungen organischer Moleküle und dem Aufbau neuer C-C- oder C-X-Bindungen, für welche mitunter die hier beschriebenen modifizierten Kohlenstoffnitride eingesetzt wurden. Da die Modifizierungen mithilfe von Ultraschall (Exfoliation) sehr einfach, relativ kostengünstig und ohne den Einsatz bzw. den Verbrauch von weiteren Chemikalien erfolgen, erscheint diese Art der Modifizierung am sinnvollsten und praktikabelsten, um Materialien mit einer höheren Oberfläche und Aktivität herzustellen.

2.4 Photokatalytische Reaktionen zum Aufbau neuer C-C- und C-X-Bindungen mit polymerem Kohlenstoffnitrid

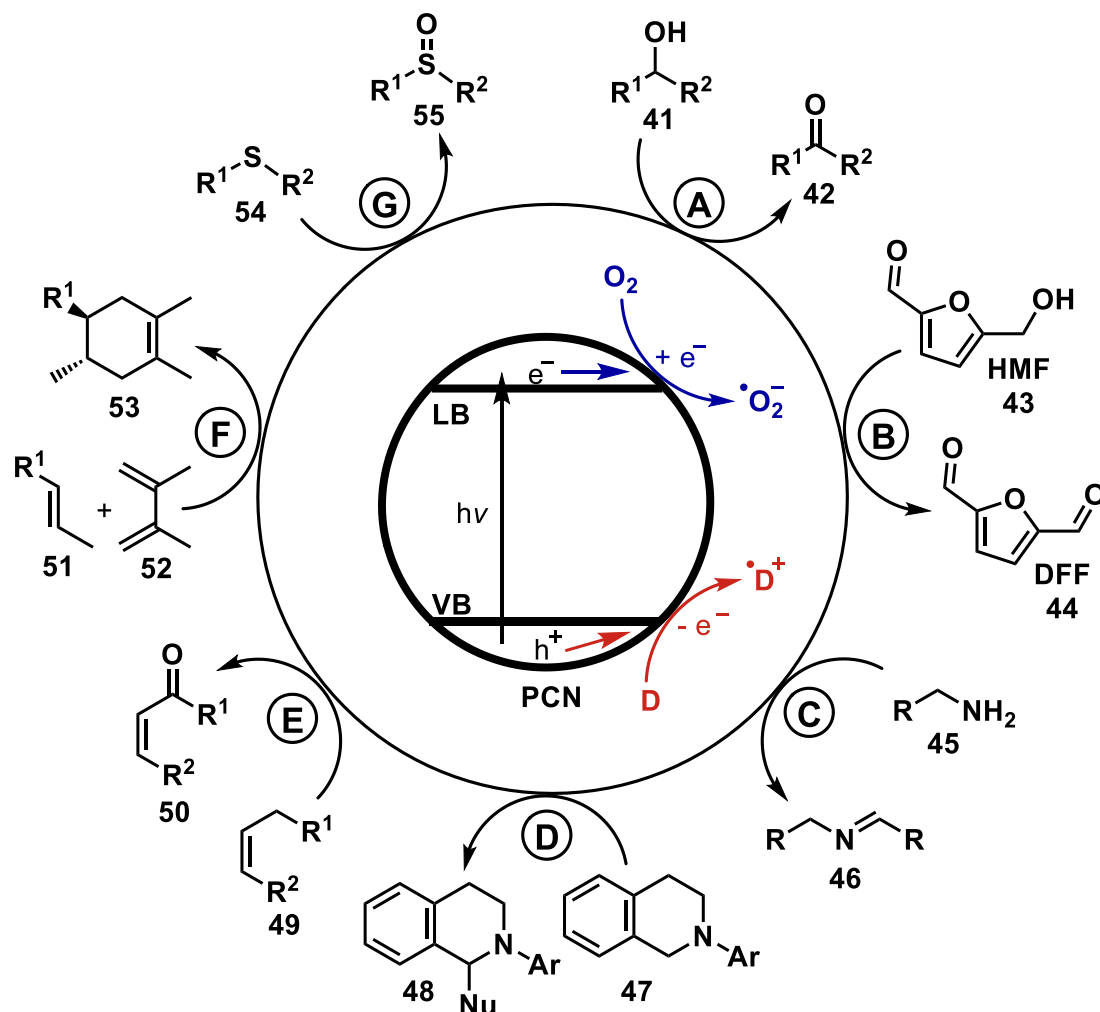
In diesem Kapitel werden ausschließlich heterogene photokatalytische Reaktionen betrachtet. Hiermit sind Reaktionen gemeint, bei denen das PCN durch Licht angeregt wird und die Elektronen im LB sowie die Löcher im VB eine Reduktion bzw. eine Oxidation durchführen. Es sind auch einige Reaktionen wie Friedel-Crafts-Acylierungen von Benzol^[76] beschrieben, die jedoch vom PCN ohne Einwirkung von Licht katalysiert und daher in dieser Arbeit nicht näher betrachtet werden. Weitere Beispiele, bei welchen das PCN nicht als Photokatalysator fungiert, sind die Umsetzung von Fructose zu 2,5-Diformylfuran (DFF)^[100] oder die Reaktion von Benzol und CO₂ zu Phenol und CO.^[101] Auch Reaktionen wie beispielsweise Veresterungen mit Hilfe eines Cobalt-Komplexes^[102], bei denen homogene Photokatalysatoren auf dem PCN immobilisiert werden und bei denen keine Anregung des PCN stattfindet, werden nicht näher erläutert.

Die photokatalytischen Reaktionen, die mit PCN für den Aufbau neuer Bindungen durchgeführt werden, lassen sich in unterschiedliche Kategorien einordnen. In dieser Arbeit geschieht dies unter Betrachtung der Reaktionen, die am Leitungsband ablaufen. Es gibt sechs verschiedene Bereiche, in welche die Reaktionen eingeteilt werden können. Beispielsweise gibt es Reaktionen, die vor allem auf die Oxidationskraft von Superoxidradikal-Anionen ($\cdot\text{O}_2^-$) setzen, welche durch Reduktion von O₂ am Leitungsband entstehen (1). In Arbeiten von *Markushyna* et al. entsteht daraus H₂O₂, welches ebenfalls als Oxidationsmittel reagieren kann.^[103] Schwefel bildet einen ebenfalls relativ häufig genutzten Elektron-Akzeptor (2). Ein weiterer

Bereich ist die Reduktion einer C-X- oder S-X-Bindung (mit X = Cl bzw. Br, (3)). Auch Metall-Kationen können vom LB des PCN reduziert werden und im Anschluss verschiedene homogen katalysierte Reaktionen eingehen (4). Die vorletzte Gruppe bilden Reaktionen, bei denen die photogenerierten Elektronen vom PCN auf Metallpartikel übergehen und die Reduktion an diesen Metallpartikeln stattfindet (5). Dies ähnelt in gewisser Weise dem Einsatz von Katalysatoren wie Pt oder Rh in Kombination mit einem Photokatalysator für die H₂-Entwicklung. Die letzte Gruppe der Einteilung bilden Reaktionen, die sich in keine der vorher genannten Gruppen einordnen lassen (6). Zum Teil werden keine genauen Mechanismen vorgeschlagen oder es wird beschrieben, dass während der jeweiligen Reaktion auftretende Radikalintermediate am LB reduziert werden. Generell handelt es sich bei dem überwiegenden Anteil der Reaktionsmechanismen mit PCN als Photokatalysator um Annahmen, die oftmals nicht genauer belegt werden, jedoch plausibel erscheinen.

(1) Die Nutzung von O₂ als Elektronen-Akzeptor:

In diesem Unterkapitel werden Reaktionen vorgestellt, bei denen am LB des PCN O₂ zu [•]O₂⁻ reduziert wird. Das Potential der Reduktion von O₂ zu [•]O₂⁻ liegt bei etwa -0.33 V.^[104] Einige der ersten Reaktionen für die Synthese bzw. Modifizierung organischer Moleküle, die mit PCN durchgeführt wurden, sind die Oxidation von Alkoholen (**41**) zu Aldehyden oder Ketonen (**42**) (vgl. Schema 2.11, A).^[15] Die photogenerierten Löcher des PCN oxidieren hierbei den Alkohol (**41**) und erzeugen ein Radikal sowie H⁺. Am LB reduzieren die photogenerierten Elektronen O₂ zu [•]O₂⁻, welches die Alkohole in mehreren Schritten deprotoniert, H-Atome abstrahiert und zum Aldehyd oder Keton (**42**) oxidiert.^[15] Die besten Ergebnisse wurden mit einem Überdruck an O₂ von 8 bar bei 100 °C in Trifluortoluol erzielt.^[15] Als Katalysator diente hierbei mp-PCN mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 200 m² g⁻¹, welches mithilfe von Silica Templaten hergestellt wurde. Die anschließende Entfernung des Templates liefert das mp-PCN. Da Trifluortoluol jedoch kein umweltfreundliches Lösungsmittel darstellt, wurde in weiteren Arbeiten von der Arbeitsgruppe um Long et al. H₂O als Lösungsmittel getestet.^[16] Hierbei konnten verschiedene Benzylalkohol-Derivate erfolgreich zu den jeweiligen Benzaldehyd-Derivaten umgesetzt werden.^[16] Auch mit Schwefelsäure modifiziertes PCN wurde als Katalysator für die Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd untersucht und zeigte eine höhere katalytische Aktivität als unmodifiziertes PCN.^[77] Dies wurde sowohl durch die höhere spezifische Oberfläche und kleineren Partikel als auch durch die chemisch veränderte Oberfläche erklärt. Es wird angenommen, dass sich SO₃H-Gruppen auf dem PCN gebildet haben.^[77]



Schema 2.11. Schematische Darstellung von verschiedenen unabhängigen durch PCN photokatalysierte organische Reaktionen, bei welchen $\cdot\text{O}_2^-$ eine Schlüsselrolle einnimmt und unterschiedliche Elektronen-Donatoren (D) eingesetzt werden. Die Elektronen-Donatoren sind aufgrund der Übersichtlichkeit allerdings nicht gezeigt. Es sind die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden oder Ketonen (A)^[15], von HMF zu DFF (B)^[105], von Aminen zu Iminen (C)^[106], die C-C-Bindungsknüpfung von *N*-Aryltetrahydroisochinolinen und Nucleophilen (D)^[107], die Oxidation von Alkenen zu α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen (E)^[108], die Diels-Alder-Reaktion (F)^[109] und die Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden (G)^[110] gezeigt.

Auch an der photokatalytischen Oxidation von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF, **43**) wird geforscht. Die Plattformchemikalie HMF kann aus nachwachsenden Rohstoffen, die Zucker oder Cellulose enthalten, gewonnen werden.^[111] Reaktionsprodukte von HMF wie zum Beispiel 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA), DFF (**44**), 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan (BHMF) oder 2,5-Dimethylfuran können als Monomerbaustein für Polymere beziehungsweise als Biokraftstoff eingesetzt werden.^[111] Eine photokatalytische Oxidation von **43** zu **44** mit Umsätzen von bis zu 47 % und einer Selektivität für DFF von 71 % konnte mit PCN in einer Pilotanlage eines Rohrreaktors (engl. *Plug Flow Reaktor*, PFR) mithilfe von Sonnenlicht erreicht werden (vgl. Schema 2.11, B).^[105] Modifizierungen des PCN über thermische Exfoliation^[112] oder Exfoliation mithilfe von Ultraschall^[113] führten zu einer Steigerung des Umsatzes an HMF und zeitgleich zu einer höheren Selektivität von DFF. Als aktive Spezies wurde $\cdot\text{O}_2^-$ nachgewiesen, indem *p*-

Benzochinon als Scavenger (Abfangreagenz) für $\cdot\text{O}_2^-$ eingesetzt wurde.^[112] Der Einsatz von PCN als Komposit zusammen mit 4.7 % WO_3 für die Oxidation von HMF zu DFF führte zu einer Steigerung der Selektivität auf 87.2 % und zu einem höheren Umsatz an HMF von 27.4 % im Vergleich zur Selektivität bzw. zum Umsatz von ca. 68 % bzw. ca. 14 % für PCN ohne WO_3 .^[114] In dieser Arbeit wurden neben $\cdot\text{O}_2^-$ auch die Löcher als aktive Spezies identifiziert.

Die Oxidation von Hydroxylgruppen in α -Position zu einer Carbonylgruppe liefert 1,2-Diketone und wird ebenfalls mit mp-PCN durchgeführt.^[115] Zur Synthese des mp-PCN wurden auch in diesem Beispiel Silica-Template benutzt.

Doch neben dem Aufbau einer C-O-Doppelbindung kann das Superoxidradikal-Anion auch genutzt werden, um eine C-N-Bindung auszubilden. Ein Beispiel dafür ist die Oxidation eines Amins (**45**) unter Anwendung von mp-PCN sowie $\cdot\text{O}_2^-$ zum Imin (**46**) (vgl. Schema 2.11, C).^[106] Hierbei werden beispielsweise primäre Amine wie Benzylamin zu *N*-Benzyl-1-phenylmethanimin oxidiert, da das als Zwischenprodukt entstehende Phenylmethanimin mit einem weiteren Benzylamin-Molekül unter Kondensation von Ammoniak reagiert. Der Einsatz von sekundären Aminen wie *N*-benzylpropan-2-amin liefert hingegen das entsprechende *N*-isopropyl-1-phenylmethanimin, ohne dass eine Reaktion mit einem weiteren Amin-Molekül stattfindet.^[106]

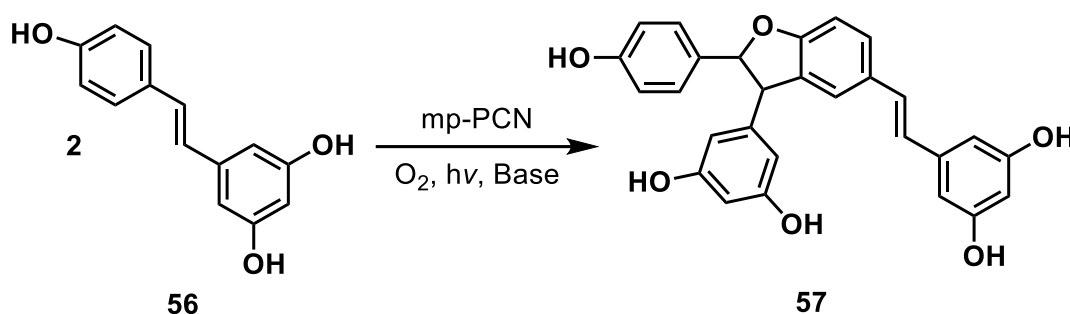
Der Einsatz von *N*-Aryltetrahydroisochinolinen (**47**) unter Ausnutzung vom photokatalytisch gebildeten $\cdot\text{O}_2^-$ führt zur Bildung von Iminium-Ionen als Intermediate.^[107] Diese reagieren mit Nucleophilen, wie α -CH-aciden Nitroverbindungen oder Malonsäuredimethylester zu den entsprechenden in α -Position zum N-Atom substituierten Verbindungen (**48**) (vgl. Schema 2.11, D).^[107]

Auch die photokatalytische Umsetzung von Alkenen (**49**) zu α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen (**50**) mithilfe von $\cdot\text{O}_2^-$ ist beschrieben (vgl. Schema 2.11, E).^[108] So konnte zum Beispiel Cyclohexen zu 2-Cyclohexen-1-on umgesetzt werden.^[108] Auch bei einer Umsetzung von Alkenen (**51**) und Dienen (**52**) in einer photokatalysierten DIELS-ALDER-Reaktion nahm das am LB vom mp-PCN gebildete $\cdot\text{O}_2^-$ eine zentrale Rolle ein (vgl. Schema 2.11, F).^[109] Am VB entsteht nach Elektronenübertragung aus **51** ein Radikal-Kation, welches mit **52** reagiert. Das daraus resultierende Radikal-Kation reagiert in einer Einzelelektronen-Übertragung (SET, engl. *single electron transfer*) mit $\cdot\text{O}_2^-$ zum Produkt (**53**). Hierbei entsteht wieder O_2 .^[109]

Die Kupplung von Resveratrol (**56**) mithilfe von mp-PCN und O_2 führt zur Bildung von 2,3-Dihydrobenzofuran-Derivaten (**57**) (vgl. Schema 2.12).^[116]

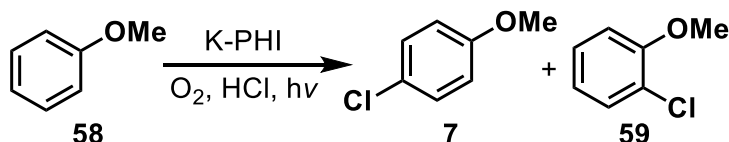
Eine Modifizierung der Oberfläche des PCN mit verschiedenen aromatischen Systemen führte zu einer verkleinerten Bandlücke und damit zu einer vergrößerten Aktivität hinsichtlich der Umsetzung von β - γ -ungesättigten Ketonen zu α - β -ungesättigten Diketonen.^[117]

Neben den bisher vorgestellten Reaktionen können auch schwefelhaltige Verbindungen umgesetzt werden. So ist die Oxidation von Sulfiden (**54**) wie Methylphenylsulfid mithilfe von $\cdot\text{O}_2^-$ zum entsprechenden Sulfoxid (**55**) beschrieben (vgl. Schema 2.11, G).^[110]



Schema 2.12. Photokatalytische Kupplung von Resveratrol in Gegenwart von O_2 mit mp-PCN als Photokatalysator.^[116]

Ein weiteres Beispiel nutzt ebenfalls die Reduktion von O_2 am LB von K-PHI für die Halogenierung von Aromaten aus (vgl. Schema 2.13). Gemäß des postulierten Mechanismus der Arbeitsgruppe um *Markushyna* et al. wird durch die weitere Übertragung eines Elektrons und Protonen auf $\cdot\text{O}_2^-$ H_2O_2 gebildet, welches mit HCl formal zu HOCl reagiert.^[103] Bei einer anschließenden elektrophilen aromatischen Substitution überträgt das HOCl ein Cl^+ auf ein aromatisches System wie Anisol (**58**). Nach Abspaltung eines Protons entsteht dann eine Mischung aus *para*- und *ortho*-Chloranisol (**7** bzw. **59**) im Verhältnis von etwa drei zu eins (vgl. Schema 2.13). Wenn HBr eingesetzt wird, entstehen die entsprechenden mit Brom substituierten Aromaten.^[103]



Schema 2.13. Synthese von *p*-Chloranisol und *o*-Chloranisol mit K-PHI als Photokatalysator.^[103]

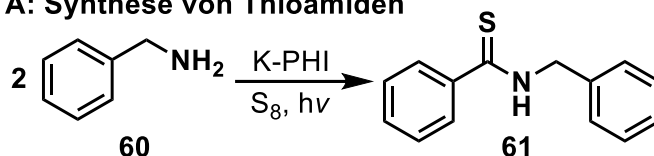
Die meisten der in diesem Kapitel vorgestellten Beispiele nutzen die Reduktion des O_2 um C-O-Doppelbindungen zu generieren oder um Amine oder Sulfide zu oxidieren.

(2) S_8 als Elektronen-Akzeptor:

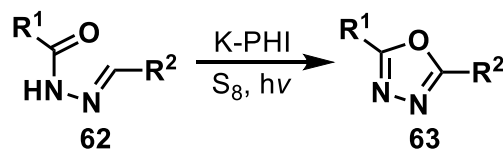
Neben O_2 kann auch Schwefel (S_8) als Elektronen-Akzeptor eingesetzt werden. Das am LB durch Elektronenübertragung auf das S_8 entstehende $\cdot\text{S}_8^-$ kann beispielsweise H-Atome von organischen Molekülen abstrahieren. Das sich daraufhin bildende HS_8^- kann Protonen abstrahieren, sodass H_2S freigesetzt und die Schwefelkette um ein Schwefelatom verkürzt wird.^[118] Hierdurch kann in mehreren Schritten ein am VB aus Benzylalkohol gebildetes Radikal-Kation zum entsprechenden Benzaldehyd umgesetzt werden.^[118] Aus dem Schwefel entstehen so neben H_2S auch Polysulfide (S_n), welche ebenfalls als Elektronen-Akzeptoren

fungieren können.^[118] Diese Reaktion ähnelt der beschriebenen Oxidation von Alkoholen mittels O₂. Die photokatalytische Synthese von Thioamiden^[119] mit S₈ aus zwei Amin-Molekülen wie z. B. Benzylamin (**60**) in einer KINDLER-Reaktion ähnelt hingegen der Oxidation von Aminen zu Iminen^[106] (vgl. Schema 2.14 A). Der Unterschied besteht jedoch darin, dass S₈ oder *in situ* entstehendes S_n am LB zu [•]S_n⁻ reduziert wird. Das Benzylamin (**60**) wird am Valenzband oxidiert und das entstehende Radikal-Kation reagiert mit [•]S_n⁻ zu Phenylmethanimin, H₂S sowie [•]S_{n-1}⁻.^[119] Das Phenylmethanimin reagiert mit **60** unter Abspaltung von Ammoniak zu *N*-Benzyl-1-phenylmethanimin, welches mit dem entstandenen H₂S reagiert. Nach anschließender Oxidation am VB entsteht schlussendlich *N*-Benzylbenzothioamid (**61**).^[119]

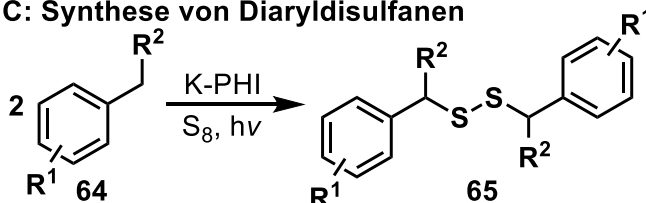
A: Synthese von Thioamiden



B: Synthese von 1,3,4-Oxadiazolen



C: Synthese von Diaryldisulfanen



Schema 2.14. Die Synthese von Thioamiden^[119] (A), 1,3,4-Oxadiazolen^[120] (B) und Diarylsulfanen^[96] (C) mit K-PHI in Gegenwart von Schwefel.

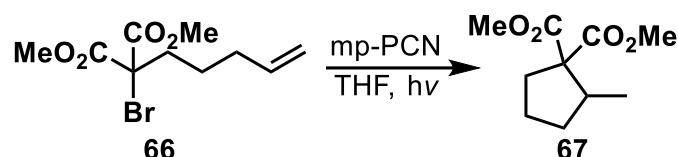
Bei der Synthese von 1,3,4-Oxadiazolen (**63**) aus Hydrazonderivaten (**62**) abstrahiert das [•]S_n⁻ hingegen H-Atome und Protonen und es wird kein Schwefelatom in das Zielmolekül eingebaut (vgl. Schema 2.14 B).^[120] Wenn jedoch Methylarene (**64**) wie Toluol eingesetzt und von K-PHI an der Methyl- bzw. Methylengruppe oxidiert werden, kann das entstehende Radikal-Kation mit [•]S_n⁻ und **64** reagieren, sodass Schwefelatome im entstehenden 1,2-Diaryldisulfan (**65**) eingebaut werden (vgl. Schema 2.14 C).^[96]

(3) Reduktion einer C-X oder S-X-Bindung:

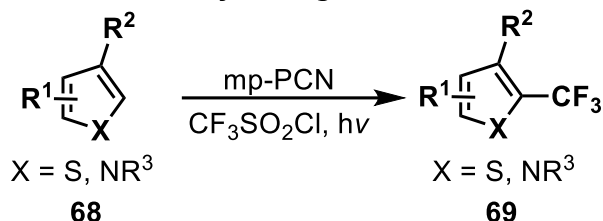
Bei einer weiteren Gruppe von Reaktionen werden Elektronen vom LB auf C-X- oder S-X-Bindungen übertragen. Ein Beispiel ist die Synthese von Cyclopentanen (**67**) in einer radikalischen Cyclisierungsreaktion (vgl. Schema 2.15 A).^[121] Hierbei wird eine C-Br-Bindung eines Malonsäure-Derivats (**66**) reduziert, woraufhin eine radikalische Cyclisierung innerhalb

des Moleküls initiiert wird. Eine anschließende Abstraktion eines H-Atoms vom Lösungsmittel durch das entstehende Radikal liefert das Produkt (**67**).^[121] Das zweite Beispiel dieser Kategorie ist die Trifluormethylierung von Benzol und verschiedenen Heteroaromaten (**68**) (vgl. Schema 2.15 B).^[122] Hierbei wird vermutlich eine S-Cl-Bindung im Trifluormethansulfonylchlorid vom LB des PCN reduziert, sodass Cl⁻, SO₂ und ein Trifluormethylradikal entstehen.^[122] Das Trifluormethylradikal reagiert mit einem Aromaten (**68**), sodass nach Oxidation am VB und Protonenabspaltung der trifluormethylierte Aromat (**69**) entsteht.^[122] Auch die Dichlormethylierung von α - β -ungesättigten Ketonen mit Triethanolamin als Elektronen-Donator verläuft über die Reduktion einer C-Cl-Bindung von Chloroform am LB des K-PHI.^[123] Das entstehende Dichlormethylradikal addiert an die Doppelbindung des α - β -ungesättigten Ketons und nach Abstraktion eines H-Atoms entsteht das Produkt.^[123]

A: Synthese von Cyclopentan-Derivaten



B: Trifluormethylierung von Aromaten



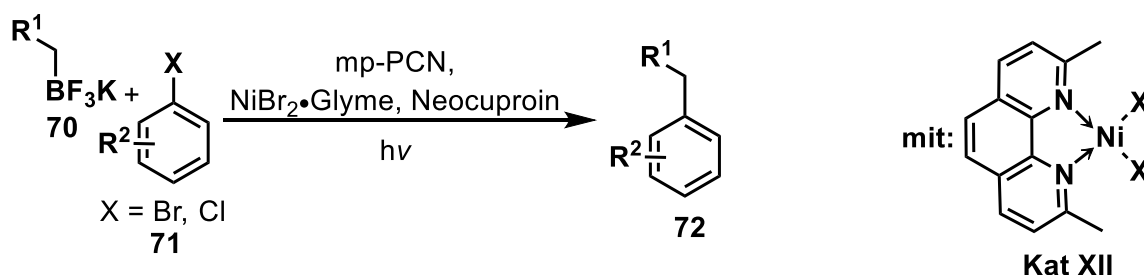
Schema 2.15. Photokatalytische Synthese von Cyclopentan-Derivaten^[121] (A) und Trifluormethylierung^[122] von Aromaten (B) mit mp-PCN als Photokatalysator.

(4) Reduktion von Metall-Kationen am LB:

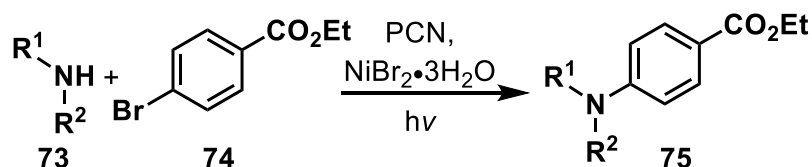
Auch Metall-Kationen von Metallkomplexen können vom LB des PCN reduziert werden. Der so entstehende Komplex stellt die aktive Spezies einer weiteren Reaktion dar und wird fortlaufend am LB nachgebildet. Ein Beispiel hierfür ist die Kreuzkupplung von Alkyltrifluorboraten (**70**) mit Arylhalogeniden (**71**) unter Ausbildung einer C-C-Bindung (vgl. Schema 2.16 A).^[124] Am VB des mp-PCN wird **70** zum Alkylradikal oxidiert. Dieses addiert an einen Ni²⁺-Komplex, der durch Insertion einer Ni⁰-Spezies in die C-X-Bindung von **71** entstanden ist.^[124] Im nächsten Schritt entsteht infolge einer reduktiven Eliminierung das Produkt (**72**). Der entstehende Ni⁺-Komplex bildet durch Aufnahme eines Elektrons vom LB des PCN den Ni⁰-Komplex zurück.^[124] Auch die Substitution von Br an einem Aromaten (**74**) durch eine NR₂-Gruppe kann mithilfe eines Ni-Komplexes durchgeführt werden (vgl. Schema 2.16 B).^[125] Auf diese Weise lassen sich NR₂-Gruppen in Aromaten (**74**) einführen, sodass

Anilin-Derivate (**75**) erhalten werden.^[125] In einer ähnlichen Reaktion, bei der ebenfalls Ni²⁺-Komplexe zum Einsatz kommen, können Arylbromide und Aryliodide (**77**) zu Ethern bzw. Thioethern (**78**) umgesetzt werden (vgl. Schema 2.16 C).^[126] Aryliodide (**80**) können auch mit Carbonsäuren (**79**) unter zu Hilfenahme von Ni²⁺-Komplexen und PCN photokatalytisch zu den entsprechenden Estern (**81**) umgesetzt werden (vgl. Schema 2.16 D).^[127]

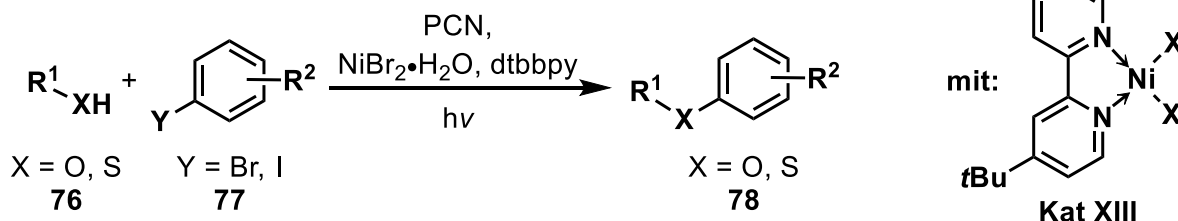
A: Kreuzkupplung mithilfe eines Nickel-Katalysators und PCN



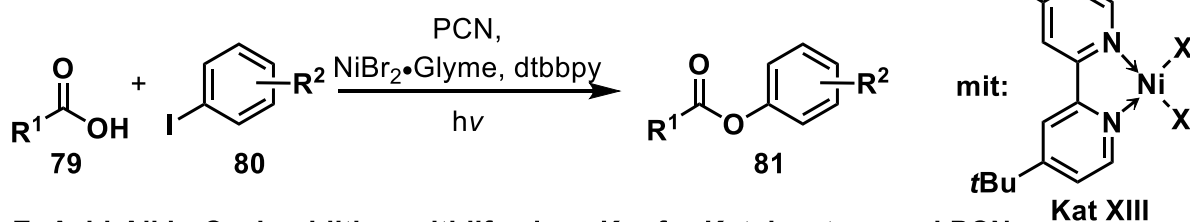
B: C-N-Kupplung mithilfe eines Nickel-Katalysators und PCN



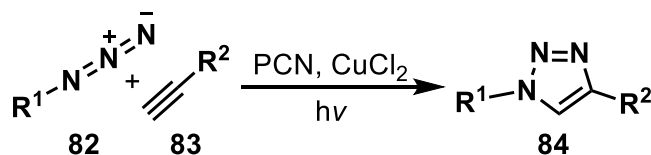
C: (Thio-)Veretherung mithilfe eines Nickel-Katalysators und PCN



D: Veresterung von Carbonsäuren mit Aryliodiden in Gegenwart eines Nickel-Katalysators und PCN



E: Azid-Alkin-Cycloaddition mithilfe eines Kupfer-Katalysators und PCN



Schema 2.16. Photokatalytische Kreuzkupplung^[124] (A), C-N-Kupplung^[125] (B), (Thio-)Veretherung^[126] (C), Veresterung von Carbonsäuren mit Aryliodiden^[127] (D) und Azid-Alkin-Cycloaddition^[128] (E) mit PCN als Photokatalysator.

Auch Cu^{2+} kann am LB vom PCN reduziert werden.^[128] Das so gebildete Cu^+ katalysiert eine Azid-Alkin-Cycloaddition, mit 1-substituierten 1,2,3-Triazolen (**84**) als Produkt (vgl. Schema 2.16 E).^[128]

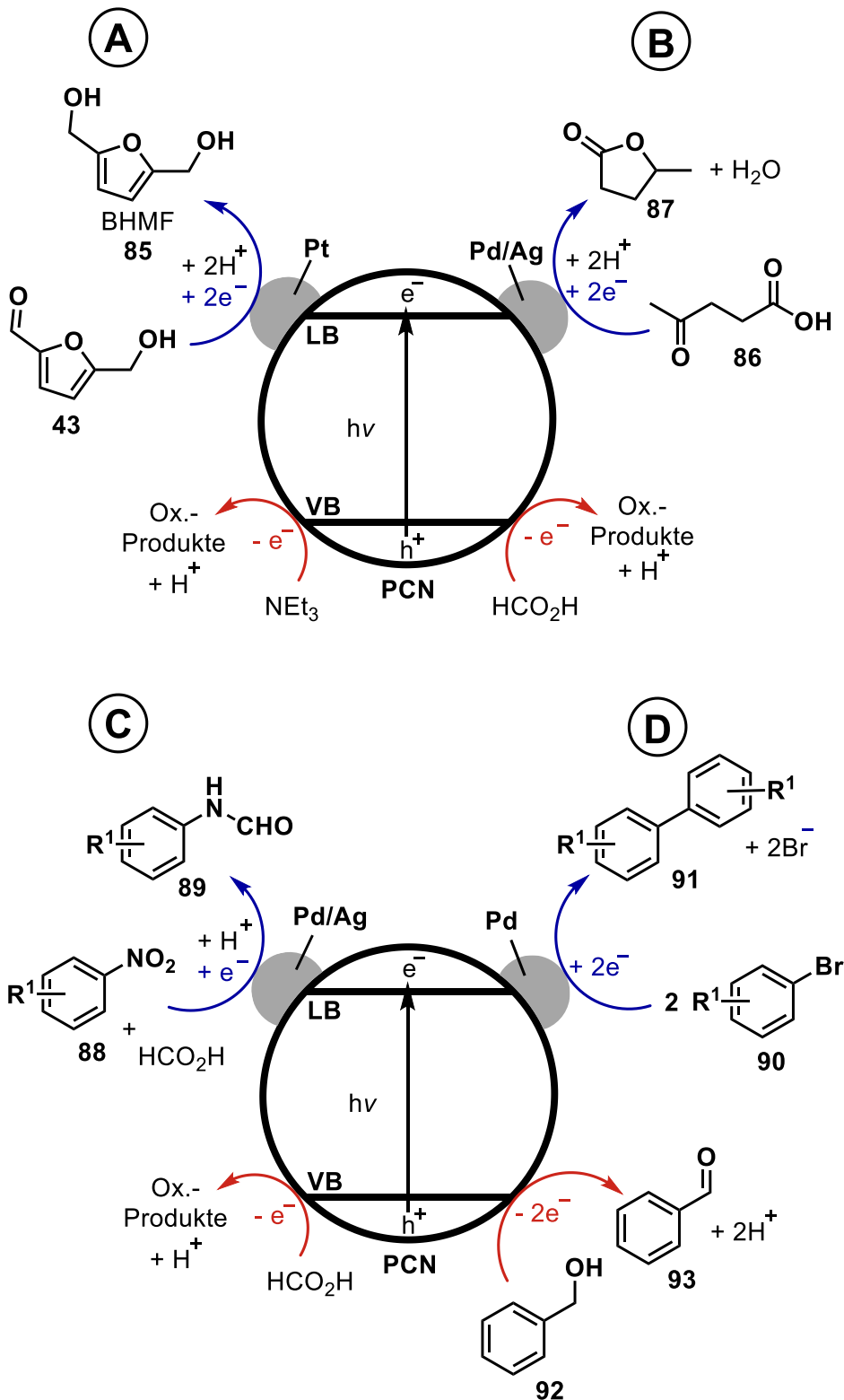
(5) Reaktionen mit festen Metallen auf PCN:

Die Arbeiten von *Guo* et al. oder *Verma* et al. setzen nicht auf Metall-Kationen, sondern auf dem PCN abgeschiedene Metallpartikel, welche oftmals als Nanopartikel vorliegen.^[129, 130] Diese Metallpartikel werden auf dem PCN beispielsweise durch Photodeposition aufgebracht.^[129] Die angeregten Elektronen im LB gehen auf diese Metallpartikel über und reduzieren dort zum Beispiel Carbonylverbindungen. Ein Beispiel hierfür ist die Reduktion von HMF (**43**) zu BHMF (**85**), bei welcher die Carbonylgruppe von **43** zu einer Hydroxylgruppe reduziert wird (vgl. Schema 2.17 A).^[129] Dies wird mithilfe von Triethylamin als Elektronen-Donator für die entstehenden Löcher und 2 Gew.-% Pt oder Pd auf dem PCN realisiert. Das Pt erweist sich als aktiver als das Pd, wobei die Ausbeute an **85** nicht höher als 6.5 % bei einer Temperatur von 80 °C ist.^[129] Es können jedoch auch nicht endständige Carbonylgruppen reduziert werden, wie bei der Reduktion von Lävulinsäure (**86**) und der anschließenden Cyclisierung zu γ -Valerolacton (**87**) gezeigt werden konnte (vgl. Schema 2.17 B).^[130] Hierbei wird Ameisensäure als Elektronen-Donator und ein Komposit aus PCN mit jeweils 5 Gew.-% Ag und Pd eingesetzt.^[130] Nach 12 h beträgt die Ausbeute an γ -Valerolacton 98 %.^[130] Bei diesen Beispielen ist nicht geklärt, ob die Elektronen an den Edelmetallen die Carbonylverbindungen direkt reduzieren oder ob H^+ zu H-Atomen reduziert wird, welches anschließend mit den Carbonylverbindungen reagiert.

Ein Kompositmaterial aus PCN und 5 Gew.-% Ag und 10 Gew.-% Pd kann für die direkte Aminoformylierung von Nitroaromaten (**88**) eingesetzt werden (vgl. Schema 2.17 C).^[131] Ameisensäure dient dem Photokatalysator als Elektronen-Donator und wirkt gleichzeitig als Formylierungsreagenz.^[131]

Bei der Verwendung von 2 Gew.-% Pd auf PCN lassen sich in einer photokatalytischen ULLMAN-Reaktion zwei Arylbromid-Moleküle (**90**) zu einer Biaryl-Verbindung (**91**) umsetzen (vgl. Schema 2.17 D).^[132] Am VB wird beispielsweise Benzylalkohol (**92**) zu Benzaldehyd (**93**) oxidiert und an den Pd-Partikeln findet laut dem vorgeschlagenem Mechanismus von *Jia* et al. die Reduktion von **90** und die anschließende Kupplung der adsorbierten Arylradikale zum Biaryl-Produkt (**91**) statt.^[132]

In einem weiteren Beispiel wird PCN mit Pt-Partikeln eingesetzt, an welchen H^+ zu H_2 reduziert wird.^[133] Am VB des PCN wird HMF zu DFF oxidiert.^[133]



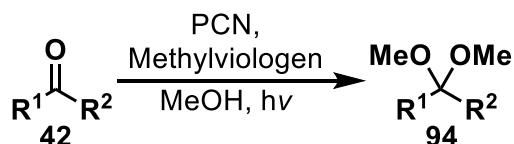
Schema 2.17. Schematische Darstellung von mit Metallpartikeln beladenem PCN für die Reduktion von HMF zu BHMf^[129] (A), der Reaktion von Lävulinsäure zu γ -Valerolacton^[130] (B), der Aminoformylierung von Nitroaromaten^[131] (C) und der Synthese von Biarylen aus Arylbromiden^[132] (D).

(6) Weitere, nicht einzuordnende Reaktionen:

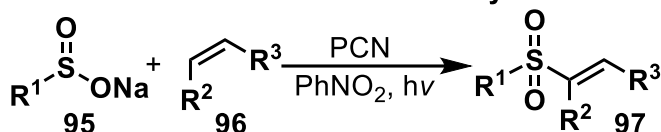
Neben den eingeordneten Reaktionen existieren einige, die sich in keine der Kategorien einordnen lassen. Hierzu zählt zum Beispiel eine Ketalisierung von Ketonen (42) mit Methanol

(vgl. Schema 2.18 A).^[134] Laut dem vorgeschlagenen Mechanismus von *Zhao et al.* wird am VB des PCN MeOH zu einem MeO[•] oxidiert, welches mit der C-O-Doppelbindung von **42** reagiert.^[134] Am LB wird Methylviologen reduziert, welches wiederum das entstandene Radikal aus der Reaktion von MeO[•] mit dem Keton reduziert. Nach Protonenaustausch, Wasserabspaltung und Reaktion mit MeOH entsteht daraus das Ketal (**94**).^[134]

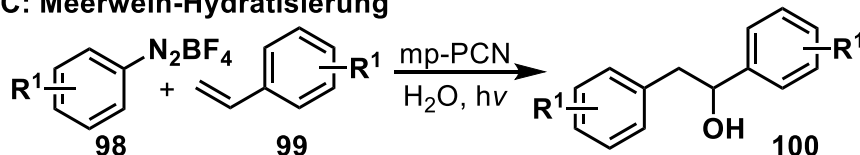
A: Ketalisierungsreaktion



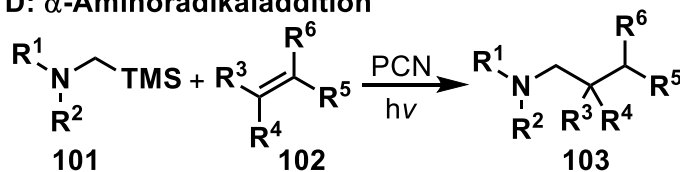
B: Oxidation von Sulfinaten zu Vinylsulfonen



C: Meerwein-Hydratisierung



D: α -Aminoradikaladdition



Schema 2.18. Mit PCN als Photokatalysator durchgeführte Ketalisierungsreaktion^[134] (A), Oxidation von Sulfinaten zu Vinylsulfonen^[135] (B), MEERWEIN-Hydratisierung^[136] (C) und α -Aminoradikaladdition^[137] (D).

Das PCN kann mit Cyanamid funktionalisiert werden.^[135] Hierbei sind einzelne Heptazinimid-Bausteine in der Struktur des PCN gegen CN-Gruppen ausgetauscht und die Oberfläche ist etwa um das Dreifache größer als bei unmodifiziertem PCN.^[135] Der auf diese Weise modifizierte Katalysator zeigt im Vergleich zum unmodifizierten PCN eine höhere Aktivität für die photokatalytische Oxidation von Sulfinaten (**95**) zu Vinylsulfonen (**97**), bei welcher eine C-S-Bindung geknüpft wird (vgl. Schema 2.18 B).^[135] Es wird angenommen, dass am LB Nitrobenzol reduziert wird und dass das daraus entstehende Radikal-Anion ein H-Atom eines radikalischen Intermediates abstrahiert, welches anschließend **97** bildet. Aus dem Nitrobenzol wird in mehreren Schritten Anilin gebildet.^[135]

In einer photokatalytischen MEERWEIN-Hydratisierung wird vermutlich eine Diazoniumverbindung (**98**) am LB des PCN reduziert (vgl. Schema 2.18 C).^[136] Das entstehende Arylradikal reagiert mit einem Alken (**99**) und nach Oxidation am VB und Reaktion mit Wasser entsteht ein Alkohol (**100**).^[136]

Das PCN kann auch für α -Aminoradikaladditionen eingesetzt werden (vgl. Schema 2.18 D).^[137] Im vorgeschlagenen Mechanismus wird angenommen, dass am VB ein α -Silylamin (**101**) oxidiert wird, sodass die C-Si-Bindung gespalten wird.^[137] Das entstehende Radikal reagiert mit einer elektronenarmen ungesättigten Verbindung (**102**) wie z. B. 2-Cyclohexen-1-on in einer konjugierten Addition, wodurch erneut ein Radikal gebildet wird. Es wird angenommen, dass dieses Radikal am LB reduziert wird und nach Protonentransfer auf das entstehende Anion die in β -Position substituierte Carbonylverbindung als Zielprodukt (**103**) entsteht.^[137]

Die Literaturbeispiele zeigen, dass in den meisten Fällen O₂ oder S₈ am LB reduziert wird. Ein weiterer Bereich ist die Zuhilfenahme von Edelmetallen, an denen Carbonylgruppen oder H⁺ reduziert werden. Die direkte Reduktion von organischen Verbindungen am LB umfasst im Wesentlichen Verbindungen mit Halogenatomen oder Nitroverbindungen. In den meisten Fällen, wie bei der Oxidation von Alkoholen, findet eine Transformation innerhalb eines Moleküls statt. Die Knüpfung einer Bindung zwischen zwei Molekülen beschränken sich in den meisten Fällen auf Reaktionen, bei welchen die Bindung zwischen zwei gleichen Molekülen geknüpft wird. Die Knüpfung einer Bindung zwischen unterschiedlichen Molekülen mittels Photokatalyse durch PCN wie beispielsweise bei der Oxidation von Sulfinaten zu Vinylsulfonen wird nur selten beschrieben.^[135]

Daher war ein Teilgebiet dieser Arbeit die Erforschung von photokatalytischen Reaktionen bei denen eine Bindung zwischen unterschiedlichen Molekülen geknüpft wird (siehe Kapitel 5.2). Zwei Beispiele für solche Reaktionen sind die Hydroaminierung^[138] und die Hydroaminoalkylierung^[12, 139]. Bei beiden Reaktionen wird eine Bindung zwischen einem Amin und einem Alken bzw. Alkin geknüpft. Bei der Hydroaminierung entsteht eine neue N-C-Bindung, wohingegen bei der Hydroaminoalkylierung die α -CH-Bindung vom Amin aktiviert wird und eine neue C-C-Bindung entsteht.^[12] Diese Reaktionen werden mit homogenen Nb-^[140], Ta-^[140] oder Ti-Katalysatoren^[12, 138, 139] als thermische Reaktionen durchgeführt. Die Hydroaminoalkylierung kann auch mit homogenen Photokatalysatoren wie z. B. Ir-Komplexen^[13, 141] durchgeführt werden. Beispiele für Hydroaminierungen oder Hydroaminoalkylierungen, die mithilfe von PCN als Photokatalysator erfolgen, sind bisher nicht in der Literatur beschrieben und sollen daher im Rahmen dieser Arbeit unter Anwendung von PCN näher untersucht werden (vgl. Kapitel 5.2).

2.5 Photokatalytische Reduktion von CO₂ mit PCN

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht in der photokatalytischen Reduktion von CO₂ mithilfe von PCN. Deshalb werden in diesem Kapitel die bisherigen Erkenntnisse der Literatur zu diesem Thema dargestellt, die teilweise auch in einem Buchkapitel^[73] veröffentlicht wurden, an dem der Autor dieser Arbeit mitgearbeitet hat. Da CO₂ als Treibhausgas maßgeblich zum anthropogenen Klimawandel beiträgt, ist die Nutzung von CO₂ als Ressource für Treibstoff

oder andere Wertprodukte von Interesse, um den Einsatz fossiler Ausgangsstoffe bzw. Energieträger zu minimieren oder zu ersetzen.

Das thermodynamisch sehr stabile CO_2 kann durch Reduktion in CO , MeOH oder CH_4 umgewandelt werden, welche als Edukte für die Herstellung von weiteren Basischemikalien genutzt werden können. Im Falle von MeOH und CH_4 kann eine Nutzung als Kraftstoff bzw. als Brennstoff in Betracht gezogen werden, ohne dass hierfür erdölbasierte Grundstoffe genutzt werden müssen.^[142] Für die Umwandlung von CO_2 in MeOH und CH_4 muss zudem eine Protonenübertragung stattfinden, wobei die Protonen beispielsweise von Wasser stammen können, wenn dieses gleichzeitig am Valenzband des Photokatalysators oxidiert wird. Das Potential vom LB des PCN ist negativer als die Reduktionspotentiale von CO_2 zu den jeweiligen Produkten, weshalb mithilfe von PCN die CO_2 -Reduktion durchgeführt werden kann (vgl. Abbildung 2.4).^[143]

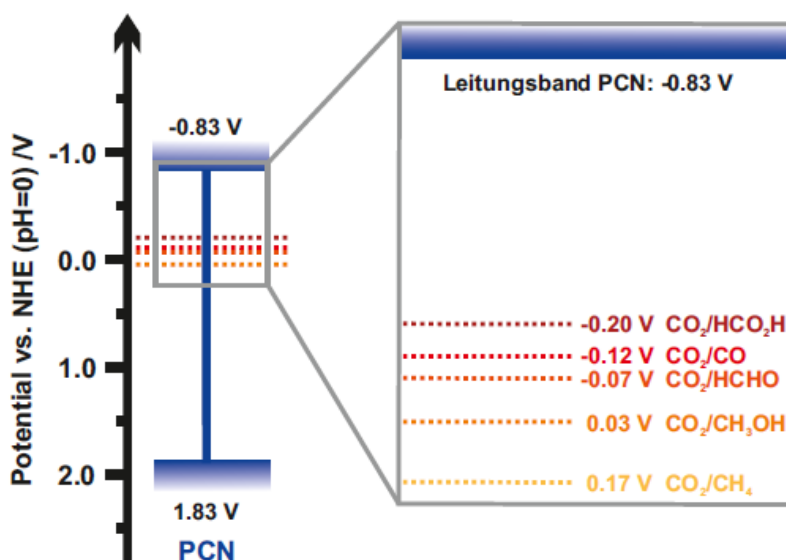


Abbildung 2.4. Potentiale für VB und LB von PCN sowie die auf einen pH-Wert von null umgerechneten Potentiale zur Reduktion von CO_2 zu HCO_2H ^[144], CO ^[145], HCHO ^[142], CH_3OH ^[142] und CH_4 ^[142] gegen NHE.

Die photokatalytische Umsetzung von CO_2 zu CO mit PCN kann mithilfe eines $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ -Komplexes erreicht werden.^[79] Das $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ wird, wie in den Beispielen zur Synthese von organischen Molekülen für andere Metallkomplexe beschrieben (siehe Kapitel 2.4), als Elektronenmediator eingesetzt und überträgt die photogenerierten Elektronen vom PCN auf das CO_2 . Innerhalb von zwei Stunden können $6 \mu\text{mol}$ an CO unter Einsatz von sichtbarem Licht produziert werden. Wurde das Katalysatormaterial nach einem Versuch erneut eingesetzt, also recycelt, wurde eine etwas schlechtere Aktivität beobachtet.^[79] Bei diesen Experimenten wurde jedoch TEOA als Elektronen-Donator eingesetzt und kein Wasser oxidiert.^[79] In weiteren Arbeiten einer anderen Arbeitsgruppe um Ma et al. wurde ein Co-Komplex über eine kovalente Amidbindung mit mp-PCN verbunden und mit dem Elektronen-Donator 1,3-Dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzoimidazol wurden innerhalb von 24 h etwa $1.15 \mu\text{mol}$ CO sowie geringe Mengen an H_2 produziert.^[146] Die Selektivität für CO betrug

etwa 98 %.^[146] Die Aktivität mit dem auf dem PCN fixierten Co-Komplex war um mehr als das 65-fache höher als ohne den Co-Komplex.^[146] Für wissenschaftliche Untersuchungen kann die Verwendung eines Elektronen-Donators wie 1,3-Dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzimidazol oder TEOA hilfreich sein und wertvolle Erkenntnisse liefern. In einer industriellen Anwendung sollte jedoch Wasser als Elektronen-Donator eingesetzt werden, da es nicht zielführend ist, wenn Wertprodukte wie TEOA für die Reduktion von CO₂ genutzt werden.

Die Entstehung von CH₄ durch die photokatalytische Reduktion von CO₂ mithilfe von mit Pt beladenem PCN wurde dagegen nur in Gegenwart von Wasser als möglichem Elektronen-Donator durchgeführt.^[147] Über einen Zeitraum von 18 h wurden 13.9 μmol g⁻¹ (μmol pro g Katalysator) gebildet. Diese Aktivität ist 30 Mal größer als die von TiO₂ im gleichen Zeitraum, jedoch wird deutlich, dass die Aktivität insgesamt sehr gering ist.^[147] Eine Aufklärung des Mechanismus zur photokatalytischen Bildung von CH₄ und MeOH aus CO₂ mittels PCN und ohne den Einsatz von weiteren Katalysatoren wie Pt wurde von Xia et al.^[148] durchgeführt. Über *in situ* Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) konnte eine schrittweise Reduktion von CO₂ über HCO₂H, HCHO und MeOH zum CH₄ als finalem Produkt nachgewiesen werden.^[148] Die Produktionsraten von CH₄ und MeOH liegen bei etwa 1.4 μmol h⁻¹ g⁻¹ bzw. 1.9 μmol h⁻¹ g⁻¹.^[148]

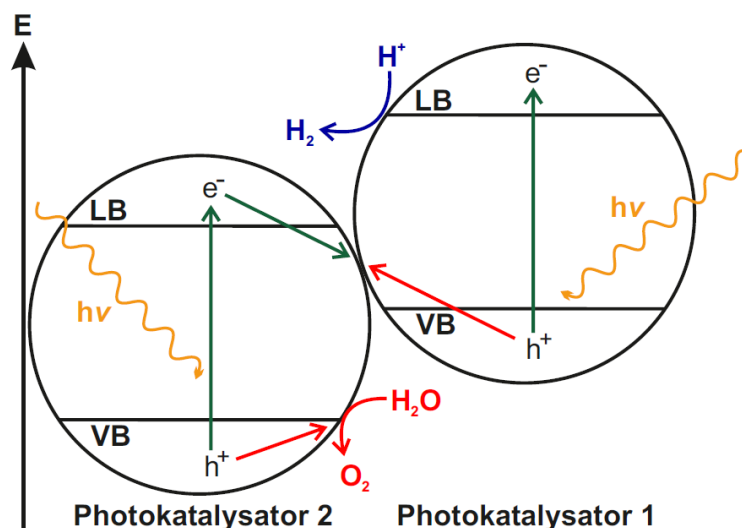
Es zeigt sich, dass in der Literatur entweder organische Verbindungen oder Wasser als Elektronen-Donatoren eingesetzt werden. Der Einsatz von Wasser ist für eine industrielle Anwendung zu bevorzugen bzw. unerlässlich. In den gezeigten Arbeiten werden jedoch keine Katalysatoren für die Oxidation von Wasser eingesetzt, was den Arbeiten in der Literatur zur Wasserspaltung widerspricht. Allerdings sind die Aktivitäten für die Reduktion von CO₂ in allen Arbeiten sehr gering. Möglicherweise ist ein Grund hierfür, dass das PCN ohne den Einsatz von Hilfskatalysatoren nicht oder nur sehr begrenzt in der Lage ist, Wasser zu oxidieren. Eine andere Möglichkeit könnte zudem die Zersetzung des PCN unter den durchgeführten Bedingungen sein, die in den Arbeiten allerdings nicht näher beschrieben wird. Wenn das PCN zusammen mit einem weiteren Halbleiter wie beispielsweise WO₃ in einem sogenannten Z-Schema eingesetzt wird, kann die Oxidationskraft durch das positivere VB des WO₃ erhöht werden. Dies wird von experimentellen Arbeiten der Arbeitsgruppe um Li et al. zur Reduktion von CO₂ bestätigt.^[149] Ein Z-Schema mit einem Anteil an WO₃ von 10 Gew.-% erweist sich als deutlich aktiver für die Reduktion von CO₂ zu CH₄ und CO als PCN ohne den Einsatz von WO₃.^[149] Die gebildete Menge an CH₄ beträgt in etwa 66 % der Menge an CO. Allerdings wird auch hier TEOA als Elektronen-Donator eingesetzt.^[149] Ein funktionierendes Z-Schema aus PCN und WO₃ sollte in der Theorie sowohl das Potential zur Reduktion von CO₂ als auch für die Oxidation von H₂O besitzen.

Da ein Ziel dieser Arbeit die Reduktion von CO_2 mithilfe von PCN darstellt, wurde deshalb ein Z-Schema aus PCN und WO_3 hergestellt. Der Begriff des Z-Schemas wird daher im Kapitel 2.6 genauer erklärt.

2.6 Z-Schemata und Heteroübergänge

Ein Z-Schema besteht aus zwei Halbleitern, die als Photokatalysator (PK) oder Photosystem 1 und 2 bezeichnet werden. Das Potential des Leitungsbandes vom Photokatalysator 2 liegt zwischen den Potentialen von Leitungsband und Valenzband von Photokatalysator 1. Das Valenzband von Photokatalysator 2 ist positiver als das Valenzband des anderen Photokatalysators (vgl. Schema 2.19).

Im Photokatalysator 1 und 2 werden jeweils Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angeregt. Das photogenerierte Elektron im Leitungsband von Photokatalysator 2 rekombiniert mit dem photogenerierten Loch im Valenzband von Photokatalysator 1. Am Valenzband von Photokatalysator 2 findet im Folgenden eine Oxidationsreaktion wie beispielsweise die Oxidation von H_2O zu O_2 statt, sodass Elektronen des H_2O ins Valenzband von Photokatalysator 2 übergehen. Am Leitungsband von Photokatalysator 1 findet hingegen die Reduktion einer Spezies wie zum Beispiel H^+ statt, sodass hier H-Atome bzw. H_2 entstehen. Der Weg der Elektronen in der Abbildung ähnelt dem umgedrehten Buchstaben Z und hat daher seinen Namen erhalten.^[150]



Schema 2.19. Schematische Darstellung eines Z-Schemas.

Die Vorteile eines Z-Schemas gegenüber einem einzelnen Photokatalysator bestehen in der räumlichen Trennung der Ladungsträger, wodurch weniger Ladungsträger innerhalb eines Photokatalysators rekombinieren^[150] Zudem sind die Reduktion und die Oxidation räumlich voneinander getrennt, sodass die Radikalspezies oder die Produkte in beiden Schritten nicht in unmittelbarer Nähe sind. Zudem überspannen Z-Schemata einen größeren Potentialbereich

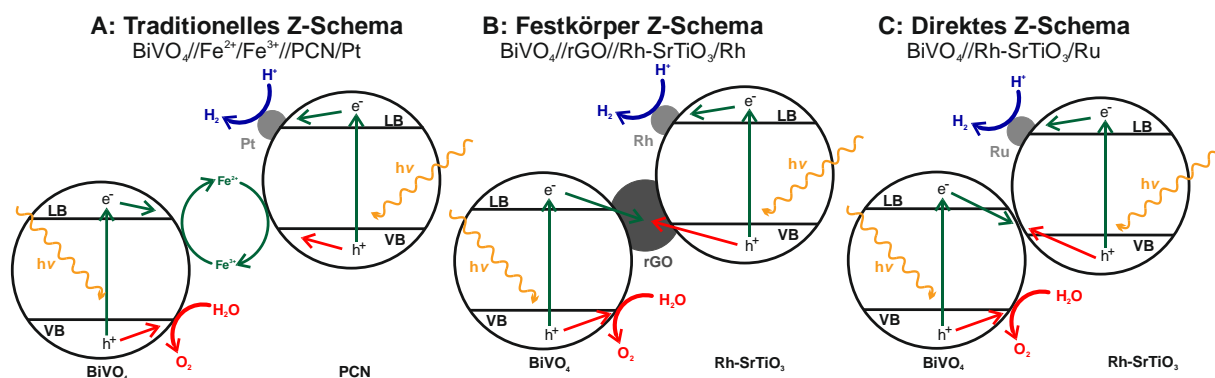
als die jeweiligen einzelnen Photokatalysatoren.^[150] Deshalb kann gleichzeitig sowohl das negative Potential von Photokatalysator 1 und das positive Potential von Photokatalysator 2 ausgenutzt werden.^[150]

Zwei Photokatalysatoren, die in Kombination die Voraussetzungen für ein Z-Schema erfüllen, sind WO_3 und PCN. Das WO_3 stellt hierbei den Photokatalysator 2 mit dem stärkeren Oxidationspotential und das PCN den Photokatalysator 1 mit dem stärkeren Reduktionspotential dar. Die Schreibweise der Z-Schemata erfolgt in dieser Arbeit in Form von $\text{WO}_3//\text{PCN}$. Hierbei wird der Katalysator mit dem stärkeren Oxidationspotential vor dem Photokatalysator mit dem stärkeren Reduktionspotential angegeben und durch // von diesem getrennt. Werden zusätzliche Katalysatoren wie z. B. Pt für die H_2 -Entwicklung auf dem PCN eingesetzt, so werden diese hinter dem PCN angegeben: $\text{WO}_3//\text{PCN}/\text{Pt}$. Wird zusätzlich ein Elektronenmediator wie reduziertes Graphenoxid (rGO) verwendet, so wird dieses zwischen den beiden Photokatalysatoren angegeben: $\text{WO}_3//\text{rGO}//\text{PCN}/\text{Pt}$.

Die Z-Schemata lassen sich in drei unterschiedliche Arten einteilen. Die erste Art wird auch als traditionelles Z-Schema bezeichnet und besteht aus den beiden Halbleitern ohne direkten physikalischen Kontakt und liegt in einer wässrigen Suspension vor. Der Austausch der Ladungsträger zwischen beiden Halbleitern erfolgt über ein gelöstes Redoxpaar wie beispielsweise $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ oder I^-/IO_3^- (siehe Schema 2.20, A).^[151, 152] Der Elektronen-Donator des Redoxpaares (z. B. Fe^{2+}) wird vom Valenzband des Photokatalysators 1 oxidiert, wohingegen der auf diese Weise entstehende Elektronen-Akzeptor (z. B. Fe^{3+}) am Leitungsband des Photokatalysators 2 reduziert wird. Allerdings kann es auch zu unerwünschten Reaktionen des Redoxpaares kommen, wenn beispielsweise der Elektronen-Akzeptor mit dem photogenerierten Elektron im Leitungsband von Photokatalysator 1 reagiert. Gleiches gilt für den Elektronen-Donator, der vom Valenzband des Photokatalysators 2 oxidiert werden kann.^[150] Zudem kann sich auch eine Absorption des Lichtes durch das Redoxpaar störend auswirken. Ein Einsatzgebiet für solche Z-Schemata ist die Wasserspaltung, bei der beispielsweise WO_3 oder BiVO_4 die Oxidation und PCN/Pt die Reduktion des Wassers übernimmt (vgl. Schema 2.20, A).^[151] Als Elektronenmediatoren werden entweder NaI oder FeCl_2 eingesetzt, aus welchen sich durch Oxidation am VB von PCN die Elektronen-Akzeptoren IO_3^- bzw. Fe^{3+} bilden.^[151] Dieser Typ Z-Schema eignet sich jedoch nicht für Reaktionen, die zwischen einer Gasphase und einem festen Katalysator ablaufen, da ein gelöstes Redoxpaar benötigt wird.

Ein reines Festkörper-Z-Schema (engl. *All-solid-state*) nutzt einen Elektronenmediator wie beispielsweise Au ^[153, 154], Ag ^[155, 156], Cu ^[157] oder Kohlenstoffmaterialien wie rGO^[158] für den Transport der Elektronen und Löcher zwischen den Photokatalysatoren (vgl. Schema 2.20, B). Das erste Z-Schema dieser Art bestehend aus $\text{TiO}_2//\text{Au}//\text{CdS}$ wurde von Tada et al. entwickelt und wurde anhand der Reduktion von Methylviologen getestet.^[154] Einsatz für die

Wasserspaltung findet beispielsweise $\text{BiVO}_4//\text{rGO}//\text{Rh-SrTiO}_3/\text{Ru}$ (vgl. Schema 2.20, B).^[158] Das BiVO_4 übernimmt die Oxidation des Wassers und das mit Rh dotierte SrTiO_3 die Reduktion des Wassers, wobei letzteres zu diesem Zweck mit Ru beladen ist. Ein Z-Schema ($\text{WO}_3//\text{Cu}//\text{PCN}$) welches Cu als Elektronenmediator nutzt, wurde für den Abbau von Schadstoffen getestet.^[157] Diese Art von Z-Schema besteht im Gegensatz zur ersten Gruppe nur aus festen Materialien und eignet sich als Katalysator für Reaktionen, die an der Grenzfläche zwischen Gasphase und festem Katalysator ablaufen. Ein bedeutender Nachteil ist allerdings, dass ein weiteres Material eingesetzt werden muss, was die Synthese solcher Systeme aufwendiger gestaltet. Werden zusätzlich zu eventuellen Katalysatoren für die Reduktion von Wasser (wie Pt oder Ru) noch weitere seltene Edelmetalle als Elektronenmediator eingesetzt, steigert dies zusätzlich die Kosten des Z-Schemas.

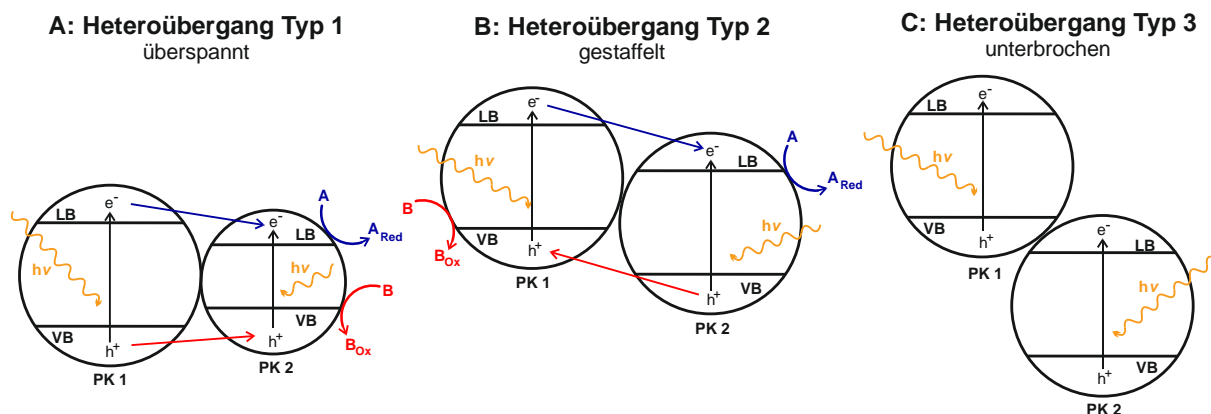


Schema 2.20. Schematische Darstellung von traditionellem Z-Schema (A), Festkörper- (B) und direktem Z-Schema (C).

Die letzte Art von Z-Schemata besteht hingegen ausschließlich aus den beiden Halbleitern, die in einem direkten Kontakt stehen und wird daher als direktes Z-Schema bezeichnet (vgl. Schema 2.20, C). An der Grenzfläche der beiden Halbleiter sind Defektstellen vorhanden, wodurch die Energielevel an der Grenzfläche einen quasi-kontinuierlichen Übergang bilden.^[150] Der so gebildete Übergang hat zum Beispiel einen geringen elektrischen Widerstand, was vergleichbar mit einem elektrischen Leiter ist. Dieser Übergang wird daher auch als ohmscher Kontakt angesehen.^[150] Auf einen Elektronenmediator wie bei der zweiten Art von Z-Schema kann deshalb verzichtet werden. Auch diese Art von Z-Schema kann für Gasphasenreaktionen an festen Katalysatoren eingesetzt werden. Ein System aus WO_3 und CaFe_2O_4 ($\text{WO}_3//\text{CaFe}_2\text{O}_4$) wird beispielsweise für den Abbau von Acetaldehyd eingesetzt.^[159] Für den Abbau von Formaldehyd wird ein System aus TiO_2 und PCN ($\text{TiO}_2//\text{PCN}$) verwendet.^[160] Ein System aus $\text{BiVO}_4//\text{Rh-SrTiO}_3/\text{Ru}$ wurde für die Wasserspaltung getestet (vgl. Schema 2.20, C). Hierbei konnten Wasserstoffevolutions- und Sauerstoffevolutionsraten von $22 \mu\text{mol h}^{-1}$ bzw. $9.6 \mu\text{mol h}^{-1}$ beobachtet werden.^[161] Ein System mit PCN und TiO_2 wurde für die H_2 -Entwicklung mit Triethanolamin als Elektronen-Donator getestet. Es konnten H_2 -Raten von bis zu $3.1 \text{ mmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ erreicht werden.^[162]

Der Nachweis für die Funktionsweise eines Z-Schemas kann über eine photokatalytische Reaktion und dem Vergleich mit den theoretischen Bandpotentialen der beiden Halbleiter und den Redoxpotentialen der Reaktionen erfolgen.^[163] Beispielsweise kann PCN mit Hilfe eines Katalysators wie Pt H⁺-Ionen zu H₂ reduzieren. Ohne den Einsatz eines Katalysators für die Oxidation von Wasser wie bspw. CoP kann in der Regel allerdings kein oder nur sehr wenig O₂ erzeugt werden, da das Überpotential am PCN zu groß ist. WO₃ kann hingegen aufgrund der Position des Leitungsbandes von etwa 0.75 V kein H₂ erzeugen.^[50] Jedoch eignet es sich für die Oxidation von Wasser zu O₂. Der erfolgreiche Einsatz eines Z-Schemas aus WO₃ und PCN/Pt für die photokatalytische Wasserspaltung kann als Nachweis für die Funktionsweise des Z-Schemas angesehen werden, da die beiden isolierten Halbleiter dazu nicht in der Lage sind.

Die Kombination von zwei Photokatalysatoren in einem Komposit-Material kann jedoch auch zu einem Heteroübergang (engl. *hetero junction*) führen. Hier gibt es im Wesentlichen drei unterschiedliche Arten, die sich in der Position der Valenz- und Leitungsbander der einzelnen Photokatalysatoren unterscheiden. Beim Heteroübergang Typ 1 liegen VB und LB des Photokatalysators 2 zwischen den Bändern von Photokatalysator 1 (vgl. Schema 2.21 A). Beim Heteroübergang Typ 2 hat das LB von Photokatalysator 1 ein negatives Potential als das LB von Photokatalysator 2. Gleiches gilt für das VB von Photokatalysator 1 (vgl. Schema 2.21 B). Beim Typ 3 überschneiden sich die Potentiale der Bänder der beiden Photokatalysatoren nicht (vgl. Schema 2.21 C).^[164]



Schema 2.21. Schematische Darstellung verschiedener Heteroübergänge. Die Photokatalysatoren (PK) bilden hierbei einen Heteroübergang Typ 1 mit einer überspannten Bandlücke (A), einen Heteroübergang Typ 2 mit einer gestaffelten Anordnung (B) oder einen Heteroübergang Typ 3 mit isolierten Bandlücken (C).

Der Heteroübergang Typ 2 besitzt die gleiche Anordnung der Bandpotentiale der beiden Photokatalysatoren wie das Z-Schema. Der Unterschied besteht jedoch in den stattfindenden Prozessen. So findet beim Heteroübergang Typ 2 eine Anregung der Elektronen in die Leitungsbander der beiden Photokatalysatoren statt. Das Elektron im LB von Photokatalysator 1 geht jedoch in das LB von Photokatalysator 2 über. Am LB von Photokatalysator 2 findet anschließend die Reduktion statt. Die Löcher wandern vom VB von

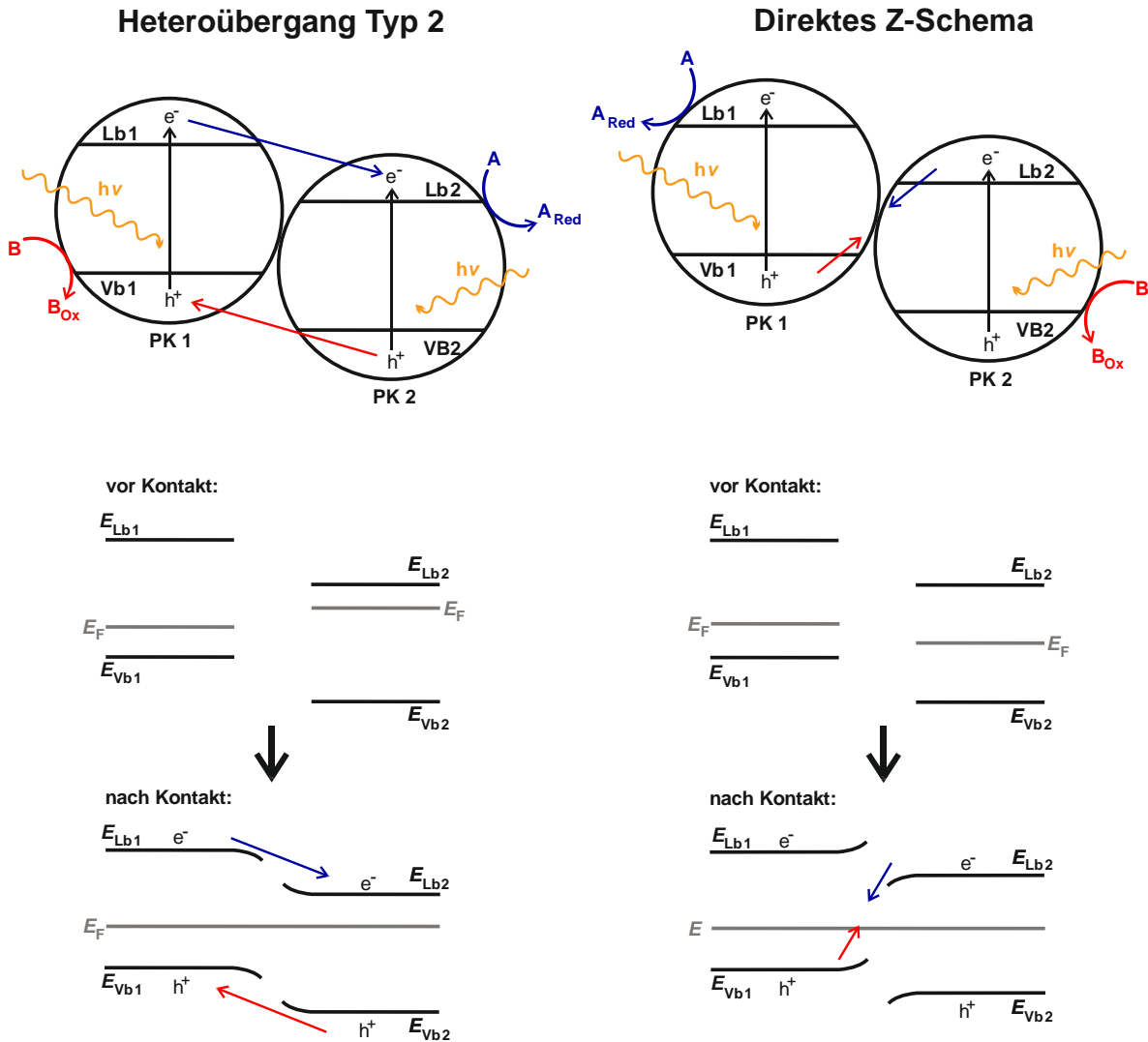
Photokatalysator 2 in das VB von Photokatalysator 1, wo anschließend die Oxidation stattfindet. Für ein Komposit aus WO_3 und PCN bedeutet dies, dass die angeregten Elektronen vom Leitungsband des PCN auf das Leitungsband des WO_3 übergehen. Hierdurch könnte durch das Komposit kein H_2 gebildet werden, da das Potential des Leitungsbandes vom WO_3 mit einem Wert von 0.75 V zu positiv ist.^[150] Gleichzeitig würden die photogenerierten Löcher vom VB des WO_3 auf das VB des PCN übergehen und es würde keine Oxidation von Wasser stattfinden können.^[150] Der Unterschied des Heteroübergangs Typ 2 zum Z-Schema liegt deshalb in dem geringeren Reduktions- und Oxidationsvermögen. Eine Gemeinsamkeit zum Z-Schema besteht allerdings in der räumlichen Trennung der Ladungsträger.

Sowohl das Z-Schema als auch der Heteroübergang Typ 2 können aus den gleichen Materialien wie z. B. WO_3 und PCN aufgebaut sein. Entscheidend sind die Lage der Fermi-Niveaus der einzelnen Photokatalysatoren und die entstehende Bandverbiegung bei Kontakt der Photokatalysatoren, die bestimmt, wie sich die Ladungsträger bewegen können. Das Fermi-Niveau E_F , auch Fermi-Energie oder -Potential genannt, gibt die höchste Energie eines Teilchens wie z. B. eines Elektrons an, die im Grundzustand des gesamten betrachteten Systems eingenommen werden kann und entspricht z. B. dem HOMO. In Halbleitern liegt das Fermi-Niveau definitionsgemäß zwischen VB und LB, auch wenn sich dort effektiv keine Elektronen aufhalten.^[36]

Die Fermi-Niveaus von zwei separierten Photokatalysatoren können bei unterschiedlichen Potentialen liegen (vgl. Schema 2.22). In der Theorie werden die separierten Photokatalysatoren einander angenähert, sodass es zu einem Fluss der Elektronen vom Photokatalysator mit dem energetisch höheren Fermi-Niveau zum Photokatalysator mit dem energetisch niedrigeren Fermi-Niveau kommt, bis die Fermi-Niveaus das gleiche Potential besitzen. Daraus resultiert eine Ausbildung eines elektrischen Feldes an der Grenzfläche der beiden Photokatalysatoren, wobei ein Photokatalysator positiv und der andere negativ geladen ist. Die Bandkanten an der Grenzfläche im Photokatalysator mit dem ehemals höheren Fermi-Niveau werden zur Grenzfläche hin nach oben gebogen, wohingegen die Bandkanten des Photokatalysators mit dem ehemals niedrigeren Fermi-Niveau zur Grenzfläche hin nach unten gebogen werden (vgl. Schema 2.22). Die Biegung nach unten ermöglicht den Elektronen den Grenzbereich zu übertreten, wohingegen die Löcher sich nicht durch diese Grenzfläche bewegen können. Nach oben gebogene Bänder können wiederum nicht von Elektronen, wohl aber von Löchern passiert werden.^[165, 166]

Die Bandverbiegung wird sowohl von der Lage der Bandpotentiale von VB und LB als auch von der Lage des Fermi-Niveaus der beiden Photokatalysatoren beeinflusst. Die Lage des Fermi-Niveaus ist auch von der Art des Photokatalysators abhängig. Bei n-dotierten Photokatalysatoren liegt das Fermi-Niveau knapp unter dem LB und bei p-dotierten Photokatalysatoren knapp oberhalb des VB.^[166] Wenn es beispielsweise bei

Photokatalysator 1 mit den negativeren Potentialen der Bänder zu einer Bandverbiegung nach unten und bei Photokatalysator 2 mit den positiveren Potentialen zu einer Bandverbiegung nach oben kommt, können die Elektronen sich an der Grenzfläche nur vom LB des Photokatalysators 1 in das LB des Photokatalysators 2 bewegen und es liegt damit ein Heteroübergang 2 vor.^[165]



Schema 2.22. Bandverbiegung bei in Kontakt stehenden Photokatalysatoren (PK) und Flussrichtung der Ladungsträger in einem Heteroübergang 2 und einem Z-Schema.

Findet beim Photokatalysator 1 eine Bandverbiegung nach oben und beim Photokatalysator 2 nach unten statt, wobei beide die gleichen Potentiale für VB und LB wie im Beispiel für den Heteroübergang 2 besitzen sollen, so bewegen sich die Elektronen im LB des Photokatalysators 2 in das VB von Photokatalysator 1 und es liegt ein Z-Schema vor.^[165] Der Unterschied zur Ausbildung von Heteroübergang oder Z-Schema würde in diesem Fall nur von der unterschiedlichen Lage der Fermi-Niveaus beeinflusst. In Schema 2.22 ist dies durch die Verschiebung des Fermi-Niveaus von Photokatalysator 2 zu negativeren Potentialen verdeutlicht. Dies kann bspw. durch die Art und den Grad der Dotierung von Photokatalysator 2 mit Fremdatomen beeinflusst werden.

3 Methoden

3.1 Gassorption

Heterogene Katalysatoren bestehen aus Feststoff-Partikeln, die eine innere und eine äußere Oberfläche besitzen. Die innere Oberfläche setzt sich aus der Oberfläche aller Poren zusammen, wohingegen die äußere Oberfläche als die Oberfläche des Partikels ohne die Fläche der Poren definiert ist.^[167] Die innere Oberfläche lässt sich mittels Gassorptionmessungen ermitteln und wird in Form einer spezifischen Oberfläche in Bezug auf die Masse an Material angegeben.^[168] Die Einheit ist in diesem Fall „m² g⁻¹“. Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche erfolgt anhand der von BRUNAUER, EMMETT und TELLER aufgestellten BET-Gleichung (siehe Gleichung (1)).^[169]

$$\frac{p}{v \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{v_{MONO} \cdot C} + \frac{C - 1}{v_{MONO} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

mit

$$C = e^{\frac{E_{MONO} - E_i}{R \cdot T}} \quad (2)$$

Hierbei steht p_0 für den Sättigungsdampfdruck, p für den Druck, v für das adsorbierte Gasvolumen, v_{MONO} für das Volumen einer adsorbierten Monolage und E_{MONO} für deren Adsorptionsenergie, E_i für die Adsorptionsenergie jeder weiteren Adsorptionsschicht, R für die universelle Gaskonstante und T für die Temperatur. Eine Auftragung von $p/(v \cdot (p_0 - p))$ gegen p/p_0 liefert das Volumen einer adsorbieren Monolage aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt.^[168] Mit dem spezifischen Platzbedarf des adsorbierten Moleküls kann damit die Oberfläche der Probe ermittelt werden.^[168]

Neben der Ermittlung der spezifischen Oberfläche können Gassorptionmessungen auch Informationen über die unterschiedlichen Arten von Poren liefern. Die Poren lassen sich bezüglich ihres Durchmessers in Mikro- (<2 nm), Meso- (2–50 nm) und Makroporen (>50 nm) einteilen.^[168] Solche Poren können eine Öffnung oder zwei Öffnungen besitzen und zudem verzweigt sein.^[167] Die Porenform kann annähernd zylindrisch oder schlitzförmig sein.^[167] Auch spezielle Formen wie die Tintenfasspore (engl. *ink bottle pore*) sind in der Literatur beschrieben.^[168] Zudem können die beobachteten Poren auch durch die interpartikulären Zwischenräume von ansonsten unporösen Partikeln entstehen.^[167] Gassorptionmessungen können für die Analyse von Mikro- und Mesoporen herangezogen werden. Für die Untersuchung von Makroporen muss hingegen Quecksilberporosimetrie eingesetzt werden. Vor der eigentlichen Gassorptionmessung muss die Probe unter erhöhten Temperaturen evakuiert werden, damit keine chemi- oder physisorbierten Spezies wie beispielsweise Wasser oder CO₂ die Adsorptionsplätze blockieren.^[168] Bei der Gassorption wird vom Gerät schrittweise eine definierte Gasmenge des Analysengases (dem Adsorptiv) auf die ausgeheizte und evakuierte Probe im Probenröhrchen gegeben und der sich einstellende Druck p über der Probe gemessen.^[168] Wenn der Druck einen konstanten Wert annimmt, hat

sich ein Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts eingestellt und der nächste Punkt des Adsorptionszweiges kann aufgenommen werden.^[168] Welche Menge sich im Gleichgewicht jeweils in der Gasphase befindet und welcher Druck somit gemessen wird, hängt von der Oberfläche der Probe ab. Die Temperatur ist während der Gassorptionmessung konstant, weshalb die graphische Auftragung der Gasmenge gegen den Relativdruck p/p_0 als Isotherme bezeichnet wird. Bei der Stickstoffgassorption beträgt die Temperatur in der Regel -196 °C und p_0 stellt den Sättigungsdampfdruck des Stickstoffs dar, der während der Messung ermittelt wird.^[168] Auf der Oberfläche des zu untersuchenden Materials (dem Adsorbens) kommt es zunächst zur Ausbildung einer Monolage des Adsorptivs. Dieses adsorbierte Adsorptiv wird auch als Adsorbat bezeichnet.^[168] Eine Erhöhung der Menge an Adsorptiv führt zur Ausbildung von weiteren Schichten, bei welchen das Adsorptiv in den weiteren Schichten jedoch keinen Kontakt zum Adsorbens hat.^[168] In der Realität kann es jedoch schon zur Ausbildung einer solchen Mehrschichtadsorption kommen, bevor die Monolage vollständig ist. Für Poren mit entsprechend großem Durchmesser bedeutet dies, dass sich die Poren von den Seitenwänden her füllen. Bei hohen Relativdrücken findet eine Kapillarkondensation innerhalb der Poren statt.^[168] Nach der Messung des Adsorptionszweiges erfolgt die Messung des Desorptionszweiges, indem die Probe schrittweise evakuiert wird. Der Desorptionsvorgang einer Pore unterscheidet sich jedoch vom Adsorptionsvorgang, da bei der Desorption die Entleerung von der Porenöffnung her erfolgt. Es kommt zu einer Verzögerung der Entleerung, da die Menge des Adsorptivs in der Pore bei gleichem Relativdruck größer ist. Hierdurch tritt bei Mesoporen oder interpartikulären Zwischenräumen eine sogenannte Hysterese auf, da Adsorptions- und Desorptionszweig der Isotherme nicht übereinanderliegen (siehe Abbildung 3.1, IIb, IVa, IVb und V).^[168]

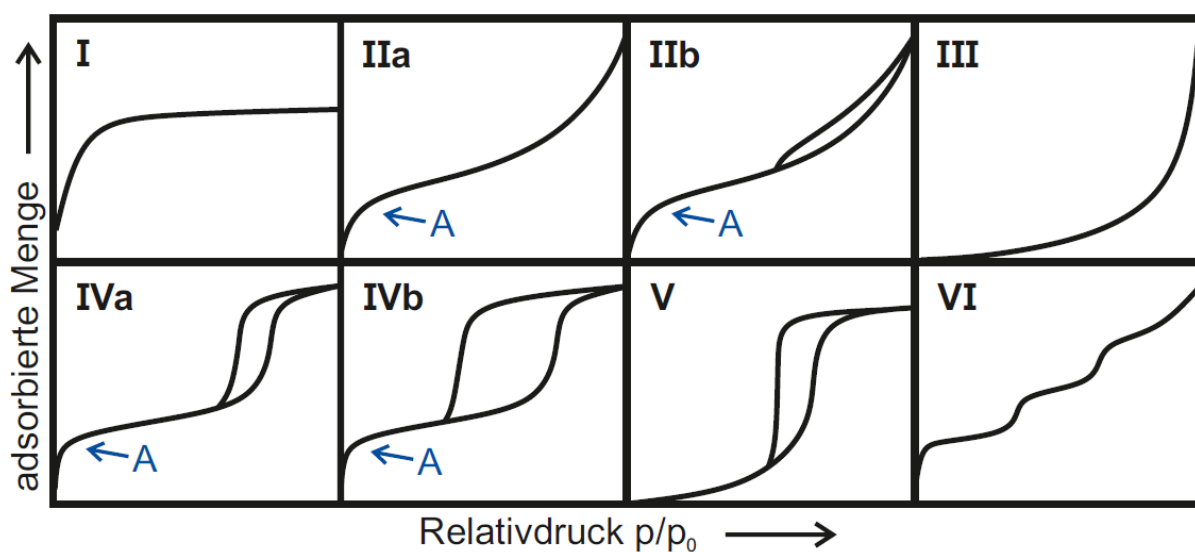


Abbildung 3.1. Klassifizierung der Isothermen nach IUPAC (Abbildung angelehnt an *Sing et al.*^[168] und *Rouquerol et al.*^[167]).

Die Auftragung der adsorbierten Menge an Adsorptiv in $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ (unter STP, engl. *standard temperature and pressure*) gegen den Relativdruck liefert unterschiedliche Typen von Isothermen, deren Aussehen vom untersuchten Material abhängt (siehe Abbildung 3.1). Materialien, die nur Mikroporen enthalten, verlaufen bei niedrigen Relativdrücken nahezu linear und ähneln einer Langmuir-Isotherme (Typ I, siehe Abbildung 3.1). Bei höheren Relativdrücken bildet sich ein Sättigungszustand aus.^[168] Solche Isothermen treten bei Zeolithen oder Aktivkohle auf.^[168] Isothermen des Typs IIa treten bei unporösen Festkörpern oder bei makroporösen Festkörpern auf (siehe Abbildung 3.1).^[167, 168] Zwischen Adsorbent und Adsorptiv treten attraktive Wechselwirkungen auf, weshalb es bei kleinen Relativdrücken zu einem relativ steilen Anstieg der adsorbierten Menge des Gases kommt. An Punkt A wird eine vollständige Monolagenbedeckung der Oberfläche mit dem Adsorptiv angenommen (siehe Abbildung 3.1, IIa).^[168] Bei hohen Relativdrücken findet eine Mehrschichtadsorption statt. Auch bei diesen makroporösen oder unporösen Festkörpern kann eine Hysterese auftreten, wenn es interpartikuläre Zwischenräume gibt, in welchen es zur interpartikulären Kapillarkondensation kommt (siehe Abbildung 3.1, IIb).^[167] Die Hysterese ist in diesen Fällen sehr eng und verläuft über einen großen Relativdruckbereich, da es durch die interpartikulären Abstände eine breite Porengrößenverteilung anstelle von Poren mit einheitlichen Durchmessern gibt. Die Kohlenstoffnitridproben, die in dieser Arbeit vermessen wurden, sind im Wesentlichen dieser als Typ IIb bezeichneten Isotherme zuzuordnen. Wenn die Wechselwirkungen zwischen Adsorbent und Adsorptiv wie zum Beispiel zwischen Polyethylen und Stickstoff repulsiver Natur sind, entsteht hingegen eine Isotherme des Typs III.^[168] Es kommt lediglich bei hohen Relativdrücken zu einer Adsorption des Adsorptivs bevorzugt am Adsorbat. Liegt ein mesoporöser Festkörper vor, bei welchem sich attraktive Wechselwirkungen zwischen Adsorbent und Adsorptiv ausbilden, so ergibt sich eine Isotherme des Typs IV. Die Isotherme verläuft ähnlich wie die des Typs II.^[168] Allerdings kommt es bei höheren Relativdrücken aufgrund der Mesoporen zur Ausbildung einer Hysterese (siehe Abbildung 3.1).^[168] Ein poröser Festkörper, welcher keine attraktiven Wechselwirkungen zum Adsorptiv ausbildet, zeigt eine Isotherme des Typs V.^[168] Die Isotherme verläuft ähnlich zu der des Typs III, zeigt allerdings eine Hysterese. In seltenen Fällen zeigt ein Festkörper eine schrittweise Mehrschichtadsorption, wodurch sich eine Isotherme des Typs VI ergibt.^[168] Neben Stickstoff können auch andere Gase wie Krypton oder CO_2 eingesetzt werden. Stickstoff bietet sich jedoch durch seine Reaktionsträgheit, den relativ niedrigen Preis und durch die relativ geringe Größe des Moleküls an, sodass auch relativ kleine Poren ab etwa 0.18 nm erfasst werden können.^[170] Krypton wird vor allem für Proben mit kleinen Oberflächen verwendet. CO_2 ist vor allem interessant, wenn die zu untersuchenden Materialien für die photokatalytische Reduktion von CO_2 eingesetzt werden sollen, da das CO_2 zuerst an der

Oberfläche des Materials adsorbieren muss, bevor es reduziert werden kann. Zudem adsorbiert CO₂ vor allem an Adsorptionsplätzen, die eine gewisse Lewis-Basizität aufweisen.

3.2 Diffuse Reflexions-UV/Vis-Spektroskopie

Anhand von diffusen Reflexion-UV/Vis-Spektren lassen sich Aussagen zur Größe der Bandlücke des Photokatalysators treffen. Die Messungen werden mit einem UV/Vis-Spektrometer durchgeführt, welches mit einer ULBRICHT-Kugel ausgestattet ist. An die ULBRICHT-Kugel, die von innen mit einem reflektierenden Material wie BaSO₄ oder PTFE beschichtet ist, wird die pulverförmige Probe angebracht.

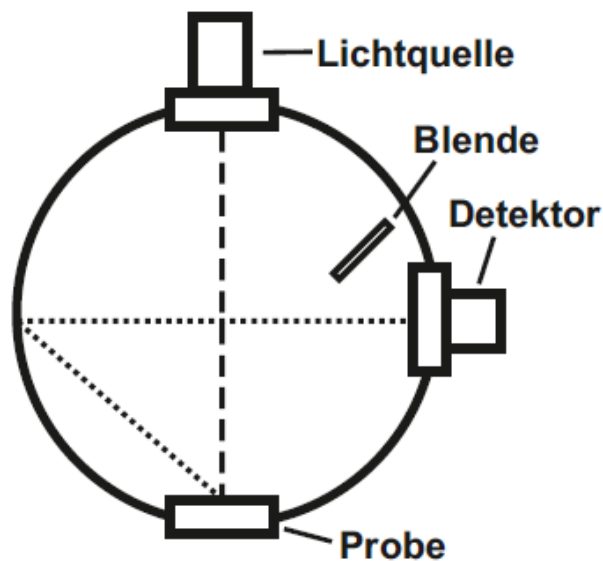


Abbildung 3.2. Schematische Darstellung der Funktionsweise einer ULBRICHT-Kugel mit vom Detektor auf die Probe eingestrahltm Licht (gestrichelt) und dem von der Probe diffus reflektierten Licht (gepunktet), nach Valenta^[171].

Die Lichtquelle des Spektrometers strahlt Licht auf die Probe und fährt dabei den vorgegebenen Wellenlängenbereich ab. Das Licht kann von der Probe diffus reflektiert werden und gelangt über Reflexion an der Beschichtung der ULBRICHT-Kugel zum Detektor. Eine Blende verhindert das direkte Auftreffen des eingestrahltm Lichts von der Lichtquelle auf dem Detektor. Die diffuse Reflexion R ist hierbei das Verhältnis der Intensität I des reflektierten Lichts zur Intensität des eingestrahltm Lichts I_0 (siehe Gleichung (3)).^[172]

$$R = \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

Bei Halbleitermaterialien mit einer Bandlücke können die Elektronen im Valenzband angeregt werden, wenn das Licht eine entsprechend große Energie E besitzt, die größer oder gleich der Bandlücke des zu untersuchenden Materials ist. Ein Teil des Lichts wird somit von der Probe absorbiert und das Spektrometer detektiert eine Verringerung der Intensität des eingestrahltm

Lichts. Hierdurch kommt es zu den charakteristischen Reflexion-Spektren. Die Beziehung zwischen dem Anteil des absorbierten und reflektierten Lichts wird über die KUBELKA-MUNK-Funktion dargestellt (siehe Gleichung (4)).^[172, 173]

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 \cdot R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (4)$$

mit
$$R_{\infty} = \frac{R_{Probe}}{R_{Standard}} \quad (5)$$

Hierbei gibt R_{∞} das Verhältnis der an der Probe gemessenen Reflexion R_{Probe} zur Reflexion eines vorher gemessenen Standards $R_{Standard}$ an. Der Absorptionskoeffizient wird durch K und der Streukoeffizient durch S angegeben. Die Energie der Bandlücke E_G kann über eine Proportionalitätsbeziehung zur KUBELKA-MUNK-Funktion mithilfe des TAUC-Plots ermittelt werden (siehe Gleichung (6)).^[174]

$$(F(R_{\infty}) \cdot hv)^{\frac{1}{n}} \propto const. (hv - E_G) \quad (6)$$

Das PLANCK'sche Wirkungsquantum wird durch h und die Frequenz des Lichtes durch ν angegeben. Der Parameter n gibt an, ob es sich um eine direkte ($n = 1/2$) oder eine indirekte Bandlücke ($n = 2$) handelt.^[175, 176] Wenn $(F(R_{\infty}) \cdot hv)^{\frac{1}{n}}$ gegen $h\nu$ aufgetragen wird, entsteht ein linear verlaufender Bereich nahe der Absorptionskante des Halbleiters. Der lineare Bereich kann extrapoliert und am Schnittpunkt der Extrapolationsgeraden mit der Abszisse kann die Energie der Bandlücke abgelesen werden.^[174] Wenn die Probe bei Energien, die kleiner als die Bandlücke des Materials sind, absorbiert, muss auch durch diesen Bereich im TAUC-Plot eine Gerade gelegt werden.^[177] Der Schnittpunkt dieser Geraden und der Extrapolationsgeraden des Bandlückenbereichs gibt die Bandlücke an.^[177]

3.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die hergestellten pulverförmigen Katalysatormaterialien bestehen aus Partikeln, die wiederum aus Kristalliten zusammengesetzt sind. Wenn die Kristallinität der Materialien hoch genug ist, können von den Proben Röntgen-Pulverdiffraktogramme mithilfe der Beugung von Röntgenstrahlung aufgenommen werden. Das Verfahren wird als Röntgen-Pulverdiffraktometrie (engl. *X-ray diffraction*, XRD) bezeichnet. Durch die Röntgenbeugung kann die exakte Anordnung der Atome innerhalb der Struktur ermittelt werden, sodass Informationen über die Atomabstände und die Winkel erhalten werden.^[178] Da die Atomabstände im Bereich von etwa 100-300 pm liegen und die Wellenlänge der Röntgenstrahlung mit 50-230 pm in einem ähnlichen Bereich liegt, interferiert die Röntgenstrahlung an den Kristalliten.^[178] Hierdurch kommt es zur Ausbildung von Intensitätsminima und -maxima, die bei für die jeweilige Verbindung charakteristischen Winkeln θ auftreten.^[179]

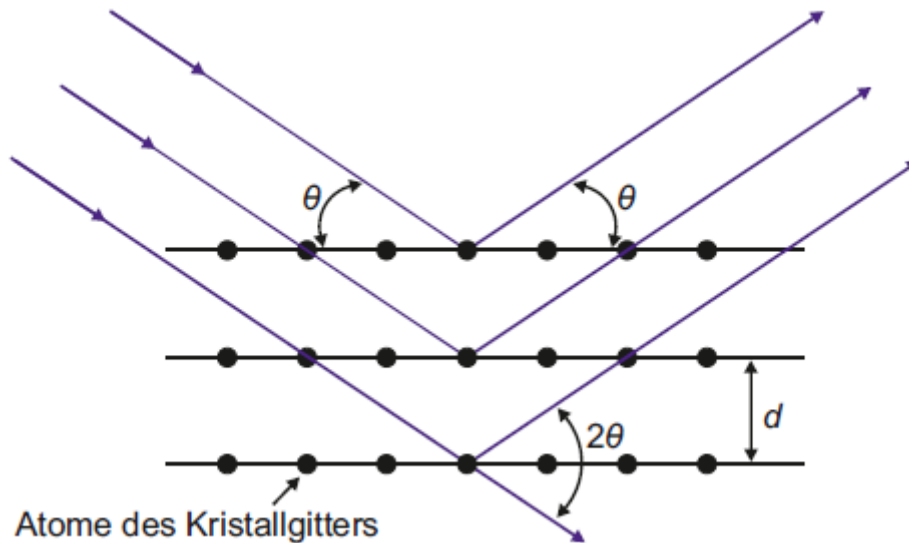


Abbildung 3.3. Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter (Darstellung bearbeitet nach Waseda et al.^[180]).

Die BRAGG-Gleichung gibt die Beziehung der gemessenen Winkel zu den Abständen der Netzebenen d im kristallinen Festkörper wieder (siehe Gleichung (7)).^[179]

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (7)$$

Damit am Winkel θ ein Reflex beobachtet werden kann, muss der Gangunterschied $2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$ ein ganzzahliges Vielfaches n (1, 2, 3, ...) der Wellenlänge sein.^[179] Die Winkel der auftretenden Reflexe sind charakteristisch für die jeweilige Kristallstruktur und die Diffraktogramme können deshalb bei einem Vergleich mit Datenbanken zur Strukturaufklärung herangezogen werden. Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung bekannt ist, kann auch der Netzebenenabstand anhand eines Reflexes berechnet werden. Experimentell wird der Winkel zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl von 2θ bestimmt.^[179] Im Gegensatz zur Messungen an Einkristallen besteht eine Pulverprobe aus einer sehr großen Anzahl an Kristalliten, die eine beliebige räumliche Orientierung aufweisen. Dadurch befinden sich nur relativ wenige Partikel bei der Messung in der passenden Orientierung und erfüllen die Beugungsbedingungen.^[181] Aus diesem Grund rotiert der Probenträger, um eine größere Anzahl in Partikeln der richtigen Orientierung zu erfassen.^[181] Bei vielen XRD-Messungen an Pulvern wird eine BRAGG-BRENTANO-Geometrie eingesetzt, bei welcher eine ebene Probe rotiert und der Detektor verschiedene Winkel abfährt.^[182]

3.4 Kernresonanz-Spektroskopie

Die Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie, engl. *nuclear magnetic resonance spectroscopy*) wird vor allem zur Strukturaufklärung von organischen Verbindungen genutzt. Es können sowohl Proben in flüssiger als auch in fester Phase gemessen werden, wobei sich die Probenvorbereitung und der apparative Aufbau unterscheiden. Beiden Messarten liegt

jedoch das gleiche Messprinzip zugrunde, in welchem die elektronische Umgebung der Atomkerne untersucht wird. Wenn der Atomkern einen Kernspin und damit ein magnetisches Moment besitzt, welches ungleich null ist, kann dieser in einem NMR-Experiment untersucht werden.^[183] Hierbei wird an die Probe ein äußeres Magnetfeld angelegt, in welchem sich alle Kernspins entsprechend ausrichten. Wenn die Probe nun einer Sequenz von Hochfrequenz-Pulsen ausgesetzt wird, findet eine Umorientierung der Kernspins sämtlicher Protonen in der Probe um 90° statt.^[184] Dies wird auch als Quermagnetisierung bezeichnet.^[184] Daraufhin beginnen die Kernspins sich erneut entlang des Magnetfeldes auszurichten und relaxieren in den Gleichgewichtszustand.^[184] Die Quermagnetisierung wird hierbei abgebaut.^[184] Der Abfall dieser Quermagnetisierung wird auch als FID (engl. *free induction decay*) bezeichnet und mithilfe einer die Probe umgebenden Spule detektiert.^[184] Die Darstellung erfolgt als Interferogramm aus überlagerten gedämpften Schwingungen, da die Wasserstoff-Kerne mit unterschiedlichen chemischen Umgebungen auch unterschiedlich relaxieren.^[184] Nach anschließender Fouriertransformation wird aus dem Interferogramm ein NMR-Spektrum mit den entsprechenden Frequenzen erhalten.^[184] Die chemische Verschiebung δ dieser gemessenen Frequenzen wird immer in Abhängigkeit zu einer Referenzsubstanz wie z. B. Tetramethylsilan in ppm (engl. *parts per million*) oder des undeuterten Lösungsmittels angegeben.^[183] Die chemische Verschiebung wird unter anderem von den benachbarten Kernen beeinflusst. Wenn die benachbarten Kerne für eine hohe Abschirmung sorgen, so ist das Signal weiter ins Hochfeld verschoben und nimmt kleinere Werte für δ an.^[183] Die Signale können zudem eine Feinstruktur aufweisen, welche aus der Spin-Spin-Kopplung zwischen homo- oder heteronuklearen Kernen resultiert.^[183] Diese Signale werden dann als Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quadruplett (q) usw. bezeichnet.^[183] Die Bezeichnung des NMR-Spektrums erfolgt je nachdem, welcher Kern in einem Experiment untersucht wird. Als ^1H -NMR-Spektrum werden Experimente zur Untersuchung von ^1H -Kernen bezeichnet. Auch ^{13}C -Kerne lassen sich untersuchen und das entsprechende Spektrum wird als ^{13}C -NMR-Spektrum bezeichnet.

Wenn reine Festkörper in einem Flüssig-NMR-Experiment gemessen werden, so treten Quadrupol-Feldgradienten- und Spin-Spin-Wechselwirkungen aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen auf, wodurch eine Verbreiterung der Signale auftritt.^[185] In flüssiger Phase mitteln sich diese Phänomene aufgrund der BROWNSCHEN Molekularbewegung und der Rotation der Teilchen heraus.^[186] Hochaufgelöste Festkörperspektren werden erhalten, indem die Probe in hoher Geschwindigkeit um eine Achse rotiert wird, welche mit dem Magnetfeld den magischen Winkel von $54,736^\circ$ einschließt.^[185] Durch diesen als *Magic Angle Spinning* (MAS) bezeichneten Vorgang können auch Festkörper wie PCN in einen Festkörper-NMR-(FK-NMR)-Experiment gemessen werden.^[185]

3.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird genutzt, um kleine Partikel sichtbar zu machen. Bei dieser Methode werden Elektronen in Richtung einer Probe beschleunigt und können die Probe je nach deren Dicke und Beschaffenheit mehr oder weniger gut durchdringen. Der Elektronenstrahl kann beispielsweise durch thermische Emission in einer Kathode aus Wolfram erzeugt werden.^[187] Die austretenden Elektronen werden durch eine Beschleunigungsspannung von 60–300 keV zu einer Anode hin beschleunigt, sodass die Energie der Elektronen groß und die Wellenlänge der Elektronen damit möglichst klein ist.^[187, 188] Eine Fokussierung des Elektronenstrahls geschieht mithilfe von Spulen, die wie die optischen Linsen eines Lichtmikroskops wirken.^[189]

Die Elektronen treffen auf die Probe und können gestreut werden, da sie auf die Atomkerne treffen und es zu einer elastischen Wechselwirkung kommt, oder sie treten nahezu unverändert durch die Probe hindurch.^[190] Die gestreuten Elektronen werden mithilfe einer Kontrastblende aus dem Strahlengang entfernt, sodass der Bildkontrast verbessert wird.^[190] Bereiche mit einer höheren Probendicke oder mit Atomen einer höheren Ordnungszahl lassen weniger Elektronen durch und erscheinen im aufgenommenen Bild als dunklere Bereiche.^[190] Wenn die BRAGG-Bedingungen für einen Kristalliten erfüllt sind, kann es bei kristallinen Proben zusätzlich zur Beugung der Elektronen am Kristallgitter kommen, wodurch diese Elektronen stärker abgelenkt werden und deshalb ebenfalls aus dem Strahlengang entfernt werden.^[190] Diese Kristallite mit einer entsprechenden Lage, die die BRAGG-Bedingungen erfüllt, erscheinen dunkler als Kristallite in einer anderen Lage, die die BRAGG-Bedingungen nicht erfüllt.^[190]

Die durch die Probe tretenden Elektronen werden mit einer CCD-Kamera detektiert (engl. *Charge-Coupled Device*), welche die einfallenden Elektronen zunächst in Lichtsignale umwandelt. Diese Lichtsignale werden anschließend mithilfe des CCD-Elements, das aus beschichtetem Silizium und einer Metallelektrode besteht, in ein elektrisches Signal umgewandelt.^[189]

Unter Umständen können bei hinreichend kristallinen Proben die einzelnen Atomlagen eines Gitters beobachtet werden.^[191] Dann kann mithilfe der TEM-Aufnahme der Gitternetzebenenabstand d ermittelt werden.

Zusätzlich kann zur TEM-Messung bei vorhandenem Detektor energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) durchgeführt werden. Hierbei lösen die Strahlelektronen kernnahe Elektronen z. B. der K-Schale aus einem Atom der Probe heraus.^[192] Da dieser ionisierte Zustand sehr instabil ist, wird die Elektronenlücke durch ein energiereicheres Elektron einer äußeren Schale wie der L-Schale aufgefüllt. Bei diesem Vorgang verliert das Elektron der äußeren Schale Energie einer bestimmten Wellenlänge, die als Röntgenstrahlung emittiert wird und charakteristisch für das

jeweilige Element ist.^[193] Durch Detektion dieser Röntgenstrahlung, kann auf die jeweiligen Elemente zurückgeschlossen werden.^[192] Die Bezeichnung der Röntgenpeaks erfolgt anhand der Schale des ausgelösten und des auffüllenden Elektrons. So bedeutet z. B. $K\alpha$, dass ein Elektron aus der K-Schale herausgelöst wurde und ein Elektron aus der L-Schale die Lücke aufgefüllt hat.^[192] Bei entsprechender Ausstattung des Transmissionselektronenmikroskops kann auch eine Fläche der Probe abgerastert werden. Jedem abgerasterten Punkt können dann verschiedene detektierte Elemente zugeordnet werden, die in zweidimensionalen Elementverteilungsbildern mit unterschiedlichen Farben für jedes Element dargestellt werden.^[194]

Mithilfe von TEM können somit nicht nur Aussagen über die Größe und Form von Partikeln einer Probe getroffen werden, sondern bei Hochauflösungs-TEM (HRTEM, engl. *High Resolution TEM*) und kristallinen Proben auch die Gitternetzebenenabstände ermittelt werden. Darüber hinaus lassen sich mit einer zusätzlichen EDX-Messung auch die Elementverteilungen innerhalb der Partikel einer Probe darstellen.

3.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Mithilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*) können sowohl die chemische Zusammensetzung einer Probe als auch die Bindungsverhältnisse der beteiligten Elemente untersucht werden.^[195] Wasserstoff und Helium können mit XPS aufgrund zu geringer Wirkungsquerschnitte jedoch nicht nachgewiesen werden.^[195] Die Probe wird mit Röntgenstrahlung bestrahlt, welche kernnahe Elektronen anregt und diese aus den Atomen herauslöst. Die Energie $h\nu$ der Röntgenstrahlung muss hierfür größer als die Austrittsarbeit der Probe W_{AP} sein.^[195] Die ausgelösten Elektronen der Probe besitzen die kinetische Energie E_{kin}^{Probe} und werden zum Beispiel mithilfe eines Energie-Halbkugelanalysators energiedispersiv detektiert.^[195] Da W_{AP} jedoch nicht zugänglich ist, wird die auf das Fermi-niveau bezogene Bindungsenergie E_B^{Fermi} der Elektronen mithilfe der bekannten Austrittsarbeit des Spektrometers W_{AS} und der durch den Analysator bestimmten kinetischen Energie der Photoelektronen im Spektrometer E_{kin}^{Spektr} nach Gleichung (8) ermittelt:^[195]

$$E_B^{Fermi} = h \cdot \nu - E_{kin}^{Spektr} - W_{AS} \quad (8)$$

Die Energie $h\nu$ der Röntgenstrahlung ist ebenfalls bekannt. Anhand der berechneten Bindungsenergien der Elektronen können die Elemente identifiziert und deren Verhältnisse bestimmt werden. Das zugehörige Spektrum zeigt die Intensitäten der jeweiligen Signale in Abhängigkeit der berechneten Bindungsenergien, wodurch die Elemente identifiziert werden können. Die Zuordnung der Signale erfolgt über das entsprechende Orbital, aus welchem das Elektron herausgelöst wurde. Wenn das Elektron aus einem 1s-Orbital eines Sauerstoffatoms stammt, so wird das Signal mit O1s gekennzeichnet.^[196] Da die energiereichen

Photoelektronen nur eine Ausdringtiefe von wenigen Nanometern besitzen, handelt es sich bei XPS um eine oberflächensensitive Methode.

3.7 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) nutzt infrarotes Licht (IR-Licht), um Molekülschwingungen anzuregen.^[197] Auf diese Weise liefert die IR-Spektroskopie einen Nachweis über die funktionellen Gruppen wie beispielsweise CO-Gruppen innerhalb einer Verbindung. Die Darstellung von IR-Spektren erfolgt in Abhängigkeit der Transmission T von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ mit der Einheit cm^{-1} (siehe Gleichung (9)).^[197]

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (9)$$

Die IR-Strahlung trifft bei der Messung auf die Probe und wird von dieser abgeschwächt, wenn die entsprechenden Wellenlängen, die eine Molekülschwingung anregen, absorbiert werden.^[197] Die durch die Probe durchtretende Strahlung wird von einem Spektrometer detektiert. Heutzutage wird in der Regel ein Fourier-Transform-(FT)-Spektrometer verwendet, welches durch die gleichzeitige Erfassung sämtlicher Frequenzen der eingesetzten Strahlung eine deutliche Zeitersparnis im Vergleich zu älteren Spektrometern bietet.^[197] Durch ein MICHELSON-Interferometer wird ein Interferogramm der IR-Strahlung erzeugt, welches die Probe durchquert.^[197] Wenn nun einige funktionelle Gruppen in der Probe bestimmte Frequenzen der Strahlung absorbieren, so fehlen die entsprechenden Komponenten in dem die Probe durchtretenden Licht und das Interferogramm ändert sich im Vergleich zu einer Referenzmessung ohne Probe.^[197] Anschließend erfolgt die Umwandlung des Interferogramms mittels einer Fourier-Transformation in das Bandenspektrum in Abhängigkeit von der Wellenzahl.^[197]

Die Schwingungen in Molekülen werden in zwei Arten eingeteilt. Bei Valenzschwingungen ändern sich die Bindungslängen der beteiligten Atome des Moleküls, wohingegen bei Deformationsschwingungen hauptsächlich eine Änderung der Bindungswinkel stattfindet.^[197] Diese Schwingungsarten können zudem nach ihrem Symmetrieverhalten in symmetrische, antisymmetrische und entartete Schwingungen weiter unterteilt werden. Symmetrische Schwingungen gehen mit einem Erhalt und antisymmetrische Schwingungen mit einem Verlust der Symmetrie der schwingenden Molekülgruppe einher.^[197] Die zwei- oder mehrfach entarteten Schwingungen sorgen mit demselben Symmetrieverhalten für eine Verzerrung des Moleküls und weisen deshalb identische Frequenzen auf.^[197]

3.8 Thermogravimetrische Analyse

Mithilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) erfolgt eine Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften bei einer Temperaturerhöhung. Daher kann mit der TGA

eine Aussage über die Temperaturstabilität der untersuchten Photokatalysatoren getroffen werden. Bei dieser Methode wird die Gewichtsänderung der Probe bei sich erhöhender Temperatur mithilfe einer Thermowaage detektiert.^[198] Diese Thermowaage besteht aus einer Waage und einem Ofen, in dem die Probe erhitzt wird.^[198] In diesem System kann eine bestimmte Atmosphäre wie z. B. eine inerte Atmosphäre mit Ar oder eine Atmosphäre unter Einsatz von synthetischer Luft erzeugt werden, die kontinuierlich über die Probe strömt, damit alle Reaktionsprodukte von der Probe entfernt werden.^[198] Beim Erhitzen der Probe können beispielsweise Dehydratationen, Oxidationen, Zersetzungen oder Phasenwechsel stattfinden. Findet hierbei gleichzeitig eine Änderung der Masse statt, so kann diese Reaktion mittels TGA detektiert werden.^[198] Durch den Vergleich verschiedener Proben können so Rückschlüsse auf funktionelle Gruppen wie OH-Gruppen auf der Oberfläche von z. B. Metalloxiden gezogen werden.

4 Experimenteller Teil

Dieses Kapitel beschreibt die experimentelle Durchführung der verwendeten Analysemethoden wie Gassorption, Röntgen-Pulverdiffraktometrie usw. Zudem werden die Reaktoren und die verwendeten Lichtquellen beschrieben. Die Synthese der Katalysatormaterialien und die Durchführung der photokatalytischen Experimente wird jedoch in den einzelnen Unterkapiteln von Kapitel 5 erklärt, da diese in den meisten Fällen speziell für die jeweiligen Experimente angepasst wurden. So findet sich die Synthese der PCN-Katalysatoren in Kapitel 5.1.1 und die Synthese der WO₃-Katalysatoren und Z-Schemas (WO₃/PCN) in Kapitel 5.4.1. Die Durchführung der photokatalytischen H₂-Entwicklung und HMF-Reduktion wird in Kapitel 5.1.1 beschrieben. Die photokatalytischen Experimente zur Hydroaminoalkylierung und photochemischen WILLGERODT-Kindler-Reaktion sind in Kapitel 5.2.1 erklärt. In Kapitel 5.3.1 wird die Durchführung der photochemischen und photokatalytischen Experimente zur α -Aminomethylierung beschrieben. Die experimentelle Durchführung der photokatalytischen O₂-Entwicklung und Wasserspaltung sind in Kapitel 5.4.1 zusammengefasst.

4.1 Gassorption

Stickstoffsorptionsmessungen

Die Stickstoffsorptionsisothermen wurden in flüssigem Stickstoff (-196 °C) mit einem Gassorptionsgerät von *micromeritics (TriStar II)* aufgenommen. Die eingesetzte Software heißt *Tristar II 3020* (Version 3.02). Vor der Messung wurden die Probenröhrchen mit der Probe in einer Ausheizstation von *micromeritics (VacPrep 061)* für 1 h bei vermindertem Druck und 80 °C und anschließend für 3 h bei vermindertem Druck und 150 °C getrocknet. Die Adsorptionsisotherme wurde bei einem Relativdruck p/p_0 von 0.000625–0.95 aufgenommen und setzt sich im Relativdruckbereich von 0.000625–0.03 aus acht und von 0.03–0.95 aus 29 Messpunkten zusammen. Die Desorptionsisotherme wurde bei einem Relativdruck von 0.95–0.03 aufgenommen und setzt sich aus 29 Messpunkten zusammen. Für die Ermittlung der Oberfläche nach der BET-Methode wurden die Punkte im Relativdruckbereich von 0.000625 bis etwa 0.15 verwendet. Es wurde darauf geachtet, dass die Steigung zwischen den ausgewählten Punkten im zugehörigen ROUQUEROL-Plot mit der Auftragung von $Q(1 - p/p_0)$ gegen p/p_0 positiv war und dass der Punkt, an dem die Monolagenbedeckung angenommen werden kann, in den Punkten enthalten war (vgl. Abbildung 3.1). Die adsorbierte Menge an Gas wird hierbei durch Q angegeben. Aufgrund dieser Auswahlregeln der Punkte war die C -Konstante der BET-Gleichung stets positiv (vgl. Gleichung (1)).

4.2 UV/Vis-Spektroskopie

Ein UV/Vis-Spektrometer (*Agilent, Cary 4000*) mit einer ULBRICHT-Kugel diente zur Aufnahme der diffusen Reflexionsspektren. Als Weiß-Standard wurde Magnesiumoxid verwendet. Der gemessene Wellenlängenbereich lag bei 200-800 nm mit einer Schrittweite von 1 nm.

Die Messung der Absorption von flüssigen Proben wurde mithilfe von Quarzglasküvetten (*Hellma Analytics*) mit einer Seitenlänge von 10 mm in einem Zweistrahl-Aufbau an demselben Spektrometer durchgeführt. Der zu untersuchende Wellenlängenbereich wurde mit einer Schrittweite von 1 nm abgefahren. Eine zweite Quarzglasküvette mit dem entsprechenden Lösungsmittel diente hierbei jeweils als Referenz. Alle Messungen am UV/Vis-Spektrometer wurden mit der Software *Cary WinUV* (Version 6.2.0.1588) durchgeführt.

4.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden an einem Diffraktometer (*PANalytical, Empyrean Series 2*) in einer BRAGG-BRENTANO-Geometrie (θ - θ Scan) mit 2θ -Winkeln von 5-90° aufgenommen. Die Schrittweite der einzelnen Messschritte betrug 0.026° und die Dauer jedes Messschrittes lag bei etwa 550 s. Die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung (CuK_α) betrug 0.154 nm. Hierbei wurden ein Nickelfilter und Sollerblenden eingesetzt, um den Anteil der K_β -Strahlung bzw. den Anteil der diffusen Strahlung zu minimieren. Das Messsignal wurde mithilfe eines *PIXcel 1D-Detektors* aufgezeichnet. Die eingesetzte Software mit dem Namen *Data Collector* (Version 5.5a, 5.51.505) stammte ebenso wie das XRD von *PANalytical*.

Die Auswertung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme und die Berechnung der Zusammensetzung nach der RIETVELD-Methode erfolgte mithilfe von *HighScore Plus* (Version 4.6a, 4.6.1.23823). Die RIETVELD-Methode minimiert eine aus dem theoretischen Diffraktogramm und dem experimentellen Diffraktogramm erhaltene Summe der Abweichungen der Intensitäten, wodurch anschließend eine Aussage zu den Anteilen verschiedener Phasen gemacht werden kann.

4.4 Kernresonanz-Spektroskopie

Die 300 MHz NMR-Spektren wurden an einem *Fourier 300* der Firma *Bruker* mit einem Probenkopf der Bezeichnung *DUL 13C-1H/D Z-GRD* und einem 7.1 T Magneten aufgenommen.

Die Messungen an den 500 MHz NMR-Spektrometern von *Bruker* mit 11.4 T Magneten wurden entweder an einem *Avance DRX 500* mit manuellem Probenkopf oder einem *Avance III 500* mit einem *PABBO BB-1H/D Z-GRD* Probenkopf durchgeführt.

4.5 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung

Die Gaschromatogramme wurden mit einem Gaschromatograph (GC, *Shimadzu, GC-2010 Plus*) gemessen, welcher mit einer Kapillarsäule (*Agilent, OP8939*) mit einer Länge von 15 m und einem Innendurchmesser von 0.25 mm ausgestattet war. Die Filmdicke betrug 0.25 µm. Die Daten wurden mithilfe der Software *LabSolutions* (Version 5.90) aufgenommen.

Für die Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) wurde ein System (*Shimadzu, GCMS-QP2020*) mit einem Quadrupol Massenspektrometer verwendet. Das GC war mit einer Kapillarsäule (*Machery Nagel, Optima 5 HAT*) mit einer Länge von 30 m und einem Innendurchmesser von 0.25 mm ausgestattet. Die Filmdicke betrug 0.25 µm. Die Daten wurden mithilfe der Software *LabSolution, GCMSsolution* (Version 4.45) aufgenommen.

Die Aufheizprogramme des GC als auch des GC-MS hatten eine Anfangstemperatur von 50 °C, die für 2 Min gehalten wurde. Dann wurde mit einer Rate von 30 °C/Min auf 250 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 7 Min gehalten. Die Temperatur des MS betrug 230 °C. Für Proben mit höher siedenden Komponenten wurde ein ähnliches Programm mit höheren Temperaturen verwendet. Die Anfangstemperatur betrug hierbei 100 °C und diese wurde für 3 Min gehalten. Dann wurde mit einer Rate von 60 °C/Min auf 280 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 14 Min gehalten. Die Temperatur des Massenspektrometers betrug 230 °C.

Die kontinuierlichen Gaschromatographie-Messungen für die H₂- und O₂-Entwicklung sind in Kapitel 5.1.1 erklärt, weil das GC in diesen Versuchen ein elementarer Bestandteil des experimentellen Aufbaus ist.

4.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Die TEM-Aufnahmen wurden an einem Gerät (*Zeiss, EM 900N*) mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV durchgeführt. Als Software wurde *SP Image Viewer* eingesetzt. Die hochauflösenden TEM-Aufnahmen (HRTEM, engl. *high resolution transmission electron microscopy*) wurden an einem Gerät (*Jeol, JEM2100F*) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und der Software *GATAN Digital Micrograph* durchgeführt. Die EDX-Aufnahmen erfolgten am HRTEM mithilfe eines *Oxford INCA Energy TEM250 EDX*-Systems und dem zugehörigen Detektor der Bezeichnung *X-Max80*. Für die Probenvorbereitung wurde der Katalysator (ca. 1-2 mg) in DI-H₂O (deionisiertes H₂O, ca. 5 ml) in einem Ultraschallbad (*Elma, Elmasonic P*) bei 37 kHz und 80 % Leistung für ca. 3 Min suspendiert. Wenn Katalysatormaterialien mit über Photodeposition aufgebracht Edelmetallen untersucht wurden, wurden die Proben jedoch für 2 h mithilfe eines Magnetrührkerns gerührt, um eine mögliche Ablösung der Edelmetallpartikel durch die Behandlung mit Ultraschall zu vermeiden. Anschließend wurden 10–20 µl dieser Suspension auf ein Träger-Netzchen getropft, welches im Anschluss bei Raumtemperatur für 30 Min getrocknet wurde. Als Träger-Netzchen für die Messungen am HRTEM diente ein Kupfergitter

des Herstellers *PLANO* mit einer Maschenzahl von 200 (200 mesh) und einer Beschichtung aus Formvar und Kohle. Für die Messungen am TEM wurden Kupfergitter des Herstellers *PLANO* mit einer Maschenzahl von 200 (200 mesh) und einer Beschichtung aus Formvar eingesetzt. Die Aufnahmen wurden von Dr. Josefine Hildebrand bzw. Heinrich Vocke durchgeführt.

4.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die XPS-Messungen wurden mithilfe eines Gerätes von *Thermo Fisher Scientific (ESCALAB 250Xi)* durchgeführt. Für die Messungen wurde die Software *Thermo Advantage* (Version 5.9925) von *Thermo Fisher* verwendet. Eine Aluminium-Elektrode ($h\nu = 1486.6$ eV) diente als Quelle für die monochromatische Röntgenstrahlung. Für die Bestimmung der Werte der Bindungsenergien wurde das C_{1s} -Signal der allgegenwärtigen Kohlenstoffverunreinigungen mit einer Bindungsenergie von 284.8 eV als Referenz verwendet. Die hochaufgelösten XPS-Spektren der jeweiligen Elemente wurden mit einer Schrittweite von 0.02 eV und einer Aufnahmezeit von 50 ms pro Schritt aufgezeichnet. Pro Element wurden 5 Scans durchgeführt.

Für die Auswertung der Daten wurde die Software *Thermo Advantage* (Version 5.986) von *Thermo Fisher* verwendet. Die Anpassung der Peaks (engl. *peak fitting*) erfolgte mithilfe des Simplex-Algorithmus und der GAUSS-LORENTZ-Convolution-Funktion. Die zu erreichende Konvergenz wurde auf 0.0001 gesetzt. Die Messungen wurden von Dr. Dereje Taffa durchgeführt.

4.8 Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem Gerät von *Shimadzu (QATR-S IR Spirit/ Fourier Transform Infrared Spectrometer)* aufgenommen. Die verwendete Software *LabSolutions IR Vision* (Version 2.23) stammte ebenfalls von *Shimadzu*. Es wurden Datenpunkte zwischen 480 und 4000 cm^{-1} aufgenommen. Die Schrittweite zwischen den einzelnen Messpunkten betrug in etwa 1.43 cm^{-1} .

4.9 Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde an einem Gerät von *Netzsch (STA 449F5 Jupiter)* durchgeführt. Die Probe (ca. 7–8 mg) wurden hierfür in einen Aluminium-Tiegel (85 μl) gefüllt, welcher im Gerät platziert wurde. Die Probe wurde anschließend in synthetischer Luft (80 % N_2 , 20 % Sauerstoff) mit einer Aufheizrate von 10 $^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ von 25 $^{\circ}\text{C}$ auf 600 $^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt. Die Messungen wurden von Anastasiya Kutuzova und Dr. Nikolaos Moustakas am Leibniz-Institut für Katalyse in Rostock im Rahmen des PRODIGY-Projektes durchgeführt.

4.10 Photoreaktoren

Bei der Nummerierung der Reaktoren sind einige Reaktoren nicht aufgelistet. Dies liegt daran, dass diese gebaut und getestet wurden und sich als unpraktisch erwiesen. Um nicht von der Nummerierung in den Laborjournalen abzuweichen, wurde die ursprüngliche Nummerierung trotzdem beibehalten.

Reaktor R1 für photokatalytische Experimente zur H₂- und O₂-Evolution mit einer Xenonlampe

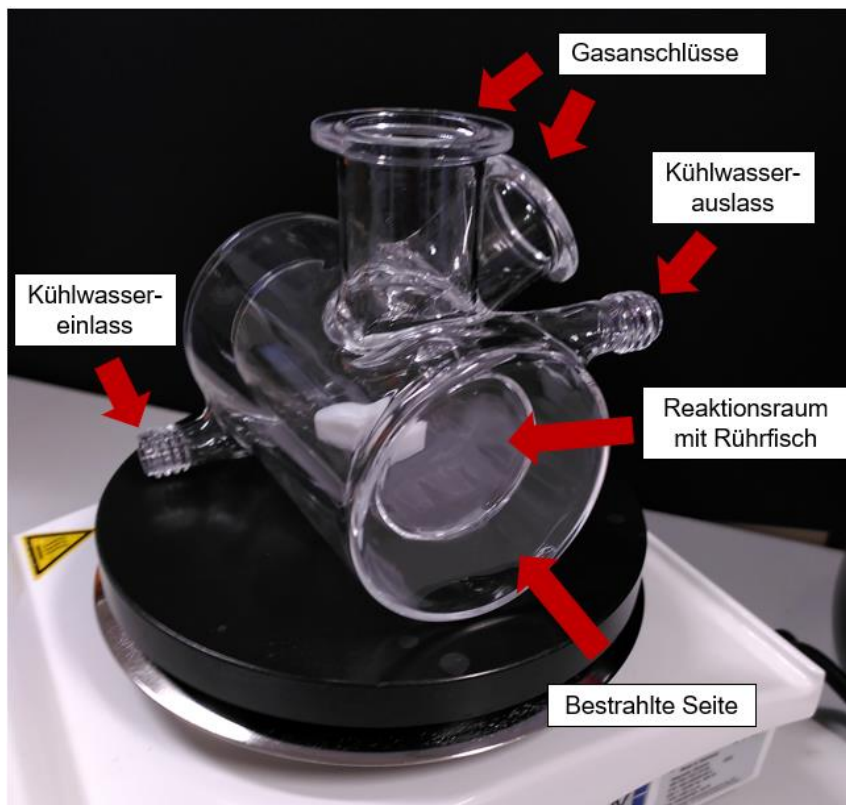


Abbildung 4.1. Reaktor R1 für H₂- und O₂-Evolution.

Der Reaktor R1 ist vollständig aus optischem Glas gefertigt und wird von der Seite mit einer Xenonlampe bestrahlt. Der Abstand zum Reaktor beträgt 30 cm. Das Licht muss einen Kühlmantel passieren, um zur Suspension des Katalysators im Reaktionsraum zu gelangen. Das Volumen des Reaktionsraumes beträgt etwa 100 ml. Die Gasanschlüsse verbinden den Reaktor mit dem Trägergasanschluss und dem GC, welcher die entwickelten Gase (H₂ und O₂) detektieren kann.

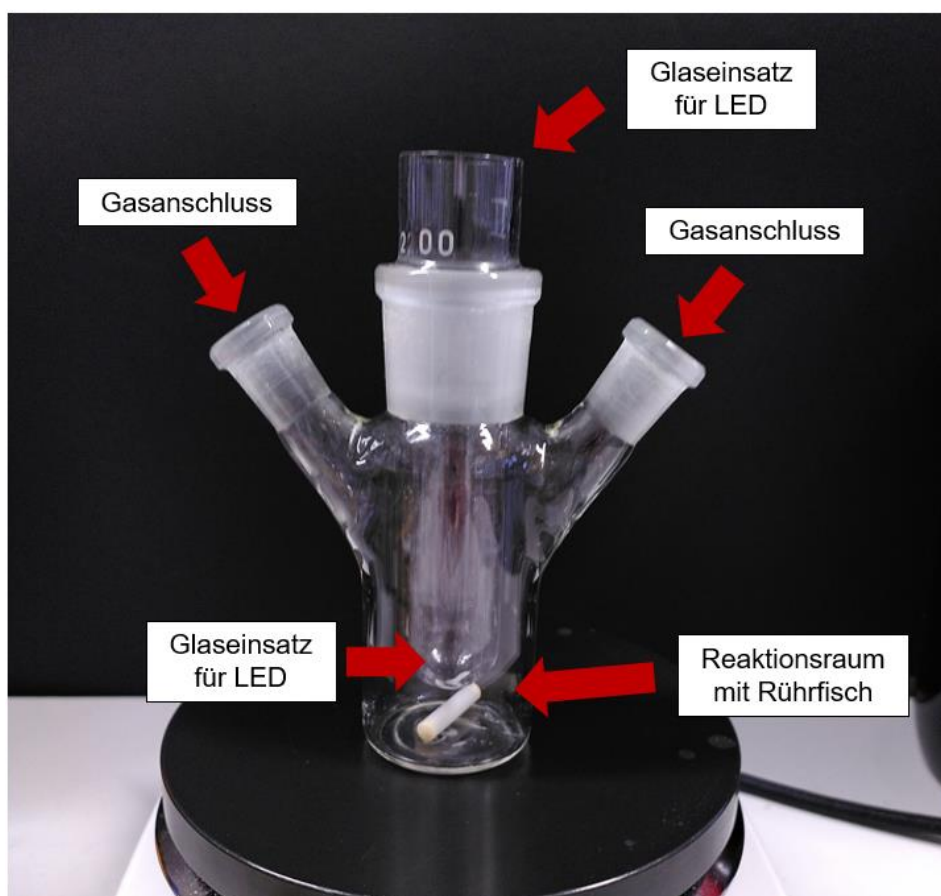
Reaktor R2-2 für photokatalytische Versuche zur Hydroaminoalkylierung

Abbildung 4.2. Reaktor R2-2 für photokatalytische und photochemische Experimente zur Hydroaminoalkylierung und WILLGERODT-KINDLER Reaktion.

Dieser Reaktor unterscheidet sich grundlegend von Reaktor R1, weil die Lichtquelle über einen Glaseinsatz in die Lösung eintaucht. Der Glaseinsatz besteht entweder aus normalem Borosilikatglas oder aus Quarzglas, welches auch energiereichere UV-Strahlung passieren lässt. Als Lichtquellen wurden für diesen Reaktor LEDs (engl. *light-emitting diode*) eingesetzt. Der Reaktionsraum kann mit etwa 40 ml Lösung befüllt werden, wenn der Glaseinsatz eingesetzt ist. Über die Gasanschlüsse kann der Reaktor mittels Schlenktechnik mit einer Schutzgasatmosphäre gespült werden.

Reaktor R4-2 für photokatalytische Experimente zur H₂- und O₂-Evolution mit LEDs

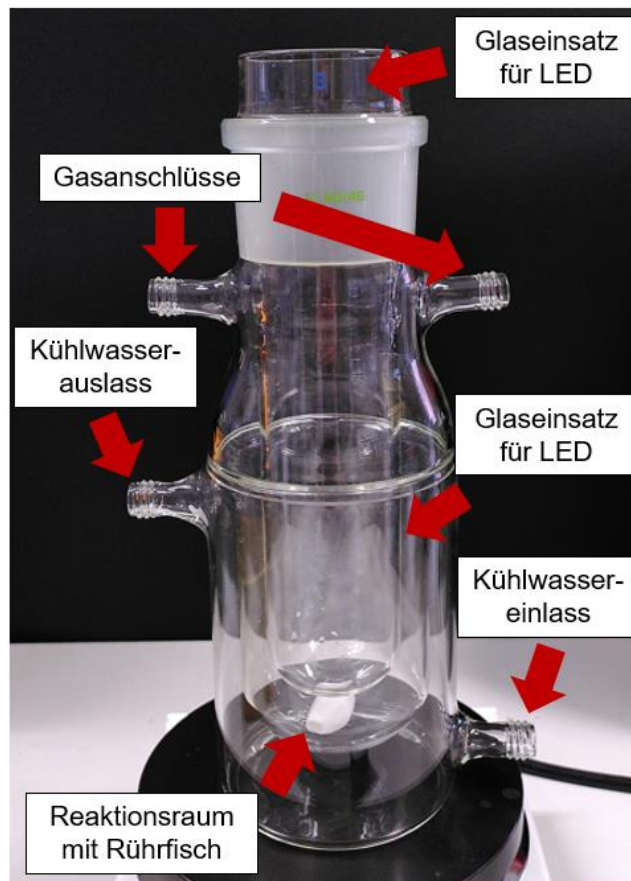


Abbildung 4.3. Reaktor R4-2 für photokatalytische Experimente zur H₂- und O₂-Evolution mit LEDs.

Der Reaktor R4-2 wurde für photokatalytische Experimente zur H₂- und O₂-Evolution mit LEDs eingesetzt. Der Reaktionsraum mit einem ungefähren maximalen Fassungsvermögen von etwa 250 ml mit eingesetztem Glaseinsatz ist von einem Kühlmantel umgeben. Die Lösung kann über zwei Gasanschlüsse mit einer Inertgasatmosphäre gespült und mit einem GC zur Detektion von H₂ oder O₂ verbunden werden. Bei diesem Reaktionsaufbau wurden nur Glaseinsätze aus Borosilikatglas genutzt. In den Experimenten wurde trotz des größeren Fassungsvermögens eine Reaktionslösung mit einem Volumen von 100 ml eingesetzt.

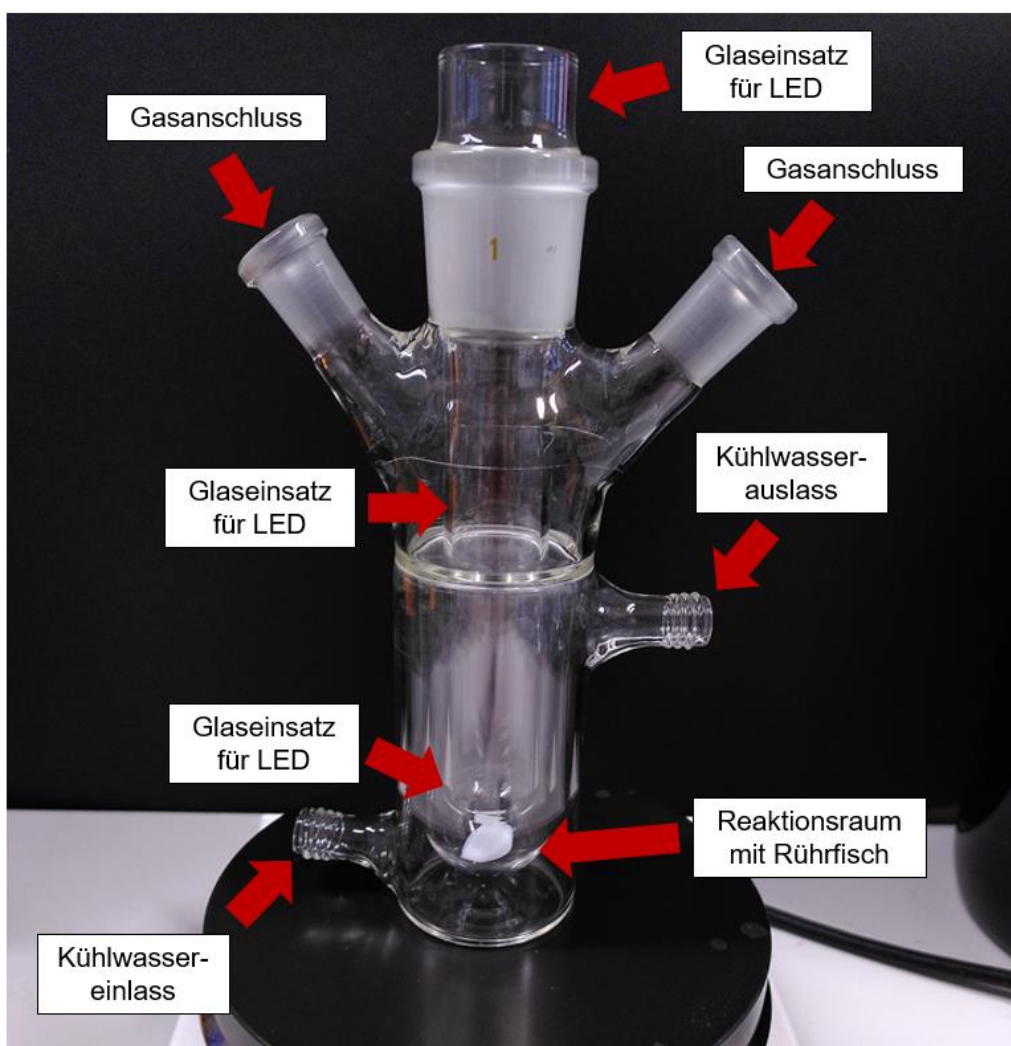
Reaktor R5-1 für Experimente zur photokatalytischen Umsetzung von HMF zu BHMf

Abbildung 4.4. Reaktor R5-1 für die photokatalytische Reduktion von HMF zu BHMf.

Der Reaktor R5-1 hat ein ungefähres Reaktionsvolumen von 40 ml mit eingesetztem Glaseinsatz. Auch hier kann wie beim Reaktor R2-2 eine LED über den Glaseinsatz in die Lösung ohne Kontakt zum Lösungsmittel eingetaucht werden. Zusätzlich hat der Reaktor einen Kühlmantel. Über die Gasanschlüsse kann im Reaktor eine Inertgasatmosphäre erzeugt werden. Einer der Gasanschlüsse wurde während der Reduktion von HMF zu BHMf mit einem Septum ausgestattet, sodass während der Reduktion Proben gezogen werden konnten.

Reaktor R6 für die photokatalytische Hydroxylierung von Terephthalsäure

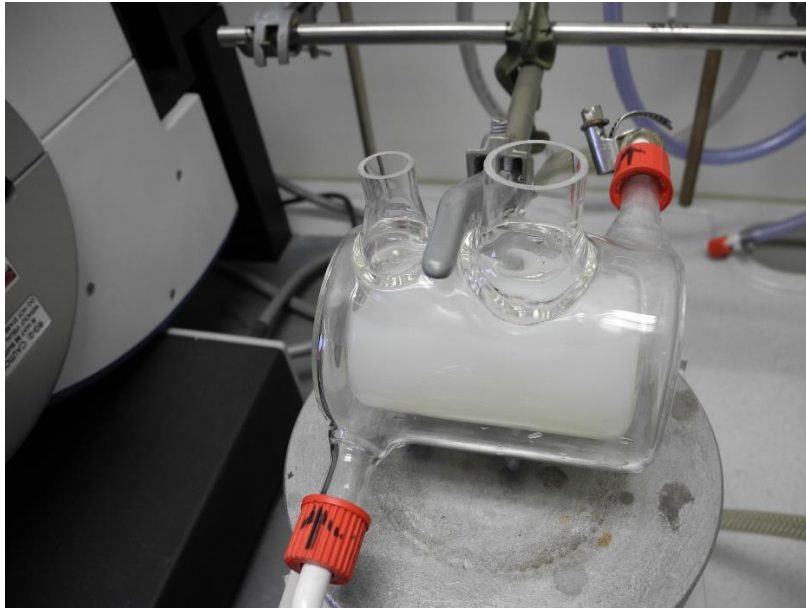


Abbildung 4.5. Reaktor R6 für die photokatalytische Hydroxylierung von Terephthalsäure.

Der Reaktor R6 hat ein ungefähres Fassungsvermögen von 120 ml, jedoch wurden nur 100 ml an Reaktionslösung eingesetzt. Der Reaktor wurde von außen mit einem Sonnenlichtsimulator von *Oriel (LSS-7120 Solar Simulator)* bestrahlt. Das Licht stammt von unterschiedlichen LEDs im Sonnenlichtsimulator, die verschiedene Wellenlängenbereiche des Sonnenlichtspektrum abdecken. Es wurde das im Gerät hinterlegte Spektrum mit der Bezeichnung AM 1.5G verwendet. Die Bestrahlungsstärke lag bei 1 kW m^{-2} . Der Abstand zwischen Sonnenlichtsimulator und Reaktor lag bei 30 cm.

4.11 Lichtquellen

Die Spektren wurden mit einem Spektroradiometer von *International Light Technologies (ILT950)* aufgenommen. Für die Xenon-Lampe wurde der Detektor mit der Bezeichnung *RAA4* eingesetzt. Der Abstand zwischen der Lichtquelle und dem Detektor betrug 30 cm. Die Spektren der LEDs wurden mithilfe einer ULBRICHT-Kugel des Modells *INS50* aufgenommen. Die LED wurde hierbei direkt an der Öffnung der ULBRICHT-Kugel platziert.

Xenonlampe

Für Versuche mit dem Reaktor R1 wurde eine Xenon-Lampe von *LOT Oriel (300 W, effektive Leistung 270 W)* mit einem Abstand zwischen Reaktor und Lichtquelle von 30 cm eingesetzt. Das Spektrum zeigt, dass ein Großteil der emittierten Wellenlängen der Xenon-Lampe größer als 500 nm ist und daher nicht von Kohlenstoffnitriden absorbiert wird (vgl. Abbildung 4.6). Daher steht ein Großteil des emittierten Lichtes nicht für die Photokatalyse zur Verfügung.

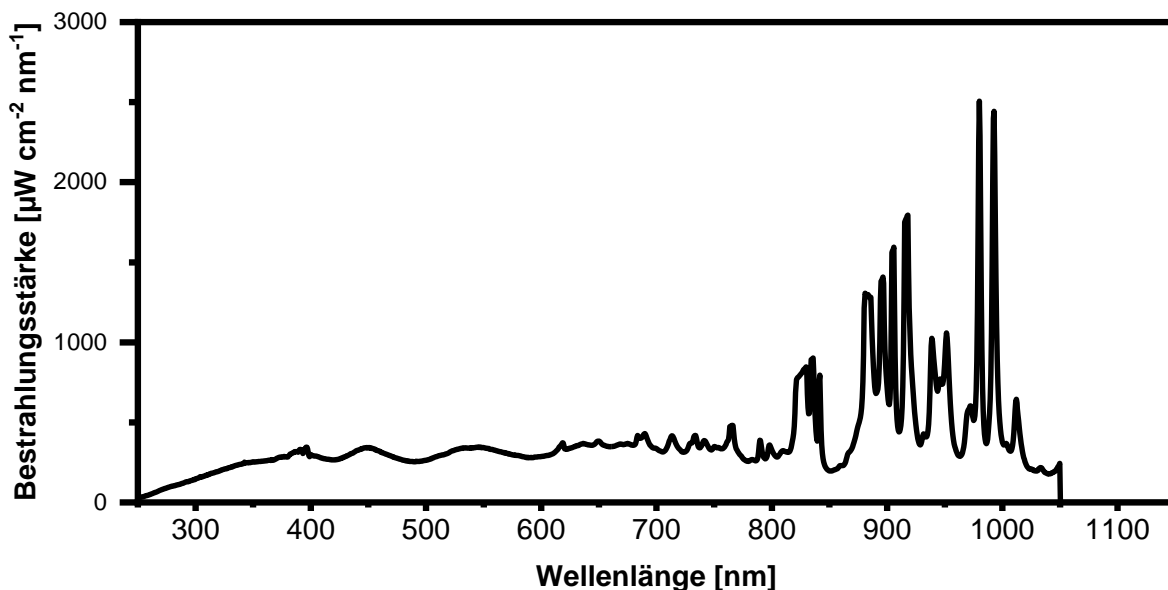


Abbildung 4.6. Spektrum der Xenon-Lampe (300 W, effektiv 270 W). Die Messung erfolgte mithilfe eines Spektroradiometers von *International Light Technologies (ILT950)* und dem Detektor *RAA4*, welcher einen Abstand zur Xenon-Lampe von 30 cm hatte.

LEDs

Die LEDs waren bei Erwerb bereits auf sogenannten Starplatinen befestigt, um eine Kühlwirkung der eigentlichen LED zu gewährleisten und eine Kontaktierung der LEDs zu ermöglichen. Die auf den Starplatinen befestigten LEDs wurden mithilfe von Kunststoffschrauben an Stäben aus Aluminium angebracht. Auf der Rückseite der Starplatine wurde Wärmeleitpaste aufgebracht, um eine gute Wärmeleitung von der LED über die Starplatine zum Aluminiumblech zu gewährleisten. Über eine Steckverbindung wurden die LEDs mit einem Labornetzgerät von *GW Instek (GPE-4323)* verbunden. Mithilfe des Labornetzgerätes wurden Stromstärke und Spannung geregelt (siehe Tabelle 4.1). Für die Bezeichnung der jeweiligen LED wird in dieser Arbeit die Wellenlänge λ_{\max} mit der maximalen Intensität verwendet. Das emittierte Licht der LEDs wurde mithilfe eines Spektroradiometers aufgenommen (vgl. Abbildung 4.7).

Tabelle 4.1. Verwendete LEDs mit der zugehörigen Wellenlänge maximaler Intensität.

Hersteller	Modell	λ_{\max} [nm]	eingestellte Spannung [V]	eingestellte Stromstärke [A]
Roschwege	Star-UV365-05-00-00	365	4.1	0.70
Roschwege	Star-UV395-05-00-00	395	3.8	0.80
Roschwege	Star-UV405-05-00-00	405	3.8	0.80
Avonec	UV-Actinic Blue	415	3.5	0.75
Avonec	Königsblau	435	6.0	0.75
Cree	XPEBBL-L1-R250-00201	475	3.1	1.00

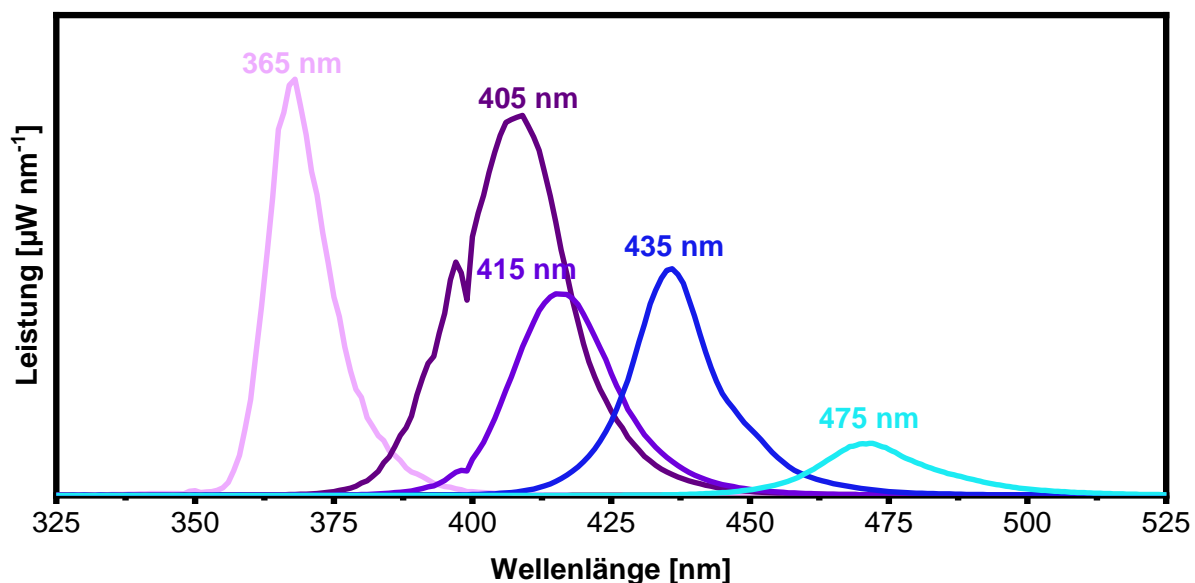


Abbildung 4.7. Spektren der eingesetzten LEDs. Die Messung erfolgte mithilfe eines Spektroradiometers von *International Light Technologies (ILT950K)* und einer ULBRICHT-Kugel (*INS50*).

4.12 Durchführung der photokatalytischen und photochemischen Experimente

Die Durchführung der photokatalytischen und photochemischen Experimente wird in den entsprechenden Unterkapiteln von Kapitel 5 beschrieben, da einige dieser Experimente nur für das jeweilige Unterkapitel eine Rolle spielen. So finden sich alle Angaben zu der Abscheidung von Pt auf den PCN-Katalysatoren und zu der gleichzeitig detektierten H₂-Rate sowie der Reduktion von HMF zu BHMF in Kapitel 5.1.1. Die Versuche zur photokatalytischen Hydroaminoalkylierung und zur photochemischen WILLGERODT-KINDLER-Reaktion sind in Kapitel 5.2.1 dargestellt. In Kapitel 5.3.1 sind die Experimente zur α -Aminoalkylierung beschrieben. Die Durchführung der Experimente zur Hydroxylierung von Terephthalsäure und zur Wasserspaltung sind in Kapitel 5.4.1 erklärt.

4.13 Verwendete Chemikalien

Das in den Synthesen eingesetzte DI-H₂O wurde mithilfe eines Reinstwassersystems von *Sartorius (arium pro)* erhalten. Der spezifische elektrische Widerstand des Wassers betrug 18.2 M Ω cm.

Styrol und Cyclohexen wurden vor der Verwendung destilliert. Alle anderen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Amine für die Versuche zur intramolekularen Hydroaminoalkylierung wurden durch die Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Doye bereitgestellt.

Tabelle 4.2. Verwendete Chemikalien.

Verbindung	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Acetonitril (MeCN)	C ₂ H ₃ N	Honeywell	≥99.9 %
Allylbenzol	C ₉ H ₁₀	Acros Organics	98%
Anilin	C ₆ H ₇ N	Sigma Aldrich	99 %
Benzylamin	C ₇ H ₉ N	Acros Organics	99 %
Bis(hydroxymethyl)furan	C ₆ H ₈ O ₃	AmBeed	99%
n-Butyllithium (2.5 M in Hexan)	C ₄ H ₉ Li	Carl Roth	-
4-Chlorbenzylamin	C ₇ H ₈ ClN	Sigma Aldrich	98%
(Chlormethyl)trimethylsilan	C ₄ H ₁₁ ClSi	Acros Organics	>98 %
4-Chlorstyrol	C ₈ H ₇ Cl	Acros Organics	99%
Cyclohexen	C ₆ H ₁₀	Acros Organics	99 %
2-Cyclohexen-1-on	C ₆ H ₈ O	Sigma Aldrich	>98 %
Diethylamin	C ₄ H ₁₁ N	VWR	>99 %
Diethyl-2-ethylidenmalonate	C ₉ H ₁₄ O ₄	Sigma Aldrich	99 %
EtOH (abs.)	C ₂ H ₆ O	Carl Roth	≥99.8 %
Harnstoff	CH ₄ N ₂ O	Sigma Aldrich	>99 %
Hexachloroplatin(IV)säure	H ₂ PtCl ₆	Alfa Aesar	20 Gew.-% Pt
5-Hydroxymethylfurfural	C ₆ H ₆ O ₃	Sigma Aldrich	>99 %
2-Isopropenyl-2-oxazolin	C ₆ H ₉ NO	Sigma Aldrich	98 %
Kaliumchromat(VI)	K ₂ CrO ₄	Sigma Aldrich	>99 %
LiCl	LiCl	Thermo Scientific	-
Melamin	C ₃ H ₆ N ₆	Acros Organics	99 %
MeOH (abs.)	CH ₄ O	Fisher Scientific	≥99.9 %
4-Methoxybenzylamin	C ₈ H ₁₁ NO	Sigma Aldrich	98%
4-Methoxystyrol	C ₉ H ₁₀ O	Acros Organics	96%
N-Methylanilin	C ₇ H ₉ N	Alfa Aesar	98%
N-Methylbenzylamin	C ₈ H ₁₁ N	Sigma Aldrich	97 %
α-Methylstyrol	C ₉ H ₁₀	Acros Organics	99%
Natriumhexachlororhodat(III)	Na ₃ RhCl ₆	Sigma Aldrich	-
1-Octen	C ₈ H ₁₆	Acros Organics	>99 %
Schwefel	S ₈	Acros Organics	>99.5 %
Silbernitrat	AgNO ₃	Alfa Aesar	>99 %
Styrol	C ₈ H ₈	Sigma Aldrich	99 %
Terephthalsäure	C ₈ H ₆ O ₄	Sigma Aldrich	98 %
THF	C ₄ H ₈ O	Acros Organics	99.85%
Triethylamin	C ₆ H ₁₅ N	Sigma Aldrich	99 %
WO ₃ (kommerziell)	WO ₃	Sigma Aldrich	-
Wolframethoxid (W(OEt) ₆)	W(C ₂ H ₅ O) ₆	Alfa Aesar	-

5 Auswertung

Ein Ziel dieser Arbeit ist der Einsatz von PCN für die Synthese bzw. die Modifikation von organischen Reaktionen. Die hergestellten Katalysatoren werden für verschiedene Reaktionen eingesetzt. Daher gliedert sich dieses Kapitel in verschiedene Unterkapitel. In Kapitel 5.1 wird die Variation der Syntheseparameter für die Herstellung des PCN dargestellt. Zum einen wird der Einfluss der Synthesetemperatur unter Verwendung von Melamin und Harnstoff als Ausgangsmaterial für die Synthese von PCN untersucht. Zum anderen wird anhand von Melamin und Harnstoff als Ausgangsmaterial der Einfluss der Synthesedauer auf das PCN beschrieben. Die Analyse der Materialien erfolgt mittels XRD, XPS, Stickstoffsorptionsisothermen, TEM und IR-Spektroskopie. Die photokatalytische Aktivität dieser Materialien wird anhand von H₂-Evolutionsraten miteinander verglichen. Hierbei wurde Pt auf den Materialien abgeschieden und MeOH als Elektronen-Donator eingesetzt. Nach diesen Versuchen zur H₂-Evolution wurde der Katalysator mittels Filtration von der Reaktionsmischung getrennt und anschließend für die photokatalytische Reduktion von HMF zu BHMF verwendet. Allerdings wurden hierbei nur die Proben getestet, die bei unterschiedlichen Temperaturen aus Melamin oder Harnstoff hergestellt wurden.

Zudem wurden Versuche zur photokatalytischen Hydroaminoalkylierung von Alkenen mit PCN als Katalysator unternommen. In Kapitel 5.2 werden deshalb verschiedene Ansätze vorgestellt, mithilfe derer das Ziel erreicht werden sollte. Allerdings ließ sich die Hydroaminoalkylierung mit PCN als Photokatalysator nicht erfolgreich durchführen. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Synthese eines Thioamids aus einem Alken und einem Amin in Gegenwart von Schwefel ohne den Einsatz von PCN mithilfe von Licht durchgeführt werden konnte. Diese, als WILLGERODT-KINDLER-Reaktion bekannte Synthese, ist in der Literatur als thermische Reaktion beschrieben. In dieser Arbeit gelang die Synthese jedoch bei Raumtemperatur unter Einsatz von Licht.

Des Weiteren wurde das PCN für die alpha-Aminomethylierung von elektronenarmen ungesättigten Verbindungen eingesetzt (vgl. Kapitel 5.3). Hierbei stellte sich heraus, dass die Reaktion mit sichtbarem Licht auch ohne den Einsatz von PCN abläuft. Dies ist in der Literatur jedoch nur für den Einsatz von UV-Licht beschrieben.

In Kapitel 5.4 wird die Synthese eines Z-Schemas aus WO₃ und PCN beschrieben. Die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität erfolgte anhand von Experimenten zur Wasserspaltung.

5.1 PCN für die photokatalytische H₂-Entwicklung und Reduktion von HMF

Dieses Kapitel befasst sich mit dem Einfluss der Synthesetemperatur (vgl. Kapitel 5.1.2) und der Synthesedauer (vgl. Kapitel 5.1.3) auf die Eigenschaften des PCN. Zudem wird jeweils der Einfluss von Melamin und Harnstoff als Ausgangsmaterial verglichen. Die strukturelle Analyse der Katalysatoren erfolgt zuerst anhand von XRD, IR-Spektroskopie und XPS. Anschließend werden die Eigenschaften der unterschiedlichen Zwischenstufen und Reaktionsprodukte im Hinblick auf die spezifische Oberfläche mittels Gassorptionmessungen und die Bandlücke mittels UV-Vis-Spektroskopie verglichen. Die Probenbezeichnung der Katalysatoren enthält Angaben zum Ausgangsmaterial („H“ für Harnstoff und „M“ für Melamin), zur Synthesetemperatur (z. B. „550“ für 550 °C) und zur Synthesedauer (z. B. „3h“ für das dreistündige Halten der Synthesetemperatur ohne Aufheizzeit). Die Bezeichnung M550_3h bedeutet demnach, dass der Katalysator bei 550 °C aus Melamin hergestellt wurde und die finale Temperatur von 550 °C für 3 h gehalten wurde. Die Ermittlung der photokatalytischen Aktivität erfolgt zum einen anhand von H₂-Evolutionsraten und zum anderen an der Reduktion von HMF zu BHMF.

Die Nutzung von HMF als Ausgangsmaterial für Folgeprodukte ist hierbei insbesondere im Hinblick auf die Nutzung erneuerbarer Rohstoffe wie Biomasse, die unter anderem Stärke und Hexosen enthält, von Interesse. So werden beispielsweise für die Produktion von Polymeren wie Polyethylenterephthalat (PET) aktuell vor allem fossile Rohstoffe wie Erdöl als Ausgangsmaterialien für die Produktion der Monomer-Bausteine eingesetzt. Zum Beispiel wird *p*-Xylol aus Erdöl gewonnen und anschließend zu Terephthalsäure umgesetzt, welche wiederum zu PET verarbeitet wird.^[199, 200] Als mögliches Ersatzprodukt für Terephthalsäure wird Furandicarbonsäure diskutiert, welche sich durch Oxidation von HMF oder durch direkte oxidative Dehydratation von Glukose herstellen lässt.^[201, 202] Furandicarbonsäure kann jedoch auch zu Adipinsäure umgesetzt werden, welche für die Produktion von Polyamiden eingesetzt wird.^[201] HMF wiederum lässt sich beispielsweise durch Dehydratation von Hexosen herstellen.^[203] Allerdings lässt sich HMF nicht nur oxidativ umsetzen, sondern es kann auch zu BHMF reduziert werden. Hierbei werden z. B. Nickel, Kupferchromit, Platinoxid, Cobaltoxid oder Molybdänoxid verwendet.^[204] Hierzu gibt es auch photoelektrochemische Ansätze, bei welchen BiVO₄ als Photokatalysator dient und Wasser zu O₂ oxidiert. Die Reduktion des HMFs erfolgt hierbei an einer Silberelektrode.^[205] In einem photokatalytischen Ansatz für die Reduktion von HMF zu BHMF wird mit unterschiedlichen (Edel-)Metallen beladenes PCN eingesetzt. Pt zeigte bei Raumtemperatur die beste Ausbeute an BHMF von 4.5 %.^[129] BHMF ist von Interesse, weil es sich als Baustein für Harze, Polymere und künstliche Fasern eignet.^[206] Deshalb wird die Aktivität der in Kapitel 5.1.2 diskutierten Katalysatoren anhand der photokatalytischen Reduktion von HMF zu BHMF untersucht.

Einige der Ergebnisse in diesem Kapitel wurden bei Einreichung dieser Arbeit zudem in einer Fachzeitschrift eingereicht.^[207] Nachdem die vorliegende Dissertation angenommen wurde, wurde das eingereichte Manuskript vom Verlag akzeptiert.

5.1.1 Experimentelle Durchführung der Katalysatorsynthese sowie der photokatalytischen H₂-Entwicklung und HMF-Reduktion

Synthese des PCN

In einen glasierten Tiegel von *Haldenwanger* (79C-3) wurde entweder Harnstoff (15 g pro Tiegel) oder Melamin (10 g pro Tiegel) gefüllt. Die Tiegel wurden mit einem zugehörigen Deckel von *Haldenwanger* (Nr. 6) verschlossen und in einen Kammerofen von *Nabertherm* (N 11/H) gestellt. Der Ofen wurde mit einer Temperaturrate von 5 °C/Min auf die entsprechende Temperatur (z. B. 550 °C) aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für einen entsprechenden Zeitraum (z. B. 3 h) gehalten, bevor mit einer eingestellten Rate von 500 °C/h abgekühlt wurde. Der Ofen kühlte ab ca. 350 °C effektiv jedoch deutlich langsamer ab, da der Ofen keine aktive Kühlung besitzt. Die Proben wurden bei etwa 120 °C aus dem Ofen genommen und kühlten dann schnell auf RT ab. Hierbei wurden je Ansatz zwei (für Proben aus Melamin) bis vier Tiegel (für Proben aus Harnstoff) zusammen im Ofen erhitzt und der entstandene Feststoff aller Tiegel der gleichen Vorstufe zusammen in einem Mörser zerkleinert. Der Probenname setzt sich aus dem Anfangsbuchstaben der Vorstufe (M für Melamin und H für Harnstoff) und der finalen Temperatur sowie der Reaktionszeit bei dieser Temperatur zusammen. So steht *H550_3h* für eine Probe, die aus Harnstoff hergestellt wurde. Die finale Temperatur von 550 °C wurde bei dieser Probe für 3 h gehalten.

Abscheidung von Pt auf PCN mit gleichzeitiger Detektion der H₂-Entwicklung

Um die photokatalytische Aktivität für die H₂-Entwicklung von PCN zu bestimmen, braucht es einen Katalysator wie Pt, der auf dem PCN abgeschieden wird (vgl. Kapitel 2.2). Die Komposite aus PCN und Pt (PCN/Pt) werden im Anschluss an die H₂-Entwicklung abfiltriert und für die Reduktion von HMF zu BHMF eingesetzt.

Die Abscheidung von Pt erfolgt mithilfe des Elektronen-Donators MeOH. Hierzu wurde PCN (100 mg) mit einer Mischung aus MeOH (10 ml) und deionisiertem H₂O (DI-H₂O, 90 ml) in den Reaktor R4-2 gefüllt und für 3 Min in einem Ultraschallbad von *Elma* (*Elmasonic P*, 37 kHz, 80 % Power) suspendiert. Anschließend wurde eine wässrige H₂PtCl₆-Lösung (513 µl, 20 mM) und ein Magnetrührkern zugegeben. Die Menge an Pt entspricht hierbei 2 Gew.-% des PCN. Nachdem die Anschlüsse für die Wasserkühlung an den Kühlmantel des Reaktors angeschlossen waren, wurde der Kryostat von *Julabo* (*F25*) auf 10 °C eingestellt und angeschaltet sowie die maximale Rührleistung des Magnetrührers eingestellt. Die Gasanschlüsse wurden mit dem Reaktor verbunden und der Ar-Trägergasstrom (Argon 5.0, 99.999 %) mithilfe eines Massendurchflussreglers (MFC, engl. *mass flow controllers*) von

Bronkhorst Mättig auf 50 ml/Min geregelt und der Reaktor für 90 Min gespült. Der Trägergasstrom wurde auf 20 ml Min⁻¹ eingestellt und die zwei LEDs ($\lambda_{\max} = 405$ nm) angeschaltet. Zudem wurde das GC-Programm (*LabSolutions: Gcsolution Analysis* (Version 2.44.00)) gestartet, sodass automatisch alle 20 Min eine Probe des Gasstroms gemessen werden konnte. Der erste Messpunkt wird hierbei nach 5 Min aufgenommen. In den Darstellungen im Auswertungsteil werden nach 300 Min nur noch die Datenpunkte nach jeweils 60 Min gezeigt. Der im Reaktor entstehende Wasserstoff wird mittels des Trägergases zum GC von *Shimadzu (GC-2014)* geleitet, welcher eine auf 45 °C temperierte GC-Säule von *Restek (ShinCarbon ST 100/120)* mit einer Länge von zwei Metern enthält. Die Detektion des Gases erfolgt über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor, welcher auf 125 °C temperiert ist. Die Suspension wurde nach 15-20 h Reaktionszeit mithilfe einer Wasserstrahlpumpe, eines Büchnertrichters und eines Nylonfilters (*Whatman, Porengröße 0.2 μ m*) filtriert, mit deionisiertem Wasser (40 ml) gewaschen und in einem Vakuum-Trockenschrank von *Heraeus Vacuotherm (VT 6060 P)* bei 30 °C und ca. 10 mbar für etwa 16 h getrocknet. Die Proben wurden dann entsprechend ihrer 2 %igen Platinbeladung z. B. als *H550_3h/Pt2* bezeichnet. Für Versuche mit dem Reaktor R1 bestand der einzige Unterschied in der Verwendung einer Xenon-Lampe von *LOT Oriol* (300 W, effektive Leistung 270 W) mit einem Abstand zwischen Reaktor und Lichtquelle von 30 cm. Das restliche Vorgehen war das gleiche wie beim Reaktor R4-2. Für die Aufnahme einer Kalibrationskurve wurden unterschiedliche Verhältnisse von H₂ und Ar mithilfe des MFC eingestellt und am GC vermessen (vgl. Abbildung 5.1).

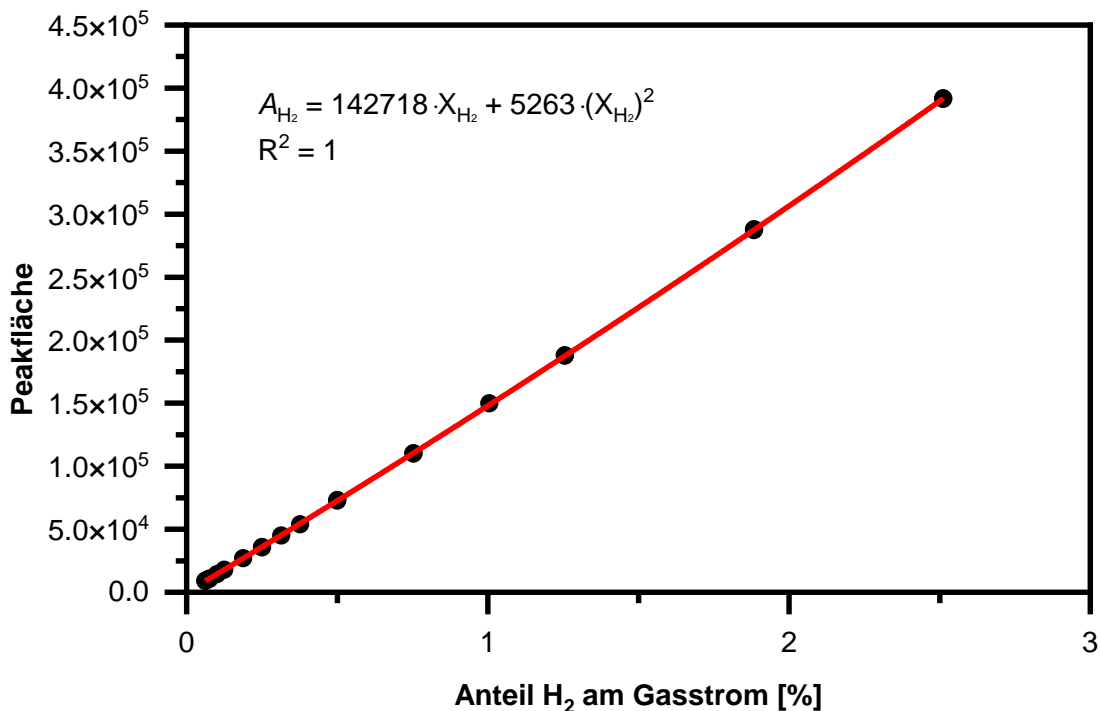


Abbildung 5.1. Kalibration des Anteils von H₂ am Gasstrom mit zugehöriger Regression eines Polynoms 2ten Grades.

Für die Regression wurde ein Polynom 2ten Grades angenommen, welches sich nach dem Anteil von H₂ am Gasstrom X_{H_2} umstellen lässt und von der Peakfläche des H₂-Signals A_{H_2} abhängt (vgl. Gleichung (10)).

$$X_{H_2} = \frac{-142718}{2 \cdot 5263} + \left(\frac{142718^2 - 4 \cdot 5263 \cdot (-A_{H_2})}{4 \cdot 5263^2} \right)^{0.5} \quad (10)$$

Der Anteil von H₂ am Gasstrom hat die Einheit % und kann mithilfe des Volumenstromes \dot{V} an Gas durch den Reaktor von 20 ml Min⁻¹ und dem molaren Gasvolumen V_M bei 45 °C von 0.02637 ml μmol⁻¹ in den Stoffmengenstrom \dot{n}_{H_2} mit der Einheit μmol h⁻¹ umgerechnet werden (vgl. Gleichung (11)).

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{X_{H_2} \cdot \dot{V} \cdot 60 \text{ min h}^{-1}}{100 \% \cdot V_M} \quad (11)$$

Damit die erhaltene Aktivität in Form von \dot{n}_{H_2} besser mit Daten aus der Literatur verglichen werden kann, kann diese durch die Masse m_{Kat} an Katalysator geteilt werden, weil in der Literatur unterschiedliche Mengen an Katalysatoren verwendet werden (siehe Gleichung (12)). Die Einheit ist μmol h⁻¹ g⁻¹.

$$\dot{n}_{H_2, Kat} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{m_{Kat}} \quad (12)$$

Versuche zur photokatalytischen Reduktion von HMF zu BHMf

5-Hydroxymethylfurfural (10.3 mg, 0.08 mmol) wurde in einer Mischung von Triethylamin (4.1 ml) und DI-H₂O (36.9 ml) gelöst. Im Reaktor R5-1 wurde mit Platin beladenes PCN (PCN/Pt, 41 mg) vorgelegt und mit der HMF-Lösung (41 ml) vermischt. Das Volumen von 41 ml wurde gewählt, da vor dem Start der Reaktion ein Probenvolumen von 1 ml entnommen und an der HPLC untersucht wurde. So konnte gewährleistet werden, dass während der Reaktion ein Reaktionsvolumen von 40 ml vorliegt. Der Reaktor wurde mit dem Glaseinsatz (Borosilikatglas), einem Septum und einem Übergangsstück mit Hahn von Olive zu Kern verschlossen. Der Reaktor wurde auf 10 °C gekühlt und gleichzeitig über den Hahn für 10 Min mit N₂ gespült. Eine Kanüle diente als Auslass. Der Hahn wurde verschlossen und über eine zweite Kanüle wurde 50 Minuten lang N₂ durch die Lösung geleitet. Alle Kanülen wurden entfernt, der Hahn geöffnet und der N₂-Strom runtergeregelt. Der Reaktor wurde im Anschluss mit Aluminiumfolie abgedeckt und zwei LEDs über den Glaseinsatz in den Reaktor gegeben. Dann wurden die LEDs angeschaltet und nach bestimmten Zeiten wurde eine Probe über das Septum aus dem Reaktor entnommen. Hierbei wurden die Spritze und die Kanüle vorher fünf Mal mit der Atmosphäre des Reaktors gespült.

Die Probenlösung wurde mithilfe eines Spritzenvorsatzfilters (*Whatman, SPARTAN, 13/0.2 RC*) filtriert und 1 zu 1 mit einer wässrigen 5 Vol.-%igen MeCN-Lösung (Acetonitril-Lösung) verdünnt. Anschließend wurde die Probe an einer HPLC (engl. *high performance liquid chromatography*) von *Shimadzu (LC-20ATK)* mit einem PDA-Detektor (engl. *photodiode array*)

des Modells *SPD-20M20A* gemessen. Als Software wurde *LabSolutions Lite* (Version 5.93) eingesetzt. Die verwendete Säule mit der Bezeichnung *PRP C-18* stammte von der Firma *Hamilton* und hatte eine Länge von 250 mm und einen inneren Durchmesser von 2.1 mm. Die Partikelgröße betrug 5 µm. Als Laufmittel wurde eine wässrige 5 Vol.-%ige MeCN-Lösung verwendet. Für die 5 Vol.-%ige MeCN-Lösung wurden beispielsweise 100 ml MeCN und 1900 ml DI-H₂O vermischt.

Die Suspension wurde nach 24 h Reaktionszeit mithilfe einer Wasserstrahlpumpe, eines Büchnertrichters und eines Nylonfilters (*Whatman*, Porengröße 0.2 µm) filtriert, mit deionisiertem Wasser (40 ml) gewaschen und in einem Vakuum-Trockenschrank (*Heraeus Vacutherm*, VT 6060 P) bei 30 °C und ca. 10 mbar für etwa 16 h getrocknet.

Die Formel für die umgesetzte Menge X in % an HMF ergibt sich aus der Fläche $A_{HMF, 0 h}$ des HMF-Peaks im Chromatogramm nach 0 h und der Fläche $A_{HMF, t}$ zum Zeitpunkt t der Messung (Gleichung (13)).

$$X = \frac{(A_{HMF, 0 h} - A_{HMF, t})}{A_{HMF, 0 h}} \cdot 100 \% \quad (13)$$

Um die Massenkonzentration an BHMf $\beta_{BHMf, t}$ und damit die Ausbeute an BHMf $Y_{BHMf, t}$ zum Messzeitpunkt t bestimmen zu können, wurde mithilfe der HPLC eine Kalibrationsgerade von kommerziellem BHMf aufgenommen (vgl. Abbildung 5.2). Die Formel der Regressionsgeraden ist in der Abbildung 5.2 gezeigt und läuft erzwungenermaßen durch den Nullpunkt. Wird diese nach $\beta_{BHMf, t}$ umgestellt, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\beta_{BHMf, t} = \frac{A_{BHMf, t}}{111068.6} \quad (14)$$

Die Ausbeute an BHMf $Y_{BHMf, t}$ zum Zeitpunkt t ergibt sich aus den Verhältnissen der Massenkonzentration an BHMf zum Zeitpunkt t und der maximal möglichen Massenkonzentration an BHMf $\beta_{BHMf, max}$ sowie dem Verdünnungsfaktor 2 (siehe Gleichung (15)).

$$Y_{BHMf, t} = \frac{\beta_{BHMf, t} \cdot 2}{\beta_{BHMf, max}} \cdot 100 \% \quad (15)$$

$$Y_{BHMf, t} = \frac{\beta_{BHMf, t} \cdot 2 \cdot M_{HMF} \cdot V}{m_{HMF} \cdot M_{BHMf}} \cdot 100 \% \quad (16)$$

Der Wert für $\beta_{BHMf, max}$ hängt von der eingesetzten Masse an HMF m_{HMF} , den Molaren Massen für BHMf (M_{BHMf}) und HMF (M_{HMF}) sowie dem Volumen V der Reaktionslösung ab (siehe Gleichung (16)).

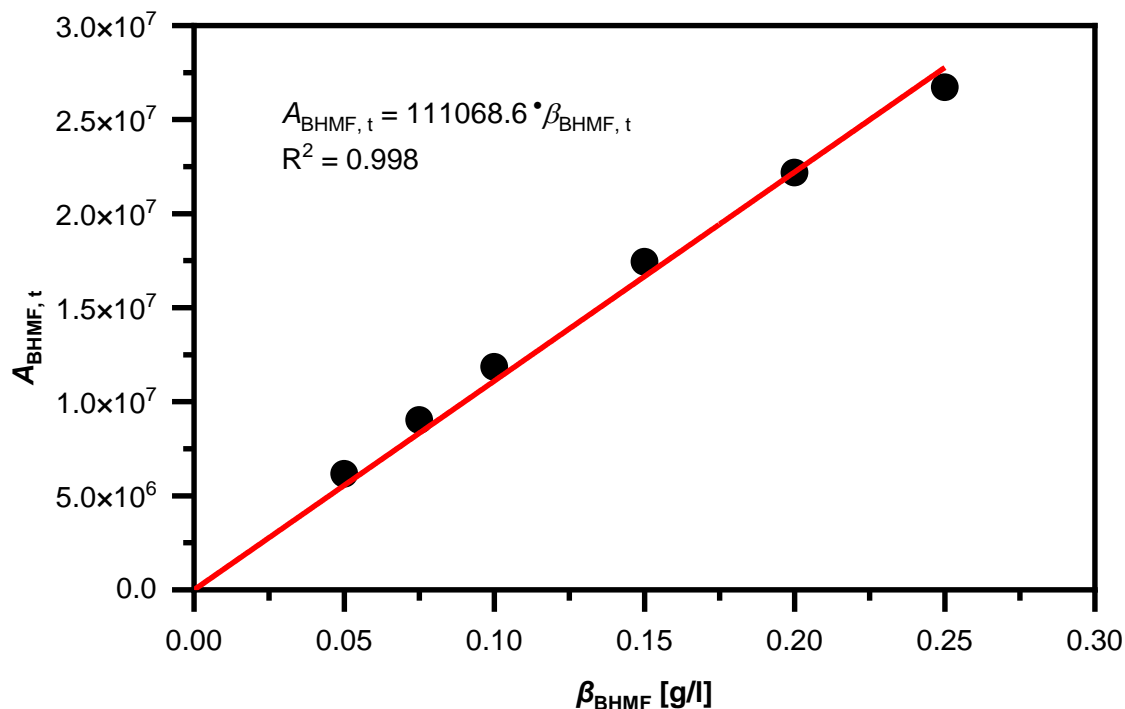
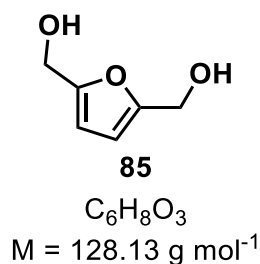


Abbildung 5.2. Kalibration der Massenkonzentration an BHMf mit Regressionsgerade und der Geradengleichung.

2,5-Bis(hydroxymethyl)furan (85)



Nach einem photokatalytischen Experiment mit dem Katalysator H450_3h mit 2 Gew.-% Pt für die Reduktion von HMF zu BHMf für eine Reaktionszeit von 67 h wurde der Katalysator wie in der Durchführung beschrieben durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt. Die Reaktionslösung wurde anschließend in eine Kristallisierschale gefüllt und im Gefrierschrank bei etwa $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ eingefroren. Im Anschluss wurde das Wasser bei vermindertem Druck von etwa 10 mbar entfernt. Dabei wurde das Rohprodukt erhalten, welches in CDCl_3 gelöst und mit 16.5 mg Benzol vermischt wurde. Von dieser Lösung wurde ein NMR aufgenommen und mithilfe der zugegebenen Menge an Benzol die Ausbeute bestimmt. Hierbei wurden die durch die für die HPLC-Messung entnommenen Mengen an HMF und BHMf berücksichtigt. Die Ausbeute laut NMR lag bei etwa 26 %. Die mittels der HPLC bestimmte Ausbeute lag bei etwa 27 %.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.23$ (s, 2 H, Ar-H), 4.58 (s, 4 H, CH_2) ppm.

Das ^1H NMR-Spektrum ist in Anhang 9.14 gezeigt. Neben den Signalen des BHMF sind zudem die Signale von CHCl_3 , Benzol und Verunreinigungen von Wasser und vermutlich den Oxidationsprodukten von Triethylamin zu erkennen.

5.1.2 Diskussion des Einflusses der Synthesetemperatur auf das PCN

Das Aufheizen des Melamins auf Temperaturen zwischen 425 und 575 °C führt zu unterschiedlichen Materialien, wie die zugehörigen Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigen (vgl. Abbildung 5.3). Bei Temperaturen zwischen 500 und 575 °C sind die charakteristischen Reflexe des PCN oder genauer gesagt des Melons bei etwa 13° und 27° zu erkennen. Der Reflex bei 13° entsteht durch die sich wiederholenden Einheiten innerhalb der Schichten, wohingegen der Reflex bei 27° durch die sich wiederholenden Schichten zustande kommt.^[83] Zudem ist in der Nahansicht des Bereiches zwischen 20° und 30° zu erkennen, dass mit ansteigender Synthesetemperatur eine Verschiebung des Signals bei 27° zu höheren Winkeln stattfindet (vgl. Abbildung 5.3 rechts). Als Grund benennen *Tyborski* et al. die höhere Kristallinität des Materials mit ansteigender Synthesetemperatur durch eine Zunahme des Polymerisationsgrades.^[83] Zudem ist bei den Katalysatoren von Temperaturen zwischen 500 °C und 575 °C ein Reflex bei etwa 44° zu erkennen, welcher vermutlich dem PCN zugeordnet werden kann.^[83] Für die aus Melamin zwischen 500 °C und 575 °C hergestellten Katalysatoren liegt also PCN vor, welches ein Gemisch aus Melon und $\text{g-C}_3\text{N}_4$ darstellt.^[83] Bei den Katalysatoren aus Melamin, die bei Temperaturen von 400 °C bis 475 °C hergestellt wurden, fällt auf, dass sich die XRDs sowohl untereinander als auch von denen bei höherer Temperatur hergestellten Katalysatoren unterscheiden (vgl. Abbildung 5.3). So sind im Bereich zwischen 12° und 14° zwei Signale bei den drei Katalysatoren zu erkennen, die sich in ihren Intensitätsverhältnissen zueinander unterscheiden. Bei M400_3h und M425_3h ist der Reflex bei etwa 12° deutlich stärker als der Reflex bei 14°. Bei M450_3h und M475_3h sind die Reflexe in etwa gleich hoch. Bei den Katalysatoren ab 500 °C ist in diesem Bereich nur ein breiterer Reflex zu erkennen. Zwischen 15° und 32° treten bei den Katalysatoren M400_3h bis M475_3h viele Reflexe auf. Sehr markant sind jedoch die Reflexe bei etwa 25° und 27–28°, die in ihren Intensitätsverhältnissen der verschiedenen Katalysatoren variieren. Der Vergleich zu den als Striche dargestellten Reflexen aus Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Literatur zeigt, dass M400_3h und M425_3h am ehesten Melem zuzuordnen sind, wenngleich noch weitere kleinere Reflexe vorhanden sind (vgl. Abbildung 5.3). Jedoch weist M425_3h für die Reflexe bei 25° und 27–28° andere Intensitätsverhältnisse als die Literaturdaten auf. Dies könnte daraufhin deuten, dass M425_3h aus einer Mischung aus Melem und weiteren Verbindungen besteht. Diese weiteren Verbindungen könnten sowohl ein Melem-Dimer oder auch ein Melem-Trimer sein, deren Signale sich mit denen des Melems überlagern.^[208] Der Katalysator M475_3h unterscheidet sich jedoch signifikant von den Literaturdaten des Melems

und auch von den Proben M400_3h bis M450_3h. So ist bei M475_3h keine Doppelspitze im Bereich von 27–28° zu erkennen, sondern nur ein Reflex bei etwa 27°. Die Reflexe zwischen 12° und 14° sind zudem etwa gleich groß. Ein Vergleich mit XRD-Daten der Literatur^[209] zeigt deutlich, dass es sich bei M475_3h um das Melem-Tetramer handelt. Die Reflexe und deren Intensitäten des XRDs in Katalysator M475_3h sind exakt wie von *Miyake* et al. beschrieben.^[209] Dies zeigt, dass beim Aufheizvorgang von Melamin nicht nur Melem als Zwischenstufe entsteht, sondern auch ein Melem-Tetramer auftritt. Letzteres durchläuft bei Temperaturen ab 500 °C weitere Kondensation unter Abspaltung von Ammoniak, wodurch sich Melon mit vermutlich geringen Anteilen an g-C₃N₄ bildet. Wie bereits beschrieben, wird dieses Material in dieser Arbeit als PCN bezeichnet.

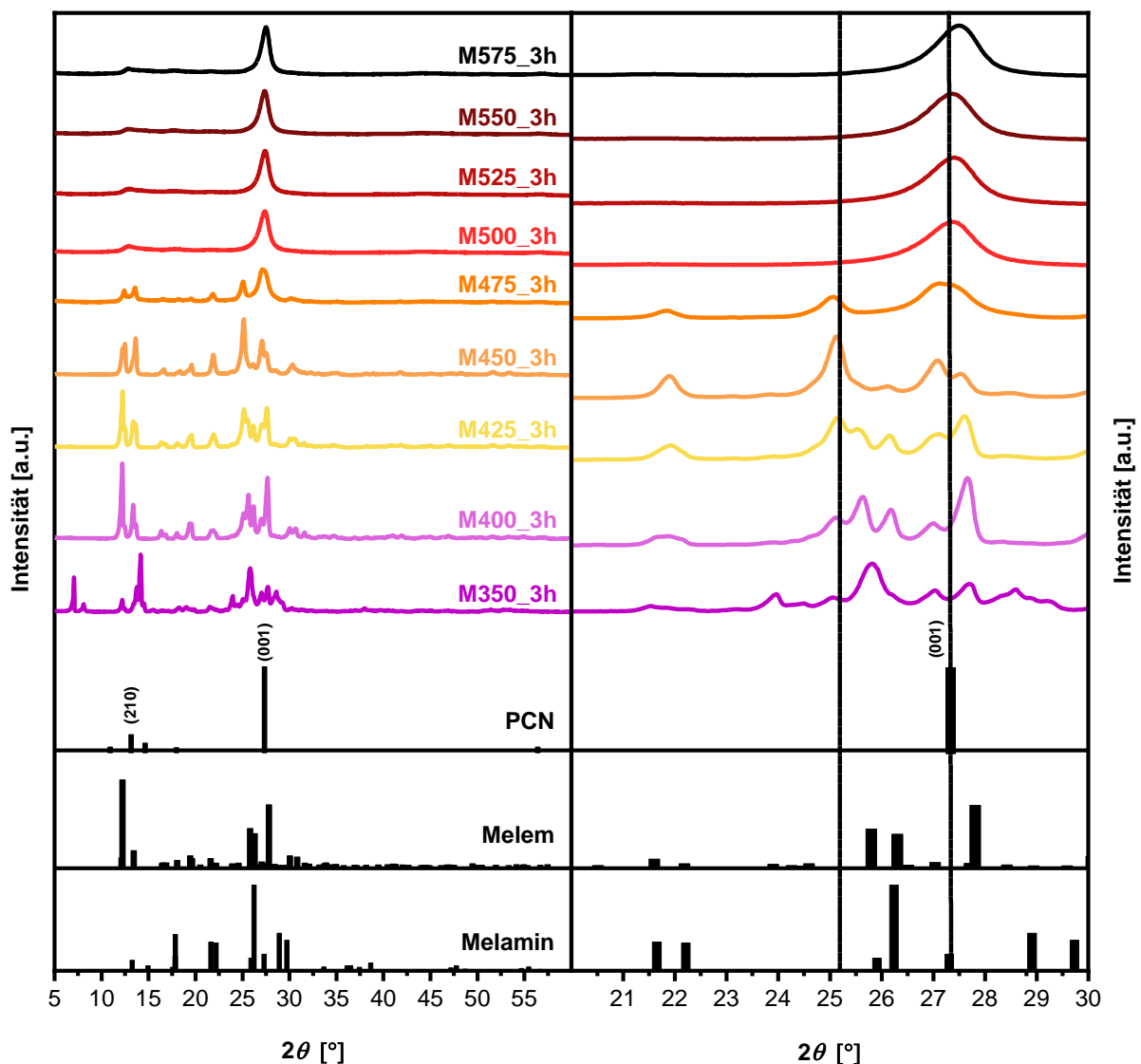


Abbildung 5.3. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von bei unterschiedlichen Temperaturen aus Melamin hergestellten Katalysatoren im Vergleich mit Diffraktogrammen aus der Literatur für PCN^[83], Melem^[82] und Melamin^[210]. Die rechte Seite zeigt einen Ausschnitt des Röntgen-Pulverdiffraktogramms zwischen 20–30°.

Einen Hinweis auf das Entstehen des Melem-Tetramers bei geringeren Temperaturen von 400 bis 450 °C bietet das Signal bei etwa 25.2°, welches in reinem Melem nicht auftritt, jedoch für das Melem-Tetramer charakteristisch ist (vgl. Abbildung 5.3).^[209] Dieses Signal tritt auch bei den Katalysatoren M400_3h bis M450_3h auf. Daher könnte auch in diesen Katalysatoren anteilig das Melem-Tetramer vorliegen. Die Arbeitsgruppe um *Miyake* et al. beobachtete das Melem-Tetramer beim Aufheizen von Melamin in einer N₂-Atmosphäre auf 415 °C und anschließendem Waschen des entstandenen Feststoffs mit DMSO.^[209] Hierbei löste sich im Feststoff vorhandenes Melem im DMSO, sodass das im DMSO unlösliche Melem-Tetramer zurückblieb. Dies ist ein Hinweis, dass M400_3h, M425_3h und M450_3h eine Mischung aus Melem und dem Melem-Tetramer darstellen, wobei der Melem-Anteil mit steigender Temperatur abnimmt. Die Reflexe bei etwa 26° sind im Verhältnis zu dem Reflex bei 25.2° in M450_3h deutlich kleiner als in M400_3h (vgl. Abbildung 5.3 links). Doch auch das Vorhandensein des Melem-Dimers oder -Trimers kann nicht ausgeschlossen werden, da sich die Reflexe mit denen von Melem oder dem Melem-Tetramer überlagern können.^[208]

Die Probe M350_3h unterscheidet sich deutlich von den anderen aus Melamin hergestellten Katalysatoren. Dies ist an zusätzlichen Reflexen z. B. bei etwa 7° zu erkennen. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass es sich bei M350_3h sehr wahrscheinlich um ein 1 : 2-Addukt aus Melamin und Melem handelt.^[211] Allerdings gibt es kleinere Abweichungen bei den Intensitätsverhältnissen der Reflexe zur Literatur und zusätzlich treten kleinere zusätzliche Reflexe auf, weshalb vermutlich kein exaktes Verhältnis von Melamin zu Melem von 1 : 2 vorliegt.

Der Vergleich zwischen den aus Melamin und den aus Harnstoff hergestellten Proben offenbart die Unterschiede zwischen den beiden Ausgangsverbindungen. So liegen bei den aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren schon bei Temperaturen ab etwa 425 °C die für Melon charakteristischen Reflexe bei etwa 13° und 27° vor (vgl. Abbildung 5.4, links) und nicht erst bei Temperaturen ab 500 °C wie bei den aus Melamin hergestellten Katalysatoren. Auch bei den Katalysatoren H425_3h bis H575_3h verschiebt sich der Reflex bei etwa 27° mit steigender Synthesetemperatur zu höheren Winkeln (vgl. Abbildung 5.4, rechts), was mit einer höheren Kristallinität assoziiert wird.^[83] Gleichzeitig wird der Reflex mit höherer Synthesetemperatur schärfer, was ebenfalls für eine höhere Kristallinität^[212] oder für größere Kristallite^[213] sprechen kann. Für die Katalysatoren aus Harnstoff mit einer Synthesetemperatur zwischen 425 °C und 575 °C ist zudem ein kleines Signal bei etwa 44° zu erkennen, welches für das Vorhandensein von g-C₃N₄ spricht.^[209] Die Katalysatoren H350_3h, H375_3h und H400_3h weisen anstelle des Signals bei etwa 13° hingegen ein Signal bei etwa 10–11° auf. Außerdem tritt ein sehr hoher Reflex bei etwa 27–28° auf, der mit ansteigender Synthesetemperatur zu niedrigeren Winkeln verschoben ist. Insgesamt nimmt mit steigender Synthesetemperatur die Intensität ab und die Reflexbreite zu, was dafür spricht,

dass in den drei Proben die vorliegende Kristallstruktur amorph und letztendlich zerstört wird. In der Probe H350_3h sind noch weitere kleinere Signale im Bereich zwischen 20–35° zu erkennen.

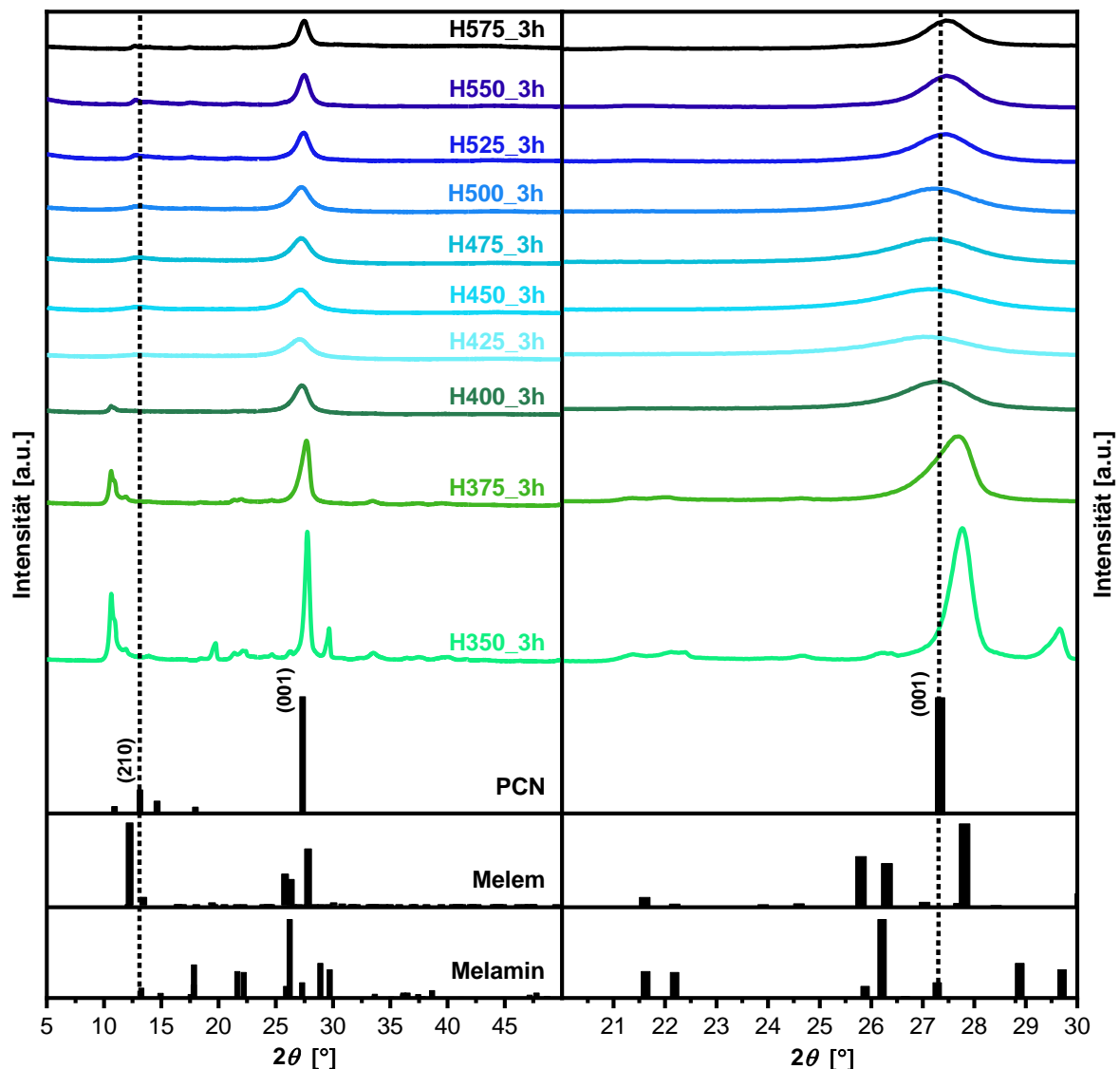


Abbildung 5.4. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von bei unterschiedlichen Temperaturen aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren im Vergleich mit Diffraktogrammen aus der Literatur für PCN^[83], Melem^[82] und Melamin^[210]. Die rechte Seite zeigt einen Ausschnitt des Röntgen-Pulverdiffraktogramms zwischen 20–30°.

Der Vergleich mit den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Literatur zeigt, dass die Reflexe weder mit denen von Melamin noch mit denen von Melem oder PCN übereinstimmen. Zudem sind auch die Signale des Melem-Tetramers nicht vorhanden. Die aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren zeigen somit eine Zwischenstufe, die bei den aus Melamin hergestellten Katalysatoren nicht auftritt. Der Grund hierfür ist die geringere Zersetzungstemperatur des Harnstoffs bei Temperaturen ab 133 °C^[214, 215] im Vergleich zum Melamin mit etwa 300 °C^[216], sodass beim Harnstoff bereits bei geringeren Temperaturen Zersetzungsprodukte wie Isocyanensäure und Ammoniak auftreten. Beim Melamin entstehen Kondensationsprodukte wie Melamin-Dimere bzw. Melem bei Temperaturen von 350 °C, ebenfalls unter Bildung von

Ammoniak.^[216] Auffällig ist jedoch, dass im Gegensatz zu den aus Melamin hergestellten Katalysatoren das Melem in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Katalysatoren aus Harnstoff überhaupt nicht zu erkennen ist. Dies könnte daran liegen, dass das Melem in den Katalysatoren aus Harnstoff nur als amorphe Zwischenstufe auftritt und daher nicht zu sehen ist. Außerdem treten die Signale des Melons schon bei Synthesetemperaturen ab 425 °C auf und nicht erst ab 500 °C sowie bei den Katalysatoren aus Melamin.

Für die Auswertung der XPS-Daten wurden die Signale beim Kohlenstoff mit der geringsten (284.8 eV) und höchsten Bindungsenergie (ca. 293.5 eV) nicht für die Berechnung der Anteile verwendet, weil diese zum allgegenwärtigen Kohlenstoff bzw. zu Satelliten gehören (vgl. Abbildung 5.5). Beim Stickstoff wurde das Signal mit der höchsten Bindungsenergie (ca. 404 eV) nicht in die Auswertung miteinbezogen, da es sich bei diesem Signal ebenfalls um einen Satelliten handelt, welcher durch Ladungsvorgänge (engl. *charging effects*) zustande kommt.^[80]

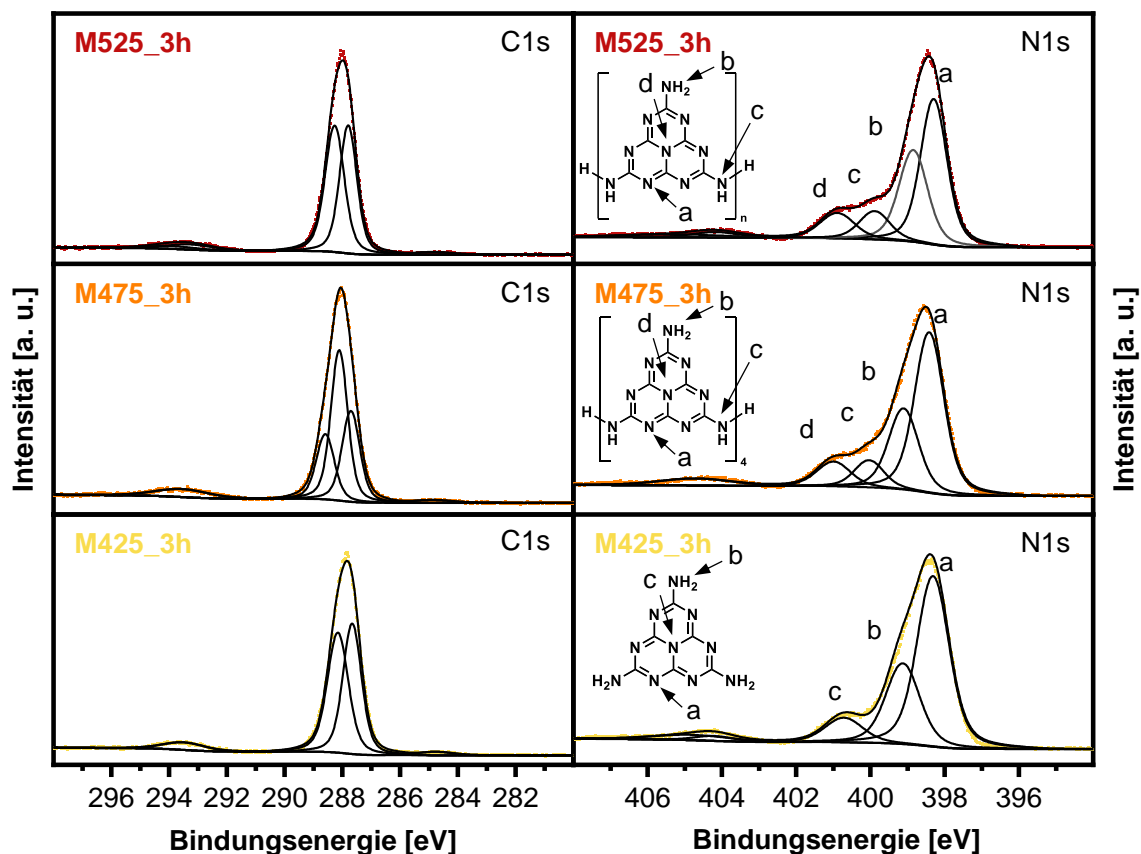


Abbildung 5.5. Aufgenommene C1s- und N1s-XPS-Spektren (farbig) mit den angepassten Scans (schwarz) der einzelnen Spezies und der Summe der angepassten Scans.

Die Katalysatoren zeigen insgesamt ähnliche Spektren für C1s und N1s, jedoch unterscheiden sie sich teilweise in den gefitteten Scans (vgl. Abbildung 5.5). Dies wird ebenfalls durch die unterschiedlichen Verhältnisse der C- und N-Spezies in Atom-% deutlich. Bei Katalysator M425_3h, welcher zum überwiegenden Anteil aus Melem besteht, gibt es zwei C-Spezies mit Bindungsenergien von 287.7 eV und 288.2 eV, die etwa im gleichen Verhältnis vorliegen (vgl.

Tabelle 5.2). Dies passt zu den zwei erwarteten Spezies im Melem-Molekül, die im gleichen Verhältnis vorliegen. Eine genaue Zuordnung kann nicht bewiesen werden, jedoch liegt die Vermutung nahe, dass das C-Atom mit geringerer Bindungsenergie eine NH₂-Gruppe trägt, da dieses elektronenreicher sein sollte. In der Literatur wird jedoch meist nur eine Spezies bei 288.7 eV angegeben, die zu höheren Bindungsenergien verschoben ist, als in M425_3h.^[85] Die N1s-Messung zeigt drei verschiedene N-Spezies bei 398.3 eV, 399.1 eV und 400.7 eV, welche in der Literatur den N-Atomen in den C-N=C-, C-NH₂- und C₃-N-Strukturmotiven zugeordnet werden (vgl. Tabelle 5.2 und Abbildung 5.5).^[85] Die beobachteten Anteile stimmen sehr gut mit den zu erwartenden Anteilen überein. Bei den Angaben der Anteile in Tabelle 5.2, Tabelle 5.3 und Tabelle 5.4 ist zu beachten, dass die Anteile der C-Spezies sich jeweils nur auf die Gesamtmenge an Kohlenstoff beziehen. Dies gilt in analoger Weise für die Anteile der N-Spezies.

Tabelle 5.1. Ergebnisse der Anpassung der aufgenommenen XPS-Daten für die drei aus Melamin hergestellten Katalysatoren M425_3h, M475_3h und M525_3h. Es sind sowohl die Werte für die Bindungsenergie des jeweiligen angepassten Peakmaximums als auch der berechnete Anteil gezeigt.

	M425_3h		M475_3h		M525_3h	
	E [eV]	Atom-%	E [eV]	Atom-%	E [eV]	Atom-%
C1s	287.7	18.7	287.7	12.2	287.8	19.2
	288.2	19.4	288.1	19.0	288.3	21.0
			288.6	8.9		
N1s	398.3	36.0	398.4	32.2	398.3	28.1
	399.1	19.3	399.1	16.5	398.8	19.1
	400.7	6.6	400.0	5.5	399.9	6.3
			401.0	5.7	400.9	6.4

Tabelle 5.2. Experimentelle XPS-Daten von M425_3h (Melem) mit Vergleich zur Literatur. Die Anteile wurden jeweils auf die vorhandene Menge an Kohlenstoff bzw. Stickstoff bezogen.

	M425_3h		Melem (Literatur ^[85])			Theoretischer Anteil
	E [eV]	Anteil	E [eV]	Zuordnung	Anteil	
C1s	287.7	49.1 %				50.0 %
	288.2	50.9 %				50.0 %
N1s	398.3	58.2 %	399.2	C-N=C (a)	66 %	60.0 %
	399.1	31.1 %	400.1	C-NH ₂ (b)	24 %	30.0 %
	400.7	10.7 %	401.6	C ₃ -N (c)	10 %	10.0 %

Für das Melem-Tetramer (M475_3h) ergibt sich insgesamt ein ähnliches Bild (vgl. Tabelle 5.3). Allerdings können mehr C- und mehr N-Spezies als beim Melem beobachtet werden. So treten drei verschiedene C-Spezies bei Bindungsenergien von 287.7 eV, 288.1 eV und 288.6 eV auf, die untereinander ein Verhältnis von etwa 30.5%, 47.4 % und 22.1 % besitzen. Dies stimmt relativ gut mit den erwarteten C-Spezies überein, die in einer C-NH-, N-C=N- und C-NH₂-Gruppe vorliegen und Verhältnisse von 25 %, 50 % und 25 % besitzen. In der Literatur wird hier jedoch ebenfalls nur eine C-Spezies mit einer Bindungsenergie von 288.3 eV angegeben, die jedoch gut mit dem Mittelwert der beobachteten Spezies übereinstimmt.^[209]

Im Vergleich zum Melem (M425_3h) zeigt die N1s-Messung vom Melem-Tetramer (M425_3h) vier unterschiedliche N-Spezies mit Bindungsenergien von 398.4 eV, 398.8 eV, 400.0 eV und 401.0 eV, die in der Literatur den N-Atomen in den C-N=C-, C-NH₂-, C₂-NH- und C₃-N-Strukturmotiven zugeordnet werden (vgl. Tabelle 5.3 und Abbildung 5.5).^[209] Die Bindungsenergien sind um etwa 0.4 eV niedriger als in der Literatur. Die Verhältnisse der unterschiedlichen N-Spezies untereinander passen nicht exakt zu den erwarteten Verhältnissen. So sind anscheinend mehr NH₂-Gruppen vorhanden, als dies zu erwarten wäre. Möglicherweise liegen noch geringe amorphe Verunreinigungen von Melem vor, die zu einem höheren NH₂-Anteil führen könnten und nicht im XRD zu erkennen sind.

Tabelle 5.3. Experimentelle XPS-Daten von M475_3h (Melem-Tetramer) mit Vergleich zur Literatur. Die Anteile wurden jeweils auf die vorhandene Menge an Kohlenstoff bzw. Stickstoff bezogen.

	M475_3h		Melem-Tetramer (Literatur ^[209])			Theoretischer Anteil
	E [eV]	Anteil	E [eV]	Zuordnung	Anteil	
C1s	287.7	30.5 %				25.0 %
	288.1	47.4 %	288.3	–	–	50.0 %
	288.6	22.1 %				25.0 %
N1s	398.4	53.8 %	398.9	C-N=C (a)	65.7	64.9 %
	399.1	27.6 %	399.5	C-NH ₂ (b)	15.8	16.2 %
	400.0	9.1 %	400.4	C ₂ -NH (c)	7.7	8.1 %
	401.0	9.5 %	401.4	C ₃ -N (d)	10.8	10.8 %

Die Probe M525_3h (PCN) zeigt wiederum zwei C-Spezies mit Bindungsenergien von 287.8 eV und 288.3 eV, die 47.8 % bzw. 52.2 % von den C-Spezies ausmachen (vgl. Tabelle 5.4). Die Spezies geringer Bindungsenergie gehört vermutlich zu den C-Atomen, die einer NH- oder NH₂-Gruppe benachbart sind. Die andere ist vermutlich der N₂-C=N-Gruppe zuzuordnen. In der Literatur wird für Melon nur eine Spezies mit einer Bindungsenergie von 288.1^[217]–288.5 eV^[85] angegeben, welche im Wesentlichen den gemessenen Bindungsenergien entsprechen. Bei M525_3h können, genau wie beim Melem-Tetramer (M475_3h) auch, vier N-Spezies mit Bindungsenergien von 398.3 eV, 398.8 eV, 399.9 eV und 400.9 eV beobachtet werden. Diese sind den C-N=C-, C-NH₂-, C₂-NH- und C₃-N-Strukturmotiven zuzuordnen und die Bindungsenergien liegen jeweils unter den in der Literatur beobachteten Werten (vgl. Tabelle 5.4 und Abbildung 5.5).^[209] Die theoretischen Anteile an den gesamten Stickstoffatomen sollten bei 66.7 %, 11.1 %, 11.1 % und 11.1 % liegen. Die experimentell bestimmten Anteile zeigen jedoch einen erhöhten Anteil an NH₂-Gruppen mit 31.9 % im Gegensatz zu den erwarteten 11.1 %. Geringe Abweichungen können auf den Fit der Daten zurückzuführen sein, bei dem die Wahl der Startparameter wie die Position der gesetzten Peaks einen gewissen Einfluss haben kann. Solche großen Unterschiede sind jedoch ein Indiz dafür, dass in M525_3h, im Vergleich zum idealen Melon mit einer nahezu unendlichen langen Kette aus Melem-Einheiten, eine größere Anzahl an NH₂-Gruppen und somit vermutlich ein Oligomer mit einer endlichen Anzahl an Melem-Einheiten vorliegt.

Zudem ist das generelle Vorhandensein von NH₂-Gruppen ein Beleg dafür, dass es sich zumindest nicht ausschließlich um die g-C₃N₄-Struktur handeln kann, da diese nur an den Rändern oder an Fehlstellen eine geringe Anzahl an NH₂-Gruppen aufweisen würde. Somit liegen in den Katalysatoren aus Melamin, die bei Temperaturen von über 500 °C hergestellt wurden, zum Großteil Melon und langkettige Melem-Oligomere vor, weshalb diese Proben als PCN bezeichnet werden sollten.

Tabelle 5.4. Experimentelle XPS-Daten von M525_3h (PCN) mit Vergleich zu Daten von Melon aus der Literatur. Die Anteile wurden jeweils auf die vorhandene Menge an Kohlenstoff bzw. Stickstoff bezogen.

	M525_3h		Melon (Literatur ^[209])			Theoretischer Anteil
	E [eV]	Anteil	E [eV]	Zuordnung	Anteil	
C1s	287.8	47.8 %	288.5	sp ² -C ^[85]		50.0 %
	288.3	52.2 %				50.0 %
N1s	398.3	46.9 %	398.8	C-N=C (a)	67.9	66.7
	398.8	31.9 %	399.6	C-NH ₂ (b)	11.2	11.1
	399.9	10.5 %	400.4	C ₂ -NH (c)	10.3	11.1
	400.9	10.7 %	401.5	C ₃ -N (d)	10.6	11.1

C1s-Signale, welche C-O-Einfachbindungen zuzuordnen sind, wären bei etwa 286.6 eV zu erwarten.^[218, 219] Diese sind in den Katalysatoren jedoch nicht zu beobachten, daher kann davon ausgegangen werden, dass keine oder nur eine sehr kleine Anzahl an C-O-Bindungen in den Katalysatoren existiert. Das C1s-Signal von C=O-Doppelbindungen liegt bei etwa 287.8^[220]–287.9 eV^[219] und ist damit nicht von C=N-Doppelbindungen zu unterscheiden, die bei 287.6^[220]–288.2 eV^[80, 218] liegen. Allerdings zeigte die XPS-Analyse der drei Katalysatoren vom O1s ohnehin nur ein sehr schwaches Signal, welches sich kaum vom Grundrauschen abhebt, weshalb der Anteil an Sauerstoff sehr gering ist. Dieses Signal mit Bindungsenergien von etwa 532.3–532.8 eV ist vermutlich auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen. In der Literatur wird an kohlenstoffbasierten Materialien adsorbiertes Wasser mit Bindungsenergien für das O1s von etwa 532.0–532.5 eV angegeben und stimmt damit sehr gut mit den beobachteten Signalen überein.^[221]

Eine Betrachtung des theoretischen C/N-Verhältnisses von Melem, dem Melem-Tetramer und Melon zeigt, dass dieses mit zunehmendem Polymerisationsgrad ansteigt (vgl. Tabelle 5.5). Dieser Trend ist auch bei den Katalysatoren zu beobachten, jedoch ist der Anteil an Kohlenstoff in den Katalysatoren M425_3h und M475_3h etwas höher als dies von den theoretischen Verhältnissen der zu Grunde gelegten Verbindungen zu erwarten wäre. Der Unterschied beruht vermutlich auf der Tatsache, dass der Polymerisationsgrad in den Katalysatoren höher ist als bei den angenommenen Verbindungen, so dass zum Beispiel in M425_3h nicht ausschließlich Melem vorliegt, sondern dieses bereits teilweise Oligomere gebildet hat. Dies wird durch die Ergebnisse der Röntgen-Pulverdiffraktogramme gestützt.

Insgesamt sind die Abweichungen zwischen den gemessenen und theoretischen Werten jedoch nicht sehr groß. Bei Probe M525_3h stimmt das C/N-Verhältnis genau mit dem theoretischen Wert von Melon überein. Allerdings wäre hier aufgrund der erhöhten Anzahl an NH₂-Gruppen ein erniedrigtes C/N-Verhältnis zu erwarten. Der Grund könnten eventuell die Satelliten sein, die nicht in die Betrachtung der Anteile und Verhältnisse miteinbezogen wurden oder aber geringe kohlenstoffhaltige Verunreinigungen. Allerdings könnten sich auch die Verhältnisse der anderen Katalysatoren noch geringfügig ändern, wenn die Satelliten mit in die Berechnung einbezogen werden. Insgesamt stimmten die XPS-Daten jedoch gut mit der Literatur überein und bestätigen im Wesentlichen die Erkenntnisse der Röntgen-Pulverdiffraktogramme.

Tabelle 5.5. C/N-Verhältnisse auf Grundlage der XPS-Messung von M425_3h, M475_3h und M525_3h im Vergleich mit den theoretischen Werten von Melem, dem Melem-Tetramer und Melon.

Probe	Hauptverbindung	C/N (experimentell)	C/N (theoretisch)
M425_3h	Melem	0.62	0.60
M475_3h	Melem-Tetramer	0.67	0.65
M525_3h	Melon	0.67	0.67

Die IR-Spektren der hergestellten Katalysatoren unterstützen einige der in den XRDs und in den XPS-Daten beobachteten Trends (vgl. Abbildung 5.6 und Abbildung 5.7). Die aus Melamin hergestellten Katalysatoren M400_3h bis M475_3h zeigen zwei Signale bei etwa 3485 und 3425 cm⁻¹, die den symmetrischen und unsymmetrischen Valenzschwingungen von NH₂-Gruppen zuzuordnen sind (vgl. Abbildung 5.6).^[222] Die Intensität der Signale nimmt mit steigender Synthesetemperatur ab und bei Synthesetemperaturen ab 500 °C sind diese Signale nicht mehr zu erkennen. Dies deutet auf eine fortschreitende Reduzierung der Anzahl der NH₂-Gruppen mit steigender Synthesetemperatur und damit auf eine Erhöhung des Polymerisationsgrades der Melem-Einheiten hin. So sollte die Anzahl der NH₂-Gruppen pro Melem-Einheit im Melem am höchsten sein und über das Melem-Tetramer bis hin zum PCN deutlich abnehmen. Beim Melamin sind zwei Signale bei Wellenzahlen von 3468 und 3418 cm⁻¹ zu erkennen. Im Vergleich zu den hergestellten Katalysatoren sind die Signale des Melamins zu etwas kleineren Wellenzahlen verschoben.

Sekundäre Amine (NH-Gruppen) absorbieren schwächer und zeigen daher keine so scharfen Banden.^[222] In der Literatur wird den NH-Valenzschwingungen, aber auch den NH₂-Valenzschwingungen, des Melons der Bereich zwischen 3400 und 3000 cm⁻¹ zugeordnet.^[223] Diese breite Bande ist auch bei den hergestellten Katalysatoren zu erkennen (vgl. Abbildung 5.6).

Im Bereich von 1660–1450 cm⁻¹ sind in den Katalysatoren einige Banden zu erkennen, welche den C=N-Valenzschwingungen von konjugierten cyclischen Systemen zuzuordnen sind.^[222] Genauere Aussagen über einzelne Signale sind schwer zu treffen. Allerdings treten einige

Unterschiede in diesem Bereich zwischen den Katalysatoren auf. Die Katalysatoren M400_3h bis M450_3h zeigen bei 1591 cm^{-1} eine einzelne Bande. Bei den Katalysatoren einer höheren Synthesetemperatur ab 500 °C sind jedoch zwei Banden zu erkennen (vgl. Abbildung 5.6). Daher unterstützen die IR-Messungen die Beobachtungen der XRDs, dass die Katalysatoren M400_3h, M425_3h und M450_3h sich deutlich von den Katalysatoren höherer Synthesetemperatur unterscheiden. Erstere zeigten in den XRDs Reflexe des Melems, wohingegen letztere Reflexe von PCN zeigten. Das Melem-Tetramer (M475_3h) weist bei einer Wellenzahl von 1591 cm^{-1} eine deutlich verbreiterte Bande auf und unterscheidet sich damit sowohl von den Katalysatoren geringerer als auch höherer Synthesetemperatur.

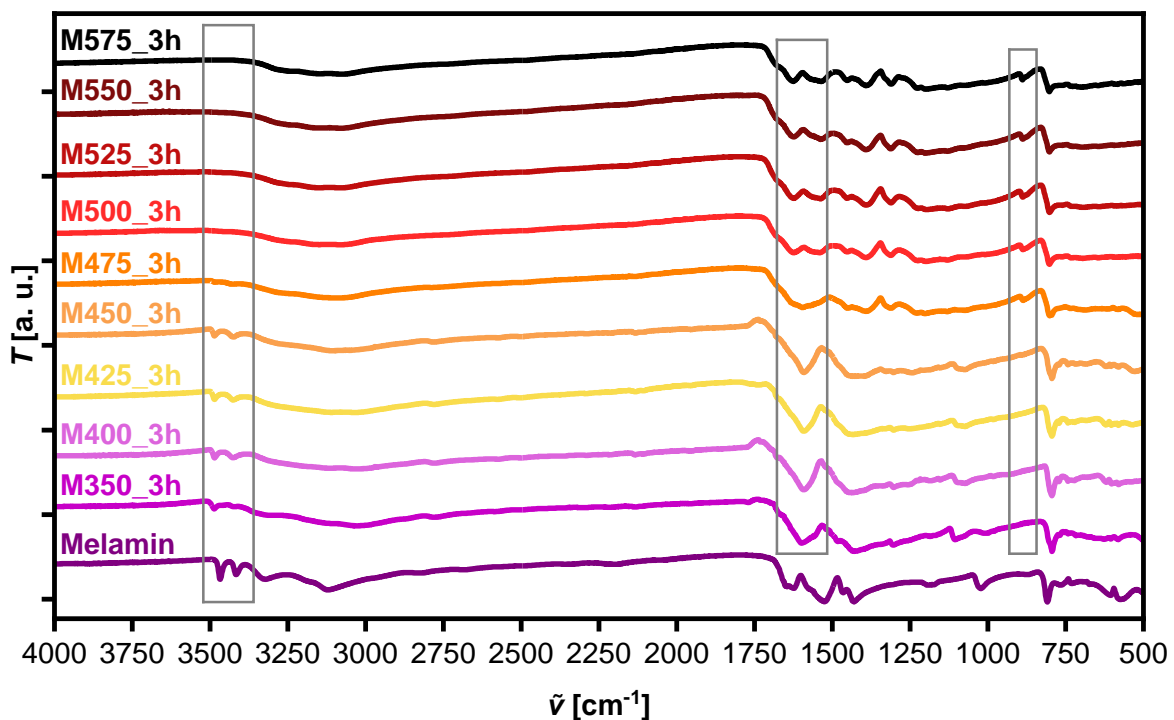


Abbildung 5.6. IR-Spektren der aus Melamin bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Katalysatoren.

Bei ca. 887 cm^{-1} tritt im IR-Spektrum bei den Katalysatoren M475_3h und höherer Synthesetemperatur ein Signal auf (vgl. Abbildung 5.6). Bei den Katalysatoren M400_3h bis M450_3h, die laut XRD zum Großteil nur aus Melem-Monomereinheiten bestehen, fehlt dieses Signal, was die Unterschiede zwischen diesen Katalysatoren belegt. Eine genaue Zuordnung des Signals kann jedoch nicht getroffen werden.

Die IR-Spektren der aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren, die PCN enthalten (H425_3h bis H575_3h), sehen den IR-Spektren des PCN aus Melamin (M500_3h bis M575_3h) sehr ähnlich und weisen die gleichen charakteristischen Signale auf (vgl. Abbildung 5.7). Die laut XRD unbekannte Vorstufe (H350_3h bis H400_3h), die bei der Herstellung aus Harnstoff auftritt, weist wie das PCN ebenfalls keine scharfen Banden im Bereich von $3490\text{--}3420\text{ cm}^{-1}$ auf. Diese waren bei den Melem-haltigen Katalysatoren (M425_3h und M450_3h) sehr

deutlich zu erkennen, wodurch sich die Ergebnisse des XRDs bestätigen, dass es sich bei diesen Katalysatoren nicht um Melem handelt. Allerdings sind eine relativ breite Bande bei ca. 3320 cm^{-1} und eine weitere relativ breite Bande bei ca. 3090 cm^{-1} zu erkennen, die auf NH_2 - oder NH -Gruppen hindeuten. Ein weiterer Unterschied zwischen der unbekanntem Vorstufe (H350_3h bis H400_3h) und den PCN-Katalysatoren (H425_3h bis H575_3h) ist an der Bande bei etwa 1726 cm^{-1} zu erkennen. Diese fehlt in den PCN-Katalysatoren und ist auch bei den Melem-haltigen Katalysatoren (M425_3h und M450_3h) nicht zu sehen. Diese relativ isolierte Bande spricht für das Vorhandensein einer Carbonylgruppe in den Katalysatoren.^[222] Für die Carbonylgruppe kommen sowohl Ester, Anhydride, Lactone, Carbonsäuren, Ketone und Aldehyde infrage.^[222] Sehr viel wahrscheinlicher erscheint jedoch das Vorhandensein einer Urethan-Gruppe oder einer Imid-Struktur^[222], da diese dem Strukturmotiv des Harnstoffs noch relativ ähnlich sind und da hierfür keine C-C-Bindungen wie im Falle eines Ketons oder Aldehyds gebildet werden müssen (vgl. Schema 5.1).

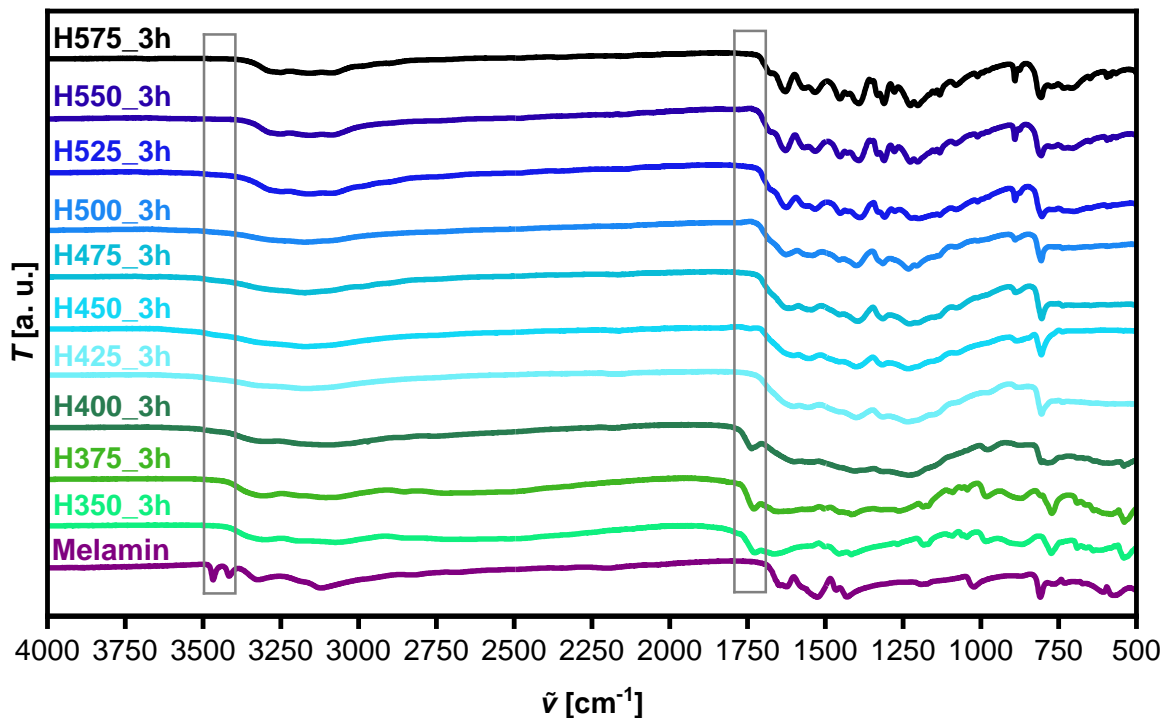
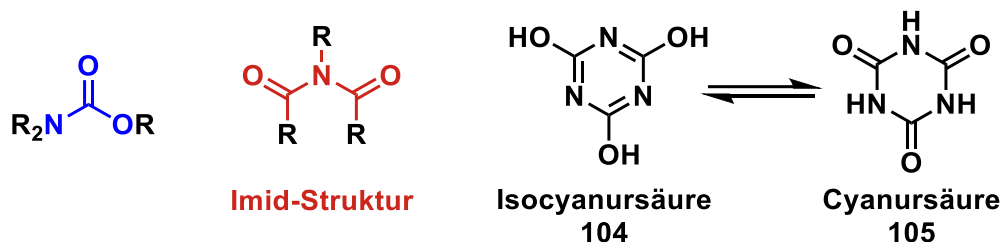


Abbildung 5.7. IR-Spektren der aus Harnstoff bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Katalysatoren.

Ein Beispiel für bekannte Ausgangsverbindungen des PCN, die solche Struktur motive enthält, ist Cyanursäure (**105**) (vgl. Schema 5.1). Cyanursäure (**105**) liegt mit Isocyanursäure (**104**) in einem tautomeren Gleichgewicht vor und wird zusammen mit Melamin in einer sogenannten supramolekularen Anordnung (engl. *supramolecular assembly*) als Ausgangsverbindung für PCN verwendet.^[224, 225, 226]



Schema 5.1. Darstellung einer Urethan-Gruppe und einer Imid-Struktur (links) und dem Tautomeriegleichgewicht zwischen Cyanursäure und Isocyanursäure (rechts).

Das XRD von **105** entspricht nicht den XRDs von H350_3h, H375_3h und H400_3h und auch das IR-Spektrum unterscheidet sich. Allerdings entspricht das XRD der supramolekularen Anordnung von Cyanursäure (**105**) und Melamin den XRDs von H350_3h bis H400_3h (vgl. Abbildung 5.4), wie ein Vergleich mit den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Literatur zeigt.^[225] Die charakteristischen Reflexe bei etwa 10–11°, 20°, 28° und 30° der Katalysatoren H350_3h bis H400_3h sind auch in den XRDs der Literatur in den gleichen Intensitätsverhältnissen vorhanden. Dies bedeutet, dass in den auf 350–400 °C aufgeheizten Katalysatoren aus Harnstoff (H350_3h bis H400_3h) Melamin und Cyanursäure gebildet wurden und sich bei den hohen Temperaturen eine auf Wasserstoffbrückenbindungen beruhende Anordnung gebildet hat (vgl. Abbildung 5.8).

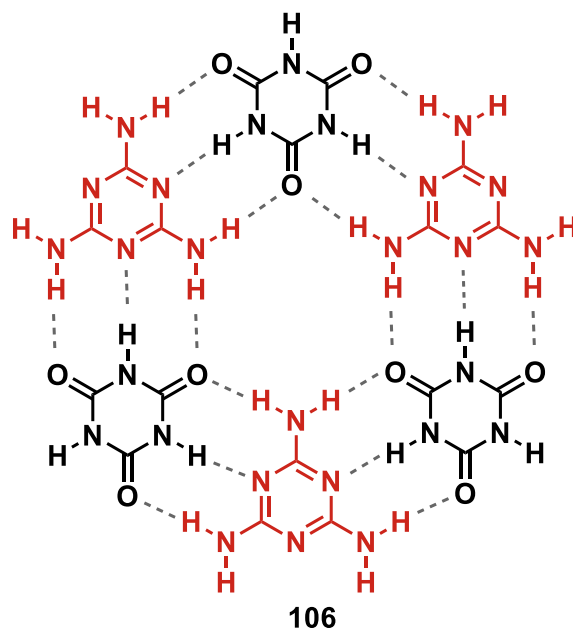


Abbildung 5.8. Ausschnitt der supramolekularen Anordnung von Melamin (rot) und Cyanursäure (schwarz). Die gestrichelten Linien sollen die Wasserstoffbrückenbindungen symbolisieren.

Die Katalysatoren aus Melamin (M350_3h und M400_3h) zeigen diese Reflexe nicht, wodurch die unterschiedlichen Reaktionspfade des PCN aus den unterschiedlichen Ausgangsverbindungen deutlich werden.

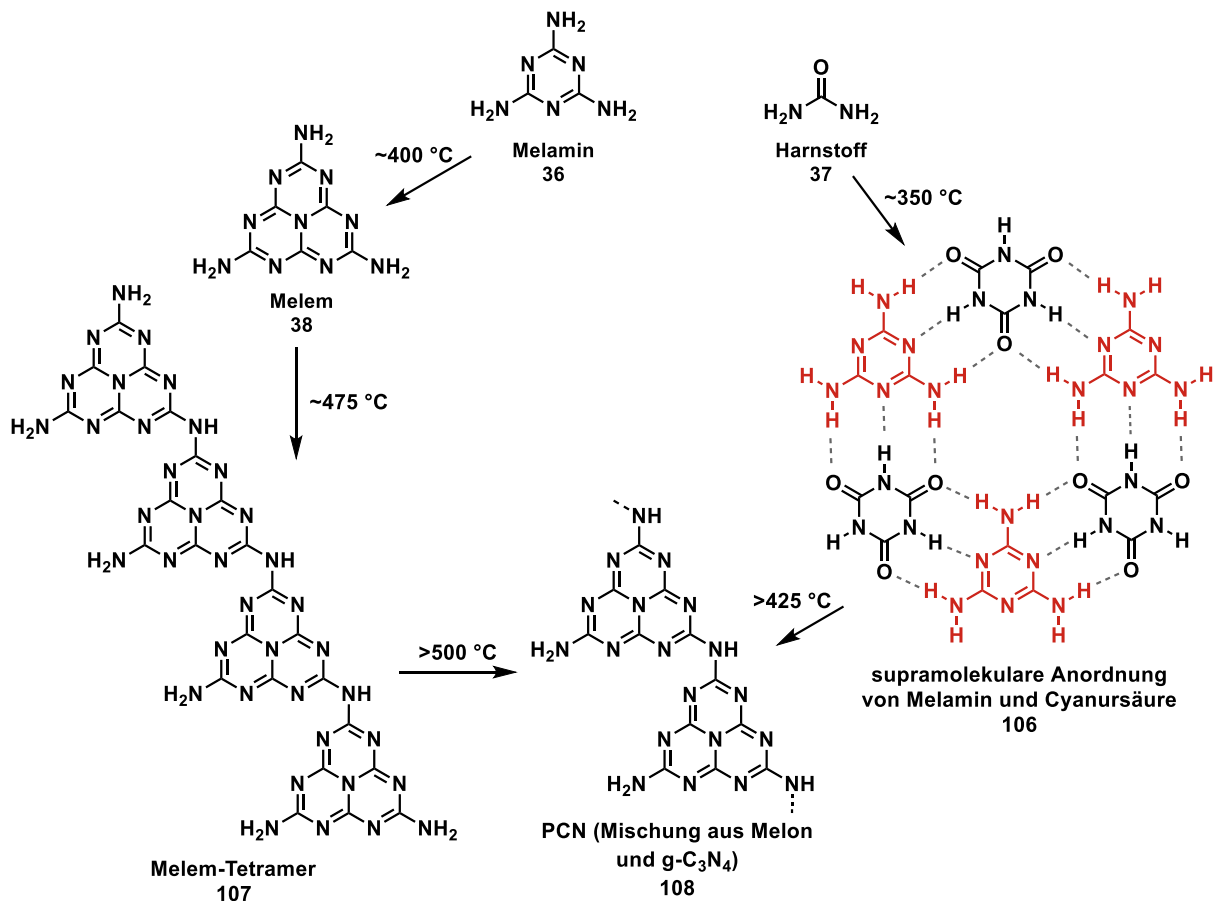
Die Synthese der supramolekularen Anordnung in der Literatur erfolgte über das Hinzufügen einer Cyanursäure-Chloroform-Lösung zu einer wässrigen Melamin-Lösung. Nach der

Filtration und Trocknung des erhaltenen Feststoffs wurde das Produkt der supramolekularen Anordnung erhalten, welches im XRD die gleichen Reflexe wie die Katalysatoren H375_3h bis H400_3h aufweist.^[225] Durch anschließendes Aufheizen des Feststoffs auf 550 °C erhielt die Arbeitsgruppe um *Dolai* et al. das PCN.^[225] Sehr erstaunlich ist, dass sich diese Anordnung in den Katalysatoren H375_3h bis H400_3h ausgebildet hat und bis zu einer Temperatur von bis zu 400 °C erhalten bleibt, bevor eine Umwandlung zum PCN stattfindet. Die Anwesenheit von Melamin und Cyanursäure in den Katalysatoren H350_3h bis H400_3h wird durch die Tatsache gestützt, dass sich sowohl Melamin^[216] als auch Cyanursäure^[224] durch Pyrolyse von Harnstoff großtechnisch herstellen lassen. Eine Erklärung für die höhere Stabilität der supramolekularen Anordnung im Vergleich zu Melamin könnte in den Wasserstoffbrückenbindungen begründet liegen. Die Sauerstoffatome der Cyanursäure sorgen für eine stärker polarisierte Bindung zwischen den N- und H-Atomen der NH₂-Gruppen des Melamins. So wird die negative Partialladung am N-Atom der NH₂-Gruppe erhöht und infolgedessen die positive Partialladung am C-Atom des Melamins verringert. Dadurch sinkt die Reaktivität des C-Atoms für die Reaktion mit einem Nucleophil wie Cyanamid, welches durch die Zersetzung von Melamin entsteht. So werden weniger Melamin-Moleküle nucleophil angegriffen und es bildet sich kein Melem aus, welches ansonsten durch Polyadditions- und Kondensationsreaktionen von Melamin mit Cyanamid entstehen würde.^[82, 227]

Die bisherigen Erkenntnisse der Röntgen-Pulverdiffraktogramme und der IR-Spektren sind in Schema 5.2 in einer schematischen Darstellung zusammengefasst. Die Temperaturangaben sind nur ungefähre Angaben, da die Untersuchung in 25 °C-Schritten erfolgte und zudem keine Aussage für tiefere Temperaturen gemacht werden kann. Eventuell treten zwischen den untersuchten Temperaturen noch weitere Zwischenstufen auf. Beim Aufheizen von Melamin (**36**) auf 350 °C für 3 h bildet sich ein Komposit, welches aus Melamin und Melem besteht. Ein Erhitzen von Melamin auf Temperaturen von 400 °C bis 450 °C führt zur Bildung von Melem (**38**), wobei noch Nebenprodukte wie vermutlich das Melem-Tetramer vorhanden sind. Bei etwa 475 °C bildet sich ausschließlich das Melem-Tetramer (**107**), welches bei weiterem Erhitzen auf über 500 °C Melon und vermutlich g-C₃N₄ bildet. Diese Mischung wird in dieser Arbeit als PCN (**108**) bezeichnet. Das Melem-Dimer und -Trimer konnten nicht beobachtet werden. Allerdings könnten diese anteilig in den Proben M425 und M450 vorliegen, da sich die Signale im XRD mit denen des Melems und des Melem-Tetramers überlagern können.

Das Aufheizen von Harnstoff (**37**) verläuft hingegen über andere Zwischenstufen (vgl. Schema 5.2). Bei Temperaturen zwischen 350–400 °C bilden sich Cyanursäure und Melamin, die eine sogenannte supramolekulare Anordnung (**106**) bilden. Aus dieser geht bei Temperaturen ab etwa 425 °C das PCN (**108**) hervor. Diese Angaben beziehen sich jeweils nur auf eine Syntheszeit von 3 h.

Im Folgenden werden die Eigenschaften wie z. B. die spezifische Oberfläche der einzelnen Katalysatoren miteinander verglichen. Hierbei wird jedoch nicht näher auf die Katalysatoren M350_3h und M400_3h eingegangen, weil diese hauptsächlich aus Melamin und Melem bzw. aus Melem zusammengesetzt sind. Sie erfüllen daher nicht die Kriterien für heterogene Katalysatoren, weil diese Verbindungen in heißem Wasser oder DMSO gelöst werden können. Die Stickstoffsorptionsisothermen der bei unterschiedlichen Temperaturen aus Melamin hergestellten Materialien zeigen bis auf die adsorbierte Menge an N₂ keine Unterschiede und entsprechen dem Isothermen-Typ IIb (vgl. Abbildung 3.1 und Abbildung 5.9). Es ist lediglich eine schmale Hysterese bei Relativdrücken größer als 0.5 zu erkennen, die auf interpartikuläre Abstände und nicht auf ein poröses Material hindeutet. Es handelt sich bei den Katalysatoren also im Wesentlichen um unporöse oder makroporöse Materialien, wobei Makroporen allerdings nicht mittels Stickstoffsorption erfasst werden können.



Schema 5.2. Auf den Ergebnissen dieser Arbeit basierende schematische Darstellung der Zwischenprodukte beim Aufheizvorgang von Melamin bzw. Harnstoff für die Synthese von PCN. Die finale Synthesetemperatur wurde jeweils für 3 h gehalten. Die schwarzen gestrichelten Bindungen beim PCN sollen symbolisieren, dass sich das Strukturmuster wiederholt und ein polymerer Strang gebildet wird. Die gestrichelten Linien der supramolekularen Anordnung sollen die Wasserstoffbrückenbindungen symbolisieren.

Die adsorbierte Menge an N₂ steigt mit höherer Synthesetemperatur an. Dies spiegelt sich in den nach der BET-Methode ermittelten spezifischen Oberflächen wider. Die Probe M425_3h, die zum Großteil aus Melem besteht, besitzt eine spezifische Oberfläche von 2 m² g⁻¹. Mit

steigender Synthesetemperatur nimmt die spezifische Oberfläche zu und erreicht für M575_3h mit $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ den höchsten Wert der aus Melamin hergestellten Katalysatoren. Im Vergleich zu mikroporösen Festkörpern wie z. B. Aktivkohlen mit spezifischen Oberflächen von teilweise deutlich über $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ist dieser Wert sehr gering.^[228] Der Vergleich zu unporösen Kohlen (engl. *carbon black*) mit spezifischen Oberflächen zwischen $6\text{--}29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ zeigt jedoch, dass die aus Melamin hergestellten Materialien im unteren bis mittleren Bereich der spezifischen Oberflächen von unporösen Kohlenstoffmaterialien liegen.^[229]

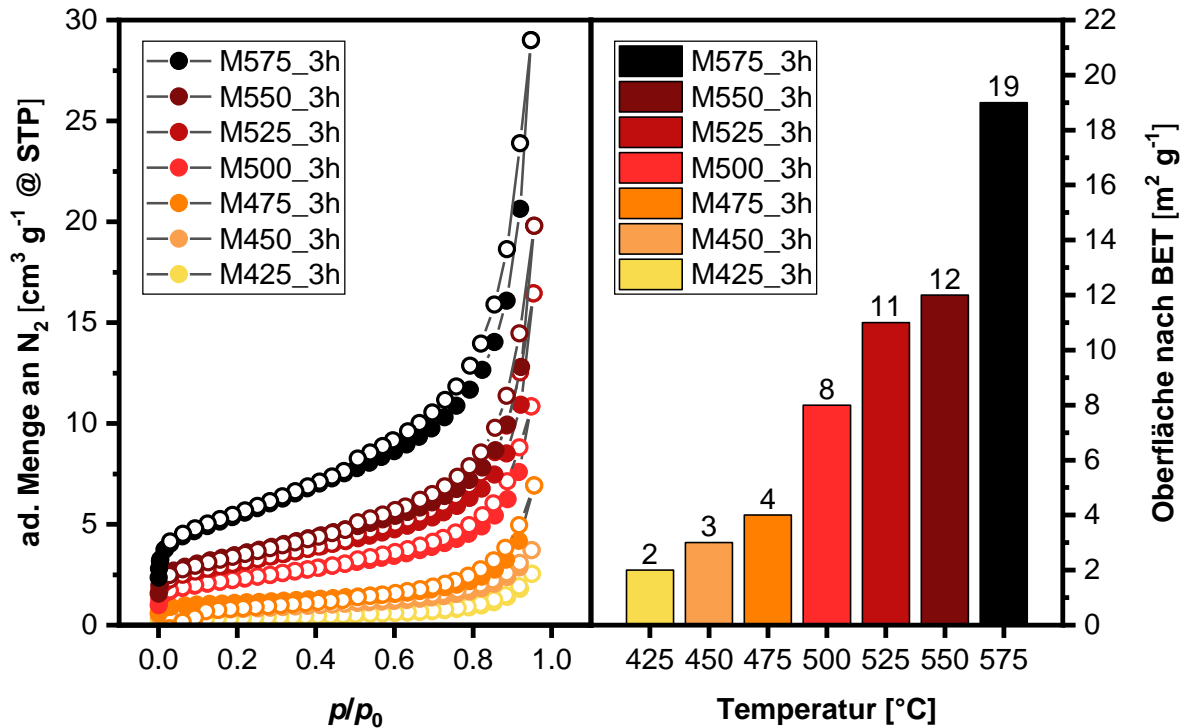


Abbildung 5.9. Stickstoffsorptionsisothermen der aus Melamin bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Katalysatoren. Gefüllte Kreise zeigen die Punkte der Adsorption und ungefüllte Kreise die Desorption (links). Die ermittelten BET-Oberflächen sind als Balkendiagramm in Abhängigkeit der Synthesetemperatur dargestellt. Die Werte über den Balken geben die Oberfläche in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ wieder (rechts).

Die spezifische Oberfläche von bei $500\text{--}600 \text{ °C}$ für 3 h aus Melamin hergestelltem PCN in der Literatur liegt zwischen $4\text{--}24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und nimmt ebenfalls mit einer höheren Synthesetemperatur zu.^[230] Die spezifische Oberfläche des Melem-Tetramers (M475_3h) ist mit $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ sehr gering und liegt unter den spezifischen Oberflächen eines von Lau et al. bei 450 °C hergestelltem Melem-Dimers bzw. Melem-Trimers mit $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[208] Der Unterschied kann jedoch durch eine längere Synthesezeit von 12 h und einer Argonatmosphäre beim Aufheizen der Proben in der Literatur erklärt werden.

Die aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren zeigen ebenfalls Isothermen des Typs IIb (vgl. Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11).

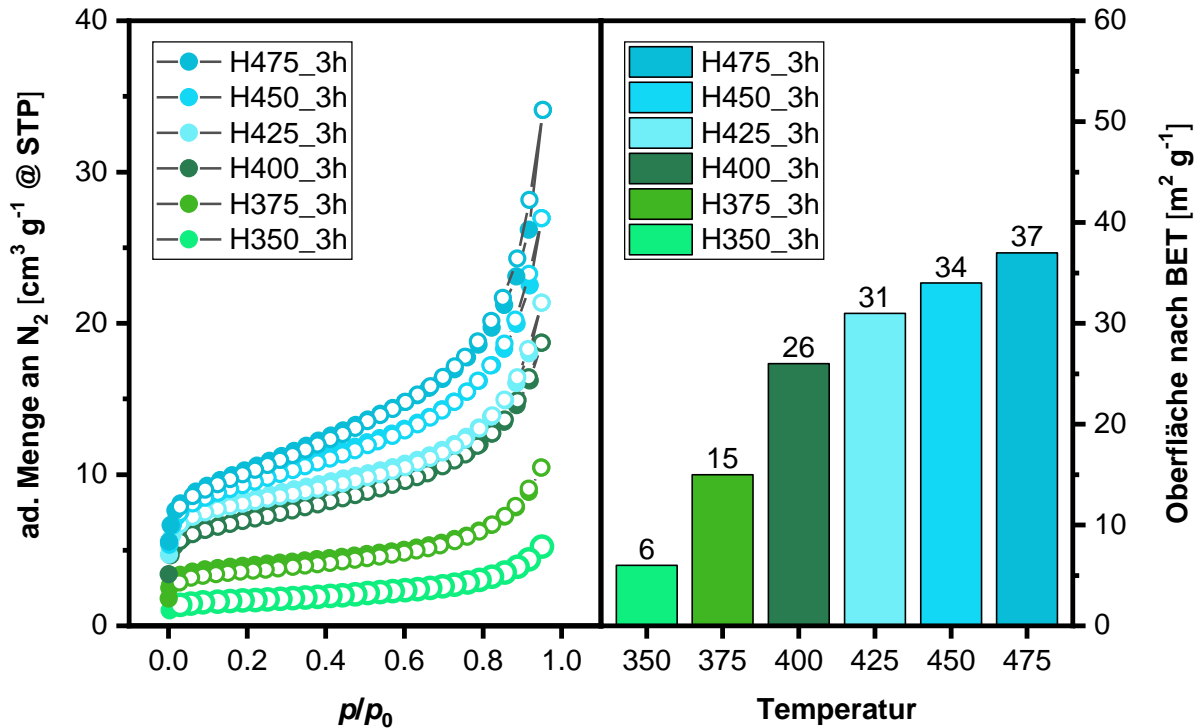


Abbildung 5.10. Stickstoffsorptionsisothermen von aus Harnstoff bei Temperaturen von 350–475 °C hergestellten Katalysatoren. Gefüllte Kreise zeigen die Punkte der Adsorption und ungefüllte Kreise die Desorption (links). Die ermittelten BET-Oberflächen sind als Balkendiagramm in Abhängigkeit der Synthesetemperatur dargestellt. Die Werte über den Balken geben die Oberfläche in m² g⁻¹ wieder (rechts).

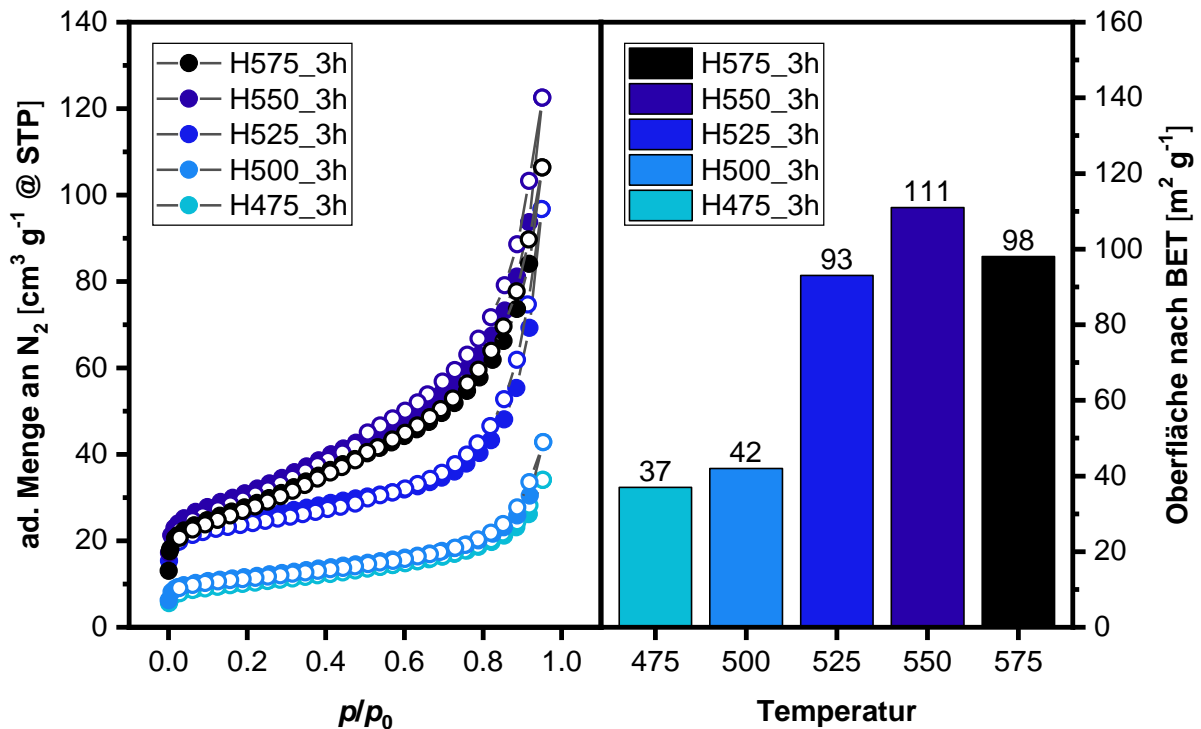


Abbildung 5.11. Stickstoffsorptionsisothermen von aus Harnstoff bei Temperaturen von 475–575 °C hergestellten Katalysatoren. Gefüllte Kreise zeigen die Punkte der Adsorption und ungefüllte Kreise die Desorption (links). Die ermittelten BET-Oberflächen sind als Balkendiagramm in Abhängigkeit der Synthesetemperatur dargestellt. Die Werte über den Balken geben die Oberfläche in m² g⁻¹ wieder (rechts).

Die Katalysatoren aus Harnstoff zeigen, wie die aus Melamin hergestellten Katalysatoren, eine sehr schmale Hysterese bei Relativdrücken größer 0.5. Zwischen den Temperaturen von 350 bis 500 °C nehmen die spezifischen Oberflächen mit steigender Synthesetemperatur von 6 m² g⁻¹ auf 42 m² g⁻¹ in kleinen Schritten zu. Die aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren besitzen damit im Vergleich zu den Katalysatoren aus Melamin spezifische Oberflächen, die um das fünf- bis zwanzigfache größer sind. Ein möglicher Grund könnte die amorphere Struktur der aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren sein. Durch die größere Unordnung entstehen eventuell mehr Hohlräume, woraus eine höhere spezifische Oberfläche resultiert. Eine Erhöhung der Synthesetemperatur auf 525 °C bzw. 550 °C führt bei den Katalysatoren aus Harnstoff zu einem Anstieg der spezifischen Oberfläche auf 93 m² g⁻¹ bzw. 111 m² g⁻¹. Die weitere Erhöhung der Temperatur auf 575 °C führt zu einem leichten Abfall der spezifischen Oberfläche auf 98 m² g⁻¹. Der Grund für diesen Abfall könnte in einer möglichen teilweisen Zersetzung des Materials bei 575 °C begründet liegen, wodurch die Struktur teilweise zerstört wird. Allerdings konnte dieser Abfall nicht bei den aus Melamin hergestellten Katalysatoren beobachtet werden. Dieser Unterschied zwischen den aus Melamin bzw. Harnstoff hergestellten Katalysatoren lässt sich auch in TGA-Messungen beobachten, denn die Probe H525_3h zeigte bei 600 °C einen Massenverlust von über 8 % (vgl. Anhang 9.2). Die aus Melamin hergestellte Probe M525_3h zeigte bei 600 °C einen geringeren Massenverlust von weniger als 5 %. Dies deutet auf eine größere Temperaturstabilität der aus Melamin hergestellten Katalysatoren hin. Allerdings beträgt der Unterschied der Oberflächen von Probe H575_3h und H550_3h nur 10 % und ist damit nicht sehr groß.

Der generelle Anstieg der spezifischen Oberfläche mit steigender Synthesetemperatur für Materialien aus Harnstoff wurde ebenfalls von Xu et al. beobachtet.^[231] Die spezifischen Oberflächen der Katalysatoren von Xu et al., die bei 450–600 °C hergestellt wurden, liegen im Bereich von 20 bis 73 m² g⁻¹ und sind damit niedriger als die in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren.^[231] Der Grund liegt vermutlich in der kürzeren Synthesezeit von 2 h für die Proben in der Literatur.

Ein Absinken der spezifischen Oberfläche bei höheren Temperaturen konnte von der Arbeitsgruppe um Xu et al. jedoch nicht beobachtet werden.^[231] In der Literatur weisen Proben, die bei 550 °C aus einer Melamin-Cyanursäure-Anordnung hergestellt wurden, Oberflächen 54 bis 106 m² g⁻¹ auf.^[225] Dies entspricht in etwa den Werten der Katalysatoren H500_3h bis H550_3h. Der Grund für die deutlich höheren Oberflächen der aus Harnstoff im Vergleich zu den aus Melamin hergestellten Katalysatoren könnte deshalb in den unterschiedlichen Zwischenstufen begründet liegen. Laut den Ergebnissen der XRD-Messung liegt bei der Probe aus Harnstoff bei 400 °C noch eine supramolekulare Anordnung aus Melamin und Cyanursäure vor, wohingegen die Probe aus Melamin bei 400 °C zum Großteil aus Melem besteht. Die Cyanursäure und das Melamin scheinen ohne weitere Zwischenstufe direkt in das

PCN umgewandelt zu werden. Wenn doch eine Zwischenstufe auftritt, so existiert diese nur in einem sehr engen Temperaturbereich. Vermutlich zersetzt sich deshalb noch ein Teil des Melamins und der Cyanursäure, während sich gleichzeitig bereits PCN bildet. Dies könnte für eine höhere Entwicklung von gasförmigem NH_3 , CO_2 und H_2O sorgen, wodurch eine größere Unordnung in der Struktur des PCN und damit eine höhere Oberfläche entsteht. Dieser Effekt tritt bei den Katalysatoren aus Melamin, die Melem als Zwischenstufe bilden, nicht auf, weil Melem eine größere Temperaturstabilität von über 450 °C aufweist.^[211] Melamin wandelt sich hingegen bei niedrigen Relativdrücken von NH_3 schon ab Temperaturen von 300 °C in Melem um und Cyanursäure reagiert bei Temperaturen von etwa 350 °C zu Melamin.^[216, 224] Die Entstehung der supramolekularen Anordnung aus diesen beiden Verbindungen in den Katalysatoren H350_3h bis H400_3h sorgt vermutlich durch die Wasserstoffbrückenbindungen für eine relativ hohe Temperaturstabilität. Bei Temperaturen im Bereich von $375\text{--}400\text{ °C}$ findet allerdings eine Umwandlung oder Zersetzung der Struktur statt, wie anhand der Röntgen-Pulverdiffraktogramme zu erkennen ist. Bei Temperaturen ab 425 °C ist die Struktur der supramolekularen Anordnung verschwunden und aufgrund der Überschreitung der Temperatur, bei welcher sich Melamin und Cyanursäure eigentlich umwandeln, kommt es zur direkten Umwandlung der supramolekularen Anordnung in PCN, ohne dass zuerst Melem gebildet wird. Durch diese deutliche Überschreitung der Temperatur, bei welcher die Einzelverbindungen stabil sind, zersetzt sich zudem vermutlich ein Großteil des Melamins und der Cyanursäure, wodurch die angesprochenen Gase entstehen. In der Literatur wird dies mit dem englischen Begriff *bubble templating* bezeichnet, da während der Ausbildung des PCN-Netzwerkes Gasblasen gebildet werden.^[232] Zhang et al.^[232] erreichten dies zum Beispiel durch eine Mischung aus Dicyandiamid und Harnstoff, wohingegen Wang et al.^[233] Harnstoff mit Wasser mischten und anschließend aufheizten. Die TEM-Aufnahmen von Probe H550_3h unterstützen die Theorie der Ausbildung von Gasblasen in den Katalysatoren aus Harnstoff (vgl. Abbildung 5.12).

Denn die Partikel von H550_3h zeigen hellere Bereiche mit einer höheren Transmission von Elektronen, was auf Hohlräume in den Partikeln schließen lässt. Vermutlich entsteht dadurch auch eine größere Unordnung innerhalb des Kristallgitters und die Probe hat eine größere spezifische Oberfläche als vergleichbare Katalysatoren aus Melamin. Dies unterstützt zudem die beobachteten breiteren Reflexe in den XRDs (vgl. Abbildung 5.4), die somit vermutlich auf amorphe Partikel zurückzuführen sind. Die beobachteten Hohlräume haben eine Größe zwischen 5 und 45 nm , wobei die auf der TEM-Aufnahme beruhende Verteilung der Porengröße (Abbildung 5.12 c) zeigt, dass die meisten Hohlräume in etwa eine Größe von 20 bis 40 nm besitzen. Diese Hohlräume sind vermutlich nicht als Poren im Sinne von Kanälen aufzufassen, sondern sie ermöglichen eher einen Zugang zu den Schichten innerhalb eines Partikels, die bei den Katalysatoren aus Melamin nicht zugänglich sind. Dies erklärt die deutlich

höhere Oberfläche des PCN aus Harnstoff und die geringere Kristallinität aufgrund der geringeren Anzahl an übereinanderliegenden Schichten. Zudem ist zu erkennen, dass die Probe M550_3h diese Hohlräume nicht aufweist (vgl. Abbildung 5.12 d). Die TEM-Aufnahme zeigt ein Agglomerat von mehreren Partikeln, die teilweise deutlich größer zu sein scheinen als bei H550_3h. Jedoch sind auch ausgefranste Bereiche zu erkennen, die auf kleine Partikel hindeuten. In beiden Katalysatoren ist die Schichtstruktur des PCN an den unterschiedlichen Graustufen bei sich überlappenden Schichten oder Partikeln zu erahnen.

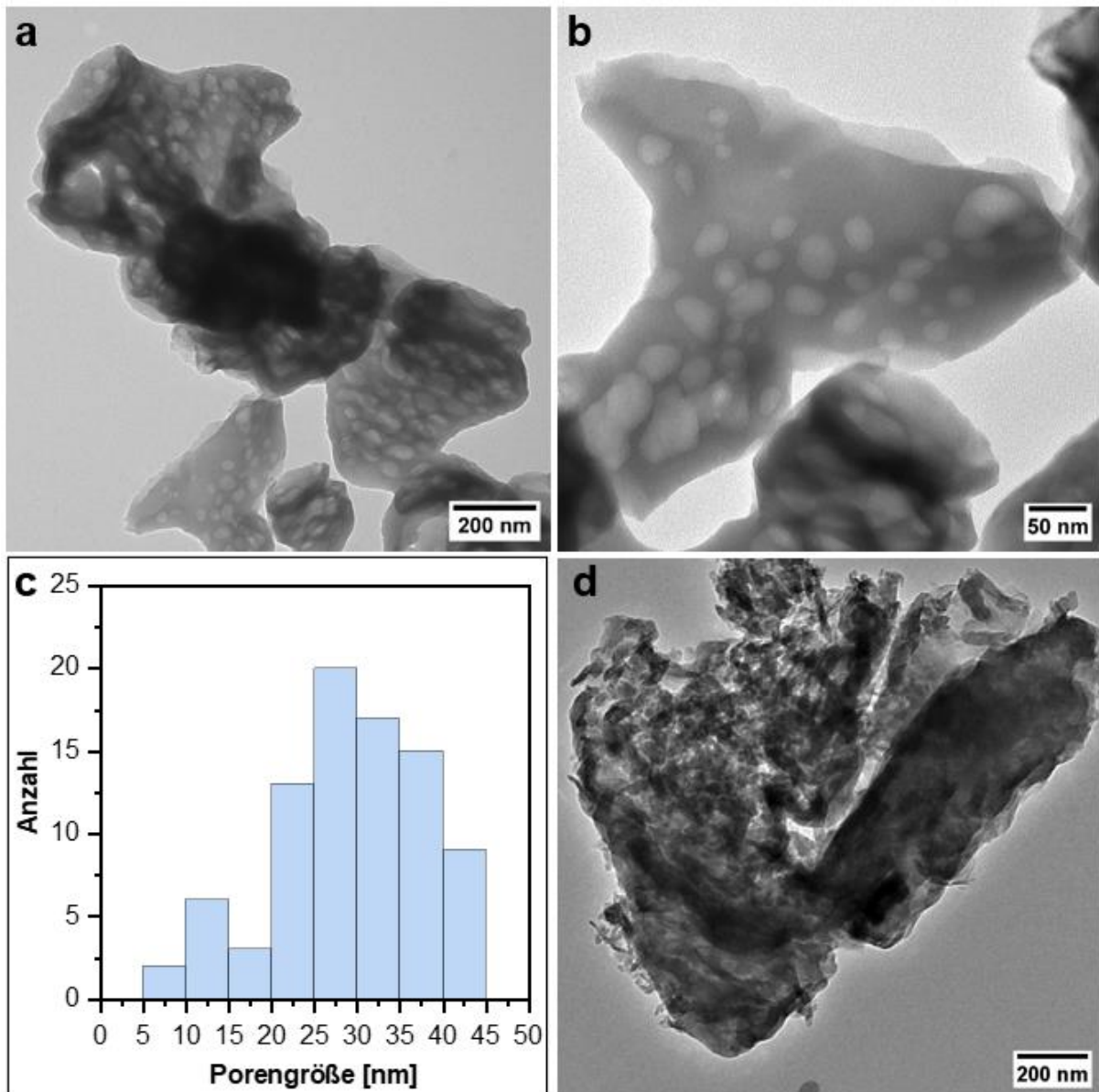


Abbildung 5.12. TEM-Aufnahmen von H550_3h (a, b), Verteilung der Porengröße von H550_3h auf Basis von TEM-Aufnahme in a (c) sowie HRTEM-Aufnahme von M550_3h (d). Für die Erstellung der Porengrößenverteilung wurde immer der größte Durchmesser der Pore verwendet.

Bei H475_3h ist diese Schichtstruktur hingegen deutlicher zu erkennen (vgl. Abbildung 5.13). An einigen Rändern der Partikel ist die Transmission der Elektronen deutlich größer, was an dem dunkleren Grauton zu erkennen ist. Deshalb scheint es, als ob die Ränder der Partikel von H475_3h teilweise aufgerollt sind, was bei H550_3h nicht zu erkennen ist.

Vermutlich tritt dies nur bei Partikeln mit relativ wenigen Schichten auf, welche bei höheren Temperaturen agglomeriert oder aber zerstört sind, sodass bei H550_3h diese aufgerollten Ränder nicht zu beobachten sind. Die Probe H475_3h zeigt ebenfalls Hohlräume in den Partikeln oder zwischen deren Schichten. Die Porengrößenverteilung auf Grundlage der TEM-Aufnahme zeigt Hohlräume im Bereich von 5–60 nm (vgl. Abbildung 5.13 c).

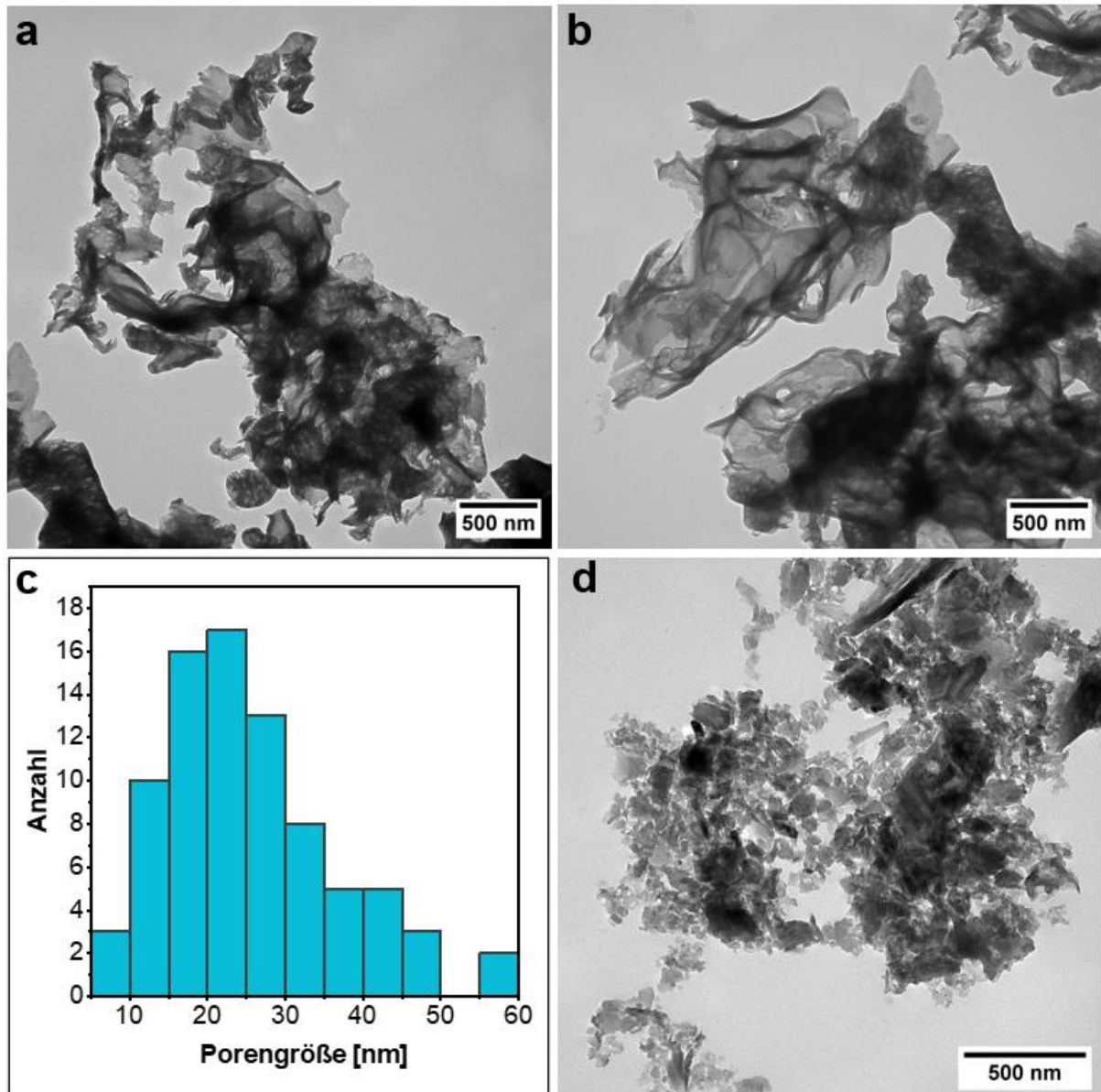


Abbildung 5.13. TEM-Aufnahmen von H475_3h (a, b), Verteilung der Porengröße von H475_3h auf Basis von TEM-Aufnahme in a (c) sowie TEM-Aufnahme von M475_3h (d). Für die Erstellung der Porengrößenverteilung wurde immer der größte Durchmesser der Pore verwendet.

Im Vergleich zu H550_3h lassen sich einige größere Hohlräume zwischen 45 nm und 60 nm beobachten und der Großteil der Hohlräume weist Größen von 10–35 nm auf. Im Vergleich zu H550_3h sind die Größen der Hohlräume mit der größten Häufigkeit von H475_3h damit zu etwas kleineren Werten verschoben. Möglicherweise findet mit steigender Synthesetemperatur eine Vergrößerung der Hohlräume statt, da das PCN sich an den Rändern der Hohlräume leichter zersetzt. An den größten Hohlräumen mit 50–60 nm in

H475_3h findet möglicherweise eine so starke Zersetzung statt, dass sich die Schichten oder Partikel voneinander ablösen und daher in H550_3h keine Hohlräume dieser Größenordnung zu erkennen sind. Des Weiteren fällt auf, dass die Partikel an den Rändern teilweise stärker ausgefranst sind als bei H550_3h.

Die TEM-Aufnahme des Katalysators M475_3h unterscheidet sich stark von denen der anderen Katalysatoren, da die Partikel von M475_3h deutlich kleiner sind. Der Großteil der Partikel ist unter 100 nm groß und es können sogar Partikel mit einer Größe von unter 30 nm beobachtet werden. Partikel in dieser Größenordnung sind in den anderen Katalysatoren entweder nicht oder nur zu einem sehr kleinen Anteil vorhanden. Zudem fällt auf, dass M475_3h trotz der sehr kleinen Partikel nur eine spezifische Oberfläche von $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ hat, wohingegen H475_3h eine beinahe um den Faktor 10 höhere spezifische Oberfläche besitzt. Dies spricht für die oben beschriebene Erklärung, dass die Hohlräume in den Katalysatoren aus Harnstoff den Zugang zu den Schichten innerhalb eines Partikels ermöglichen. Bei M475_3h stehen trotz der kleinen Partikel immer nur noch die äußeren Schichten der Partikel für eine Adsorption zur Verfügung.

TEM-Aufnahmen von H350_3h, also dem supramolekularen Zusammenschluss von Cyanursäure und Melamin, wurden nicht durchgeführt, da die Befürchtung bestand, dass Melamin oder Cyanursäure im Hochvakuum in die Messapparatur gelangen könnten.

Neben den strukturellen Betrachtungen mittels XRD, XPS und TEM sowie den Gassorptionmessungen für die Ermittlung der spezifischen Oberfläche, muss auch die Bandlücke der Katalysatoren betrachtet werden. Hierzu wurden UV-Vis-Messungen durchgeführt und die erhaltenen Daten anschließend mit der KUBELKA-MUNK-Funktion umgerechnet und die Ergebnisse als TAUC-Plots dargestellt. Über die Extrapolation des linearen Bereichs kann mit dem Schnittpunkt der entstehenden Geraden mit der x-Achse die Bandlücke ermittelt werden. Dies ist beispielhaft für die Probe M425_3h dargestellt, wodurch sich eine Bandlücke von etwa 3.04 eV ergibt (vgl. Abbildung 5.14). Melem besitzt eine direkte Energielücke zwischen HOMO und LUMO von 3.1 eV, was relativ gut mit M425_3h übereinstimmt.^[234] Die Probe M450_3h, die ebenfalls zum Großteil Melem enthält, zeigt eine direkte Bandlücke von 2.99 eV.

Ein Vergleich des Melem-Tetramers (M475_3h) mit der Literatur ist nicht möglich, da keine Angaben zur Bandlücke gefunden werden konnten. Die Auswertung von M475_3h als indirekter Halbleiter führt zu einer Bandlücke von 2.80 eV (vgl. Abbildung 5.15).

Melon wird in der Literatur^[209, 223] als direkter Halbleiter beschrieben. Die Arbeitsgruppe um *Inoki et al.*^[223] stellte Melon aus Melamin bei 500 °C für 5 h her und konnte eine Bandlücke von 2.73 eV bestimmen. Obwohl diese Literaturstelle angibt, dass es sich bei Melon um einen direkten Halbleiter handelt, bleibt unklar, ob dies bei der Berechnung der Bandlücke

berücksichtigt wurde. Die Arbeitsgruppe um *Vijayaranga et al.* wertet Melon dagegen als indirekten Halbleiter aus, was zu einer Bandlücke von 2.72 eV führt.^[235]

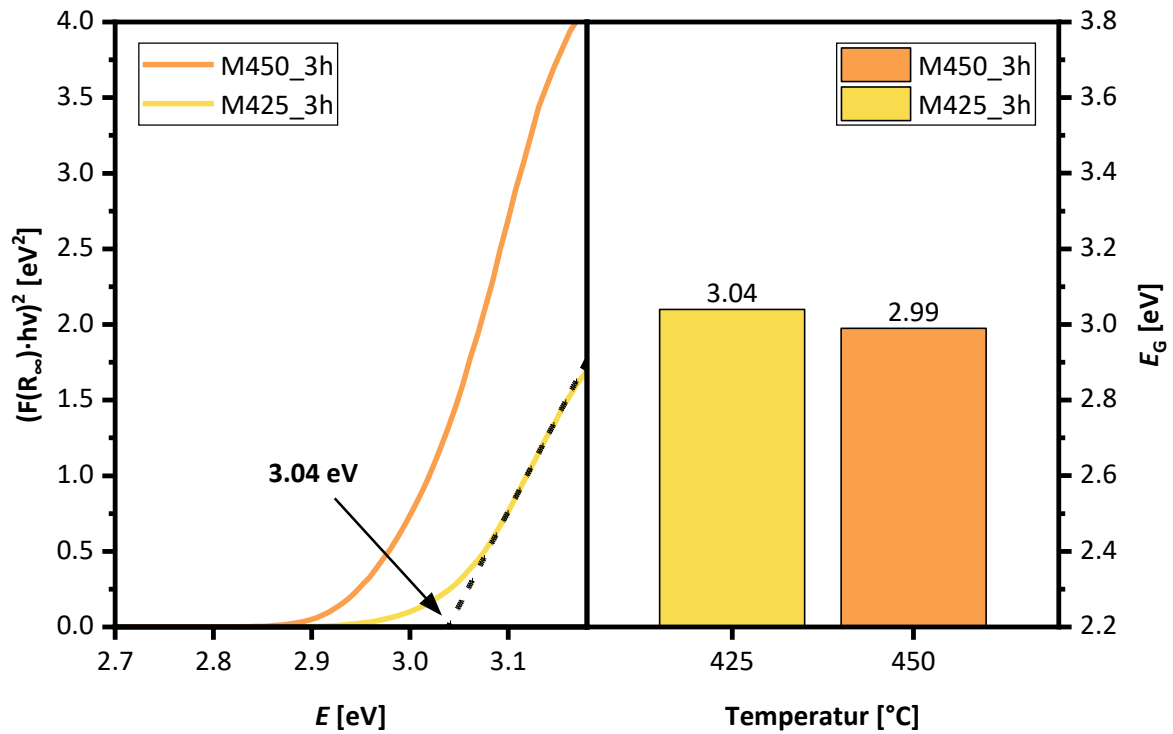


Abbildung 5.14. TAUC-Plots (links) und direkte Bandlücken (rechts) der bei unterschiedlichen Temperaturen aus Melamin hergestellten Katalysatoren. Die graphische Auswertung der Bandlücke ist für M425_3h dargestellt (links).

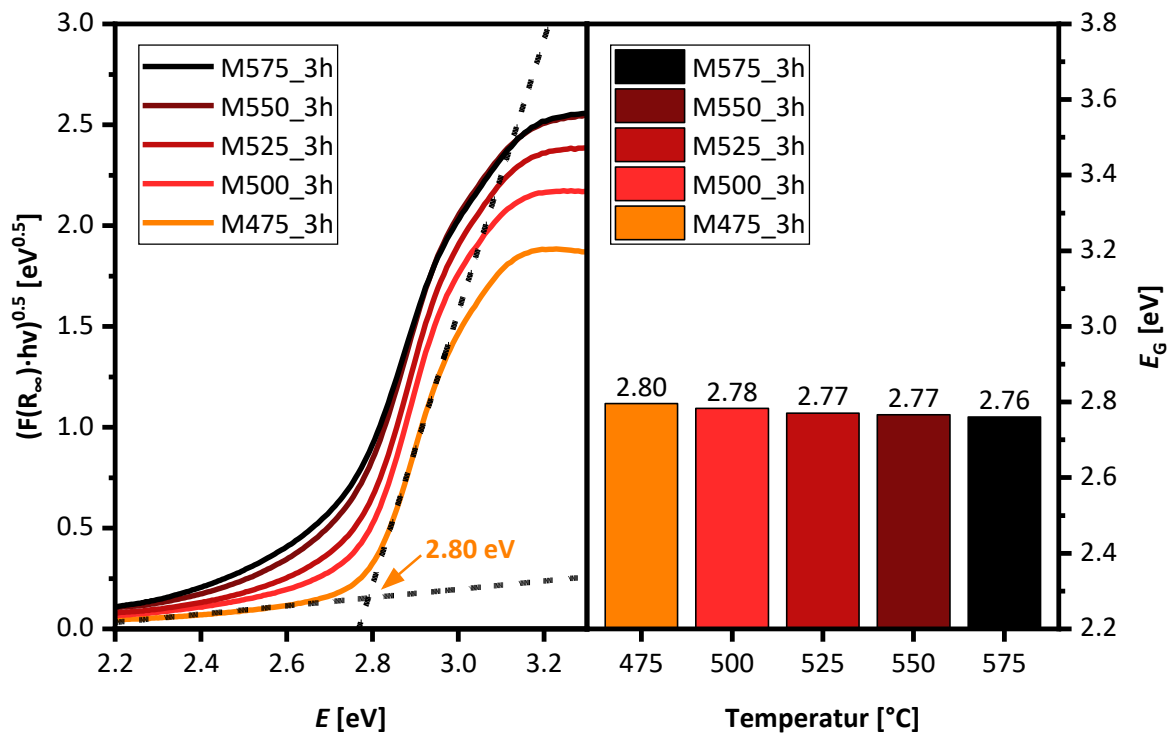


Abbildung 5.15. TAUC-Plots (links) und indirekte Bandlücken (rechts) der bei unterschiedlichen Temperaturen aus Melamin hergestellten Katalysatoren. Die graphische Auswertung der Bandlücke ist für M475_3h dargestellt (links).

Das g-C₃N₄, welches in den meisten Veröffentlichungen ebenfalls Melon enthält, wird als indirekter Halbleiter angesehen. Dies gilt zudem für die Veröffentlichungen, die das Material als PCN bezeichnen. In dieser Arbeit wird das PCN ebenfalls als indirekter Halbleiter betrachtet, da sich dies am besten mit den experimentellen Daten deckt, wie sich im Kapitel mit der α -Aminomethylierung zeigen wird (vgl. 5.3). Wären die Katalysatoren direkte Halbleiter, so wären die Bandlücken deutlich größer, wodurch beispielsweise H525_3h unter Verwendung der 475 nm LED keine photokatalytische Aktivität zeigen dürfte. Allerdings zeigt H525_3h unter Einsatz dieser LED eine photokatalytische Aktivität. Deshalb wird für die Katalysatoren M500_3h bis M575_3h sowie für das aus Harnstoff hergestellte PCN eine indirekte Bandlücke angenommen (vgl. Abbildung 5.15 und Abbildung 5.16).

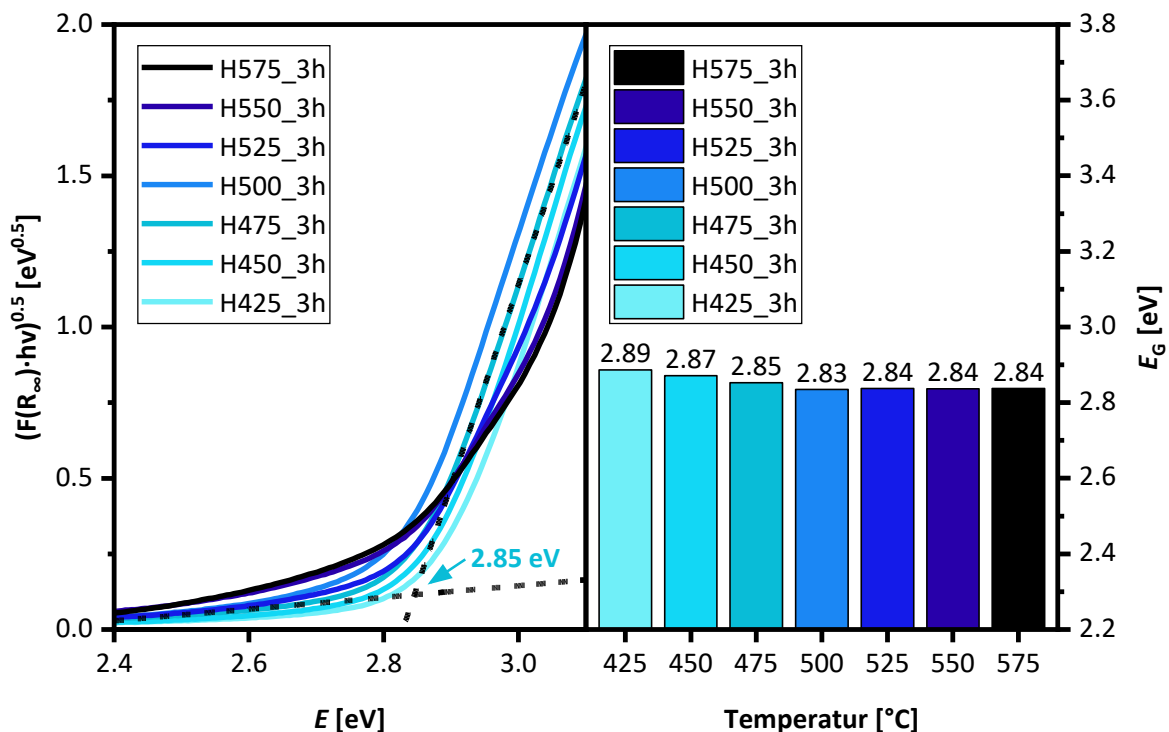


Abbildung 5.16. TAUC-Plots (links) und indirekte Bandlücken (rechts) der bei unterschiedlichen Temperaturen aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren. Die graphische Auswertung der Bandlücke ist für H475_3h dargestellt (links).

Insgesamt sinkt die Bandlücke mit steigender Synthesetemperatur von Probe M475_3h mit 2.80 eV zu M575_3h mit einer Bandlücke von ca. 2.76 eV ab. Dieser Trend spiegelt den mit erhöhter Synthesetemperatur ansteigenden Polymerisationsgrad der Melem-Einheiten wider, der auch in den vorherigen Experimenten wie IR, XRD und XPS beobachtet werden konnte. Bei ansteigendem Polymerisationsgrad entstehen durch Überlappung der einzelnen Orbitale das Valenz- und das Leitungsband mit einer kleineren Bandlücke als beim Monomer, wodurch die Verkleinerung der Bandlücke mit steigender Synthesetemperatur begründet werden kann.^[230] Dieser Trend konnte auch von *Alwin* et al. beobachtet werden.^[236]

Ein Vergleich der aus Melamin und Harnstoff hergestellten Katalysatoren zeigt, dass letztere größere Bandlücken besitzen. Der Grund könnte eine amorphere Struktur mit mehr Fehlstellen der Harnstoff-Katalysatoren sein, was durch den Vergleich der Röntgen-Pulverdiffraktogramme (vgl. Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4) bestätigt wird. Die Probe M425_3h kann maximal mit Licht der Wellenlänge 408 nm angeregt werden, bei höheren Wellenlängen ist keine Absorption durch den Katalysator möglich (vgl. Tabelle 5.6). Die Wellenlänge, die zu einer Anregung führt, steigt auf bis zu 449 nm für M575_3h an.

Tabelle 5.6. Bandlücken der aus Melamin hergestellten Katalysatoren mit zugehöriger Wellenlänge der energieärmsten Strahlung, die absorbiert werden kann.

Probe	Art der Bandlücke	E_G [eV]	λ [nm]
M425_3h	direkt	3.04	408
M450_3h	direkt	2.99	415
M475_3h	indirekt	2.80	443
M500_3h	indirekt	2.78	445
M525_3h	indirekt	2.77	448
M550_3h	indirekt	2.77	448
M575_3h	indirekt	2.76	449

Die Katalysatoren können somit mit sichtbarem Licht angeregt werden, wobei die erforderliche Anregungswellenlänge von M425_3h an der Grenze zum UV-Licht liegt. Für die Katalysatoren H425_3h bis H575_3h liegt dieser Wert zwischen 429 nm und 437 nm (vgl. Tabelle 5.7).

Tabelle 5.7. Bandlücken der aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren mit zugehöriger Wellenlänge der energieärmsten Strahlung, die absorbiert werden kann.

Probe	Art der Bandlücke	E_G [eV]	λ [nm]
H425_3h	indirekt	2.89	429
H450_3h	indirekt	2.87	432
H475_3h	indirekt	2.85	435
H500_3h	indirekt	2.83	437
H525_3h	indirekt	2.84	437
H550_3h	indirekt	2.84	437
H575_3h	indirekt	2.84	437

Um die photokatalytische Aktivität der strukturell sehr unterschiedlichen Katalysatoren vergleichen zu können, wurde in einem ersten Schritt Pt auf den Materialien abgeschieden und die photokatalytische H_2 -Entwicklung gemessen. Für die photokatalytische H_2 -Entwicklung wurde der Katalysator in einer wässrigen MeOH-Lösung (10 Vol.-%) suspendiert. Das MeOH dient als Elektronen-Donator für die Löcher in den Valenzbändern. Zu der Lösung wurde H_2PtCl_6 gegeben, damit sich 2 Gew.-% Pt auf den Katalysatoren abscheidet. Ohne ein Edelmetall würde kein H^+ zu H_2 reduziert werden können. Die Melamin-Katalysatoren zeigen in den ersten 60 Min ansteigende Werte für die H_2 -Rate (vgl. Abbildung 5.17). Einige Katalysatoren wie M475_3h erreichen nach 60 Min ein Aktivitätsmaximum. Nach etwa 240 Min haben alle Katalysatoren ein konstantes Niveau erreicht und die H_2 -Rate ändert sich mit fortlaufender Zeit nicht mehr signifikant. Um die Langzeitstabilität der Katalysatoren

vergleichen zu können, wurden zudem die H_2 -Raten zum Zeitpunkt 605 Min gegen die Synthesetemperatur aufgetragen (vgl. Abbildung 5.17 links). Die Probe M425_3h zeigt hierbei von allen Katalysatoren die geringste Aktivität für die H_2 -Entwicklung, was vermutlich in der sehr großen Bandlücke von 3.04 eV in Kombination mit einer 405 nm LED begründet liegt, da im Vergleich zu den anderen Katalysatoren nicht genügend Photonen zur Absorption zur Verfügung stehen. Zudem besitzt die Probe nur eine spezifische Oberfläche von $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die H_2 -Rate nimmt mit steigender Synthesetemperatur zu und erreicht für M475_3h (Melem-Tetramer) mit $526 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ den höchsten Wert für die aus Melamin hergestellten Katalysatoren. Mit weiterer Erhöhung der Synthesetemperatur nimmt die H_2 -Rate ab und erreicht für M575_3h einen Wert von $230 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Weder die spezifische Oberfläche noch die Bandlücke können eine Erklärung für die hohe Aktivität von M475_3h bieten, da diese mit steigender Synthesetemperatur größer bzw. etwas kleiner werden (vgl. Abbildung 5.9 und Abbildung 5.15). Allerdings besitzt das Melem-Tetramer nur eine geringfügig größere Bandlücke als die Katalysatoren bei höherer Synthesetemperatur und unterscheidet sich in diesem Punkt nicht grundlegend. Der Grund für die hohe photokatalytische Aktivität könnte eine hohe Anzahl an NH_2 -Gruppen im Melem-Tetramer sein, welche in PCN-Materialien zu einer Verringerung der Ladungsträgerrekombination führen.^[218, 237] Zwar wäre die Anzahl an NH_2 -Gruppen im Melem-Molekül pro Melem-Einheit noch größer, doch ist hier die Bandlücke zu groß.

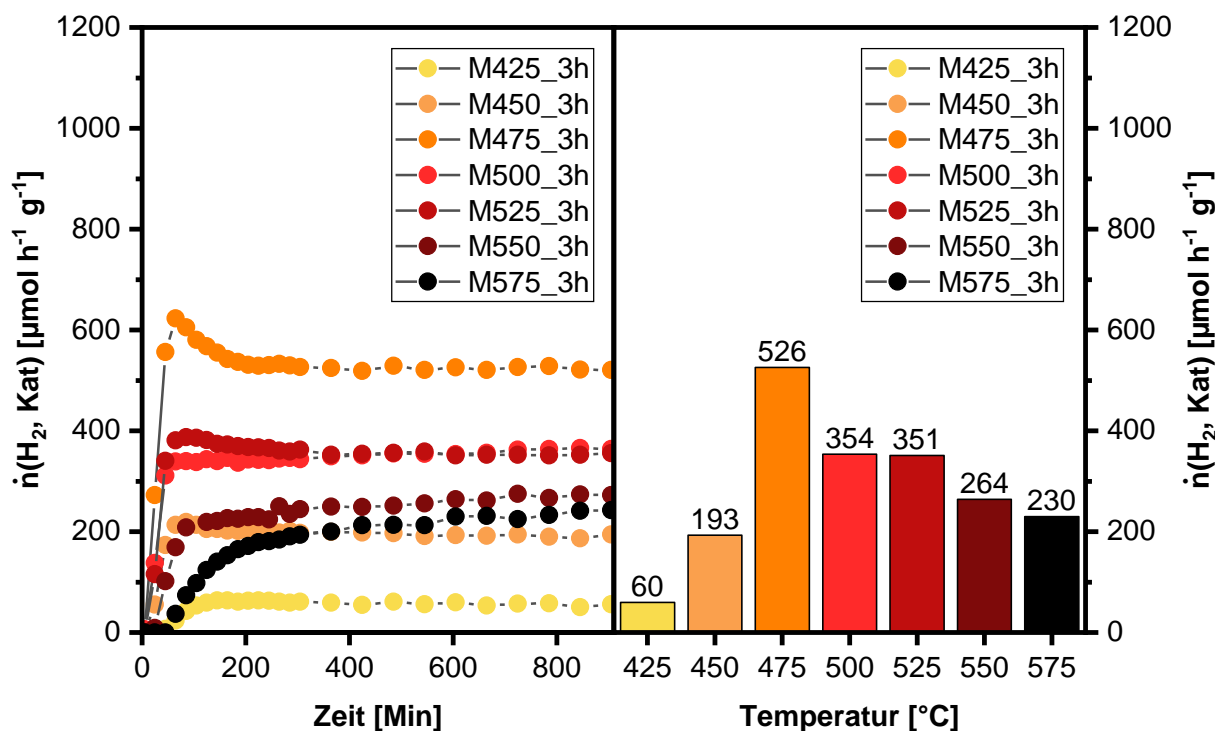


Abbildung 5.17. Zeitlicher Verlauf der H_2 -Entwicklungsrate von aus Melamin bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Katalysatoren mit 2 Gew.-% Pt in wässriger MeOH-Lösung und einer 405 nm LED (links) und die H_2 -Entwicklungsrate zum Zeitpunkt nach 605 Min in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur als Balkendiagramm (rechts).

Berechnungen von *Lau* et al. zum LUMO und HOMO vom Melem-Tetramer verdeutlichen, wie eine Ladungsträgerseparation erfolgen könnte.^[208] Das HOMO bzw. das Valenzband, wo die Übertragung der Elektronen vom Elektronen-Donator zum Katalysator erfolgt, ist vor allem an den N-Atomen der C-N=C-Gruppen lokalisiert und scheint eine leichte Präferenz für die beiden äußeren Melem-Einheiten zu haben.^[208] Das HOMO bzw. das Leitungsband, ist vor allem an den C-Atomen, den Atomen der C₃-N-Funktionalitäten und den NH- und NH₂-Gruppen der mittleren beiden Ringe lokalisiert.^[208] Hinzu kommt, dass die NH₂- und NH-Gruppen zudem als die präferierten Stellen für die Entstehung von Pt-Partikeln angesehen werden.^[208, 238] Darüber hinaus sind die NH₂-Gruppen an den Rändern der gestapelten Polymere oder Oligomere verortet und sind damit für Moleküle leichter zugänglich als die anderen Funktionalitäten.^[208, 239]

Diese Vorteile der NH₂-Gruppen spiegeln sich in den Ergebnissen der Arbeitsgruppe um *Lau* et al. für die photokatalytische H₂-Entwicklung mit MeOH als Elektronen-Donator wider. So konnte für das Melem-Dimer und -Trimer eine deutlich höhere Aktivität im Vergleich zum PCN/Melon beobachtet werden.^[208] Das Melem-Tetramer (M475_3h) zeigt somit aufgrund der höheren Anzahl an NH₂-Gruppen im Vergleich zum PCN und der geringeren Bandlücke im Vergleich zu Melem (M425_3h und M450_3h) eine erhöhte photokatalytische Aktivität für die H₂-Entwicklung. Ein Vergleich mit Daten aus der Literatur ist nur bedingt möglich, da unter anderem sowohl der Reaktor, die Lichtquelle, die Katalysatormenge, der Elektronen-Donator als auch die Menge und Art an H₂-Katalysator (z. B: Pt) einen großen Einfluss auf die H₂-Rate haben. Das oben bereits erwähnte Beispiel für das Melem-Dimer bzw. das Melem-Trimer lieferte mit 2 Gew.-% Pt aus einer wässrigen MeOH-Lösung (10 Vol.-%) mit einer sichtbaren Lichtquelle ($\lambda > 420$ nm, Xenon-Lampe, 300 W) eine H₂-Rate von 270 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ bzw. 240 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ und übertraf damit das PCN/Melon mit 45 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ deutlich.^[208] Photokatalytische Aktivitäten für die H₂-Entwicklung des Melem-Tetramers konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Die hohe photokatalytische Aktivität von M475_3h wird neben den NH₂-Gruppen sicherlich zusätzlich durch die geringere Partikelgröße beeinflusst. So ist die Wahrscheinlichkeit einer Rekombination der Ladungsträger innerhalb eines kleinen Partikels geringer, da die mittlere Weglänge an die Oberfläche des Partikels kleiner ist. Allerdings nimmt dafür die Wahrscheinlichkeit der Rekombination auf der Oberfläche der kleineren Partikel zu.

Insgesamt weisen die Melamin-Katalysatoren eine sehr gute Langzeitstabilität von über 15 h ohne einen Aktivitätsverlust auf, nachdem nach ca. 240 Min ein stabiles Niveau erreicht wurde. Einige der Katalysatoren wurden in einem noch längeren Zeitraum von bis zu 20 h getestet und zeigten auch hier keinen Aktivitätsverlust.

Die Probe H350_3h zeigte keine Aktivität für die H₂-Entwicklung und nach dem Experiment wurde deutlich, dass sich kein Pt auf dem Katalysator abgeschieden hat, da die Farbe nicht

wie bei den anderen Katalysatoren von hellgelb zu grau wechselte. Dies ist jedoch zu erwarten gewesen, da es sich bei der supramolekularen Anordnung nicht um einen Halbleiter handelt. H375_3h zeigt mit einer H_2 -Rate von $15 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ zum Zeitpunkt 605 Min eine sehr geringe Aktivität (vgl. Abbildung 5.18). Diese erhöht sich auf $538 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ für H400_3h und ist damit höher als die aktivste aus Melamin hergestellte Probe. Bei einer Erhöhung der Synthesetemperatur auf $425 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die H_2 -Rate mit $1359 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ mehr als 2,5-mal so groß. Bis zu einer Temperaturerhöhung auf $525 \text{ }^\circ\text{C}$ ändert sich die H_2 -Rate nur etwas und schwankt zwischen den einzelnen Katalysatoren etwas. Insgesamt scheint für das PCN aus Harnstoff mit einer Synthesetemperatur zwischen $425 \text{ }^\circ\text{C}$ und $525 \text{ }^\circ\text{C}$ jedoch ein sehr ähnliches Aktivitätsniveau vorzuliegen, das kaum von der Synthesetemperatur beeinflusst wird. Bei höherer Synthesetemperatur von $550 \text{ }^\circ\text{C}$ und $575 \text{ }^\circ\text{C}$ sinkt die H_2 -Rate jedoch auf unter $300 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ab. Dies ist entgegen dem Trend für die spezifische Oberfläche, welche tendenziell mit höherer Synthesetemperatur zunimmt (vgl. Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11).

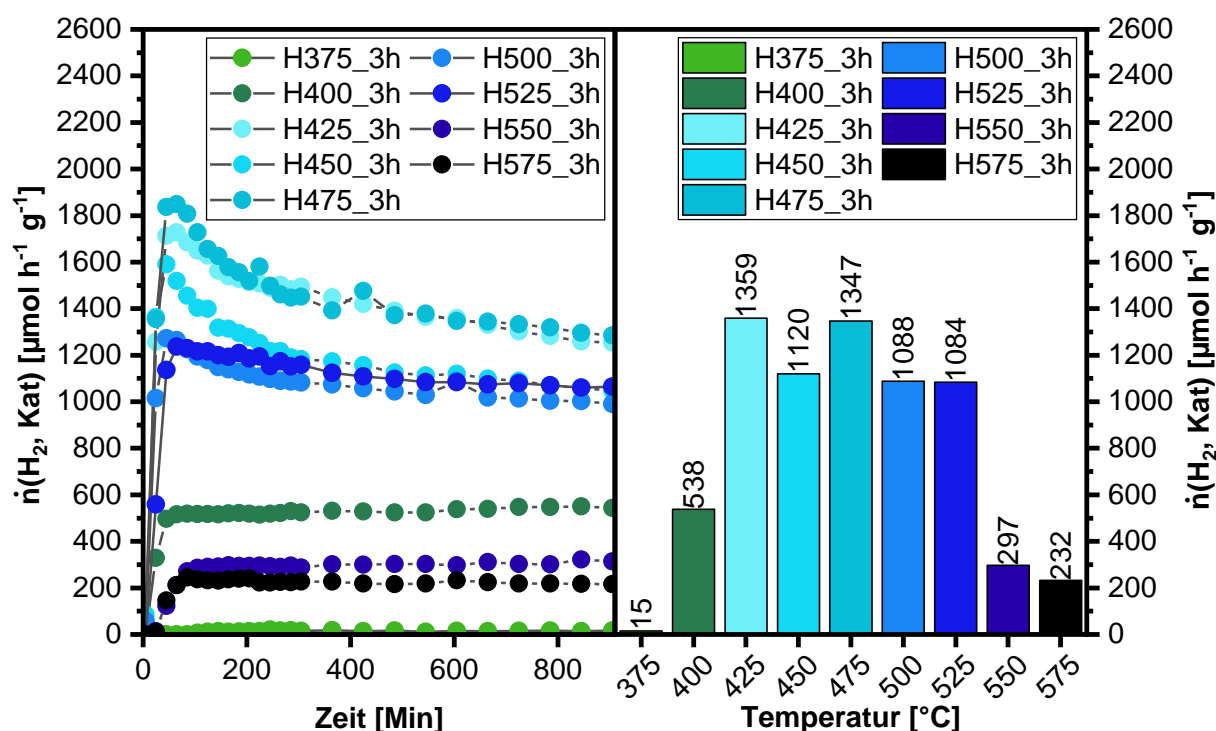


Abbildung 5.18. Zeitlicher Verlauf der H_2 -Entwicklungsrate von bei unterschiedlichen Temperaturen aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren mit 2 Gew.-% Pt in wässriger MeOH-Lösung und einer 405 nm LED (links) und die H_2 -Entwicklungsrate zum Zeitpunkt nach 605 Min in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur als Balkendiagramm (rechts).

Die spezifische Oberfläche erklärt vermutlich nur den Unterschied der photokatalytischen H_2 -Entwicklungsraten zu den Katalysatoren aus Melamin, welche sowohl eine deutlich geringe spezifische Oberfläche als auch eine geringere Aktivität aufweisen (vgl. Abbildung 5.19). Der Grund für die ähnlichen H_2 -Raten der Katalysatoren aus Harnstoff bei Temperaturen zwischen

425 °C und 525 °C könnte die Gegenläufigkeit von einer höheren Anzahl an NH₂-Gruppen und einer höheren Bandlücke mit geringerer Synthesetemperatur sein.

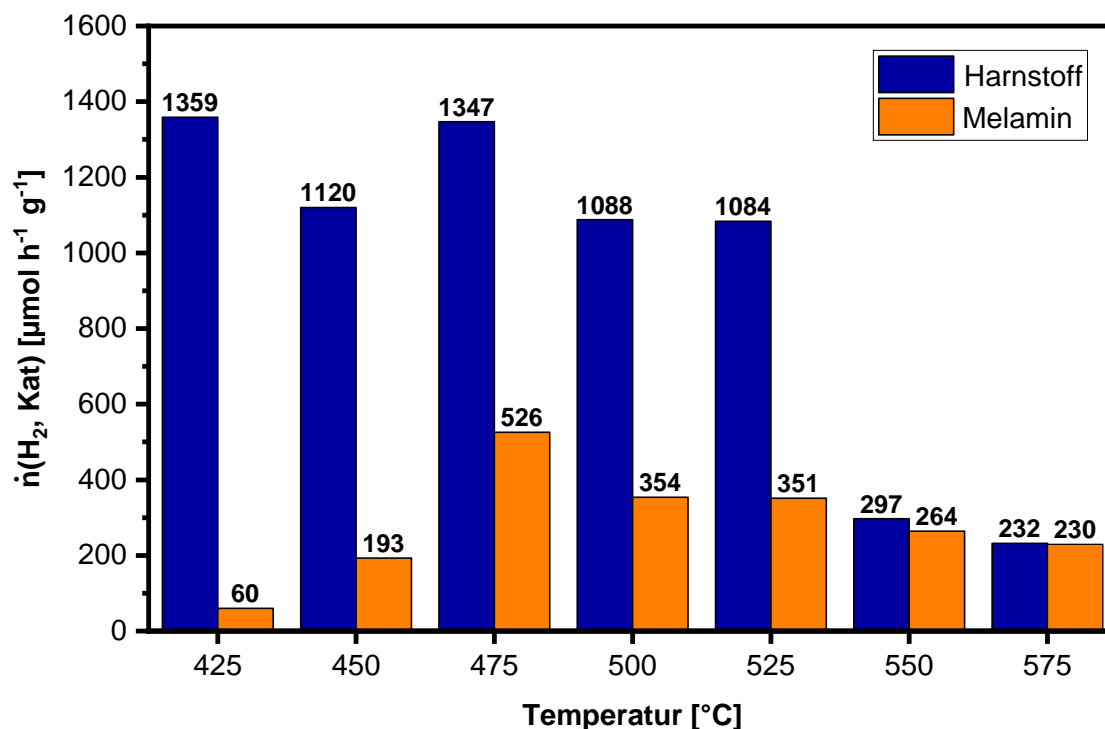


Abbildung 5.19. Vergleich der H₂-Evolutionsraten zum Zeitpunkt von 605 Min der aus Harnstoff und Melamin hergestellten Katalysatoren mit 2 Gew.-% Pt in wässriger MeOH-Lösung und einer 405 nm LED.

In der Literatur konnte für eine Probe aus Harnstoff, die mithilfe eines Silica-Templates bei 550 °C für 4 h hergestellt wurde und eine spezifische Oberfläche von 131 m² g⁻¹ besitzt, mit einer Triethanolamin-Lösung (15 Vol.-%) und Beleuchtung durch eine Xenon-Lampe (300 W, $\lambda > 420$ nm) sowie mit 3 Gew.-% Pt eine H₂-Entwicklungsrate von ca. 1000 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ beobachtet werden.^[78] Die Aktivität von H425_3h liegt damit in einer ähnlichen Größenordnung wie die Aktivitäten in der Literatur. Der Vorteil von H425_3h liegt hierbei in der deutlich einfacheren Herstellung, die ohne den Einsatz von Silica-Templaten erfolgt. Wie bei den aus Melamin hergestellten Katalysatoren erreichen auch die meisten Katalysatoren aus Harnstoff nach etwa 200–300 Min eine stabile H₂-Rate. Lediglich die Aktivitäten der Katalysatoren mit der höchsten photokatalytischen Aktivität, H425_3h und H475_3h, sinken mit fortlaufender Aktivitätsmessung leicht ab. Anschließend wurde überprüft, inwiefern die photokatalytischen Experimente reproduzierbar sind. Hierzu wurden im Falle von M525_3h und H525_3h eine zweite Charge des gleichen Batchs an Katalysatormaterial für die H₂-Entwicklung getestet (vgl. Abbildung 5.20).

Für die Katalysatoren M475_3h und H475_3h wurde ein neuer Batch des Katalysators hergestellt und für die H₂-Entwicklung untersucht. Die reproduzierten Ergebnisse der Katalysatoren M525_3h, H525_3h und M475_3h stimmen relativ gut überein und zeigen nur geringe Abweichungen. Hierbei sei jedoch angemerkt, dass der Mittelwert jeweils aus zwei

Versuchen gebildet wurde und die Gesamtmenge damit relativ klein ist. Für den Katalysator H475_3h ergeben sich während der ersten ca. 100 Min relativ große Abweichungen. Nach 300 Min sind diese jedoch deutlich kleiner. Leichte Unterschiede ergeben sich zwischen den verschiedenen Batches von H475_3h vermutlich aufgrund des Mörserns der Proben, da dieser Vorgang für die aus Harnstoff hergestellten Proben schwierig ist, weil die Partikel sich elektrostatisch aufladen. Die Abweichungen sind jedoch vertretbar und legen eine gute Reproduzierbarkeit der Katalysatorherstellung bzw. der Durchführung der photokatalytischen H_2 -Entwicklung nahe. Ohne Pt konnte keine H_2 -Entwicklung beobachtet werden.

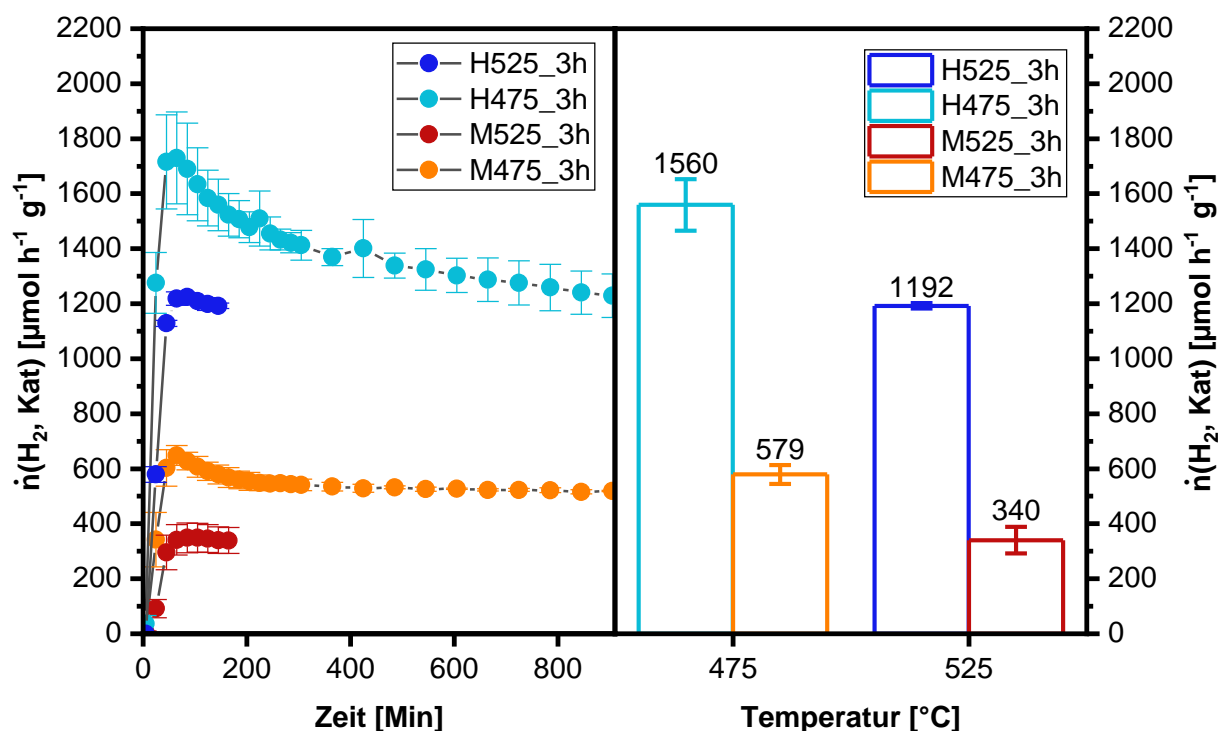
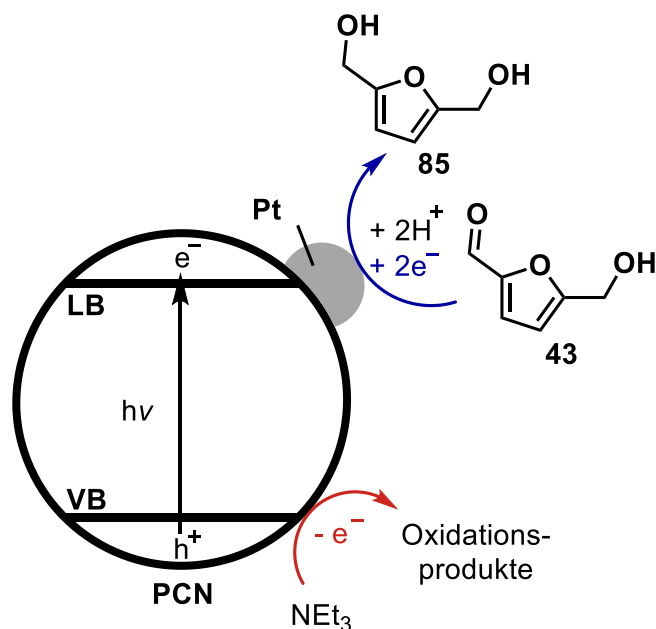


Abbildung 5.20. Zeitlicher Verlauf der H_2 -Entwicklungsrate von bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen aus Melamin und Harnstoff hergestellten Katalysatoren mit 2 Gew.-% Pt in wässriger MeOH-Lösung und einer 405 nm LED (Punkte zeigen Mittelwerte von je zwei Versuchen, Fehlerbalken zeigen Standardabweichung, links) und die H_2 -Entwicklungsrate zum Zeitpunkt nach 145 Min in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur als Balkendiagramm (Zahlenwerte zeigen Mittelwerte von je zwei Versuchen, Fehlerbalken zeigen Standardabweichung, rechts).

Die Katalysatoren wurden nach den Experimenten zur H_2 -Entwicklung durch Filtration von der wässrigen Lösung getrennt, gewaschen, getrocknet und anschließend für die photokatalytische Reduktion von HMF eingesetzt. Hierzu wurden die Katalysatoren in eine wässrige Triethylamin-Lösung (10 Vol.-%, 40 ml) mit HMF (0.25 g l^{-1}) gegeben (vgl. 5.1.1). Das Triethylamin dient hierbei als Elektronen-Donator (vgl. Schema 5.3). Die Lösung wurde anschließend mit N_2 gespült und die Reaktion unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Durch das Einschalten der LEDs wurde die Reaktion gestartet. Die Probenahme erfolgte nach 4 h und nach 24 h. Die Lösung wurde mittels HPLC auf den Umsatz von HMF und die Bildung möglicher Reaktionsprodukte untersucht. 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan (BHMF, **85**) wurde hierbei als einziges Reaktionsprodukt beobachtet. Es ist nicht geklärt, ob am Katalysator H^+ -

Ionen zu H-Atomen reduziert werden und diese mit dem BHMf reagieren oder ob das BHMf direkt am Katalysator bzw. am Pt reduziert wird. Möglicherweise finden beide Prozesse simultan statt. Ohne den Einsatz eines Katalysators findet die Reduktion von HMF zu BHMf nicht statt, da zwar 12 % HMF umgesetzt werden, jedoch kein BHMf gebildet wird (vgl. Abbildung 5.21).



Schema 5.3. Schema der photokatalytischen Reduktion von HMF (43) zu BHMf (85) (nach Guo et al.^[129]).

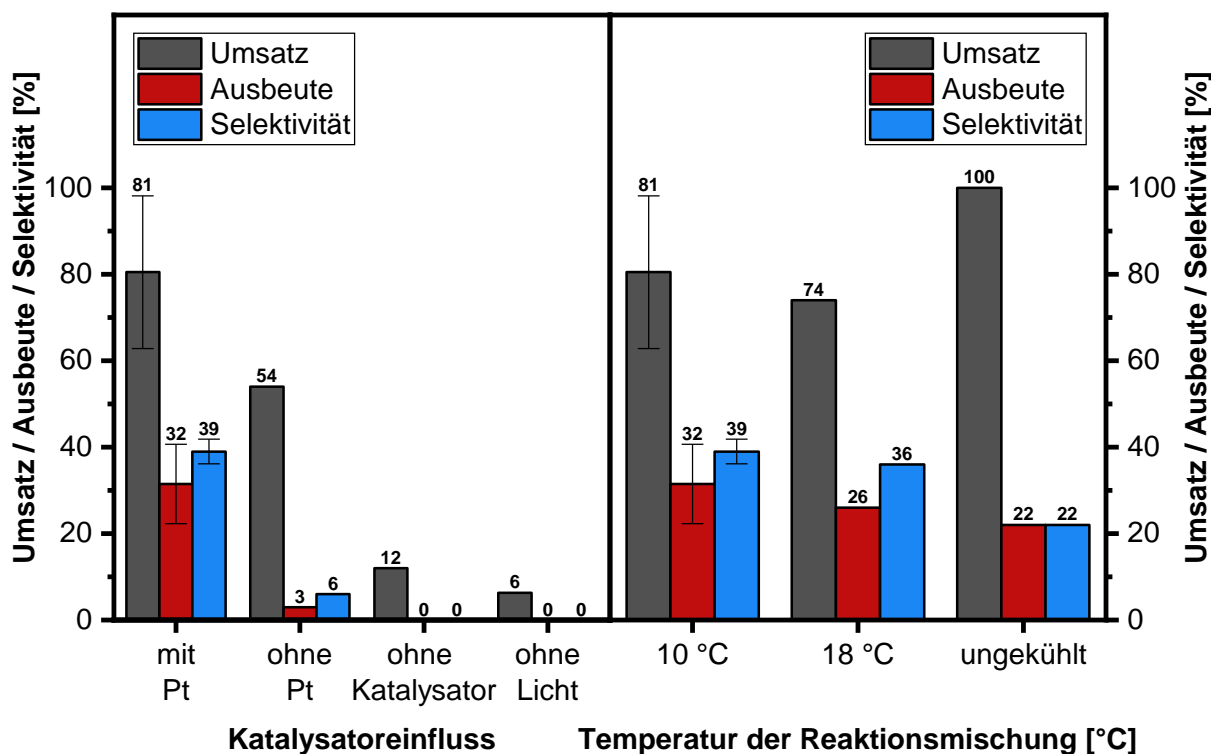


Abbildung 5.21. Photokatalytische Reduktion von HMF nach 24 h Beleuchtung mit einer 405 nm LED unter Verwendung von H525_3h als Katalysator unter verschiedenen Bedingungen (links) und unter Einfluss der Temperatur der Reaktionsmischung (rechts). Die Ausbeute und die Selektivität beziehen sich auf BHMf und die Zahlen über den Fehlerbalken geben die Mittelwerte der Versuche an.

Dass das HMF in diesem Versuch umgesetzt wird, liegt an dessen Licht- und Temperaturempfindlichkeit, wobei der Reaktor bei den Versuchen auf 10 °C temperiert war und die Zersetzung deshalb vermutlich auf das Licht zurückzuführen ist. An der HPLC konnte zwar ein Zersetzungsprodukt beobachtet, allerdings nicht identifiziert werden. Da das Zersetzungsprodukt deutlich polarer war als HMF und BMBF, erfolgt vermutlich eine Oxidation des HMF zu 2,5-Furandicarbonsäure. Ohne den Einsatz von Licht beträgt der Umsatz an HMF 6 %. Allerdings wird ohne Licht ebenfalls kein BHMF gebildet. Möglicherweise ist die Abnahme an HMF auf die Adsorption des HMF an der Katalysatoroberfläche zurückzuführen. Der Vergleich der HMF-Reduktion von H525_3h mit und ohne Pt zeigt, dass mit Pt 81 % HMF umgesetzt werden, wohingegen der Umsatz ohne Pt 54 % beträgt. Die Ausbeute und Selektivität liegen bei 32 % bzw. 39 % mit Pt und bei nur 3 % und 6 % ohne Pt.

Dies verdeutlicht, dass Pt eine entscheidende Rolle spielt und vermutlich als Katalysator für die H₂-Entwicklung agiert und dabei H-Atome auf das HMF überträgt oder das HMF direkt reduziert. Dennoch findet auch ohne Pt eine geringe Bildung von BHMF statt. Die Abweichung des Versuchs mit Pt zeigt, dass die Versuche bezüglich des Umsatzes und der Ausbeute große Schwankungen aufweisen, die auf eine ausgefallene LED nach 24 h zurückzuführen sind.

Zudem wurden Versuche zur Temperatur der Reaktionsmischung während der photokatalytischen Reduktion von HMF durchgeführt. Die LEDs bestrahlen die Reaktionslösung durch den Glaseinsatz vom Inneren des Reaktors, wodurch die Reaktionslösung je nach Raumtemperatur auf bis zu 36 °C erwärmt wird. Da HMF keine gute Thermostabilität aufweist, zersetzt es sich bei höheren Temperaturen ohne den Einsatz von Katalysatoren. Dies beeinflusst die Ausbeute und Selektivität an BHMF, die im Versuch mit einem ungekühlten Reaktor bei jeweils 22 % liegen. Bei 18 °C und 10 °C liegen die Selektivitäten mit 36 % bzw. 39 % dagegen deutlich höher, wenngleich zwischen 10 °C und 18 °C keine großen Unterschiede vorliegen. Die Ausbeuten sind im Schnitt etwas geringer als beim ungekühlten Reaktor. Um bei allen Raumtemperaturen genug Kühlleistung gewährleisten zu können, wurde die Temperatur bei den folgenden Versuchen immer auf 10 °C temperiert. Ausführlichere Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur wurden in der Bachelorarbeit von Aaron von Seggern durchgeführt.^[240]

Die aus Melamin hergestellten Katalysatoren zeigen für die photokatalytische Reduktion von HMF zum Teil einen ähnlichen Trend wie für die H₂-Entwicklung. So hebt sich der Umsatz des Melem-Tetramers (M475_3h) nach 4 h mit 44 % deutlich von den anderen Katalysatoren ab, die Werte zwischen 6 % und 21 % erreichen (vgl. Abbildung 5.22 links). Die Ausbeute an BHMF ist nach 4 h ebenfalls deutlich höher als für die anderen Katalysatoren, die alle in einem ähnlichen Bereich liegen. Die Selektivität ist jedoch bei M475_3h nach 4 h mit 60 % geringer als bei den anderen Katalysatoren mit nahezu 100 %. Lediglich M525_3h weist eine geringe

Selektivität von nur 43 % auf, wobei die Abweichung für die Selektivität bei diesem Katalysator relativ groß ist, obwohl die Abweichungen der Ausbeute und des Umsatzes gering sind. Tendenziell ist für einen Katalysator mit einem größeren Umsatz auch eine geringere Selektivität zu erwarten, da Folge- oder Nebenreaktionen ebenfalls schneller bzw. einfacher ablaufen können.

Die Abweichungen für den Umsatz, die Ausbeute und die Selektivität für M500_3h sind sehr gering. Für die anderen Katalysatoren liegen keine Daten zur Reproduzierbarkeit vor. Die Arbeitsgruppe um Guo et al. konnten unter ähnlichen Bedingungen nach 4 h eine Ausbeute von 4.5 % erzielen, was damit in etwa dem Niveau der Katalysatoren M500_3h bis M575_3h entspricht.^[129] Das Melem-Tetramer erweist sich jedoch als deutlich aktiver. Der Grund ist die hohe Anzahl an NH₂-Gruppen, die nicht nur als aktive Zentren und Stellen für die Abscheidung von Pt dienen, sondern zudem vermutlich Adsorptionsplätze für das HMF bereitstellen. Die NH₂-Gruppen und die Carbonylgruppe des HMF können hierbei starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, wodurch es zu einer stärkeren Adsorption des HMF am Melem-Tetramer kommen könnte.

Die Arbeitsgruppe um Guo et al. setzte auch PCN-Katalysatoren ohne Pt ein und konnte im Falle von mp-PCN nach 4 h eine geringe Ausbeute an BHMf von 0.5 % erzielen. Der unmodifizierte Katalysator H525_3h zeigte ohne Pt nach 24 h eine Ausbeute von 3 % an BHMf (vgl. Abbildung 5.21 links). Dies verdeutlicht zum einen, dass das BHMf auch ohne den Einsatz von teurem Pt erhalten werden kann. Zum anderen steigert der Einsatz von Pt die Ausbeute an BHMf jedoch signifikant. Beispiele in der Literatur für den Einsatz von einem Melem-Dimer, -Trimer oder -Tetramer für die Reduktion von HMF oder Carbonyl-Gruppen im Allgemeinen konnten nicht gefunden werden.

Nach 24 h haben sich die Umsätze und Ausbeuten aller Katalysatoren im Vergleich zum Zeitpunkt nach 4 h erhöht, wohingegen sich die Selektivität für jeden Katalysator verringert hat (vgl. Abbildung 5.22). Die Versuche von M500_3h und M525_3h zeigen darüber hinaus eine gute Reproduzierbarkeit. Die Trends unter den Katalysatoren sind nach 24 h im Wesentlichen die gleichen wie nach 4 h. So besitzt das Melem-Tetramer (M475_3h) mit 88 % Umsatz an HMF den höchsten Wert im Vergleich zu den anderen Katalysatoren. Diese bewegen sich mit Werten zwischen 52 % und 62 % auf einem ähnlichen Niveau. Dies gilt in gleicher Weise sowohl für die Ausbeuten mit Werten zwischen 14 % und 19 % als auch für die Selektivitäten mit 24–30 %, die insgesamt deutlich niedriger sind als für das Melem-Tetramer. Dieses zeigt eine Ausbeute von 43 % und eine Selektivität von 49 %. Die Katalysatoren M425_3h und M450_3h wurden aufgrund ihrer geringen Aktivität in der H₂-Entwicklung nicht hinsichtlich der HMF-Reduktion untersucht. Der Einfluss der NH₂-Gruppen erklärt vermutlich auch die höhere photokatalytische Aktivität der aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren im Vergleich zu den PCN-Katalysatoren aus Melamin. Die Katalysatoren aus Harnstoff mit höherer

Synthesetemperatur scheinen, entgegen dem Trend der H₂-Entwicklung, nach 4 h aktiver zu sein als die Katalysatoren mit niedriger Synthesetemperatur (vgl. Abbildung 5.23).

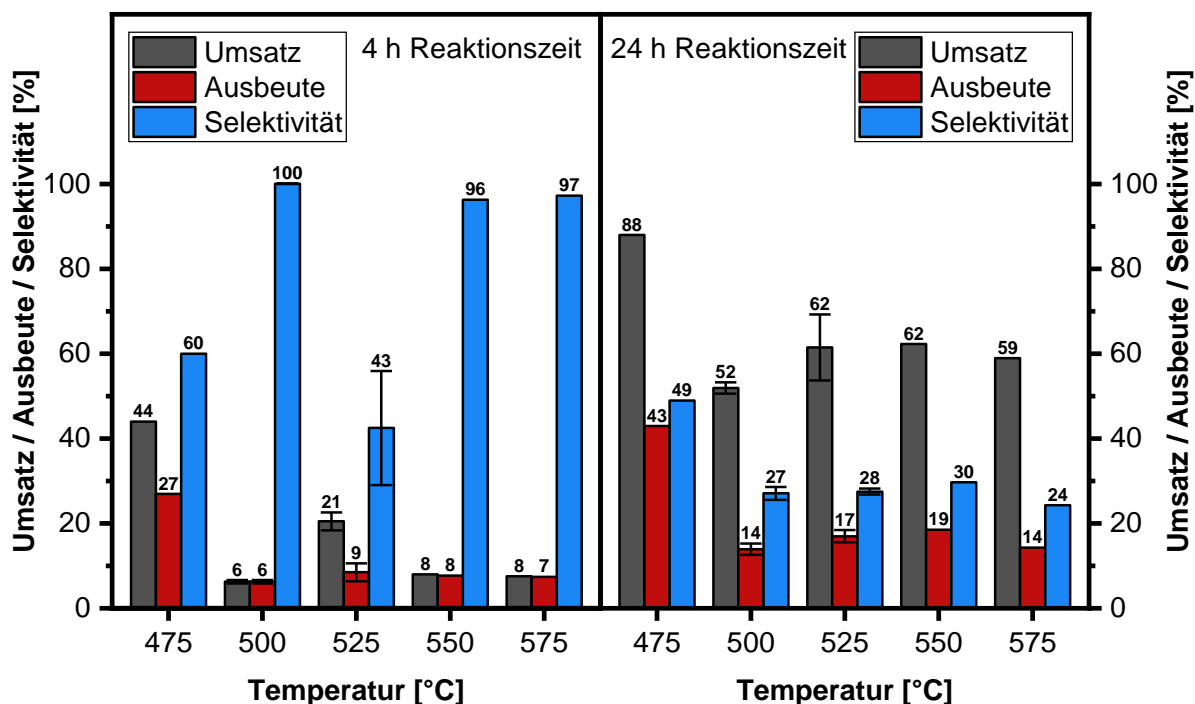


Abbildung 5.22. Photokatalytische HMF-Reduktion in Abhängigkeit der Synthesetemperatur der aus Melamin hergestellten und mit 2 Gew.-% Pt beladenen Katalysatoren nach 4 h (links) und nach 24 h (rechts). Die Zahlen über den Fehlerbalken geben jeweils den Mittelwert an. Ausbeute und Selektivität beziehen sich auf BHMf.

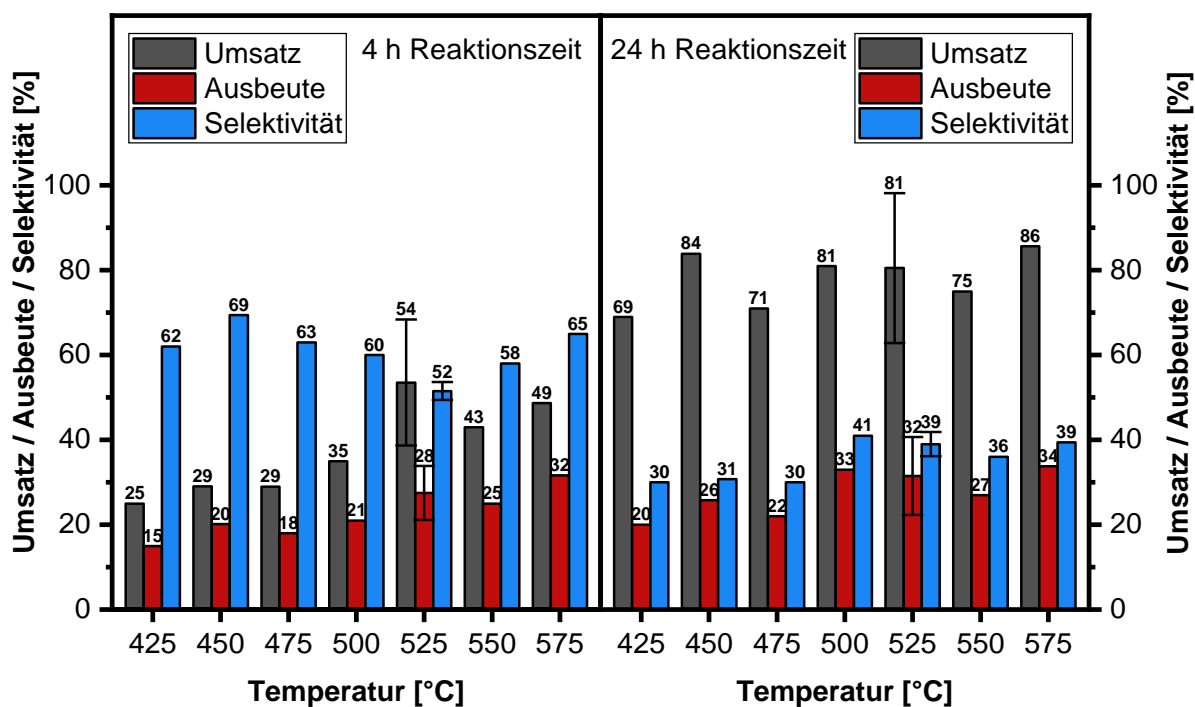


Abbildung 5.23. Photokatalytische HMF-Reduktion in Abhängigkeit der Synthesetemperatur der aus Harnstoff hergestellten und mit 2 Gew.-% Pt beladenen Katalysatoren nach 4 h (links) und nach 24 h (rechts). Die Zahlen über den Fehlerbalken geben jeweils den Mittelwert an. Ausbeute und Selektivität beziehen sich auf BHMf.

So steigen sowohl der Umsatz an HMF als auch die Ausbeute an BHMF an. Die Selektivität zeigt jedoch keinen Trend und liegt für alle Katalysatoren zwischen 52 % und 69 %. Nach 24 h Reaktionszeit sind die Unterschiede der Katalysatoren geringer und der Umsatz zeigt zum Beispiel keinen klaren Trend, ist jedoch für alle Katalysatoren deutlich größer als nach 4 h (vgl. Abbildung 5.23). Die Ausbeute steigt tendenziell mit höherer Synthesetemperatur des Katalysators an, liegt jedoch nur geringfügig über den Werten nach 4 h Reaktionszeit. Die Selektivität hat dementsprechend für alle Katalysatoren deutlich abgenommen und erreicht nur noch Werte zwischen 30 % und 41 % und steigt tendenziell mit höherer Synthesetemperatur des Katalysators an. Das Melem-Tetramer (M475_3h) liegt nach 24 h Reaktionszeit sowohl für Umsatz und Ausbeute als auch für die Selektivität bei höheren Werten und zeigt damit eine bessere photokatalytische Aktivität für die HMF-Reduktion als die aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren. Nach 4 h Reaktionszeit übertrifft das Melem-Tetramer die meisten aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren und liegt in etwa auf dem gleichen Niveau wie H525_3h, H550_3h und H575_3h.

Die Ergebnisse zeigen insgesamt jedoch, dass BHMF nicht das einzige Produkt sein kann, das gebildet wird, da die Selektivität nicht bei 100 % liegt. In der HPLC konnten keine Produkte beobachtet werden. Deshalb wurde mit H450_3h als Katalysator die Reduktion von HMF für 67 h durchgeführt, um einen möglichst vollständigen Umsatz an HMF zu erzielen, welcher bei 95 % lag. In der HPLC betrug die Ausbeute an BHMF 27 % nach 67 h. Die Suspension wurde anschließend filtriert und die Lösung gefriergetrocknet. Hierbei konnte neben BHMF mit einer Ausbeute von 26 % laut NMR, jedoch kein weiteres Produkt isoliert werden. Dies bedeutet, dass weitere Reaktionsprodukte vermutlich leicht flüchtig und/oder nicht in Wasser löslich sind. Zu diesem Zweck wurde die HMF-Reduktion erneut durchgeführt und zusätzlich Dekan zur Suspension gegeben, welches über der wässrigen Phase eine zweite Phase bildete. In dieser Phase sollten sich hydrophobe Verbindungen anreichern. Eine Analyse dieser Phase via NMR, GC und HPLC ließ jedoch kein weiteres Produkt erkennen. Möglicherweise ist die Verbindung zu gering konzentriert gewesen oder mit dem N₂-Strom aus der Reaktionsmischung ausgetragen worden. Bei niedrig siedenden Verbindungen gestaltet sich eine Abtrennung des Lösungsmittels schwierig. 2,5-Dimethylfuran wäre ein denkbare niedrig siedendes und hydrophobes Reaktionsprodukt, welches sich durch weitere Reduktion des BHMF erhalten lassen könnte. Deshalb wurde mit H500_3h als Katalysator ein Versuch durchgeführt, bei welchem das HMF gegen BHMF ausgetauscht wurde, während alle anderen Parameter unverändert blieben (vgl. Tabelle 5.8).

Nach 4 h wurden 10 % und nach 24 h wurden 22 % des BHMF umgesetzt. Ohne Licht zeigte sich mit H475_3h kein Umsatz. Auch wenn für das Experiment ohne Licht ein anderer Katalysator eingesetzt wurde, zeigt sich nichtdestotrotz, dass BHMF photokatalytisch umgesetzt wird. Zudem wird deutlich, dass das BHMF nicht am Katalysator adsorbiert und

deshalb nicht detektiert wird, da ansonsten auch in den Versuchen ohne Licht eine Reduktion der anfänglichen Menge an BHMF beobachtet worden wäre. Jedoch konnte auch bei diesen Versuchen weder 2,5-Dimethylfuran noch ein anderes Produkt nachgewiesen werden. Der Grund ist vermutlich ein hoher Dampfdruck der unbekanntes Verbindung und/oder eine schlechte Löslichkeit in Wasser, wie dies für 2,5-Dimethylfuran oder 2-Hexanol als denkbare Reduktionsprodukte von BHMF der Fall ist.

Tabelle 5.8. Umsatz von BHMF der mit 2 Gew.-% Pt beladenen Katalysatoren in einer wässrigen Triethylamin-Lösung (10 Vol.-%) mit zwei LEDs (405 nm) bei 10 °C nach 4 h und 24 h.

Katalysator	$X_{4\text{ h}}$	$X_{24\text{ h}}$
H500_3h, mit Licht	10	22
H475_3h, ohne Licht	0	0

Die Versuche zur photokatalytischen Reduktion von 5-HMF erscheinen jedoch sehr vielversprechend und verlaufen für das Melem-Tetramer und die Katalysatoren aus Harnstoff deutlich besser als in der Literatur. Besonders interessant ist hierbei der Versuch ohne Pt, bei dem ebenfalls ein geringer Umsatz erzielt werden konnte. Möglicherweise kann dieser Umsatz gesteigert werden, wenn das Melem-Tetramer eingesetzt wird. Dies würde eine gänzlich metallfreie Alternative zu der Reduktion mit Pt bieten und wäre hinsichtlich der begrenzten Verfügbarkeit und den hohen Kosten von Pt von Vorteil.

5.1.3 Diskussion des Einflusses der Syntheszeit auf das PCN

Neben dem Einfluss der Synthesetemperatur auf die Katalysatoren wurde darüber hinaus der Einfluss der Syntheszeit untersucht. Dieses Kapitel gliedert sich auf ähnliche Weise wie das vorherige Kapitel. So wird zuerst die Struktur der Katalysatoren mittels XRD untersucht. Anschließend werden die Stickstoffsorptionsisothermen und die zugehörigen spezifischen Oberflächen sowie die Bandlücken der Materialien diskutiert. Im Anschluss werden die Katalysatoren im Hinblick auf ihre photokatalytische Aktivität bezüglich der H₂-Entwicklung verglichen.

Bei 500 °C wurden Katalysatoren aus Melamin bzw. aus Harnstoff mit Syntheszeiten von 1 h, 3 h, 5 h, 7 h und 15 h hergestellt. Alle Katalysatoren zeigen im XRD die charakteristischen Reflexe von PCN, die bereits in Kapitel 5.1.2 diskutiert wurden (vgl. Abbildung 5.24). Lediglich die Probe M500_1h weist die charakteristischen Signale des Melem-Tetramers auf.^[209] Die Intensitätsverhältnisse des Reflexes bei 25° und 27.4° sind jedoch unterschiedlich zu denen von M475_3h (vgl. Abbildung 5.3). Vermutlich liegt in M500_1h neben dem Melem-Tetramer noch PCN vor. Dies belegt, dass nicht nur die Temperatur, sondern auch die Syntheszeit einen Einfluss auf die auftretenden Phasen hat. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse in der Literatur vermutlich teilweise unterschiedlich zu den Ergebnissen dieser Arbeit, da sowohl Reaktionstemperatur als auch Syntheszeit die Ausbildung der Phasen beeinflussen. So wurde z. B. keine Literatur gefunden, welche das Melem-Tetramer bei 475 °C beobachten konnte. Zudem spielt vermutlich das genaue Modell des Ofens, in welchem die Synthese durchgeführt wird, ebenfalls eine Rolle, da sich die Abkühlzeiten unterscheiden können.

Ein Vergleich der aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren mit den Katalysatoren aus Melamin zeigt, dass die Reflexe in ersteren Katalysatoren deutlich kleiner und breiter sind, was auf eine geringere Kristallinität hindeutet (vgl. Abbildung 5.24). In der Nahansicht der Röntgen-Pulverdiffraktogramme ist zu erkennen, dass die Position des Hauptreflexes bei ca. 27.4° für alle Katalysatoren gleich ist. Lediglich bei H500_1h ist der Hauptreflex zu kleineren Winkeln verschoben, was auf einen geringeren Polymerisationsgrad hindeutet.^[83]

Die Stickstoffsorptionsisothermen der Katalysatoren aus Melamin zeigen den typischen Verlauf von unporösen oder makroporösen Festkörpern (vgl. Abbildung 5.25 links). Die Hysterese entsteht aufgrund der interpartikulären Abstände der Katalysatorpartikel. Mit steigender Syntheszeit steigt auch die adsorbierte Menge an Stickstoff, was sich auch in den spezifischen Oberflächen widerspiegelt (vgl. Abbildung 5.25 rechts). Bei einer Syntheszeit von 1 h besitzt der aus Melamin hergestellte Katalysator (M500_1h) eine spezifische Oberfläche von 5 m² g⁻¹, welche für eine Syntheszeit von 15 h auf 10 m² g⁻¹ ansteigt. Insgesamt sind die Unterschiede zwischen den Katalysatoren jedoch gering und bewegen sich auf einem niedrigen Niveau. Für die bei 500 °C zu unterschiedlichen Syntheszeiten aus

Harnstoff hergestellten Katalysatoren ergeben sich mit ansteigender Syntheszeit ebenfalls höhere spezifische Oberflächen (vgl. Abbildung 5.26 rechts).

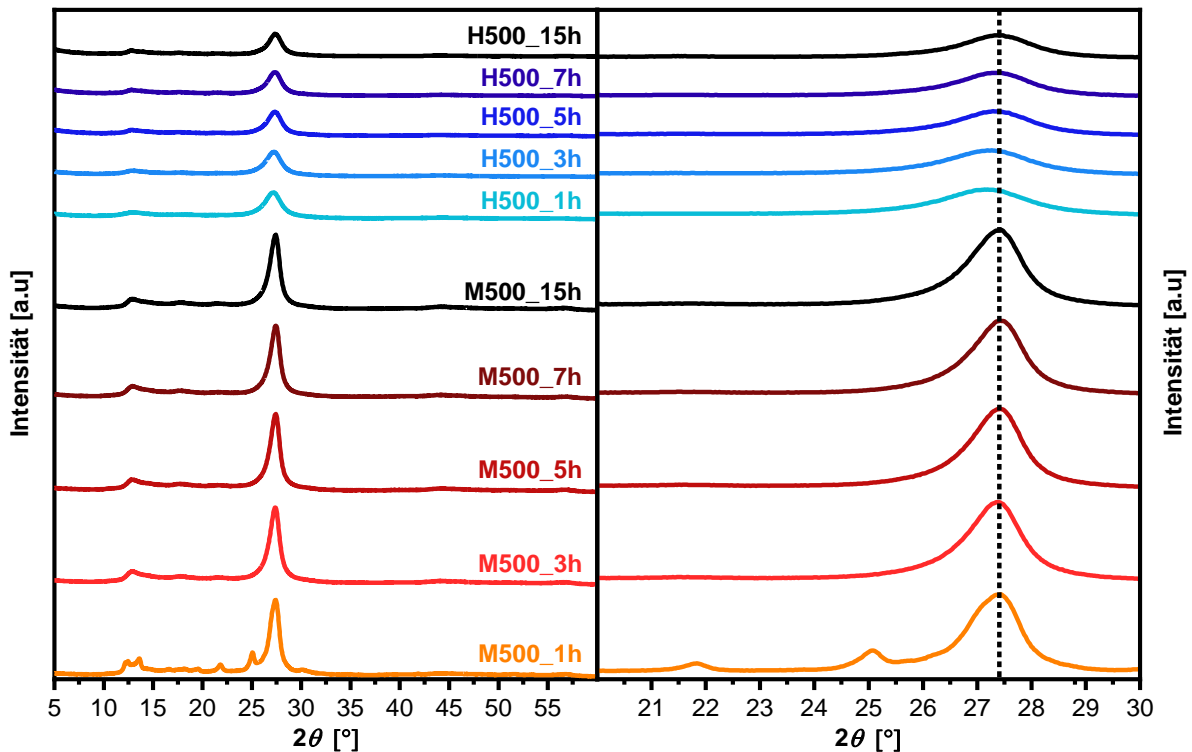


Abbildung 5.24. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der bei 500 °C für unterschiedliche Zeiten aus Melamin bzw. Harnstoff hergestellten Katalysatoren.

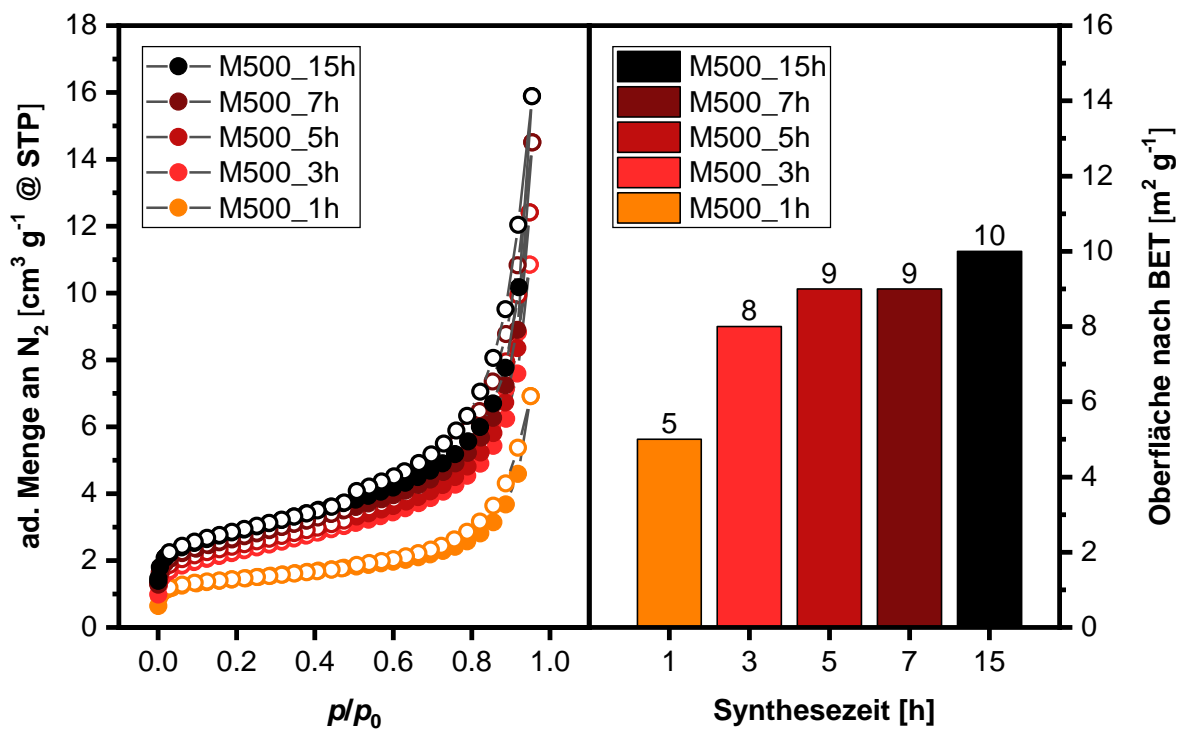


Abbildung 5.25. Stickstoffsorptionsisothermen von aus Melamin bei 500 °C für unterschiedliche Zeiten hergestellten Katalysatoren. Gefüllte Kreise zeigen die Punkte der Adsorption und ungefüllte Kreise die Desorption (links). Die ermittelten BET-Oberflächen sind als Balkendiagramm in Abhängigkeit der Syntheszeit dargestellt (rechts). Die Werte über den Balken geben die Oberfläche in $m^2 g^{-1}$ wieder.

So steigt sie spezifische Oberfläche von H500_1h mit $31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf $85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für H500_15h. Die Arbeitsgruppe von *Alwin* et al. konnte ebenfalls einen Anstieg der spezifischen Oberfläche mit zunehmender Syntheszeit beobachten, lieferte jedoch keine Begründung für diesen Effekt.^[236] Möglicherweise liegen bei kürzeren Syntheszeiten noch Reste von den Vorstufen des PCN vor. Diese könnten sich bei längeren Reaktionszeiten zu PCN umwandeln, was mit einer Gasentwicklung von z. B. NH_3 verbunden wäre und dadurch mehr der in Kapitel 5.1.2 beobachteten Hohlräume hervorruft (vgl. Abbildung 5.12), sodass die spezifische Oberfläche zunimmt. Allerdings kann diese Theorie nicht bewiesen werden. Die Isothermen der Katalysatoren aus Harnstoff zeigen ebenfalls den typischen Verlauf von unporösen oder makroporösen Materialien (vgl. Abbildung 5.26 links).

Generell sind die spezifischen Oberflächen der Katalysatoren aus Harnstoff deutlich höher als die der Katalysatoren aus Melamin. Dieser Trend wurde bereits in Kapitel 5.1.2 diskutiert und ist vermutlich auf die amorphe Struktur der Katalysatoren aus Harnstoff zurückzuführen.

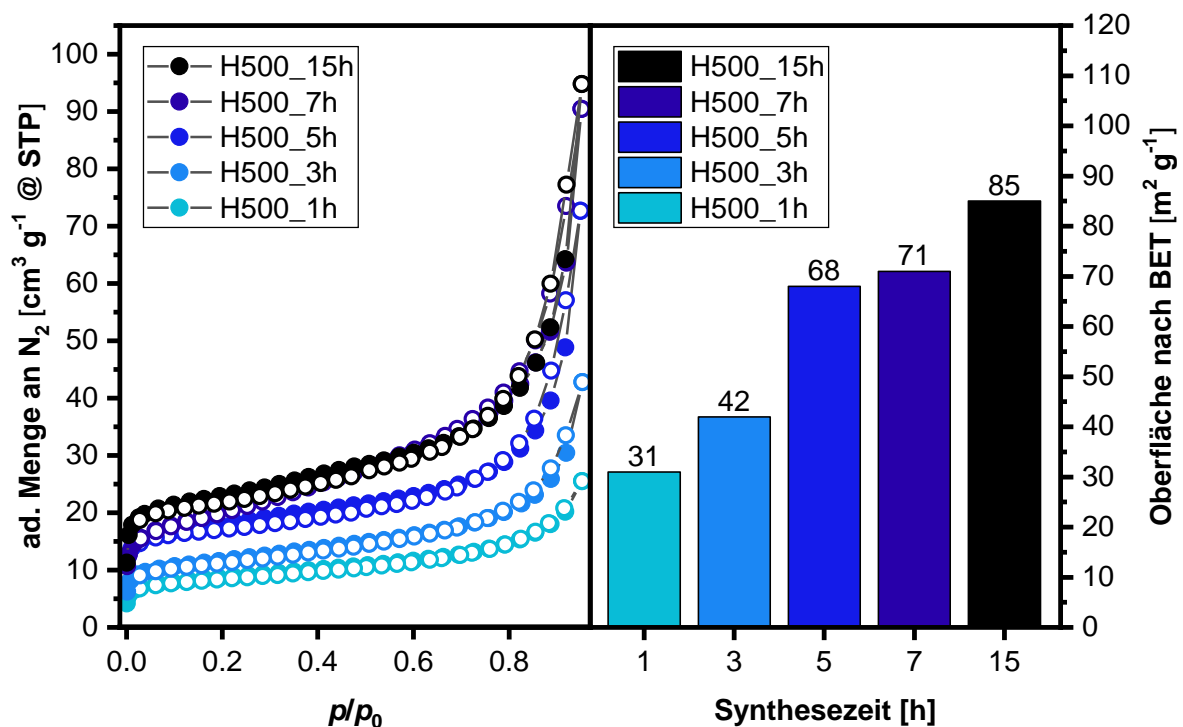


Abbildung 5.26. Stickstoffsorptionsisothermen von aus Harnstoff bei 500 °C für unterschiedliche Zeiten hergestellten Katalysatoren. Gefüllte Kreise zeigen die Punkte der Adsorption und ungefüllte Kreise die Desorption (links). Die ermittelten BET-Oberflächen sind als Balkendiagramm in Abhängigkeit der Syntheszeit dargestellt (rechts). Die Werte über den Balken geben die Oberfläche in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ wieder.

Die Betrachtung der Bandlücke der aus Melamin hergestellten Katalysatoren zeigt, dass diese für die Katalysatoren mit Syntheszeiten zwischen 1 h und 7 h bei etwa 2.78–2.79 eV liegt (vgl. Abbildung 5.27 rechts). Bei 15 h sinkt die Bandlücke jedoch auf 2.75 eV ab. Der Grund könnte ein höherer Polymerisationsgrad sein, der sich jedoch im XRD nicht durch eine Verschiebung der Reflexe bestätigen lässt. Der gleiche Trend einer geringeren Bandlücke für PCN aus Dicyandiamid mit längerer Syntheszeit wurde von *Alwin* et al. beobachtet.^[236] Die

Bandlücken der Katalysatoren aus Harnstoff zeigen jedoch keinen Trend mit zunehmender Synthesezeit, sondern liegen zwischen Werten von 2.82–2.84 eV (vgl. Abbildung 5.28 rechts).

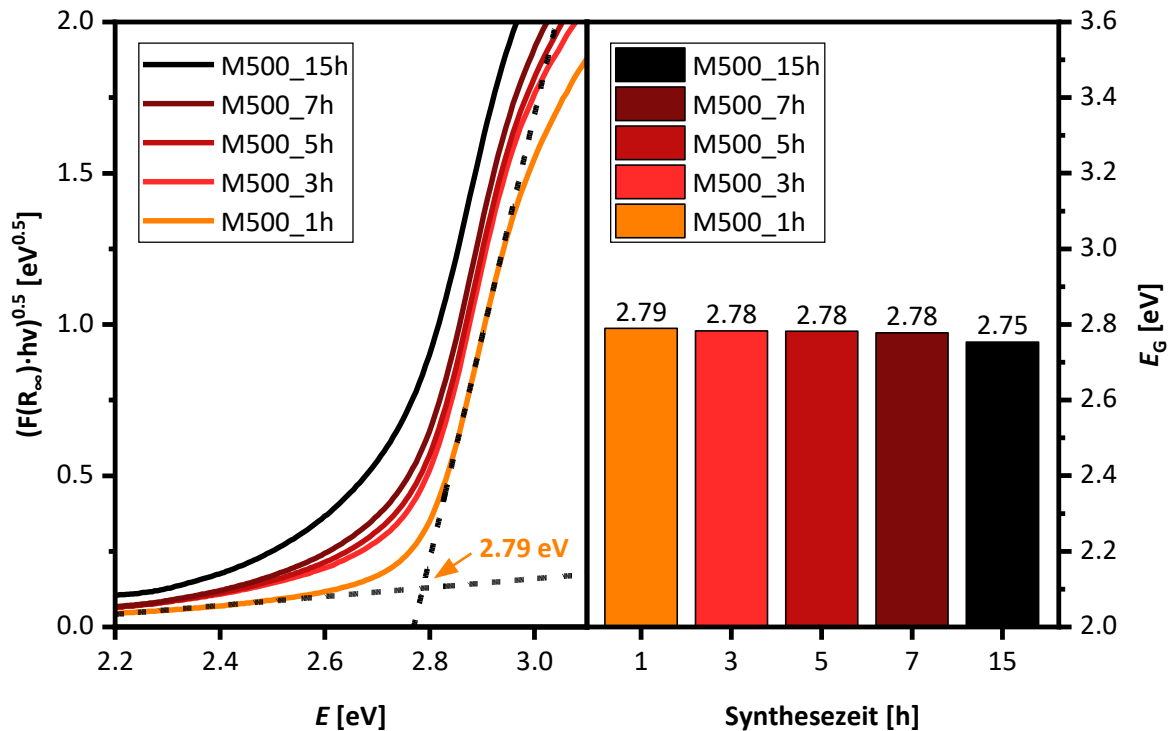


Abbildung 5.27. TAUC-Plots (links) und indirekte Bandlücken (rechts) der bei unterschiedlichen Synthesedauern aus Melamin hergestellten Katalysatoren. Die graphische Auswertung der Bandlücke ist für M500_1h dargestellt (links).

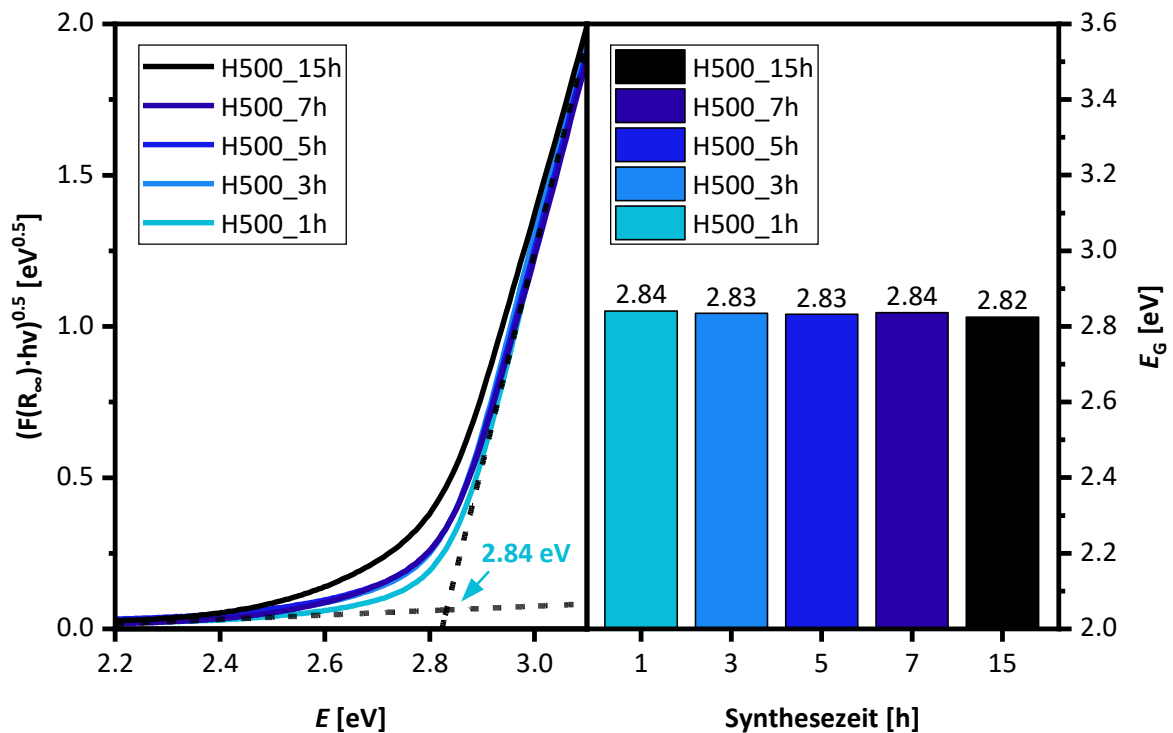


Abbildung 5.28. TAUC-Plots (links) und indirekte Bandlücken (rechts) der bei unterschiedlichen Synthesedauern aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren. Die graphische Auswertung der Bandlücke ist für H500_1h dargestellt (links).

Die Bandlücken sind im Vergleich zu den Bandlücken der Katalysatoren aus Melamin etwas größer, was bereits für die Katalysatoren unterschiedlicher Synthesetemperatur beobachtet werden konnte (vgl. Kapitel 5.1.2). Der Grund könnte auch hier die amorphe Struktur und der vermutlich geringere Polymerisationsgrad sein. Allerdings liegen die Reflexe im XRD nicht bei geringeren Winkeln als die der Katalysatoren aus Melamin, wie dies in der Literatur für einen niedrigeren Polymerisationsgrad beschrieben wurde.^[83] Die Katalysatoren aus Melamin mit einer unterschiedlichen Syntheszeit wurden für die H₂-Entwicklung getestet, um die photokatalytische Aktivität vergleichen zu können (vgl. Abbildung 5.29).

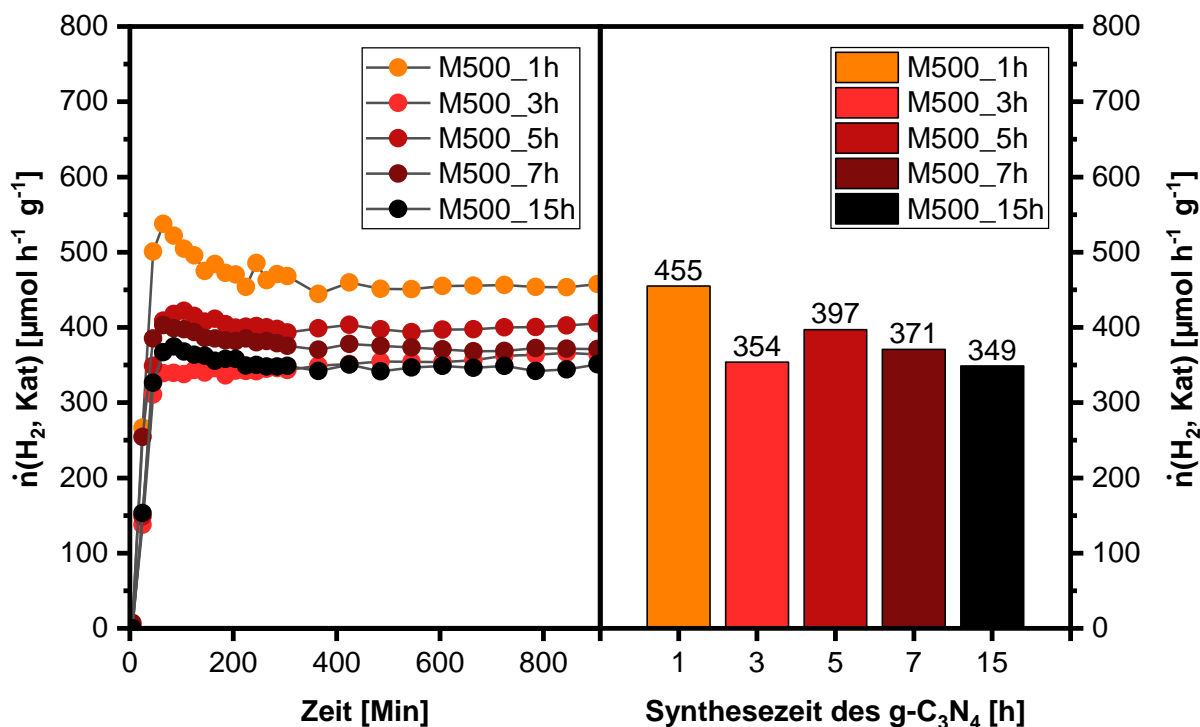


Abbildung 5.29. Zeitlicher Verlauf der H₂-Entwicklungsrate von bei unterschiedlichen Zeiten aus Melamin hergestellten Katalysatoren mit 2 Gew.-% Pt in wässriger MeOH-Lösung und einer 405 nm LED (links) und die H₂-Entwicklungsrate zum Zeitpunkt nach 605 Min in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur als Balkendiagramm (rechts).

Die Katalysatoren zeigen nach etwa 200 Min eine konstante H₂-Rate, die auch nach einer Zeit von 900 Min nicht absinkt und somit eine sehr gute Langzeitstabilität belegt. Das Gemisch aus Melem-Tetramer und PCN (M500_1h) zeigt mit einer H₂-Rate von 455 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ die höchste Aktivität, wohingegen M500_3h mit 354 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ eine geringere Aktivität aufweist. Für die Katalysatoren mit Synthesedauern von 5 h bis 15 h nehmen die H₂-Raten von 397–349 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ab und liegen damit in etwa auf dem gleichen Niveau wie M500_3h. Dass das Gemisch von Melem-Tetramer und PCN die höchste Aktivität zeigt, liegt sicherlich an den NH₂-Gruppen im Melem-Tetramer. Wie in Kapitel 5.1.2 gezeigt werden konnte, tragen diese zu einer erhöhten photokatalytischen Aktivität für die H₂-Entwicklung bei. Für die aus Harnstoff bei unterschiedlichen Synthesedauern hergestellten Katalysatoren zeigt sich kein klarer Trend, da die Werte sich im Bereich zwischen 1088 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ (H500_3h) und 1191 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$

(H500_5h) befinden (vgl. Abbildung 5.30). Lediglich der Katalysator mit der höchsten Synthesezeit liegt mit $965 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ darunter. Der Grund könnte der Verlust von NH_2 -Gruppen durch einen möglicherweise höheren Polymerisationsgrad sein. Insgesamt sind die Katalysatoren aus Harnstoff auch bei Variation der Synthesezeit genau wie bei Variation der Reaktionstemperatur deutlich aktiver für die H_2 -Entwicklung als die aus Melamin hergestellten Katalysatoren (vgl. Kapitel 5.1.2). Für die Reduktion von HMF wurden diese Katalysatoren jedoch nicht eingesetzt, da ihre Aktivitäten für die H_2 -Entwicklung nicht höher waren als die in Kapitel 5.1.2 besprochenen Katalysatoren.

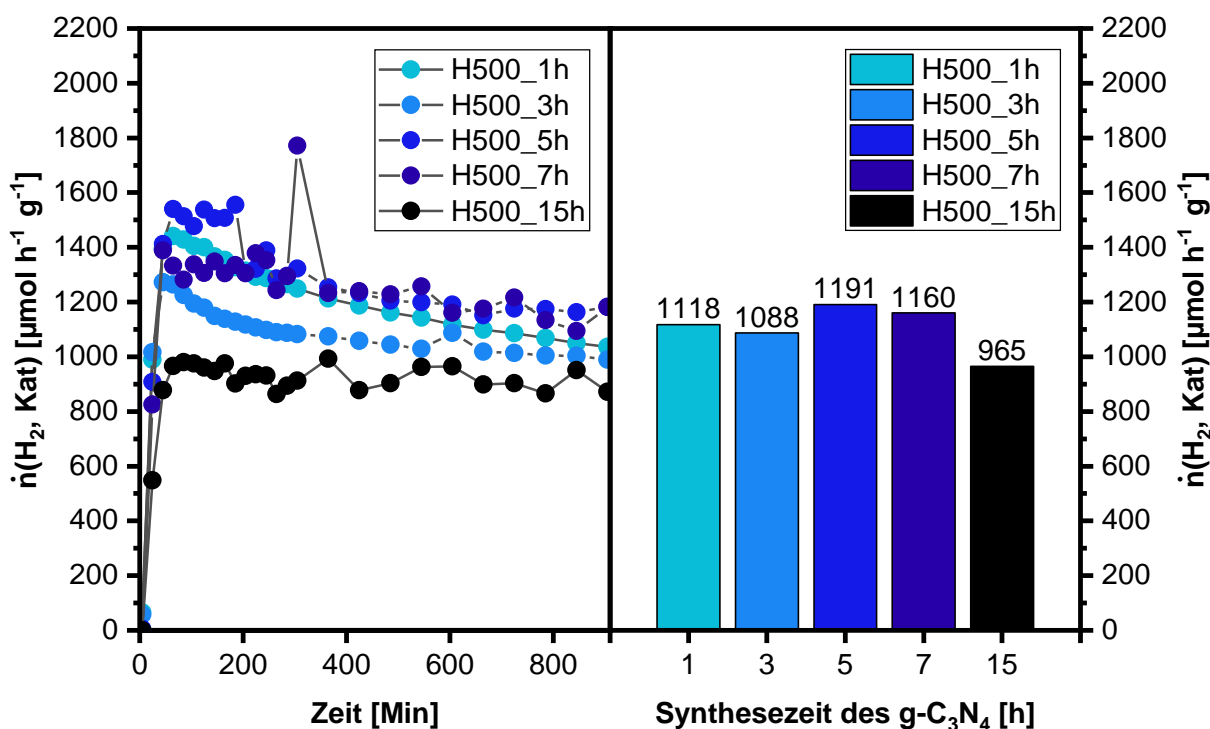


Abbildung 5.30. Zeitlicher Verlauf der H_2 -Entwicklungsrate von bei unterschiedlichen Zeiten aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren mit 2 Gew.-% Pt in wässriger MeOH-Lösung und einer 405 nm LED (links) und die H_2 -Entwicklungsrate zum Zeitpunkt nach 605 Min in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur als Balkendiagramm (rechts).

Alles in allem zeigt sich für die Variation der Synthesezeit, dass diese einen Einfluss auf die vorliegenden Verbindungen in den Katalysatoren hat. Bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigten die aus Harnstoff und Melamin hergestellten Katalysatoren die charakteristischen Reflexe des PCN in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen. M500_1h zeigte jedoch zusätzliche Signale, die anteilig auf das Melem-Tetramer zurückzuführen sind. Dieser Katalysator stellte sich unter den Katalysatoren als aktivstes Material für die H_2 -Entwicklung dar. Auf die Aktivität der Katalysatoren aus Harnstoff hat die Synthesezeit nur einen bedingten Einfluss. So ist die H_2 -Entwicklung für die Katalysatoren mit einer Synthesezeit von 1–7 h relativ ähnlich. Bei einer höheren Synthesezeit von 15 h sinkt diese jedoch ab. Tendenziell scheint eine höhere Synthesezeit der Katalysatoren eine geringere Aktivität zu bedeuten, was einem höheren

Polymerisationsgrad und damit einer geringeren Anzahl an NH_2 -Gruppen geschuldet sein könnte.

5.1.4 Zusammenfassung zur Synthese des PCN und der photokatalytischen Aktivität des PCN für die H_2 -Entwicklung und HMF-Reduktion

Die Synthese des PCN aus Melamin bzw. Harnstoff bei unterschiedlichen Temperaturen zeigt, dass die Bildung des PCN je nach Ausgangsverbindung über unterschiedliche Zwischenstufen erfolgt (vgl. 5.1.2). So entsteht bei einer Synthesezeit von 3 h aus Melamin bei 350 °C eine Anordnung von Melamin und Melem mit einem Verhältnis von etwa 1 : 2. Bei 400 °C bildet sich überwiegend Melem aus, welches vermutlich geringe Anteile von Oligomeren wie einem Melem-Tetramer enthält. Dieser Anteil nimmt bis 450 °C zu. Bei 475 °C liegt dann ein Melem-Tetramer vor, welches in dieser Arbeit erstmals durch eine sehr einfache Synthese erhalten wurde. Ab 500 °C bestehen die Katalysatoren ausschließlich aus PCN. Das bei 475 °C hergestellte Melem-Tetramer erwies sich für die photokatalytische H_2 -Entwicklung als der aktivste Katalysator für die aus Melamin hergestellten Katalysatoren. Für die photokatalytische Reduktion von HMF zu BHMF erwies sich das Melem-Tetramer sogar im Vergleich mit den aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren als der aktivste Katalysator. Der Grund hierfür sind die NH_2 -Gruppen, deren Anzahl insgesamt höher ist als beim PCN. Zwar besitzen die Vorstufen wie das Melem eine noch größere Anzahl an NH_2 -Gruppen, allerdings ist die Bandlücke vom Melem mit 3.04 eV deutlich größer als vom Melem-Tetramer mit 2.80 eV. Eine Variation der Synthesezeit von 1–15 h mit Melamin als Ausgangsmaterial lieferte bei 1 h ebenfalls die charakteristischen Signale des Melem-Tetramers, wohingegen bei längeren Synthesezeiten PCN erhalten wurde. Auch das bei 500 °C und 1 h Reaktionszeit hergestellte Melem-Tetramer zeigte im Vergleich zu den Katalysatoren mit längerer Synthesezeit eine höhere photokatalytische Aktivität für die H_2 -Entwicklung. Die kombinierte Betrachtung der Ergebnisse aus Variation der Synthesezeit und -temperatur zeigt, dass die Bildung der Zwischenstufen und des PCN von beiden Faktoren abhängt.

Der Einsatz von Harnstoff als Ausgangsmaterial verläuft jedoch über andere Zwischenstufen. So wird bei einer Synthesezeit von 3 h bei Temperaturen von 350–400 °C eine supramolekulare Anordnung von Melamin und Cyanursäure erhalten. Bei 425 °C entsteht daraus direkt das PCN, ohne dass die vorherige Bildung von Melem oder Melem-Tetramer beobachtet wird. Das PCN aus Harnstoff besitzt deutlich höhere Oberflächen als das aus Melamin hergestellte PCN, was vermutlich auf die ungeordnetere Struktur des PCN zurückzuführen ist, die durch die simultane Bildung des PCN und die Zersetzung des Melamins und der Cyanursäure entsteht. Die photokatalytische Aktivität für die H_2 -Entwicklung übertrifft die der aus Melamin hergestellten Katalysatoren deutlich. Bei der photokatalytischen

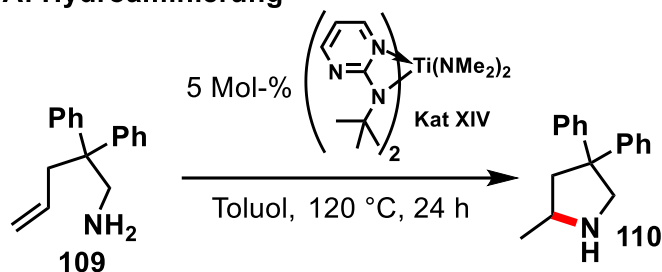
Reduktion von HMF werden die Katalysatoren aus Harnstoff lediglich vom Melem-Tetramer übertroffen.

5.2 Einsatz des PCN in der photokatalytischen Hydroaminoalkylierung

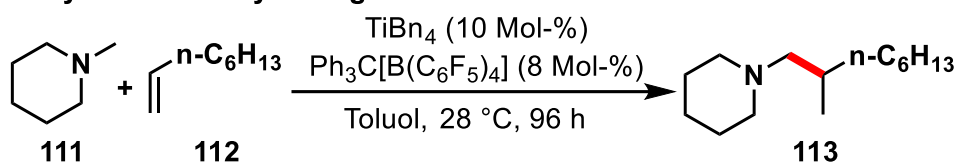
Die selektive Transformation organischer Moleküle mithilfe von PCN als heterogenem Photokatalysator ist überwiegend für Reaktionen innerhalb eines Moleküls beschrieben und Beispiele für die Knüpfung einer neuen Bindung zwischen zwei unterschiedlichen Molekülen sind selten (vgl. 2.4). Deshalb liegt ein weiterer Fokus dieser Arbeit, neben der photokatalytischen Reduktion von HMF zu BHMF und der H₂-Entwicklung, auf der Knüpfung einer Bindung zwischen zwei unterschiedlichen Molekülen wie beispielsweise einem Alken und einem Amin mithilfe von PCN als Photokatalysator. Eine solche Reaktion zwischen Alken und Amin wird als Hydroaminierung bezeichnet, wenn die neue Bindung zwischen einem C-Atom und einem N-Atom ausgebildet wird (vgl. Schema 5.4 A).^[138] Wenn sich die neue Bindung zwischen zwei C-Atomen ausbildet, wird dies als Hydroaminoalkylierung bezeichnet (vgl. Schema 5.4 B).^[139] Diese Hydroaminierungen und Hydroaminoalkylierungen können mit homogenen Ti-^[138, 139], Ta-^[140] oder auch Nb-Katalysatoren^[140] durchgeführt werden. Der Einsatz von Licht ist nicht notwendig, oftmals werden die Reaktionsmischungen jedoch für eine relativ lange Reaktionszeit von bis zu 96 h auf bis zu 120–180 °C aufgeheizt.^[12] Allerdings sind auch Reaktionen bei deutlich niedrigeren Temperaturen von 28 °C für lange Reaktionszeiten von 96 h beschrieben (vgl. Schema 5.4 B).^[139] Bei den beschriebenen Hydroaminierungen und Hydroaminoalkylierungen mit den Ti-, Ta- und Nb-Katalysatoren handelt es sich um Reaktionen mit maximaler Atomökonomie, da alle Atome der Ausgangsverbindungen im Produkt enthalten sind. Lediglich der Einsatz des Lösungsmittels und des Katalysators könnten reduziert oder verändert werden, um die Reaktion noch nachhaltiger zu gestalten. Es gibt jedoch auch Beispiele für die photokatalytische Hydroaminoalkylierung von Alkenen oder ungesättigten Verbindungen, bei welchen homogene Photokatalysatoren eingesetzt werden. Der Einsatz von Ir(ppy)₃ als Photokatalysator liefert in 2 h etwa 98 % Ausbeute des in Schema 5.5 gezeigten Hydroaminoalkylierungs-Produktes (**118**).^[30] Hierbei bildet sich in einem ersten Schritt aus dem Amin (**114**) und dem Aldehyd (**115**) ein Iminium-Ion (**119**) (vgl. Schema 5.5). Dieses wird anschließend vom angeregten Katalysator zu einem α-Aminoalkylradikal (**120**) reduziert. In einer Radikaladdition reagiert **120** mit der ungesättigten Verbindung (**116**) und nach weiterer Übertragung von Elektronen und Protonen wird das Produkt (**118**) gebildet.^[30] Der verwendete HANTZSCH-Ester (**117**) fungiert bei der Reaktion als Elektronen-Donator und wird deshalb in stöchiometrischen Mengen verbraucht. Deshalb ist diese Reaktion bezüglich der Atomökonomie schlechter als die thermische Katalyse mit Ti-Katalysatoren. Es sind jedoch auch Reaktionsmechanismen in der Literatur beschrieben, bei welchen der Reaktion des α-Aminoalkylradikals mit dem Alken bzw. der ungesättigten Verbindung eine Reduktion des entstehenden Radikals durch die reduzierte Form des Ir-Katalysators folgt.^[29] Hierbei werden keine stöchiometrischen Mengen eines weiteren Reaktanden verbraucht.

Für die Hydroaminoalkylierung mit homogenen Ir-Katalysatoren^[13, 141], aber auch für die Hydroaminierung mit 9-Mesityl-10-methylacridinium Tetrafluoroborat als homogenem Katalysator können zahlreiche Substrate wie Alkine und Allene^[141] sowie Alkene^[13] umgesetzt werden.

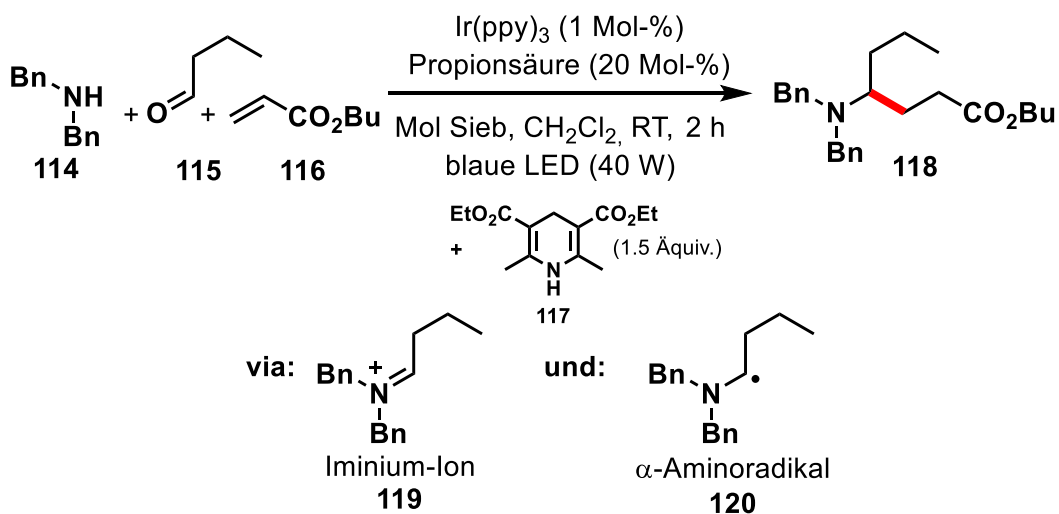
A: Hydroaminierung



B: Hydroaminoalkylierung



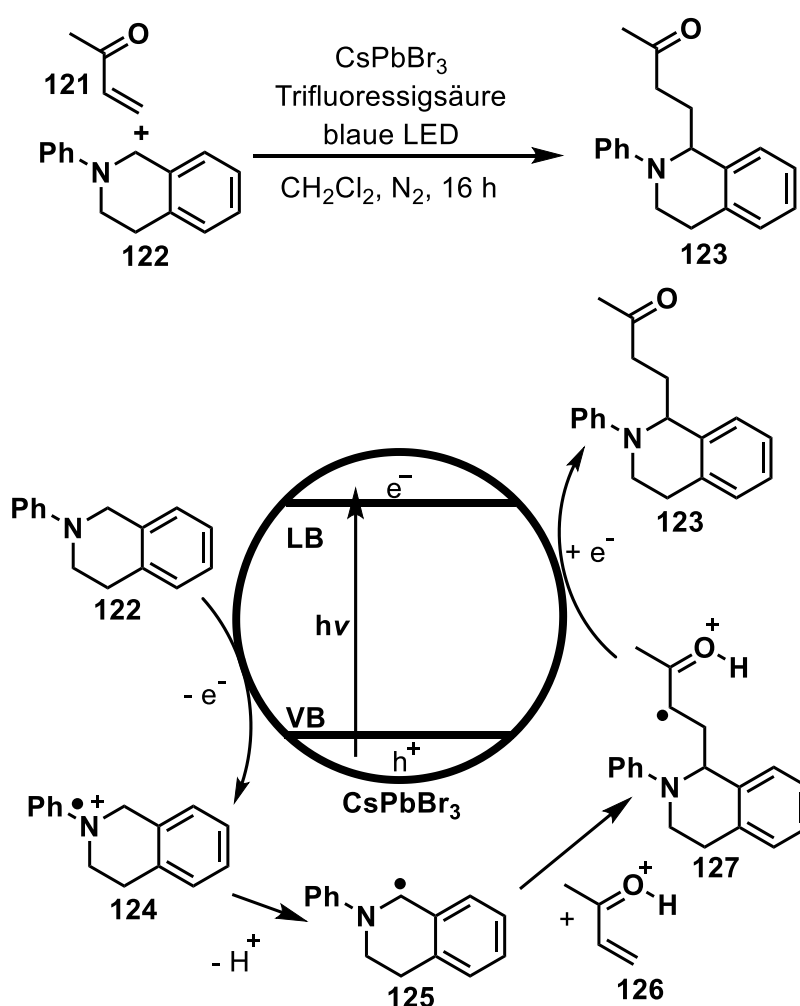
Schema 5.4. Homogene intramolekulare Hydroaminierung mithilfe eines Ti-Katalysators^[138] (A) und homogene intermolekulare Hydroaminoalkylierung mithilfe eines Ti-Katalysators^[139] (B). Neu geknüpfte Bindungen sind rot dargestellt.



Schema 5.5. Homogene photokatalytische Hydroaminoalkylierung mit Ir(ppy)₃ als Photokatalysator und zwei der auftretenden Intermediate.^[30]

Alle diese Reaktionen verwenden jedoch teure homogene Katalysatoren mit begrenzt verfügbaren Elementen wie Ir, die sich zudem nur bedingt wiedereinsetzen lassen. Heterogene Photokatalysatoren lassen sich im Gegensatz dazu durch Filtration vom Reaktionsgemisch abtrennen und relativ einfach erneut einsetzen, sofern keine Desaktivierung stattgefunden hat. Bei PCN-Katalysatoren liegt ein weiterer Vorteil in den reichlich verfügbaren Elementen, aus denen diese sich zusammensetzen. Für die

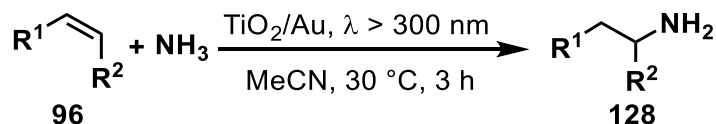
Hydroaminoalkylierung mit heterogenen Photokatalysatoren konnte in der Literatur lediglich ein einziges Beispiel gefunden werden, bei welchem ein Perowskit der Zusammensetzung CsPbBr₃ als Photokatalysator verwendet wurde (vgl. Schema 5.6).^[241] Es wurde lediglich ein einziges Amin (**122**) mit einem α,β -ungesättigten Keton (**121**) umgesetzt. Hierbei wurde ebenfalls zuerst **122** vom VB des Photokatalysators zum Radikal-Kation (**124**) oxidiert, welches durch Abspaltung eines Protons das Radikal (**125**) bildet. Anschließend reagiert **125** mit dem Addukt (**126**) des α,β -ungesättigten Ketons und eines Protons. Nach Übertragung von einem Elektron vom LB des Katalysators auf das Radikal-Kation (**127**) und Verschiebung des Protons entsteht das Produkt (**123**).^[241] Das CsPbBr₃ hat jedoch den gravierenden Nachteil, dass dieses aufgrund von mangelnder Stabilität nicht in polaren Lösungsmittel eingesetzt werden kann.^[241]



Schema 5.6. Mit CsPbBr₃ als Photokatalysator durchgeführte Hydroaminoalkylierung und postulierter Reaktionsmechanismus.^[241]

Für die Hydroaminierung verschiedener Alkene (**96**) zur Synthese von primären Aminen (**128**) wurde mit Au beladenes TiO₂ in Gegenwart von Ammoniak eingesetzt (vgl. Schema 5.7).^[242] Als Mechanismus wurde hierbei die Oxidation des Ammoniaks am VB des Katalysators zu einem NH₂-Radikal und dessen Reaktion mit **96** postuliert. Das entstehende Produkt dieser

Reaktion reagiert in einem nächsten Schritt mit einem Wasserstoffatom, welches am LB durch Reduktion von H^+ entsteht, zum primären Amin (**128**). Beispiele für die Hydroaminoalkylierung oder die Hydroaminierung mit PCN konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Da die photokatalytische Hydroaminoalkylierung somit für heterogene Katalysatoren und im Speziellen für PCN weitestgehend unerforscht sind, wurde diese Reaktion näher untersucht.



Schema 5.7. Hydroaminierung verschiedener Alkene mithilfe von TiO_2/Au als Photokatalysator.^[242]

5.2.1 Experimentelle Arbeiten zur photokatalytischen Hydroaminoalkylierung

Versuche zur H_2 -Entwicklung mithilfe von Aminen als Elektronen-Donator

Im Reaktor R1 wurde H550_3h (75 mg) in einer Lösung aus Triethylamin (7.5 ml) und deionisiertem Wasser (67.5 ml) mithilfe eines Ultraschallbades von *Elma (Elmasonic P, 37 kHz, 80 % Power)* für 3 Min suspendiert. Anschließend wurde eine wässrige H_2PtCl_6 -Lösung (577 μl , 20 mM) und ein Magnetrührkern zugegeben. Die Menge an Pt entspricht hierbei 3 Gew.-% des PCN. Nachdem die Anschlüsse für die Wasserkühlung an den Kühlmantel des Reaktors angeschlossen waren, wurde der Kryostat von *Julabo (F25)* auf 10°C eingestellt und angeschaltet sowie die maximale Rührleistung des Magnetrührers eingestellt. Die Gasanschlüsse wurden mit dem Reaktor verbunden und der Ar-Trägergasstrom (Argon 5.0, 99.999 %) mithilfe eines MFC von *Bronkhorst Mättig* auf 50 ml/Min geregelt der Reaktor für 60 Min gespült. Der Trägergasstrom wurde auf 20 ml/Min eingestellt und die Xenon-Lampe (*LOT Oriel, 300 W, effektive Leistung 270 W*), die einen Abstand zum Reaktor von 30 cm hatte, angeschaltet. Die Aufnahme der H_2 -Entwicklung erfolgte entsprechend der in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Vorgehensweise.

Wenn andere Lösungsmittel oder Elektronen-Donatoren eingesetzt wurden, so wurden Triethylamin und Wasser dementsprechend ersetzt.

Versuche zur intramolekularen Hydroaminoalkylierung

Im Reaktor R2 wurde das PCN (H550_3h oder M550_3h/Pt3, 40 mg) vorgelegt. Hierzu wurde das Lösungsmittel (40 ml) und das Amin (90 mg) gegeben. Die Amine wurden von der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Doye zur Verfügung gestellt. Anschließend wurde die Mischung in einem Ultraschallbad von *Elma (Elmasonic P, 37 kHz, 80 % Power)* für 3 Min suspendiert und ein Magnetrührkern hinzugegeben. Der Reaktor wurde mit einem Septum, einem Quarzglaseinsatz und einem Übergangsstück mit Hahn von Olive zu Kern verschlossen. Die Lösung wurde anschließend 10 Min mit N_2 über den Hahn gespült. Eine Kanüle diente als

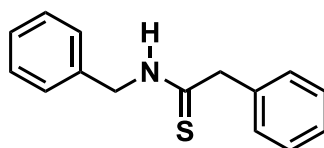
Auslass. Der Hahn wurde verschlossen und über eine zweite Kanüle wurde für 50 Minuten N_2 durch die Lösung geleitet. Alle Kanülen wurden entfernt, der Hahn geöffnet und der N_2 -Strom runtergeregelt. Der Reaktor wurde im Anschluss mit Aluminiumfolie abgedeckt und zwei LEDs (405 nm) über den Quarzglaseinsatz in den Reaktor gegeben. Dann wurden die LEDs für 16 h angeschaltet. Zur Probennahme wurden die festen Bestandteile mit einem Spritzenvorsatzfilter (*Whatman, SPARTAN, 13/0.2 RC*) entfernt und die Probe mittels GC-MS untersucht.

Im Falle von H_2O als Lösungsmittel wurde nach 16 h H_2PtCl_6 -Lösung (306 μ l, 20 mM) zugegeben, der Reaktor für 1 h mit N_2 gespült und die beiden LEDs anschließend erneut für 16 h eingeschaltet. Die Menge an Pt entsprach hierbei 3 Gew.-% der Masse an PCN.

Im Falle von DMF als Lösungsmittel wurde nach 16 h der N_2 -Strom gegen einen O_2 -Strom ersetzt und die zwei LEDs (405 nm) erneut für 16 h eingeschaltet.

Versuche zur Hydroaminoalkylierung mit Schwefel – photochemische WILLGERODT-KINDLER Reaktion

Das PCN (H550_3h, 40 mg) und Schwefel (385 mg, 1.50 mmol) wurden mit Acetonitril (MeCN, 40 ml) im Reaktor R2-2 vermischt und 1 Min mithilfe eines Ultraschallprozessors von *QSonica* (Q500, 6 mm Spitze, 40 % Amplitude, Eintauchtiefe der Spitze: ca. 1.5 cm, Abstand von Spitze bis Boden des Glases: ca. 2.2 cm) suspendiert. Hierzu wurden Benzylamin (109 μ l, 1.00 mmol) und destilliertes Styrol (1 ml, 8.80 mmol) gegeben. Der Reaktor wurde mit einem Quarzglaseinsatz, einem Septum und einem Übergangsstück mit Hahn von Olive zu Kern verschlossen. Dann wurde die Suspension über den Hahn für 10 Min mit N_2 gespült. Hierbei diente eine Kanüle im Septum als Auslass. Der Hahn wurde verschlossen und für 30 Min wurde N_2 mit einer zweiten Kanüle durch die Suspension geleitet. Anschließend wurde der Hahn geöffnet, die Kanülen entnommen und der N_2 -Strom runtergeregelt. Der Reaktor wurde im Anschluss mit Aluminiumfolie abgedeckt und zwei LEDs (405 nm) über den Quarzglaseinsatz in den Reaktor gegeben. Die LEDs wurden eingeschaltet. Nach bestimmten Zeitintervallen wurden Proben entnommen. Hierbei wurden die Spritze und die Kanüle vorher fünf Mal mit der Atmosphäre des Reaktors gespült. Die festen Bestandteile wurden mit einem Spritzenvorsatzfilter (*Whatman, SPARTAN, 13/0.2 RC*) entfernt. 400 μ l der erhaltenen Lösung wurden mit 800 μ l einer Ethylbenzol-Lösung in MeOH (20 mM) vermischt und am GC bzw. am GC-MS vermessen. Das Ethylbenzol wurde als interner Standard verwendet.

Produkte der photochemischen WILLGERODT-KINDLER-Reaktion***N*-Benzyl-2-phenylethanthioamid (129)****129**C₁₅H₁₅NSM = 241.35 g mol⁻¹

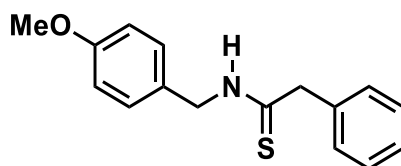
Nach der photokatalytischen Reaktion wurde die Reaktionsmischung mithilfe einer Wasserstrahlpumpe, eines Büchnertrichters und eines Nylonfilters (*Whatman*, Porengröße 0.2 μm) filtriert und der Filter mit MeOH (40 ml) gespült. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt erhalten. Dieses wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Hierbei wurde als stationäre Phase *Sepabeads*® SP-20SS eingesetzt. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus MeOH und MeCN des Verhältnisses 95 : 5, welches während der Säulenchromatographie auf 75 : 25 angepasst wurde. Das *N*-Benzyl-2-phenylethanthioamid (**129**) wurde als gelblicher Feststoff erhalten.

¹H NMR (300 MHz, THF-d₈): δ = 7.37–7.35 (m, 2 H, Ar-H), 7.27–7.15 (m, 8 H, Ar-H), 4.80 (d, ³J = 5.3 Hz, 2 H, CH₂), 3.99 (s, 2 H, CH₂) ppm.

Das ¹H NMR ist in Anhang 9.15 gezeigt.

GC-MS (EI): *m/z* (%) = 241 (18) [M]⁺, 91 (100) [C₇H₇]⁺, 77 (8) [C₆H₅]⁺, 65 (31) [C₅H₅]⁺.

Das GC-MS ist in Anhang 9.4 gezeigt.

***N*-(4-Methoxybenzyl)-2-phenylethanthioamid (130)****130**C₁₆H₁₇NOSM = 271.38 mol⁻¹

Nach der photokatalytischen Reaktion wurde die Reaktionsmischung mithilfe einer Wasserstrahlpumpe, eines Büchnertrichters und eines Nylonfilters (*Whatman*, Porengröße 0.2 μm) filtriert und der Filter mit MeOH (40 ml) gespült. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels des Filtrats am Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt erhalten. Dieses wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Hierbei wurde als stationäre Phase *Sepabeads*® SP-20SS eingesetzt. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus MeOH und MeCN des Verhältnisses 99 : 1, welches während der Säulenchromatographie auf 95 : 5 angepasst

wurde. Das *N*-(4-Methoxybenzyl)-2-phenylethanthioamid (**130**) wurde als gelblicher-oranger Feststoff erhalten.

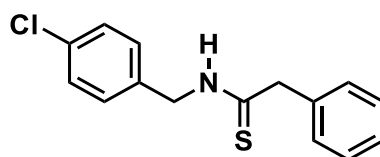
¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈, 298 K): δ = 7.36–7.33 (m, 2 H, Ar-H), 7.25–7.14 (m, 5 H, Ar-H), 6.83–6.80 (m, 2 H, Ar-H), 4.70 (d, ³*J* = 5.3 Hz, 2 H, CH₂), 3.96 (s, 2 H, CH₂), 3.73 (s, 3 H, OCH₃) ppm.

Das ¹H NMR ist in Anhang 9.16 gezeigt.

GC-MS (EI): *m/z* (%) = 271 (28) [M]⁺, 121 (100) [C₈H₉O]⁺, 91 (38) [C₇H₇]⁺, 77 (33) [C₆H₅]⁺, 65 (23) [C₅H₅]⁺.

Das GC-MS ist in Anhang 9.5 gezeigt.

***N*-(4-Chlorbenzyl)-2-phenylethanthioamid (131)**



131

C₁₅H₁₄ClNS

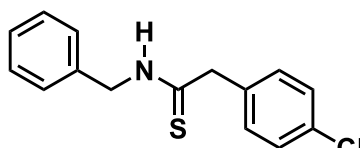
M = 275.79 mol⁻¹

Das Produkt wurde nicht isoliert, sondern lediglich mithilfe einer GC-MS-Messung identifiziert.

GC-MS (EI): *m/z* (%) = 277 (12) [M+2]⁺, 275 (31) [M]⁺, 127 (31) [C₇H₆Cl+2]⁺, 125 (100) [C₇H₆Cl]⁺, 91 (75) [C₇H₇]⁺, 65 (53) [C₅H₅]⁺.

Das GC-MS ist in Anhang 9.6 gezeigt.

***N*-Benzyl-2-(4-chlorphenyl)ethanthioamid (132)**



132

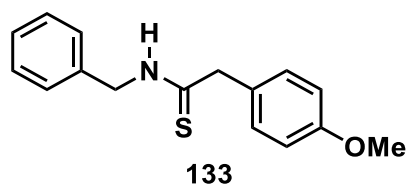
C₁₅H₁₄ClNS

M = 275.79 mol⁻¹

Das Produkt wurde nicht isoliert, sondern lediglich mithilfe einer GC-MS-Messung identifiziert.

GC-MS (EI): *m/z* (%) = 277 (15) [M+2]⁺, 275 (21) [M]⁺, 125 (27) [C₇H₆Cl]⁺, 91 (100) [C₇H₇]⁺, 65 (26) [C₅H₅]⁺.

Das GC-MS ist in Anhang 9.7 gezeigt.

N-Benzyl-2-(4-methoxyphenyl)ethanthioamid (133)

133

$$C_{16}H_{17}NOS$$

$$M = 271.38 \text{ mol}^{-1}$$

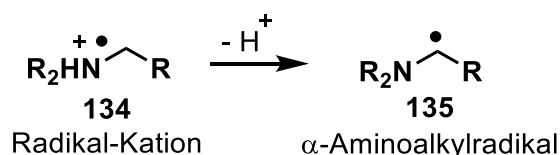
Das Produkt wurde nicht isoliert, sondern lediglich mithilfe einer GC-MS-Messung identifiziert.

GC-MS (EI): m/z (%) = 271 (34) $[M]^+$, 121 (69) $[C_8H_9O]^+$, 91 (100) $[C_7H_7]^+$, 77 (29) $[C_6H_5]^+$, 65 (33) $[C_5H_5]^+$.

Das GC-MS ist in Anhang 9.8 gezeigt.

5.2.2 Diskussion zur photokatalytischen Hydroaminoalkylierung

Für die Durchführung der Hydroaminoalkylierung ist es wichtig, dass eine Aktivierung des Amins stattfindet. In den Beispielen der Literatur erfolgt dies anhand der Oxidation des Amins zu einem Radikal-Kation wie beispielsweise bei der Kupplung von Aminen zur Synthese von Iminen (vgl. Schema 2.11 C).^[106] Es wird auch die direkte Oxidation des Amins zum α -Aminoalkylradikal z. B. durch TiO_2 ^[243] oder homogene Ir-Katalysatoren^[29] beschrieben. *Hu* et al. geben zudem an, dass eine Umwandlung des Radikal-Kations durch Protonenabgabe zum α -Aminoalkylradikal erfolgt (vgl. Schema 5.8).^[244] Somit sollte eine direkte Entstehung oder Bildung des α -Aminoalkylradikals, welches mit einem Alken reagieren kann, möglich sein. Deshalb wurde die H_2 -Entwicklung von mit 3 Gew.-% Pt beladenem H550_3h in Gegenwart von Aminen als Elektronen-Donator untersucht (vgl. Abbildung 5.31). Sowohl für Triethylamin als auch für Diethylamin konnte in Wasser eine H_2 -Entwicklung beobachtet werden, die in etwa bei $68 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ bzw. $48 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ liegt (vgl. schwarze bzw. rote Kurve in Abbildung 5.31) und in beiden Fällen ein stabiles Niveau erreicht.



Schema 5.8. Bildung des α -Aminoalkylradikals aus dem entsprechenden Radikal-Kation.

Ein Vergleich mit der H_2 -Entwicklungsrate des Katalysators in Gegenwart von MeOH als Elektronen-Donator aus Kapitel 5.1.2 ist aufgrund der unterschiedlichen Reaktoren und Lichtquellen nicht möglich. Ein Versuch ohne die Gegenwart von Elektronen-Donatoren zeigte keine H_2 -Entwicklung, da Wasser nicht vom PCN oxidiert werden kann, weshalb die Elektronen für die H_2 -Entwicklung zwangsläufig von der Oxidation der Amine stammen müssen. Allerdings ist die Wahl von Wasser als Lösungsmittel für die Durchführung einer

Hydroaminoalkylierung ungünstig, da sich unpolare Amine nicht in Wasser lösen. Die Anwesenheit von Wasser muss nicht zwangsläufig störend sein, da bei der Reaktion auch eine Übertragung von Protonen oder H-Atomen, die aus der Reduktion von H^+ stammen können, stattfinden muss. Deshalb wurde mit Triethylamin als Elektronen-Donator ein weiterer Versuch in einem Wasser/MeCN-Gemisch (1/11) durchgeführt. Hierbei zeigte sich ebenfalls eine H_2 -Entwicklung, die mit einer H_2 -Rate von etwa $315 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ nach 125 Min ein Maximum erreicht und anschließend absinkt.

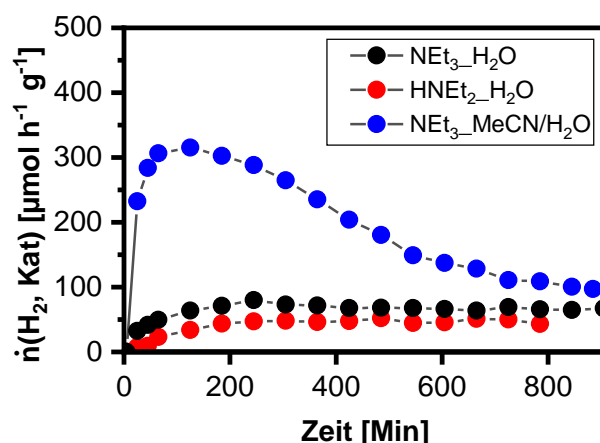
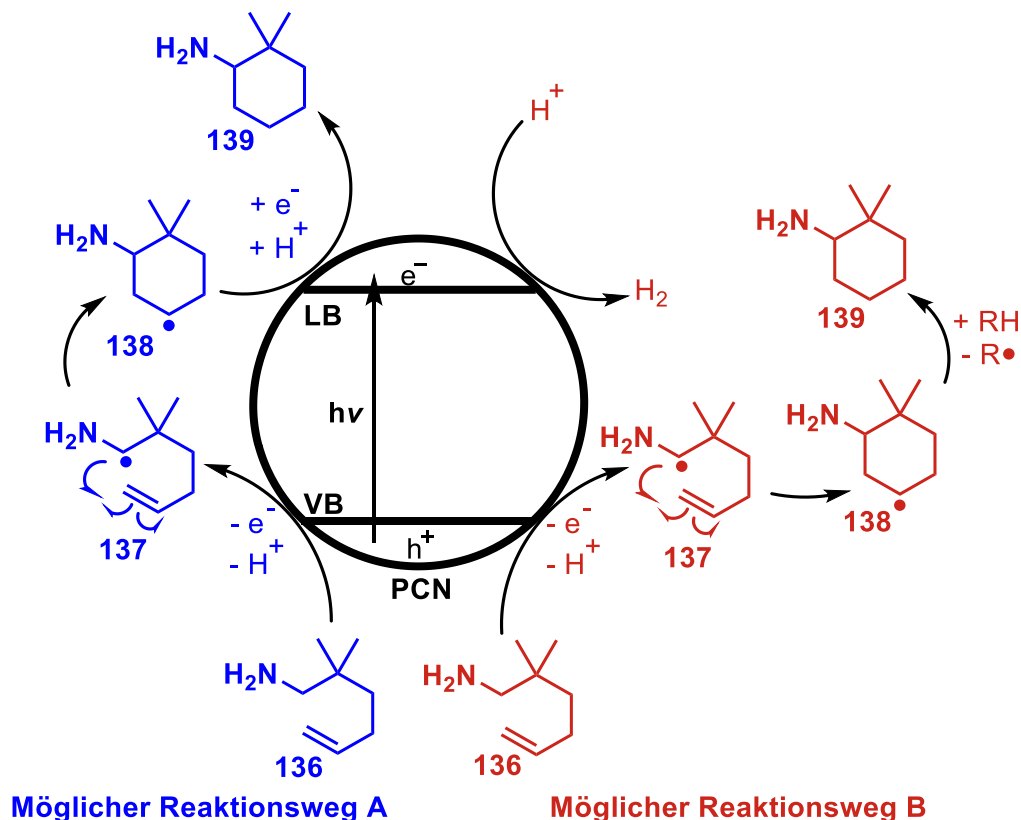


Abbildung 5.31. Zeitlicher Verlauf der H_2 -Entwicklungsrate von H550_3h mit 3 Gew.-% Pt in wässriger 10 Vol.-%iger Di- (rot) bzw. Triethylaminlösung (schwarz) sowie Triethylamin (10 Vol.-%) in einer $H_2O/MeCN$ -Lösung (1/11, blau). Die Messungen wurden in Reaktor R1 mit einer Xenonlampe als Lichtquelle durchgeführt.

Das Absinken der H_2 -Rate mit fortschreitendem Verlauf könnte auf eine mögliche Blockierung der Pt-Partikel mit polaren Oxidationsprodukten hindeuten, die sich in MeCN nicht gut lösen. Dass die H_2 -Rate generell höher ist, könnte ebenfalls in den Abbauprodukten begründet sein. Vermutlich sind einige Abbauprodukte besser vom PCN zu oxidieren als Triethylamin und liefern schneller Elektronen, da sie sich nicht so gut in der Mischung aus MeCN und Wasser lösen und somit länger an der Oberfläche des PCN adsorbiert bleiben. Stärker oxidierte Produkte blockieren jedoch vermutlich die aktiven Stellen und führen zu einem generellen Absinken der H_2 -Rate. Allerdings zeigt sich, dass auch in MeCN mit einem geringen Anteil an Wasser eine Oxidation der Amine stattfinden kann und somit ein anderes Lösungsmittel als Wasser möglich ist.

Eine Durchführung der Oxidation von Triethylamin ohne Gegenwart von Pt führte zu keiner detektierbaren H_2 -Entwicklung, da am PCN vermutlich keine oder zumindest keine ausreichende Reduktion von H^+ ohne die aktiven Zentren des Pt möglich ist. Ob eine Oxidation der Amine stattgefunden hat, wurde jedoch nicht untersucht. Ohne eine entsprechende Reduktion, bei der die angeregten Elektronen reagieren können, findet vermutlich verstärkt eine Rekombination der Ladungsträger statt, sodass es zu keiner Oxidation der Amine kommen kann. Da die Oxidation von Aminen wie Di- und Triethylamin mit PCN durchgeführt werden kann, wurde in einem nächsten Schritt überprüft, ob im Anschluss an die Oxidation

des Amins durch das VB eine Reaktion mit einem Alken stattfindet. Da das durch die Oxidation am VB entstehende Radikal vermutlich sehr reaktiv ist, wurden Amine eingesetzt, bei denen eine intramolekulare Reaktion des Radikals mit einer Doppelbindung innerhalb des Moleküls möglich ist (vgl. Tabelle 5.9 und Schema 5.9).



Schema 5.9. Mögliche Reaktionswege für eine photokatalytische Hydroaminoalkylierung mithilfe von PCN als Katalysator.

Diese Amine wurden von Herrn Prof. Doyes Arbeitsgruppe bereitgestellt. Die Idee war, dass dadurch die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion des Radikals mit einer Doppelbindung im selben Molekül im Gegensatz zu einer anderweitigen Nebenreaktion, die zu einem Abbau des Radikals führt, erhöht wird. Nachdem eine Cyclisierung erfolgt ist, könnte das gebildete Radikal entweder durch das LB des Katalysators reduziert werden oder ein H-Atom vom Lösungsmittel abstrahieren (vgl. Reaktionsweg A bzw. B in Schema 5.9). In der Theorie können hierbei zwei unterschiedliche Konstitutionsisomere auftreten, je nachdem ob das Radikal am C-Atom der endständigen CH₂-Gruppe des Alkens oder an der CH-Gruppe des Alkens angreift. Doch bei Verwendung von 2,2-Dimethylhex-5-enyl-1-amin konnten weder mit Wasser noch mit MeOH als Lösungsmittel die möglichen Produkte mittels GC oder GC-MS beobachtet werden (vgl. Tabelle 5.9, Einträge 1 und 3). Die beiden protischen Lösungsmittel wurden eingesetzt, um zu überprüfen, ob die Reaktion Protonen erfordert. Unter Umständen könnten protische Lösungsmittel jedoch auch hinderlich für die Bildung der Produkte sein, da das entstehende Radikal zu schnell mit diesen reagiert, weshalb in einem weiteren Versuch DMF verwendet wurde. Allerdings konnte auch mit DMF als Lösungsmittel keine

Produktbildung beobachtet werden (vgl. Tabelle 5.9 Eintrag 4). Bei diesen Versuchen wurde PCN ohne Pt eingesetzt, da die eingesetzten Katalysatoren möglichst kostengünstig und aus reichlich verfügbaren Elementen zusammengesetzt sein sollten. Um auszuschließen, dass das zyklisierte Radikal in Reaktionsweg A nur an Pt und nicht direkt am LB des PCN reduziert werden kann oder dass generell nur Reaktionsweg B in Anwesenheit von Pt möglich ist, wurde mit 3 Gew.-% Pt beladenes M550_3h in MeCN in Gegenwart von 2,2-Dimethylhept-6-enyl-1-amin eingesetzt. Doch bei diesem Versuch konnten ebenfalls keine Produkte beobachtet werden (vgl. Tabelle 5.9 Eintrag 6). Um auszuschließen, dass die Reaktion über Reaktionsweg B verläuft und daher ohne ausreichend Protonen in Gegenwart von Pt in MeCN nicht stattfinden würde, wurde nach dem Versuch von Eintrag 1 in Tabelle 5.9 eine H₂PtCl₆-Lösung zur Reaktionsmischung gegeben und die LED erneut eingeschaltet. Es konnten jedoch erneut keine Produkte und kein Umsatz des Amins beobachtet werden.

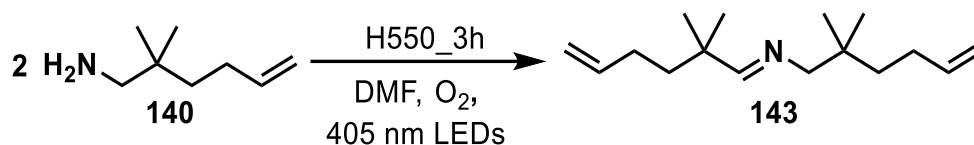
Tabelle 5.9. Versuche zur intramolekularen Hydroaminoalkylierung in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Die Versuche wurden in Reaktor R2 unter N₂-Atmosphäre mit zwei 405 nm LEDs und in 40 ml Lösungsmittel mit PCN (40 mg) und Amin (90 mg) für ca. 16 h durchgeführt.

Eintrag	Katalysator	Lösungsmittel	n	Pt
1	H550_3h	H ₂ O	1	nein
2	H550_3h	H ₂ O	1	ja
3	H550_3h	MeOH	1	nein
4	H550_3h	DMF	1	nein
5 ^a	H550_3h	DMF	1	nein
6	M550_3h/Pt3	MeCN	2	ja

^anach Beendigung des Versuchs aus Eintrag 4 wurde O₂ durch die Reaktionslösung geleitet und die LEDs wurden erneut angeschaltet.

Da das Problem möglicherweise in einer nicht stattfindenden Reduktion von H⁺ oder des Radikals am Leitungsband begründet sein könnte, wurde nach Beendigung des Versuchs von Eintrag 4 aus Tabelle 5.9 O₂ durch die Lösung geleitet und die LEDs wurden erneut eingeschaltet. Mit diesem Versuch sollte überprüft werden, ob O₂ als Elektronen-Akzeptor fungieren kann, während gleichzeitig eine Oxidation des Amins am LB und im Anschluss eine Cyclisierung stattfinden kann. Wie bereits in Kapitel 2.4 dargestellt wurde, wird O₂ unter anderem bei der Kupplung von Aminen zu Iminen als Elektronen-Akzeptor mit PCN als Photokatalysator eingesetzt.^[106, 245, 246, 247] Die möglichen Hydroaminoalkylierungsprodukte konnten nicht beobachtet werden. Allerdings zeigte das GC-MS nach 16 h Reaktionszeit mit O₂ ein Signal, welches vermutlich dem Imin (**143**) zuzuordnen ist, das sich analog zu dem Mechanismus von Su et al. aus zwei 2,2-Dimethylhex-5-enyl-1-amin-Molekülen (**140**) gebildet haben könnte (vgl. Anhang 9.3, Schema 5.10).^[106] Das Imin (**143**) wurde nicht isoliert, wäre

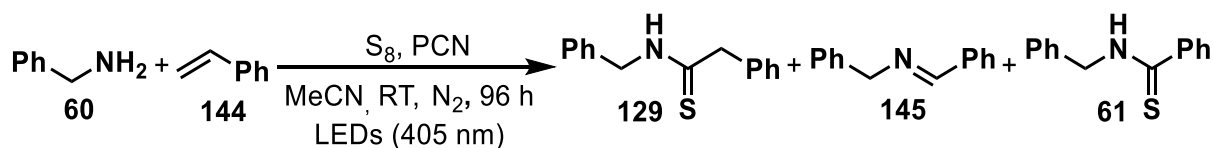
jedoch das erste Imin ohne aromatische Gruppen, das mithilfe von PCN als Photokatalysator beobachtet werden konnte, da keine entsprechenden Beispiele in der Literatur gefunden werden konnten.



Schema 5.10. Photokatalytische Kupplung von **140** zum Imin (**144**).

Die Arbeitsgruppe um *Su et al.* gibt an, dass bei der Synthese der Imine aus den Aminen am LB des PCN O_2 zu $\cdot\text{O}_2^-$ reduziert wird, während am VB das Amin zu einem Radikal-Kation oxidiert wird. Das Radikal-Kation reagiert mit $\cdot\text{O}_2^-$ und es entsteht ein Imin, welches unter Kondensation mit einem Amin zum Produkt-Imin reagiert (vgl. Schema 2.11).^[106] Wenn dieser Mechanismus stimmen sollte, so belegt dies, dass auch das in dieser Arbeit eingesetzte primäre Amin am VB des PCN oxidiert werden kann. Da im GC-MS jedoch kein Hydroaminoalkylierungsprodukt beobachtet werden konnte, bedeutet dies jedoch auch, dass die Cyclisierung nicht stattgefunden hat. Im Vergleich zu den Versuchen unter N_2 -Atmosphäre zeigt sich zudem, dass O_2 als Elektronen-Akzeptor eingesetzt werden kann und das Amin in diesem Fall zur Reaktion gebracht wird, es hierbei jedoch zu unerwünschten Nebenreaktionen kommt (siehe Tabelle 5.9). Deshalb muss die Reaktion mit einem anderen Elektronen-Akzeptor durchgeführt werden. Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, wird oftmals Schwefel bei der photokatalytischen Transformation organischer Moleküle eingesetzt. Das Potential der Reduktion von S_8 zu S^{2-} liegt bei ca. -0.48 V (gegen NHE).^[248] Da dies unter dem Potential des LB von PCN mit ca. -0.83 V (gegen NHE) liegt, kann Schwefel aus thermodynamischer Sicht als Elektronen-Akzeptor eingesetzt werden (vgl. Kapitel 2.4).^[53]

Alexander Simon führte in seinem Forschungspraktikum Versuche mit Schwefel als Elektronen-Akzeptor durch.^[249] Hierbei wurden unterschiedliche elektronenarme und -reiche Alkene und primäre, sekundäre, tertiäre, aromatische und aliphatische Amine eingesetzt. Allerdings zeigte der Großteil der Versuche keine Produkte, die sich aus einem Alken und einem Amin zusammensetzten. Lediglich bei der Verwendung von Styrol (**144**) und Benzylamin (**60**) entstand unter anderem ein Thioamid (**129**), welches sich formal aus Benzylamin (**60**), Styrol (**144**) und einem Schwefel-Atom zusammensetzte (vgl. Schema 5.11).



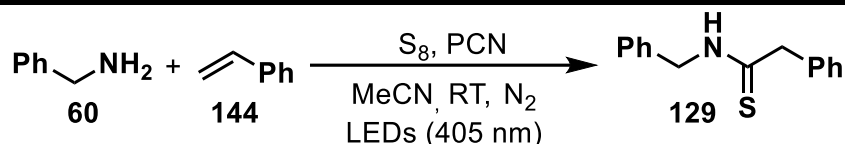
Schema 5.11. Versuch zur photokatalytischen Hydroaminoalkylierung mit PCN als Photokatalysator und Schwefel als Elektronen-Akzeptor aus *Alexander Simons* Forschungsbericht.^[249] Es wurde der Reaktor R2-2 mit zwei 405 nm LEDs eingesetzt. In MeCN (40 ml) wurden PCN (40 mg), Schwefel (0.19 mmol), Benzylamin (2.0 mmol) und Styrol (1.5 mmol) suspendiert.

Allerdings waren noch ein Imin (**145**) und ein zweites Thioamid (**61**) als Nebenprodukte in der Produktmischung enthalten. Der Umsatz an **60** lag bei diesem Versuch nach 96 h bei 57 %. Die Ausbeute an **129** betrug laut GC-MS etwa 18 %. Die Ausbeuten der Nebenprodukte wurden nicht bestimmt, da diese nicht isoliert wurden und deshalb keine Kalibrierungsgerade angefertigt wurde. Das Nebenprodukt (**145**) entsteht aus zwei Aminen, analog dem von *Su et al.* vorgeschlagenem Mechanismus.^[106] Das Thioamid (**61**) entsteht aus zwei Benzylamin-Molekülen wie *Kurpil et al.* in einem Mechanismus mit K-PHI als Photokatalysator vorgeschlagen haben.^[119] Hierbei wird Schwefel am LB zu einem Polysulfid-Radikal-Anion (S_n^-) reduziert. Durch das Valenzband und das S_n^- wird **60**, ähnlich dem Mechanismus von *Su et al.*, zu einem Imin oxidiert, welches mit Benzylamin zu **145** reagiert. Dieses reagiert mit bei der Oxidation des Imins gebildetem H_2S und nach weiterer Oxidation durch das Valenzband und durch Polysulfid entsteht **61**.^[119] Bei der Reaktion von *Kurpil et al.* wurden jedoch keine Alkene eingesetzt, sodass **129** nicht beobachtet werden konnte. **129** hat im Vergleich zu **61** eine CH_2 -Gruppe mehr, weshalb das Styrol (**144**) an der Reaktion beteiligt sein muss.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Experimente unternommen, um die Ausbeute und die Selektivität von **129** zu erhöhen. Hierzu wurde zum einen die Menge an Alken auf 8.8 mmol erhöht, damit eine Reaktion zwischen einem Benzylamin-Molekül und einem Alken-Molekül bzw. zwischen den entsprechenden Intermediaten, die zur Bildung von **129** führen, wahrscheinlicher wird. Zum anderen wurde die Menge an Schwefel erhöht, da dieses sich an den Glaswandungen absetzte und nicht ausreichend suspendiert war. Nach einer Reaktionszeit von 144 h waren ca. 98 % des Benzylamins (**60**) umgesetzt und es waren nur noch Spuren von **145** sowie **61** zu erkennen (vgl. Tabelle 5.10). Das Hauptprodukt war **129**. In einem nächsten Schritt wurde die Reaktion unter diesen optimierten Bedingungen ohne PCN durchgeführt. Hierbei traten nach ca. 72 h weder **145** noch **61** auf, deren Bildung somit sehr wahrscheinlich durch einen photokatalytischen Mechanismus abläuft. Da die Reaktion jedoch nicht ohne Licht aber in Anwesenheit von PCN durchgeführt wurde, kann dies nicht mit absoluter Gewissheit gesagt werden. Die Reaktion könnte theoretisch durch PCN ohne Licht katalysiert werden. Das Thioamid (**129**) bildete sich jedoch auch ohne die Anwesenheit von PCN bei einem Umsatz von **60** von über 98 % (vgl. Tabelle 5.10). Wenn sowohl kein Katalysator als auch kein Licht eingesetzt wurden, konnte keines der Produkte beobachtet werden. Daraus lässt sich schließen, dass die Bildung von **129** einen photochemischen Schritt beinhalten muss. Eine Ausbeute an **129** wurde nicht bestimmt, da sich **129** zunächst nicht isolieren ließ und kein interner Standard für die GC-MS bzw. GC-Messung verwendet wurde. Bei dem Versuch einer säulenchromatographischen Auftrennung der Reaktionsmischung mit Silica als stationärer Phase entstand laut GC-MS ein Gemisch aus **129** und dem entsprechenden Carbonsäureamid, welches vermutlich durch Hydrolyse von **129** entstand.

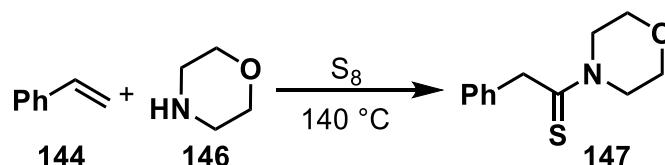
Eine Hydrolyse von Thioamiden zu den entsprechenden Carbonsäureamiden in Gegenwart von Wasser wurde in der Literatur bereits von *Carmack* et al. beschrieben.^[250, 251]

Tabelle 5.10. Versuche zur photokatalytischen Hydroaminoalkylierung mit Schwefel als Elektronen-Akzeptor. Die Versuche wurden in Reaktor R2-2 in MeCN (40 ml) mit PCN (40 mg), Schwefel (1.5 mmol), Benzylamin (1.0 mmol) und Styrol (8.8 mmol) bei RT durchgeführt, sofern nichts anderes angegeben ist.



Katalysator	Lichtquelle	Reaktionszeit	Umsatz an Benzylamin
H550_3h	2x405 nm LEDs	144 h	>98 %
–	2x405 nm LEDs	72 h	>98 %
–	–	75 h	0 %

Die Synthese von Thioamiden durch die Reaktion von einem Alken mit einem Amin in Gegenwart von Schwefel wird als WILLGERODT-KINDLER-Reaktion bezeichnet, wobei anstelle des Alkens unter anderem auch Aldehyde, Ketone und Alkine eingesetzt werden können.^[251] In der Regel wird diese Reaktion bei hohen Temperaturen von über 140 °C durchgeführt. *Carmack* et al. konnten z. B. aus Styrol (**144**) und Morpholin (**146**) sowie Schwefel das Thioamid (**147**) herstellen (vgl. Schema 5.12).^[251]

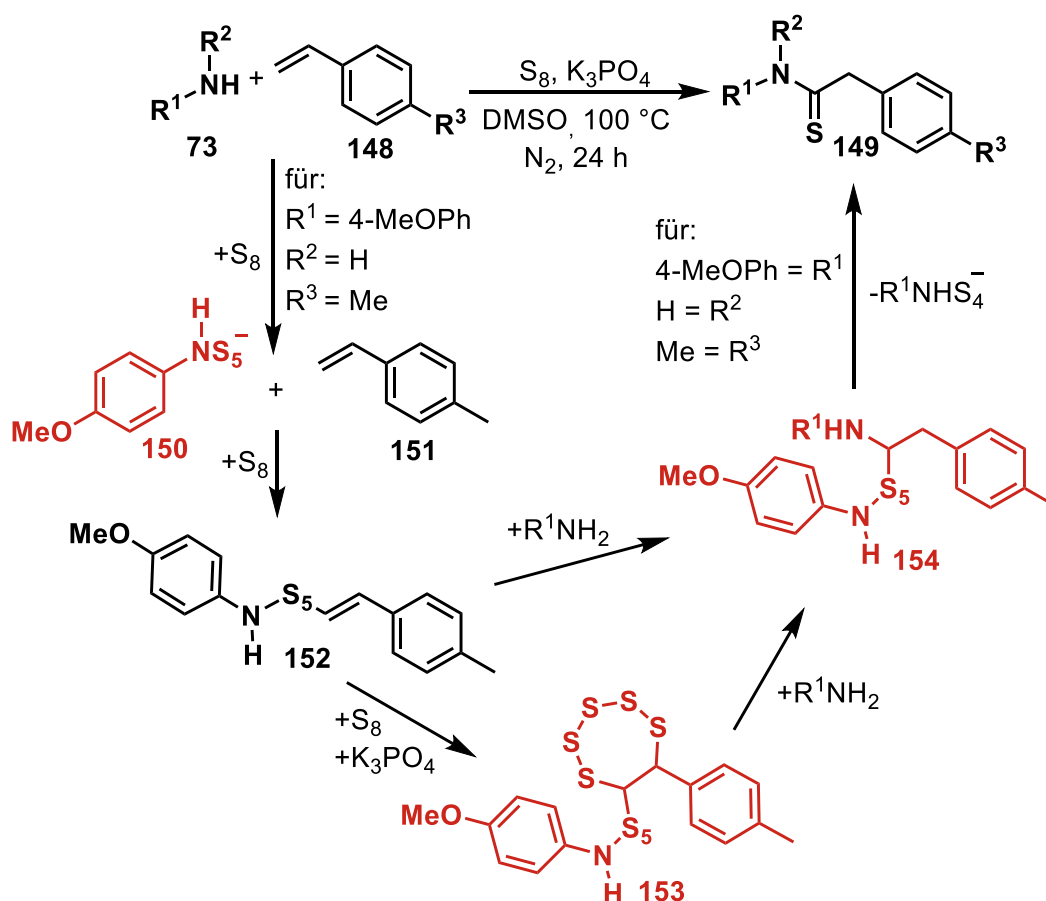


Schema 5.12. Von *Carmack* et al. durchgeführte WILLGERODT-KINDLER-Reaktion von Styrol und Morpholin in Gegenwart von Schwefel bei 140 °C.^[251]

Die Reaktion kann auch bei 100 °C durchgeführt werden, wenn anstelle des Alkens ein Alkin eingesetzt wird.^[252] Wenn das Alken gegen einen Aldehyd ausgetauscht wird, kann die Reaktion in Gegenwart von *para*-Toluolsulfonsäure als Katalysator auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden.^[253]

Für den Ablauf der WILLGERODT-KINDLER-Reaktion mit Ketonen als Startmaterialien sind verschiedene Mechanismen postuliert, die Teil einer fortlaufenden Debatte sind.^[254] Für Alkene als Startmaterial ist der Mechanismus ebenfalls nicht exakt geklärt. Jedoch liefern die Arbeiten von *Zhang* et al. einen möglichen Mechanismus auf Grundlage von in GC-MS-Messungen beobachteten Intermediaten.^[255] Bei der Reaktion wurden unterschiedliche Amine (**73**) mit Styrolen (**148**) in Gegenwart von Schwefel und einer Base wie z. B. K₃PO₄ in die entsprechenden Thioamide (**149**) überführt (vgl. Schema 5.13). Es konnten sowohl verschiedene Anilin-Derivate, primäre und sekundäre aliphatische Amine und NH₃ zu den Thioamiden umgesetzt werden. Styrol-Derivate mit Alkylresten oder einer Methoxygruppe in *para*-Position ließen sich umsetzen. Allerdings zeigten Styrol-Derivate mit

elektronenziehenden Gruppen wie Cl oder F in *para*-Position zur Vinylgruppe ebenso wie aliphatische Olefine keine Reaktivität.^[255] Dies deutet daraufhin, dass elektronenschiebende Gruppen benötigt werden, um die Reaktion durchzuführen. Die Untersuchungen zum Mechanismus legen nahe, dass keine Radikale involviert sind, da in Gegenwart von Radikalfängern wie TEMPO keine Verschlechterung der Ausbeuten zu beobachten war. Mittels Massenspektrometrie konnten einige mögliche Intermediate identifiziert werden, auf deren Grundlage ein Mechanismus postuliert wurde (vgl. Schema 5.13, Intermediate in Rot dargestellt).^[255] Die Untersuchungen wurden mit 4-Methoxyanilin und 4-Methylstyrol (**151**) durchgeführt. Aus Schwefel und 4-Methoxyanilin bildete sich das im ESI-MS beobachtete Addukt (**150**), welches mit **151** vermutlich zu **152** reagiert. Eine Reaktion mit 4-Methoxyanilin liefert das beobachtete Intermediat (**154**), welches nach Abspaltung von $R^1NHS_4^-$ zum Thioamid (**149**) reagiert. Die Verbindung (**152**) kann jedoch vermutlich auch unter Einfluss von K_3PO_4 und Schwefel zum beobachteten Intermediat (**153**) reagieren, welches durch Reaktion mit einem Amin ebenfalls das Intermediat (**154**) bilden könnte.^[255]



Schema 5.13. WILLGERODT-KINDLER-Reaktion von verschiedenen Styrolen und Aminen in Gegenwart von Schwefel sowie K_3PO_4 als Base bei 100°C mit postuliertem Mechanismus von *Zhang* et al. ($R^1 = 4\text{-MeOPh}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Me}$). Im Massenspektrometer (ESI) beobachtete Intermediate sind in Rot dargestellt. Da der Mechanismus nicht genau bekannt ist, sind die Reaktionsgleichungen nicht ausgeglichen.^[255]

Es wurde in den Arbeiten von *Zhang et al.* jedoch nicht der Einfluss von Licht auf die Bildung der Produkte oder Intermediate untersucht. In der Literatur konnten zudem keine Beispiele für eine photochemische WILLGERODT-KINDLER-Reaktion gefunden werden. Es wurden zudem keine Hinweise auf eine Beteiligung von Licht an der Bildung der Thioamide gefunden. Die eigenen Ergebnisse zeigen jedoch, dass die WILLGERODT-KINDLER-Reaktion mit einem Alken wie Styrol bei RT in Gegenwart von Licht durchgeführt werden kann. Als Lichtquelle wurden in den eigenen Experimenten zwei 405 nm LEDs eingesetzt (vgl. Abbildung 4.7).

Steffen Cramer führte in seinem Forschungspraktikum Experimente zum Einfluss des Lichts auf die photochemische WILLGERODT-KINDLER-Reaktion von Benzylamin (**60**) und Styrol (**144**) in Gegenwart von Schwefel durch (vgl. Tabelle 5.11).^[256] Hierbei zeigte sich, dass LEDs mit einem Peakmaximum von 475 nm zu keiner Bildung des Thioamids (**129**) führten (vgl. Tabelle 5.11, Eintrag 5). Der Grund dafür ist vermutlich, dass die Energie des Lichtes nicht für eine Anregung des anzuregenden Moleküls oder Intermediates ausreicht. Der Einsatz von LEDs mit einem Peakmaximum von 395 nm lieferte **129** nach einer Reaktionszeit t von ca. 72 h in einer Ausbeute von 12 % mit MeCN als Lösungsmittel, wohingegen der Einsatz von 405 nm LEDs zu einer Ausbeute von 37 % führte (vgl. Tabelle 5.11, Eintrag 1 und 3). Der Anteil von kürzeren Wellenlängen ist bei gleicher Leistung bei der 395 nm LED höher. Diese kürzeren Wellenlängen werden vermutlich verstärkt vom Schwefel absorbiert, welcher Licht mit Wellenlängen von unter ca. 475 nm absorbiert (vgl. Abbildung 5.32). Ab ca. 410 nm wird ein Großteil des Lichtes vom Schwefel absorbiert.

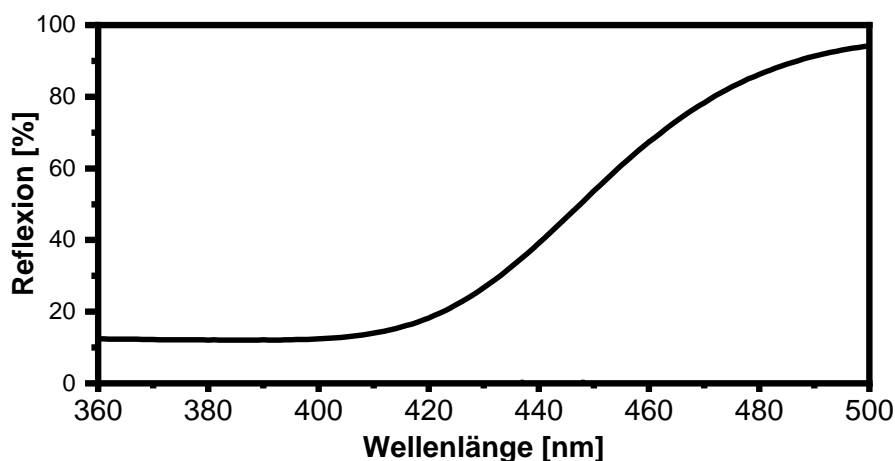


Abbildung 5.32. Reflexionsmessung von Schwefel mithilfe einer ULBRICHT-Kugel. Die Messung erfolgte gegen MgO als Standard.

Der Einsatz von LEDs mit einem Peakmaximum von 365 nm lieferte keine Ausbeute an **129** (vgl. Tabelle 5.11, Eintrag 4). Allerdings wäre tendenziell mit energiereicherem Licht eine höhere Ausbeute oder zumindest die gleiche Ausbeute zu erwarten, da eine größere Anzahl an energiereichen Photonen vorhanden ist. Der Grund ist jedoch vermutlich, dass der Schwefel das gesamte von der 365 nm LED emittierte Licht absorbiert und die produktbildende Spezies deshalb nicht angeregt werden kann. Der Schwefel kann deshalb zugleich nicht die

Spezies sein, die das Licht absorbiert und anschließend zur Produktbildung führt. Es könnte z. B. sein, dass Amin und Schwefel zu einem Addukt, ähnlich **150**, reagieren und dieses Addukt nach Anregung des Lichtes zur Bildung des Produktes führt. Dieses Addukt steht bezüglich der Lichtabsorption in Konkurrenz zum Schwefel. Wenn das Addukt in sehr geringen Konzentrationen vorliegt, werden nicht genügend oder keine Addukt-Teilchen angeregt, sodass kein Produkt gebildet wird. Eine thermische WILLGERODT-KINDLER-Reaktion erscheint durch das Experiment bei 365 nm ebenfalls unwahrscheinlich. Wie bereits in Kapitel 5.1.2 diskutiert wurde, erreicht die Reaktionsmischung durch die Wärmeentwicklung der LEDs mit einem Peakmaximum von 405 nm in den Reaktoren maximal eine Temperatur von 40 °C. Die Wärmeentwicklung beim Einsatz von LEDs mit einem Peakmaximum von 365 nm ist jedoch deutlich höher als bei 405 nm. Da sich bei 365 nm kein Produkt zeigte, handelt es sich sehr wahrscheinlich um eine photochemische Reaktion, die aufgrund der Lichtabsorption des Schwefels nicht bei Wellenlängen von unter 395 nm durchgeführt werden kann.

Die Berechnung der Ausbeute erfolgte anhand einer Kalibrierungsgeraden mittels GC-MS. *Steffen Cramer* war es im Zuge seines Forschungspraktikums möglich das Thioamid (**129**) zu isolieren, indem ein unpolares Polymer (Sepabeads® SP-20SS) als stationäre Phase bei der säulenchromatographischen Aufreinigung eingesetzt wurde, sodass keine Hydrolyse des Thioamids stattfand. Zudem wurden im Zuge des Forschungspraktikums weitere Amine und Alkene untersucht. Die Produkte wurden jedoch nur mittels GC-MS identifiziert und nicht quantifiziert. Neben **60** konnten auch 4-Methoxybenzylamin (**157**) und 4-Chlorbenzylamin (**158**) mit Styrol (**144**) und Schwefel zu den entsprechenden Thioamiden in MeCN als Lösungsmittel umgesetzt werden (vgl. Tabelle 5.11, Eintrag 6 und 7). Im Laufe des Forschungspraktikums stellte sich heraus, dass MeOH besser funktioniert als MeCN, daher wurden einige Experimente in MeOH durchgeführt.^[256] So konnte die Ausbeute von **129** in Gegenwart einer LED mit einem Peakmaximum von 405 nm bei einem Wechsel des Lösungsmittels von MeCN zu MeOH von 37 % auf 46 % gesteigert werden (vgl. Tabelle 5.11, Eintrag 1 und 2). Ein Grund könnte sein, dass MeOH polarer ist als MeCN. Zudem zeigte sich, dass mit Benzylamin (**60**) und 4-Chlorstyrol (**160**) bzw. 4-Methoxystyrol (**161**) in Gegenwart von Schwefel in MeOH die entsprechenden Thioamide beobachtet werden konnten (vgl. Tabelle 5.11, Eintrag 10 und 11). Dies ist besonders interessant, da in der photochemischen WILLGERODT-KINDLER-Reaktion somit auch ein Styrol-Derivat mit einem elektronenziehenden Substituenten wie Cl erfolgreich zum Thioamid umgesetzt werden konnte.

Tabelle 5.11. Ergebnisse der photochemischen WILLGERODT-KINDLER-Reaktion verschiedener Alkene und Amine in Gegenwart von Schwefel aus dem Forschungsbericht von *Steffen Cramer*.^[256]

$ \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \\ \text{R}^1\text{-NH}^+ \\ \text{73} \end{array} + \begin{array}{c} \text{R}^3 \\ \text{155} \end{array} \xrightarrow[\text{N}_2, t]{\text{S}_8, \text{h}\nu, \text{LM, RT}} \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \\ \text{R}^1\text{-N} \\ \text{156} \\ \text{S} \end{array} $						
Eintrag	Amin	Alken	LM	λ_{max}	t	Thioamid laut GC-MS ^a
1			MeCN	405 nm	72 h	 37 %
2			MeOH	405 nm	72 h	 46 %
3			MeCN	395 nm	70 h	 12 %
4			MeCN	365 nm	42 h	–
5			MeCN	475 nm	67 h	–
6			MeCN	405 nm	71 h	
7			MeCN	405 nm	71 h	
8			MeOH	405 nm	70 h	–
9			MeOH	405 nm	69 h	–
10			MeOH	405 nm	73 h	
11			MeOH	405 nm	75 h	
12			MeOH	405 nm	142 h	–
13			MeOH	405 nm	75 h	–
14			MeOH	405 nm	69 h	–

Die Versuchsdurchführung war analog zur Vorschrift in Kapitel 5.2.1 (WILLGERODT-KINDLER-Reaktion), ^aWerte in Prozent stellen die mittels GC-MS ermittelte Ausbeute dar.

In den Arbeiten von *Zhang et al.* für eine thermische WILLGERODT-KINDLER-Reaktion konnten Styrol-Derivate mit Halogensubstituenten in *para*-Position zur Vinylgruppe nicht umgesetzt werden.^[255] Hier scheint die photochemische WILLGERODT-KINDLER-Reaktion das Substratspektrum für die Synthese von Thioamiden etwas zu erweitern. Ein Wechsel zum sekundären Amin *N*-Methyl-*N*-benzylamin (**1**) oder zu Anilin (**159**) zeigte mit Styrol (**144**) keine Bildung der Thioamide. Auch mit Benzylamin (**60**) und den Alkenen 1-Octen (**112**), α -Methylstyrol (**162**) oder Allylbenzol (**163**) konnten keine Thioamide beobachtet werden (vgl. Tabelle 5.11, Eintrag 12, 13 und 14). Somit scheinen weder sekundäre Amine noch Aniline zur Bildung der entsprechenden Produkte zu führen. Sterisch anspruchsvollere Styrole wie α -Methylstyrol (**162**) oder Doppelbindungen, die nicht mit einem Aromaten konjugiert sind, zeigen ebenfalls keine Bildung der entsprechenden Thioamide. Die photochemische WILLGERODT-KINDLER-Reaktion scheint sich deshalb auf primäre Benzylamine und Styrole zu beschränken. Um den Mechanismus aufzuklären, wurde von einer entsprechenden Reaktionslösung mit **60**, **144** und Schwefel in MeCN nach 24 h eine Probe mittels ESR vermessen, um mögliche Radikale zu detektieren. Allerdings wurde kein Signal beobachtet, was jedoch nicht zwangsläufig bedeutet, dass die Reaktion nicht über Radikale abläuft. So könnten alle Radikale bis zur Messung bereits abreagiert sein. Deshalb wurde erneut eine ESR-Messung unter Bestrahlung von Licht einer Hg-Lampe durchgeführt, um die Radikale während der ESR-Messung zu generieren. Allerdings wurde auch hierbei kein Signal detektiert. Möglicherweise ist die Konzentration der Radikale zu gering. Dies wird durch die langen Reaktionszeiten bei nur schlechten bis moderaten Ausbeuten unterstützt. In der Regel treten bei photochemischen Prozessen jedoch Übertragungen von einzelnen Elektronen auf, weshalb Radikale entstehen müssten, die im ESR detektierbar sein sollten.

Unter der Annahme, dass die beschriebenen Experimente tatsächlich auf einen photochemischen und nicht auf einen thermischen Prozess zurückzuführen sind, worauf z. B. das Experiment mit der 365 nm LED hindeutet, stellt sich die Frage, welche Verbindung durch das Licht angeregt wird. Es muss nicht zwangsläufig eine der Ausgangsmaterialien durch das Licht angeregt werden, da vor dem eigentlichen photochemischen Schritt auch eine andere Reaktion stattfinden könnte, die ein Produkt liefert, welches durch Licht angeregt werden kann. So könnte, ähnlich dem postulierten Mechanismus von *Zhang et al.*^[255] (vgl. Schema 5.13), z. B. am Anfang die Bildung eines Adduktes aus Amin und Schwefel erfolgen. Dieses Addukt oder Folgeprodukte könnten anschließend durch Licht angeregt werden und über weitere Zwischenschritte das Produkt liefern. Dies wäre eine Erklärung dafür, warum die Reaktion mit der 405 nm LED funktioniert, obwohl weder Styrol (**144**) noch Benzylamin (**60**) eine passende Absorption im Bereich des Lichtes der verwendeten 405 nm LED aufweisen (vgl. Anhang 9.13). Die filtrierte Reaktionsmischung zeigt jedoch im Bereich um 400 nm eine Absorption, die nicht auf das Produkt zurückzuführen ist. Daher liegt die Vermutung nahe, dass sich eine

Spezies wie z. B. ein Addukt von Amin und Schwefel bildet, welches um 400 nm Licht absorbiert und nach Anregung durch das Licht zur Bildung des Thioamids führt. Außerdem ist zu erkennen, dass die Reaktionslösung bei Wellenlängen größer als 430 nm keine Absorption zeigt, was mit der nicht erfolgten Produktbildung unter Verwendung der 475 nm LED übereinstimmt. Der genaue Mechanismus der photochemischen WILLGERODT-KINDLER-Reaktion bleibt jedoch bis auf weiteres unklar. Dennoch steht fest, dass Thioamide aus einem Amin, einem Alken und Schwefel ohne weitere Reaktanden bei Raumtemperatur durch den Einsatz von Licht und ohne Katalysator hergestellt werden können. Dies eröffnet einen relativ kostengünstigen und energieeffizienten Syntheseweg für relativ komplexe Moleküle. In weiteren Schritten könnte z. B. die Reaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt werden, um die Reaktion noch nachhaltiger zu gestalten.

Da weder O_2 noch S_8 als Elektronen-Akzeptoren zur Verwirklichung der photokatalytischen Hydroaminoalkylierung führten, wurde in einem weiteren Experiment H^+ als Elektronen-Akzeptor eingesetzt. Als Katalysator diente hierbei mit 2 Gew.-% Pt beladenes H525_3h und als Lösungsmittel wurde eine Mischung aus 10 Vol.-% Wasser in Acetonitril eingesetzt. So konnte gewährleistet werden, dass sich die organischen Verbindungen lösen, gleichzeitig jedoch Protonen für die Reduktion zu Wasserstoff vorhanden sind. Als Amin, welches am VB des PCN zu einem Radikal oxidiert werden sollte, wurde Benzylamin eingesetzt. Als ungesättigte Verbindungen wurden Cyclohexen, 2-Cyclohexen-1-on und (1-tert.-Butylvinyloxy)-trimethylsilan zusammen in einem Experiment eingesetzt, sodass eine einfache Doppelbindung, eine elektronenarme Doppelbindung und eine elektronenreiche Doppelbindung untersucht werden konnten. Die Suspension wurde mit einer 405 nm LED bestrahlt. Es war auch nach 24 h kein Produkt aus der Reaktion von Benzylamin und einer der ungesättigten Verbindungen im GC-MS zu beobachten. Lediglich vom (1-tert.-Butylvinyloxy)-trimethylsilan konnte ein Umsatz beobachtet werden, welcher auf die Zersetzung der Verbindung zurückzuführen war.

5.2.3 Zusammenfassung zum Einsatz des PCN in der photokatalytischen Hydroaminoalkylierung

Um eine photokatalytische Hydroaminoalkylierung mit PCN durchzuführen, muss eine Aktivierung desamins stattfinden, sodass sich ein α -Aminoradikal bildet, welches in einem nächsten Schritt mit einem Alken zu einem weiteren Radikal reagieren kann. Nach anschließender Reduktion oder Abstraktion eines H-Atoms durch dieses gebildete Radikal würde das Hydroaminoalkylierungsprodukt erhalten. Eigene Experimente haben gezeigt, dass mit verschiedenen Aminen als Elektronen-Donatoren für die H_2 -Entwicklung eine photokatalytische Aktivierung der Amine möglich ist (vgl. Abbildung 5.31). Bei der Oxidation desamins durch das VB des PCN liegt die Vermutung nahe, dass es zu einer direkten Bildung

des α -Aminoradikals kommt oder dass zuerst ein Radikal-Kation entsteht, welches durch Abspaltung von einem Proton das α -Aminoradikal bildet (vgl. Schema 5.8). In weiteren Experimenten wurde deshalb ein Alken zugegeben bzw. es wurde ein Aminoalken eingesetzt, sodass Radikal und Alken miteinander reagieren können. Hierbei wurde sowohl PCN mit als auch ohne Pt eingesetzt, da eine Reduktion des aus dem α -Aminoradikal und Alken gebildeten Radikals am LB bzw. am Pt stattfinden könnte. Jedoch konnte kein Produkt erhalten werden. Da der Grund für diese nicht erfolgte Reaktion das Fehlen eines Elektronen-Akzeptors sein könnte, der mit den angeregten Elektronen im LB des PCN reagiert, bevor diese mit den Löchern rekombinieren können, wurde in weiteren Experimenten O_2 eingesetzt. Hierbei ließ sich jedoch lediglich ein Imin mittels GC-MS finden, dass durch die photokatalytische Oxidation eines Amins am VB des PCN und anschließender Reaktion mit einem Amin und gebildetem $^{\cdot}O_2^-$ entstand (vgl. Schema 5.10).

In einem nächsten Schritt wurde deshalb Schwefel als Elektronen-Akzeptor eingesetzt. Hierbei wurde im GC-MS ein Thioamid beobachtet, dass sich formal aus der Reaktion von Benzylamin mit Styrol und einem Schwefel-Atom ergibt. Es stellte sich jedoch heraus, dass diese Reaktion auch ohne PCN abläuft (vgl. Tabelle 5.10). In der Literatur ist eine Reaktion von Amin und Alken mit Schwefel zu einem Thioamid als WILLGERODT-KINDLER-Reaktion bekannt. Allerdings wird diese Reaktion in Gegenwart von Alkenen bislang nur bei hohen Temperaturen von mehr als 100 °C und oftmals in Anwesenheit einer Base durchgeführt.^[255] In Experimenten des Forschungspraktikums von *Steffen Cramer* konnte gezeigt werden, dass die in dieser Arbeit beobachtete WILLGERODT-KINDLER-Reaktion photochemisch ablaufen muss, da nur ein enger Wellenlängen-Bereich zur Bildung des Thioamids führte. Ein thermischer Effekt kann ausgeschlossen werden, da LEDs mit einem Peakmaximum von 365 nm keine Produktbildung zeigten, obwohl diese die Reaktionsmischung mindestens ebenso stark aufheizen wie die LEDs mit einem Peakmaximum von 405 nm, bei welchen eine Bildung des Thioamids beobachtet werden konnte. Der Mechanismus der photochemischen WILLGERODT-KINDLER-Reaktion konnte nicht geklärt werden. Jedoch konnten weitere Styrole und Benzylamine mit OMe- und Cl-Gruppen zu den entsprechenden Thioamiden umgesetzt werden.

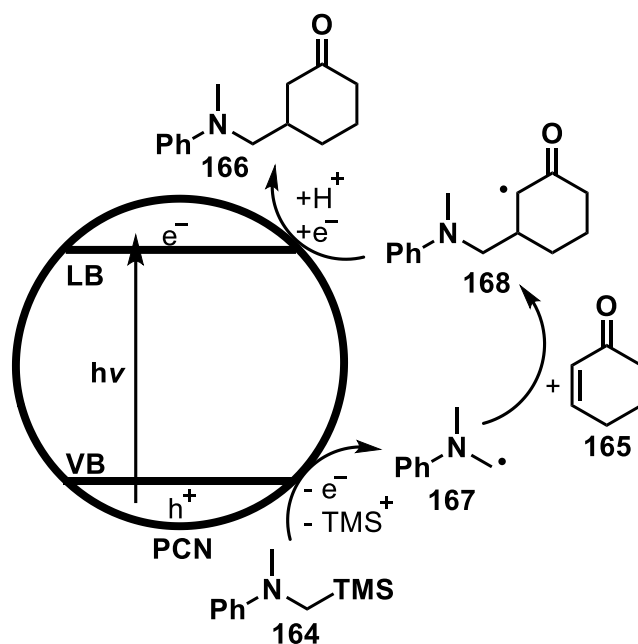
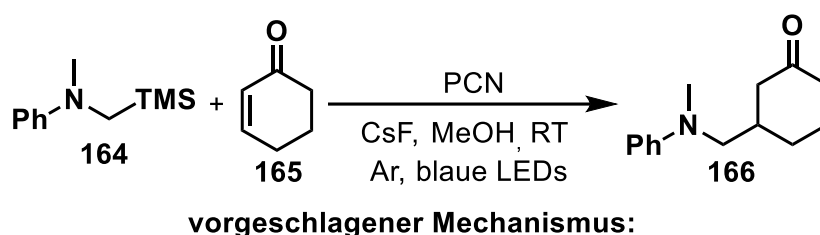
Das ursprünglich Ziel einer photokatalytischen Hydroaminoalkylierung wurde jedoch nicht erreicht, obwohl diese Reaktion mit homogenen Photokatalysatoren durchgeführt werden kann.^[29] Um die Hydroaminoalkylierung mit PCN durchführen zu können, könnten in zukünftigen Projekten weitere elektronenarme oder -reiche ungesättigte Verbindungen wie α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen untersucht werden. Hierbei scheinen elektronenarme Verbindungen bei einem Blick in die Literatur vielversprechender zu sein.^[29, 30] Dies könnte mit Aminoalkenen durchgeführt werden, damit das Radikal eine intramolekulare Cyclisierung durchführen kann, bevor es möglicherweise anderweitig abreagiert. Als Elektronen-Akzeptor könnte H^+ in Verbindung mit Pt eingesetzt werden. Allerdings ist die Bandbreite an möglichen

Lösungsmitteln, die untersucht werden können, sehr groß, da nicht sicher ist, ob ein protisches oder aprotisches Lösungsmittel von Vorteil ist.

Für die photochemische WILLGERODT-KINDLER-Reaktion könnte untersucht werden, ob Amine ohne aromatische Gruppen ebenfalls umgesetzt werden können. Daraus ergeben sich eventuell Rückschlüsse auf den genauen Mechanismus und auf die Substratbreite, die eingesetzt werden kann. Des Weiteren könnte PCN als Photokatalysator bei höheren Wellenlängen für die WILLGERODT-KINDLER-Reaktion eingesetzt werden, bei denen die photochemische Reaktion nicht abläuft. So könnte das Substratspektrum erweitert werden.

5.3 Die α -Aminoalkylierung von ungesättigten Verbindungen

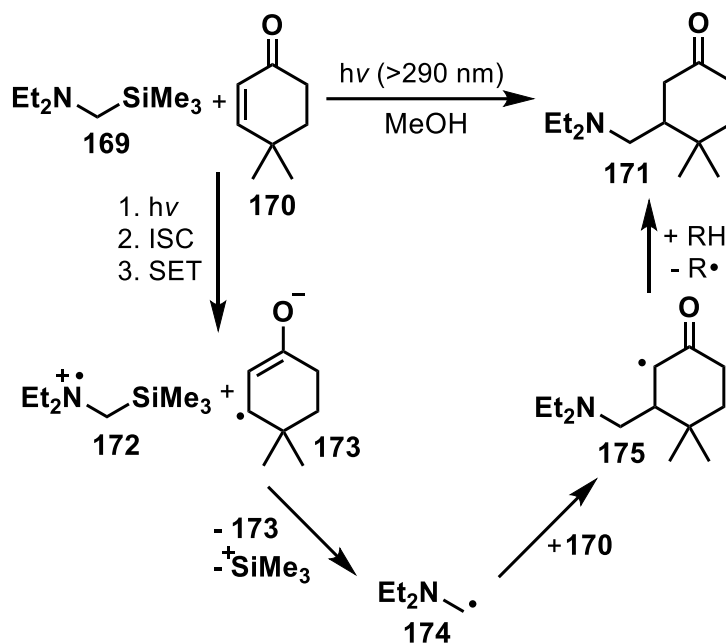
Eine der Hydroaminoalkylierung ähnliche Reaktion ist die α -Aminoalkylierung. Hierbei werden formal ein α -Aminoalkylrest und z. B. ein H-Atom auf beispielsweise eine Doppelbindung einer α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindung übertragen, sodass sich ein Produkt bildet, welches formal über eine Hydroaminoalkylierung entstehen würde (vgl. Kapitel 5.2). Als Startmaterial wird hierbei jedoch z. B. ein α -Silylamin anstelle eines Amins wie bei der Hydroaminoalkylierung eingesetzt. Im Falle des α -Silylamins wird dann eine C-Si-Bindung anstelle einer C-H-Bindung gespalten. So konnte bereits von Cai et al. mit PCN als Photokatalysator eine α -Aminoalkylierung von elektronenarmen ungesättigten Verbindungen (wie z. B. α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen) durchgeführt werden (vgl. Schema 5.14).^[137]



Schema 5.14. Photokatalytische α -Aminoalkylierung von 2-Cyclohexen-1-on (**165**) mit PCN und vorgeschlagener Mechanismus von Cai et al.^[137]

Laut vorgeschlagenem Mechanismus wird das eingesetzte α -Silylamin (**164**) vom VB des PCN zum α -Aminoradikal (**167**) oxidiert. Das α -Aminoradikal (**167**) addiert anschließend an die Doppelbindung vom 2-Cyclohexen-1-on (**165**), woraufhin sich das Radikal (**168**) bildet. Dieses wird daraufhin vermutlich vom angeregten Elektron im LB des PCN reduziert und reagiert mit einem Proton zum Produkt (**166**).^[137] Das Proton stammt wahrscheinlich vom Lösungsmittel. Als Lichtquelle wurden blaue LEDs eingesetzt, deren Wellenlängen vermutlich ausschließlich im sichtbaren Bereich des Lichts liegen.

Die α -Aminoalkylierung von z. B. 4,4-Dimethylcyclohex-2-en-1-on (**170**) kann auch photochemisch ohne Einsatz eines Photokatalysators unter UV-Licht ($\lambda > 290$ nm) mit *N,N*-Diethyl-*N*-((trimethylsilyl)methyl)amin (**169**) durchgeführt werden (vgl. Schema 5.15).^[257, 258]



Schema 5.15. Photochemische α -Aminoalkylierung und postulierte Schritte des Reaktionsmechanismus von Yoon et al.^[257]

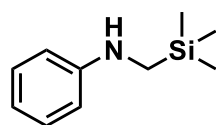
Hierbei wird **170** in einem ersten Schritt durch Absorption von Licht in einen angeregten Singulettzustand überführt. Anschließend findet ein sogenanntes Intersystem Crossing (ISC) statt, sodass **170** von einem Singulett- in einen Triplettzustand überführt wird. Hierauf erfolgt eine Einzelelektronen-Übertragung von **169** auf **170** im Triplettzustand, sodass sich das Radikal-Anion (**173**) und das Radikal-Kation (**172**) bilden. Das Radikal-Kation (**172**) unterläuft im nächsten Schritt eine Desilylierung, welche durch polare Lösungsmittel und Silophile wie z. B. F^- verstärkt wird. So entsteht das α -Aminoradikal (**174**), welches in einem nächsten Schritt in einer konjugierten Addition mit **170** reagiert, sodass das Radikal (**175**) entsteht, bei welchem sich das ungepaarte Elektron in α -Position zur Carbonylgruppe befindet.^[257, 258] In einem nächsten Schritt abstrahiert **175** vermutlich ein H-Atom des Lösungsmittels oder eines Reaktanden, sodass das Produkt (**171**) gebildet wird. Das Amin (**169**) kann auch durch *N*-Methyl-*N*-((trimethylsilyl)methyl)anilin (**164**) ersetzt werden, dessen Einsatz unter UV-Licht ebenfalls zum entsprechenden Produkt führt.^[259] Die Durchführung photochemischer α -Aminoalkylierungen in der Literatur scheint sich allerdings auf den Einsatz von UV-Licht zu begrenzen. In der Literatur konnten keine Belege für eine photochemische α -Aminoalkylierung gefunden werden, die mit sichtbarem Licht durchgeführt werden kann. Wenn sichtbares Licht eingesetzt wird, erfordert dies den Einsatz von Photokatalysatoren wie beispielsweise dem bereits erwähnten PCN^[137] oder aber homogenen Ni-^[32], Ir-^[260, 261, 262] oder Ru-Komplexen^{[260,}

261]

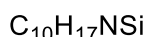
Aufgrund der relativen Ähnlichkeit zur Hydroaminoalkylierung, die in Kapitel 5.2 besprochen wurde, wurde diese Reaktion als Modellreaktion untersucht. Hierbei sollte vor allem überprüft werden, ob die Daten aus der Literatur mit den eigenen Katalysatoren, Reaktoren und den LEDs reproduziert werden können. Die so gewonnenen Erkenntnisse sollten anschließend auf mögliche photokatalytische Hydroaminoalkylierungsreaktionen übertragen werden. Im Vergleich zur Hydroaminoalkylierung hat die α -Aminoalkylierung jedoch eine deutlich schlechtere Atomökonomie, da die Trimethylsilylgruppe (TMS-Gruppe) abgespalten und nicht in das Produkt eingebaut wird.

5.3.1 Experimentelle Arbeiten zur photochemischen und photokatalytischen α -Aminoalkylierung

Synthese von *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin (**176**)



176



$$M = 179.34 \text{ g mol}^{-1}$$

Die Herstellung von **176** beruhte auf einer Synthese von *Warsitz et al.*^[263]

Anilin (**159**, 5.59 g, 60.0 mmol) wurde unter N_2 -Atmosphäre in trockenem THF (60 ml) in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer gelöst. Die Mischung wurde in einem Eis-Bad auf ca. 0 °C abgekühlt und tropfenweise *n*-Butyllithium (25.2 ml, 63.0 mmol, 2.5 M in *n*-Hexan) zugegeben. Die Mischung wurde anschließend 40 Minuten lang bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) gerührt. Nachdem die Mischung erneut auf 0 °C gekühlt wurde, erfolgte die tropfenweise Zugabe von (Chlormethyl)trimethylsilan (8.79 ml, 63.0 mmol). Daraufhin wurde die Mischung für 16 h mithilfe eines Ölbad es unter Rückfluss erhitzt. Die Ölbadtemperatur lag hierbei bei etwa 80 °C. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit einem Eisbad gekühlt und deionisiertes Wasser (60 ml) wurde hinzugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 70 ml) extrahiert und die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei ca. 700 mbar entfernt und der Rückstand bei einer Ölbadtemperatur von 60 °C und einem Druck von 50 mbar destilliert. Die Kopftemperatur des Produktes lag bei ca. 40 °C. Das Produkt wurde als leicht gelbliches Öl erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.21$ (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, Ar-H), 6.74–6.68 (m, 3 H, Ar-H), 3.59 (s, 1 H, N-H), 2.52 (s, 2 H, CH_2), 0.16 (s, 9 H, CH_3) ppm.

Das $^1\text{H NMR}$ -Spektrum ist in Anhang 9.17 gezeigt.

GC-MS (EI): m/z (%) = 179 (21) $[M]^+$, 164 (34) $[C_8H_{14}NSi]^+$, 106 (100) $[C_7H_8N]^+$.

Das GC-MS ist in Anhang 9.9 gezeigt.

Versuche zur photochemischen und photokatalytischen α -Aminomethylierung

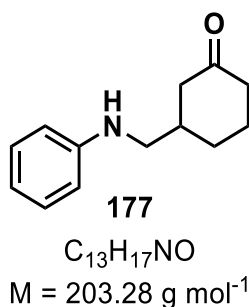
Im Reaktor R2-2 wurde *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin (**176**, 96 mg, 0.54 mmol) vorgelegt. Hierzu wurden PCN (40 mg), LiCl (42 mg, 1 mmol), Methanol (40 mL) und die entsprechende ungesättigte Verbindung wie z. B. 2-Cyclohexen-1-on (**165**, 420 μ L, 4.33 mmol) gegeben. Die Suspension wurde anschließend 3 Min im Ultraschallbad von *Elma* (*Elmasonic P*, 37 kHz, 80 % Power) suspendiert. Für Reaktionen ohne Katalysator wurde kein LiCl verwendet und die Lösung wurde nicht im Ultraschallbad suspendiert. Der Reaktor wurde mit einem Septum, einem Quarzglaseinsatz und einem Übergangsstück mit Hahn von Olive zu Kern verschlossen. Die Lösung wurde anschließend 10 Min mit N_2 über den Hahn gespült. Eine Kanüle im Septum diente als Auslass. Der Hahn wurde verschlossen und über eine zweite Kanüle wurde 50 Min N_2 durch die Lösung geleitet. Alle Kanülen wurden entfernt, der Hahn geöffnet und der N_2 -Strom runtergeregelt. Der Reaktor wurde im Anschluss mit Aluminiumfolie abgedeckt und eine der effektiven Lichtleistung entsprechende Anzahl an LEDs über den Quarzglaseinsatz im Reaktor positioniert (vgl. Tabelle 5.12). Dann wurden die LEDs angeschaltet und nach bestimmten Zeiten wurde eine Probe über das Septum aus dem Reaktor entnommen. Hierbei wurden die Spritze und die Kanüle vorher fünf Mal mit der Atmosphäre des Reaktors gespült. Die festen Bestandteile wurden mit einem Spritzenvorsatzfilter (*Whatman*, *SPARTAN*, 13/0.2 RC) entfernt und 400 μ l der erhaltenen Lösung (V_P) wurden mit 800 μ l einer Ethylbenzol-Lösung in MeOH (60 mM) vermischt und am GC vermessen. Das Ethylbenzol wurde als interner Standard verwendet.

Tabelle 5.12. In der photokatalytischen und photochemischen α -Aminomethylierung eingesetzte LEDs.

Hersteller	Modell	λ_{\max} [nm]	Anzahl der eingesetzten LEDs
Roschwege	Star-UV365-05-00-00	365	1
Roschwege	Star-UV405-05-00-00	405	1
Avonec	UV-Actinic Blue	415	2
Avonec	Königsblau	435	2
Cree	XPEBBL-L1-R250-00201	475	2

Isolierung von 3-((Phenylamino)methyl)cyclohexan-1-on (**177**)

Für die Isolierung von 3-((Phenylamino)methyl)cyclohexan-1-on (**177**) wurden mehrere der oben beschriebenen Ansätze vereint, mit Wasser (30 ml) vermischt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 30 ml) extrahiert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand anschließend mithilfe von SiO₂ säulenchromatographisch aufgereinigt. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus Petrolether und Methyltertbutylether (MTBE) in einem Verhältnis von 9 : 1. Das Produkt mit einem R_F-Wert von 0.055 wurde als gelbliches Öl erhalten.



¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.18 (tt, ⁴J = 2.1 Hz, ³J = 7.7 Hz, 2 H, Ar-H), 6.72 (t, ³J = 7.5 Hz, 1 H, Ar-H), 6.62–6.60 (m, 2 H, Ar-H), 3.70 (br. s, 1 H, N-H), 3.15–3.07 (m, 2 H), 2.55–2.48 (m, 1 H), 2.41–2.37 (m, 1 H), 2.32–2.25 (m, 1 H), 2.14–2.00 (m, 4 H), 1.72–1.63 (m, 1 H), 1.48–1.41 (m, 1 H) ppm.

Das ¹H NMR-Spektrum ist in Anhang 9.18 gezeigt.

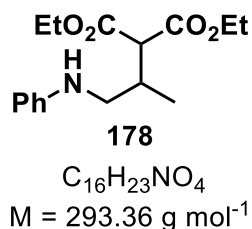
¹³C NMR (125 MHz, DEPT, CDCl₃): δ = 210.9 (C=O), 147.9 (C), 129.4 (CH), 117.8 (CH), 113.0 (CH), 49.7 (CH₂), 46.1 (CH₂), 41.5 (CH₂), 39.0 (CH), 29.4 (CH₂), 25.1 (CH₂) ppm.

Das ¹³C NMR-Spektrum ist in Anhang 9.19 gezeigt.

GC-MS (EI): *m/z* (%) = 203 (12) [M]⁺, 106 (100) [C₇H₈N]⁺, 77 (39) [C₆H₅]⁺.

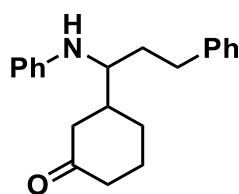
Das GC-MS ist in Anhang 9.10 gezeigt.

Diethyl-2-(1-(phenylamino)propan-2-yl)malonate (**178**)



GC-MS (EI): *m/z* (%) = 293 (6) [M]⁺, 106 (100) [C₇H₈N]⁺, 77 (25) [C₆H₅]⁺.

Das GC-MS ist in Anhang 9.11 gezeigt. Die Verbindung (**178**) wurde nicht isoliert, sondern mittels GC-MS identifiziert.

3-(3-Phenyl-1-(phenylamino)propyl)cyclohexan-1-on (179)**179**C₂₁H₂₅NOM =: 307.44 g mol⁻¹

GC-MS (EI): m/z (%) = 307 (27) [M]⁺, 210 (96) [C₁₅H₁₆N]⁺, 91 (100) [C₇H₇]⁺, 77 (35) [C₆H₅]⁺. Das GC-MS ist in Anhang 9.12 gezeigt. Die Verbindung wurde nicht isoliert, sondern mittels GC-MS identifiziert.

Um die Stoffmenge von 3-((Phenylamino)methyl)cyclohexan-1-on n_P der Reaktionsmischungen zu quantifizieren, wurde eine Kalibrationsgerade am GC aufgenommen (vgl. Abbildung 5.33). Hierzu wurden verschiedene Volumina V_P einer 3-((Phenylamino)methyl)cyclohexan-1-on-Lösung in MeOH (0.3876 mM) mit verschiedenen Volumina V_S einer Ethylbenzol-Lösung in MeOH (60 mM) vermischt und deren Stoffmengen ermittelt (vgl. Tabelle 5.13). Hierbei gibt c_P die Konzentration des Produktes an. Die Lösung des Produktes enthielt geringe Verunreinigungen, welche für die Berechnung von n_P über die Reinheit R berücksichtigt wurden:

$$n_P = c_P \cdot V_P \cdot R \quad (17)$$

Für die Stoffmenge des Standards n_S gilt der folgende Zusammenhang mit der Konzentration an Standard c_S und dem Volumen der Standardlösung V_S :

$$n_S = c_S \cdot V_S \quad (18)$$

Aus der Messung der entsprechenden Proben am GC ergeben sich die Fläche des Produktes A_P sowie die Fläche des Standards A_S . Anschließend erfolgt die Auftragung von n_P/n_S gegen A_P/A_S (vgl. Abbildung 5.33). Die Punkte werden zur Erstellung einer Kalibrationsgeraden verwendet, deren Verlauf durch den Nullpunkt vorausgesetzt wird. Die Geradengleichung (siehe Gleichung (19)) wird nach n_P umgestellt, sodass sich mit Gleichung (20) die Stoffmenge an Produkt in einem GC-Vial n_P berechnen lässt.

$$\frac{n_P}{n_S} = 0.7526 \cdot \frac{A_P}{A_S} \quad (19)$$

$$n_P = 0.7526 \cdot \frac{A_P}{A_S} \cdot n_S \quad (20)$$

Die Berechnung der Ausbeute Y an gebildetem Produkt erfolgt nach Gleichung (21):

$$Y = \frac{c_P}{c_E} \cdot 100 \quad (21)$$

Die Konzentration des Produktes c_P im GC-Vial berechnet sich mithilfe folgender Gleichung mit dem Volumen der Reaktionslösung im GC-Vial V_P :

$$c_P = \frac{n_P}{V_P} \quad (22)$$

Die Konzentration des Eduktes c_E lässt sich mithilfe des Volumens der Reaktionslösung V_{Reaktion} sowie der Molaren Masse des Eduktes M_E und der eingesetzten Masse m_E berechnen (siehe Gleichung (23)):

$$c_E = \frac{m_E}{V_{\text{Reaktion}} \cdot M_E} \quad (23)$$

Einsetzen der Gleichungen (20) (22) und (23) in (21) liefert Gleichung (24), mit welcher die Ausbeute an Produkt berechnet werden kann:

$$Y = \frac{0.7526 \cdot A_P \cdot n_S \cdot V_{\text{Reaktion}} \cdot M_E}{V_P \cdot m_E \cdot A_S} \cdot 100 \quad (24)$$

Tabelle 5.13. Werte zur Erstellung der Kalibrationsgeraden für die α -Aminomethylierung.

V_P [l]	V_S [l]	R	n_P [mol]	n_S [mol]	A_P	A_S
0.0002	0.001	1	7.75E-7	6.00E-5	104546	6364591
0.0004	0.0008	0.95	1.48E-6	4.80E-5	242093	5597468
0.0006	0.0006	0.90	2.09E-6	3.60E-5	336584	4114029
0.0008	0.0004	0.91	2.81E-6	2.40E-5	452110	2825148
0.001	0.0002	0.93	3.62E-6	1.20E-5	607253	1527609

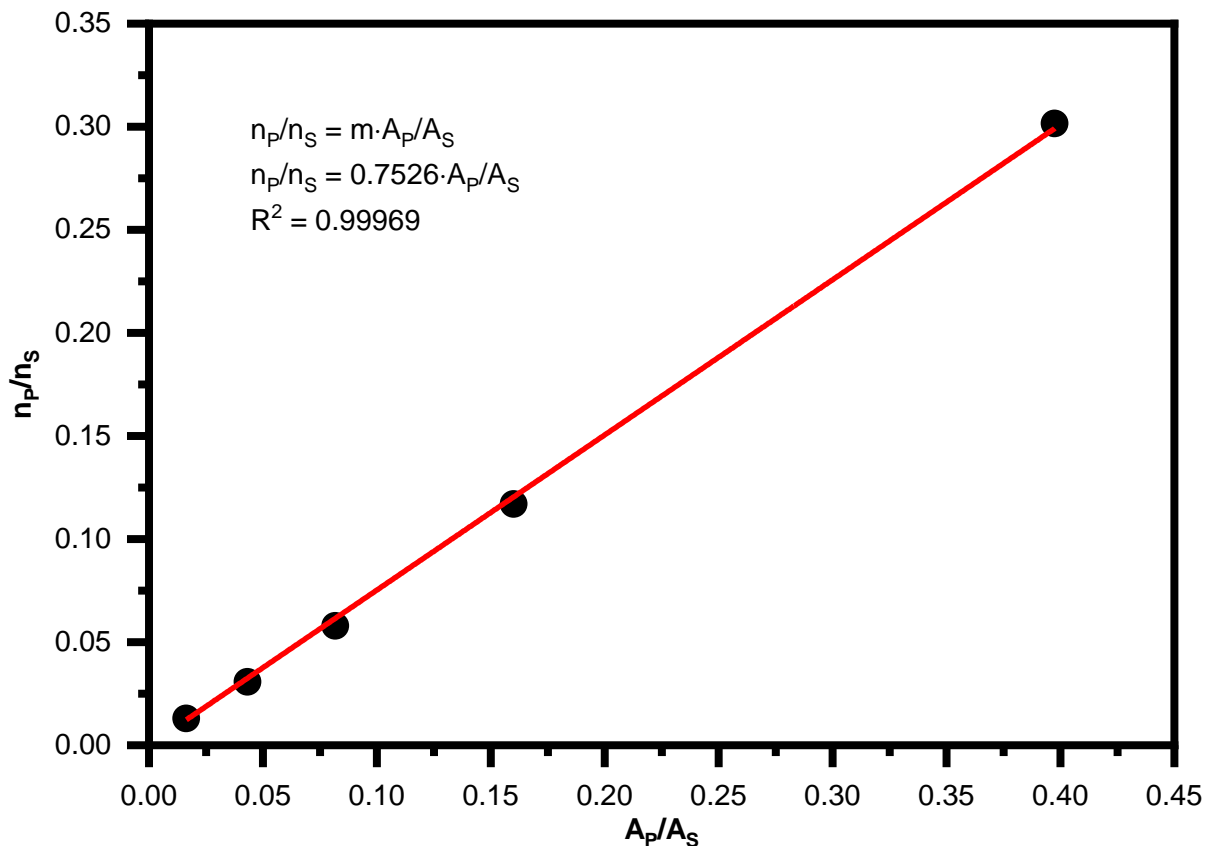


Abbildung 5.33. Kalibration des Quotienten der Fläche des Produktes der α -Aminomethylierung im Verhältnis zur Fläche des Standards und zugehörige Geradengleichung mit erzwungenem Verlauf durch den Nullpunkt.

5.3.2 Diskussion zur photochemischen und -katalytischen α -Aminoalkylierung

In einem ersten Versuch wurde *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin (**176**) mit 2-Cyclohexen-1-on (**165**) in Gegenwart von Licht (405 nm LEDs) und M525_3h zu 3-((Phenylamino)methyl)-cyclohexan-1-on (**177**) umgesetzt (vgl. Tabelle 5.14). Das Produkt wurde am GC beobachtet, jedoch nicht quantifiziert, da den Proben kein interner Standard zugesetzt wurde. In einem nächsten Schritt wurde die Reaktion ohne PCN durchgeführt. Hierbei wurde allerdings ebenfalls die Bildung des Produktes (**177**) beobachtet. Um auszuschließen, dass LiCl eine photokatalytische Wirkung besitzt, wurde ein Versuch ohne PCN und ohne LiCl durchgeführt. Auch hierbei erfolgte laut GC die Bildung des Produktes (**177**). Dieser Versuch stellt ein starkes Indiz für das Vorliegen einer photochemischen Reaktion von **176** mit **165** dar.

Tabelle 5.14. Photochemische und photokatalytische α -Aminomethylierung von 2-Cyclohexen-1-on.

Katalysator	Additive	Kommentar
M525_3h	LiCl	Produktbildung
–	LiCl	Produktbildung
–	–	Produktbildung

Als Lichtquelle diente eine 405 nm LED.

In einem nächsten Schritt wurde deshalb die Ausbeute an **177** der Reaktion von **176** mit **165** unter Standardbedingungen ermittelt. Die Ausbeute von **177** lag bei Verwendung von MeOH als Lösungsmittel und sowohl ohne PCN als auch ohne LiCl unter N_2 -Atmosphäre bei RT mit einer LED (405 nm) nach 7 h Reaktionszeit bei etwa 83 % (vgl. Abbildung 5.34). Diese Bedingungen wurden als Standardbedingungen festgelegt und die im Folgenden beschriebenen Experimente unterscheiden sich in jeweils einer dieser Bedingungen vom Standardexperiment (vgl. Abbildung 5.34). Das Produkt (**177**) wurde zudem isoliert, jedoch wurden hierbei mehrere Ansätze vereint, weshalb keine isolierte Ausbeute angegeben werden kann. Eine Durchführung der Reaktion bei 50 °C ohne den Einsatz von Licht führte selbst nach einer Reaktionszeit von 24 h zu keinerlei Produktbildung. Ein Umsatz von **176** konnte in diesem Fall nicht beobachtet werden. Dieser Versuch belegt, dass die Reaktion photochemisch ablaufen muss und nicht thermisch erfolgen kann, da die Reaktionslösung sich bei Einsatz der LEDs nicht auf über 40 °C erhitzt. In der Literatur konnten keine Beispiele für vergleichbare Reaktionen gefunden werden, die ohne Katalysator oder Sensibilisator bei so hohen Wellenlängen durchgeführt werden.

Die Gegenwart von 10 Vol.-% Wasser sorgte nach 7 h für eine etwas geringere Ausbeute von ca. 72 % des Produktes (**177**) (vgl. Abbildung 5.34). Die Abweichung vom Versuch in reinem

MeOH ist allerdings nicht sehr groß und könnte auf leichte Schwankungen z. B. der Intensität der LED zurückzuführen sein. In jedem Fall scheint die Reaktion nicht oder kaum empfindlich gegenüber der Anwesenheit von Wasser zu sein. Ein Austausch des protischen Lösungsmittels gegen ein aprotisches wie MeCN führt jedoch zu einem drastischen Einbruch der Ausbeute. So konnten bei diesem Versuch nach 23 h lediglich Spuren (<1 %) an Produkt beobachtet werden (vgl. Abbildung 5.34). Damit spielt die Anwesenheit von Protonen oder leicht abstrahierbaren H-Atomen eine wesentliche Rolle für den Reaktionsmechanismus. Dass im Versuch mit MeCN dennoch Spuren des Produktes beobachtet werden konnten, ist vermutlich auf geringe Mengen an Wasser im MeCN zurückzuführen.

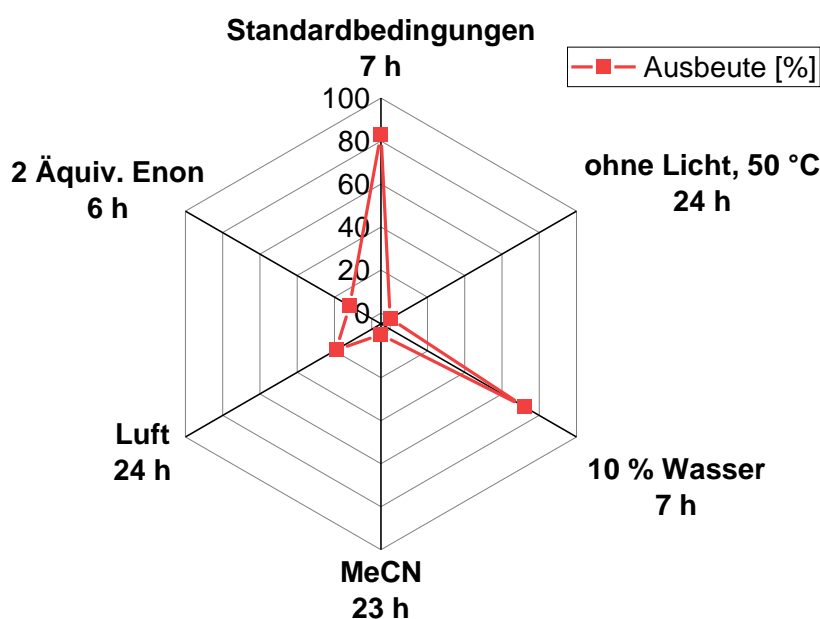


Abbildung 5.34. Variation der Reaktionsbedingungen der photochemischen α -Aminomethylierung von 2-Cyclohexen-1-on (4.33 mmol) mit *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin (0.54 mmol). Die Standardbedingungen bezeichnen eine Durchführung der Reaktion in Reaktor R2-2 mit MeOH (40 ml), ohne PCN, ohne LiCl unter N_2 -Atmosphäre bei RT mit einer LED ($\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$).

Eine Durchführung der Reaktion an Luft anstelle einer N_2 -Atmosphäre führt nach 24 h Reaktionszeit ebenfalls zu einem starken Einbruch der Ausbeute an **177** auf etwa 19 % (vgl. Abbildung 5.34). Der Umsatz an **176** war unter diesen Bedingungen vollständig und es konnten daher gleichzeitig verschiedene Neben- bzw. Zersetzungsprodukte beobachtet werden, die jedoch nicht genauer identifiziert wurden. Sie wiesen zum Großteil geringere Retentionszeiten als das Produkt (**177**) und das Amin (**176**) im GC auf, was auf eine geringere Siedetemperatur und geringere Molekülgröße als das Produkt bzw. Edukt schließen lässt. Ähnliche Zersetzungsprodukte konnten bei den Versuchen in einer N_2 -Atmosphäre nicht beobachtet werden. Xu et al. beobachteten für photochemische α -Aminomethylierungs-Reaktionen mit UV-Licht ebenfalls eine geringere Ausbeute an Produkten in Gegenwart von O_2 und mehr Zersetzungsprodukte, welche auf eine Desilylierung des Startmaterials zurückzuführen

sind.^[264] Bei diesen Zersetzungsprodukten wurde zusätzlich zur SiMe₃-Gruppe auch die der SiMe₃-Gruppe benachbarte Methylengruppe abgespalten.^[264] Daher liegt die Vermutung nahe, dass bei den Versuchen in dieser Arbeit unter anderem Anilin als Zersetzungsprodukt entstanden sein könnte.

Da die Reaktion mit acht Äquivalenten des α,β -ungesättigten Ketons (**165**) durchgeführt wurde, sollte in einem weiteren Experiment überprüft werden, ob dieser große Überschuss verringert werden kann, weil bei einem theoretischen industriellen Einsatz dieser Reaktion ein so großer Überschuss aus ökonomischer und ökologischer Sicht kritisch zu bewerten ist. Der Einsatz von zwei Äquivalenten des α,β -ungesättigten Ketons (**165**) zeigte jedoch eine deutlich verringerte Ausbeute von 12 % (vgl. Abbildung 5.34). Dies belegt, dass das 2-Cyclohexen-1-on (**165**) eine Schlüsselrolle im Mechanismus spielt. Es liegt die Vermutung nahe, dass der Mechanismus, wie von *Hasegawa* et al. für die photochemische α -Aminomethylierung mit UV-Licht beschrieben, abläuft (vgl. Schema 5.15).^[258] Hierbei wird **165** durch Licht angeregt, geht in den Triplett-Zustand über und nimmt ein Elektron vom Silylamin auf. Dieses reagiert in einer Desilylierung zum α -Aminoradikal, welches mit **165** reagiert. Das hieraus gebildete Radikal muss anschließend ein H-Atom abstrahieren, um das Produkt (**177**) bilden zu können. Dieser Schritt wird vermutlich von einem protischen Lösungsmittel unterstützt, weshalb die Reaktion in MeCN nur Spuren des Produktes zeigt. Das 2-Cyclohexen-1-on (**165**) spielt an zwei Stellen des Mechanismus eine wichtige Rolle, sodass sich erklären lässt, warum ein geringerer Anteil an **165** zu deutlich weniger Produktbildung führt.

In einem nächsten Schritt wurde die Wellenlängenabhängigkeit der Produktbildung von **177** untersucht. Der Einsatz einer 365 nm LED lieferte bei vollständigem Umsatz von **176** nach einer Reaktionszeit von 4 h eine Ausbeute an **177** von 85 %, wohingegen mit einer 405 nm LED eine vergleichbare Ausbeute von 83 % in einem Zeitraum von 7 h erreicht wurde (vgl. Abbildung 5.35). Der Versuch mit der 365 nm LED zeigte nicht identifizierte Neben- oder Zersetzungsprodukte, die vermutlich aufgrund der energiereichen UV-Strahlung entstanden sind, wohingegen bei Verwendung der 405 nm LED keinerlei Nebenprodukte beobachtet werden konnten. Bei diesem Versuch war zudem der Umsatz an **176** nicht vollständig. Von den LEDs mit Wellenlängen des Peakmaximums von 415 nm und 475 nm wurden jeweils zwei LEDs pro Versuch eingesetzt, da ansonsten die effektive Lichtleistung deutlich geringer gewesen wäre als bei der 405 nm LED (vgl. Abbildung 5.36). Für den Versuch mit zwei 415 nm LEDs wurden im Vergleich zu der 405 nm LED in der dreifachen Reaktionszeit lediglich 47 % Ausbeute an **177** erzielt (vgl. Abbildung 5.35). Eine Erhöhung der Wellenlänge des Peakmaximums der LED auf 435 nm liefert nach 20 h mit 6 % eine deutlich niedrigere Ausbeute an **177** als bei 415 nm. Zwar wurde in diesem Versuch nur eine LED eingesetzt und die effektive Lichtleistung dürfte deshalb nur etwa halb so groß sein wie bei 415 nm. Dennoch ist die Ausbeute an Produkt signifikant kleiner. Werden zwei 475 nm LEDs eingesetzt, so wird

auch nach 24 h Reaktionszeit kein Produkt gebildet (vgl. Abbildung 5.35). Somit zeigt sich, dass die Reaktion von der Wellenlänge des Lichtes abhängt und sich bei niedrigeren Wellenlängen in kürzerer Reaktionszeit mehr Produkt bildet. Wird die zur Anregung notwendige Energie nicht mehr durch das Licht bereitgestellt und die Wellenlänge zu groß, findet keine Reaktion statt, wie am Beispiel der 475 nm LEDs zu sehen ist.

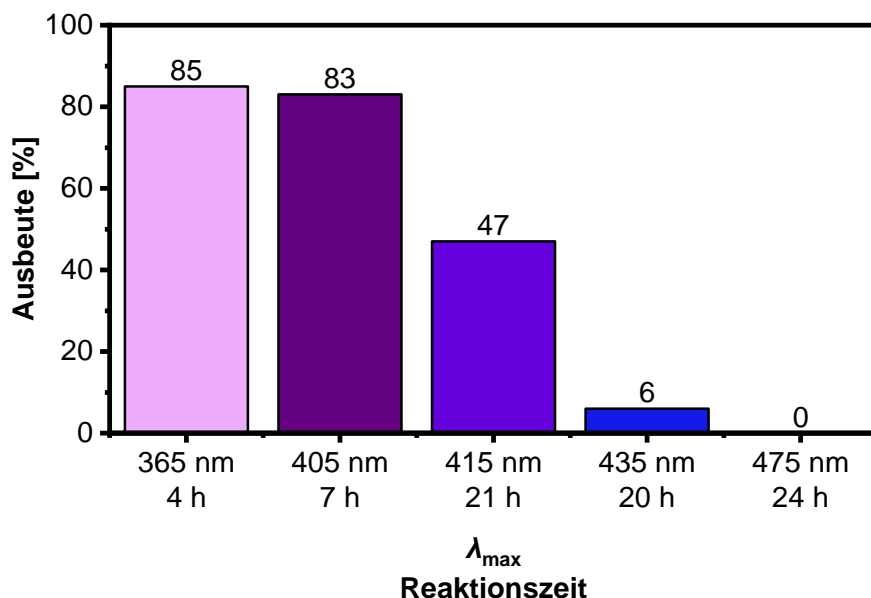


Abbildung 5.35. Photochemische α -Aminomethylierung von 2-Cyclohexen-1-on mit *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin bei den Standardbedingungen unter Variation der Wellenlänge des verwendeten Lichts.

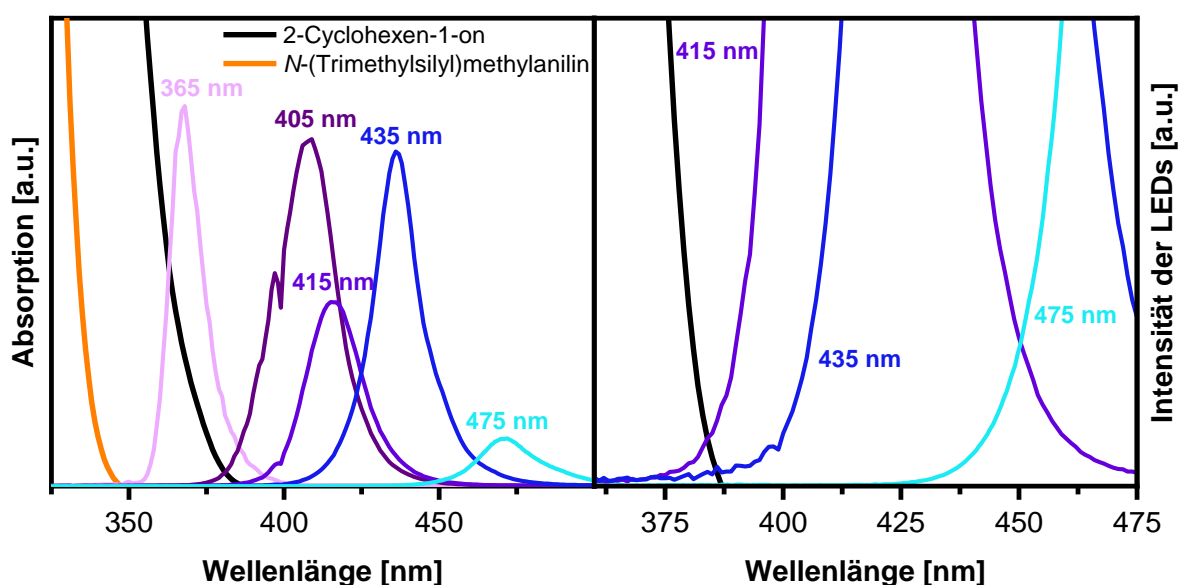


Abbildung 5.36. Absorptionsspektren von 2-Cyclohexen-1-on und *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin zusammen mit den Emissionsspektren der eingesetzten LEDs in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Bereich von 325–500 nm (links) und im Bereich von 360–475 nm (rechts).

Um zu überprüfen, ob eine Anregung von **165** durch das Licht stattfindet und ob sich die Absorption von **165** mit den Erkenntnissen der Reaktion bei unterschiedlichen Lichtquellen

deckt, wurden UV/Vis-Absorptionsspektren der Edukte aufgenommen und zusammen mit den Spektren der LEDs dargestellt (vgl. Abbildung 5.36).

Das *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin (**176**) absorbiert bei Wellenlängen kleiner als 350 nm, was deutlich unterhalb der emittierten Wellenlängen der 405 nm LED und aller anderen LEDs mit einer größeren Wellenlänge des Peakmaximums liegt (vgl. Abbildung 5.36 links). Das 2-Cyclohexen-1-on (**165**) hingegen absorbiert bei Wellenlängen kleiner als 387 nm. Dies überschneidet sich sehr deutlich mit den emittierten Wellenlängen der 365 nm LED. Jedoch zeigt auch die 405 nm LED eine klar zu erkennende Überschneidung mit dem Absorptionsspektrum von **165**. Dass jedoch auch die 415 nm LED bei Wellenlängen kleiner als 387 nm emittiert, wird erst in der Nahaufnahme deutlich (vgl. Abbildung 5.36 rechts). Die 435 nm LED emittiert nochmals deutlich schwächer bei Wellenlängen kleiner als 387 nm als die 415 nm LED. Die 475 nm LED zeigt jedoch keine Emission bei Wellenlängen kleiner als 420 nm. Diese Erkenntnisse decken sich mit den beobachteten Aktivitäten, da mit der 475 nm LED das Produkt (**177**) nicht beobachtet werden konnte. Zudem wird der Anteil des emittierten Lichts unter 387 nm mit zunehmender Wellenlänge des Peakmaximums der LEDs deutlich kleiner, was sich in den Reaktionszeiten und Ausbeuten widerspiegelt. Die notwendige Wellenlänge des Lichts, die benötigt wird, um die photochemische α -Aminomethylierung von 2-Cyclohexen-1-on mit *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin durchzuführen, liegt somit im Grenzbereich zwischen sichtbarem und UV-Licht. Auf jeden Fall ist die Wellenlänge deutlich größer, als dies von den Experimenten in der Literatur zu erwarten gewesen wäre, da in diesen Experimenten Licht mit einer Wellenlänge größer als 290 nm eingesetzt wurde.^[257]

Anschließend wurde überprüft, ob anstelle von **165** auch weitere ungesättigte Verbindungen eingesetzt werden können. Der Einsatz von Diethyl-2-ethylidenmalonat (**182**) und *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin (**176**) lieferte laut GC-MS nach 23 h das entsprechende Produkt (**178**), welches jedoch nicht isoliert werden konnte (vgl. Tabelle 5.15). Der Umsatz an **176** war hierbei nach 23 h vollständig. Diethyl-2-ethylidenmalonat (**182**) absorbiert bei Wellenlängen kleiner als 360 nm, die in geringem Maße von der 405 nm LED emittiert werden (vgl. Abbildung 5.37). Die geringe Menge an Licht mit einer Wellenlänge kleiner als 360 nm scheint jedoch bereits auszureichen, um **182** in der α -Aminomethylierung umzusetzen.

Beim Einsatz von Cyclohexen (**15**) und 2-Isopropenyl-2-oxazolin (**183**) wurden weder die erwarteten Produkte noch andere Produkte beobachtet. Zudem wurde **176** in beiden Fällen nicht umgesetzt (vgl. Tabelle 5.15). Im Fall von **15** ist der Grund dafür, dass **15** nicht bei den von der 405 nm LED emittierten Wellenlängen absorbiert (vgl. Abbildung 5.37). Die α -Aminomethylierung von **183** wurde zudem in einem weiteren Experiment mit PCN durchgeführt. Jedoch zeigte sich auch hier keine Bildung des entsprechenden Produktes.

Insgesamt zeigt sich, dass neben **165** noch weitere elektronenarme ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise **182** in der photochemischen α -Aminomethylierung mit

Wellenlängen im Bereich von UV- zu sichtbarem Licht eingesetzt werden können. Allerdings ist der Einsatz verschiedener ungesättigter Verbindungen relativ limitiert und hängt stark vom Wellenlängenbereich ab, indem die Verbindungen Licht absorbieren.

Tabelle 5.15. Photochemische α -Aminomethylierung verschiedener ungesättigter Verbindungen (**180**) mit *N*-(Trimethylsilyl)-methylanilin (**176**) mit einer 405 nm LED als Lichtquelle.

Eintrag	ungesättigte Verbindung	Reaktionszeit	Produkt
1	 165	7 h	 177 83 % ^a
2	 182	23 h	 178 Spuren ^b
3	 15	24 h	–
4	 183	20 h	–

^aAusbeute mittels GC bestimmt, ^bVerbindung im GC-MS beobachtet

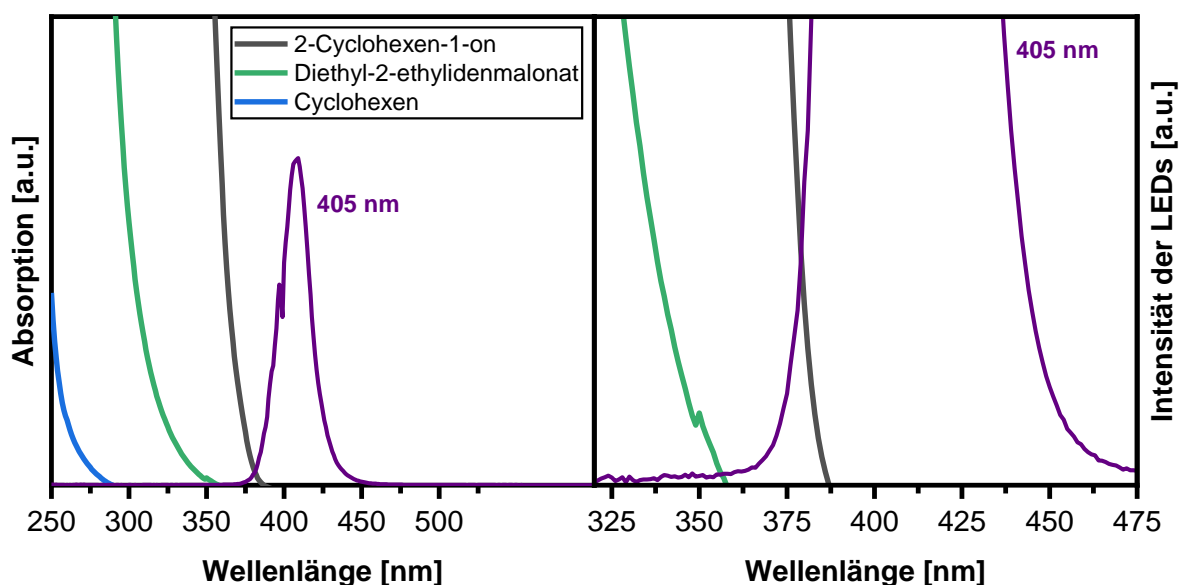


Abbildung 5.37. Absorptionsspektren von 2-Cyclohexen-1-on, Diethyl-2-ethylidenmalonat und Cyclohexen zusammen mit dem Emissionsspektrum der 405 nm LED in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Hier liegt der Vorteil im Einsatz von Photokatalysatoren wie PCN, die bei höheren Wellenlängen aktiv sind und somit ein größeres Spektrum des Lichts nutzen können, als dies durch photochemische Reaktionen möglich wäre. Deshalb wurde in einem nächsten Schritt untersucht, inwiefern Licht mit höheren Wellenlängen eingesetzt werden kann, wenn PCN als Photokatalysator eingesetzt wird. Zudem wurde der aus Melamin hergestellte Katalysator M525_3h mit dem aus Harnstoff hergestellten Katalysator H525_3h für die α -Aminomethylierung von **165** verglichen.

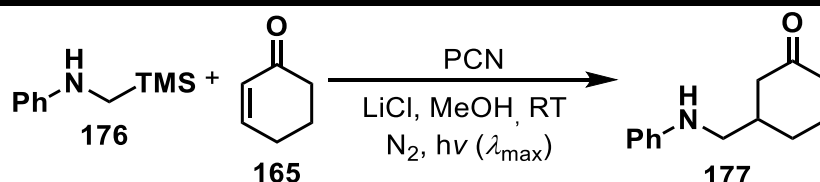
Bei Verwendung einer 435 nm LED ohne Katalysator wurde nach 20 h eine Ausbeute an **177** von etwa 6 % erzielt (vgl. Tabelle 5.16, Eintrag 1). Diese Ausbeute konnte nach 7 h auf 50 % erhöht werden, wenn M525_3h als Katalysator eingesetzt wurde (vgl. Tabelle 5.16, Eintrag 2). Nach 24 h lag die Ausbeute bei über 99 % (vgl. Tabelle 5.16, Eintrag 3). Diese Versuche enthalten sowohl einen Beitrag der rein photochemischen Reaktion als auch einen Beitrag der photokatalytischen Reaktion, wobei letzterer jedoch deutlich überwiegt. Mit H525_3h kann die Ausbeute an **177** mit über 99 % nach 7 h im Vergleich zu M525_3h noch einmal deutlich gesteigert werden (vgl. Tabelle 5.16, Eintrag 4). Der Grund für diese Erhöhung liegt in der deutlich höheren Oberfläche von $93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ im Vergleich zu $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ von M525_3h. So kann an H525_3h eine größere Menge an Edukten adsorbieren und mehr Edukte bzw. Zwischenstufen mit den Löchern bzw. angeregten Elektronen reagieren, sodass in der gleichen Zeit mehr Produkt gebildet wird.

Sehr viel deutlicher wird der Unterschied zwischen photochemischem und photokatalytischem Beitrag bei Verwendung der 475 nm LEDs. So wurde ohne Photokatalysator nach 24 h kein Umsatz von **176** beobachtet und deshalb kein Produkt (**177**) detektiert (vgl. Tabelle 5.16, Eintrag 5). Mit M525_3h als Photokatalysator wurde nach 7 h eine Ausbeute von 11 % erzielt, die sich nach 24 h auf 85 % erhöhte (vgl. Tabelle 5.16, Eintrag 6 und 7). Hierdurch wird bestätigt, dass die Reaktion sich auch rein photokatalytisch durchführen lässt. Die Ausbeuten sind nach 7 h jedoch deutlich geringer als bei Verwendung der 435 nm LED. Diese Unterschiede lassen sich nicht nur durch unterschiedliche Lichtleistungen der LEDs zurückführen, sondern hängen stärker mit der Bandlücke von M525_3h zusammen. Die Bandlücke von M525_3h beträgt etwa 2.77 eV, was einer Wellenlänge von 448 nm entspricht. Licht mit einer höheren Wellenlänge wird nicht absorbiert. Der Anteil des Lichts der 435 nm LED, der von M525_3h absorbiert werden kann, ist deutlich größer als von der 475 nm LED (vgl. Abbildung 5.38).

Für den Katalysator H525_3h ist der Anteil an emittiertem Licht der 475 nm LED, der absorbiert werden kann, deutlich kleiner als bei M525_3h und zudem deutlich kleiner als bei der 435 nm LED (vgl. Abbildung 5.38). Letzteres spiegelt sich in den geringeren Ausbeuten zum Zeitpunkt nach 7 h wider. Bei Einsatz der 435 nm LED lag die Ausbeute bei über 99 %, wohingegen bei der 475 nm LED nach 7 h etwa 50 % Ausbeute erzielt werden (vgl. Tabelle 5.16, Eintrag 4 und

8). Nach 24 h liegt die Ausbeute mit der 475 nm LED ebenfalls bei über 99 %. Trotz der höheren Bandlücke von ca. 2.84 eV und der damit verbundenen niedrigeren Wellenlänge von 437 nm, die das Licht unterschreiten muss, damit Licht absorbiert wird, ist H525_3h deutlich aktiver als M525_3h. Der Grund liegt in der höheren Oberfläche, die bei H525_3h im Vergleich zu M525_3h um den Faktor acht größer ist.

Tabelle 5.16. Vergleich der photochemischen und photokatalytischen α -Aminomethylierung bei verschiedenen Wellenlängen. Alle Versuche ohne PCN wurden ebenfalls ohne LiCl durchgeführt.



Eintrag	Katalysator	λ_{\max}	Reaktionszeit	Ausbeute ^a
1	–	435 nm	20 h	6 %
2	M525_3h	435 nm	7 h	50 %
3	M525_3h	435 nm	24 h	>99 %
4	H525_3h	435 nm	7 h	>99 %
5	–	475 nm	24 h	0 %
6	M525_3h	475 nm	7 h	11 %
7	M525_3h	475 nm	24 h	85 %
8	H525_3h	475 nm	7 h	50 %
9	H525_3h	475 nm	24 h	>99 %

^aAusbeute mittels GC bestimmt

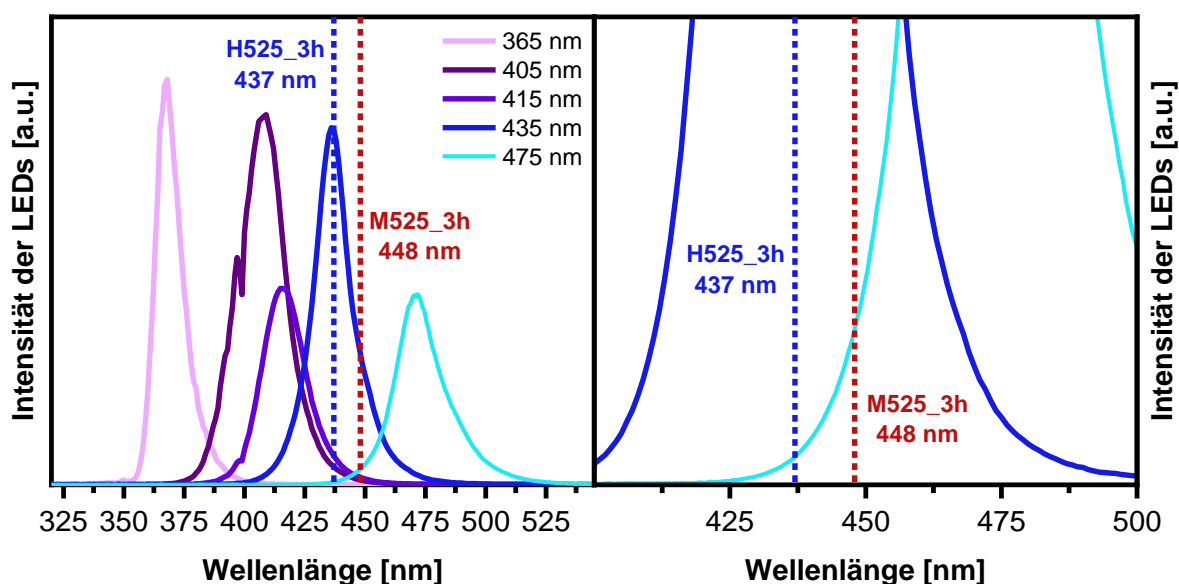
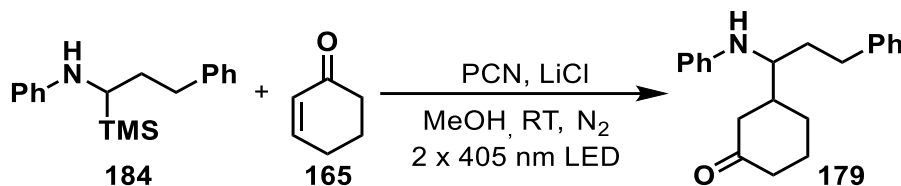


Abbildung 5.38. Emissionsspektren der untersuchten LEDs zusammen mit den der Bandlückenenergien entsprechenden Wellenlängen des energieärmsten Lichts, das von den Katalysatoren M525_3h und H525_3h absorbiert werden kann.

Neben der oben beschriebenen Variation der elektronenarmen ungesättigten Verbindung bzw. des Enons wurde auch untersucht, ob ein anderes Silylamin wie *N*-(3-Phenyl-1-(trimethylsilyl)propyl)anilin (**184**) eingesetzt werden kann (vgl. Schema 5.16). Das Amin wurde

von *Michael Warsitz* in einer Hydroaminoalkylierung aus Styrol (**144**) und *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin (**176**) hergestellt und in isolierter Form zur Verfügung gestellt.^[263]



Schema 5.16. Durchgeführte α -Aminoalkylierung von 2-Cyclohexen-1-on.

Nach einer Reaktionsdauer von 29 h für die α -Aminoalkylierung von **165** mit **184** in Gegenwart von PCN und unter Einsatz von zwei 405 nm LEDs war **184** vollständig umgesetzt und das Produkt (**179**) konnte mittels GC-MS identifiziert werden. Hierbei zeigte das GC-MS eine Doppelspitze, bei welcher jeder Peak das gleiche Massenspektrum aufwies. Dies ist auf das Vorliegen von Diastereomeren zurückzuführen, da **179** zwei chirale Zentren besitzt. Dieser Versuch wurde mit PCN in Gegenwart von 405 nm LEDs durchgeführt, weshalb nicht belegt werden kann, ob diese Reaktion photochemisch oder photokatalytisch abläuft. Da die eingesetzte Wellenlänge jedoch ausreicht, um eine Anregung von **165** zu erreichen, ist davon auszugehen, dass in dem Versuch zu einem beträchtlichen Anteil eine photochemische Reaktion stattgefunden hat. Der Versuch beweist insgesamt zudem, dass nicht nur eine α -Aminomethylierung, sondern auch eine α -Aminoalkylierung mit Wellenlängen im Grenzbereich von UV- und sichtbarem Licht durchgeführt werden kann.

5.3.3 Zusammenfassung zum Einsatz von PCN für die α -Aminoalkylierung von ungesättigten Verbindungen

Die Durchführung der photochemischen α -Aminoalkylierung hat gezeigt, dass die Wellenlänge des Lichtes im Vergleich zu Experimenten der Literatur^[257], in welchen Licht mit Wellenlängen größer als 290 nm eingesetzt wird, deutlich erhöht werden kann. So zeigte sich, dass für die photochemische α -Aminomethylierung von 2-Cyclohexen-1-on mit *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin eine Wellenlänge von etwa 387 nm oder kleiner aufgewendet werden muss. Dies wurde am Vergleich des Absorptionsspektrums von 2-Cyclohexen-1-on mit den Emissionsspektren der LEDs und den beobachteten Ausbeuten der Experimente mit den unterschiedlichen LEDs deutlich (vgl. Abbildung 5.35 und Abbildung 5.36). Je höher der Anteil des Lichtes der LEDs mit kleineren Wellenlängen als 387 nm, desto höher ist die erzielte Ausbeute der photochemischen α -Aminomethylierung, da mehr Photonen zur Verfügung stehen, die vom 2-Cyclohexen-1-on absorbiert werden können. Diese Korrelation ist ein sehr starkes Indiz für den von *Yoon et al.* vorgeschlagenen Mechanismus, da dieser Mechanismus mit der Absorption von Licht durch das 2-Cyclohexen-1-on startet. Da das 2-Cyclohexen-1-on im Mechanismus jedoch nicht nur bei der Absorption des Lichtes eine Rolle spielt, sondern auch mit dem sich bildenden α -Aminoradikal reagiert, sollte die Reaktion stark von der vorhandenen

Menge des 2-Cyclohexen-1-ons abhängen (vgl. Schema 5.15). Auch dies lässt sich in den Experimenten beobachten, da eine Verringerung des Verhältnisses von 2-Cyclohexen-1-on zu *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin von 8 : 1 auf 2 : 1 zu einer Verringerung der beobachteten Ausbeute um den Faktor 6.9 führt. Der Vorteil dieser Arbeit im Vergleich zu bisherigen photochemischen α -Aminomethylierungen der Literatur mit deutlich energiereicherem Licht wird deutlich, wenn die nicht näher identifizierten Nebenprodukte bei Verwendung der 365 nm LED berücksichtigt werden. Diese konnten bei Einsatz der 405 nm LED nicht beobachtet werden. Eine Erklärung könnte die mögliche Zersetzung des Silylamins bei niedrigen Wellenlängen sein. Dies spricht eindeutig für die Durchführung der Reaktion mit Lichtquellen, die nicht zu energiereiches UV-Licht emittieren.

Doch auch weitere ungesättigte Verbindungen wie Diethyl-2-ethylidenmalonat konnten photochemisch in einer α -Aminomethylierung umgesetzt werden. Auch bei diesen Verbindungen zeigte sich, dass eine Absorption im Bereich des verwendeten Lichtes ein notwendiges Kriterium für die Reaktion ist. Der Vorteil einer photochemischen gegenüber einer photokatalytischen α -Aminomethylierung liegt darin, dass kein Katalysator vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden muss, was bei einer Durchführung der Reaktion im industriellen Maßstab nicht zu vernachlässigen ist. Allerdings kann Licht mit einer höheren Wellenlänge eingesetzt werden, wenn PCN als Photokatalysator genutzt wird. Die nutzbare Wellenlänge hängt in diesem Fall von der Bandlücke des Materials ab. Auf diese Weise kann sichtbares Licht genutzt werden, um die Reaktion durchzuführen, sodass die Nutzung des violetten bzw. blauen Anteils des Sonnenlichts denkbar erscheint. Ein Vergleich von aus Melamin bzw. aus Harnstoff hergestelltem PCN zeigt, dass der Katalysator aus Harnstoff aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche bei verschiedenen Wellenlängen deutlich aktiver ist.

5.4 Einsatz eines Z-Schemas aus WO_3 und PCN für die photokatalytische Terephthalsäurehydroxylierung und die Wasserspaltung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des Einsatzes von PCN zusammen mit WO_3 in einem Z-Schema für die photokatalytische Hydroxylierung von Terephthalsäure bzw. die Wasserspaltung diskutiert.

Die Vorteile eines Z-Schemas liegen in der räumlichen Trennung von Reduktion und Oxidation, die an unterschiedlichen Partikeln stattfinden. Zudem wird durch den kombinierten Einsatz von zwei Photokatalysatoren ein größerer Potentialbereich abgedeckt. So besitzt WO_3 ein hohes Oxidationspotential (VB: 3.43 V, LB: 0.75 V gegen NHE)^[50], wohingegen PCN ein hohes Reduktionspotential (LB: -0.83 V, VB: 1.83 V gegen NHE)^[53] besitzt. Die Kombination dieser Eigenschaften beider Katalysatoren wurde im photokatalytischen Abbau von 4-Nonylphenol mit einem Festkörper-Z-Schema des Typs $\text{WO}_3//\text{Cu}//\text{PCN}$ genutzt.^[157] Das Z-Schema zeigte eine deutlich höhere Aktivität als die einzelnen Photokatalysatoren. Das feste Cu hat Kontakt zu beiden Photokatalysatoren und leitet die Elektronen vom LB des WO_3 zum VB des PCN. Allerdings hat der Einsatz eines Elektronenmediators wie Cu den Nachteil, dass ein weiteres Element eingesetzt werden muss, wodurch die Synthese des Z-Schemas komplizierter und teurer wird. Ein direktes Z-Schema wie $\text{WO}_3//\text{PCN}$ lässt sich beispielsweise durch Suspendieren von Ammoniumwolframat ($(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$) und PCN in wässriger Lösung, dem Verdampfen des Wassers und anschließendem Erhitzen auf 500 °C erhalten.^[149] Ein Anteil von 10 Gew.-% an WO_3 des Z-Schemas erwies sich sowohl im Vergleich zu PCN als auch zu anderen Gewichtsanteilen von WO_3 als der aktivste Katalysator für die Reduktion von CO_2 . Nach 4 h wurden ca. 60 $\mu\text{mol g}^{-1}$ an CO und ca. 40 $\mu\text{mol g}^{-1}$ CH_4 in Gegenwart von Triethanolamin als Elektronen-Donator gebildet.^[149] Allerdings wurden die Katalysatoren nicht mit reinem WO_3 verglichen. Dieses sollte keine Aktivität zeigen, da das LB des WO_3 mit ca. 0.75 V gegen NHE zu positiv ist für die Reduktion von CO_2 ist (vgl. Abbildung 2.4). Die Gruppe um *Ohno* et al. stellte ein Z-Schema aus WO_3 und PCN mithilfe einer Planeten-Kugelmühle her und testete die Katalysatoren für die photokatalytische Reduktion von CO_2 ohne Gegenwart eines Elektronen-Donators.^[265] Ein Z-Schema mit einem Gewichtsanteil von ca. 70 % an WO_3 zeigte im Vergleich zu anderen Verhältnissen, reinem WO_3 und reinem PCN die höchste Menge an MeOH, welches neben Spuren von Ameisensäure, H_2 , CO und CH_4 das Hauptprodukt darstellte. Allerdings war die Menge an MeOH nach 24 h Reaktionszeit mit ca. 1.4 μmol insgesamt sehr gering. Dass der Anteil an WO_3 des Z-Schemas bei *Ohno* et al. mit 70 % deutlich größer ist als bei *Li* et al. mit 10 % könnte an den Größenverhältnissen der WO_3 - zu den PCN-Partikeln liegen, welche möglicherweise die Kontaktflächen und die Aktivität der einzelnen Katalysatoren beeinflussen. In beiden Arbeiten waren die PCN-Partikel mehrere μm groß, wohingegen die WO_3 -Partikel bei *Ohno* et al. mit ca. 80–200 nm deutlich größer waren als bei *Li* et al. mit ca. 10–80 nm.^[149, 265]

Die Gruppe um *Zheng et al.* beobachtete mit einem Gewichtsanteil von 10 % an WO_3 in einem Z-Schema aus WO_3 /PCN für die Oxidation von Wasser mit Ag^+ als Elektronen-Akzeptor die höchste photokatalytische Aktivität im Vergleich zu anderen Gewichtsanteilen an WO_3 oder reinem PCN.^[266] Auch in diesen Arbeiten wurde kein Versuch mit reinem WO_3 durchgeführt. Diese Beispiele zeigen, dass die beiden Photokatalysatoren erfolgreich in einem Z-Schema kombiniert werden können. Daher wurde dieses System für ein Z-Schema ausgewählt. Zum einen wurde versucht, das Z-Schema herzustellen, indem Melamin bzw. Harnstoff zusammen mit kommerziellem WO_3 erhitzt werden (vgl. Kapitel 5.4.2). Die Aktivität der Katalysatoren wurde mittels der Hydroxylierung von Terephthalsäure getestet. Zum anderen wurde kommerzielles oder selbst hergestelltes WO_3 mit PCN erhitzt, um das Z-Schema zu erhalten (vgl. Kapitel 5.4.3). Hierbei wurde unter anderem ein H_2 -Katalysatorsystem aus Rh und Cr_2O_3 auf dem PCN abgeschieden, damit die Katalysatoren für die Wasserspaltung getestet werden können.

5.4.1 Experimentelle Arbeiten zur Synthese von WO_3 und WO_3 /PCN sowie die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität

Synthese von PCN

Die Synthese des PCN ist in Kapitel 5.1.1 beschrieben.

Solvothermalsynthese von WO_3 in der Mikrowelle

Das $\text{W}(\text{OEt})_6$ (200 mg, 0.44 mmol) wurde in einem Rollrandglas (10 ml Fassungsvermögen) in abs. EtOH (5 ml) mithilfe eines Ultraschallprozessors von *QSonica* (*Q500*, 6 mm Spitze, 40 % Amplitude, 59 s mit Schall (pulse on), 1 s ohne Schall (pulse off), Eintauchtiefe der Spitze: ca. 1.1 cm, Höhe von Spitze bis Boden des Glases: ca. 1.1 cm) für 5 Min suspendiert. Anschließend wurde die Suspension in ein Mikrowellengefäß (35 ml Fassungsvermögen) gefüllt und deionisiertes Wasser (15 ml) zugegeben. Das Gefäß wurde mit einem Deckel verschlossen. Die Suspension wurde entweder für eine bestimmte Zeit t_{Mi} (60 Min, 30 Min oder 15 Min) in einer Mikrowelle von *CEM* (*Discover SP*, Software: *Synergy*, Version 1.58) unter höchster Rührgeschwindigkeit bei der Temperatur 160 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde hierbei nicht mit Druckluft gekühlt. Die Suspension wurde im Anschluss mithilfe einer Wasserstrahlpumpe, eines Büchnertrichters und eines Nylonfilters (*Whatman*, Porengröße 0.2 μm) filtriert, mit deionisiertem Wasser (40 ml) gewaschen und im Trockenschrank (*Heraeus*, *ET 5054*) bei 70 °C an Luft getrocknet. Für einen Versuch wurden jeweils drei dieser Ansätze vereint. Dann wurden die vereinten Ansätze in einen Tiegel (*Haldenwanger*, *79MF/7* mit Deckel Nr. 7) gefüllt, mit dem Spatel zerkleinert und mit 5 °C/Min auf die Temperatur T_{Ofen} (550 °C) in einem Kammerofen von *Nabertherm* (*N 11/H*) unter Luftatmosphäre aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für die Zeit t_{Ofen} (1 h) gehalten und anschließend mit 500 °C/h

abgekühlt. Die Probenbezeichnung ist in Tabelle 5.17 gezeigt. In einem Versuch wurde das $W(OEt)_6$ direkt im Kammerofen auf 550 °C aufgeheizt (WO_3 _550_1h).

Tabelle 5.17. Probenbezeichnung des selbst hergestellten WO_3 .

Katalysator	Mikrowellensynthese	t_{Mi}	T_{Ofen}	t_{Ofen}
WO_3 _Mi60_550_1h	ja	60 Min	550 °C	1 h
WO_3 _Mi30_550_1h	ja	30 Min	550 °C	1 h
WO_3 _Mi15_550_1h	ja	15 Min	550 °C	1 h
WO_3 _550_1h	nein	–	550 °C	1 h

Synthese des PCN/Rh/ Cr_2O_3 -Komposites

Die Abscheidung von Rh erfolgt mithilfe des Elektronen-Donators MeOH. Hierzu wurde PCN (200 mg, M525_3h) mit einer Mischung aus MeOH (10 ml) und deionisiertem H_2O (DI- H_2O , 90 ml) in den Reaktor R4-2 gefüllt und für 3 Min in einem Ultraschallbad von *Elma* (*Elmasonic P*, 37 kHz, 80 % Power) suspendiert. Anschließend wurde eine wässrige Na_3RhCl_6 -Lösung (972 μ l, 20 mM) und ein Magnetrührkern zugegeben. Die Menge an Rh entspricht hierbei 1 Gew.-% des PCN. Nachdem die Anschlüsse für die Wasserkühlung an den Kühlmantel des Reaktors angeschlossen waren, wurde der Kryostat von *Julabo* (*F25*) auf 10 °C eingestellt und angeschaltet sowie die maximale Rührleistung des Magnetrührers eingestellt. Die Gasanschlüsse wurden mit dem Reaktor verbunden und der Ar-Trägergasstrom (Argon 5.0, 99.999 %) mithilfe eines MFC von *Bronkhorst Mättig* auf 50 ml/Min geregelt und der Reaktor für 90 Min gespült. Der Trägergasstrom wurde auf 20 ml/Min eingestellt und die zwei LEDs ($\lambda_{max} = 405$ nm) angeschaltet. Nach 16 h wurden die LEDs ausgeschaltet, der Reaktor über den Gasauslass geöffnet und eine wässrige K_2CrO_4 -Lösung (5263 μ l, 10 mM) zugegeben. Die Menge an K_2CrO_4 wurde so gewählt, dass sich bezogen auf PCN 2 Gew.-% Cr_2O_3 auf dem PCN/Rh abscheiden. Anschließend wurde der Gasauslass des Reaktors verschlossen und die Suspension für 60 Min mit 50 ml/Min Ar gespült. Der Gasstrom wurde auf 20 ml/Min runtergeregelt und die LEDs eingeschaltet. Nach 4 h wurden die LEDs ausgeschaltet und die Suspension mithilfe einer Wasserstrahlpumpe, eines Büchnertrichters und eines Nylonfilters (*Whatman*, Porengröße 0.2 μ m) filtriert, mit deionisiertem Wasser (40 ml) gewaschen und in einem Vakuum-Trockenschrank (*Heraeus Vacutherm*, VT 6060 P) bei 30 °C und ca. 10 mbar für etwa 16 h getrocknet.

Synthese des Z-Schemas aus WO_3 und Melamin oder Harnstoff

Harnstoff oder Melamin wurde zusammen mit kommerziellem WO_3 (Alfa Aesar) gemörsert und anschließend in einen glasierten Tiegel von *Haldenwanger* gefüllt, mit einem Deckel verschlossen und an Luft in einem Kammerofen von *Nabertherm* (*N 11/H*) mit einer Aufheizrate von 5 °C/Min auf 550 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 3 h gehalten, bevor mit einer eingestellten Rate von 500 °C/h abgekühlt wurde. Der Ofen kühlte ab ca. 350 °C effektiv jedoch deutlich langsamer ab, da der Ofen keine aktive Kühlung besitzt. Bei

etwa 150 °C wurde die Ofentür geöffnet, damit der Ofen schneller abkühlte und die Probe bei etwa 100 °C aus dem Ofen genommen. Im Anschluss wurde die Probe gemörsert. Die eingesetzten Massen m_{WO_3} bzw. m_{Vorstufe} von WO_3 bzw. Harnstoff oder Melamin, sowie der verwendete Tiegel sind in Tabelle 5.18 gezeigt. Die Probenamen enthalten Angaben zum Verhältnis von WO_3 und Vorstufe (H für Harnstoff und M für Melamin). So bedeutet $\text{WO}_3/10\text{H}$, dass das Verhältnis der Massen von WO_3 zu Harnstoff bei 1 : 10 liegt.

Tabelle 5.18. Synthese des Z-Schemas aus WO_3 und Melamin oder Harnstoff.

Katalysator	Vorstufe für PCN	m_{WO_3}	m_{Vorstufe}	Verhältnis $m_{\text{WO}_3}/m_{\text{Vorstufe}}$	Tiegel-/ Deckel- Modell
$\text{WO}_3/10\text{H}$	Harnstoff	1 g	10 g	1/10	79MF-6a/Nr. 5
$\text{WO}_3/5\text{H}$	Harnstoff	2 g	10 g	1/5	79MF-6a/Nr. 5
$\text{WO}_3/2.5\text{H}$	Harnstoff	2 g	5 g	1/2.5	79MF-7a/Nr. 7a
$\text{WO}_3/2\text{H}$	Harnstoff	2 g	4 g	1/2	79MF7/Nr. 7
$\text{WO}_3/10\text{M}$	Melamin	1 g	10 g	1/10	79MF-6a/Nr. 5
$\text{WO}_3/5\text{M}$	Melamin	2 g	10 g	1/5	79MF-6a/Nr. 5
$\text{WO}_3/1.5\text{M}$	Melamin	2 g	3 g	1/1.5	79MF7/Nr. 7

Synthese des Z-Schemas WO_3 und M525_3h/Rh/ Cr_2O_3

Die Synthese des Z-Schemas wird für 10 Gew.-% an WO_3 beschrieben. Für andere Gewichtsanteile muss die Masse an WO_3 entsprechend angepasst werden.

Das $\text{WO}_3_{\text{Mi15}}$ (9 mg) wurde zusammen mit EtOH (40 ml) in ein Rollrandglas (50 ml) gefüllt und anschließend mithilfe eines Ultraschallprozessors von QSonica (Q500, 3 mm Spitze, 40 % Amplitude, 59 s mit Schall (pulse on), 1 s ohne Schall (pulse off)) für 10 Min suspendiert. Die Suspension wurde in einen Rundkolben (100 ml) gefüllt, das M525_3h/Rh/ Cr_2O_3 (90 mg) hinzugegeben und die Suspension für 30 Min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde mithilfe eines Rotationsverdampfers bei 40 °C unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend in einen Tiegel von Haldenwanger (79MF7) gefüllt und ohne Deckel in einem Kammerofen von Nabertherm (N 11/H) mit einer Aufheizrate von 5 °C/Min auf 150 °C aufgeheizt und die finale Temperatur wurde für 2 h gehalten.

Tabelle 5.19. Bezeichnung der Katalysatoren für die Z-Schemata aus hergestelltem WO_3 und mit Rh und Cr_2O_3 beladenem PCN.

Katalysatorbezeichnung	Gewichtsanteil an WO_3	Eingesetztes WO_3	Kommentar
5 % WO_3	5 Gew.-%	$\text{WO}_3_{\text{Mi15}}$	–
10 % WO_3	10 Gew.-%	$\text{WO}_3_{\text{Mi15}}$	–
20 % WO_3	20 Gew.-%	$\text{WO}_3_{\text{Mi15}}$	–
40 % WO_3	40 Gew.-%	$\text{WO}_3_{\text{Mi15}}$	–
60 % WO_3	60 Gew.-%	$\text{WO}_3_{\text{Mi15}}$	–
ohne Cr_2O_3	20 Gew.-%	$\text{WO}_3_{\text{Mi15}}$	kein Cr_2O_3
ohne WO_3	0 Gew.-%	–	kein WO_3

Um den Effekt von WO_3 und Cr_2O_3 zu untersuchen, wurde eine Probe ohne WO_3 und eine Probe ohne Cr_2O_3 hergestellt. Im Falle der Probe ohne WO_3 wurde die nach der Abscheidung von Rh und Cr_2O_3 erhaltene Probe direkt in der Wasserspaltung untersucht.

Bestimmung der photokatalytischen Aktivität von WO_3 für die O_2 -Entwicklung

Um die photokatalytische Aktivität für die O_2 -Entwicklung von WO_3 zu bestimmen, braucht es einen Elektronen-Akzeptor wie Ag^+ (vgl. Kapitel 2.2). Das WO_3 (100 mg) wurde zusammen mit einer AgNO_3 -Lösung (10 mM, 100 ml) in den Reaktor R4-2 gefüllt und für 3 Min in einem Ultraschallbad von *Elma* (*Elmasonic P*, 37 kHz, 80 % Power) suspendiert. Anschließend wurde ein Magnetrührkern zugegeben. Nachdem die Anschlüsse für die Wasserkühlung an den Kühlmantel des Reaktors angeschlossen waren, wurde der Kryostat von *Julabo* (*F25*) auf 10 °C eingestellt und angeschaltet sowie die maximale Rührleistung des Magnetrührers eingestellt. Die Gasanschlüsse wurden mit dem Reaktor verbunden und der Ar-Trägergasstrom (Argon 5.0, 99.999 %) mithilfe eines MFC von *Bronkhorst Mättig* auf 50 ml/Min geregelt und der Reaktor für 90 Min gespült. Der Trägergasstrom wurde auf 20 ml/Min eingestellt und die zwei LEDs ($\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$) angeschaltet. Zudem wurde das GC-Programm (*LabSolutions: GCsolution Analysis* (Version 2.44.00)) gestartet, sodass automatisch alle 20 Min eine Probe des Gasstroms gemessen werden konnte. Der erste Messpunkt wird hierbei nach 5 Min aufgenommen. Der im Reaktor entstehende Sauerstoff wird hierbei mittels des Trägergases zum GC von *Shimadzu* (*GC-2014*) geleitet, welcher eine auf 45 °C temperierte GC-Säule von *Restek* (*ShinCarbon ST 100/120*) mit einer Länge von zwei Metern enthält. Die Detektion des Gases erfolgt über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor, welcher auf 125 °C temperiert ist.

Für die Aufnahme einer Kalibrationskurve wurden unterschiedliche Verhältnisse von O_2 und Ar mithilfe des MFC eingestellt und am GC vermessen (vgl. Abbildung 5.39). Für die Regression wurde ein Polynom 2ten Grades angenommen, welches sich nach dem Anteil von O_2 am Gasstrom X_{O_2} umstellen lässt und von der Peakfläche des O_2 -Signals A_{O_2} abhängt (vgl. Gleichung (25)).

$$X_{\text{O}_2} = \frac{-14612}{2 \cdot 464} + \left(\frac{14612^2 - 4 \cdot 464 \cdot (-A_{\text{O}_2})}{4 \cdot 464^2} \right)^{0.5} \quad (25)$$

Der Anteil von O_2 am Gasstrom hat die Einheit % und kann mithilfe von \dot{V} (20 ml Min^{-1}) und V_M bei 45 °C (0.02637 ml μmol^{-1}) in \dot{n}_{O_2} mit der Einheit $\mu\text{mol h}^{-1}$ umgerechnet werden (vgl. Gleichung (26)).

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = \frac{X_{\text{O}_2} \cdot \dot{V} \cdot 60 \text{ min h}^{-1}}{100 \% \cdot V_M} \quad (26)$$

Damit die erhaltene Aktivität in Form von \dot{n}_{O_2} besser mit Daten aus der Literatur verglichen werden kann, kann diese durch die Masse des Katalysators m_{Kat} geteilt werden, weil in der

Literatur unterschiedliche Mengen an Katalysatoren verwendet werden (siehe Gleichung (27)). Die Einheit ist $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$.

$$\dot{n}_{O_2, Kat} = \frac{\dot{n}_{O_2}}{m_{Kat}} \quad (27)$$

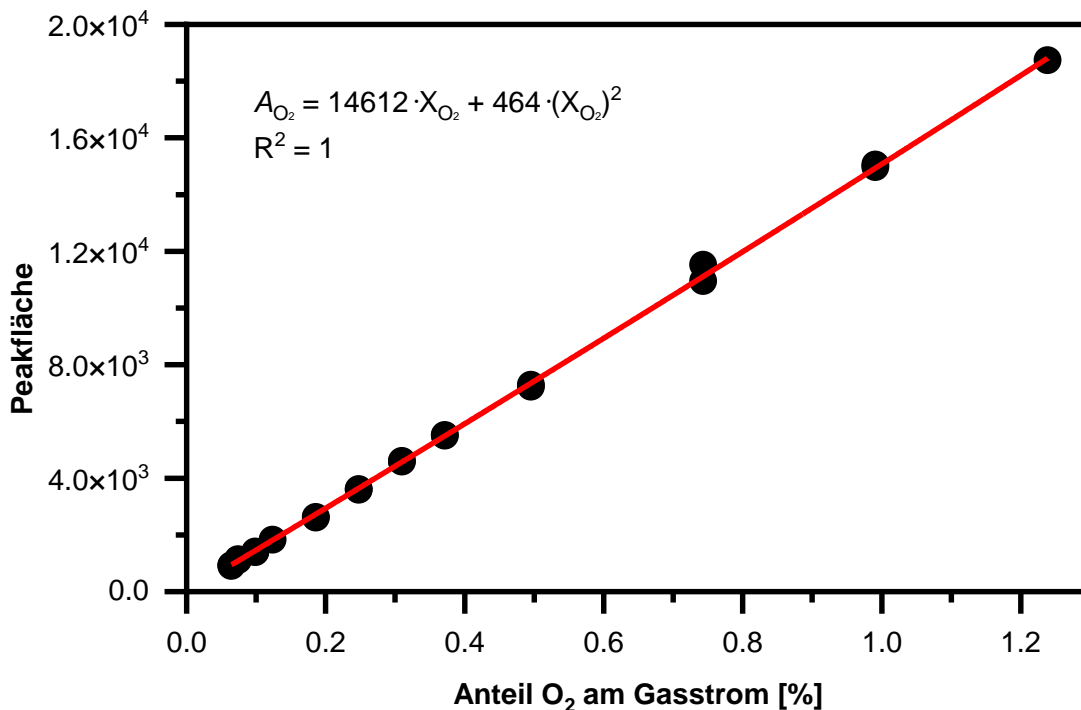


Abbildung 5.39. Kalibration des Anteils von O₂ am Gasstrom mit zugehöriger Regression eines Polynoms 2ten Grades.

Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der Z-Schemata für die Hydroxylierung von Terephthalsäure

Das Katalysatormaterial (100 mg) wurde mit einer Lösung aus NaOH (12 mM) und Terephthalsäure (3 mM, 100 ml) in den Reaktor R6 gefüllt und für 3 Min in einem Ultraschallbad von *Elma* (*Elmasonic P*, 37 kHz, 80 % Power) suspendiert. Nach Zugabe eines Magnetrührkerns wurden die Anschlüsse für die Kühlung mit einem Kryostaten an den Kühlmantel angeschlossen. Der auf 20 °C eingestellte Kryostat wurde eingeschaltet und eine Kanüle, die an eine Aquariumpumpe angeschlossen war, wurde durch eine der oberen Öffnungen in die Lösung des Reaktors eingetaucht und die Aquariumpumpe eingeschaltet, sodass die Suspension mit Luft gesättigt wurde. Anschließend wurde die Suspension für 10 Min im Dunklen gerührt, damit sich an der Oberfläche des Katalysators ein Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht einstellen kann. Danach wurden ca. 3 ml der Suspension mit einer Spritze aufgenommen und durch einen Spritzenvorsatzfilter (*Whatman*, *SPARTAN*, 13/0.2 RC) in eine Fluoreszenz-Küvette (*Hellma*, *QS*, 10.00 mm) filtriert. Diese Lösung wurde als Probe nach 0 Min bezeichnet. Im Anschluss wurde der Sonnenlichtsimulator (*Oriel*, *LSS-7120 Solar Simulator*) eingeschaltet. Für das Spektrum des Sonnenlichtsimulators wurde die Einstellung

AM 1.5G verwendet. Die Bestrahlungsstärke betrug 1.00 kW m^{-2} . In bestimmten Zeitabständen wurden anschließend Proben gezogen. Hierfür wurde der Sonnenlichtsimulator kurz ausgeschaltet, die Probe mit der Spritze entnommen und der Sonnenlichtsimulator anschließend wieder eingeschaltet.

Die Proben wurden an einem Fluoreszenzspektrometer (*Varian/Agilent Technologies, Cary Eclipse*) mithilfe des Programms *Cary Eclipse* vermessen. Die Fluoreszenzküvette mit der Probenlösung wurde in der Probenhalterung des Fluoreszenzspektrometers angebracht. Als Anregungswellenlänge für die 2-Hydroxyterephthalsäure wurde 315 nm gewählt. Die Emission wurde im Bereich von 340–500 nm gemessen und der Emissionsspalt (Em.-Slit, engl. *Emission Slit*) sowie der Anregungsspalt (Ex.-Slit, engl. *Excitation Slit*) wurden auf 5 nm eingestellt. Die Scan-Rate wurde auf langsam (engl. *slow*) eingestellt.

Für die Durchführung des Experimentes mit WO_3 unter Luftausschluss, wurde der Reaktor R1 verwendet und zu Beginn für 60 Min mit Ar (50 ml/Min) gespült. Für die Reaktion wurde eine Durchflussrate an Ar von 20 ml/Min gewählt und die Reaktion wurde mit einer Xenon-Lampe (300 W) beleuchtet.

Bestimmung der photokatalytischen Aktivität der Z-Schemata für die Wasserspaltung

Das Katalysatormaterial (z. B. W20//M525_3h/Rh/Cr₂O₃, 65 mg) wurde mit deionisiertem Wasser (100 ml) in den Reaktor R4-2 gefüllt und nicht im Ultraschallbad suspendiert, um eine Ablösung der WO_3 - von den M525_3h/Rh/Cr₂O₃-Partikeln zu vermeiden. Anschließend wurde ein Magnetrührkern zugegeben. Nachdem die Anschlüsse für die Wasserkühlung an den Kühlmantel des Reaktors angeschlossen waren, wurde der Kryostat von *Julabo (F25)* auf 10 °C eingestellt und angeschaltet sowie die maximale Rührleistung des Magnetrührers eingestellt. Die Gasanschlüsse wurden mit dem Reaktor verbunden und der Ar-Trägergasstrom (Argon 5.0, 99.999 %) mithilfe eines MFC von *Bronkhorst Mättig* auf 50 ml/Min geregelt und der Reaktor für 90 Min gespült. Der Trägergasstrom wurde auf 20 ml/Min eingestellt und die zwei LEDs ($\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$) angeschaltet. Zudem wurde das GC-Programm (*LabSolutions: GCsolution Analysis (Version 2.44.00)*) gestartet, sodass automatisch alle 20 Min eine Probe des Gasstroms gemessen werden konnte. Der erste Messpunkt wird hierbei nach 5 Min aufgenommen. In den Darstellungen im Auswertungsteil werden nach 300 Min nur noch die Datenpunkte nach jeweils 60 Min gezeigt. Im Reaktor entstehender Wasserstoff und Sauerstoff wird hierbei mittels des Trägergases zum GC von *Shimadzu (GC-2014)* geleitet, welcher eine auf 45 °C temperierte GC-Säule von *Restek (ShinCarbon ST 100/120)* mit einer Länge von zwei Metern enthält. Die Detektion des Gases erfolgt über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor, welcher auf 125 °C temperiert ist. Die Umrechnung der erhaltenen Peakflächen erfolgt für Wasserstoff anhand der in Kapitel 5.1.1 und in Abbildung 5.1 dargestellten Kalibration. Für die Peakflächen von Sauerstoff erfolgt die Umrechnung anhand der in Abbildung 5.39 gezeigten Kalibration. Allerdings lagen die Peakflächen zum Teil

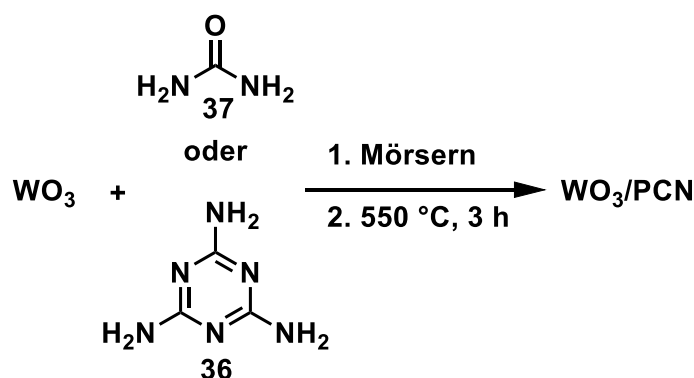
unter oder sehr nahe an der Nachweisgrenze. Deshalb liegen für einige Proben nicht alle Datenpunkte für Sauerstoff vor.

Für die Ermittlung der Verhältnisse X_{H_2/O_2} von H_2 zu O_2 wurden deshalb nur Messwerte mit einbezogen, für die sowohl H_2 - als auch O_2 -Entwicklungsraten vorlagen. Hierfür wurden die Mittelwerte der H_2 - bzw. O_2 -Entwicklungsraten eines Katalysators über alle Zeitpunkte hinweg gebildet. Anschließend wurde aus den erhaltenen Mittelwerten für H_2 - und O_2 -Entwicklungsrate eines Katalysators das Verhältnis X_{H_2/O_2} berechnet (siehe Gleichung (28)).

$$X_{H_2/O_2} = \frac{\dot{n}_{H_2}}{\dot{n}_{O_2}} \quad (28)$$

5.4.2 Diskussion zum Einsatz eines Z-Schemas aus WO_3 und PCN für die photokatalytische Hydroxylierung von Terephthalsäure

Für die Synthese eines Z-Schemas aus WO_3 und PCN wurde kommerzielles WO_3 mit Harnstoff bzw. Melamin gemörsert und anschließend auf eine Temperatur von $550\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt (vgl. Schema 5.17).



Schema 5.17. Synthese des Z-Schemas aus kommerziellem WO_3 und Harnstoff bzw. Melamin.

So sollte das PCN direkt aus dem jeweiligen Ausgangsmaterial auf dem WO_3 entstehen, sodass ein guter physikalischer Kontakt zwischen den beiden Materialien besteht und angeregte Elektronen und Löcher zwischen den beiden Materialien ausgetauscht werden können. Hierzu wurden unterschiedliche Verhältnisse von WO_3 und Harnstoff bzw. Melamin vermischt, um das richtige Verhältnis der beiden Materialien zu erhalten. Bei der Synthese muss zum einen vermieden werden, dass das gesamte WO_3 mit PCN bedeckt ist und zum anderen sollte die Menge an PCN nicht zu gering sein. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Katalysatoren für die Synthese aus WO_3 und Harnstoff zeigen lediglich die Signale des monoklinen WO_3 (vgl. Abbildung 5.40).^[267] Der charakteristische Reflex des PCN bei $27\text{--}28^\circ$ ist nicht zu erkennen. Auch weitere Reflexe außer denen des WO_3 sind nicht zu erkennen. Die Synthese mit Harnstoff als Ausgangsverbindung hat somit nicht funktioniert. Vermutlich katalysiert WO_3 die Zersetzung des Harnstoffs oder von Intermediaten bei der Synthese des PCN, sodass sich kein PCN ausbilden kann. Die Sauerstoff-Atome auf der Oberfläche des

WO₃ spielen hierbei vermutlich eine maßgebliche Rolle, sodass diese die Bildung von NH₃ und CO₂ aus Harnstoff bewirken. Für die Selektive Katalytische Reduktion (SCR, engl. *Selective Catalytic Reduction*) wird beispielsweise ein Komposit aus V₂O₅/WO₃/TiO₂ eingesetzt, um die im Abgas von Dieselmotoren verbliebenen Stickoxide mit Ammoniak und Sauerstoff in Stickstoff und Wasser zu überführen (vgl. Schema 5.18).^[268]

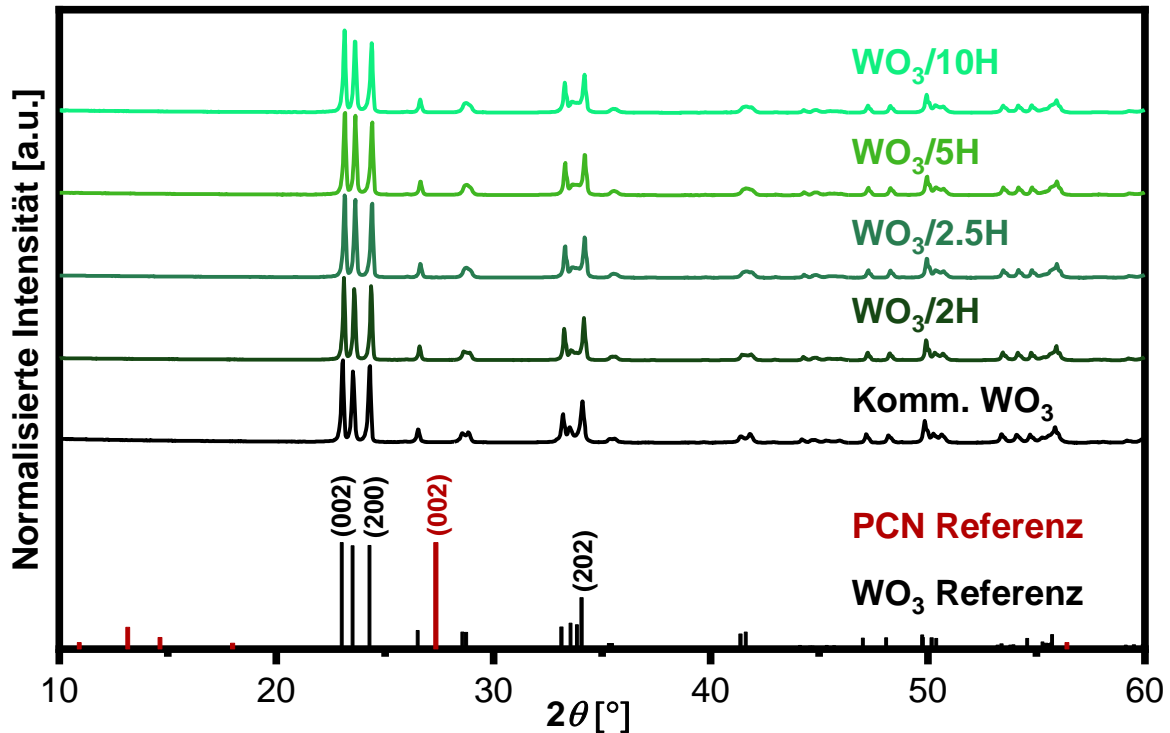
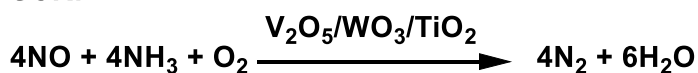
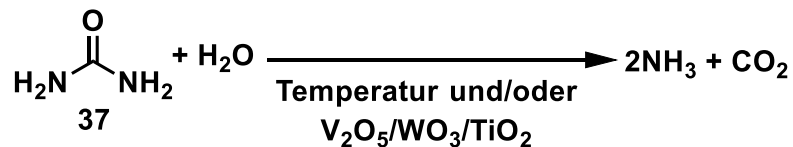


Abbildung 5.40. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der aus kommerziellem WO₃ und Harnstoff hergestellten Z-Schemata. Die Referenzdaten für WO₃^[269] und PCN^[83] stammen aus der Literatur.

SCR:



Zersetzung von Harnstoff:



Schema 5.18. Selektive Katalytische Reduktion (SCR) im Abgas von Dieselmotoren und die thermische bzw. katalysierte Zersetzung von Harnstoff.

Das Ammoniak entsteht aus der thermischen Zersetzung von Harnstoff, welches in den Abgasstrom eingespritzt wird. Allerdings zersetzt sich dieses nicht vollständig und ein Teil wird daher erst auf dem Katalysator bei Temperaturen von über 200 °C in NH₃ und CO₂ umgewandelt (vgl. Schema 5.18).^[268] Daher liegt es nahe, dass durch die Temperaturen und das WO₃ in der Mischung für das Z-Schema, die Zersetzung von Harnstoff durch das WO₃

katalysiert wird. Das für die Reaktion notwendige NO kann sich durch Reaktion von Harnstoff mit dem Luftsauerstoff bilden. Wenn Melamin anstelle des Harnstoffs eingesetzt wird, ergibt sich ein anderes Bild. So ist anhand der Röntgen-Pulverdiffraktogramme zu erkennen, dass sich PCN gebildet hat. Bei einem Verhältnis von WO_3 zu Melamin von 1 zu 1.5 ist bereits das charakteristische Signal von PCN bei etwa 27.4° zu erkennen (vgl. Abbildung 5.41). Je höher die ursprüngliche Menge an Melamin ist, desto höher wird dieses Signal im Verhältnis zu den Signalen des WO_3 . Zudem ist bei etwa 13° ein weiteres Signal zu erkennen, wenn das Verhältnis von WO_3 zu Melamin auf 1 zu 5 bzw. 1 zu 10 ansteigt (vgl. Abbildung 5.41).

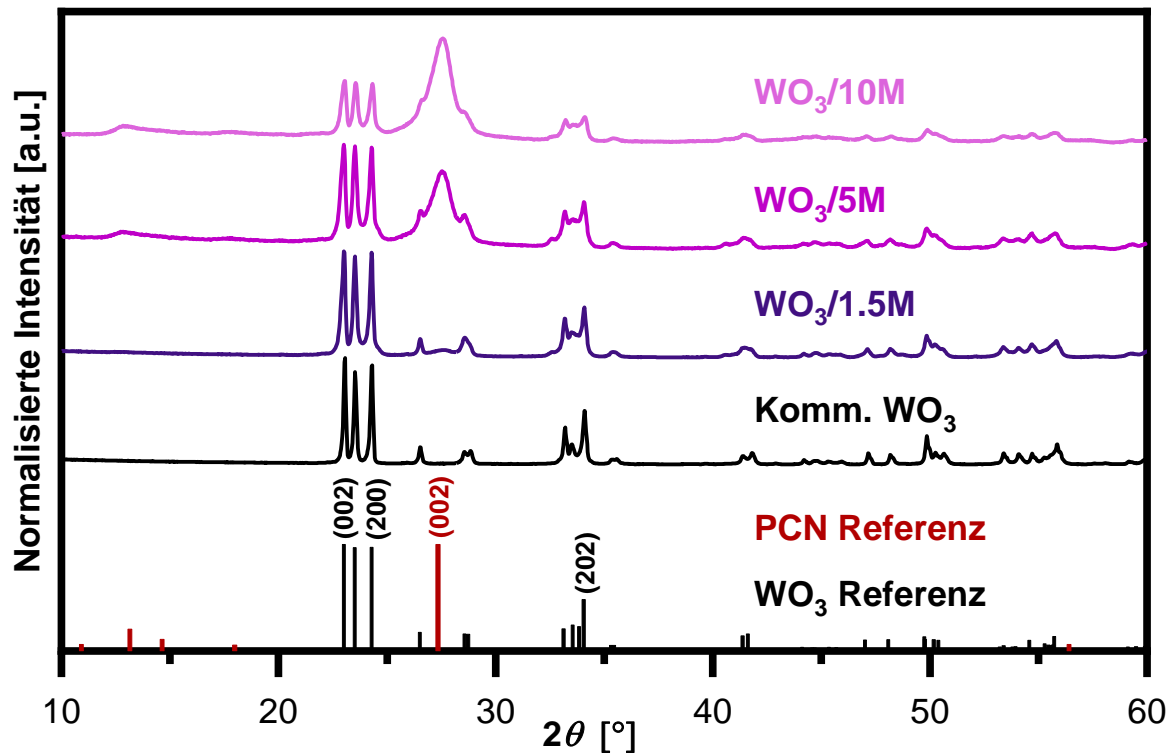


Abbildung 5.41. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der aus kommerziellem WO_3 und Melamin hergestellten Z-Schemata. Die Referenzdaten für WO_3 ^[269] und PCN^[83] stammen aus der Literatur.

Mithilfe der RIETVELD-Methode kann die Zusammensetzung der kristallinen Phasen der Röntgen-Pulverdiffraktogramme ermittelt werden. Für den Katalysator $\text{WO}_3/10\text{M}$ ergibt sich ein Anteil an WO_3 von 15 % (vgl. Tabelle 5.20).

Tabelle 5.20. Mittels RIETVELD-Methode berechnete Zusammensetzung der aus WO_3 und Melamin hergestellten Z-Schemata. Für die Berechnung wurde das Programm *HighScore* von *Malvern Panalytical* eingesetzt.

Katalysator	Anteil an WO_3	Anteil an PCN
$\text{WO}_3/10\text{M}$	15 %	85 %
$\text{WO}_3/5\text{M}$	32 %	68 %
$\text{WO}_3/1.5\text{M}$	keine Berechnung möglich	keine Berechnung möglich

Dieser nimmt mit sinkender eingesetzter Menge an Melamin zu und beträgt für $\text{WO}_3/5\text{M}$ 32 %. Für den Katalysator $\text{WO}_3/1.5\text{M}$ ist die Menge an PCN bereits zu klein und wird vom Programm nicht erkannt, sodass eine genaue Berechnung der Anteile nicht möglich ist. Vermutlich liegt

der Anteil an PCN aber deutlich unter 15 %. Der Trend der abnehmenden Menge an PCN mit sinkender eingesetzter Menge an Melamin ist auf jeden Fall zu erkennen.

Die Ermittlung der Bandlücken erfolgte unter der Annahme, dass es sich bei monoklinem WO_3 um einen indirekten Halbleiter handelt (vgl. Abbildung 5.42 und Abbildung 5.43). Genaue Angaben konnten in der Literatur allerdings nicht gefunden werden. Für die aus WO_3 und Harnstoff hergestellten Katalysatoren werden Bandlücken von 2.62–2.63 eV erhalten, die mit dem kommerziellen WO_3 übereinstimmen (vgl. Tabelle 5.21). Für die aus kommerziellem WO_3 und Melamin hergestellten Katalysatoren sind zwei Bandlücken zu erkennen, die WO_3 bzw. PCN entsprechen. Mit ansteigendem Anteil an WO_3 nimmt die Bandlücke des WO_3 von 2.73 eV bis 2.59 eV ab (vgl. Tabelle 5.21). Die Bandlücke des PCN liegt zwischen 2.75 eV und 2.78 eV.

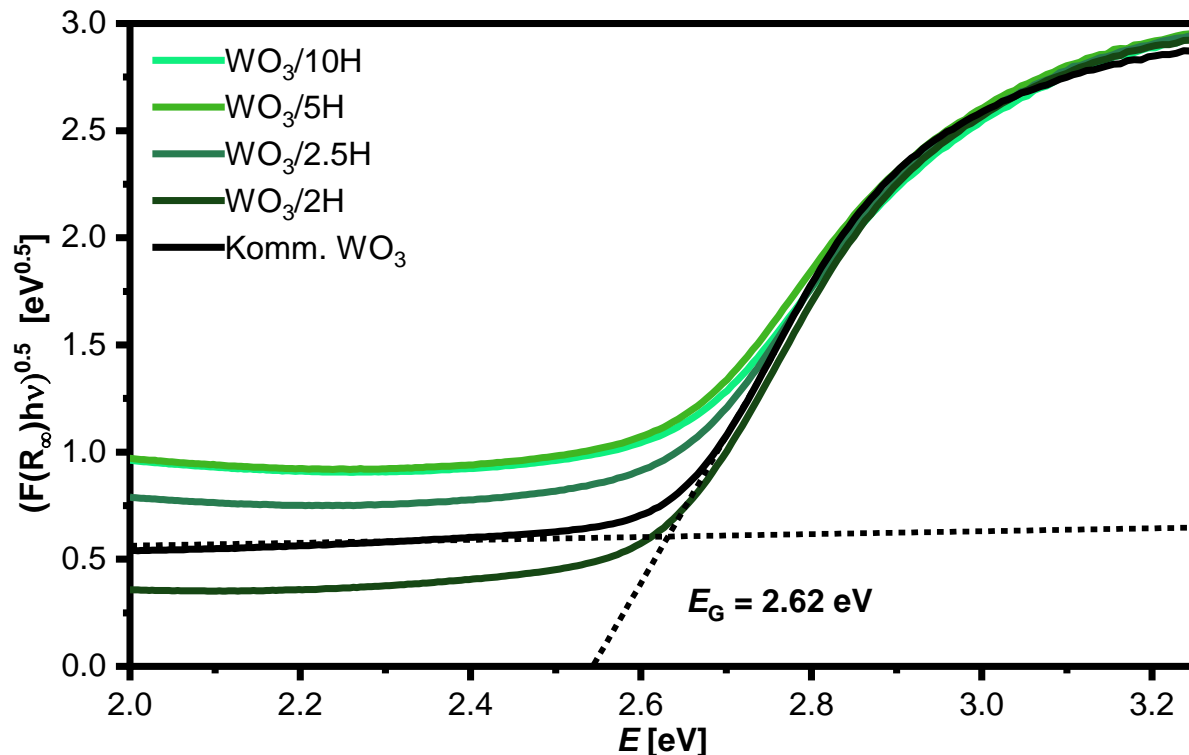


Abbildung 5.42. Tauc-Plots der aus WO_3 und Harnstoff hergestellten Z-Schemata. Die Ermittlung der Bandlücke ist für kommerzielles WO_3 gezeigt.

Die Werte der Bandlücken für WO_3 liegen damit etwas unter den Literatur-Werten von 2.67^[270]–2.73 eV^[267] für monoklines WO_3 . Die Werte des PCN stimmen mit den in Kapitel 5.1.2 ermittelten Werten für M550_3h mit 2.77 eV überein. In der Literatur liegt die Bandlücke des PCN bei etwa 2.73 eV und ist damit etwas geringer.^[223] Die Katalysatoren, die aus WO_3 und Harnstoff hergestellt wurden, zeigen zudem mit steigendem Anteil an Harnstoff eine intensivere Grünfärbung (siehe Anhang 9.20). $\text{WO}_3/\text{M1.5}$ zeigt ebenfalls eine grüne Farbe, wohingegen ein höherer Anteil wieder zu einer gelben Farbe führt, was vermutlich am höheren Anteil des gelblichen PCN liegt (siehe Anhang 9.21).

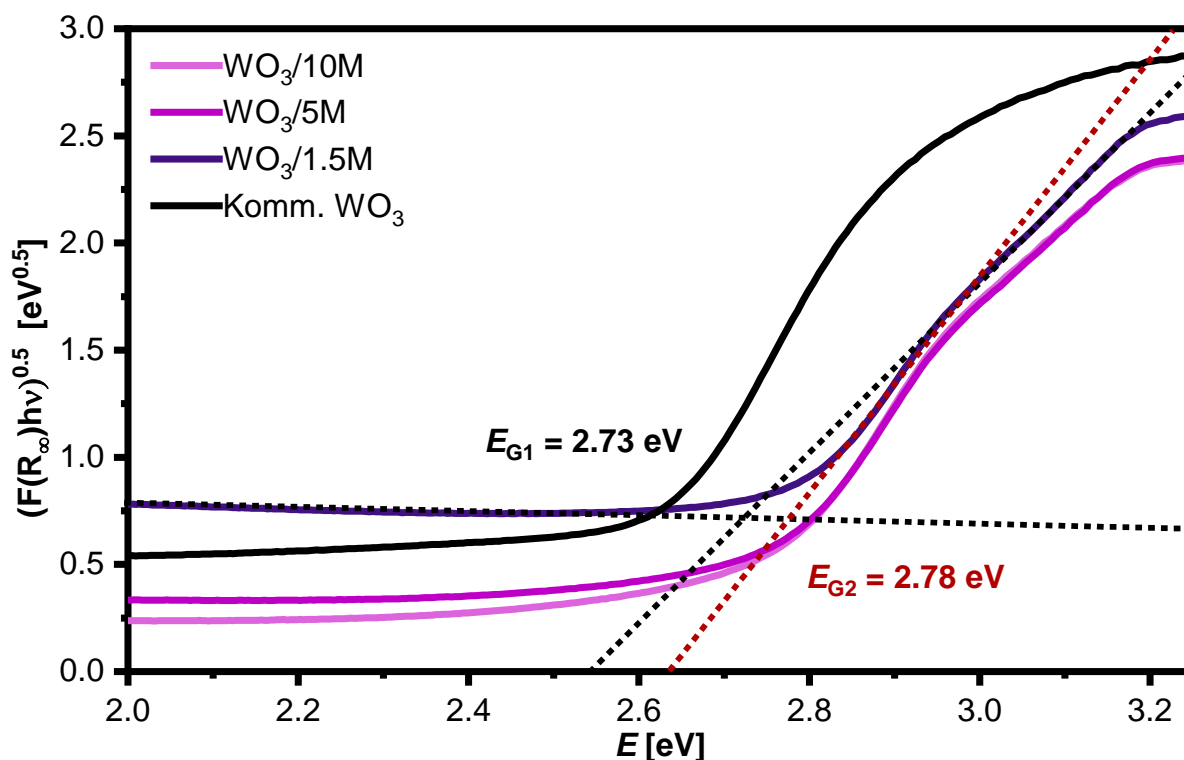


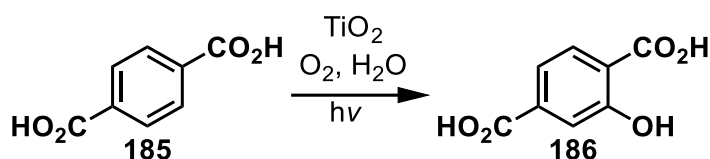
Abbildung 5.43. Tauc-Plots der aus WO_3 und Melamin hergestellten Z-Schemata. Die Ermittlung der Bandlücke des WO_3 (schwarze Punktlinie) und des PCN (braune Punktlinie) ist für den Katalysator $\text{WO}_3/1.5\text{M}$ gezeigt.

Tabelle 5.21. Mittels TAUC-Plots graphisch ermittelte Bandlücken der aus WO_3 und Harnstoff bzw. Melamin hergestellten Katalysatoren.

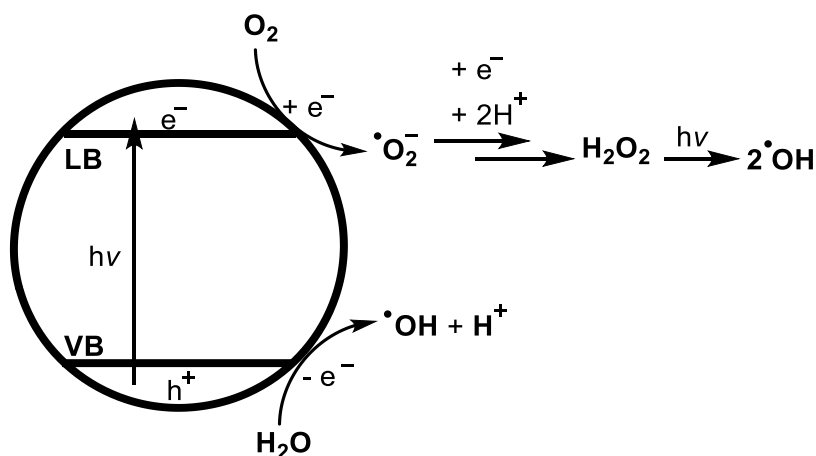
Katalysator	E_G (WO_3)	E_G (PCN)
$\text{WO}_3/10\text{H}$	2.63 eV	–
$\text{WO}_3/5\text{H}$	2.63 eV	–
$\text{WO}_3/2.5\text{H}$	2.63 eV	–
$\text{WO}_3/2\text{H}$	2.62 eV	–
$\text{WO}_3/10\text{M}$	2.59 eV	2.75 eV
$\text{WO}_3/5\text{M}$	2.63 eV	2.76 eV
$\text{WO}_3/1.5\text{M}$	2.73 eV	2.78 eV
komm. WO_3	2.62 eV	–

Der Katalysator $\text{WO}_3/1.5\text{M}$ wurde für die Hydroxylierung von Terephthalsäure (**185**) eingesetzt. Diese Reaktion ist beispielsweise für TiO_2 beschrieben und verläuft über die Reaktion von **185** mit photogenerierten Hydroxyl-Radikalen ($\cdot\text{OH}$) (vgl. Schema 5.19).^[271] Am Leitungsband wird O_2 zu $\cdot\text{O}_2^-$ reduziert. Dieses kann durch weitere Reaktion mit Elektronen und Protonen Wasserstoffperoxid (H_2O_2) bilden, welches photolytisch zu $\cdot\text{OH}$ gespalten werden kann.^[272, 273] Diese am Photokatalysator über das LB oder das VB gebildeten $\cdot\text{OH}$ reagieren in einem nächsten Schritt formal mit **185**. Eine genaue Beschreibung dieses Mechanismus scheint allerdings nicht beschrieben zu sein. Die Arbeiten von *Yuzawa* et al. für die Hydroxylierung von Benzol mit TiO_2 als Photokatalysator legen jedoch nahe, dass am TiO_2 eine TiO^\cdot -Spezies durch die Reaktion von adsorbiertem Wasser und einem Loch gebildet wird.^[274] Diese Spezies reagiert mit adsorbiertem Benzol in einer radikalischen Addition an das

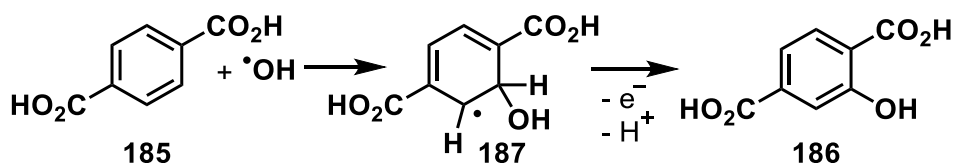
Benzol und nach Abstraktion eines H-Atoms von dem gebildeten Radikal entsteht nach Desorption das hydroxylierte Produkt, welches im Fall von *Yuzawa* et al. Phenol ist.^[274] Formal gesehen, würde dies im Falle von **185** der Reaktion von **185** mit einem Hydroxylradikal und einem weiteren Radikal wie $\cdot\text{OH}$ zu 2-Hydroxyterephthalsäure (**186**) und Wasser entsprechen. Bei dem weiteren Radikal könnte es sich theoretisch auch um $\cdot\text{O}_2^-$ handeln. Die Arbeitsgruppe um *Hosseini* et al. hat für die Hydroxylierung von Benzol mit PCN als Photokatalysator ein dem Radikal (**187**) ähnliches Radikal als Intermediat vorgeschlagen, welches nach Oxidation durch das VB des PCN und Protonenabgabe Phenol bildet.^[275] Dieser Schritt könnte auch bei der Hydroxylierung von Terephthalsäure in ähnlicher Weise ablaufen.



Photokatalytische Generierung von OH-Radikalen:



Reaktion von Terephthalsäure mit OH-Radikalen:



Schema 5.19. Photokatalytische Hydroxylierung von Terephthalsäure.

Die Bildung von **186** kann mittels eines Fluoreszenzspektrometers verfolgt werden, da **186** mit einer Wellenlänge von 315 nm angeregt werden kann und die Fluoreszenz-Emission bei etwa 425 nm erfolgt. In diesem Bereich absorbieren weder **185** noch mehrfach hydroxylierte Produkte, sodass die Emission bei 425 nm zweifelsfrei der 2-Hydroxyterephthalsäure (**186**) zugeordnet werden kann. Die Stärke der Emission korreliert mit der Menge an gebildetem **186**. Es wurde jedoch keine Kalibrationsgerade aufgenommen, da die Aktivitäten insgesamt sehr gering waren und die Herstellung von Lösungen mit diesen geringen Konzentrationen nicht

ohne große Fehler möglich gewesen wäre. Die Durchführung der photokatalytischen Hydroxylierung von **185** mit WO_3 zeigt, dass bereits zum Zeitpunkt von 0 Min eine geringe Menge an **186** vorhanden ist (vgl. Abbildung 5.44). Dies ist vermutlich auf das Licht innerhalb des Labors zurückzuführen, das während des Transports des Reaktors vom Ultraschallbad zum Abzug bereits für eine Anregung des Katalysators ausgereicht hat.

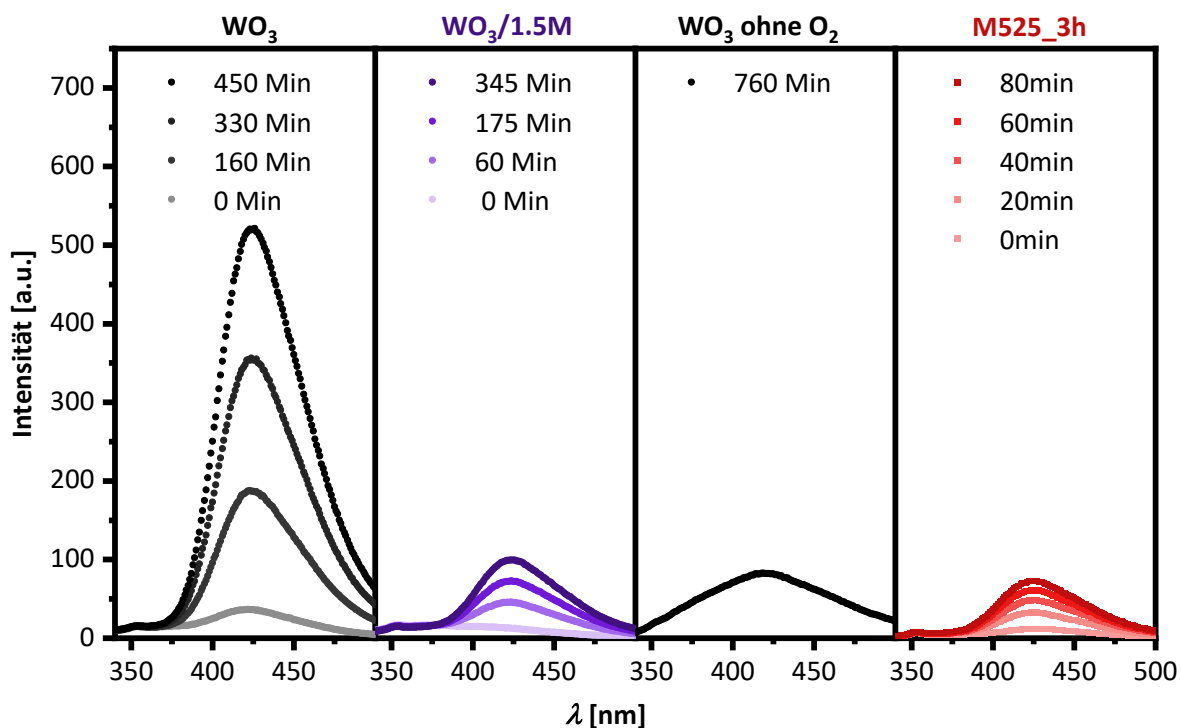
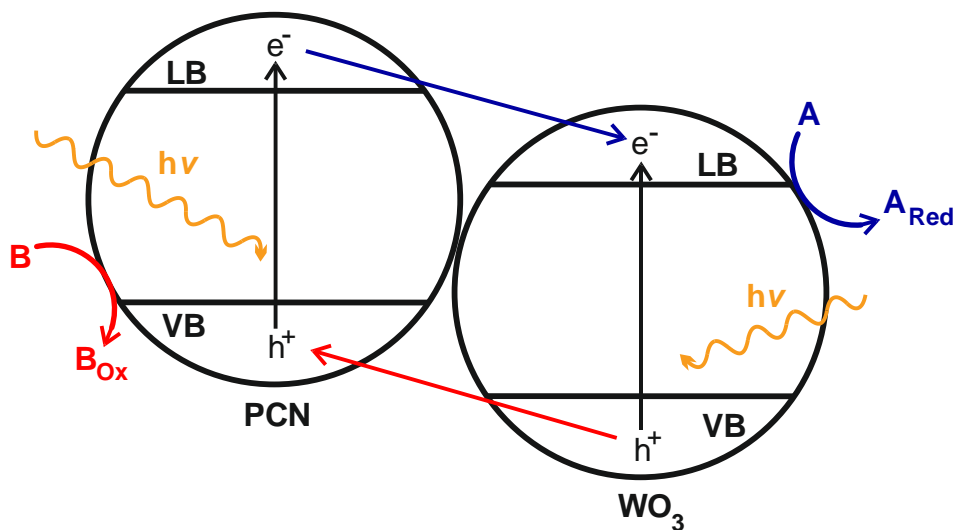


Abbildung 5.44. Fluoreszenzspektren der Hydroxylierung von Terephthalsäure mit kommerziellem WO_3 (mit und ohne O_2), $\text{WO}_3/1.5\text{M}$ und M525_3h.

Mit fortschreitender Reaktionszeit nimmt das Fluoreszenz-Signal der hydroxylierten Terephthalsäure (**186**) zu. Dies ist erstaunlich, da WO_3 aufgrund der Lage des LB bei etwa $0.75 \text{ V}^{[50]}$ gegen NHE nicht in der Lage sein sollte O_2 zu reduzieren, da das Redoxpotential von O_2/O_2^- bei $-0.33 \text{ V}^{[104]}$ gegen NHE liegt. Die für die Reaktion notwendigen Hydroxyl-Radikale können vom WO_3 über das VB gebildet werden, allerdings ist unklar, welche Reaktion die angeregten Elektronen im LB des WO_3 eingehen. Das Potential von H^+/H_2 liegt bei 0 V gegen NHE, weshalb das WO_3 nicht in der Lage sein kann, H^+ zu reduzieren. Das Redoxpotential von **185** konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Das Potential von Benzoesäure liegt bei etwa -2.05 V gegen NHE und liegt damit deutlich negativer als das Potential des LB von WO_3 .^[276] Terephthalsäure (**185**) dürfte in etwa ein ähnlich negatives Potential besitzen. Daher erscheint eine Reduktion von **185** durch die Elektronen im LB des WO_3 unwahrscheinlich. Wenn WO_3 für die Hydroxylierung von **185** ohne Gegenwart von O_2 eingesetzt, so wird auch nach 760 Min kaum **186** gebildet. Der Sauerstoff spielt somit eine wesentliche Rolle im Reaktionsmechanismus. Eventuell bildet sich ein Addukt aus **185** und Sauerstoff, welches vom WO_3 reduziert werden kann. Diese Addukt-Bildung könnte auch auf

der Oberfläche des WO_3 stattfinden. Eventuell könnte das Redoxpotential so herabgesenkt werden, sodass eine Reduktion durch die angeregten Elektronen im LB des WO_3 möglich wird. Der Einsatz von $\text{WO}_3/1.5\text{M}$ für die photokatalytische Bildung von **186** zeigt, dass die Aktivität nach 345 Min deutlich geringer ist als für das reine WO_3 nach 160 Min. Zudem ist die Aktivität von M525_3h nach 80 Min in etwa ebenso groß wie für $\text{WO}_3/1.5\text{M}$ nach 175 Min. Dies zeigt, dass $\text{WO}_3/1.5\text{M}$ auch eine geringere Aktivität aufweist als das reine PCN. Eine höhere Aktivität des Komposit-Materials durch eine bessere räumliche Trennung der Ladungsträger und Kombination aus höherem Reduktions- und Oxidationspotential konnte nicht erreicht werden. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die WO_3 -Partikel komplett vom PCN umschlossen sind und somit keine aktiven Zentren am WO_3 zur Verfügung stehen. Allerdings erklärt dies nicht die deutlich schlechtere Aktivität zum reinen PCN. Daher ist es wahrscheinlicher, dass sich anstelle eine Z-Schemas ein Heteroübergang gebildet hat (vgl. Kapitel 2.6). Beim Heteroübergang des Typ 2 von einem Komposit aus WO_3 und PCN findet sowohl im WO_3 als auch am PCN eine Anregung der Elektronen vom VB ins LB statt. Die Elektronen im LB des PCN gehen anschließend in das energetisch niedriger liegende LB des WO_3 über, sodass am LB des WO_3 die Reduktionsprozesse stattfinden würden (vgl. Schema 5.20).



Schema 5.20. WO_3 und PCN in Form eines Heteroübergangs des Typs 2. Die Reduktionsprozesse finden am LB des WO_3 und die Oxidationsprozesse am VB des PCN statt.

Die Löcher im VB des WO_3 gehen auf das VB des PCN über, sodass die Löcher im PCN eine Oxidation einer Spezies bewirken würden. Eine Gemeinsamkeit zum Z-Schema besteht in der räumlichen Trennung der Ladungsträger. Allerdings hat der Heteroübergang ein geringeres Reduktions- und Oxidationspotential als das Z-Schema. Für die Hydroxylierung von **185** würde dies bedeuten, dass die Triebkraft für die Oxidation von Wasser zu Hydroxyl-Radikalen am PCN geringer ist als beim Z-Schema am WO_3 . Umgekehrt ist die Triebkraft für die Reduktion von O_2 am WO_3 geringer als beim Z-Schema am PCN bzw. sollte nicht möglich sein. So würde sich die deutlich geringere Aktivität von $\text{WO}_3/\text{M}1.5$ im Vergleich zu reinem WO_3 und M525_3h

erklären lassen. Für ein System aus WO_3 und PCN konnte in der Literatur von *Li et al.* die Bildung eines Heteroübergangs anstelle eines Z-Schemas beobachtet werden.^[157]

Ein möglicher Grund kann die Veränderung des Fermi-Niveaus sein. Wenn das Fermi-Niveau im WO_3 beispielsweise nach oben verschoben würde, sodass dieses über dem Fermi-Niveau von PCN liegt, würde es im WO_3 zu einer Bandverbiegung nach oben und im PCN zu einer Bandverbiegung nach unten kommen (vgl. Kapitel 2.6). So würde sich ein Heteroübergang ausbilden. Die Verschiebung des Fermi-Niveaus zu negativeren Potentialen könnte durch eine n-Dotierung, also das Einbringen von Elektronen-Donatoren bzw. elektronenreichen Zuständen in die Struktur, erfolgen. In TiO_2 entstehen solche Donator-Spezies z. B. durch die Reduktion von Ti^{4+} zu Ti^{3+} und die Entstehung von Sauerstofffehlstellen.^[277] Dies könnte bei den in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren z. B. durch die teilweise Reduktion von W^{6+} zu W^{5+} oder W^{4+} erfolgen, welche für eine blaue Farbe des Materials sorgen.^[267] Die Katalysatoren zeigten eine Verfärbung von gelb zu grün-grau, was für die Entstehung von W^{5+} oder W^{4+} spricht (siehe Anhang 9.21). Mit einem höheren Anteil an PCN ($\text{WO}_3/\text{M5}$ und $\text{WO}_3/\text{M10}$) überwiegt jedoch die gelbe Farbe des PCN, wodurch die blaue Farbe überlagert wird. Insgesamt liegt somit die Vermutung nahe, dass die Materialien einen Heteroübergang anstelle eines Z-Schemas gebildet haben. Da die Materialien jedoch keine Aktivität zeigten, wurden diese nicht weiter untersucht.

5.4.3 Diskussion zum Einsatz eines Z-Schemas aus WO_3 und PCN für die photokatalytische Wasserspaltung

Da die direkte Synthese des PCN auf dem WO_3 für ein Z-Schema nicht vielversprechend scheint, da sich vermutlich ein Heteroübergang ausbildet, wurde das PCN separat hergestellt (siehe Kapitel 5.1.1). Dies bietet zudem den Vorteil, dass selektiv ein Katalysator für die H_2 -Entwicklung auf dem PCN abgeschieden werden, bevor dieses mit dem WO_3 in Kontakt gebracht wird. Bei einer Abscheidung des H_2 -Katalysators auf dem Komposit aus WO_3 und PCN könnte sich der H_2 -Katalysator auch auf dem WO_3 abscheiden, was vermutlich die Funktion des Z-Schemas beeinträchtigen würde, da weniger Elektronen vom WO_3 auf das PCN übergehen würden. Das WO_3 für das Z-Schema in diesem Kapitel soll jedoch selbst hergestellt werden, weil das im vorherigen Kapitel verwendete WO_3 sich, vermutlich aufgrund der Kombination aus hoher Dichte und großen Partikeln, nur schwer suspendieren ließ. Deshalb wurde WO_3 aus $\text{W}(\text{OEt})_6$ in der Mikrowelle hergestellt, weil die Synthese in der Mikrowelle durch schnelleres und gleichmäßigeres Aufheizen der Reaktionsmischung prinzipiell kleinere Partikel verspricht.^[278, 279]

Die hergestellten WO_3 -Katalysatoren zeigen alle die charakteristischen Reflexe des WO_3 (vgl. Abbildung 5.45). Die in der Mikrowelle für 15 Min, 30 Min und 60 Min hergestellten und anschließend auf 550 °C aufgeheizten Katalysatoren sind alle sehr kristallin und zeigen sehr

schmale und hohe Reflexe. In der Nahansicht des Bereiches von 23–25° ist zu erkennen, dass sich die Katalysatoren in den Intensitätsverhältnissen der drei Hauptreflexe unterscheiden. So ist für die bei 15 Min und 60 Min in der Mikrowelle hergestellten Katalysatoren der Reflexe bei ca. 23.1° im Verhältnis zu den beiden Reflexen höherer Intensität etwas größer. Dieser gehört zur Kristallebene mit dem MILLERSCHEN Index (002) und diese Ebene ist bei diesen beiden Katalysatoren stärker ausgeprägt. Zudem sind bei diesen beiden Katalysatoren die drei Reflexe zu höheren Winkeln verschoben, was auf eine höhere Kristallinität schließen lässt. Warum gerade der Katalysator mit einer Synthesezeit von 30 Min sich von den anderen Proben unterscheidet, bleibt jedoch unklar. Da für alle Katalysatoren jeweils drei Chargen von der Mikrowellensynthese vereint wurden, erscheint es unwahrscheinlich, dass es sich um einen Ausreißer bei der Mikrowellensynthese handelt.

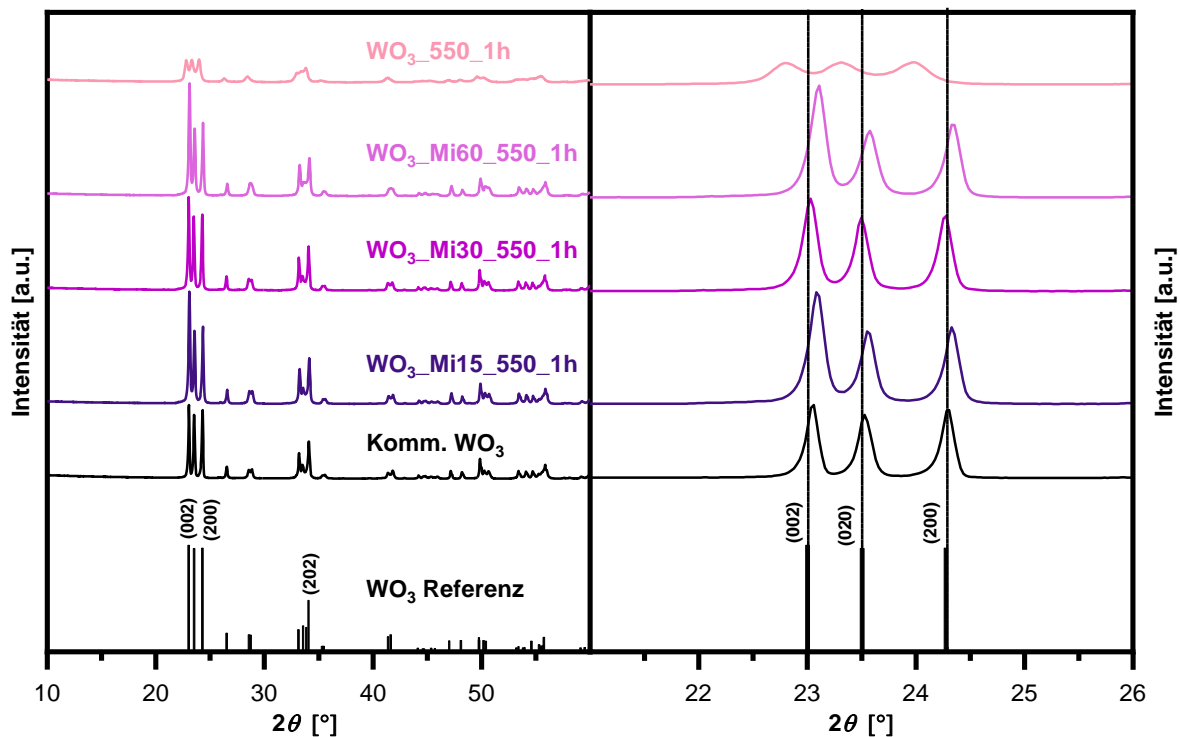


Abbildung 5.45. Röntgen-Pulverdiffraktogramme des hergestellten WO_3 . Die Referenzdaten für WO_3 wurden der Literatur^[269] entnommen.

Der Katalysator $\text{WO}_3_{550_1h}$, welcher durch einfaches Aufheizen von $\text{W}(\text{OEt})_6$ auf 550 °C ohne vorherige Reaktion in der Mikrowelle hergestellt wurde, zeigt deutlich kleinere Signale, die zudem zu kleineren Winkeln verschoben sind. Sowohl die kleineren Signale als auch die Verschiebung zu kleineren Winkeln sind ein Anzeichen für die geringere Kristallinität des Materials.^[280] So sorgen z. B. Stapelfehler, Korngrenzen oder chemische Heterogenität durch Verunreinigungen in der Kristallstruktur sowohl für eine Verschiebung als auch eine Verbreiterung der Reflexe.^[281]

Für die Ermittlung der spezifischen Oberfläche der in der Mikrowelle hergestellten Katalysatoren war eine Probenmenge von ca. 150 mg nicht ausreichend, da die spezifische

Oberfläche zu klein ist. Dies lässt darauf schließen, dass die spezifische Oberfläche nicht größer als $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ist. Für die Synthese in der Mikrowelle wären theoretisch deutlich höhere Oberflächen zu erwarten. Allerdings wurden die Katalysatoren nach der Mikrowellensynthese im Ofen kalziniert, was tendenziell zu sehr niedrigen Oberflächen führt. Ohne das Aufheizen auf $550 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte nach der Mikrowellensynthese kein WO_3 erhalten werden. Das XRD zeigte direkt nach der Mikrowellensynthese keinerlei Reflexe und die Probe zeigte zudem eine beige Farbe und nicht die für WO_3 typische gelb-grüne Färbung.

Für die Ermittlung der Bandlücke wurde lediglich die Probe $\text{WO}_3\text{_{Mi15_550_1h}}$ gemessen (vgl. Abbildung 5.46). Für diesen Katalysator wurde ebenfalls eine indirekte Bandlücke vorausgesetzt. Der zugehörige TAUC-Plot und die Extrapolation des linearen Abschnitts zeigt eine Bandlücke von 2.67 eV . Dies stimmt sehr gut mit den Bandlücken von *Hernandez-Uresti et al.* und *Szilágyi et al.* überein, die in einem Bereich von $2.67^{[270]}$ – $2.73 \text{ eV}^{[267]}$ liegen.

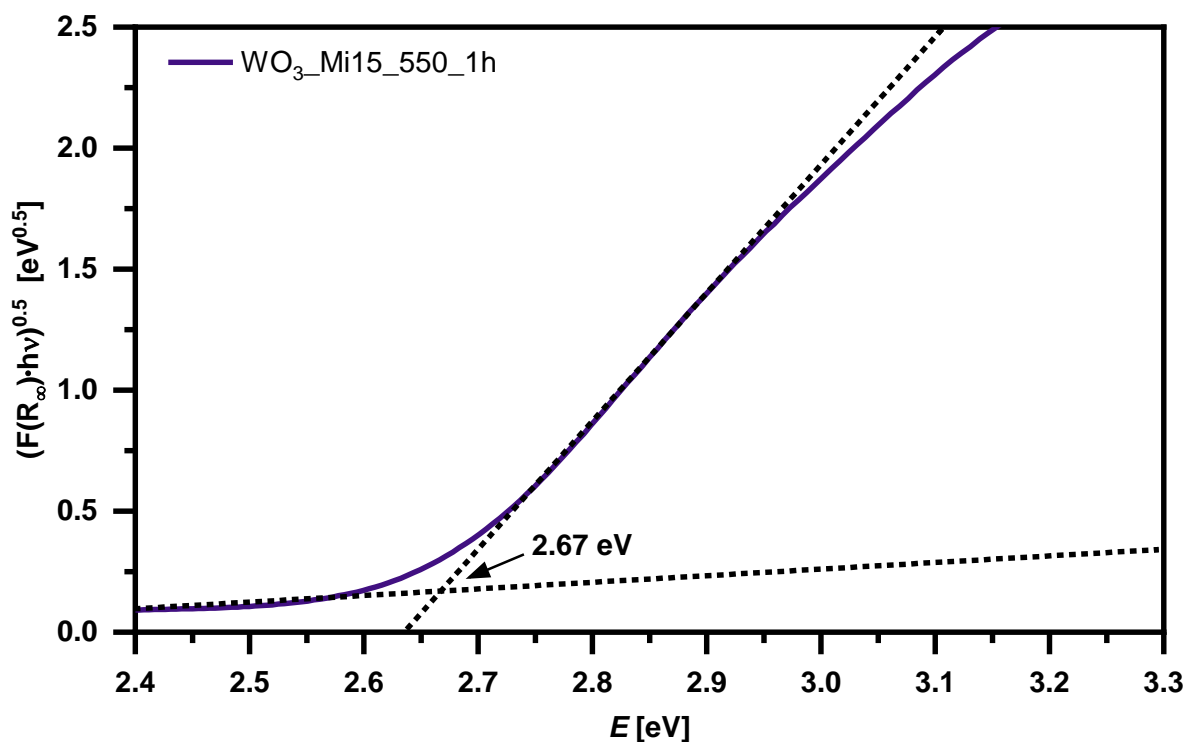


Abbildung 5.46. Tauc-Plot des für 15 Min in der Mikrowelle hergestellten WO_3 ($\text{WO}_3\text{_{Mi15_550_1h}}$).

Die photokatalytische Aktivität der WO_3 -Katalysatoren wurde für die O_2 -Entwicklung mithilfe von Ag^+ als Elektronen-Akzeptor untersucht. Das Wasser wird hierbei von den Löchern des WO_3 oxidiert, sodass O_2 gebildet wird. Die angeregten Elektronen im LB reduzieren Ag^+ zu Ag . Hierbei scheidet sich das Ag auf dem Photokatalysator ab und blockiert mit fortschreitender Dauer des photokatalytischen Experiments eine immer größere Anzahl an aktiven Zentren auf dem WO_3 . Zudem absorbiert das Ag das Licht, sodass die photokatalytische Aktivität mit der Zeit abnimmt. Dies ist auch bei den hergestellten WO_3 -Katalysatoren zu beobachten (vgl. Abbildung 5.47). Bis auf das kommerzielle WO_3 zeigen alle Katalysatoren innerhalb der ersten 45 Min ein Maximum der O_2 -Entwicklungsrate, welche

anschließend abfällt. Der Abfall ist umso größer, desto höher die O_2 -Evolution ist, da sich auf den aktiveren Katalysatoren mehr Ag abscheidet. Das kommerzielle WO_3 behält im Messzeitraum von 300 Min die gleiche Aktivität, ist jedoch zugleich der Katalysator mit der geringsten O_2 -Entwicklungsrate. Der Grund für die geringe Aktivität ist die schlechte Suspendierbarkeit des kommerziellen WO_3 , die vermutlich durch große Partikel hervorgerufen wird.

Der Katalysator mit der zweit geringsten Aktivität ist $WO_3_{550_1h}$ (vgl. Abbildung 5.47). Die O_2 -Entwicklungsrate ist nach 45 Min mit $460 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ etwa um das 1.7-fache größer als für das kommerzielle WO_3 . Dies lässt sich anhand der geringen Kristallinität des Katalysators erklären, wie durch das Röntgen-Pulverdiffraktogramm zu erkennen ist (vgl. Abbildung 5.45). Die Katalysatoren, welche für 15 Min bzw. 60 Min in der Mikrowelle hergestellt wurden, zeigen nach 45 Min mit O_2 -Entwicklungsraten von $1242 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ bzw. $1137 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ die höchsten Aktivitäten aller Katalysatoren und besitzen damit eine bis zu um das 4.7-fach höhere Aktivität als das kommerzielle WO_3 . Zudem sind diese beiden Katalysatoren aktiver als das für 30 Min in der Mikrowelle hergestellte WO_3 , welches eine O_2 -Entwicklungsrate von $826 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ aufweist.

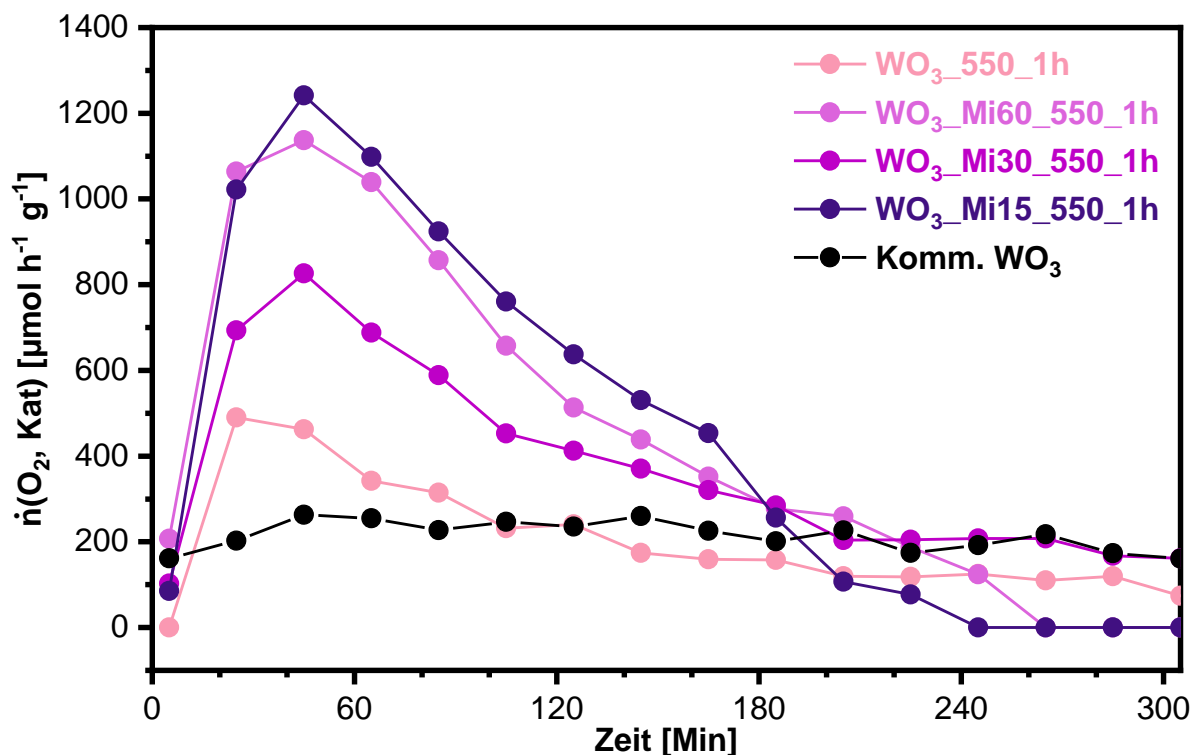


Abbildung 5.47. Photokatalytische O_2 -Evolutionsraten vom hergestellten WO_3 mit Ag^+ als Elektronen-Akzeptor.

Die beiden WO_3 -Katalysatoren mit der höchsten Aktivität verbindet zudem die stärkere Ausprägung der (002)-Kristallebene. Diese Kristallebene scheint für die höhere photokatalytische Aktivität des WO_3 verantwortlich zu sein, da an dieser Kristallebene vermutlich eine höhere Anzahl an aktiven Zentren für die O_2 -Entwicklung vorhanden ist.

Allerdings bleibt unklar, weshalb gerade bei 15 Min und 60 Min, nicht jedoch bei 30 Min Synthesezeit in der Mikrowelle, diese Kristallebene stärker ausgeprägt ist. *Chew et al.* stellten WO_3 über eine solvothermale Synthese im Autoklav her.^[282] Die photokatalytische Aktivität der Katalysatoren wurde anschließend mit einer AgNO_3 -Lösung (0.01 M) und einer Xenonlampe (500 W) mit einem Filter für sichtbares Licht untersucht. Der beste Katalysator zeigte eine Aktivität von umgerechnet etwa $320 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$.^[282] Unterschiedliche Reaktoren und Lichtquellen lassen sich zwar nur schwer miteinander vergleichen, jedoch wird deutlich, dass das selbst hergestellte WO_3 eine ähnlich hohe und vermutlich sogar etwas höhere photokatalytische Aktivität als die von *Chew et al.* hergestellten Katalysatoren hat. Die Nutzung von Ag^+ als Elektronen-Akzeptor ist selbstverständlich lediglich von wissenschaftlichem Interesse, um die Aktivität der Katalysatoren für die O_2 -Entwicklung zu vergleichen.

Insgesamt konnte somit in der Mikrowelle im Vergleich zum kommerziellen WO_3 ein deutlich aktiveres WO_3 hergestellt werden. Da sich WO_3 _Mi15_550_1h bei möglichst kurzer Reaktionszeit in der Mikrowelle als einer der beiden aktivsten Katalysatoren erwiesen hat, wurde dieser Katalysator für den Einsatz in einem Z-Schema aus WO_3 und mit Rh und Cr_2O_3 beladenem PCN eingesetzt. Diese Katalysatoren wurden anschließend für die photokatalytische Wasserspaltung untersucht. Eine Probe wurde zudem zu den Kooperationspartnern an das Leibniz-Institut für Katalyse in Rostock geschickt, damit die photokatalytische CO_2 -Reduktion ermittelt werden konnte.

Die Synthese des Z-Schemas erfolgte in mehreren Schritten (vgl. Kapitel 5.4.1). Zuerst wurde Rh mittels Photodeposition auf dem PCN abgeschieden. Anschließend erfolgte die Photodeposition von Cr_2O_3 auf demselben Material. Hierbei sollte sich das Cr_2O_3 auf dem Rh abscheiden und eine Schicht um das Rh bilden. Diese Cr_2O_3 -Schicht ist nur für H^+ -Ionen permeabel und lässt kein O_2 hindurch, sodass am Rh zwar H^+ zu H_2 reagieren kann, jedoch kein H_2 mit O_2 zu H_2O reagieren kann (vgl. Kapitel 2.2).^[61, 63] Dies ist hilfreich für den späteren Einsatz des Z-Schemas für die photokatalytische Wasserspaltung. Das mit Rh und Cr_2O_3 beladene PCN wurde im Anschluss mit dem in der Mikrowelle hergestellten WO_3 zusammen erhitzt, wodurch das fertige Z-Schema entstand. Hierbei wurden unterschiedliche Verhältnisse von WO_3 und PCN untersucht. So wurden Katalysatoren mit 5, 10, 20, 40 und 60 Gew.-% WO_3 hergestellt. Zudem wurden zusätzlich ein Katalysator ohne WO_3 sowie ein Katalysator ohne Cr_2O_3 hergestellt und mit den anderen verglichen.

Für das Z-Schema mit der Bezeichnung 20 % WO_3 wurde ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm aufgenommen, welches die bereits diskutierten charakteristischen Signale von PCN und WO_3 zeigt (vgl. Abbildung 5.3, Abbildung 5.45 und Abbildung 5.48). Da die Messung von 20 % WO_3 zu einem deutlich späteren Zeitpunkt erfolgte als die Messungen von WO_3 und PCN, kann aufgrund der nachlassenden Leistung der Röntgenquelle kein Vergleich der Intensität der Signale gemacht werden. Allerdings fällt auf, dass die Reflexe im Z-Schema (20 % WO_3)

sowohl von WO_3 als auch von PCN zu höheren Winkeln verschoben sind. Dies deutet auf eine höhere Kristallinität der einzelnen Komponenten im Z-Schema aufgrund des Aufheizvorgangs auf $550\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde hin (vgl. Abbildung 5.48). Zudem scheint die Kristallebene (002) des WO_3 im Z-Schema zu einem geringeren Anteil im Vergleich zu den (020)- und (200)-Ebenen vorhanden zu sein. Signale für das auf dem PCN abgeschiedene Rh und Cr_2O_3 können in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen nicht beobachtet werden, da deren Anteile vermutlich zu gering sind und durch die Messung nicht erfasst werden können. Von den anderen Z-Schemas wurden keine Röntgen-Pulverdiffraktogramme aufgenommen.

Die photokatalytische Aktivität der Katalysatoren wurde mithilfe der Wasserspaltung bestimmt und die zugehörigen Experimente wurden von *Paula Chiara Knupe-Wolfgang* im Rahmen ihres Forschungspraktikums durchgeführt.^[283]

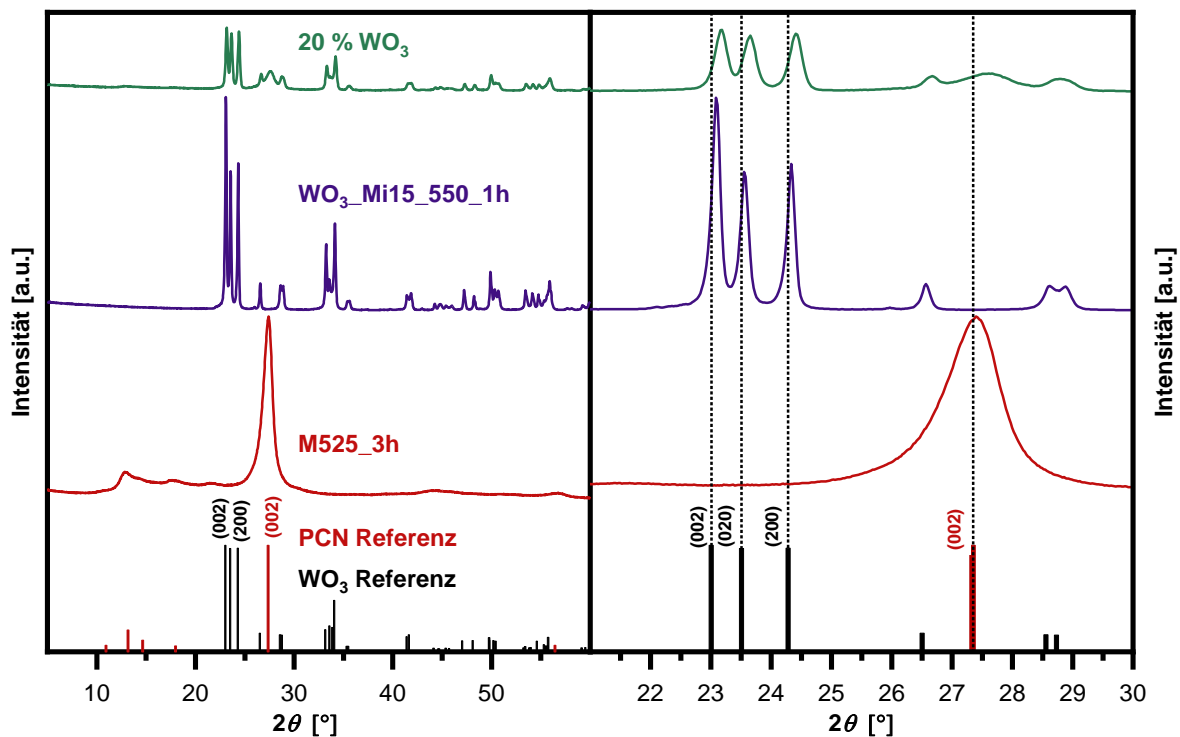


Abbildung 5.48. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von PCN (M525_3h), hergestelltem WO_3 ($\text{WO}_3\text{_Mi15_550_3h}$) und dem Z-Schema (20 % WO_3). Die Referenzdaten für WO_3 ^[269] und PCN^[83] wurden der Literatur entnommen.

Für alle Katalysatoren konnte eine H_2 -Entwicklung beobachtet werden. Die O_2 -Entwicklung war jedoch teilweise nahe an oder unter dem Detektionslimit des WLD, weshalb zu einigen Zeitpunkten keine O_2 -Entwicklung detektiert werden konnte. Der eingesetzte WLD ist nicht sensitiv genug für die geringen Mengen an O_2 , weshalb die beobachteten Signale teilweise im Grundrauschen untergehen. Da die Aktivität der Katalysatoren zudem mit der Zeit geringer wurde, sind für jeden Katalysator, beginnend zu unterschiedlichen Zeitpunkten, keine O_2 -Entwicklungsraten zu beobachten. Für die Ermittlung des durchschnittlichen Verhältnisses von H_2 zu O_2 , welches bei 2 : 1 liegen müsste, wurden daher nur die Zeitpunkte berücksichtigt, für die sowohl eine H_2 - als auch eine O_2 -Entwicklungsrate vorlag. Für die Katalysatoren mit 5–

20 Gew.-% WO_3 liegen die Verhältnisse mit 2.6–3.0 deutlich über dem erwarteten Wert von 2.0 (vgl. Abbildung 5.49 rechts). Die H_2 -Entwicklungsraten der Katalysatoren zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf mit einer maximalen H_2 -Entwicklungsrates von ca. $125 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ für 5 Gew.-% und 10 Gew.-% an WO_3 nach 45–65 Min. Für 20 Gew.-% an WO_3 liegt das Maximum nach 45 Min mit $104 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ darunter. Nach dem Maximum der H_2 -Entwicklungsrates nimmt diese jeweils bis zum Ende des photokatalytischen Experimentes ab. Für alle Proben halbiert sich die H_2 -Entwicklungsrates innerhalb der ersten 400 Min und halbiert sich in den folgenden 400 Min erneut. Dies zeigt eine Desaktivierung des Katalysators, die im Laufe des Kapitels diskutiert wird. Der Katalysator mit 20 Gew.-% WO_3 liegt fast für die gesamte Dauer des Experiments hinweg etwa $20 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ unter den Aktivitäten der anderen beiden Katalysatoren. Die O_2 -Entwicklungsrates der Katalysatoren schwanken im Laufe der photokatalytischen Wasserspaltung teilweise sehr stark, was an den insgesamt geringen Mengen an O_2 liegt, die nahe am Detektionslimit des Detektors liegen (vgl. Abbildung 5.49). Wie die Verhältnisse von H_2 zu O_2 bereits gezeigt haben, sind die ermittelten Werte an O_2 deshalb zu niedrig und es würden höhere Werte an O_2 erwartet. Für den Katalysator mit 20 Gew.-% WO_3 wird nach etwa 300 Min kein O_2 mehr detektiert. Dies könnte mit der insgesamt geringeren Aktivität auch für die H_2 -Entwicklung zusammenhängen, sodass die O_2 -Menge ab 300 Min zu gering ist, um vom Detektor erfasst werden zu können.

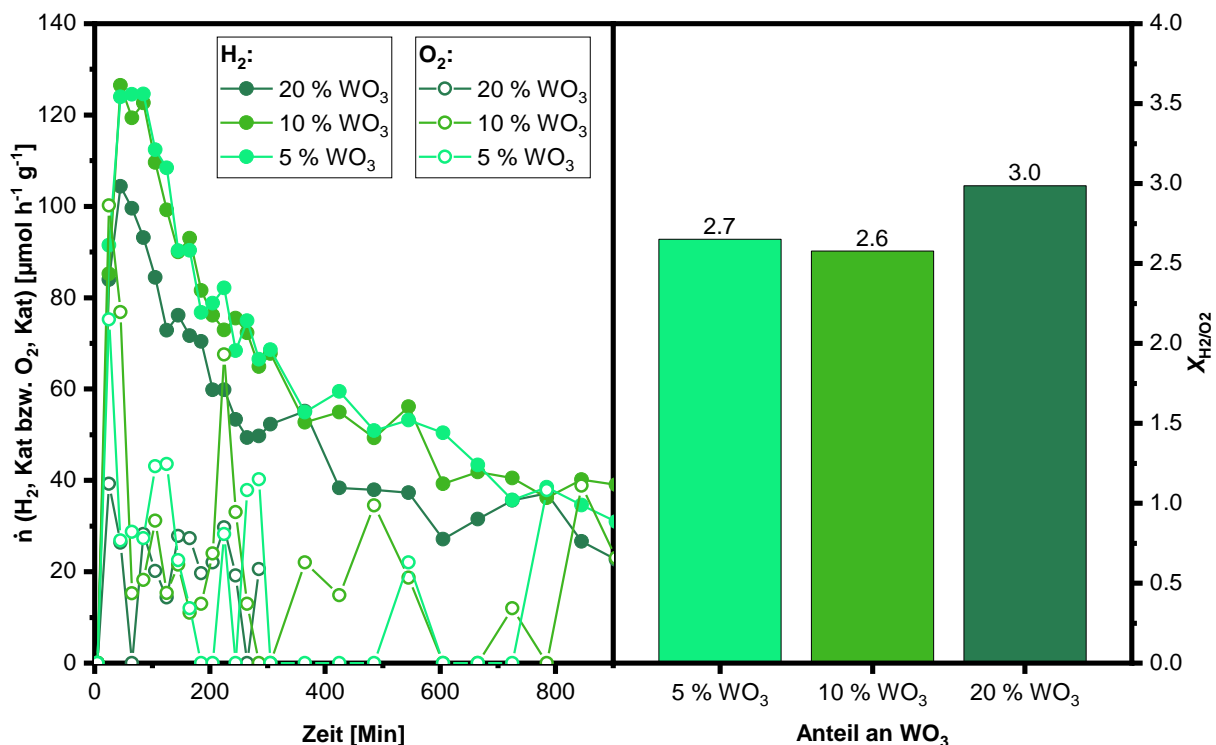


Abbildung 5.49. H_2 -Entwicklungsrates (gefüllte Punkte) und O_2 -Entwicklungsrates (ungefüllte Punkte) der photokatalytischen Wasserspaltung der Z-Schemata mit Gewichtsanteilen an WO_3 zwischen 5 und 20 % (links) sowie die über den gesamten Verlauf des photokatalytischen Experimentes gemittelten Verhältnisse der H_2 - und O_2 -Entwicklungsrates (rechts). Die Katalysatoren wurden im Forschungspraktikum von Paula Chiara Knupe-Wolfgang untersucht^[283]

Der Vergleich von 20 Gew.-% mit 40–60 Gew.-% an WO_3 zeigt, dass die H_2 -Entwicklungsraten der drei Katalysatoren ähnlich sind (vgl. Abbildung 5.50). Lediglich der Katalysator mit 40 Gew.-% an WO_3 zeigt vor allem nach 65 Min mit $120 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ eine höhere Aktivität. Im weiteren Verlauf ist dieser Unterschied jedoch zum Großteil deutlich kleiner und die Aktivität aller Katalysatoren nimmt bis 900 Min ab. Die O_2 -Entwicklung des Katalysators mit 60 Gew.-% an WO_3 weist nach 45 Min ein Maximum von etwa $90 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ auf und nimmt mit weiterem Reaktionsverlauf bis auf $30 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ab. Die anderen beiden Katalysatoren besitzen über den gesamten Zeitverlauf in etwa eine ähnliche O_2 -Entwicklungsrate von $15\text{--}30 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$. Das Verhältnis von H_2 zu O_2 liegt beim Katalysator mit 60 Gew.-% an WO_3 bei 1.9 und stimmt sehr gut mit dem erwarteten Wert von zwei überein. Für die anderen beiden Katalysatoren liegt das Verhältnis mit einem Wert von über 3 deutlich zu hoch und der Anteil an O_2 ist niedriger als dies zu erwarten wäre. Es ist jedoch unklar, ob das passende Verhältnis von H_2 zu O_2 bei 60 Gew.-% an WO_3 Zufall ist oder ob ein höherer Anteil an WO_3 der Grund hierfür ist. Es gibt zumindest keinen Trend bei dem Verhältnis in Bezug auf den Anteil an WO_3 . Eine genaue Aussage lässt sich aufgrund des Detektionslimits für O_2 daher nicht treffen.

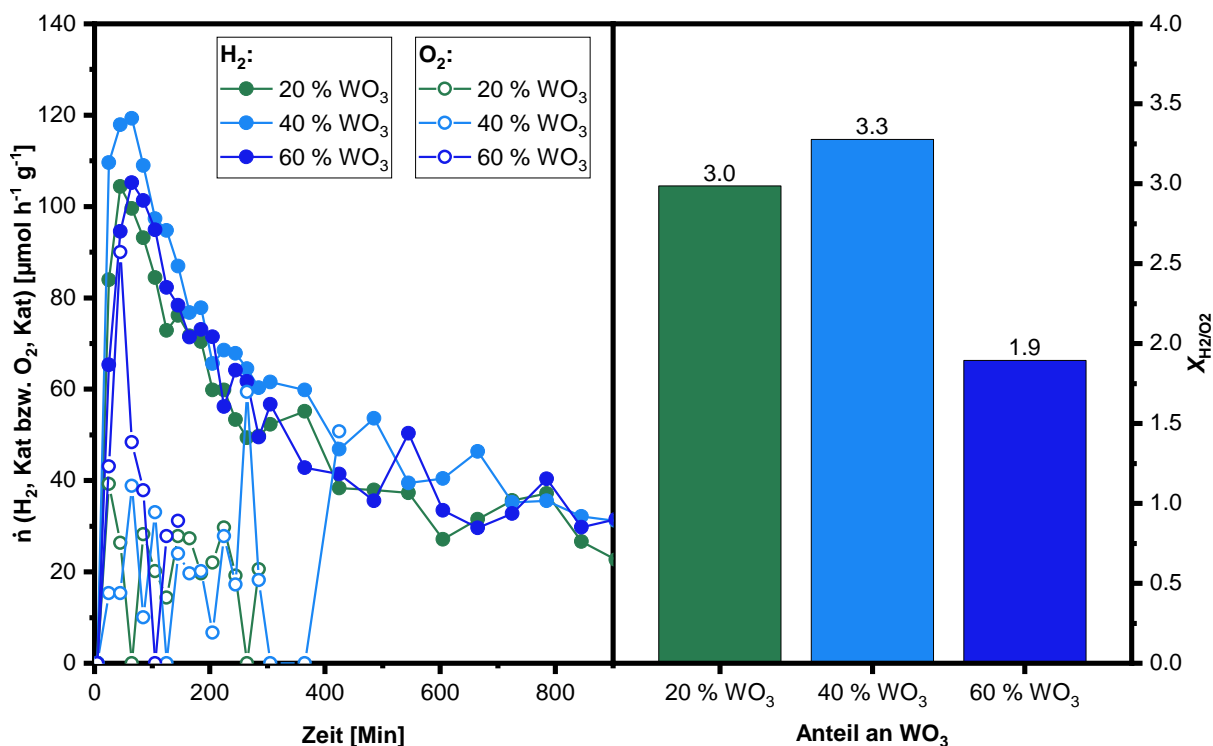


Abbildung 5.50. H_2 -Entwicklungsraten (gefüllte Punkte) und O_2 -Entwicklungsraten (ungefüllte Punkte) der photokatalytischen Wasserspaltung der Z-Schemata mit Gewichtsanteilen an WO_3 zwischen 20 und 60 % (links) sowie die über den gesamten Verlauf des photokatalytischen Experiments gemittelten Verhältnisse der H_2 - und O_2 -Entwicklungsraten (rechts). Die Katalysatoren wurden im Forschungspraktikum von *Paula Chiara Knupe-Wolfgang* untersucht.^[283]

Yang et al. stellten ein Z-Schema aus WO_3 und PCN her, welches für die photokatalytische Wasserspaltung eingesetzt wurde und beobachteten eine H_2 -Entwicklungsrate von ca. $500 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ und eine O_2 -Entwicklungsrate von ca. $250 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$.^[284] Der Katalysator

wurde zudem wieder eingesetzt und zeigte keinen nennenswerten Aktivitätsverlust. Die Aktivität des Katalysators liegt deutlich über den Aktivitäten, der in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren. Die Arbeitsgruppe um *Yang* et al. gibt jedoch nicht an, ob ein Katalysator für die H₂-Entwicklung eingesetzt wurde. Da selbst für Elektronen-Donatoren wie MeOH ein Katalysator für die H₂-Entwicklung eingesetzt wird, erscheint das Ergebnis von *Yang* et al. ohne Katalysator für die H₂-Entwicklung sehr unrealistisch. Die Arbeitsgruppe um *Zhao* et al. konnte mit einem Z-Schema aus WO₃ und PCN sowie mit reduziertem Graphenoxid als Elektronenmediator eine H₂-Entwicklungsrate von 14.2 μmol h⁻¹ g⁻¹ und eine O₂-Entwicklungsrate von 7.3 μmol h⁻¹ g⁻¹ in der photokatalytischen Wasserspaltung erzielen.^[285] Hierbei wurde 1 Gew.-% Pt als Katalysator für die H₂-Entwicklung eingesetzt. Diese Ergebnisse erscheinen durch den Einsatz von Pt realistischer als die von *Yang* et al. ohne Katalysator für die H₂-Entwicklung. Die Aktivität der Katalysatoren von *Zhao* et al. ist geringer als bei den in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren. Allerdings ließen sich die Katalysatoren von *Zhao* et al. ohne Aktivitätsverlust in weiteren Durchläufen einsetzen, sofern auf das Trocknen des Katalysators bei 80 °C verzichtet wurde.^[285]

Ein genaueres Bild der in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren ergibt sich, wenn der Katalysator mit 20 Gew.-% an WO₃ mit dem Katalysator ohne WO₃ verglichen wird (vgl. Abbildung 5.51). So weist auch der Katalysator ohne das WO₃ eine H₂-Entwicklungsrate auf, die im Wesentlichen der des Katalysators mit 20 Gew.-% WO₃ entspricht. Dies deutet darauf hin, dass die beobachtete H₂-Entwicklung zumindest nicht vollständig auf das Z-Schema zurückzuführen ist, wie im Laufe des Kapitels noch diskutiert wird. Lediglich das Maximum der H₂-Entwicklung bei 45 Min liegt mit 89 μmol h⁻¹ g⁻¹ für den Katalysator ohne WO₃ etwa 15 μmol h⁻¹ g⁻¹ unter dem Wert des Katalysators mit WO₃. Im Vergleich zu den aktiveren Katalysatoren mit beispielsweise 5 Gew.-% oder 40 Gew.-% an WO₃ wäre der Unterschied größer. Das Verhältnis von H₂ zu O₂ liegt auch ohne WO₃ bei 3.0 und ist damit wie für den Großteil der anderen Katalysatoren zu hoch.

Für den Katalysator ohne Cr₂O₃ ergibt sich in mehrfacher Hinsicht ein ganz anderes Bild. Das Verhältnis von H₂ zu O₂ liegt mit 0.6 sehr deutlich unter den Werten der anderen Katalysatoren und zeigt einen Überschuss an O₂. Dies liegt jedoch nicht an einer sehr hohen O₂-Entwicklung, da diese mit Werten von 15–40 μmol h⁻¹ g⁻¹ in etwa so hoch ist wie für den Katalysator mit 20 Gew.-%. Vielmehr ist die H₂-Entwicklungsrate mit Werten von maximal 27 μmol h⁻¹ g⁻¹ im Vergleich zu den anderen Katalysatoren sehr viel niedriger. Dieses Maximum wird, ähnlich wie bei den anderen Katalysatoren, nach etwa 65 Min erreicht. Danach nimmt die H₂-Entwicklung stetig ab und erreicht nach 900 Min einen Wert von ca. 7 μmol h⁻¹ g⁻¹. Dies zeigt, dass die Aktivität ohne das Cr₂O₃ deutlich geringer ausfällt. Der Grund ist, dass am Rh ohne das Cr₂O₃ die Reaktion von O₂ und H₂ zu H₂O ablaufen kann, sodass die Menge an H₂ deutlich verringert ist. Am Rh, welches mit Cr₂O₃ beschichtet ist, kann diese Reaktion nicht stattfinden, sodass

höhere H₂-Entwicklungsraten beobachtet werden. Allerdings spielt das Cr₂O₃ nicht nur bei der Verhinderung der Reaktion von H₂ und O₂ eine entscheidende Rolle. Da der Katalysator ohne WO₃ ebenfalls eine H₂- und O₂-Entwicklung zeigt, findet auch am PCN, welches mit Rh und Cr₂O₃ beladen ist, nicht nur die Reduktion von H⁺ zu H₂, sondern auch die Oxidation von H₂O zu O₂ statt. Da PCN keine aktiven Zentren für die Oxidation von Wasser besitzt und das Überpotential für diese Reaktion deshalb zu groß ist, muss Cr₂O₃ als Katalysator für die O₂-Evolution auf dem PCN fungieren. *Soldat et al.* konnten beispielsweise für mit Rh und Cr₂O₃ beladenes Ba₅Ta₄O₁₅ zeigen, dass das Cr₂O₃ nicht nur die Rückreaktion von H₂ und O₂ zu H₂O verhindert, sondern auch als Katalysator für die Entwicklung von O₂ dient.^[286] Hierbei hat sich das Cr₂O₃ nicht nur auf dem Rh, sondern auch direkt auf dem Ba₅Ta₄O₁₅ abgeschieden. Daher liegt die Vermutung nahe, dass sich das Cr₂O₃ auch direkt auf dem PCN abscheidet und dort als Katalysator für die Oxidation von Wasser fungiert. Allerdings hat auch das WO₃ einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators, da ohne WO₃ zumindest in den ersten 60 Min eine geringere Aktivität erhalten wurde als für die Katalysatoren mit WO₃. Allerdings ist der Einfluss des WO₃ nicht so groß, wie der Einfluss des Cr₂O₃.

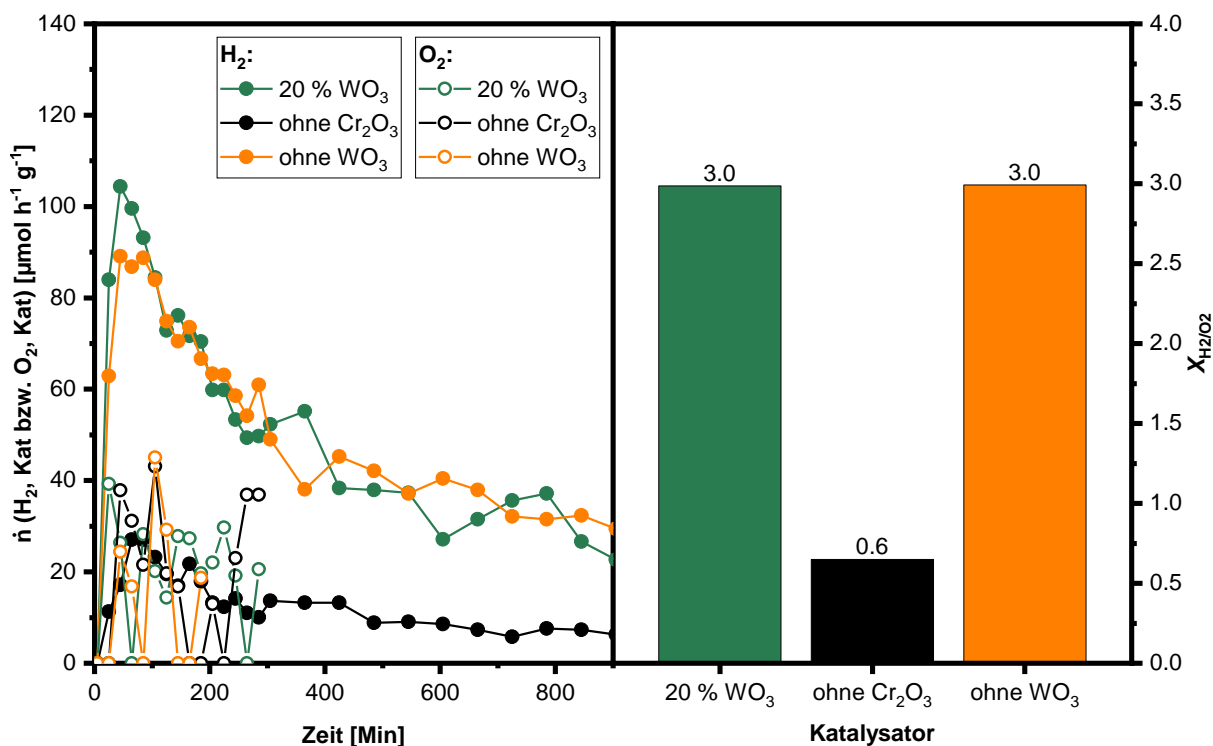
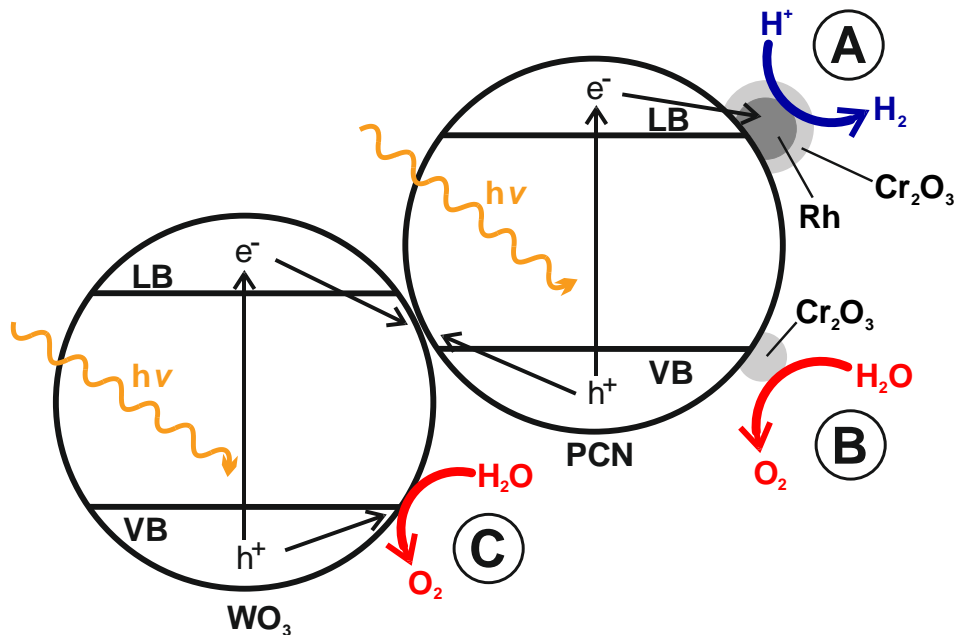


Abbildung 5.51. H₂-Entwicklungsraten (gefüllte Punkte) und O₂-Entwicklungsraten (ungefüllte Punkte) der photokatalytischen Wasserspaltung der Z-Schemata mit 20 Gew.-% an WO₃, sowohl mit als auch ohne Cr₂O₃ und ohne WO₃ (links) sowie die über den gesamten Verlauf des photokatalytischen Experiments gemittelten Verhältnisse der H₂- und O₂-Entwicklungsraten (rechts). Die Katalysatoren wurden im Forschungspraktikum von *Paula Chiara Knupe-Wolfgang* untersucht.^[283]

Somit findet am vom Cr₂O₃ umgebenen Rh auf dem PCN die Reduktion von H⁺ zu H₂ statt (vgl. Schema 5.21 A). Direkt auf dem PCN gibt es zusätzlich Cr₂O₃-Partikel, welche als Katalysator für die Oxidation von Wasser fungieren (vgl. Schema 5.21 B). Zusätzlich sind

einige WO_3 -Partikel mit dem PCN verbunden, sodass hierbei am WO_3 die Oxidation von Wasser stattfindet und die angeregten Elektronen vom LB des WO_3 in das VB des PCN übergehen (vgl. Schema 5.21 C). Sowohl mit und ohne WO_3 als auch ohne Cr_2O_3 nimmt die photokatalytische Aktivität der Katalysatoren mit fortschreitender Zeit ab. Insgesamt ist im Verlauf des photokatalytischen Experimentes jedes Katalysators die Aktivität nach 900 Min auf etwa ein Drittel des jeweiligen Höchstwertes abgesunken. Es scheint also eine Desaktivierung des Katalysators stattzufinden.



Schema 5.21. An den in dieser Arbeit hergestellten Komposit-Materialien aus WO_3 und PCN stattfindende Prozesse. Es sind die Reduktion von H^+ zu H_2 am $\text{Rh}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ auf dem PCN (A), die Oxidation von Wasser am Cr_2O_3 auf dem PCN (B) und die Oxidation von Wasser am WO_3 (C) dargestellt.

Um zu überprüfen, ob dieser Aktivitätsverlust z. B. aufgrund von adsorbierten Spezies auf der Oberfläche des Katalysators nur temporär ist, wurde der Katalysator mit 20 Gew.-% an WO_3 nach der photokatalytischen Wasserspaltung durch Filtration von der Lösung abgetrennt, mit deionisiertem Wasser gewaschen, getrocknet und anschließend ein zweites Mal für die Wasserspaltung eingesetzt (vgl. Abbildung 5.52). Die H_2 -Entwicklungsrate des zweiten Durchlaufs startet bei etwa $30 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, was den Werten des ersten Durchlaufs zum Ende des photokatalytischen Experimentes entspricht. Der Katalysator hat sich daher insofern verändert, dass eine Regeneration durch Waschen mit deionisiertem Wasser nicht möglich ist. Die Veränderung des Katalysators scheint daher irreversibel zu sein. Das Verhältnis von H_2 zu O_2 liegt beim zweiten Durchgang zudem bei 1.1 und ist damit deutlich niedriger. Allerdings ist dieser Umstand aufgrund der geringen O_2 -Entwicklung und der Nachweisgrenze des Detektors schwer zu beurteilen. Um zu untersuchen, ob sich die Zusammensetzung der Katalysatoren durch die photokatalytische Wasserspaltung verändert hat, wurde ein Röntgen-

Pulverdiffraktogramm nach dem Wasserspaltungsexperiment aufgenommen und mit dem Röntgen-Pulverdiffraktogramm vor der Wasserspaltung verglichen (vgl. Abbildung 5.53).

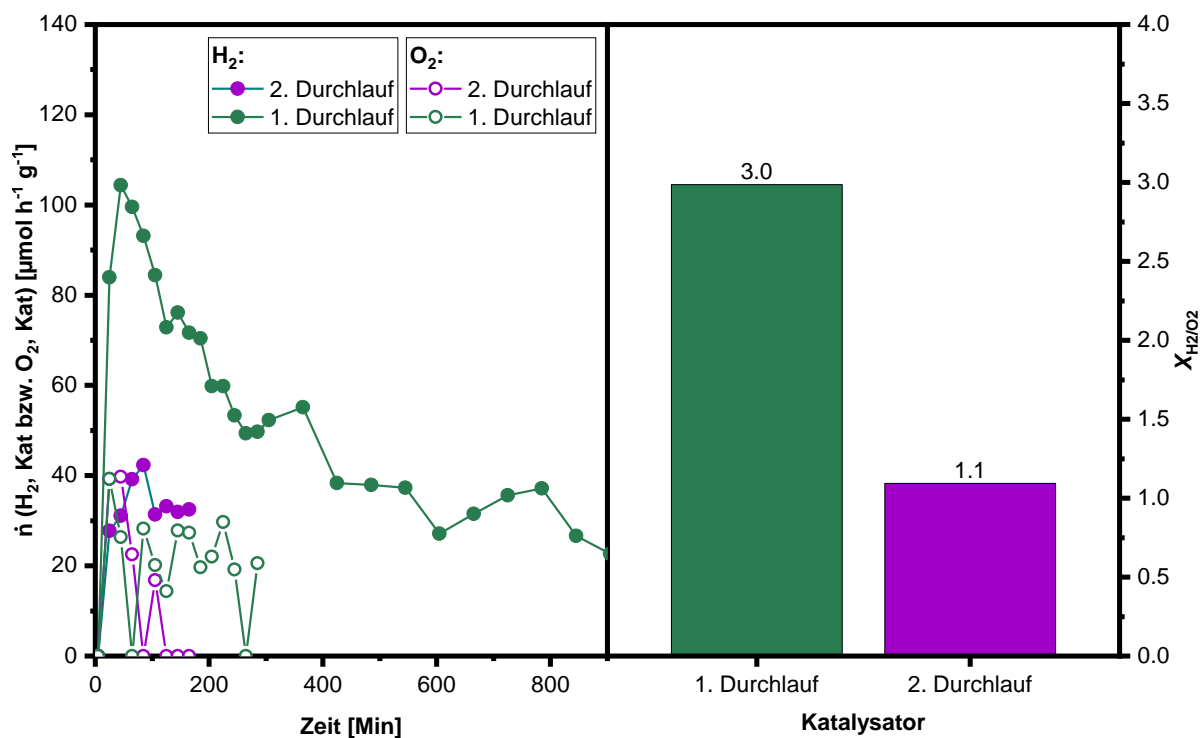


Abbildung 5.52. H_2 -Entwicklungsraten (gefüllte Punkte) und O_2 -Entwicklungsraten (ungefüllte Punkte) der photokatalytischen Wasserspaltung der Z-Schemata mit 20 Gew.-% an WO_3 für den ersten und den zweiten Durchlauf (links) sowie die über den gesamten Verlauf des photokatalytischen Experiments gemittelten Verhältnisse der H_2 - und O_2 -Entwicklungsraten (rechts). Die Katalysatoren wurden im Forschungspraktikum von *Paula Chiara Knupe-Wolfgang* untersucht.^[283]

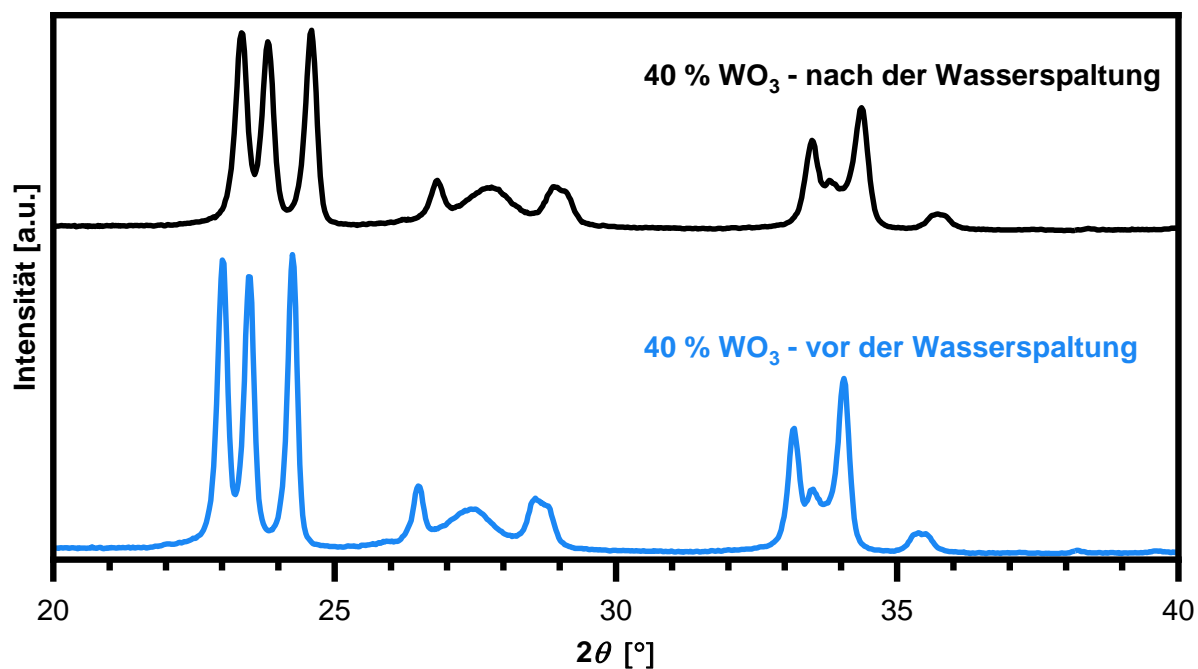


Abbildung 5.53. Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Z-Schemas mit 40 Gew.-% an WO_3 (blau) und nach der Wasserspaltung (schwarz). Die Katalysatoren wurden im Forschungspraktikum von *Paula Chiara Knupe-Wolfgang* untersucht.^[283]

Hierbei ist zu erkennen, dass der Anteil an WO_3 nach der Wasserspaltung kleiner geworden ist, da das Intensitätsverhältnis des Reflexes von PCN bei ca. 27.4° sich zu den Reflexen des WO_3 bei 26.5° und 28.6° geändert hat. Eine Berechnung nach der RIETVELD-Methode, bei welcher die gemessenen und berechneten Diffraktogramme mathematisch angenähert werden, bestätigt diese Beobachtung. So hat der Katalysator vor der Wasserspaltung laut der RIETVELD-Methode einen Anteil an WO_3 von 38 %, was sehr gut mit dem geplanten Anteil von 40 % übereinstimmt. Nach der Wasserspaltung liegt der Wert laut RIETVELD-Methode jedoch bei nur noch 22 % und hat sich damit deutlich verkleinert. Um zu überprüfen, ob das WO_3 sich auflöst und beispielsweise als WO_{3-n}^{2n+} -Spezies in Lösung übergeht, wurde im Anschluss an das Wasserspaltungsexperiment eine Filtration der Suspension durchgeführt und das Filtrat mit HNO_3 angesäuert. Diese Lösung wurde anschließend mittels eines Optischen Emissionsspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) untersucht. Hierbei konnte jedoch keine Wolfram-Spezies nachgewiesen werden. Daher liegt die Vermutung nahe, dass das WO_3 sich als kleine Partikel vom PCN ablöst und während der Filtration nach dem Wasserspaltungsexperiment in den Poren des Filters zurückbleibt.

Die Ablösung des WO_3 vom PCN ist auf jeden Fall auf die stattfindenden photokatalytischen Prozesse und nicht auf mechanische Ablösung zurückzuführen. Wenn ein Katalysator mit 20 Gew.-% an WO_3 unter den ansonsten gleichen Bedingungen in Wasser gerührt wird, ohne dass die Suspension mit Licht bestrahlt wird, verändert sich die Zusammensetzung laut Röntgen-Pulverdiffraktogramm nicht (vgl. Abbildung 5.54).

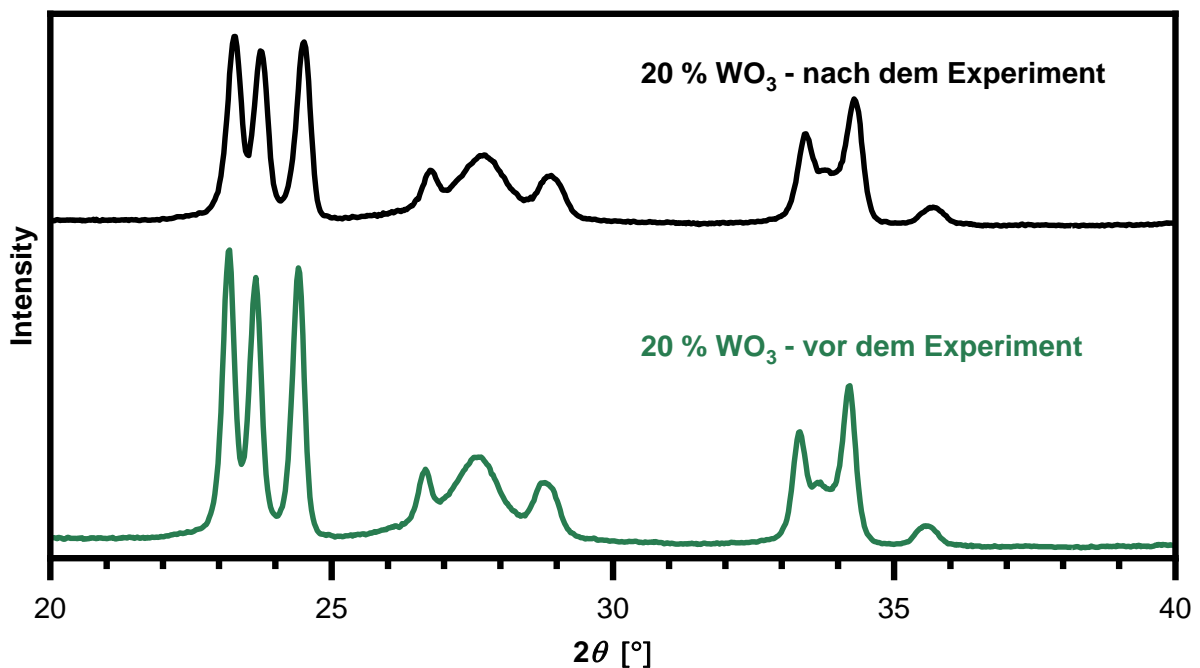


Abbildung 5.54. Röntgen-Pulverdiffraktogramme des Z-Schemas mit 20 Gew.-% an WO_3 vor (grün) und nach dem Rühren des Katalysators in Wasser (schwarz), ohne dass die Suspension mit Licht bestrahlt wurde.

Die Bestimmung der Anteile nach der RIETVELD-Methode ergibt sowohl vor als auch nach dem Experiment einen Anteil an WO_3 von 21 %. Allerdings kann die Verringerung des Anteils an WO_3 nicht den Aktivitätsverlust der Katalysatoren erklären, da auch die Aktivität des Katalysators für die H_2 -Entwicklung ohne WO_3 ebenso stark abnimmt (vgl. Abbildung 5.51). Auch eine Zersetzung, Ablösung oder Veränderung des Cr_2O_3 kann nicht als Erklärung für die sinkende Aktivität dienen, da auch in dem Experiment ohne Cr_2O_3 nach 900 Min lediglich noch etwa ein Drittel der maximalen Aktivität für die H_2 -Entwicklung beobachtet wird (vgl. Abbildung 5.51).

Um neben einer veränderten Zusammensetzung auch eine eventuelle strukturelle Veränderung des Katalysators nach der Wasserspaltung festzustellen, wurden XPS-Messungen durchgeführt. Für die Berechnung der Anteile wurden die C1s und N1s-Satelliten nicht berücksichtigt. Das C1s-Signal des allgegenwärtigen Kohlenstoffs bei 284.8 eV, welches zur Referenz der Spektren herangezogen wurde, wurde ebenfalls nicht für die Berechnung der Anteile berücksichtigt. Zudem wird bei der Berechnung der Anteile das $\text{Cr}2p_{1/2}$ -Signal nicht berücksichtigt. Beim Vergleich mit den reinen PCN-Katalysatoren (Tabelle 5.1) fällt auf, dass für die Komposite mit WO_3 jeweils nur eine C-Spezies erhalten wird (vgl. Tabelle 5.22). Der Grund dafür ist jedoch unklar.

Der Vergleich der Anteile an WO_3 des Katalysators vor und nach der Wasserspaltung zeigt, dass wie bei den Ergebnissen der RIETVELD-Methode weniger Wolfram zu finden ist (vgl. Tabelle 5.22). Der Gewichtsanteil an Wolfram müsste im Katalysator mit 40 Gew.-% WO_3 bei etwa 31.6 % liegen. Für die Probe vor der Wasserspaltung stimmt dies relativ gut mit dem beobachteten Wert von 32.3 % überein. Nach der Wasserspaltung liegt dieser Wert nur noch bei 23.6 %. Es gibt in dem Katalysator zwei unterschiedliche Wolfram-Spezies. Die zugehörigen Bindungsenergien des $\text{W}4f_{7/2}$ -Signals liegen vor der Wasserspaltung bei Werten von 35.3 eV und 36.0 eV. Nach der Wasserspaltung nimmt die Bindungsenergie des zweiten Signals um 0.2 eV ab. In der Literatur liegen die Werte des $\text{W}4f_{7/2}$ -Signals von W(VI) in WO_3 zwischen 35.0^[287]–36.2 eV^[288, 289] und stimmen daher sehr gut mit den beobachteten Werten des Katalysators mit 40 Gew.-% an WO_3 überein.

Der Katalysator zeigt im Anschluss an die Wasserspaltung zudem nicht nur einen insgesamt verringerten Anteil an WO_3 , sondern auch eine Veränderung der beiden Wolfram-Spezies untereinander. So verringert sich das Verhältnis der zusammengehörenden $\text{W}4f_{7/2}$ - und $\text{W}4f_{5/2}$ -Signale der ersten Spezies bei 35.3 eV und 37.5 eV im Vergleich zu der zweiten Spezies mit $\text{W}4f_{7/2}$ - und $\text{W}4f_{5/2}$ -Signalen bei 35.8–36.0 eV und 38.0–38.3 eV durch die Wasserspaltung von 2.1 auf 1.0. Es scheint sich somit vor allem die Spezies mit der niedrigeren Bindungsenergie vom Material abzulösen. In der Literatur konnten jedoch keine Beispiele für das Auftreten von zwei unterschiedlichen W(VI) -Spezies in WO_3 gefunden werden. Die Spezies könnten Wolfram, das nahe an der Oberfläche vorliegt, und Wolfram, welches sich in der Mitte eines

WO₃-Partikels befindet, zuzuordnen sein. Die WO₃-Kristallite sind laut Rietveld-Methode der Röntgen-Pulverdiffraktogramme zwischen 50–70 nm groß. Allerdings beträgt die Detektionstiefe der XPS-Messung nur wenige Nanometer, weshalb fraglich ist, ob unterschiedliche Wolfram-Spezies im XPS zu beobachten wären. Da eine der beiden Spezies jedoch nach der Wasserspaltung zu einem kleineren Anteil vorliegt, müsste sich das WO₃ zudem durch das photokatalytische Wasserspaltungsexperiment auflösen. Wie bereits beschrieben, konnte jedoch kein Wolfram in der Lösung nachgewiesen werden, weshalb eine Ablösung von kleinen Partikeln wahrscheinlicher erscheint. In diesem Fall müssten die unterschiedlichen Wolfram-Spezies allerdings unterschiedlichen Partikeln zugehörig sein, wofür keine Erklärung gegeben werden kann, da im XRD lediglich monoklines WO₃ beobachtet wurde.

Tabelle 5.22. Experimentelle XPS-Daten des Katalysators mit 40 Gew.-% an WO₃ vor und nach der Wasserspaltung. Die Anteile der jeweiligen Spezies sind in Gew.-% angegeben. Zudem wurden die Gewichtsanteile jedes Elements zusammengerechnet (Gew.-% ges.). Abweichungen zu 100 % entstehen durch das Aufrunden auf eine Nachkommastelle. Die Katalysatoren wurden im Forschungspraktikum von *Paula Chiara Knupe-Wolfgang* untersucht.^[283]

	vor der Wasserspaltung			nach der Wasserspaltung		
	E [eV]	Gew.-%	Gew.-% ges.	E [eV]	Gew.-%	Gew.-% ges.
C1s	288.3	15.8	15.8	288.1	20.7	20.7
N1s	398.6	16.5	27.1	398.4	17.4	33.5
	399.2	3.2		399.0	7.7	
	399.9	3.2		399.8	4.2	
	401.0	4.2		400.9	4.2	
O1s	530.0	10.4	17.8	530.2	7.2	15.6
	531.0	7.4		531.3	8.4	
Cr 2p_{3/2}	577.1	4.1	4.1	576.9	3.3	3.3
Cr 2p_{1/2}	586.8			586.6		
Rh 3d_{5/2}	309.0	1.7	2.9	309.1	2.1	3.5
Rh 3d_{3/2}	313.8	1.2		313.9	1.4	
W 4f_{7/2}	35.3	10.2	32.3	35.3	6.1	23.6
	36.0	7.5		35.8	7.0	
W 4f_{5/2}	37.5	11.6		37.5	5.8	
	38.3	3.0		38.0	4.7	

Für Rhodium bzw. Chrom müsste der Gewichtsanteil theoretisch bei 0.6 % bzw. 1.36 % liegen. Jedoch sind die beobachteten Werte mit über 2.9 % für Rhodium und über 3.3 % für Chrom deutlich größer. Der Grund dafür ist die Oberflächensensitivität der Röntgenphotoelektronenspektroskopie, die nur eine geringe Informationstiefe besitzt. Da das Rhodium und das Chrom vor allem an der Oberfläche des PCN lokalisiert sind, liefert die XPS-Messung einen größeren Anteil. Jedoch wird dieser Effekt vermutlich teilweise dadurch ausgeglichen, dass die Ausdringtiefe für Elektronen mit einer höheren kinetischen Energie also einer geringeren Bindungsenergie bei gleichbleibender Energie der Röntgenstrahlung größer ist.^[290] Tendenziell würde dadurch die Ausdringtiefe der Elektronen des Kohlenstoffs und des

Wolframs größer sein als von Rhodium und Chrom und der Anteil von Kohlenstoff und Wolfram müsste überrepräsentiert sein.

Allerdings ändert sich das Verhältnis von Chrom zu Rhodium mit der Durchführung der photokatalytischen Wasserspaltung von 1.4 zu 0.94. Dies bedeutet, dass sich neben Wolfram bzw. Wolframoxid auch Chrom bzw. Chromoxid im Laufe der photokatalytischen Wasserspaltung vom Komposit ablöst und vermutlich in Lösung geht oder aber bei der Filtration in den Poren des Filters hängen bleibt. Die Bindungsenergien des Rh sind mit 309.1 eV und 313.9 eV für das $3d_{5/2}$ - und das $3d_{3/2}$ -Signal für den Katalysator nach der Wasserspaltung geringfügig um etwa 0.1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Die Bindungsenergie des $Rh3d_{5/2}$ von 309.08 eV entspricht einer Rh(III)-Spezies. So konnte die Arbeitsgruppe um *Sleigh* et al. für Rh_2O_3 eine Bindungsenergie des $Rh3d_{5/2}$ von 309.1 eV messen, was exakt der Bindungsenergie des Rhodiums für den Katalysator nach der Wasserspaltung entspricht.^[291] Werte für elementares Rh liegen in der Literatur bei etwa 307.2 eV und befinden sich damit deutlich unter den Werten der Katalysatoren in dieser Arbeit.^[292] Daher steht fest, dass während der XPS-Messung kein elementares Rh auf den Katalysatoren vorliegt. Während der photokatalytischen Abscheidung des Rh auf dem PCN hat sich vermutlich elementares Rh gebildet, welches beim anschließenden Aufheizvorgang von 150 °C des Z-Schemas an der Luft zu Rh_2O_3 oxidiert wird. Möglicherweise findet bei dieser Temperatur eine Reaktion mit dem Sauerstoff des umgebenden Cr_2O_3 statt, sodass nach dem Aufheizvorgang Rh_2O_3 vorliegt. Das Rh_2O_3 könnte die aktive Spezies bei der Reduktion vom H^+ zu H_2 sein, denn mit Rh_2O_3 beladenes $KCa_2Nb_3O_{10}$ wurde z. B. von der Arbeitsgruppe um *Hata* et al. in der photokatalytischen H_2 -Entwicklung mit MeOH als Elektronen-Donator eingesetzt.^[293] Das Rh_2O_3 diente hierbei als Katalysator für die H_2 -Entwicklung.

Die Bindungsenergien des $Cr2p_{3/2}$ bzw. des $Cr2p_{1/2}$ nehmen nach der Wasserspaltung um etwa 0.2 eV auf 576.9 eV bzw. 586.6 eV ab. Dies könnte daran liegen, dass das Chrom teilweise von angeregten Elektronen reduziert wird, da eine Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien auf eine elektronenreichere Bindungssituation hindeutet. Der Wert der Bindungsenergie des $Cr2p_{3/2}$ entspricht dem Literaturwert für Cr_2O_3 mit 576.8 eV. Möglicherweise lag vor der photokatalytischen Wasserspaltung noch eine geringe Menge an Cr(VI) von der Ausgangsverbindung K_2CrO_4 im Material vor, welches durch die angeregten Elektronen zu Cr(III) reduziert wurde. Neben dem Verhältnis von Chrom zu Rhodium ändert sich auch das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff mit der Durchführung der Wasserspaltung geringfügig von 0.58 zu 0.62. Der Katalysator weist daher nach der Wasserspaltung eine geringere Menge an Stickstoff auf. Sowohl vor als auch nach der Wasserspaltung sind vier unterschiedliche Stickstoff-Spezies vorhanden, wie dies bereits in Kapitel 5.1.2 für reines PCN beobachtet wurde. Nach der Wasserspaltung sind diese Stickstoff-Spezies um etwa 0.1–0.2 eV zu geringeren Bindungsenergien verschoben.

Insgesamt sind die Bindungsenergien der Stickstoff-Spezies zu geringeren Bindungsenergien verschoben als beim reinen PCN (vgl. Tabelle 5.4 und Tabelle 5.22).

In der Literatur werden den N-Atomen der C-N=C-, der C-NH₂-, der C₂-NH und der C₃-N-Funktionalität die Bindungsenergien von 398.8 eV, 399.6 eV, 400.4 eV und 401.5 eV zugeordnet.^[209] Wenn dem Katalysator mit 40 Gew.-% an WO₃ für die Bindungsenergie von ca. 399.8–400.9 eV die NH₂- und NH-Gruppen zugeordnet werden, so nimmt der Anteil dieser Gruppen im Vergleich zu den Stickstoff-Atomen der C-N=C-Funktionalität (398.6 eV + 399.2 eV bzw. 398.4 eV + 399.0 eV) mit der Wasserspaltung von 0.38 auf 0.33 ab. Dies bedeutet, dass möglicherweise NH₂- und NH-Gruppen im Katalysator abgebaut werden. Da die NH₂-Gruppen maßgeblich zur Aktivität des PCN beitragen, wie bereits in Kapitel 5.1.2 erläutert wurde, erklärt dies die mit der Zeit sinkende photokatalytische Aktivität der Katalysatoren in der Wasserspaltung. Die NH₂-Gruppen verlieren hierbei vermutlich die Wasserstoff-Atome und die Stickstoff-Atome werden oxidiert. Als Grund für die Zersetzung der NH₂-Gruppen kommen entweder das eingesetzte WO₃ bzw. Cr₂O₃ oder aber die entstehenden und vermutlich sehr reaktiven Sauerstoffspezies wie OH-Radikale oder Superoxidradikal-Anionen infrage. Diese würden bei der H₂-Entwicklung mit MeOH als Elektronen-Donator nicht oder auf jeden Fall nicht in einem großen Umfang entstehen. Denn in den Experimenten mit MeOH als Elektronen-Donator konnte kein Aktivitätsverlust festgestellt werden (vgl. Kapitel 5.1). Dies würde jedoch bedeuten, dass PCN kein geeignetes Material für ein Z-Schema zur Wasserspaltung wäre. Eine Betrachtung verschiedener Z-Schemata mit PCN und einem weiteren Photokatalysator wie SrTiO₃^[294], TiO₂^[295], MnO₂^[296], WO₃^[297] oder CoTiO₃^[298], die theoretisch in der Lage sind Wasser zu spalten, zeigt, dass in der Literatur sehr oft nur eine H₂-Evolution untersucht wird. Die Elektronen-Donatoren sind in diesen Fällen nicht Wasser sondern Triethanolamin, Milchsäure oder Ethanol. Reaktive Sauerstoffspezies wie bei der Wasseroxidation sind hierbei nicht zu erwarten. Möglicherweise werden deshalb in der Literatur bevorzugt Elektronen-Donatoren eingesetzt. Beispiele für eine photokatalytische Wasserspaltung z. B. mit WO₃ als zweiten Photokatalysator sind eher selten.^[284, 285] Möglicherweise sorgen auch die entstehenden Elektronen-Löcher im VB des WO₃ für die Zersetzung des PCN, da diese bei der Oxidation von Wasser nicht schnell genug abreagieren. Allerdings wurden keine weiteren Untersuchungen des Katalysators vorgenommen, da die Anzahl an NH₂-Gruppen und der daraus resultierenden oxidierten Spezies insgesamt sehr gering ist und zudem immer nur sehr kleine Mengen an Katalysator für die Wasserspaltung untersucht wurden.

Die Katalysatoren sollten zudem für die Reduktion von CO₂ eingesetzt werden. Hierzu wurde das Z-Schema mit 20 Gew.-% an WO₃ ohne Cr₂O₃ im Rahmen des PRODIGY-Projektes an die Kooperationspartner am Leibniz-Institut für Katalyse geschickt. Die mit Cr₂O₃ beschichteten Katalysatoren sind vor allem für die photokatalytische Wasserspaltung

interessant, weil die Rückreaktion von H_2 und O_2 zu H_2O verhindert wird. Das Cr_2O_3 verhindert jedoch gleichzeitig vermutlich die Reduktion von CO_2 , weshalb der Katalysator ohne Cr_2O_3 für die Reduktion von CO_2 eingesetzt wurde. Der Katalysator wurde hierfür als Pulver im Reaktor vorgelegt und der Reaktor anschließend mit Helium gespült. Bei diesem photokatalytischen Experiment handelt es sich um eine Reaktion ohne flüssige Phase, die nur in der Gas- und an der festen Phase stattfindet. Für die Reaktion wurde dem Gasstrom neben CO_2 auch etwas H_2O beigemischt. Nach dem Einschalten des Lichts konnte neben einer geringen Menge an H_2 jedoch kein Reduktionsprodukt des CO_2 wie CO , CH_4 oder MeOH beobachtet werden. Wenn die beobachtete geringe Menge an H_2 aus der Wasserspaltung entstanden sein sollte, so war die entstandene Menge an O_2 vermutlich zu gering, um vom Detektor erfasst zu werden.

5.4.4 Zusammenfassung für den Einsatz eines Z-Schemas aus WO_3 und PCN für die photokatalytische Terephthalsäurehydroxylierung und die Wasserspaltung

Für die Synthese der Z-Schemata aus WO_3 und PCN wurden unterschiedliche Strategien verfolgt. In der ersten Strategie wurde das WO_3 mit Harnstoff oder Melamin als Vorstufe des PCN vermischt und anschließend auf 550 °C aufgeheizt. Mit Harnstoff wurde jedoch lediglich das eingesetzte WO_3 zurückerhalten und die Bildung des Komposits konnte nicht beobachtet werden. Mit Melamin fand eine Bildung eines Komposit-Materials statt, dessen Farbe je nach Verhältnis von WO_3 zu Melamin grau-grün war. Dies könnte ein Hinweis auf die Entstehung von W^{4+} oder W^{5+} sein. Der grau-grüne Katalysator zeigte für die Hydroxylierung von Terephthalsäure eine deutlich schlechtere Aktivität als reines WO_3 oder reines PCN. Der Grund könnte das Vorliegen eines Heteroübergangs anstelle eines Z-Schemas sein, der sich durch eine Bandverbiegung ergibt, bei welcher das WO_3 ein höheres Fermi-Niveau besitzt als das PCN. Dieser Zustand könnte sich durch die Entstehung von W^{4+} oder W^{5+} ergeben haben, wodurch das Fermi-Niveau zu negativeren Potentialen hin verschoben werden könnte (vgl. Kapitel 5.4.2).

Da die Aktivitäten jedoch sehr gering waren und das für diese Reaktionen eingesetzte kommerzielle WO_3 sich vermutlich aufgrund des Zusammenspiels aus hoher Dichte und Partikelgröße nur schlecht suspendieren ließ, wurde für die zweite Strategie zur Synthese eines Z-Schemas eine solvothermale Synthese von WO_3 in der Mikrowelle entwickelt. Das in der Mikrowelle aus $\text{W}(\text{OEt})_6$ hergestellte und anschließend auf 550 °C erhitzte WO_3 erwies sich hierbei als deutlich aktiver für die O_2 -Entwicklung als das kommerzielle WO_3 oder als WO_3 , welches durch direktes Aufheizen des $\text{W}(\text{OEt})_6$ erhalten wurde. Anschließend wurde das in der Mikrowelle hergestellte WO_3 mit PCN zusammen erhitzt, um ein Z-Schema zu erhalten. Auf dem PCN wurde vorher Rh und Cr_2O_3 abgeschieden, um die Rückreaktion von H_2 und O_2 zu H_2O während der photokatalytischen Wasserspaltung zu verhindern. Am vom Cr_2O_3

umgebenen Rh sollte hierbei die Entwicklung von H_2 und am WO_3 die Oxidation von Wasser stattfinden. Die Ergebnisse der Röntgenphotoelektronenspektroskopie zeigten jedoch, dass in den Katalysatoren kein Rh sondern Rh_2O_3 vorlag.

Während der photokatalytischen Wasserspaltung wurden zum einen aufgrund der geringen Empfindlichkeit des Detektors und der insgesamt geringen Aktivität der Katalysatoren nicht für alle Zeitpunkte Sauerstoffwerte erhalten und zum anderen lagen die O_2 -Werte sehr nahe oder unter der Nachweisgrenze, sodass eine genaue Aussage über die Menge an O_2 schwierig war. Des Weiteren betrug die H_2 -Entwicklung nach 900 Min nur noch ein Drittel des Maximalwertes. Mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Katalysatoren nach dem Wasserspaltungsexperiment einen geringeren Anteil an WO_3 aufwiesen, wobei das WO_3 vermutlich nach der Abtrennung des Katalysators in Form von kleinen Partikeln im Filter hängen blieb. Die Ablösung des WO_3 konnte auf photokatalytische Prozesse zurückgeführt werden und geschah nicht etwa durch mechanische Ablösung. Allerdings zeigte der Katalysator ohne WO_3 den gleichen Aktivitätsverlust, weshalb der Grund für die sinkende Aktivität nicht der Verlust von WO_3 sein kann. Zudem zeigte der Katalysator ohne WO_3 zu Beginn eine beinahe ebenso hohe Aktivität wie der Katalysator mit 20 Gew.-% an WO_3 . Insgesamt zeigten die WO_3 /PCN-Katalysatoren mit z. B. 5 Gew.-% oder 60 Gew.-% an WO_3 nur eine etwas höhere Aktivität als der Katalysator ohne WO_3 . Ohne Cr_2O_3 jedoch war die Aktivität deutlich kleiner als für die anderen Katalysatoren mit Cr_2O_3 . Daraus kann geschlossen werden, dass das Cr_2O_3 eine deutlich wichtigere Rolle als das WO_3 spielt. Ein Teil der Oxidation des Wassers findet am WO_3 statt. Auf dem PCN liegen neben den von Cr_2O_3 umgebenen Rh_2O_3 -Partikeln vermutlich auch Cr_2O_3 -Partikel vor. An dem vom Cr_2O_3 umgebenen Rh_2O_3 findet hierbei die H_2 -Entwicklung statt, wohingegen an den Cr_2O_3 -Partikeln ohne Rh_2O_3 die Oxidation von Wasser stattfindet. Dass eine Oxidation auch am Cr_2O_3 stattfindet, welches das Rh_2O_3 umgibt, erscheint unwahrscheinlich. In diesem Falle wären sich die Löcher im Cr_2O_3 und die Elektronen im Rh_2O_3 sehr nahe, was die Rekombination begünstigen würde. Nach den Wasserspaltungsexperimenten war laut den Ergebnissen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie auch der Anteil an Chrom deutlich geringer. Doch auch der Katalysator ohne Cr_2O_3 verlor nach etwa 900 Min ungefähr zwei Drittel der Aktivität der H_2 -Entwicklungsrate. Deshalb erklären weder der Verlust von WO_3 noch von Chrom bzw. Cr_2O_3 den gesamten Aktivitätsverlust. Die Ergebnisse der XPS-Messungen zeigten, dass auch NH_2 - und NH -Gruppen des PCN durch die photokatalytische Wasserspaltung abgebaut werden. Dies ist möglicherweise der eigentliche Grund für den Aktivitätsverlust der Katalysatoren, da die NH_2 -Gruppen eine wichtige Rolle bei der H_2 -Entwicklung spielen.

Insgesamt zeigt sich somit, dass zwar eine Wasserspaltung erreicht werden konnte, die Katalysatoren sich jedoch durch die photokatalytische Wasserspaltung in ihrer Struktur

verändern, sodass es mit fortschreitender Dauer der Photokatalyse zu einem Aktivitätsverlust kommt. Zudem erscheint das PCN aufgrund des Verlustes der NH und NH₂-Gruppen, der möglicherweise durch während der Wasseroxidation entstehende reaktive Sauerstoffspezies ausgelöst wird, nicht als optimale Wahl für einen Katalysator in einem Z-Schema für die Wasserspaltung.

6 Zusammenfassung der Dissertation

Im Rahmen dieser Arbeit wurde polymeres Kohlenstoffnitrid (PCN) aus unterschiedlichen Ausgangsverbindungen bei unterschiedlichen Synthesetemperaturen und -zeiten hergestellt. Die Synthese mit Melamin als Ausgangsverbindung führte für eine Reaktionszeit von 3 h über mehrere Zwischenprodukte zum PCN, welches im Wesentlichen aus Melon besteht. Bei 350 °C wurde eine Mischung von Melamin und Melem erhalten, wohingegen der bei 400 °C hergestellte Katalysator zum Großteil aus Melem bestand. Die Erhöhung der Temperatur auf 425 °C und 450 °C führte zu einer Mischung aus Melem und dem Melem-Tetramer, dessen Anteil mit höherer Synthesetemperatur zunahm. Bei 475 °C konnte das Melem-Tetramer in Reinform erhalten werden. Die weitere Erhöhung der Temperatur auf bis zu 575 °C lieferte PCN. Jedoch beeinflusst nicht nur die Synthesetemperatur die Bildung der Zwischenprodukte und des PCN, sondern auch die Synthesezeit. Bei 500 °C konnte die Bildung des Melem-Tetramers bei einer Synthesezeit von 1 h beobachtet werden. Längere Syntheseweiten von 3–15 h lieferten ausschließlich PCN (vgl. Kapitel 5.1.3).

Der Einsatz von Harnstoff als Ausgangsverbindung zeigte jedoch deutliche Unterschiede in Bezug auf die Zwischenprodukte und auch auf die Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren. So wurde beim Aufheizen des Harnstoffs auf eine Temperatur von 350 °C die Bildung einer supramolekularen Anordnung von Melamin und Cyanursäure beobachtet. Diese Anordnung war bis zu einer Temperatur von 400 °C stabil und wandelte sich bei 425 °C ohne weitere Zwischenprodukte in das PCN um. Die Bildung von Melem oder Melem-Oligomeren konnte mit Harnstoff als Ausgangsverbindung nicht beobachtet werden. Darüber hinaus wiesen die PCN-Katalysatoren, die aus Harnstoff hergestellt wurden, eine deutlich höhere Oberfläche und eine etwas größere Bandlücke im Vergleich zu den aus Melamin hergestellten PCN-Katalysatoren auf. Die höhere Oberfläche war zudem der Grund für die höhere photokatalytische Aktivität in der H₂-Entwicklung der aus Harnstoff hergestellten PCN-Katalysatoren im Vergleich zu den aus Melamin hergestellten Katalysatoren. Von allen hergestellten Katalysatoren waren für die photokatalytische H₂-Entwicklung hierbei die aus Harnstoff bei 425–525 °C hergestellten PCN-Katalysatoren die mit Abstand aktivsten Materialien. Allerdings zeigte sich bei einem Vergleich der aus Melamin hergestellten Katalysatoren untereinander, dass das Melem-Tetramer die höchste H₂-Entwicklungsrate besaß. Der Grund hierfür dürfte die mit 2.80 eV vergleichsweise geringe Bandlücke in Kombination mit einer hohen Anzahl an NH₂-Gruppen sein, welche in der Literatur bei PCN-basierten Katalysatoren als aktive Zentren für die Reduktion und zudem als die präferierten Stellen für die Entstehung bzw. Abscheidung von Pt-Partikeln angesehen werden (vgl. Kapitel 5.1.2).^[208, 238] Das Pt wurde hierbei als Katalysator für die Entwicklung von H₂ eingesetzt, da das PCN hierfür keine geeigneten Zentren besitzt.

Die hergestellten und mit Pt beladenen Katalysatoren wurden zudem für die Reduktion von HMF zu BHMF eingesetzt. Hierbei zeigte sich, dass das Melem-Tetramer im Vergleich zu allen hergestellten Materialien der Katalysator mit dem höchsten Umsatz an HMF und zugleich mit der höchsten Ausbeute und Selektivität an BHMF war. Der Grund liegt vermutlich ebenfalls in der hohen Anzahl an NH_2 -Gruppen, die neben einer erhöhten photokatalytischen Aktivität für eine verstärkte Adsorption des HMF am Melem-Tetramer sorgen könnten. Die aus Harnstoff hergestellten PCN-Katalysatoren zeigten keinen eindeutigen Trend für die Aktivität in der Reduktion von HMF, da sich die Aktivitäten in einem ähnlichen Bereich bewegten. Aufgrund der höheren Oberfläche waren jedoch sowohl der Umsatz an HMF als auch die Ausbeute an BHMF höher als beim aus Melamin hergestellten PCN. Die Durchführung der photokatalytischen Reduktion von HMF zu BHMF konnte auch ohne Pt durchgeführt werden, was für den Aspekt der Nachhaltigkeit sehr gut ist, da auf ein teures und seltenes Element verzichtet werden kann. Allerdings war die Ausbeute an BHMF für den Katalysator ohne Pt um den Faktor zehn kleiner. Das BHMF war jedoch nicht das einzige Produkt, da die Selektivität in den meisten Experimenten unter 100 % lag. Es konnte gezeigt werden, dass das BHMF sich unter den Bedingungen der Photokatalyse weiter umsetzt. Allerdings konnte kein Reaktionsprodukt des BHMF gefunden werden (vgl. Kapitel 5.1.2).

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war der Einsatz der hergestellten PCN-Katalysatoren für die photokatalytische Hydroaminoalkylierung, welche in der Literatur bereits für homogene und heterogene Photokatalysatoren beschrieben wurde, bislang jedoch nicht für PCN bekannt ist. Im Zuge der Untersuchungen zu diesem Themengebiet stellte sich heraus, dass Amine vom PCN am VB oxidiert werden können (vgl. Kapitel 5.2). Hierbei sollte es in der Theorie zur Bildung eines Radikal-Kations und im Weiteren zur Bildung eines α -Aminoradikals kommen, welches in einem nächsten Schritt mit dem Alken reagieren könnte und hierbei entweder nach Abstraktion eines H-Atoms oder nach Reduktion am LB des Katalysators und Reaktion mit einem Proton das Produkt bilden könnte. Hierbei wurden unterschiedliche Lösungsmittel, Amine und Alkene in Kombination mit unterschiedlichen Elektronen-Akzeptoren für die Elektronen im LB des Photokatalysators untersucht. Unter anderem wurden Sauerstoff, H^+ und Schwefel als Elektronen-Akzeptoren eingesetzt, damit die Elektronen im LB des Katalysators nicht mit den Löchern rekombinieren. Jedoch konnte keine Bindungsknüpfung zwischen einem Amin und einem Alken beobachtet werden, die auf den Katalysator zurückzuführen gewesen wäre. Lediglich bei Verwendung von Schwefel konnte ein Thioamid beobachtet werden, welches sich aus dem eingesetzten Alken, dem Amin und Schwefel zusammensetzte. Jedoch fand diese Reaktion auch ohne den Einsatz von PCN statt. Ohne Licht konnte das Reaktionsprodukt hingegen nicht beobachtet werden, weshalb es sich um eine photochemische Reaktion handeln muss. Die Bildung eines Thioamids aus einem Amin, einem Alken und Schwefel wird auch als WILLGERODT-KINDLER-Reaktion bezeichnet, weshalb die in

dieser Arbeit gefundene Reaktion als photochemische WILLGERODT-KINDLER-Reaktion bezeichnet wurde. Für diese Reaktion konnten in der Literatur bislang keine entsprechenden Beispiele gefunden werden. Die photochemische WILLGERODT-KINDLER-Reaktion scheint jedoch auf den Einsatz von Styrol-Derivaten und Benzylamin-Derivaten beschränkt zu sein (vgl. Kapitel 5.2).

Dass die Knüpfung einer Bindung zwischen einem Amin und einem Alken mit PCN als Photokatalysator durchgeführt werden kann, zeigten die Arbeiten zur α -Aminomethylierung von elektronenarmen ungesättigten Verbindungen (vgl. Kapitel 5.3). Hier wurde *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin unter anderem mit 2-Cyclohexen-1-on umgesetzt. Diese Reaktion wurde bereits in der Literatur von *Cai et al.* mit PCN durchgeführt, wobei sich aus dem *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin ein α -Aminoradikal bildet, welches mit 2-Cyclohexen-1-on reagiert und unter Aufnahme von einem Elektron am LB des PCN und einem Proton das 3-((Phenylamino)methyl)cyclohexan-1-on bildet. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass diese Reaktion auch ohne den Einsatz eines Katalysators ablief, wenn eine Lichtquelle eingesetzt wurde, die Licht mit Wellenlängen kleiner als 387 nm emittierte, da das 2-Cyclohexen-1-on Licht absorbiert, dessen Wellenlänge kleiner als 387 nm ist. Mit PCN als Katalysator konnten jedoch auch Lichtquellen eingesetzt werden, die Licht emittierten, dessen Energie größer als die Bandlücke des Katalysators war. So konnte, je nach eingesetztem Katalysator, die Wellenlänge des Lichts auf bis zu 448 nm erhöht werden, weshalb sich auch LEDs mit blauem Licht einsetzen ließen. Neben der α -Aminomethylierung konnte auch eine α -Aminoalkylierung durchgeführt werden, die bisher nicht mit Silylaminen als Substraten in Gegenwart von PCN als Photokatalysator durchgeführt wurde (vgl. Kapitel 5.3).

Neben dem Einsatz des PCN für die selektive photokatalytische Transformation organischer Moleküle wie der Reduktion von HMF zu BHMF oder der α -Aminoalkylierung von elektronenarmen ungesättigten Verbindungen sowie der photokatalytischen H_2 -Entwicklung sollte das PCN zusammen mit WO_3 in einem Z-Schema für die photokatalytische Wasserspaltung getestet werden (vgl. Kapitel 5.4). Die Synthese eines solchen Z-Schemas über die Erhitzung von kommerziellem WO_3 und Melamin bzw. Harnstoff als Ausgangsverbindungen für das PCN war jedoch nicht erfolgreich. Vermutlich bildete sich hierbei ein Heteroübergang aus, welcher eine geringere photokatalytische Aktivität zeigte als die Einzelkomponenten des Komposit-Materials. In einem nächsten Schritt wurde eine solvothermale Synthese von WO_3 in der Mikrowelle entwickelt, welches anschließend für die Synthese eines Z-Schemas eingesetzt wurde. Hierfür wurden sowohl Rh als auch Cr_2O_3 auf dem PCN abgeschieden und dieses Komposit-Material anschließend mit dem hergestellten WO_3 auf 150 °C erhitzt. Das Cr_2O_3 sollte sich als Schicht auf den Rh-Partikeln abscheiden, um die Rückreaktion von H_2 und O_2 zu H_2O zu verhindern. Es stellte sich allerdings heraus, dass zum einen kein Rh, sondern Rh_2O_3 vorlag und dass das Cr_2O_3 sich zum anderen vermutlich

nicht nur auf dem Rh_2O_3 , sondern auch direkt auf dem PCN abgeschieden hat. Die Reduktion von H^+ zu H_2 fand am Rh_2O_3 , welches vom Cr_2O_3 umgeben war, statt. Die Oxidation des Wassers fand jedoch sowohl an den Cr_2O_3 -Partikeln, die direkt auf dem PCN abgeschieden waren, als auch am WO_3 statt. Allerdings war der Einfluss des WO_3 deutlich geringer als der Einfluss des Cr_2O_3 und das Z-Schema leistete nur einen kleinen Beitrag für die photokatalytische Wasserspaltung. Der Großteil der Wasserspaltung fand vermutlich an den auf dem PCN abgeschiedenen $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und Cr_2O_3 -Partikeln statt. Die Aktivitäten für die Wasserspaltung waren jedoch insgesamt nicht sehr hoch und die Katalysatoren zeigten keine Langzeitstabilität, welches auf den Verlust von NH - und NH_2 -Gruppen zurückzuführen ist.

7 Ausblick

Das Melem-Tetramer stellte sich im Vergleich zu den anderen aus Melamin hergestellten Katalysatoren als sehr aktiver Katalysator für die H₂-Entwicklung heraus und zeigte für die Reduktion von HMF zu BHMF nach 24 h auch im Vergleich zu den aus Harnstoff hergestellten Katalysatoren den höchsten Umsatz an HMF und die höchste Ausbeute und Selektivität an BHMF. In weiteren Arbeiten könnten Versuche für die Reduktion von HMF mit dem Melem-Tetramer ohne teures Pt durchgeführt werden, um somit möglicherweise die Wirtschaftlichkeit der Reaktion zu verbessern. Die Reduktion mit PCN aus Harnstoff ohne Pt zeigte bereits eine geringe Ausbeute an BHMF, die mit dem Melem-Tetramer vermutlich gesteigert werden könnte. In weiteren Arbeiten könnte zudem untersucht werden, ob sich die hohe Aktivität des Melem-Tetramers auch für andere photokatalytische selektive organische Transformations-Reaktionen bestätigt. Hierbei könnte z. B. die Reduktion von Nitroaromaten zu den entsprechenden Anilin-Derivaten untersucht werden, da auch hier starke Wechselwirkungen zwischen der Nitrogruppe und den NH₂-Gruppen und dadurch eine starke Adsorption der Nitroaromaten am Melem-Tetramer zu erwarten sind. Wenn auf dem Melem-Tetramer beispielsweise noch Cr₂O₃ abgeschieden wird, könnte Wasser als Elektronen-Donator genutzt werden, um die Reduktion der Nitrogruppen zu ermöglichen. Die Wirkung von Cr₂O₃ als Katalysator für die Oxidation von Wasser konnte in dieser Arbeit im Zuge der Experimente zur Wasserspaltung beobachtet werden und bietet die Möglichkeit, Elektronen-Donatoren wie MeOH oder Triethylamin gegen Wasser auszutauschen. Dies hat den Vorteil, dass Wasser im Gegensatz zu MeOH oder Triethylamin nicht produziert werden muss.

Das Melem-Tetramer könnte aufgrund seiner hohen Aktivität ebenfalls in weiteren Experimenten zur photokatalytischen Hydroaminoalkylierung eingesetzt werden, die bislang nicht erfolgreich waren. Allerdings kann ein Wechsel des Katalysators allein vermutlich nicht für ein Gelingen der Reaktion sorgen. Deshalb sollten die Bedingungen für die photokatalytische Hydroaminoalkylierung angepasst werden, indem z. B. wie bei der α -Aminomethylierung elektronenarme ungesättigte Verbindungen in Kombination mit einem Amin wie *N*-Methylanilin eingesetzt werden. Bei den Experimenten zur α -Aminomethylierung konnte gezeigt werden, dass die Bildung und Reaktion eines α -Aminoradikals mit elektronenarmen ungesättigten Verbindungen wie 2-Cyclohexen-1-on möglich ist. Für die Hydroaminoalkylierung muss die Bildung des α -Aminoradikals allerdings aus einem Amin erfolgen. Möglicherweise muss hierbei ein protisches Lösungsmittel wie MeOH oder ein Gemisch aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel eingesetzt werden, sodass sich das Produkt bilden kann. Unklar bleibt, ob bei einer heterogenen photokatalytischen Hydroaminoalkylierung das entstehende Radikal aus der Reaktion von α -Aminoradikal und elektronenarmer ungesättigter Verbindung ein H-Atom vom Lösungsmittel abstrahieren würde

oder ob dieses am LB vom Photokatalysator reduziert und nach anschließender Reaktion mit einem Proton das Produkt bilden würde.

Für die Wasserspaltung mit WO_3 und PCN hat sich herausgestellt, dass die Katalysatoren keine Langzeitstabilität aufweisen, was vermutlich an einem Abbau von NH und NH_2 -Gruppen liegt. Möglicherweise erfolgt dieser Abbau durch reaktive Intermediate wie OH-Radikale, die durch die Oxidation vom Wasser entstehen. Hierbei könnte untersucht werden, ob der Einsatz von einem Katalysator für die O_2 -Entwicklung wie IrO_2 die Akkumulation solcher Intermediate verringert und dadurch eine bessere Langzeitstabilität der Katalysatoren erzielt werden kann. Denkbar wäre z. B. die gezielte photochemische Abscheidung von Cr_2O_3 . Damit dieses an den Positionen des Katalysators abgeschieden wird, an denen die Oxidation stattfindet, wäre es von Vorteil, wenn die Abscheidung durch eine Photooxidation ermöglicht wird. Hierfür könnte z. B. untersucht werden, ob Chrom(II)-Verbindungen wie Cr(II)-Acetat sich als Cr_2O_3 auf dem PCN abscheiden lassen.

8 Literatur

Uncategorized References

- [1] S. T. Fakana, *Glob. J. Sci. Front. Res. (H) Environment & Earth* **2020**, *20*, 7–12.
- [2] Umweltbundesamt.de, Trends der Lufttemperatur [online], Zugriff am: 22.04.2023, <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/trends-der-lufttemperatur#steigende-durchschnittstemperaturen-weltweit>.
- [3] O. Hoegh-Guldberg, D. Jacob, M. Bindi, S. Brown, I. Camilloni, A. Diedhiou, R. Djalante, K. Ebi, F. Engelbrecht, J. Guiot, Y. Hijikata, S. Mehrotra, A. Payne, S. I. Seneviratne, A. Thomas, R. Warren, G. Zhou, S. A. Halim, M. Achlatis, L. V. Alexander, M. Allen, P. Berry, C. Boyer, E. Byers, L. Brilli, M. Buckeridge, W. Cheung, M. Craig, N. Ellis, J. Evans, H. Fischer, K. Fraedrich, S. Fuss, A. Ganase, J. P. Gattuso, P. Greve, T. G. Bolaños, N. Hanasaki, T. Hasegawa, K. Hayes, A. Hirsch, C. Jones, T. Jung, M. Kanninen, G. Krinner, D. Lawrence, T. Lenton, D. Ley, D. Liverman, N. Mahowald, K. McInnes, K. J. Meissner, R. Millar, K. Mintenbeck, D. Mitchell, A. C. Mix, D. Notz, L. Nurse, A. Okem, L. Olsson, M. Oppenheimer, S. Paz, J. Petersen, J. Petzold, S. Preuschmann, M. F. Rahman, J. Rogelj, H. Scheuffele, C.-F. Schleussner, D. Scott, R. Séférian, J. Sillmann, C. Singh, R. Slade, K. Stephenson, T. Stephenson, M. B. Sylla, M. Tebboth, P. Tschakert, R. Vautard, R. Wartenburger, M. Wehner, N. M. Weyer, F. Whyte, G. Yohe, X. Zhang, R. B. Zougmore, *IPCC Secretariat* **2018**, 175–311.
- [4] J. E. Olesen, M. Bindi, *Eur. J. Agron.* **2002**, *16*, 239–262.
- [5] T. M. Lenton, H. Held, E. Kriegler, J. W. Hall, W. Lucht, S. Rahmstorf, H. J. Schellnhuber, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, *105*, 1786–1793.
- [6] D. I. Armstrong McKay, A. Staal, J. F. Abrams, R. Winkelmann, B. Sakschewski, S. Loriani, I. Fetzer, S. E. Cornell, J. Rockstrom, T. M. Lenton, *Science* **2022**, *377*, eabn7950.
- [7] E. A. Schuur, A. D. McGuire, C. Schadel, G. Grosse, J. W. Harden, D. J. Hayes, G. Hugelius, C. D. Koven, P. Kuhry, D. M. Lawrence, S. M. Natali, D. Olefeldt, V. E. Romanovsky, K. Schaefer, M. R. Turetsky, C. C. Treat, J. E. Vonk, *Nature* **2015**, *520*, 171–179.
- [8] T. D. Ainsworth, S. F. Heron, J. C. Ortiz, P. J. Mumby, A. Grech, D. Ogawa, C. M. Eakin, W. Leggat, *Science* **2016**, *352*, 338–342.
- [9] A. Colombo, C. Joly, *Braz. J. Biol.* **2010**, *70*, 697–708.
- [10] C. Xu, T. A. Kohler, T. M. Lenton, J. C. Svenning, M. Scheffer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2020**, *117*, 11350–11355.
- [11] S. Berdysheva, S. Ikonnikova, *Energies* **2021**, *14*.
- [12] J. Dorfler, T. Preuss, C. Brahm, D. Scheuer, S. Doye, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12149–12168.
- [13] S. M. Thullen, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15504–15508.
- [14] H. G. O. Becker, R. Beckert, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, W. D. Habicher, R. Mayer, P. Metz, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, *Organikum*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim **2001**.
- [15] F. Su, S. C. Mathew, G. Lipner, X. Fu, M. Antonietti, S. Blechert, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16299–16301.
- [16] B. Long, Z. Ding, X. Wang, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 2074–2078.
- [17] L. Buzzetti, G. E. M. Crisenza, P. Melchiorre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3730–3747.
- [18] A. Albini, L. Germani, Photochemical Methods in *Handbook of Synthetic Photochemistry* (Ed.: A. Albini, M. Fagnoni), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2010**, S. 2–3.
- [19] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart New York **2005**, S. 1.
- [20] D. Ravelli, S. Protti, A. Albini, *Molecules* **2015**, *20*, 1527–1542.
- [21] S. Protti, M. Fagnoni, A. Albini, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 2868–2871.

- [22] T. Mori, R. G. Weiss, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8961–8975.
- [23] J. Moran, P. H. Cebrowski, A. M. Beauchemin, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1004–1007.
- [24] A. Savateev, N. V. Tarakina, V. Strauss, T. Hussain, K. Ten Brummelhuis, J. M. Sanchez Vadillo, Y. Markushyna, S. Mazzanti, A. P. Tyutyunnik, R. Walczak, M. Oschatz, D. M. Guldi, A. Karton, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15061–15068.
- [25] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [26] C. Pac, Y. Miyauchi, O. Ishitani, M. Ihama, M. Yasuda, H. Sakurai, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 26–34.
- [27] Y. Cheng, J. Yang, Y. Qu, P. Li, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 98–101.
- [28] J. W. Tucker, J. D. Nguyen, J. M. R. Narayanam, S. W. Krabbe, C. R. J. Stephenson, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4985–4987.
- [29] Y. Miyake, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3338–3341.
- [30] A. Trowbridge, D. Reich, M. J. Gaunt, *Nature* **2018**, *561*, 522–527.
- [31] E. Fava, A. Millet, M. Nakajima, S. Loescher, M. Rueping, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6776–6779.
- [32] X. Shen, Y. Li, Z. Wen, S. Cao, X. Hou, L. Gong, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4562–4568.
- [33] T. M. Nguyen, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9588–9591.
- [34] Y. Zhao, C. Zhang, K. F. Chin, O. Pytela, G. Wei, H. Liu, F. Bureš, Z. Jiang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 30062–30067.
- [35] D. P. Hari, B. König, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3852–3855.
- [36] P. Atkins, J. d. Paula, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, New York **2006**, S. 725–728.
- [37] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 7459–7465.
- [38] H. Yan, X. Wang, M. Yao, X. Yao, *Prog. Nat. Sci.* **2013**, *23*, 402–407.
- [39] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253–278.
- [40] F. Chen, T. Ma, T. Zhang, Y. Zhang, H. Huang, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005256–2005289.
- [41] I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuchi, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *161*, 205–212.
- [42] L. B. Hoch, P. Szymanski, K. K. Ghuman, L. He, K. Liao, Q. Qiao, L. M. Reyes, Y. Zhu, M. A. El-Sayed, C. V. Singh, G. A. Ozin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2016**, *113*, E8011–E8020.
- [43] Z. Zafar, S. S. Yi, J. P. Li, C. Q. Li, Y. F. Zhu, A. Zada, W. J. Yao, Z. Y. Liu, X. Z. Yue, *Energy Environ. Mater.* **2021**, *1*, 1–47.
- [44] J. Zhang, X. Chen, K. Takanae, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Fu, M. Antonietti, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 441–444.
- [45] A. L. Luna, D. Dragoie, K. Wang, P. Beaunier, E. Kowalska, B. Ohtani, D. Bahena Uribe, M. A. Valenzuela, H. Remita, C. Colbeau-Justin, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 14302–14311.
- [46] Z. Pan, Y. Zheng, F. Guo, P. Niu, X. Wang, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 87–90.
- [47] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanae, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76–80.
- [48] J. M. Bolts, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2641–2645.
- [49] K. v. Benthem, C. Elsässer, R. H. French, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 6156–6164.
- [50] T. Wang, W. Quan, D. Jiang, L. Chen, D. Li, S. Meng, M. Chen, *Chem. Eng. J.* **2016**, *300*, 280–290.
- [51] H. Jiang, M. Nagai, K. Kobayashi, *J. Alloys Compd.* **2009**, *479*, 821–827.
- [52] S. Shenoy, K. Tarafder, *J. Phys.: Condens. Matter* **2020**, *32*, 275501–275507.
- [53] Y. Zhang, M. Antonietti, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1307–1311.
- [54] J. Kieninger, *Electrochemical Methods for the Micro and Nanoscale*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston **2022**, S. 50–52.
- [55] Z. Sun, X. Zhang, R. Zhu, X. Dong, J. Xu, B. Wang, *Materials* **2018**, *11*, 2452–2467.
- [56] A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, *Catal. Letters* **2006**, *108*, 7–10.
- [57] S. Sato, J. M. White, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *72*, 83–86.
- [58] K. Yamaguti, S. Sato, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1985**, *81*, 1237–1246.

- [59] K. Domen, A. Kudo, T. Onishi, N. Kosugi, H. Kuroda, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 292–295.
- [60] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503–6570.
- [61] G. W. Busser, B. Mei, M. Muhler, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2200–2206.
- [62] J. Ott, V. Gronemann, F. Pontzen, E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, Methanol in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2012**, S. 1–27.
- [63] J. Soldat, R. Marschall, M. Wark, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3746–3752.
- [64] A. Iwase, H. Kato, A. Kudo, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 946–947.
- [65] P. Kalisman, Y. Nakibli, L. Amirav, *J. Vis. Exp.* **2016**, *108*, e53675–e53684.
- [66] N. Wang, X. Li, *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2268–2275.
- [67] W.-J. Ong, L. K. Putri, Y.-C. Tan, L.-L. Tan, N. Li, Y. H. Ng, X. Wen, S.-P. Chai, *Nano Res.* **2017**, *10*, 1673–1696.
- [68] L. Ge, C. Han, X. Xiao, L. Guo, *Appl. Catal. B.* **2013**, *142–143*, 414–422.
- [69] D. Chen, Y. Cheng, N. Zhou, P. Chen, Y. Wang, K. Li, S. Huo, P. Cheng, P. Peng, R. Zhang, L. Wang, H. Liu, Y. Liu, R. Ruan, *J. Clean. Prod.* **2020**, *268*, 121725–121739.
- [70] P. L. Truong, A. Kidanemariam, J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* **2021**, *100*, 19–39.
- [71] M. G. Antoniou, C. Zhao, K. E. o'Shea, G. Zhang, D. D. Dionysiou, C. Zhao, C. Han, M. N. Nadagouda, H. Choi, T. Fotiou, T. M. Triantis, A. Hiskia, Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water: Process optimization and Degradation Pathways in *Photocatalysis: Applications* (Ed.: D. D. Dionysiou, G. L. Puma, J. Ye, J. Schneider, D. Bahnemann), Royal Society of Chemistry **2016**, S. 1–34.
- [72] O. Kruse, J. Rupprecht, J. H. Mussnug, G. C. Dismukes, B. Hankamer, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 957–969.
- [73] J. P. Hundt, M. Weers, V. Lührs, D. H. Taffa, M. Wark, Metal-free Photocatalysts in *Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Applications in Energy Conversion and Depollution* (Ed.: J. Strunk), WILEY-VCH GmbH, Weinheim **2021**, S. 245–268.
- [74] Y. Zheng, J. Liu, J. Liang, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6717–6731.
- [75] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 508–512.
- [76] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4467–4471.
- [77] L. Zhang, D. Liu, J. Guan, X. Chen, X. Guo, F. Zhao, T. Hou, X. Mu, *Mater. Res. Bull.* **2014**, *59*, 84–92.
- [78] J. Hong, X. Xia, Y. Wang, R. Xu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15006–15012.
- [79] J. Lin, Z. Pan, X. Wang, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 353–358.
- [80] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893–4908.
- [81] Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, Y. Zhang, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 435–439.
- [82] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10288–10300.
- [83] T. Tyborski, C. Merschjann, S. Orthmann, F. Yang, M. C. Lux-Steiner, T. Schedel-Niedrig, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2013**, *25*, 395402–395409.
- [84] B. V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4969–4980.
- [85] K. Akaike, K. Aoyama, S. Dekubo, A. Onishi, K. Kanai, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 2341–2352.
- [86] P. Niu, L. C. Yin, Y. Q. Yang, G. Liu, H. M. Cheng, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 8046–8052.
- [87] Y. Wang, Y. Zhang, B. Li, K. Luo, K. Shi, L. Zhang, Y. Li, T. Yu, W. Hu, C. Xie, Y. Wu, L. Su, X. Dong, Z. Zhao, G. Yang, *Nano Energy* **2020**, *77*, 105124–105133.
- [88] M. Groenewolt, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1789–1792.
- [89] X. Zhang, X. Xie, H. Wang, J. Zhang, B. Pan, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18–21.

- [90] S. Kumar, T. Surendar, B. Kumar, A. Baruah, V. Shanker, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 8132–8137.
- [91] P. Niu, L. Zhang, G. Liu, H.-M. Cheng, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4763–4770.
- [92] J. Zhang, J. Sun, K. Maeda, K. Domen, P. Liu, M. Antonietti, X. Fu, X. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 675–678.
- [93] G. Liu, P. Niu, C. Sun, S. C. Smith, Z. Chen, G. Q. M. Lu, H.-M. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11642–11648.
- [94] Z.-F. Huang, J. Song, L. Pan, Z. Wang, X. Zhang, J.-J. Zou, W. Mi, X. Zhang, L. Wang, *Nano Energy* **2015**, *12*, 646–656.
- [95] T. Xiong, W. Cen, Y. Zhang, F. Dong, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2462–2472.
- [96] A. Savateev, B. Kurpil, A. Mishchenko, G. Zhang, M. Antonietti, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3584–3591.
- [97] S. Hu, F. Li, Z. Fan, F. Wang, Y. Zhao, Z. Lv, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1084–1092.
- [98] E. Wirnhier, M. Doblinger, D. Gunzelmann, J. Senker, B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3213–3221.
- [99] Y. Wang, Y. Di, M. Antonietti, H. Li, X. Chen, X. Wang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5119–5121.
- [100] J. Chen, Y. Guo, J. Chen, L. Song, L. Chen, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3174–3181.
- [101] F. Goettmann, A. Thomas, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2717–2720.
- [102] A. Kumar, P. Kumar, A. K. Pathak, A. N. Chokkapu, S. L. Jain, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 3437–3443.
- [103] Y. Markushyna, C. Teutloff, B. Kurpil, D. Cruz, I. Laueremann, Y. Zhao, M. Antonietti, A. Savateev, *Appl. Catal. B* **2019**, *248*, 211–217.
- [104] J. C. Murillo-Sierra, A. Hernández-Ramírez, L. Hinojosa-Reyes, J. L. Guzmán-Mar, *Chem. Eng. J. Adv.* **2021**, *5*.
- [105] M. Ilkaeva, I. Krivtsov, J. R. García, E. Díaz, S. Ordóñez, E. I. García-López, G. Marci, L. Palmisano, M. I. Maldonado, S. Malato, *Catal. Today* **2018**, *315*, 138–148.
- [106] F. Su, S. C. Mathew, L. Mohlmann, M. Antonietti, X. Wang, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 657–660.
- [107] L. Möhlmann, M. Baar, J. Rieß, M. Antonietti, X. Wang, S. Blechert, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1909–1913.
- [108] P. Zhang, Y. Wang, J. Yao, C. Wang, C. Yan, M. Antonietti, H. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1447–1451.
- [109] Y. Zhao, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9336–9340.
- [110] P. Zhang, Y. Wang, H. Li, M. Antonietti, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1904–1908.
- [111] A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* **2011**, *13*, 754–793.
- [112] I. Krivtsov, E. I. García-López, G. Marci, L. Palmisano, Z. Amghouz, J. R. García, S. Ordóñez, E. Díaz, *Appl. Catal. B* **2017**, *204*, 430–439.
- [113] A. Akhundi, E. I. García-López, G. Marci, A. Habibi-Yangjeh, L. Palmisano, *Res. Chem. Intermed.* **2017**, *43*, 5153–5168.
- [114] H. Zhang, Z. Feng, Y. Zhu, Y. Wu, T. Wu, *J. Photochem. Photobiol. A* **2019**, *371*, 1–9.
- [115] Z. Zheng, X. Zhou, *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 1683–1686.
- [116] T. Song, B. Zhou, G. W. Peng, Q. B. Zhang, L. Z. Wu, Q. Liu, Y. Wang, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 678–682.
- [117] P. Zhang, H. Li, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6312–6315.
- [118] A. Savateev, D. Dontsova, B. Kurpil, M. Antonietti, *J. Catal.* **2017**, *350*, 203–211.
- [119] B. Kurpil, B. Kumru, T. Heil, M. Antonietti, A. Savateev, *Green Chem.* **2018**, *20*, 838–842.
- [120] B. Kurpil, K. Otte, M. Antonietti, A. Savateev, *Appl. Catal. B* **2018**, *228*, 97–102.
- [121] M. Woznica, N. Chaoui, S. Taabache, S. Blechert, *Chemistry* **2014**, *20*, 14624–14628.
- [122] M. Baar, S. Blechert, *Chemistry* **2015**, *21*, 526–530.
- [123] S. Mazzanti, B. Kurpil, B. Pieber, M. Antonietti, A. Savateev, *Nat. Commun.* **2020**, *11*.
- [124] J. Khamrai, I. Ghosh, A. Savateev, M. Antonietti, B. König, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3526–3532.

- [125] C. Rosso, S. Gisbertz, J. D. Williams, H. P. L. Gemoets, W. Debrouwer, B. Pieber, C. O. Kappe, *React. Chem. Eng.* **2020**, *5*, 597–604.
- [126] C. Cavedon, A. Madani, P. H. Seeberger, B. Pieber, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5331–5334.
- [127] B. Pieber, J. A. Malik, C. Cavedon, S. Gisbertz, A. Savateev, D. Cruz, T. Heil, G. Zhang, P. H. Seeberger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9575–9580.
- [128] S. Dadashi-Silab, B. Kiskan, M. Antonietti, Y. Yagci, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 52170–52173.
- [129] Y. Guo, J. Chen, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 101968–101973.
- [130] S. Verma, R. B. N. Baig, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 690–693.
- [131] R. B. N. Baig, S. Verma, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, *Green Chem.* **2016**, *18*, 1019–1022.
- [132] Q. Jia, S. Zhang, X. Jia, X. Dong, Z. Gao, Q. Gu, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 5077–5089.
- [133] V. R. Battula, A. Jaryal, K. Kailasam, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 5643–5649.
- [134] Y. Zhao, M. Shalom, M. Antonietti, *Appl. Catal. B.* **2017**, *207*, 311–315.
- [135] A. U. Meyer, V. W.-h. Lau, B. König, B. V. Lotsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2179–2185.
- [136] J. Wang, L. Xue, M. Hong, B. Ni, T. Niu, *Green Chem.* **2020**, *22*, 411–416.
- [137] Y. Cai, Y. Tang, L. Fan, Q. Lefebvre, H. Hou, M. Rueping, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9471–9476.
- [138] C. Brahms, P. Tholen, W. Saak, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7583–7592.
- [139] D. Geik, M. Rosien, J. Bielefeld, M. Schmidtmann, S. Doye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 9936–9940.
- [140] M. G. Clerici, F. Maspero, *Synthesis* **1980**, 306–306.
- [141] J. Zheng, B. Breit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3392–3397.
- [142] E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, J. M. Smieja, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 89–99.
- [143] M. Shen, L. Zhang, J. Shi, *Nanotechnology* **2018**, *29*, 412001.
- [144] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL **2005**.
- [145] N. Sutin, C. Creutz, E. Fujita, *Comments Inorg. Chem.* **1997**, *19*, 67–92.
- [146] B. Ma, G. Chen, C. Fave, L. Chen, R. Kuriki, K. Maeda, O. Ishitani, T. C. Lau, J. Bonin, M. Robert, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6188–6195.
- [147] M. Tasbihi, A. Acharjya, A. Thomas, M. Reli, N. Ambrozova, K. Kocci, R. Schomacker, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2018**, *18*, 5636–5644.
- [148] P. Xia, B. Zhu, J. Yu, S. Cao, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3230–3238.
- [149] X. Li, X. Song, C. Ma, Y. Cheng, D. Shen, S. Zhang, W. Liu, P. Huo, H. Wang, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 1298–1306.
- [150] P. Zhou, J. Yu, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4920–4935.
- [151] D. J. Martin, P. J. Reardon, S. J. Moniz, J. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12568–12571.
- [152] K. Maeda, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1486–1503.
- [153] L. Ding, H. Zhou, S. Lou, J. Ding, D. Zhang, H. Zhu, T. Fan, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2013**, *38*, 8244–8253.
- [154] H. Tada, T. Mitsui, T. Kiyonaga, T. Akita, K. Tanaka, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 782–786.
- [155] Y. He, L. Zhang, B. Teng, M. Fan, *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 649–656.
- [156] T. Arai, S. Sato, T. Kajino, T. Morikawa, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1274–1282.
- [157] H. Li, H. Yu, X. Quan, S. Chen, Y. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 2111–2119.
- [158] A. Iwase, Y. H. Ng, Y. Ishiguro, A. Kudo, R. Amal, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11054–11057.
- [159] M. Miyauchi, Y. Nukui, D. Atarashi, E. Sakai, *ACS Appl. Mater. Inter.* **2013**, *5*, 9770–9776.
- [160] J. Yu, S. Wang, J. Low, W. Xiao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 16883–16890.
- [161] Y. Sasaki, H. Nemoto, K. Saito, A. Kudo, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17536–17542.
- [162] W. Yu, J. Chen, T. Shang, L. Chen, L. Gu, T. Peng, *Appl. Catal. B.* **2017**, *219*, 693–704.
- [163] X. Liu, Q. Zhang, D. Ma, *Sol. RRL* **2021**, *5*, 2000397.

- [164] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1601694–1601703.
- [165] Z.-F. Huang, J. Song, X. Wang, L. Pan, K. Li, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, *Nano Energy* **2017**, *40*, 308–316.
- [166] Z. Zhang, J. T. Yates, Jr., *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5520–5551.
- [167] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, G. Maurin, P. Llewellyn, Introduction in *Adsorption by Powders and Porous Solids* (Ed.: F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin), Elsevier Ltd, Amsterdam **2014**, S. 1–24.
- [168] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [169] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [170] P. Bertier, K. Schweinar, H. Stanjek, A. Ghanizadeh, C. R. Clarkson, A. Busch, N. Kampman, D. Prinz, A. Amann-Hildebrand, B. M. Krooss, V. Pipich, On the use and abuse of N₂ physisorption for the characterization of the pore structure of shales in, The Clay Minerals Society Workshop Lectures Series **2016**, S. 151–161.
- [171] J. Valenta, *Nanosci. Methods* **2014**, *3*, 11–27.
- [172] M. Otto, *Analytische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2019**, S. 240–241.
- [173] J. H. Nobbs, *Rev. Prog. Coloration* **1985**, *15*, 66–75.
- [174] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **1966**, *15*, 627–637.
- [175] J. Tauc, Appendix: Pioneers of Semiconductor Physics Remember, Optical Properties of Amorphous Semiconductors and Solar Cells in *Fundamentals of Semiconductors* (Ed.: P. Y. Yu, M. Cardona), Springer, Berlin Heidelberg New York **2005**, S. 567.
- [176] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Corporation Inc., New York **1971**, S. 36.
- [177] P. Makula, M. Pacia, W. Macyk, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 6814–6817.
- [178] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Springer Fachmedien, Wiesbaden **2015**, S. 1–2.
- [179] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Springer Fachmedien, Wiesbaden **2015**, S. 24–26.
- [180] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **2011**, S. 74f.
- [181] R. Allmann, *Röntgen-Pulverdiffraktometrie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **2003**, S. 82–84.
- [182] R. Allmann, *Röntgen-Pulverdiffraktometrie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **2003**, S. 96–99.
- [183] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart New York **2005**, S. 74–77.
- [184] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart New York **2005**, S. 105–107.
- [185] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart New York **2005**, S. 195–199.
- [186] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart New York **2005**, S. 151–152.
- [187] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*, Springer-Verlag, Wien **2013**, S. 29–33.
- [188] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*, Springer-Verlag, Wien **2013**, S. 49 ff.
- [189] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*, Springer-Verlag, Wien **2013**, S. 36–40.
- [190] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*, Springer-Verlag, Wien **2013**, S. 121–128.
- [191] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*, Springer-Verlag, Wien **2013**, S. 146.
- [192] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*, Springer-Verlag, Wien **2013**, S. 195–197.

- [193] J. Bauch, R. Rosenkranz, *Physikalische Werkstoffdiagnostik*, Springer-Verlag GmbH, Deutschland **2017**, S. 60–61.
- [194] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*, Springer-Verlag, Wien **2013**, S. 209–211.
- [195] J. Bauch, R. Rosenkranz, *Physikalische Werkstoffdiagnostik*, Springer-Verlag GmbH, Deutschland **2017**, S. 68–69.
- [196] M. Otto, *Analytische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2019**, S. 611–613.
- [197] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart New York **2005**, S. 33–42.
- [198] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1989**, S. 57–60.
- [199] J. Fabri, U. Graeser, T. A. Simo, Xylenes in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2012**, S. 643–664.
- [200] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry in*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1997**, S. 392ff.
- [201] O. Türk, *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe*, Springer Vieweg, Wiesbaden **2014**, S. 392.
- [202] T. Werpy, G. P. (Hrsg.), *Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume I—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, Pacific Northwest National Laboratory and National Renewable Energy Laboratory **2004**, S. 27.
- [203] R. J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1499–1597.
- [204] J. Lewkowski, *Arkivoc* **2001**, *2001*, 17–54.
- [205] J. J. Roylance, T. W. Kim, K.-S. Choi, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1840–1847.
- [206] M. Durant-Pinchart, (Ed.: I. n. d. I. p. industrielle), Frankreich, **1985**.
- [207] M. Weers, A. R. von Seggern, H. Vocke, D. H. Taffa, M. Wark, *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, *7*, 1402–1415.
- [208] V. W. Lau, M. B. Mesch, V. Duppel, V. Blum, J. Senker, B. V. Lotsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1064–1072.
- [209] Y. Miyake, G. Seo, K. Matsushashi, N. Takada, K. Kanai, *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 6083–6093.
- [210] X. Yuan, K. Luo, Y. Wu, J. He, Z. Zhao, D. Yu, *Nanomaterials* **2018**, *8*.
- [211] B. V. Lotsch, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4956–4968.
- [212] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Springer Fachmedien, Wiesbaden **2015**, S. 94.
- [213] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Math. Phys.* **1918**, *2*, 98–100.
- [214] S. Tischer, M. Bornhorst, J. Amsler, G. Schoch, O. Deutschmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 16785–16797.
- [215] P. M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer, *Thermochim. Acta* **2004**, *424*, 131–142.
- [216] G. M. Crews, W. Ripperger, D. B. Kersebohm, T. Güthner, B. Mertschenk, Melamine and Guanamines in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2012**, S. 377–392.
- [217] J. Bai, C. Yin, H. Xu, G. Chen, Z. Ni, Z. Wang, Y. Li, S. Kang, Z. Zheng, X. Li, *J. Colloid. Interface Sci.* **2018**, *532*, 280–286.
- [218] F. Li, T. Li, L. Zhang, Y. Jin, C. Hu, *Appl. Catal. B* **2021**, *296*, 120316–120326.
- [219] O. C. Compton, D. A. Dikin, K. W. Putz, L. C. Brinson, S. T. Nguyen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 892–896.
- [220] D. Feng, Z. Zhou, M. Bo, *Polymer Degradation and Stability* **1995**, *50*, 65–70.
- [221] D. V. Sivkov, O. V. Petrova, S. V. Nekipelov, A. S. Vinogradov, R. N. Skandakov, K. A. Bakina, S. I. Isaenko, A. M. Ob'edkov, B. S. Kaverin, I. V. Vilkov, V. N. Sivkov, *Appl. Sci.* **2022**, *12*, 7744–7754.
- [222] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart New York **2005**, S. 44–56.
- [223] H. Inoki, G. Seo, K. Kanai, *Applied Surface Science* **2020**, *534*, 147569–147578.

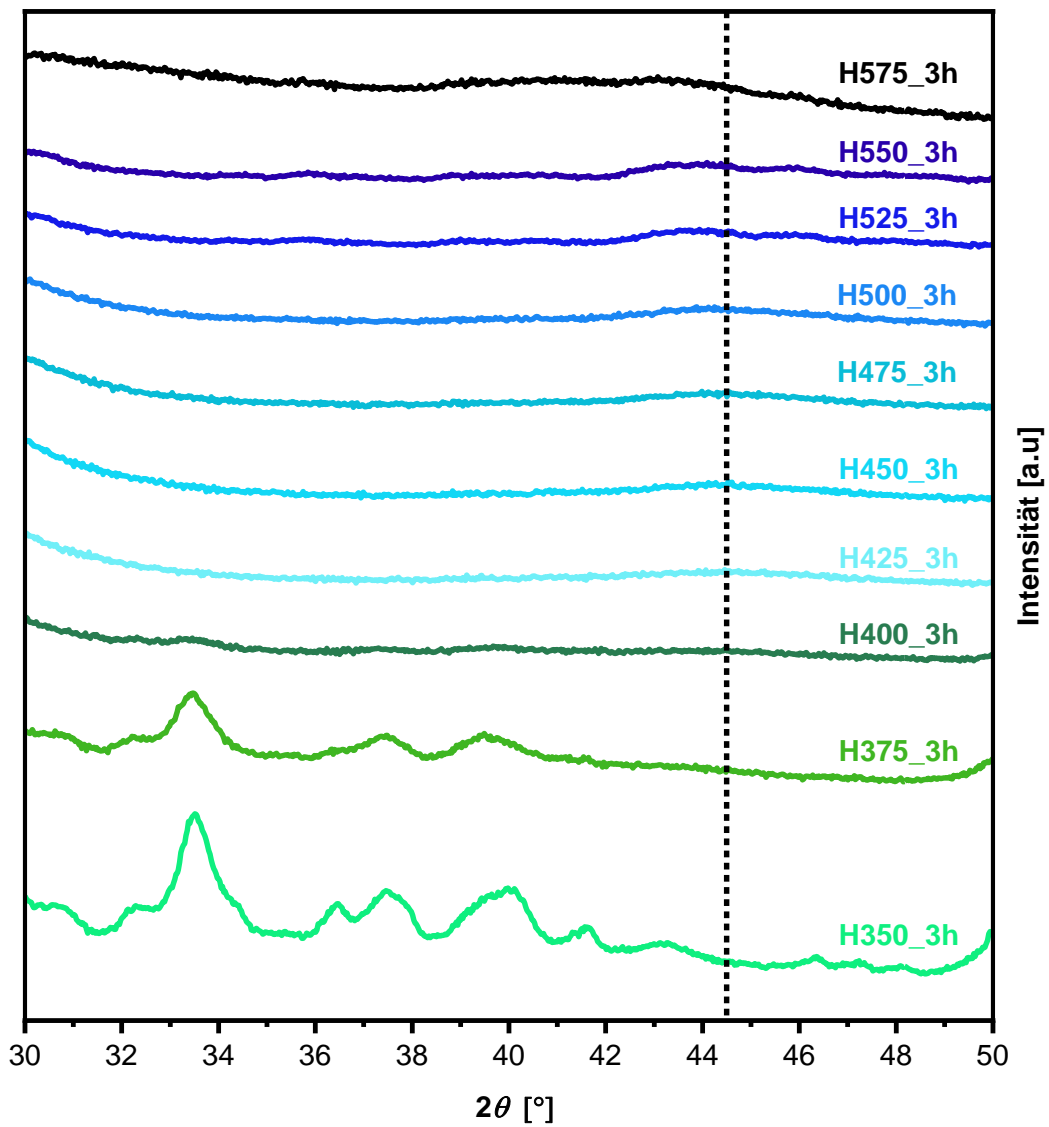
- [224] K. Huthmacher, D. Most, Cyanuric Acid and Cyanuric Chloride in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2012**, S. 1–21.
- [225] S. Dolai, J. Barrio, G. Peng, A. Grafmüller, M. Shalom, *Nanoscale* **2019**, *11*, 5564–5570.
- [226] P. Praus, A. Smýkalová, K. Foniok, V. Novák, J. Hrbáč, *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 105498–105509.
- [227] H. May, *J. Appl. Chem.* **1959**, *9*, 340–344.
- [228] K. S. W. Sing, Adsorption by Active Carbons in *Adsorption by Powders and Porous Solids* (Ed.: J. R. F. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin), Elsevier Ltd, Amsterdam **2014**, S. 321–391.
- [229] A. A. Isirikyan, A. V. Kiselev, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 601–607.
- [230] D. B. Nimbalkar, M. Stas, S. S. Hou, S. C. Ke, J. J. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 19087–19095.
- [231] J. Xu, Y. Li, S. Peng, G. Lu, S. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7657–7665.
- [232] M. Zhang, J. Xu, R. Zong, Y. Zhu, *Appl. Catal. B* **2014**, *147*, 229–235.
- [233] Z. Wang, W. Guan, Y. Sun, F. Dong, Y. Zhou, W. K. Ho, *Nanoscale* **2015**, *7*, 2471–2479.
- [234] H. B. Zheng, W. Chen, H. Gao, Y. Y. Wang, H. Y. Guo, S. Q. Guo, Z. L. Tang, J. Y. Zhang, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 10746–10753.
- [235] R. Vijayarangan, M. Sakar, R. Ilangoan, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **2021**, *33*, 9057–9065.
- [236] E. Alwin, K. Kocí, R. Wojcieszak, M. Zielinski, M. Edelmannová, M. Pietrowski, *Materials* **2020**, *13*.
- [237] X. L. Wang, W. Q. Fang, W. Liu, Y. Jia, D. Jing, Y. Wang, L.-Y. Yang, X.-Q. Gong, Y.-F. Yao, H. G. Yang, X. Yao, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 19227–19236.
- [238] M. Wen, K. Mori, T. Kamegawa, H. Yamashita, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11645–11648.
- [239] Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 68–89.
- [240] A. v. Seggern, *Die Anwendung von graphitischen Kohlenstoffnitriden zur photokatalytischen Reduktion von 5-Hydroxymethylfurfural zu 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan*, Bachelorarbeit, Oldenburg **2021**.
- [241] X. Zhu, Y. Lin, J. San Martin, Y. Sun, D. Zhu, Y. Yan, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2843–2853.
- [242] S. Park, J. Jeong, K. I. Fujita, A. Yamamoto, H. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12708–12714.
- [243] X. Lang, H. Ji, C. Chen, W. Ma, J. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3934–3937.
- [244] X. Q. Hu, J. R. Chen, Q. Wei, F. L. Liu, Q. H. Deng, A. M. Beauchemin, W. J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12163–12167.
- [245] A. Yuan, H. Lei, Z. Wang, X. Dong, *J. Colloid. Interface Sci.* **2020**, *560*, 40–49.
- [246] J.-J. Zhang, J.-M. Ge, H.-H. Wang, X. Wei, X.-H. Li, J.-S. Chen, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 3441–3445.
- [247] Y. Liu, A. Yuan, Y. Xiao, H. Yu, X. Dong, *Ceram. Int.* **2020**, *46*, 16157–16165.
- [248] M. Bouroushian, *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*, Springer, Heidelberg Dordrecht London New York **2010**.
- [249] A. Simon, *Studie zu photokatalytischen Reaktionen für die Bindungsknüpfung zwischen Amininen und Alkenen mit g-C₃N₄*, Bericht zum Forschungspraktikum, Universität Oldenburg **2020**.
- [250] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, *Organikum*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim **2001**, S. 427.
- [251] M. Carmack, D. F. DeTar, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2029–2033.
- [252] W. Li, X. Wu, Z. Zhao, A. Qin, R. Hu, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2015**, *48*, 7747–7754.

- [253] V. V. Kul'ganek, L. A. Yanovskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci* **1979**, 2402–2403.
- [254] Z. Wang, Willgerodt-Kindler Reaction in *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents* (Ed.: Z. Wang), John Wiley & Sons, Inc. **2010**, S. 3018–3025.
- [255] P. Zhang, W. Chen, M. Liu, H. Wu, *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 14269–14276.
- [256] S. Cramer, *Untersuchungen zur Willgerodt-Kindler Reaktion unter dem Einfluss von Licht*, Forschungsbericht, Oldenburg **2021**.
- [257] U.-C. Yoon, J.-U. Kim, E. Hasegawa, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4421–4423.
- [258] E. Hasegawa, W. Xu, P. S. Mariano, U. C. Yoon, J. U. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8099–8111.
- [259] X. M. Zhang, P. S. Mariano, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1655–1660.
- [260] Y. Zhao, J. R. Chen, W. J. Xiao, *Org. Lett.* **2016**, 18, 6304–6307.
- [261] K. Nakajima, M. Kitagawa, Y. Ashida, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 8900–8903.
- [262] S. K. Pagire, N. Kumagai, M. Shibasaki, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 5168–5174.
- [263] M. Warsitz, S. Doye, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 15121–15125.
- [264] W. Xu, X. M. Zhang, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8863–8878.
- [265] T. Ohno, N. Murakami, T. Koyanagi, Y. Yang, *J. CO₂ Util.* **2014**, 6, 17–25.
- [266] D. Zheng, W. Chen, Z. Huang, S. Wang, *ChemPhotoChem* **2022**, 6.
- [267] I. M. Szilágyi, B. Fórizs, O. Rosseler, Á. Szegedi, P. Németh, P. Király, G. Tárkányi, B. Vajna, K. Varga-Josepovits, K. László, A. L. Tóth, P. Baranyai, M. Leskelä, *J. Catal.* **2012**, 294, 119–127.
- [268] M. Goldbach, A. Roppertz, P. Langenfeld, M. Wackerhagen, S. Füger, S. Kureti, *Chem. Eng. Technol.* **2017**, 40, 2035–2043.
- [269] B. A. Hunter, P. M. Woodward, T. Vogt, *Golden Book of Phase Transitions* **2002**, 1, 1–123.
- [270] D. B. Hernandez-Uresti, D. Sánchez-Martínez, A. Martínez-de la Cruz, S. Sepúlveda-Guzmán, L. M. Torres-Martínez, *Ceram. Int.* **2014**, 40, 4767–4775.
- [271] K.-i. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Electrochem. commun.* **2000**, 2, 207–210.
- [272] H. Ikai, K. Nakamura, M. Shirato, T. Kanno, A. Iwasawa, K. Sasaki, Y. Niwano, M. Kohno, *Antimicrob. Agents Chemother.* **2010**, 54, 5086–5091.
- [273] K. Anzai, T. Aikawa, Y. Furukawa, Y. Matsushima, S. Urano, T. Ozawa, *Arch. Biochem. Biophys.* **2003**, 415, 251–256.
- [274] H. Yuzawa, M. Aoki, K. Otake, T. Hattori, H. Itoh, H. Yoshida, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 25376–25387.
- [275] S. M. Hosseini, M. Ghiaci, S. A. Kulinich, W. Wunderlich, H. Farrokhpour, M. Saraji, A. Shahvar, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 27477–27485.
- [276] D. Nicewicz, H. Roth, N. Romero, *Synlett* **2015**, 27, 714–723.
- [277] B. Bharti, S. Kumar, H. N. Lee, R. Kumar, *Sci. Rep.* **2016**, 6, 32355–32366.
- [278] Y. J. Zhu, F. Chen, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 6462–6555.
- [279] T. Alammar, I. Hamm, V. Grasmik, M. Wark, A. V. Mudring, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 6920–6932.
- [280] R. Lozano-Rosas, D. G. Lamas, F. Sánchez-Ochoa, G. H. Cocolletzi, T. V. K. Karthik, M. J. Robles-Águila, *Appl. Phys. A* **2021**, 127.
- [281] T. Ungár, *Scr. Mater.* **2004**, 51, 777–781.
- [282] Y. H. Chew, J. Y. Tang, L. J. Tan, B. W. J. Choi, L. L. Tan, S. P. Chai, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 6265–6268.
- [283] P. C. Knupe-Wolfgang, *Untersuchungen zur Synthese vom Z-Schema aus g-C₃N₄ und WO₃ für die photokatalytische Wasserspaltung*, Forschungsbericht, Oldenburg **2022**.
- [284] Y. Yang, M. Qiu, L. Li, Y. Pi, G. Yan, L. Yang, *Solar RRL* **2018**, 2.
- [285] G. Zhao, X. Huang, F. Fina, G. Zhang, J. T. S. Irvine, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 3416–3422.
- [286] J. Soldat, G. W. Busser, M. Muhler, M. Wark, *ChemCatChem* **2016**, 8, 153–156.

- [287] K. T. Ng, D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2094–2102.
- [288] S. F. Ho, S. Contarini, J. W. Rabalais, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4779–4788.
- [289] V. I. Nefedov, M. N. Firsov, I. S. Shaplygin, *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena* **1982**, *26*, 65–78.
- [290] F. A. Stevie, C. L. Donley, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2020**, *38*, –.
- [291] C. Sleigh, A. P. Pijpers, A. Jaspers, B. Coussens, R. J. Meier, *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena* **1996**, *77*, 41–57.
- [292] C. J. Powell, *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena* **2012**, *185*, 1–3.
- [293] H. Hata, Y. Kobayashi, V. Bojan, W. J. Youngblood, T. E. Mallouk, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 794–799.
- [294] C.-E. Tan, J.-T. Lee, E.-C. Su, M.-Y. Wey, *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, *45*, 13330–13339.
- [295] Y. Zou, J.-W. Shi, D. Ma, Z. Fan, C. Niu, L. Wang, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 3752–3761.
- [296] Z. Mo, H. Xu, Z. Chen, X. She, Y. Song, J. Lian, X. Zhu, P. Yan, Y. Lei, S. Yuan, H. Li, *Appl. Catal. B* **2019**, *241*, 452–460.
- [297] J. Fu, Q. Xu, J. Low, C. Jiang, J. Yu, *Appl. Catal. B* **2019**, *243*, 556–565.
- [298] R. Ye, H. Fang, Y. Z. Zheng, N. Li, Y. Wang, X. Tao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 13879–13889.

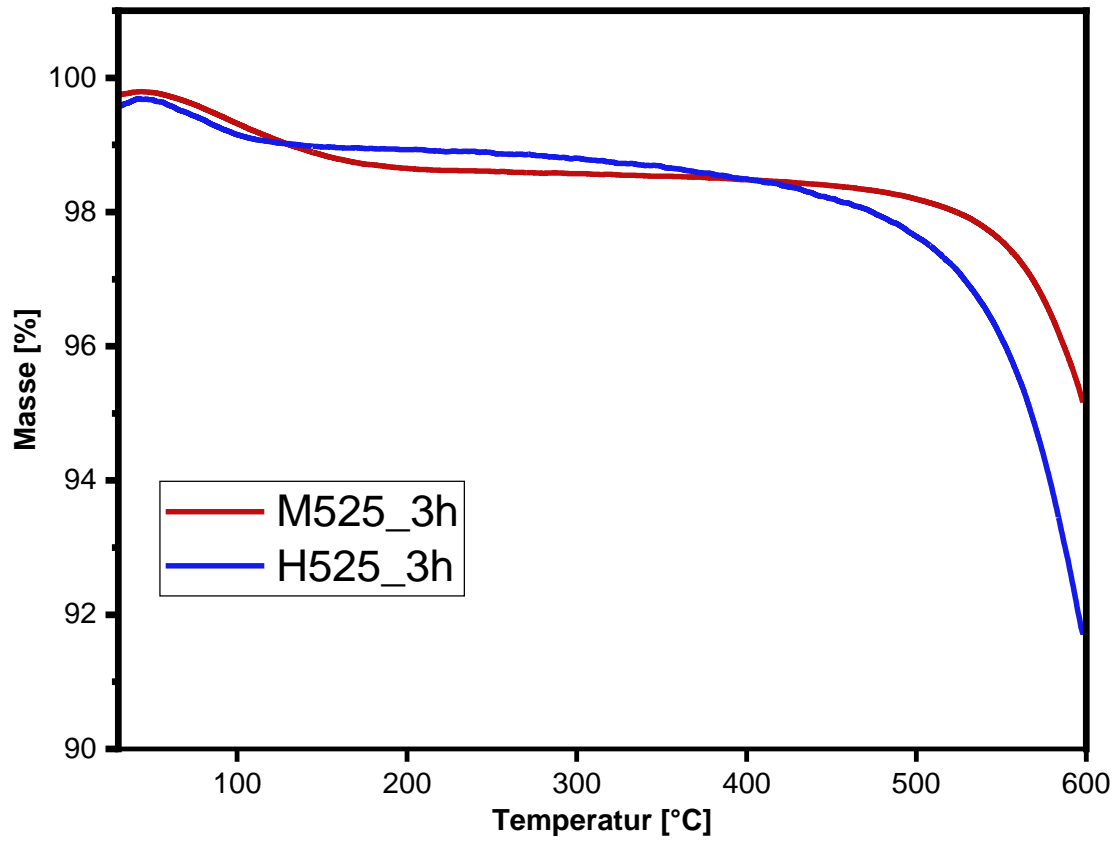
9 Anhang

XRDs



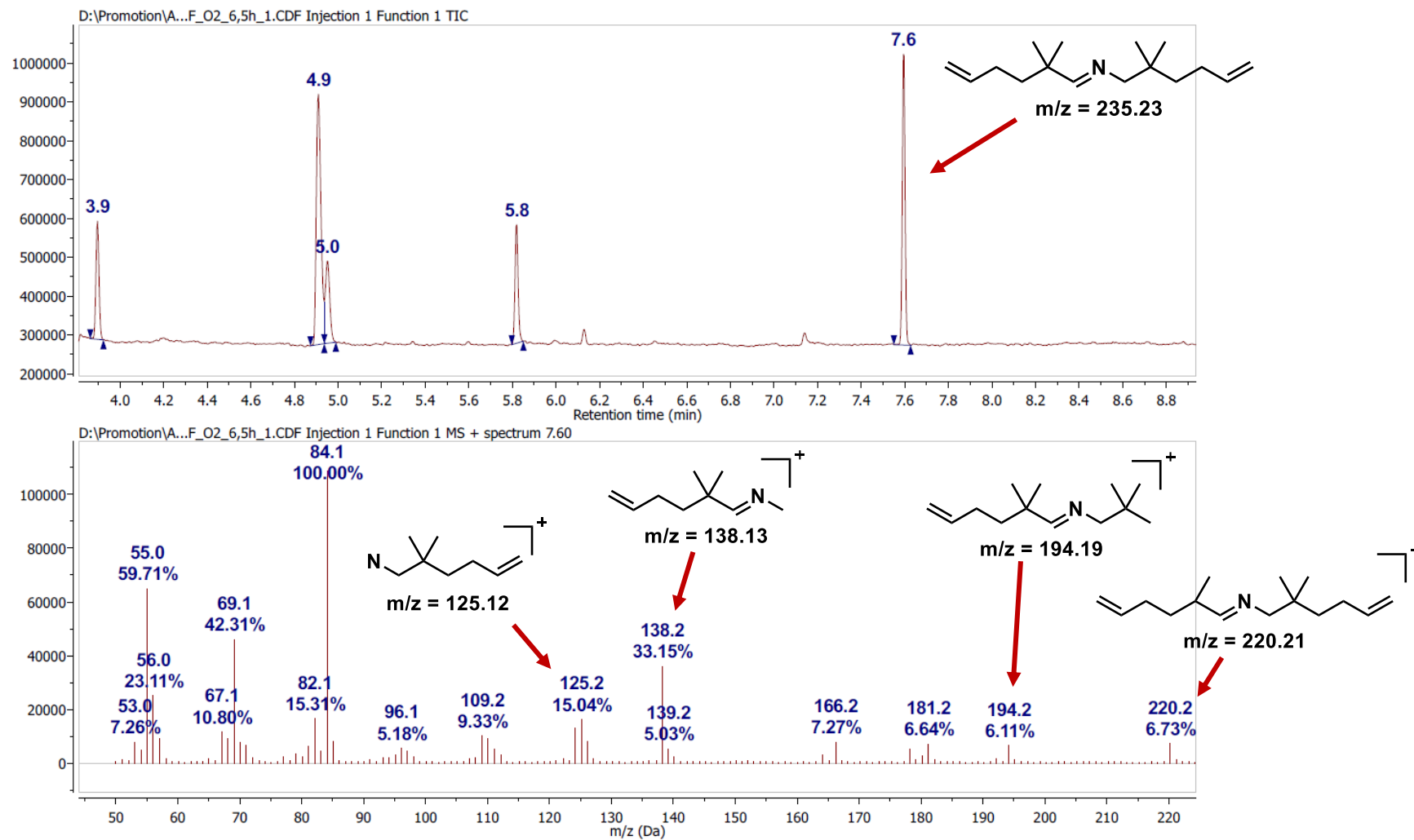
Anhang 9.1. Röntgen-Pulverdiffraktogramme im Bereich von 30–50° von bei unterschiedlichen Temperaturen aus Harnstoff hergestelltem PCN.

TGA

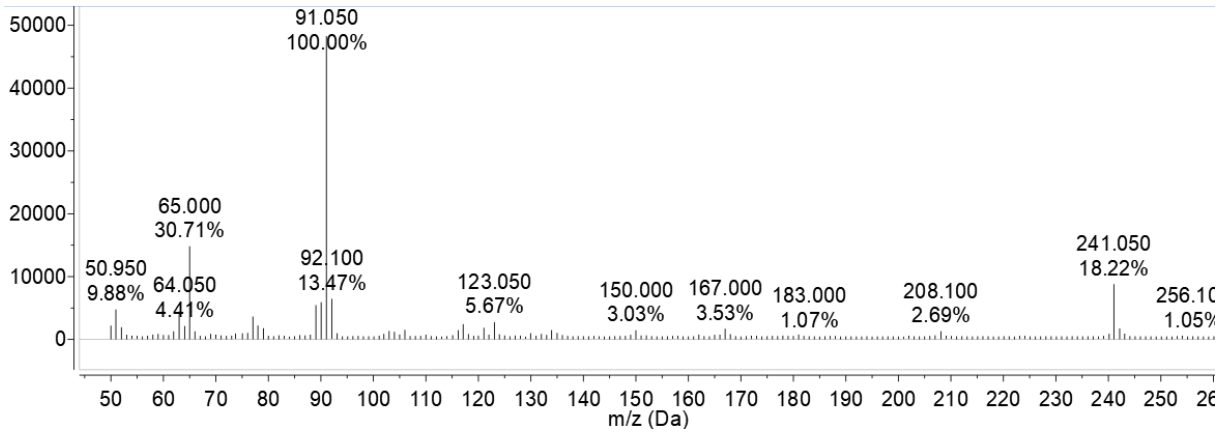


Anhang 9.2. Thermogravimetrische Analyse von M525_3h und H525_3h. Aufgetragen ist die Masse der Probe gegen die Temperatur.

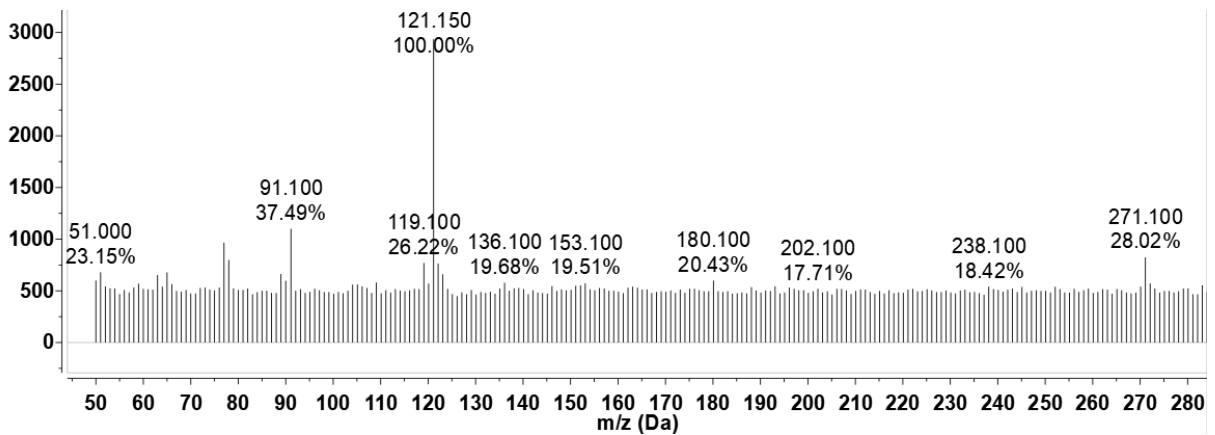
GC-MS Spektren



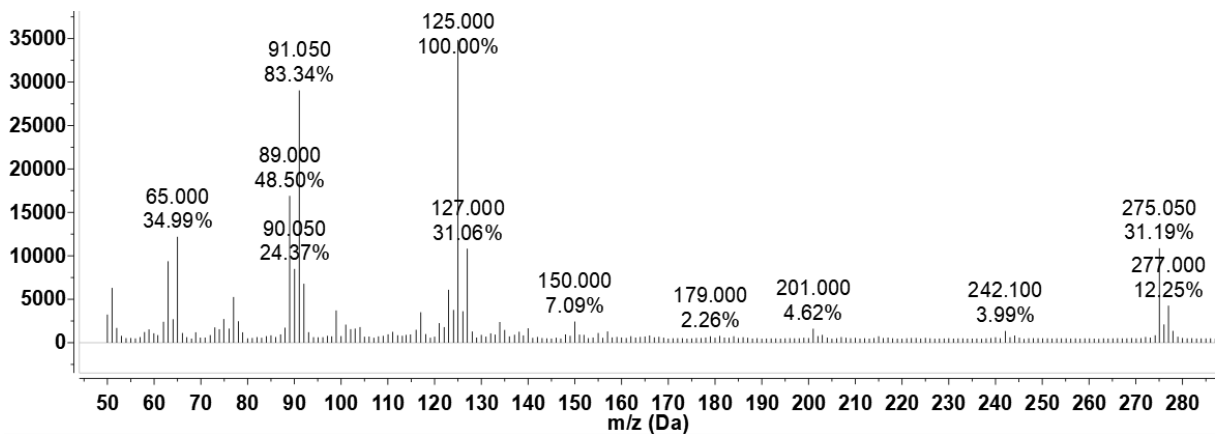
Anhang 9.3. GC-MS vom Versuch zur intramolekularen Hydroaminoalkylierung mit H550_3h in DMF unter O₂-Atmosphäre. Als Lichtquelle dienten 2 LEDs (405 nm) und als Reaktor wurde R1 eingesetzt.



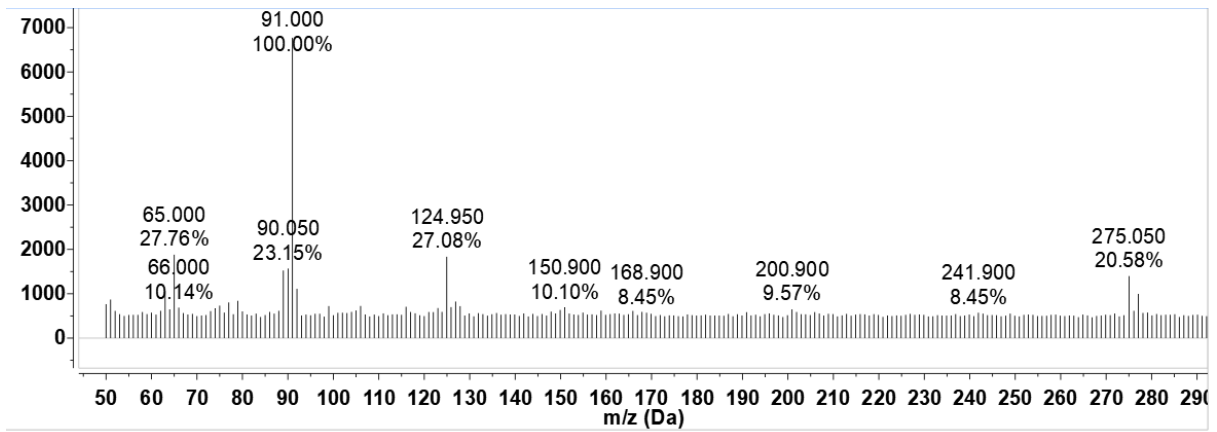
Anhang 9.4. GC-MS (EI) von *N*-Benzyl-2-phenylethanthioamid (**129**).



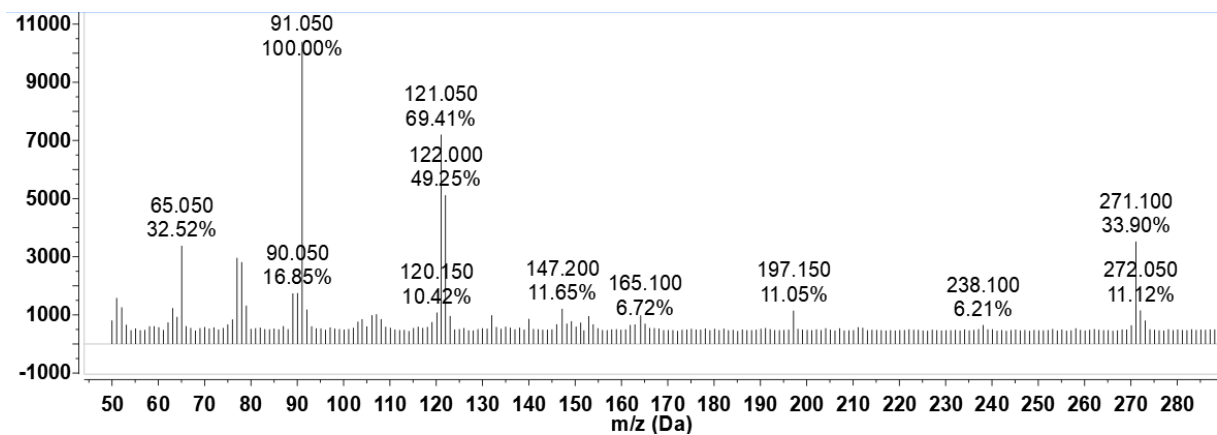
Anhang 9.5. GC-MS (EI) von *N*-(4-Methoxybenzyl)-2-phenylethanthioamid (**130**).



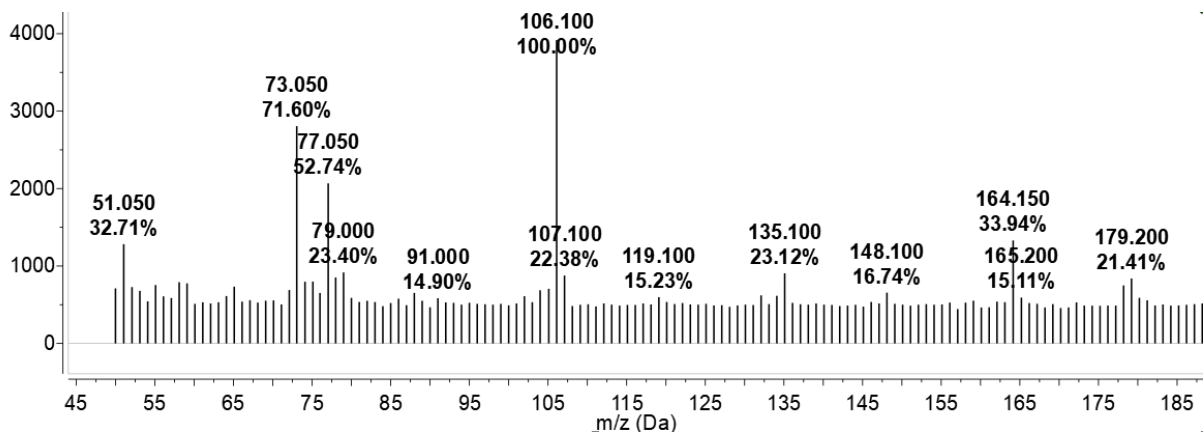
Anhang 9.6. GC-MS (EI) von *N*-(4-Chlorbenzyl)-2-phenylethanthioamid (**131**).



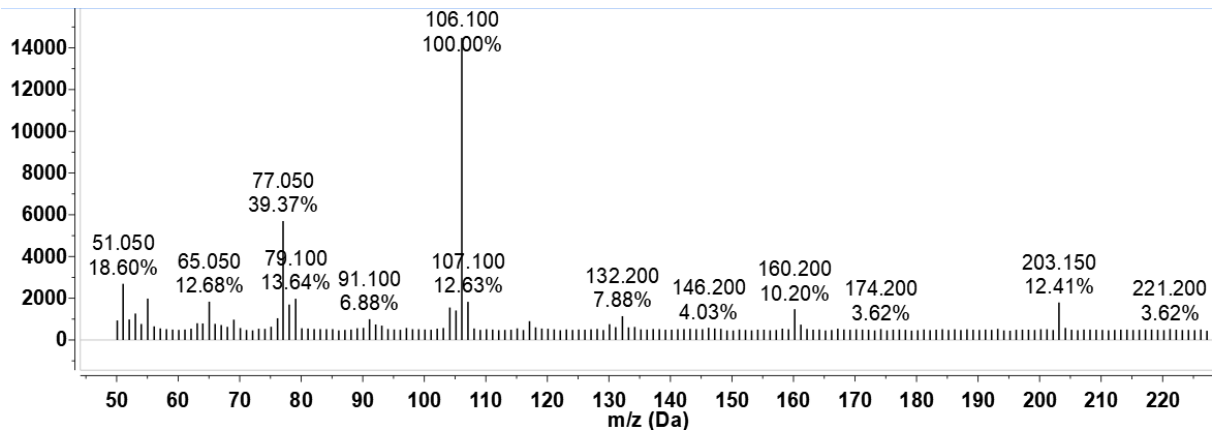
Anhang 9.7. GC-MS (EI) von *N*-Benzyl-2-(4-chlorphenyl)ethanthioamid (132).



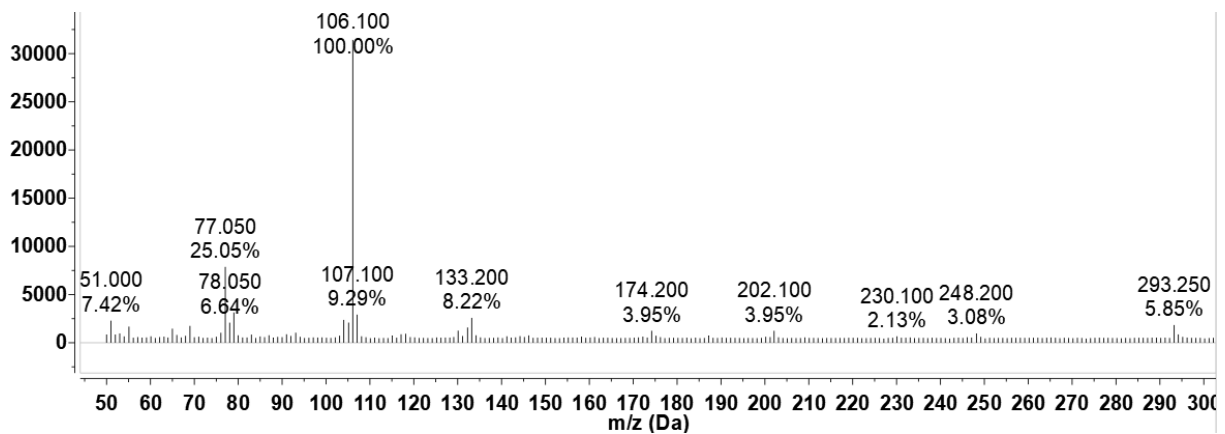
Anhang 9.8. GC-MS (EI) von *N*-Benzyl-2-(4-methoxyphenyl)ethanthioamid (133).



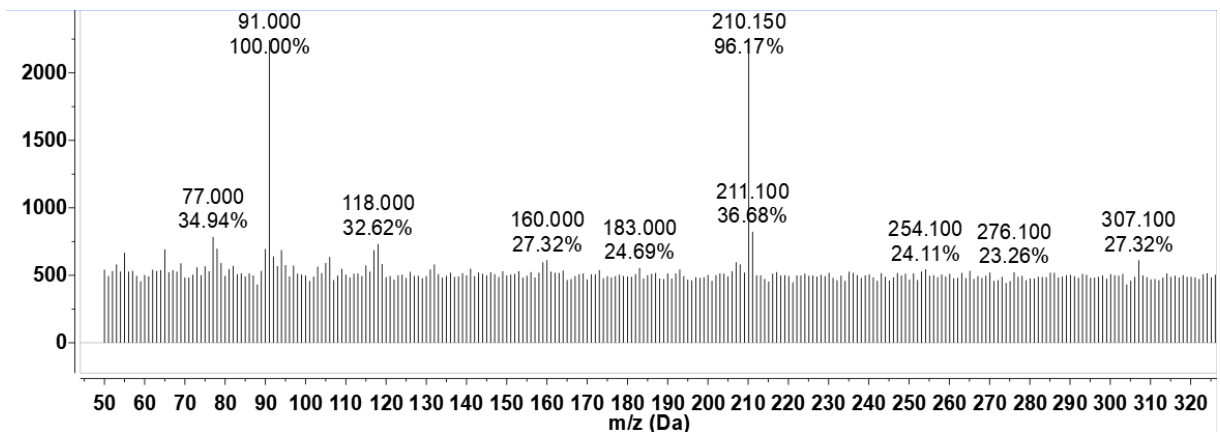
Anhang 9.9. GC-MS (EI) von *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin (176).



Anhang 9.10. GC-MS (EI) von 3-((Phenylamino)methyl)cyclohexan-1-on (177).

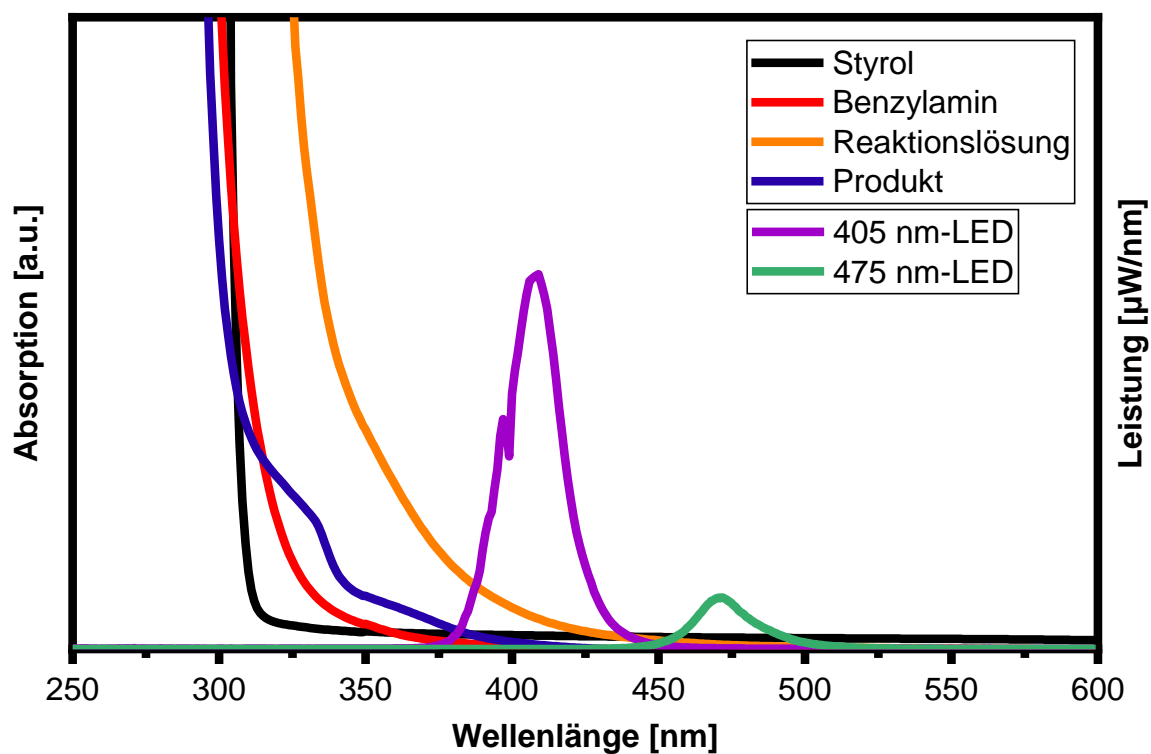


Anhang 9.11. GC-MS (EI) von Diethyl-2-(1-(phenylamino)propan-2-yl)malonate (178).



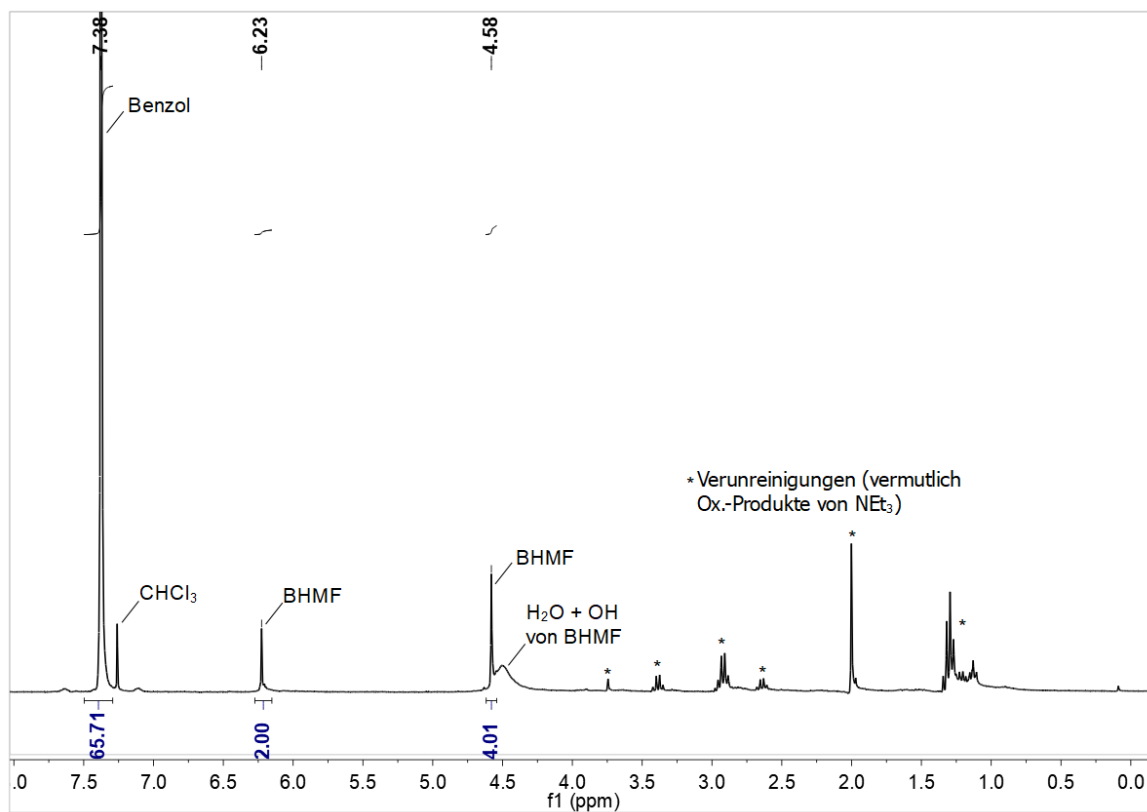
Anhang 9.12. GC-MS (EI) von 3-(3-Phenyl-1-(phenylamino)propyl)cyclohexan-1-on (179).

UV-Vis-Daten

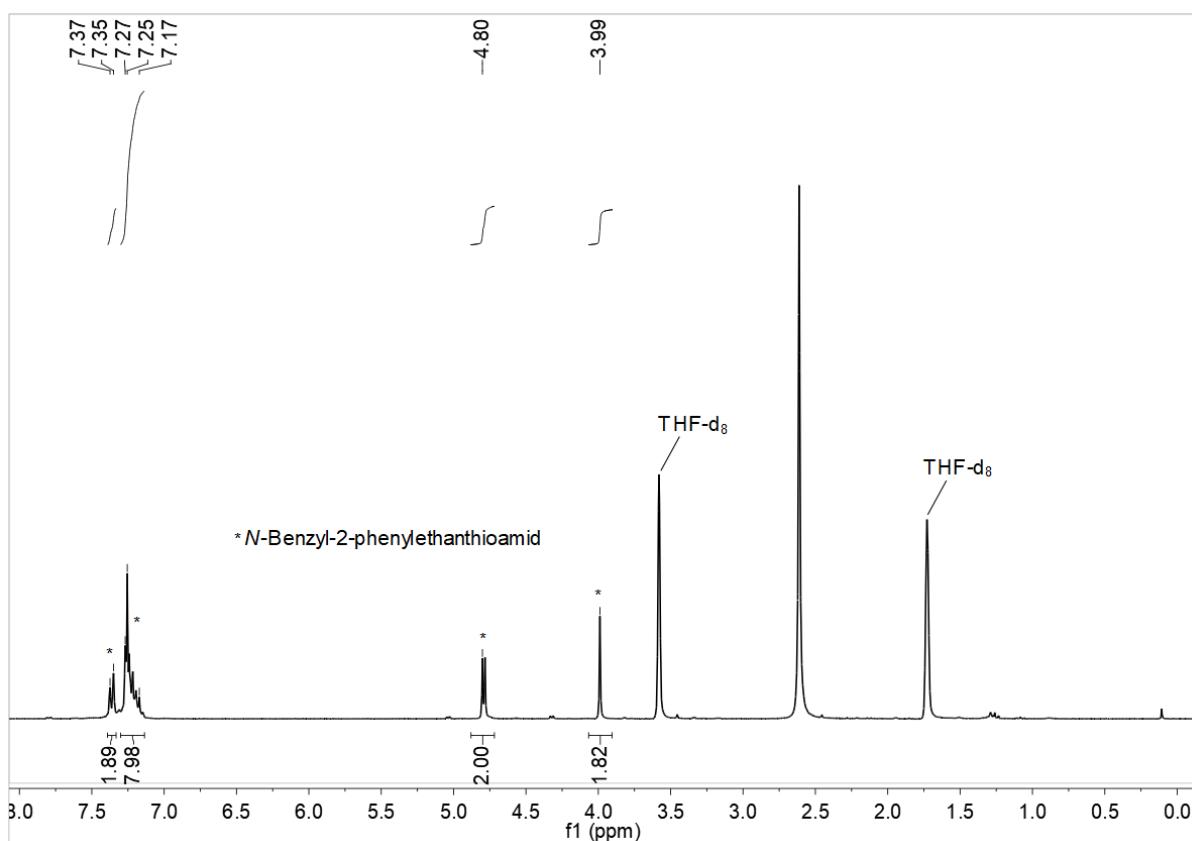


Anhang 9.13. Absorption der Ausgangsmaterialien Styrol (1 zu 1 in MeOH) und Benzylamin (1 zu 1 in MeOH), der Reaktionsmischung nach 48 h (1 zu 9 in MeOH) sowie des entsprechenden Produktes (1 zu 9 in CH_2Cl_2) der photochemischen WILLGERODT-KINDLER-Reaktion (linke Achse) im Vergleich zum aufgenommenen Spektrum einer 405 nm LED (rechte Achse).

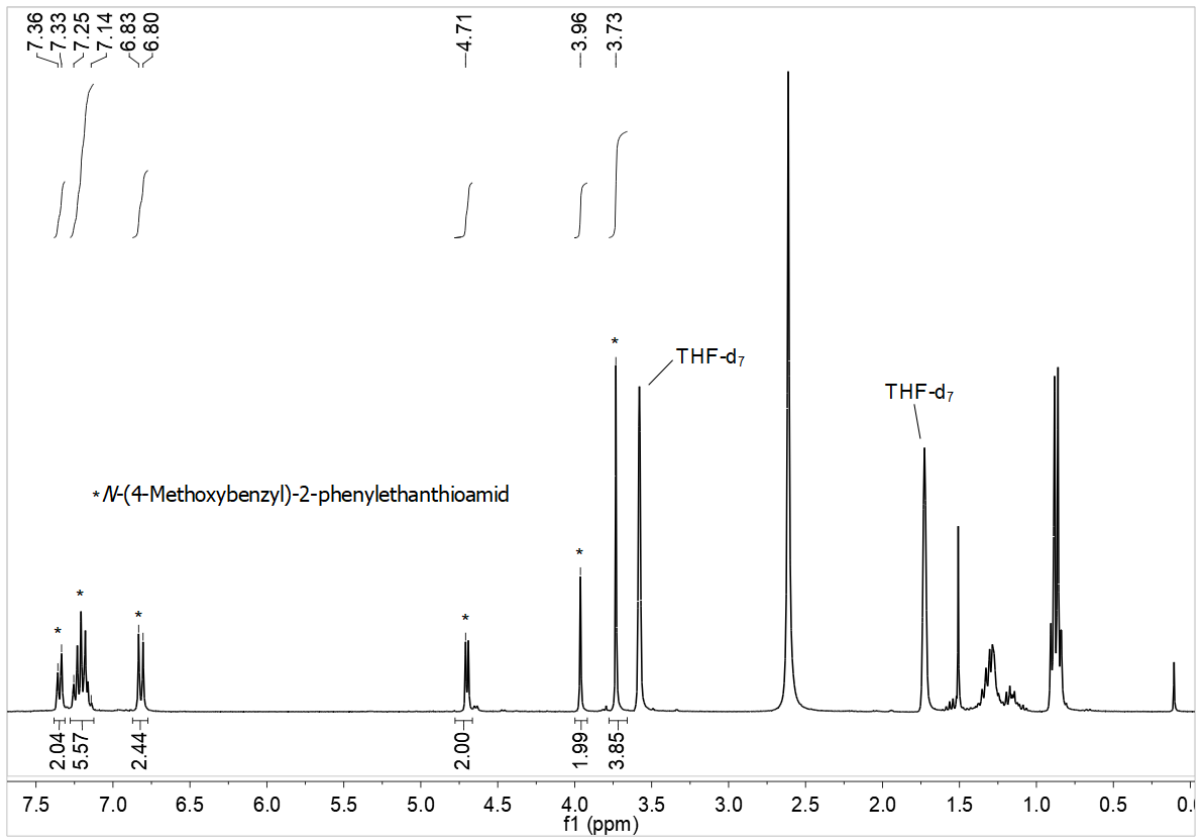
NMR Spektren



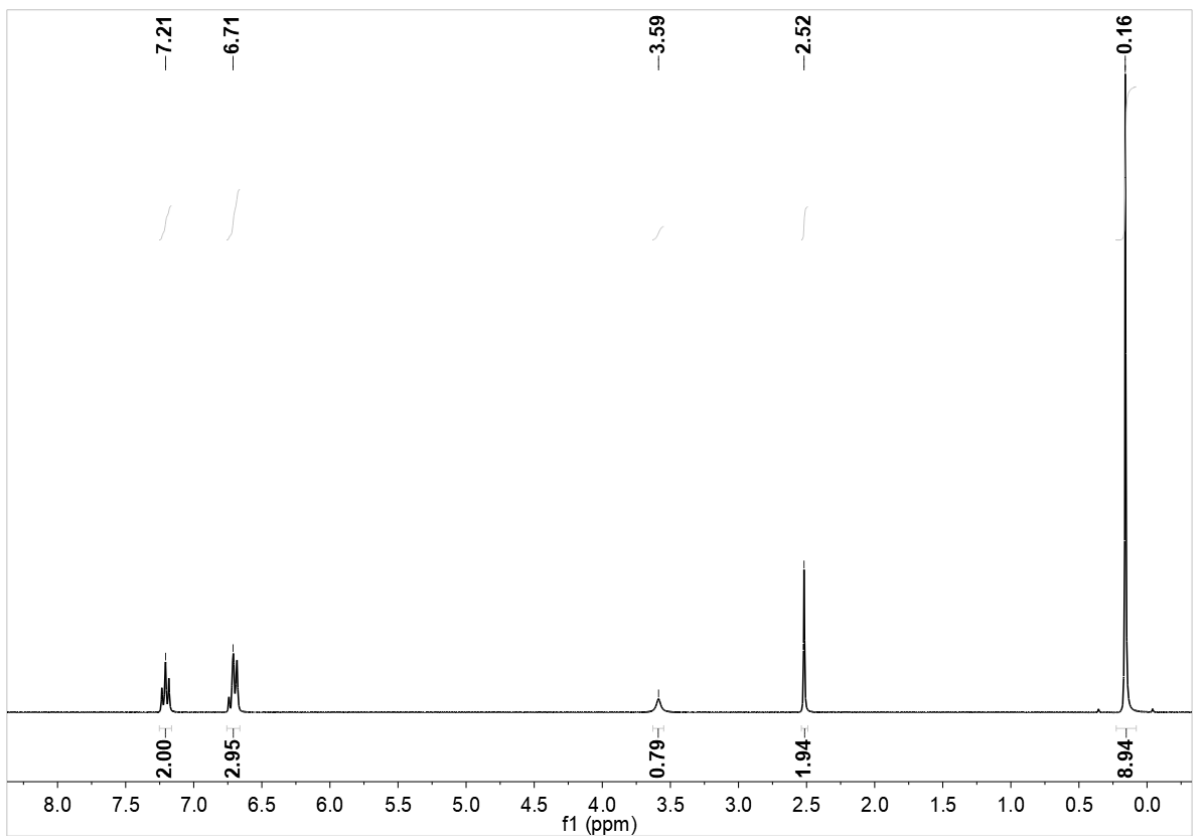
Anhang 9.14. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) von der Lösung der photokatalytischen Reduktion von HMF zu BHMf, welcher Benzol als Standard zugesetzt wurde.



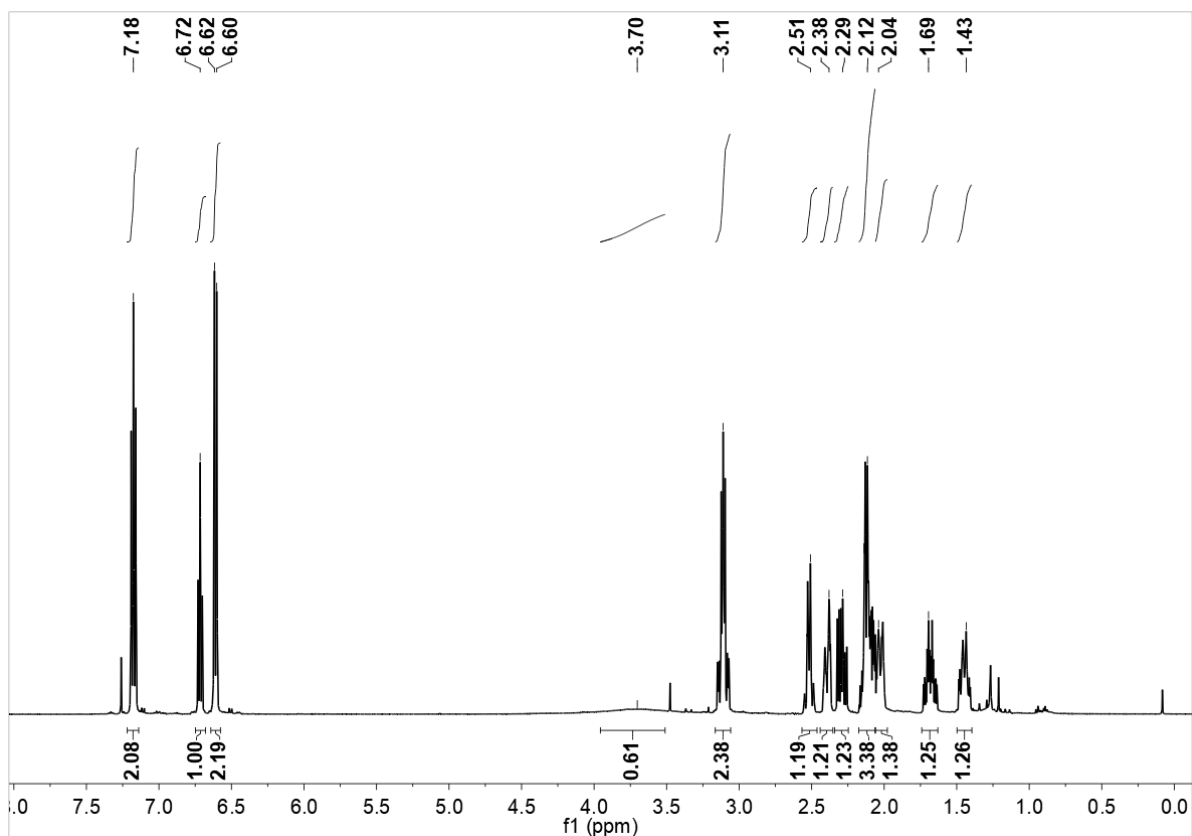
Anhang 9.15. ^1H NMR (300 MHz, THF-d_8) von *N*-Benzyl-2-phenylethanthioamid (**129**).



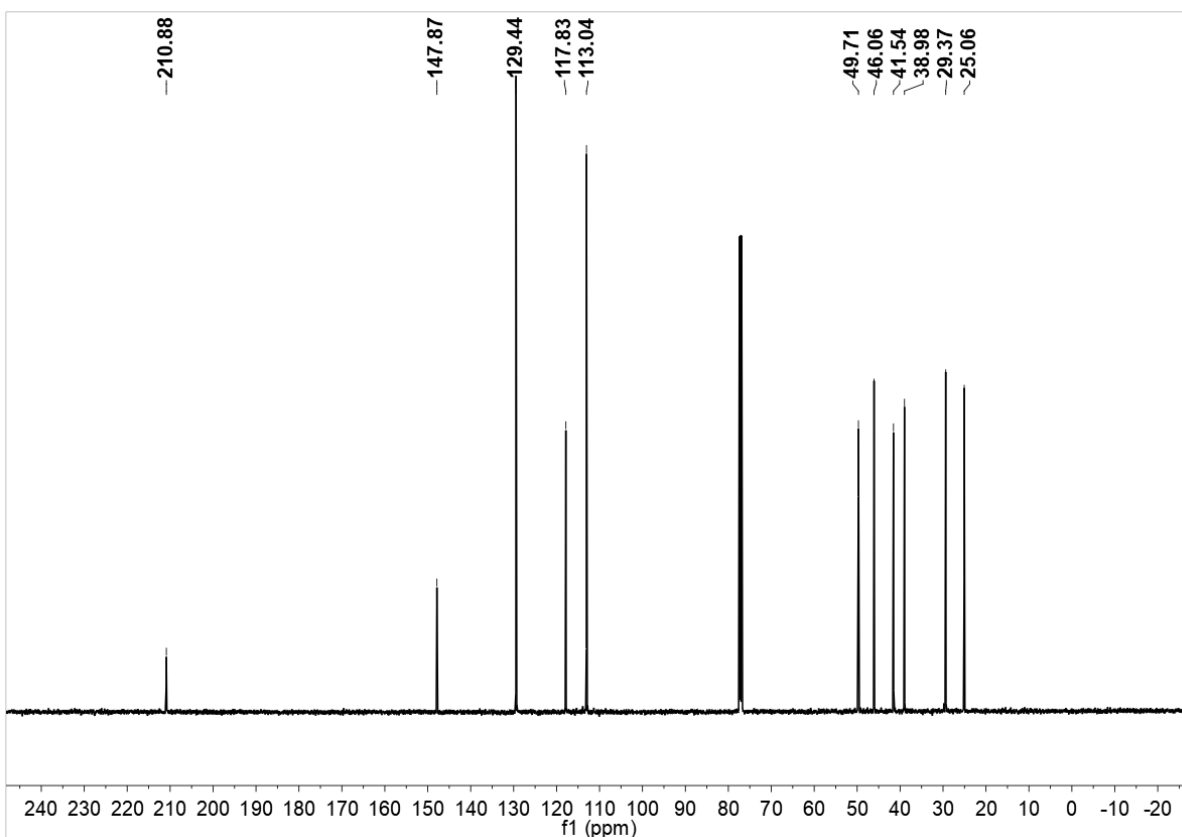
Anhang 9.16. ^1H NMR (300 MHz, THF- d_8) von *N*-(4-Methoxybenzyl)-2-phenylethanthioamid (**130**).



Anhang 9.17. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) von *N*-(Trimethylsilyl)methylanilin (**176**).



Anhang 9.18. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) von 3-((Phenylamino)methyl)cyclohexan-1-on (**177**).

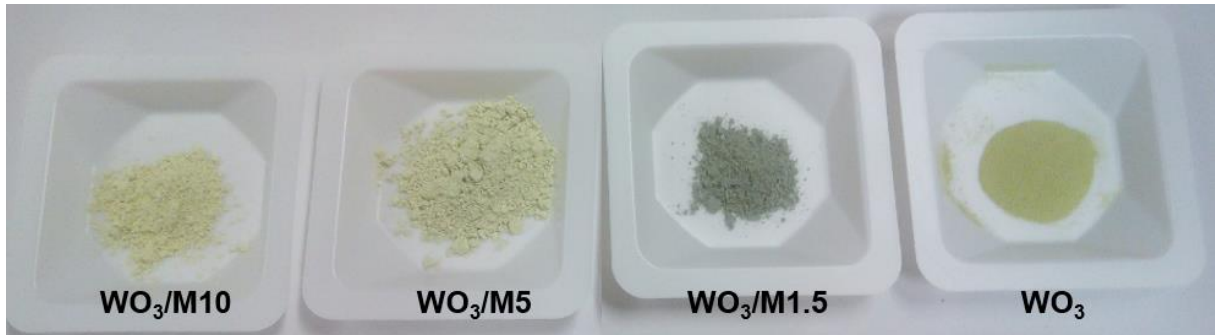


Anhang 9.19. ^{13}C NMR (125 MHz, DEPT, CDCl_3) von 3-((Phenylamino)methyl)cyclohexan-1-on (**177**).

Fotos der Katalysatoren



Anhang 9.20. Die aus kommerziellem WO₃ und Harnstoff hergestellten Katalysatoren.



Anhang 9.21. Die aus kommerziellem WO₃ und Melamin hergestellten Katalysatoren.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und dass keine anderen außer den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln benutzt wurden. Des Weiteren versichere ich, dass die Dissertation weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen hat. Zudem versichere ich, dass die Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg befolgt wurden und im Zusammenhang mit dem Promotionsvorhaben keine kommerziellen Vermittlungs- oder Beratungsdienste (Promotionsberatung) in Anspruch genommen worden sind.

Datum, Unterschrift

Publikationsliste

J. P. Hundt, M. Weers, V. Lührs, D. H. Taffa, M. Wark, Metal-free Photocatalysts in *Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Applications in Energy Conversion and Depollution* (Ed.: J. Strunk), WILEY-VCH GmbH, Weinheim **2021**, S. 245–268.

A. Bezaatpour, M. Amiri, H. Vocke, P. Bottke, M.-F. Zastra, M. Weers, M. Wark, *Low-pressure CO₂ fixation with epoxides via a new modified nano crystalline NH₂-MIL-101(Cr) in Solvent-free and cocatalyst free condition*, *J. CO₂ Util.* **2023**, 68, 102366.

M. Weers, A. R. von Seggern, H. Vocke, D. H. Taffa, M. Wark, *Two Ways to more NH₂-Groups: Formation of Polymeric Carbon Nitride via Melem Tetramer Nano Sheets or Supramolecular Assembly of Melamine and Cyanuric Acid for Applications as Photocatalyst*, *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, 7, 1402–1415.

