

Heterogene Katalyse

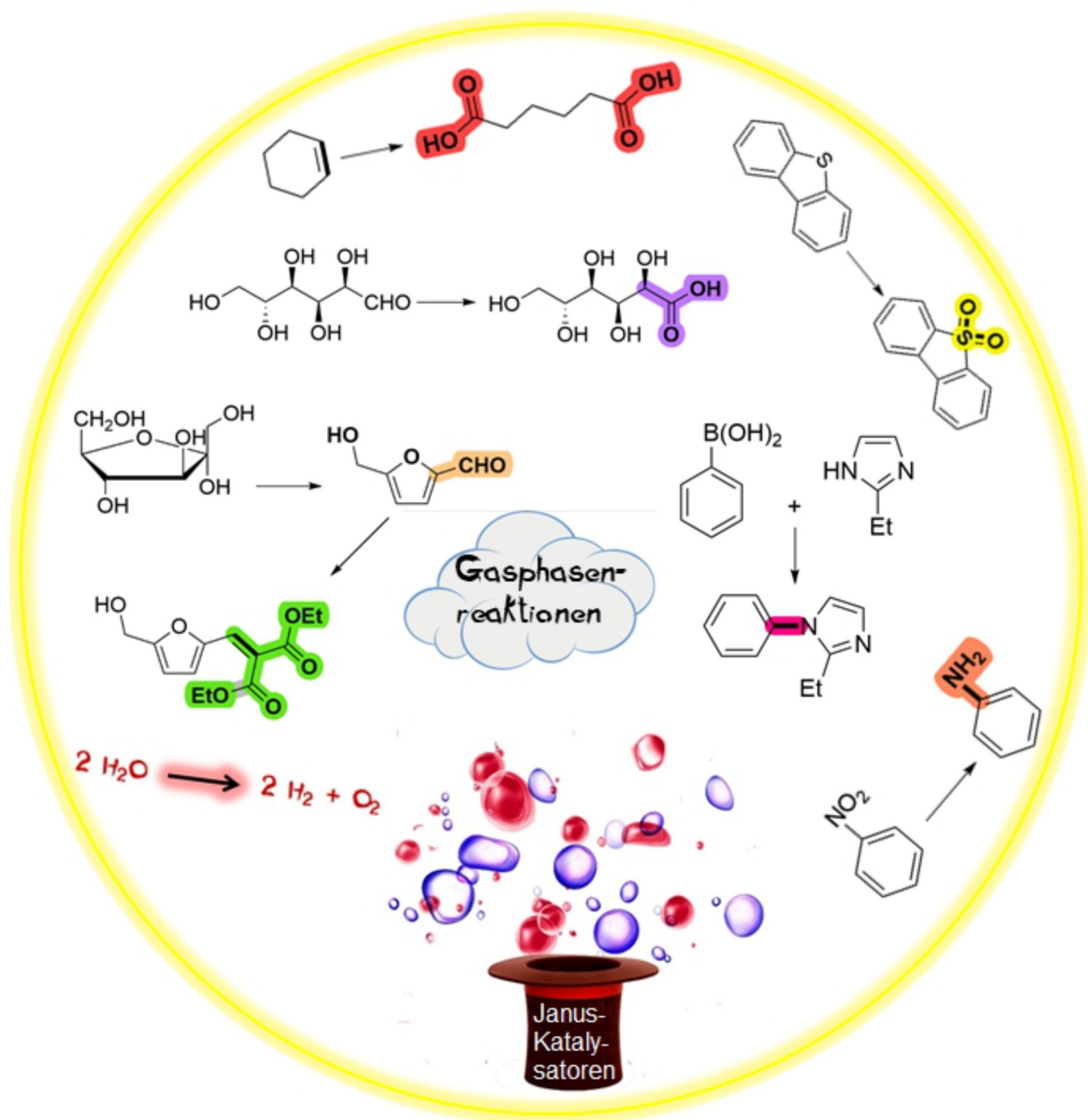
Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202206403

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202206403

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202206403

Aufgabenspezifische Janus-Materialien in der heterogenen Katalyse

Majid Vafaezadeh* und Werner R. Thiel*



Abstract: Janus-Materialien sind anisotrope Nano- und Mikroarchitekturen, die zwei verschiedene Seiten mit unterschiedlichen oder entgegengesetzten physikochemischen Eigenschaften aufweisen. Parallel zur Entwicklung neuer Methoden zur Herstellung dieser Materialien wurden entscheidende Fortschritte in Bezug auf Anwendungen erzielt, z. B. in der Biologie, der Katalyse, der Pharmazie und neuerdings auch in der Batterietechnologie. Dieser Kurzaufsatz stellt die jüngsten und wichtigsten Erfolge bei der Anwendung aufgabenspezifisch funktionalisierter Janus-Nanomaterialien im Bereich der heterogenen Katalyse für unterschiedliche chemische Transformationen vor. Er umfasst Reduktionsreaktionen, oxidative Entschwefelung und Farbstoffabbau, asymmetrische Katalyse, Biomassetransformationen, Kaskadenreaktionen, Oxidationsreaktionen, Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen, elektro- und photokatalytische Reaktionen sowie Gasphasenreaktionen. Zum Abschluss folgt ein Ausblick auf mögliche zukünftige Anwendungen.

1. Einführung

Janus(-artige) Materialien sind Partikel mit mindestens zwei verschiedenen, anisotrop verteilten Funktionalitäten auf der Oberfläche, für die in den letzten Jahren interessante neue Anwendungen gefunden wurden. Der Begriff "Janus" geht auf den römischen Gott Janus zurück, der einen Kopf mit zwei Gesichtern besitzt, die in entgegengesetzte Richtungen blicken, in die Zukunft und in die Vergangenheit. Der Begriff "Janus-Materialien" wurde erstmals 1989 von Casagrande verwendet, um kugelförmige Glaspartikel mit hydrophoben/hydrophilen Halbkugeln zu beschreiben,^[1] und wurde nach der Nobelpreisvorlesung von Pierre-Gilles de Gennes mit dem Titel "Weiche Materie"^[2] immer populärer.

Seitdem hat die Erforschung von Nano- und Mikroarchitekturen des Janus-Typs in verschiedenen Bereichen der Materialwissenschaft für Aufmerksamkeit gesorgt:^[3] Janus-Teilchen mit unterschiedlichen Formen und chemischer Zusammensetzung umfassen Materialien wie Kieselgel,^[4] organische Polymere,^[5] 2D-Graphen^[6] bis hin zu Zellulose.^[7] Sie decken eine Reihe von Anwendungen in verschiedenen Bereichen ab, z. B. in der Biomedizin,^[8] in der Flüssigkeits- oder Gastrennung und -reinigung^[9] sowie in der (Bio)sensorik.^[10] Janus-Teilchen mit entgegengesetzt geladenen Hemisphären weisen große Dipolmomente auf, die für die Fernpositionierung der Partikel in einem elektrischen Feld genutzt werden können, während Teilchen mit sowohl elektrischer als auch farblicher Anisotropie für elektronisches Papier verwendet werden können.^[11]

Verschiedene Formen von Janus-Materialien wurden jüngst erfolgreich in der Batterietechnologie eingesetzt, darunter in Lithium-Ionen-,^[12a,b] Lithium-Schwefel-,^[12c] Natrium-Ionen-,^[12d] Natrium-Schwefel-,^[12e] Natrium-Sauerstoff-^[12f] und Zink-Luft-Batterien^[12g,h] sowie als nicht entflammbarer Festelektrolyt in Lithium-Metall-Batterien.^[12i]

[*] Dr. M. Vafaezadeh, Prof. Dr. W. R. Thiel
Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Straße 54, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)
E-mail: vafaezadeh@chemie.uni-kl.de
thiel@chemie.uni-kl.de

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Um kurz auf das letztgenannte Thema einzugehen: Meng et al. stellten ein Komposit mit einer Janus-Membran auf Basis von Polyvinylformal (PVFM) her, die auf der porösen Seite einer vernetzten PVFM-Membran mit mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen (MWCNTs) beschichtet war, und schlugen dieses Material als membrangestützten Gel-Polymer-Elektrolyten (GPE) für Lithium-Sauerstoff-Batterien vor.^[13] Der von der Janus-Membran gestützte GPE ist für die Erweiterung und Aufrechterhaltung der stabilen Dreiphasengrenze für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) und die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) verantwortlich und reduziert den Grenzflächenwiderstand zwischen der Kathode und dem Elektrolyten. Die damit aufgebaute Batterie zeigte eine bemerkenswerte Lebensdauer von 150 Zyklen, eine enge Spannungslücke, eine maximale Entladekapazität sowie eine ausgezeichnete Ratenleistung. Alternativ stellten Liu et al. eine mikroporöse Janus-Membran mit sowohl leitenden als auch isolierenden Anteilen zur Stabilisierung von Lithium-Schwefel-Batterien her, indem sie verschiedene Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) auf Graphen-Nanosheets aufbrachten.^[14] Sie konnten zeigen, dass bei Verwendung einer auf ZIF-67/Graphen-basierten Janus-Membran als Ionenleiter eine Kapazitätserhaltung von 75.3 % nach 1700 Zyklen erreicht wurde.

Aufgrund ihrer faszinierenden Oberflächeneigenschaften mit abstimmbaren Polaritäten und Funktionalitäten haben Janus-Materialien in der heterogenen Katalyse außerordentliche Beachtung gefunden. Während sich die meisten früheren Berichte über Janus-Materialien auf die Methoden zur Herstellung von organischen/anorganischen Janus-Nanoarchitekturen mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften fokussierten,^[15] hat die Anwendung von Janus-Materialien insbesondere im letzten Jahrzehnt exponentiell zugenommen. Das rationale Design amphiphiler Janus-Komposite mit der Koexistenz hydrophober und hydrophiler Oberflächenregionen macht es möglich, sie als heterogene Tenseide für die Stabilisierung von nicht mischbaren Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsionssystemen einzusetzen.^[16] Im Gegensatz zu vielen homogenen Tensiden, die z. B. toxische quartäre Ammoniumkationen in Verbindung mit Halogenid-Gegenanionen enthalten, haben Tenseide vom Janus-Typ eine deutlich geringere negative Auswirkung auf die Umwelt, die auch von der effizienten Rückgewinnung der Materialien durch simple Filtration profitiert. Entsprechend bieten intelligent designte Janus-Materialien eine

hervorragende Möglichkeit zur Herstellung amphiphiler heterogener Katalysatoren für die Durchführung verschiedenster chemischer Reaktionen in sogenannten Pickering-Emulsionssystemen. Der Begriff "Pickering-Emulsion" bezeichnet eine Emulsion, die durch feste Partikel stabilisiert wird, die an der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen adsorbieren.^[17] Das Janus-Material fungiert dabei als heterogener Tensid bzw. als heterogener Phasentransferkatalysator (PTC) und trägt zusätzlich die katalytisch aktive Spezies. Dank der in der Regel hohen spezifischen Oberfläche derartiger Janus-Partikel kann die Beladung mit aktiven katalytischen Spezies hoch und gleichmäßig sein, was das Design und die Herstellung von leistungsstarken heterogenen Katalysatoren ermöglicht. Kürzlich wurden einige Zusammenfassungen über die Anwendung solcher Janus-Materialien veröffentlicht,^[18] die sich jedoch auf eine recht begrenzte Anzahl von katalytischen Anwendungen fokussierten, da sich die Entwicklung heterogener Janus-Katalysatoren zum Zeitpunkt der Veröffentlichung noch in einem recht frühen Stadium befand.

Der Begriff "aufgabenspezifisch" im Titel dieses Artikels bedeutet, dass die Rolle der Janus-Materialien weit über ihre tensidähnlichen oder emulgierenden Eigenschaften hinausreicht.^[2] Der vorliegende Übersichtsartikel konzentriert sich systematisch auf die jüngsten relevanten Fortschritte bei der (elektro-)chemischen Anwendung aufgabenspezifischer heterogener Janus-Nanokatalysatoren, die im Konzept einer neuen Generation heterogener Katalysatoren betrachtet werden. Auf Details zu den typischen Herstellungsmethoden für Janus-Materialien, wie sie bereits in früheren Beiträgen behandelt wurden, wird hier im Wesentlichen verzichtet.

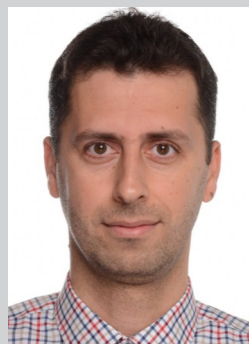
2. Anwendungen in der Katalyse

2.1. Reduktionsreaktionen

Nitroaromaten und insbesondere Nitrophenolderivate sind toxische und persistente Schadstoffe, die häufig aus Industrieabwässern stammen. Die Nitrogruppe erhöht dabei die Stabilität der Verbindungen gegenüber chemischem Abbau, insbesondere gegenüber Oxidationsreaktionen. In der Ver-

gangenheit wurden verschiedene Methoden für den Abbau von Nitroaromaten entwickelt, darunter photokatalytische Verfahren,^[19] die Fenton-Oxidation^[20] oder der biologische Abbau.^[21] Die meisten dieser Verfahren sind jedoch energieintensiv, kostspielig oder ineffizient. Janus-Materialien wurden als Träger für Metall-Nanopartikel umfassend untersucht. So erwiesen sich Übergangsmetall-Nanopartikel auf der Oberfläche von Janus-Materialien als effiziente Katalysatoren für die Reduktion von Nitroaromaten (Abbildung 1a).^[22] Es wurde gezeigt, dass die Reduktion von 4-Nitrophenol mit NaBH_4 an diesen Systemen spontan erfolgt, während in Abwesenheit eines Metallkatalysators eine sehr langsame Kinetik beobachtet wurde.^[23] Das Janus-Material mit seiner anisotropen Oberfläche kann als Komplexbildner für die Stabilisierung von Nanopartikeln dienen, seine hydrophoben Gruppen schützen die Nanopartikel.^[24] Durch eine angepasste Polarität und die kurzen Diffusionswege für öl- und wasserlösliche Substrate erhöht sich die Reaktions-effizienz.^[25] Kurze Diffusionswege wurden von Yan et al. für die Herstellung von Janus-Mesosilika-Nanosheets mit senkrechten Mesokanälen diskutiert, die Palladium-Nanopartikel für die Reduktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol mit NaBH_4 als Reduktionsmittel tragen.^[25] Die Autoren postulierten, dass die Anordnung der Janus-Nanosheets an der leicht zugänglichen Öl-Wasser-Grenzfläche die sonst nicht mischbaren Reaktionskompartimente zusammenbringt, was zu einer 13-fachen Verbesserung der katalytischen Aktivität im Vergleich zu einem rein hydrophil funktionalisierten und einer 4,6-fachen Verbesserung im Vergleich zu einem herkömmlichen Katalysator auf Siliciumdioxidbasis führt. Der Katalysator konnte recycelt und fünfmal wiederverwendet werden, wobei seine Aktivität erhalten blieb. Ein Janus-Filtermaterial mit Silbernanopartikeln wurde durch Adsorption von Ag^+ -Kationen und eine anschließende thermische Behandlung hergestellt, welche die Silber-Nanopartikel auf der Oberfläche stabilisiert.^[26] Ein interessantes Ergebnis dieser Arbeit ist, dass am Ende des Prozesses 4-Aminophenol aus dem durchlässigen Janus-Filter durch Elution mit Ethylacetat mit hoher Effizienz isoliert werden konnte.

Hantelförmige Janus-Partikel aus mesoporösem Kohlenstoff und einem periodischen mesoporösen Organosiliciumdioxid (PMO) erwiesen sich ebenfalls als effiziente Katalysatoren für die Reduktion von Nitroaromaten.^[27] Das



Majid Vafaezadeh promovierte in Chemie an der Sharif University of Technology, Teheran, Iran. Im Jahr 2018 wechselte er als Postdoc, finanziell unterstützt durch ein Georg Forster-Forschungsstipendium der Alexander von Humboldt-Stiftung, in die Arbeitsgruppe von Prof. Werner R. Thiel an der TU Kaiserslautern. Derzeit ist er als wissenschaftlicher Mitarbeiter in dieser Forschungsgruppe tätig. Sein Forschungsinteresse konzentriert sich auf die Synthese und Anwendung von Janus-Nanomaterialien für die heterogene Katalyse.



Werner R. Thiel promovierte 1990 in Chemie an der TU München bei Wolfgang A. Herrmann. Nach einem Postdoc-Aufenthalt in der Gruppe von Didier Astruc an der Université de Bordeaux I setzte er seine akademische Karriere in München fort. 1997 habilitierte er sich, im Jahr 2000 wurde er zum außerplanmäßigen Professor an der TU Chemnitz ernannt und 2004 wurde er ordentlicher Professor an der TU Kaiserslautern. Seit 2020 ist er Vizepräsident für Forschung und Technologie an dieser Universität. Sein Forschungsschwerpunkt liegt auf grund-

legenden Aspekten der homogenen Katalyse und der heterogenen Katalyse mit Single-Site-Katalysatoren.

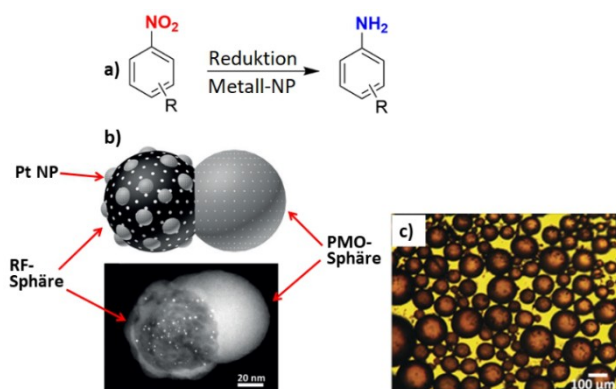


Abbildung 1. a) Reduktion von Nitroaromaten mit NaBH₄ in Gegenwart eines Janus-Katalysators auf der Basis von Metallnanopartikeln. b) Schematischer Aufbau des handelförmigen mesoporösen Kohlenstoff-PMO-Materials, das mit Platin-Nanopartikeln dekoriert ist, und TEM-Bild des Katalysators entsprechend der grafischen Darstellung. c) Mikroskopische Aufnahme der Pt/C&PMO-stabilisierten Wasser/Toluol-Emulsion. Nachgedruckt und angepasst mit Genehmigung aus Ref. [27]. © John Wiley and Sons (2017).

Material wurde durch Hydrolyse von 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol in einer kugelförmigen Form auf mesoporösen Resorcin-Formaldehyd-Kugeln (RF) hergestellt (Abbildung 1b). Es wurde für die Reduktion verschiedener Nitroaromaten mit NaBH₄ verwendet und ist auch ohne Rühren der Reaktionsmischung wirksam. Hierfür wurden Platin-Nanopartikel (Durchmesser: 1–5 nm) selektiv auf das RF-Kompartiment aufgebracht, das anschließend durch Karbonisierung unter N₂ in mesoporöse Kohlenstoffkugeln umgewandelt wurde, was zu einem Pt/C&PMO-Janus-Katalysator führte (Abbildung 1b). Das Material war in der Lage, eine Pickering-Emulsion in einem Wasser/Toluol-System mit einer Tröpfchengröße von 30–120 µm zu bilden (Abbildung 1c). Die Hydrierung verschiedener Nitroaromaten mit elektronenschiebenden und elektronenziehenden Gruppen, darunter 2-Nitrotoluol, 4-Nitrotoluol, 2-Nitroanisol, 4-Nitroanisol und 1-Chlor-4-nitrobenzol, zeigte, dass der Janus-Katalysator auch ohne Rühren eine deutlich höhere Aktivität aufwies als ein herkömmlicher Pt/C-Katalysator (Platin auf Kohlenstoffkugeln).

Im Jahr 2020 berichteten Lin et al. über amphiphile mesoporöse Janus-Nanosheets, die selektiv mit Gold-Nanopartikeln auf der hydrophilen Oberfläche der Materialien dekoriert wurden.^[28] Die Struktur der Janus-Katalysatoren sowie die entsprechenden TEM-Bilder sind in Abbildung 2 dargestellt. Es wurden zwei Arten von Materialien hergestellt, bei denen ZIF-67 als Kerntemplat für die Partikel verwendet wurde.

Die Oberfläche des Templats wurde mit SiO₂ beschichtet und anschließend wurden entweder Aminopropyl- oder Bromgruppen immobilisiert, letztere durch Reaktion der Oberflächenaminogruppen mit 2-Bromisobutyrylbromid. Anschließend wurde das ZIF-67-Templat durch Zugabe von HCl entfernt. Das kontrollierte Aufbringen von Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) durch radikalische Atomtransferpoly-

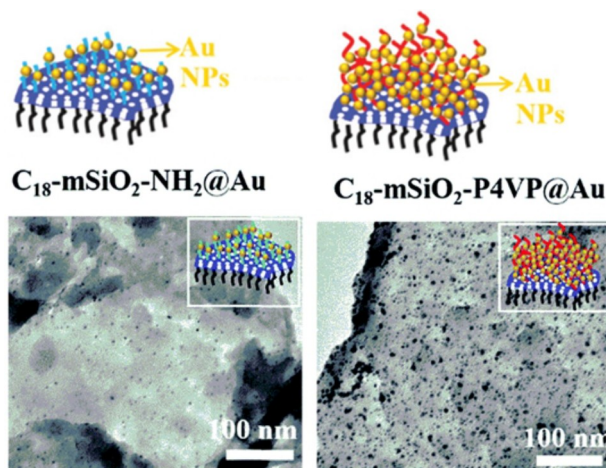


Abbildung 2. Schematische Darstellung von mit Gold funktionalisierten Janus-Katalysatoren und die entsprechenden TEM-Bilder, nach Lin et al.^[28] © Royal Society of Chemistry (2020).

merisation (ATRP) und von hydrophobem Octadecyltrimethoxysilan (ODTMS) auf der Oberfläche dieser beiden Materialien führte, zusammen mit dem anschließenden in-situ-Wachstum von Goldnanopartikeln auf der hydrophilen Seite der Nanosheets, zu zwei verschiedenen Arten mesoporöser Janus-Nanosheets. Die TEM-Bilder zeigen die gleichmäßige Verteilung der Gold-Nanopartikel in beiden Proben. Die Anzahl der Goldnanopartikel auf den Janus-Nanosheets aus C₁₈-mSiO₂-NH₂@Au war jedoch deutlich geringer als auf dem System aus C₁₈-mSiO₂-P4VP@Au (Abbildung 2), was wahrscheinlich auf den höheren Gehalt an koordinierenden Gruppen in P4VP zurückzuführen ist.

Das Material C₁₈-mSiO₂-P4VP@Au zeigte eine pH-abhängige katalytische Aktivität bei der Reduktion von 4-Nitrophenol aufgrund des Vorhandenseins von P4VP auf der Oberfläche. Es besitzt bei pH 6 eine höhere Aktivität im Vergleich zu C₁₈-mSiO₂-NH₂@Au, während C₁₈-mSiO₂-NH₂@Au bei pH 12 die bessere katalytische Effizienz aufwies. Die geringere Aktivität von C₁₈-mSiO₂-P4VP@Au im Alkalischen wurde mit der Bildung hydrophober Aggregate der ursprünglich hydrophilen P4VP-Ketten erklärt, die an der Oberfläche des C₁₈-mSiO₂-P4VP@Au-Materials ligiert waren. Darüber hinaus zeigten beide Materialien eine gute Aktivität und Rückgewinnbarkeit in einem Pickering-Emulsionssystem aus Wasser und Decan.

2.2. Oxidative Desulfurierung und Farbstoffabbau

Die oxidative Entschwefelung ist eine wichtige Reaktion mit besonderer Bedeutung für die Kontrolle von Umweltschadstoffen (Abbildung 3a). In diesem Zusammenhang ist die Verwendung von Janus-Katalysatoren von großem Interesse. Sie können beispielsweise eine hydrophile Seite für die Diffusion von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) bieten, das häufig als wässriges Oxidationsmittel verwendet wird, und eine organische Seite, die mit den organischen, schwefelhaltigen Verbindungen kompatibel ist. Wie so oft ist die Wechselwir-

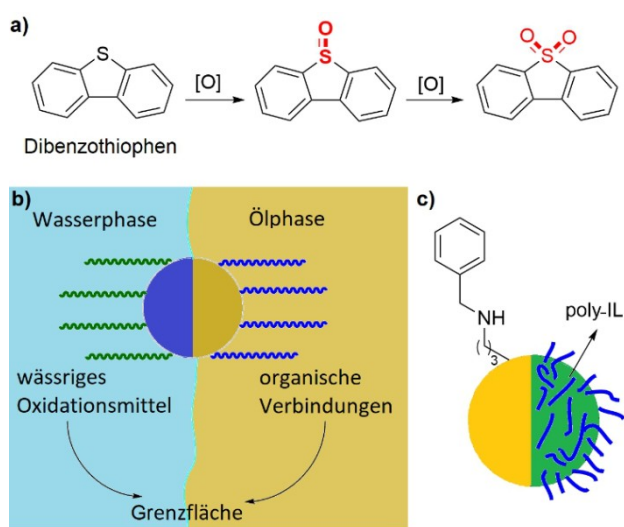


Abbildung 3. a) Die oxidative Entschwefelung von Dibenzothiophen. b) Schematische Darstellung der Wirkung eines amphiphilen Janus-Katalysators für wässrig-organische Grenzflächenreaktionen, bei dem die katalytisch aktive Spezies entweder in die hydrophobe oder in die hydrophile Seite des Materials eingebaut werden kann. c) Aufbau des amphiphilen, mit einer poly(ionischen) Flüssigkeit modifizierten $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -Janus-Katalysators.^[31]

kung zwischen der wässrigen und der organischen Phase ein entscheidender Faktor für eine hohe katalytische Effizienz (Abbildung 3b). Um die Anwendung eines Janus-Katalysators bei Entschwefelungsreaktionen, z. B. für das Upgrading von Kraftstoffen, zu ermöglichen, wurden mit Hilfe der Öl-in-Wasser-Methode Janus-Nanosheets mit hydrophoben Phenylgruppen auf der einen Seite und Siliciumwolframat-, Phosphowolframat- bzw. Phosphomolybdat-haltigen ionischen Flüssigkeiten auf der anderen Seite hergestellt.^[29] Die Nanostrukturen wiesen gute amphiphile Eigenschaften für die Diffusion von wässrigem H_2O_2 auf sowie eine ausreichende Hydrophobie für Dibenzothiophen, eine der wichtigsten Schwefelverunreinigungen in Kraftstoffen. Das Material wurde sowohl als Emulgator für die schwefelhaltigen Verbindungen als auch als Oxidationskatalysator verwendet. Die Effizienz der Schwefelentfernung konnte von 68 % in einem herkömmlichen, zweiphasigen System auf 97 % in Gegenwart des Janus-Katalysators verbessert werden.

Janus-Materialien wurden auch für die katalytische Reduktion von Farbstoffen mit NaBH_4 ^[30] bzw. den häufig genutzten oxidativen Abbau eingesetzt. Nach dem in Abbildung 3b gezeigten Konzept entwarfen Liang et al. verschiedene, auf ionischen Flüssigkeiten basierende Systeme für den oxidativen Abbau von Farbstoffen mit wässrigem H_2O_2 als Oxidationsmittel.^[31] Durch Immobilisierung des $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Anions auf einer Seite des Materials wurde ein Janus-Katalysator auf Basis einer poly(ionischen Flüssigkeit) hergestellt. Die andere Seite wurde mit hydrophoben Silica-Phenyl-Gruppen dekoriert.^[32] Wasserlösliches Methylorange wird hier zusammen mit H_2O_2 an der hydrophilen Seite des Materials adsorbiert, während die hydrophoben Abbauprodukte schnell in die organische Phase, bestehend aus Toluol, überführt werden.

Ein $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -Janus-Katalysator mit Phenylgruppen auf der einen und einer poly(ionischen Flüssigkeit) auf der anderen Seite wurde für die Zersetzung von Methylorange in einem Öl-in-Wasser-Emulsionssystem eingesetzt.^[33] Die hydrophobe Seite des Materials wurde durch Schiff-Base-Reaktion der an der Oberfläche gebundenen Aminopropylgruppen mit Benzaldehyd und anschließende Reduktion der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung mit NaBH_4 gebildet (Abbildung 3c). Die polare Seite der Partikel wurde selektiv erhalten, indem eine Seite der Partikel in Paraffin "maskiert" und die andere Seite mit der ionischen Flüssigkeit 1-Vinyl-3-ethylimidazoliumbromid modifiziert wurde. Es zeigte sich, dass ein rascher Abbau von Methylorange in der Emulsion erfolgt. Der Katalysator kann effizient durch Einsatz eines externen Magnetfeldes zurückgewonnen werden. Ein interessanter Aspekt dieser Arbeit war die Einstellung der Stabilität der Emulsion durch den Wechsel der Anionen der ionischen Flüssigkeit. Janus-Partikel mit Bromid- oder $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ -Anionen zeigten einen amphiphilen Charakter, während der Janus-Katalysator mit einer etwas hydrophoberen ionischen Flüssigkeit, die PF_6^- enthält, nur in der hydrophoben Phase (Toluol) dispergiert werden konnte.

2.3. Asymmetrische Katalyse

Die einfache Rückgewinnung und Wiederverwendbarkeit heterogener Katalysatoren im Vergleich zu homogenen Katalysatoren ist vor allem bei der asymmetrischen organischen Synthese von großem Vorteil, da die meisten chiralen organischen Liganden und Komplexe teuer sind.^[31] Außerdem können metallhaltige Verunreinigungen aus homogenen Katalysatoren zu Problemen bei der Reindarstellung pharmazeutischer Produkte führen.

Die enantioselektive Katalyse in wässrigem Medium ist ein hochaktuelles Thema der organischen Chemie, nicht nur, weil Wasser ein umweltfreundliches Lösungsmittel ist, sondern auch, weil es eine positive Rolle bei der Verbesserung der Selektivität durch die Anreicherung von organischen Substraten im Reaktionsgemisch oder in vorübergehend gebildeten Tröpfchen spielen kann. Ein bekanntes Problem herkömmlicher heterogener Katalysatoren ist jedoch der unzureichend schnelle Stofftransport, weshalb in einigen Fällen der Einsatz von PTCs zur Verbesserung der katalytischen Aktivität erforderlich ist.^[35] Kürzlich nutzten Tan et al. die Wachs-in-Wasser- sowie die Polystyrol-Templat-Methode für die Herstellung von kugelförmigen Janus-Katalysatoren, die chirale Ti^{IV} -Salen-Komplexe auf der einen Seite und OH-Gruppen auf der anderen Seite der Partikel tragen.^[36] Sie setzten diesen Katalysator für die asymmetrische Sulfoxidation in Wasser (Abbildung 4) ein.^[36]

Die asymmetrische Sulfoxidation verschiedener Sulfide in Wasser ergab nach 60 min bei 25 °C hohe Ausbeuten und Selektivitäten mit wässrigem H_2O_2 als Oxidationsmittel (Abbildung 4b),^[36a] mit dem bevorzugt gebildeten Enantiomer in *R*-Konfiguration. Die Autoren stellten fest, dass die Aktivität des auf einer ionischen Flüssigkeit basierenden, chiralen Ti^{IV} -Salen-Katalysators höher war als die einer Reihe chiraler Nicht-Janus-Analoga, wie i) einem heteroge-

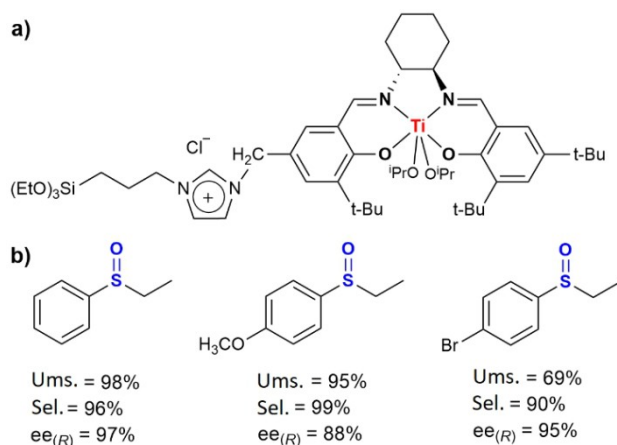


Abbildung 4. a) Molekülstruktur des von Tan et al.^[36] verwendeten chiralen Ti^{IV}-Salenkomplexes. b) Einige Beispiele für Sulfoxide, die durch Oxidation der entsprechenden Sulfide in wässriger Phase erhalten wurden.^[36a]

nen Katalysator mit einem unpolaren Spacer, ii) einem Silica-Katalysator mit statistisch verteilten chiralen Liganden und iii) dem reinen Ti^{IV}-Salen-Komplex. Die hohe Aktivität des Janus-Katalysators wurde auf die Bildung einer Pickering-Emulsion zurückgeführt, bei der das Wasser die organischen Substrate in Richtung der katalytisch aktiven chiralen Kompartimente “drückt”.

2.4. Umsetzungen mit nachwachsenden Rohstoffen

Die Herstellung hochwertiger Chemikalien aus Biomasse gewinnt im Hinblick auf eine nachhaltige Transformation der chemischen Industrie immer mehr an Bedeutung. In einem der ersten Berichte über die Anwendung eines heterogenen Janus-Katalysators in diesem Kontext beschrieben Crossley et al. ein Hybridsystem, das durch Kombination von Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT) mit Siliciumdioxid-Partikeln und die anschließende Addition von Palladium-Nanopartikeln (PdNPs) hergestellt wurde.^[37] In diesem Grenzflächenkatalysator zieht das hydrophile Oxid Wasser an, während die Kohlenstoff-Nanoröhren sich der hydrophoben Decalinphase zuwenden. Nach Aufbringung der Palladium-Nanopartikel wurde ein bifunktionelles, amphiphiles Material erhalten, das in beiden Phasen effizient arbeitet (Abbildung 5a). Die Autoren stellten fest, dass nach dem Aufwachsen der Kohlenstoffnanoröhren auf den Silica-Partikeln das meiste Palladium an der Oberfläche der Silica-Partikel gebunden wird. Daher können wasserlösliche Substrate wie Vanillin in einem solchen System effizient umgesetzt werden. Die Ergebnisse der Hydrodeoxygenierung von Vanillin sind in Abbildung 5b zusammengefasst. Die Produktverteilung hängt stark von der Reaktionstemperatur ab. Bei 100 °C führt die Hydrierung von Vanillin zu Vanillinalkohol als Hauptprodukt, der sich stark (≈80 %) in der wässrigen Phase anreichert. Wird die Temperatur jedoch auf 200 °C erhöht, bildet sich 2-Methoxy-4-methylphenol (Creosol), das sich zu mehr als 90 % in der Decalinphase

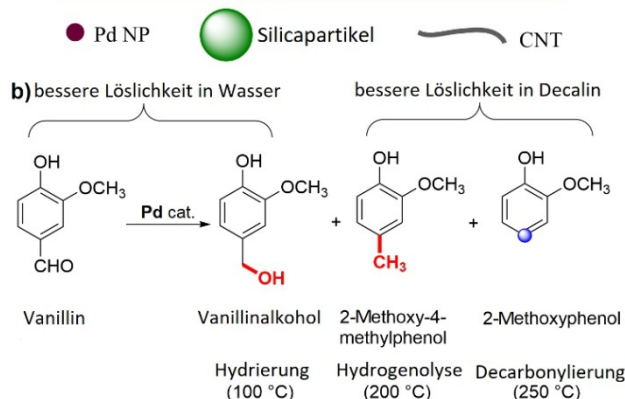
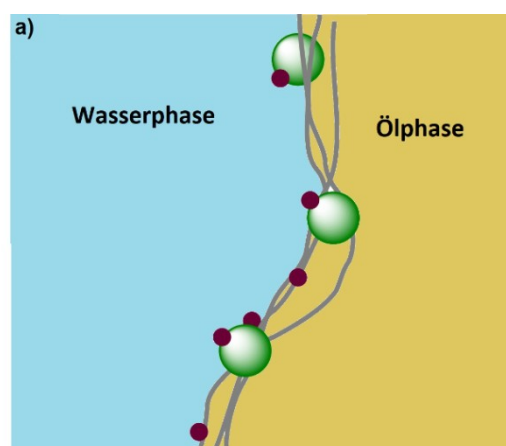


Abbildung 5. a) Eine grafische Darstellung der Grenzflächen von Palladium-Nanopartikeln auf Janus-Hybrid-CNT/Siliciumdioxid-Partikeln nach Crossley et al.^[37] b) Die Produktverteilung der Hydrodeoxygenierung von Vanillin in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

anreicht. 2-Methoxyphenol konnte erfolgreich durch die Decarbonylierung von Vanillin bei 250 °C bei einer Anreicherung von mehr als 80 % in der unpolaren Phase gewonnen werden. Eine solche 2-Phasen-Synthese ist insbesondere dann von Interesse, wenn die Zielverbindung in der organischen Phase löslich ist, während unerwünschte Nebenprodukte in der wässrigen Phase verbleiben.

Die mögliche Mehrfach-Funktionalisierung von Janus-Partikeln erlaubt es auch, Partikel mit spezifischen organischen Gruppen herzustellen, welche die Löslichkeit von Sauerstoff im Emulsionssystem erhöhen. So haben Frank et al. Polymer-Janus-Partikel mit Perfluoralkyl- und Carbonsäure-Funktionalitäten synthetisiert^[38] und gezeigt, dass durch Perfluoralkylgruppen auf der Oberfläche der Partikel die Löslichkeit von Sauerstoff verbessert wird. Darüber hinaus wendeten sie eine interessante Technik an, um die Grenzflächenkontaktwinkel der Janus-Partikel an Luft-Wasser-Grenzflächen zu erfassen (Abbildung 6a). Dazu wurden die Janus-Partikel zunächst in eine Luft-Wasser-Grenzfläche eingebracht und anschließend wurde diese Grenzfläche durch Aufdampfen eines Superklebers auf Ethyl-2-cyanoacrylat-Basis (ECA) verfestigt. Das Ergebnis des Experiments belegte, dass die ermittelten Grenzflächenkontaktwinkel abhängig vom Janus-Verhältnis der Partikel und unabhängig von ihrer Größenverteilung waren. Der in den

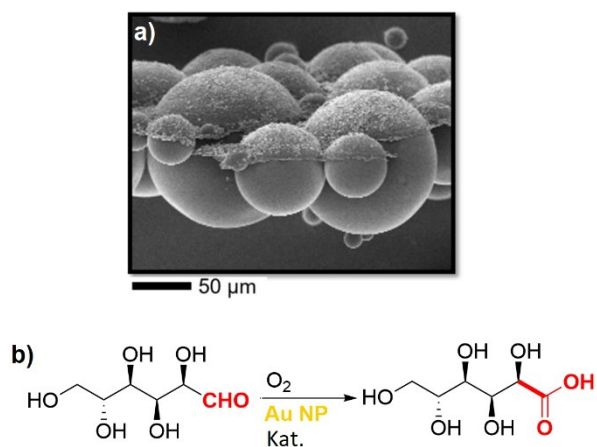


Abbildung 6. a) SEM-Aufnahme der Janus-Partikel nach der Behandlung mit ECA. Nachgedruckt und angepasst aus Ref. [38]. © 2021 American Chemical Society unter CC BY 4.0 Lizenz. b) Oxidation von D-Glucose zu Gluconsäure unter Verwendung von Gold(Au)-Nanopartikeln in Gegenwart von perfluorierten Janus-Partikeln für die verbesserte O₂-Versorgung (Kat. = Janus-Partikel mit Perfluoralkyl/Carbonsäure-Funktionalitäten).

Emulsionströpfchen nach Zugabe der Janus-Partikel eingeschlossene Sauerstoff erhöhte die Effizienz des Katalysators für die Oxidation von D-Glucose zu Gluconsäure in Gegenwart von Goldnanopartikeln um einen Faktor von max. 2.2 (Abbildung 6b). Dabei hatten kleinere Partikel aufgrund ihrer größeren spezifischen Oberfläche einen höheren Einfluss auf die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Einsatz bifunktionaler heterogener Katalysatoren mit inkompatiblen Gruppen (wie Säuren und Basen) ist eine interessante Strategie zur Durchführung mehrstufiger organischer Reaktionen in einem Reaktionsansatz.^[39] Kürzlich haben Chang et al. einen bifunktionellen Janus-Katalysator mit Sulfonsäure- (–SO₃H) und Aminogruppen (–NH₂) für die Grenzflächendehydratisierung von Fructose und die anschließende Knoevenagel-Kondensation in einer Pickering-Emulsion hergestellt.^[40] Die Säure-Base-Janus-Teilchen wurden unter Verwendung monodisperser, hydrophober, aminfunktionalisierter Siliciumdioxidteilchen in einer Öl-in-Wasser-Emulsion mit geschmolzenem Paraffin hergestellt. Die freie Hemisphäre der Siliciumdioxidteilchen wurde selektiv geätzt und anschließend mit Sulfonsäuregruppen funktionalisiert. Die Struktur des Katalysators und seine Anwendung in der Tandem-Dehydratisierungs-Knoevenagel-Kondensationsreaktion sind in Abbildung 7 dargestellt.

Um die Selektivität des Ätzvorgangs besser zu verstehen, wurde das Material mit Silbernanopartikeln behandelt. Die Autoren berichten, dass ausschließlich die aminfunktionalisierte Hemisphäre markiert wurde, die geätzte Seite blieb unberührt. Außerdem wurde beobachtet, dass die Janus-Siliciumpartikel sich schnell in die Grenzfläche von Wasser und Toluol integrierten, was als Beleg für die erfolgreiche Synthese einer anisotropen Struktur gewertet wurde. Die Beladung des Materials mit Säure- und Aminogruppen kann eingestellt werden. Die Umwandlung von Fructose in 5-(Hydroxymethyl)furfural steigt mit höherer

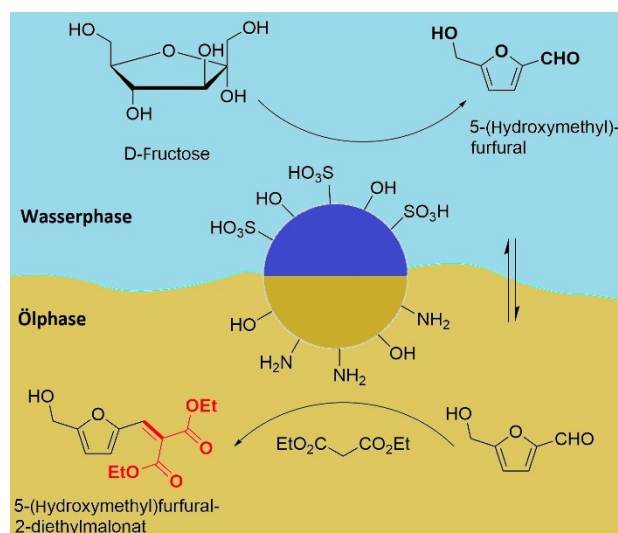
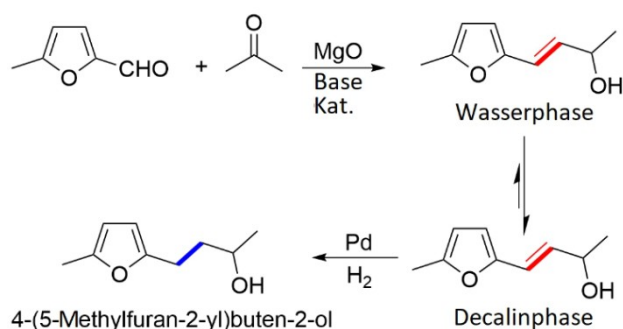


Abbildung 7. Aufbau eines bifunktionalen Säure-Base-Janus-Katalysators für die Tandem-Grenzflächendehydratisierung und anschließende Knoevenagel-Kondensation von Fructose in einer Pickering-Emulsion.^[40]

Säurekonzentration, während sie mit einer höheren Beladung mit Aminogruppen abnimmt. Umgekehrt verbessert sich die Ausbeute der Knoevenagel-Kondensation bei einer höheren Beladung mit Aminogruppen.

2.5. Kaskadenreaktionen

Das oben genannte Beispiel, der Dehydratisierung von Fructose mit anschließender Knoevenagel-Kondensation des 5-(Hydroxymethyl)furfurals ist ebenso ein Beispiel für eine Kaskadenreaktion. Eine Kaskaden- oder Tandemreaktion (auch Domino-Reaktion genannt) ist eine sequentielle chemische Umwandlung mit mindestens zwei aufeinanderfolgenden Reaktionen, bei der die Folgereaktion von der Bildung des Produkts im vorherigen Schritt abhängt. In dem in Abbildung 5^[37] beschriebenen Katalysatorsystem können die Kieselsäurepartikel durch Magnesiumoxid (MgO) ersetzt werden. Auf dem so erhaltenen organisch-anorganischen Janus-Hybridkatalysator wurden anschließend Palladium-Nanopartikel immobilisiert. In dem Siliciumdioxid/CNT-Hybrid-Janus-Material (Abbildung 5) waren die Palladium-Nanopartikel hauptsächlich an die Oberfläche der Siliciumdioxidteilchen gebunden. Im MgO/CNT-Hybridmaterial dagegen war der Palladiumkatalysator sowohl auf den CNT- als auch auf den MgO-Teilchen immobilisiert und konnte daher eine anschließende Hydrierung sowohl in der hydrophoben als auch in der hydrophilen Phase der Emulsion katalysieren. Das Magnesiumoxid katalysierte hierbei die Kupplungsreaktion von 5-Methylfurfural und Aceton, eine Umsetzung, die für die Herstellung von Biokraftstoffen in Betracht gezogen wird.^[37] Die Aldolkondensations-Hydrier-Kaskadenreaktion von 5-Methylfurfural ist in Schema 1 dargestellt. Die Analyse der beiden Phasen am Ende der Reaktion ergab, dass 16.4 bzw. 2.5 Gew.-% des Endprodukts



Schema 1. Die in der Grenzfläche ablaufende Kaskaden-Aldolkondensation-Hydrrierreaktion von 5-Methylfurfural zu 4-(5-Methylfuran-2-yl)buten-2-ol mit einem MgO/CNT/Pd-Janus-Katalysator.^[37]

4-(5-Methylfuran-2-yl)buten-2-ol in der Decalin- bzw. H₂O-Phase verblieben.

Von Wang et al. wurden Janus-Nanostrukturen aus mesoporösem Siliciumdioxid mit organisch-anorganischen Hybridkomponenten mithilfe einer Wachstumsmethode erhalten, die zu verzweigten Strukturen führt.^[41] So wuchsen mesoporöse SiO₂-Sprossen auf der Oberfläche von PMO-Nanopartikeltemplaten. Dabei ergaben sich durch Variation des Verhältnisses zwischen den PMO-Kernen und den SiO₂-Sprossen unterschiedliche Morphologien (Abbildung 8a–c).

Der Janus-Nanokatalysator wurde mit sauren –SO₃H-Gruppen an den SiO₂-Zweigen und basischen –NH₂-Funktionen am PMO-Kern modifiziert. Die katalytische Aktivität des Materials wurde in einer Deacetalisierungs-Henry-Kaskadenreaktion getestet (Abbildung 8d). Die Ergebnisse zeigten, dass in Gegenwart des bifunktionellen Säure-Base-Katalysators nahezu die gesamte Menge an Benzaldehyddimethylacetal in das Zielprodukt überführt wurde. Bei Verwendung eines Materials, das nur die Säuregruppen enthielt, wurde Benzaldehyd als einziges Produkt erhalten, während bei Verwendung des monofunktionellen Aminokatalysators

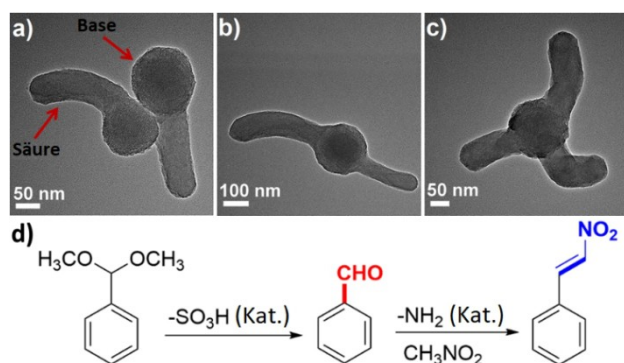


Abbildung 8. a)–c) Verschiedene Morphologien der mesoporösen Janus-Hybridmaterialien mit Säure- und Basenkomponenten. d) Eine Deacetalisierungs-Henry-Kaskaden-Reaktion, die mit dem Janus-Säure-Base-Katalysator durchgeführt wurde. Nachgedruckt und angepasst mit Genehmigung von Ref. [41]. © John Wiley and Sons (2015).

keine Reaktion stattfand, da die Acetal-Schutzgruppe in Gegenwart des basischen Katalysators stabil ist.

Eine Aldolkondensation-Oxidation-Kaskadenreaktion in einem Pickering-Emulsionssystem, bestehend aus Wasser und Toluol, wurde mit Janus-Siliciumdioxid-Nanostäbchen durchgeführt, die Platin-Nanopartikel (Pt) auf den hydrophoben Kohlenstoffköpfen tragen (Abbildung 9).^[42] Hier reagieren die wasserlöslichen Reagenzien in Gegenwart der basischen –NH₂-Gruppen des Katalysators im Sinne einer Aldolkondensation unter Bildung von Zimtaldehyd. Dieses Intermediat wanderte anschließend in die Toluolphase und wurde dort in Gegenwart des Platinkatalysators zu Zimtsäure oxidiert.

2.6. Oxidation

Oxidationsreaktionen sind von zentraler Bedeutung für die Herstellung von Synthesebausteinen und Arzneimitteln.^[43] H₂O₂ und Sauerstoff (Luft) werden häufig als Oxidationsmittel verwendet und haben sich als ausgesprochen kompatibel mit Janus-Katalysatoren erwiesen. Eine wässrige Lösung von H₂O₂ kann z. B. mit Hilfe eines Janus-Katalysators problemlos als Teil einer Pickering-Emulsion eingesetzt werden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die Modifizierung von Janus-Materialien mit Perfluorkohlenstoffgruppen die Verfügbarkeit von Sauerstoff drastisch verbessern kann.^[38]

Eine Vorschrift für die selektive, basenfreie aerobe Oxidation von Alkoholen in Wasser mit Janus-Katalysatoren wurde von Dai et al. entwickelt. Sie verwendeten Platin-Nanopartikel auf der Oberfläche von stickstoffdotierten Janus-Kohlenstoff@Siliciumdioxid-Hohlkugeln (Abbildung 10).^[44] Die Abbildungen 10a und 10b zeigen die schematische Struktur des Katalysators zusammen mit einer TEM-Aufnahme. Das Material wurde durch die selektive

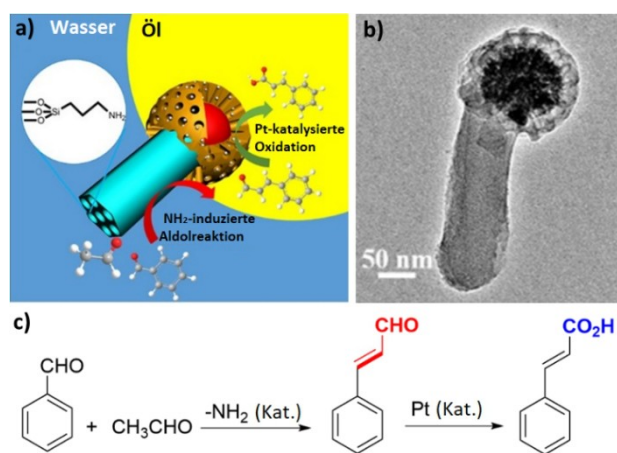


Abbildung 9. a) Schematische Darstellung der Janus-Nanostäbchen aus Siliciumdioxid, die Platin-Nanopartikel als Katalysatoren auf den hydrophoben Kohlenstoffköpfen tragen, und b) die entsprechende TEM-Aufnahme. Nachgedruckt und angepasst mit Genehmigung von Ref. [42]. © American Chemical Society (2018). c) Die Aldolkondensation-Oxidation-Kaskadenreaktion von Benzaldehyd.

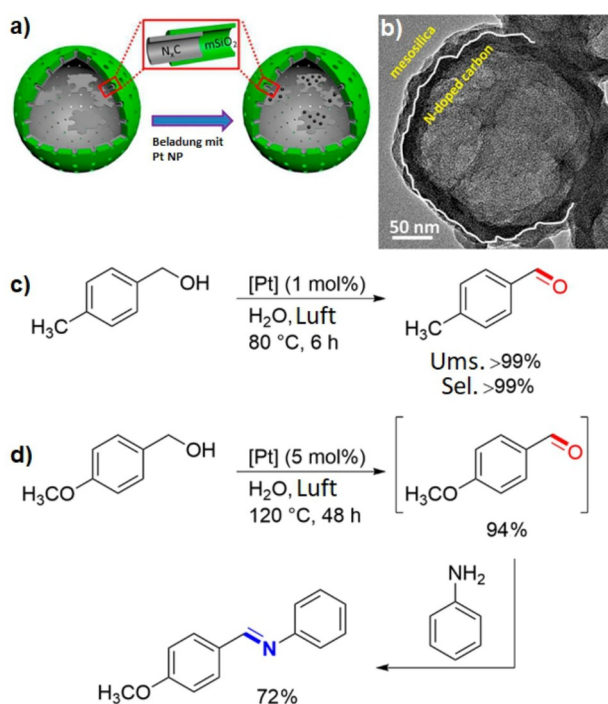


Abbildung 10. a) Platin-Nanopartikel auf der Oberfläche von stickstoff-dotierten Janus-Kohlenstoff@Silica-Hohlkugeln und b) die entsprechende TEM-Aufnahme. Nachgedruckt und angepasst mit Genehmigung von Ref. [44]. © American Chemical Society (2018). c) Basenfreie Oxidation von Alkoholen und d) Synthese von Iminen aus der Reaktion von Anilin mit dem Aldehyd-Zwischenprodukt.

Beschichtung von Polybenzoxazin-Kugeln mit Tetraethylorthosilikat (TEOS) und die anschließende Immobilisierung von ultrakleinen Platin-Nanopartikeln (<3 nm) hergestellt, was zu Hohlkugeln mit einer inneren hydrophoben und einer äußeren hydrophilen Oberfläche führte. Die TEM-Analyse beweist die Janus-Geometrie des Katalysators (Abbildung 10b). Die Rolle der dotierten Stickstoffatome in diesem Janus-Material besteht darin, die Platin-Nanopartikel zu stabilisieren und für die für die Reaktion erforderliche Basizität zu sorgen. So konnten verschiedene Alkohole effizient und selektiv in die entsprechenden Aldehyde umgewandelt werden (Abbildung 10c). Außerdem wurde der Katalysator erfolgreich für die Eintopfsynthese von Iminen aus unterschiedlichen Alkoholen und Aminen in einer Tandemreaktion eingesetzt (Abbildung 10d).

Die selektive Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen mit H_2O_2 anstelle von Sauerstoff wurde darüber hinaus mit Hilfe eines Pickering-Grenzflächenkatalysatorsystems untersucht, das ein mit Phosphowolframat-funktionalisiertes mesoporöses Janus-Material enthält.^[45] Der heterogene Katalysator wurde durch Protonierung oberflächengebundener Aminopropylgruppen mit unterschiedlichen Mengen Phosphowolframsäure ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) erhalten. Im Vergleich zur Anwendung von $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in einem homogenen System zeigte der immobilisierte Janus-Katalysator eine höhere Aktivität und Selektivität.

Als einfachen Weg mit Potenzial für die Synthese eines Janus-Materials in größerem Maßstab haben wir vor kurzem

eine Route basierend auf einem modifizierten Stöber-Verfahren erarbeitet. Der Stöber-Prozess wurde ursprünglich für die Herstellung monodisperser Siliciumdioxidpartikel entwickelt.^[46] Unser Verfahren verwendet eine basische Wasser/Ethanol/CTAB-Lösung (CTAB = Cetyltrimethylammoniumbromid), die *n*-Decan für die Bildung eines hohlen Soft-Templates (Mizellen) enthält. Mit der Zugabe von TEOS beginnt die Kondensation einer mesoporösen Silica-hülle um diese Mizellen. Aus den resultierenden Materialien, die einen hydrophoben, Decan-enthaltenden Kern in einer wässrigen äußeren Umgebung aufweisen, haben wir Janus-Materialien mit unterschiedlichen Polaritäten hergestellt. Durch die selektive Immobilisierung von Propyl- SO_3H -Gruppen auf der einen Seite und zwitterionischen Spezies auf der anderen Seite wurde ein hochgradig wasser-dispergierbares, heterogenes Material mit Brønsted-Säuregruppen auf der Oberfläche synthetisiert.^[46b] Dazu wurde zunächst ein Hohlmaterial mit Propyl-SH-Gruppen im Inneren hergestellt und anschließend die Außenseite mit ionischen Bausteinen funktionalisiert. Der endgültige Katalysator wurde durch Zerkleinern der Hohlkugeln und anschließende Oxidation der $-\text{SH}$ - zu $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen erhalten (Abbildung 11a). Die hohe Oberflächenpolarität des Materials ergab eine perfekte Dispersion in Wasser, die durch die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung mittels Laserbeugungsanalyse bestätigt wurde. Sie wies auf das Vorhandensein von isolierter Partikeln ohne nennenswerte Agglomeration hin.

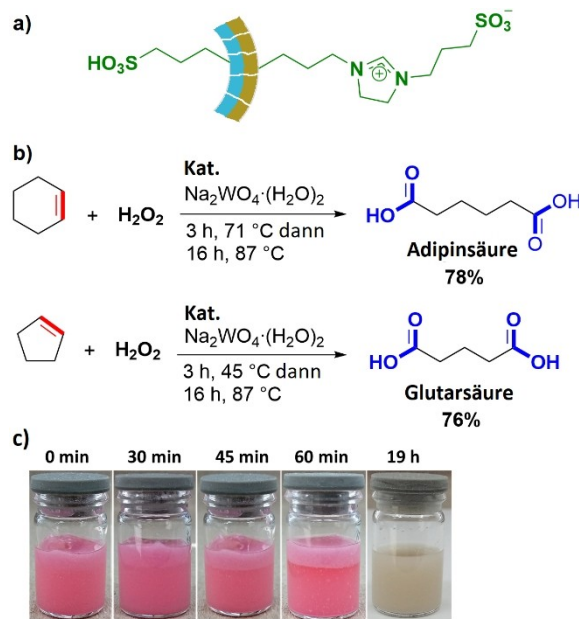


Abbildung 11. a) Aufbau des oberflächenaktiven, in Wasser dispergierbaren Brønsted-Säure-Katalysators für Oxidationsreaktionen in wässriger Phase. b) Oxidation von Cyclohexen zu Adipinsäure bzw. Cyclopenten zu Glutarsäure in Gegenwart des Janus-Katalysators. c) Aufnahmen des Reaktionsgemisches während der Oxidation von Cyclohexen bei verschiedenen Zeiten (0 bis 60 min) mit Methylorange als pH-Indikator sowie des Reaktionsgemisches am Ende der Reaktion (ohne Indikator, rechts). Reproduziert und angepasst aus Ref. [42]. Copyright John Wiley and Sons unter CC BY 4.0 Lizenz (2020).

Die Aktivität des Katalysators wurde in Bezug auf die Synthese von Dicarbonsäuren wie Adipin- und Glutarsäure durch oxidative Spaltung von Cyclohexen bzw. Cyclopenten untersucht (Abbildung 11b). Hierbei diente H_2O_2 als Oxidationsmittel in Gegenwart katalytischer Mengen $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$. Beide Dicarbonsäuren sind wichtige Synthesebausteine. Auf Basis der Reaktionsdaten und weiterer mechanistischer Untersuchungen kamen wir zu dem Schluss, dass das Janus-Material hier als heterogenes Tensid fungiert. Dadurch können die traditionell verwendeten, gefährlichen und teuren Phasentransferkatalysatoren aus quartären Ammoniumverbindungen ersetzt werden. Abbildung 11c zeigt Aufnahmen, welche die Mischbarkeit des Reaktanten in Abhängigkeit von der Zeit verdeutlichen sowie vom Reaktionsgemisch am Ende der oxidativen Umsetzung von Cyclohexen zu Adipinsäure. Die Nachfrage nach wässrigem H_2O_2 als grünes Oxidationsmittel hat in den letzten Jahren zugenommen. Aus der Tatsache, dass hierbei Wasser als einziges Nebenprodukt anfällt, und durch Entwicklungen zur kostengünstigen und sicheren Produktion von H_2O_2 ergeben sich klare Vorteile.^[47] Ein gewisser Nachteil von Oxidationsreaktionen mit H_2O_2 ist seine allmähliche Zersetzung, insbesondere bei höheren Temperaturen und Konzentrationen. Daher ist die Entwicklung hochleistungsfähiger katalytischer Systeme, die Oxidationsreaktionen in wässriger Phase mit kurzen Reaktionszeiten ermöglichen, ein wichtiger Punkt für die Verringerung der Zersetzung von H_2O_2 . In unserer jüngsten Studie für die Anwendung von Janus-Katalysatoren haben wir ein Janus-Material synthetisiert, das auf einer Seite von hydrophoben Siliciumdioxid-Nanosheets einen Single-Site-Palladium-Komplex trägt (Abbildung 12a).^[48] Die Aktivität dieses Katalysators für die Erzeugung von Acetophenon wurde anhand der Wacker-Oxidation von Styrol mit H_2O_2 untersucht (Abbildung 12b). Nach nur 60 Minuten bei 80°C und in Gegenwart von 1 mol-% Katalysator (bezogen auf Palladium) wurden 88 % Acetophenon erhalten. Als Reaktionsmedium wurde ein Gemisch aus Essigsäure und Wasser verwendet. Interessanterweise war die Aktivität des Katalysators sogar höher als die eines vergleichbaren homogenen Systems auf PdCl_2 -Basis (Abbil-

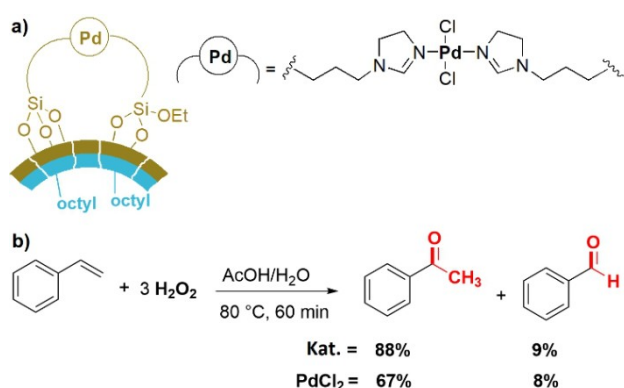


Abbildung 12. a) Molekularer Aufbau des Palladiumkomplexes, der an der freien Oberfläche der hydrophoben Janus-Nanosheets immobilisiert ist. b) Die Wacker-Oxidation von Styrol zu Acetophenon in Gegenwart von 1 mol-% des Janus-Katalysators bzw. von PdCl_2 .^[48]

dung 12b). Die hohe Aktivität dieses Oxidationssystems wird durch die effiziente Diffusion der Substrate zu den aktiven Zentren erklärt. Styrol nähert sich von der hydrophoben Seite des Materials und trifft schnell auf H_2O_2 und den Palladiumkatalysator in der nanostrukturierten Grenzfläche der Janus-Nanosheets.

2.7. Kreuzkupplungsreaktionen

Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen haben in der (an)organischen Chemie weit verbreitete Anwendungen gefunden, die von der Synthese einfacher Synthesebausteine bis zu wertvollen, biologisch aktiven Verbindungen reichen.^[49] Die Immobilisierung von Übergangsmetallen auf der Oberfläche von Janus-Materialien kann nicht nur die Rückgewinnung und Wiederverwendbarkeit der Katalysatoren verbessern. Durch die einzigartigen Eigenschaften von Janus-Materialien lässt sich auch die Effizienz von Kreuzkupplungen erheblich steigern.

Im Jahr 2020 wurde von Li et al. über einen Katalysator berichtet, bei dem Palladium-Nanopartikel auf der Oberfläche von amphiphilen Zellulose-Nanokristallen immobilisiert wurden. Ziel der Arbeit war es, Suzuki-Kupplungen in Wasser an der Grenzfläche der Janus-Partikel durchzuführen.^[50] Das Material wurde durch Modifizierung von in Wachs eingelagerten Zellulose-Nanokristallen mit langkettigen organischen Gruppen und anschließende Immobilisierung von Palladium-Nanopartikeln an der Oberfläche erhalten (Abbildung 13a).

Der Katalysator beinhaltet zwei Funktionen: Er bindet die Palladium-Nanopartikel und dient dem Phasentransfer bei der Reaktion in Wasser. Die Ausbeute der Suzuki-Reaktion erhöhte sich von 57 % mit einem vergleichbaren Nicht-Janus-Material auf 97 % mit dem Janus-Katalysator aus palladiummodifizierter Zellulose (Abbildung 13c). Eine mikroskopische Aufnahme belegt, dass sich die Emulsion bereits von Beginn der Reaktion an bildet (Abbildung 13b).

Amphiphile und magnetisch funktionalisierte Janus-Mikropartikel erwiesen sich als hocheffiziente Katalysatoren

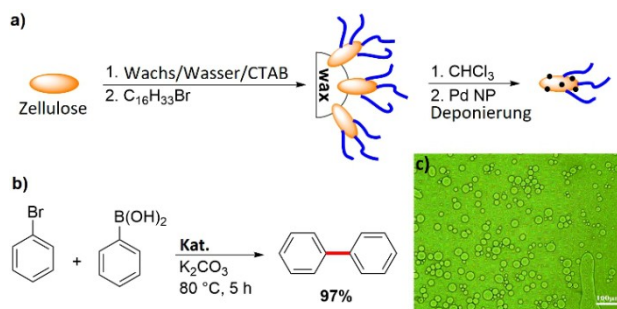


Abbildung 13. a) Immobilisierung von Palladium-Nanopartikeln an der Oberfläche einer modifizierten Janus-Zellulose. b) Mikroskopische Aufnahme der erhaltenen Emulsion für die Suzuki-Reaktion in Wasser. Nachgedruckt und angepasst mit Genehmigung von Ref. [50]. © Royal Society of Chemistry (2020). c) Die Palladium-katalysierte Suzuki-Kupplung von Brombenzol und Phenylboronsäure in Wasser unter Verwendung des Janus-Katalysators.

für die Buchwald-Hartwig-Aminierung in einer Pickering-Emulsion (Abbildung 14a,b).^[51] Die entsprechenden Janus-Mikropartikel bestehen aus zwei anisotropen Halbkugeln aus einer hydrophilen, negativ geladenen Poly(styrol-co-vinylalkohol)-Fläche (PS-co-VA) und einer hydrophoben Poly(tetradecylacrylat)-Fläche (PTA) (Abbildung 14a). Durch Dispergierung der Partikel in einer Polyethylenimin-Lösung (PEI) wurde die PS-co-VA-Oberfläche mit PEI-Einheiten angereichert. Die Zugabe von zunächst Fe₂O₃ und anschließend von Palladium-Nanopartikeln zu diesen Mikropartikeln ergab die Immobilisierung beider Arten von Nanopartikeln auf der PS-co-VA-Seite und einiger Palladium-Nanopartikel auf der PTA-Seite. Die Ergebnisse für die Buchwald-Hartwig-Aminierung mit diesem Janus-Katalysator (Abbildung 14b) zeigten, dass die höchsten Ausbeuten mit einem katalytischen System mit zusätzlich [(π-allyl)PdCl]₂ in Kombination mit Palladium-Nanopartikeln auf Janus-Mikropartikeln (ohne Fe₂O₃) erzielt wurden. Obwohl die Reaktionseffizienz bei der Kombination von [(π-allyl)PdCl]₂ und dem Fe₂O₃-haltigen Träger etwas geringer war, profitierte der Prozess in diesem Fall immer noch von der einfachen Rückgewinnung des Katalysators durch magnetische Abtrennung. Die Autoren postulierten, dass die Fe₂O₃-Nanopartikel auch eine Rolle bei der Reduktion von Palladium(II) zu Palladium(0) spielen könnten.

Aufgrund der Verwendung günstiger Kupferkatalysatoren ist die Chan-Lam-Reaktion eine Alternative zur palladiumkatalysierten C-N-Kupplung unter Einsatz von Boronsäuren und Aminen. Für hohe Ausbeuten sind jedoch in der Regel große Mengen an Kupferkatalysatoren nötig.^[49c] Nach der Etablierung des Verfahrens zur Synthese von Janus-Katalysatoren mit dem oben beschriebenen modifizierten Stöber-Verfahren^[46b] stellten wir einen heterogenen Janus-Kupferkatalysator auf der Basis ionischer Flüssigkeiten her, der zweikernige Cu₂I₄²⁻-Anionen als aktive Spezies enthält (Abbildung 15a).^[52] Der Katalysator ist in organischen Lösungsmitteln wie Ethylacetat oder Ethanol gut dispergierbar. In einem zweiphasigen Wasser/Ethylacetat-System wandert er jedoch an die Grenzfläche zwischen der wässrigen und der organischen Phase und verbleibt dort für mehrere

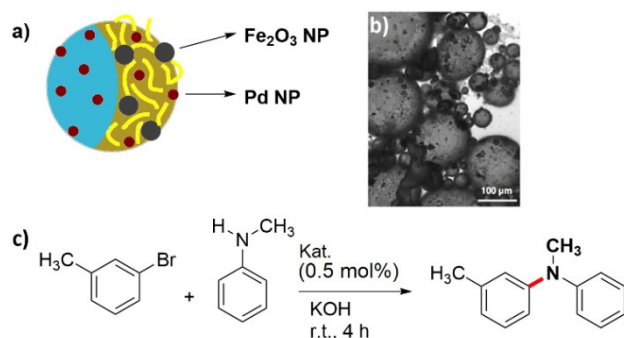


Abbildung 14. a) Schematische Darstellung der Synthese magnetisch funktionalisierter Janus-Mikropartikel mit Palladium-Nanopartikeln. b) Hellfeldmikroskopische Aufnahme einer mit Janus-Mikropartikeln stabilisierten Pickering-Emulsion. Nachgedruckt und angepasst mit Genehmigung von Ref. [51]. © Royal Society of Chemistry (2018). c) Buchwald-Hartwig-Aminierung.

Angew. Chem. 2022, 134, e202206403 (11 of 18)



Abbildung 15. a) Aufbau des heterogenen, zweikernigen Janus-Kupferkatalysators. b) Anfängliche Suspension des Janus-Katalysators in einem zweiphasigen System aus Ethylacetat und Wasser (links) und Wanderung der Katalysatorpartikel zur Phasengrenze (rechts). Nachgedruckt und angepasst mit Genehmigung von Ref. [52]. © American Chemical Society (2021). c) Beispiele von Aminderivaten, die über die Chan-Lam-Reaktion von Phenylboronsäure und verschiedenen Aminen erhalten wurden.

Tage (Abbildung 15b). Dieses Verhalten bietet die Möglichkeit einer kontinuierlichen In-situ-Extraktion der Produkte als umweltfreundliche Alternative zur Filtration für das Katalysatorrecycling. Wir fanden, dass die Chan-Lam-Reaktion einer Reihe von Boronsäuren und Aminen mit nur 1 mol-% dieses Katalysators in Ethanol effizient abläuft (Abbildung 15c). Der Katalysator konnte dreimal ohne nennenswerten Aktivitätsverlust zurückgewonnen werden. Die Ergebnisse bedeuten eine erhebliche Verbesserung der Chan-Lam-Reaktion in Bezug auf Reaktionskosten und Umweltaspekte.

2.8. Verschiedene organische Synthesen

Der Begriff “Dehydratisierungsreaktionen in Wasser” wurde von Kobayashi et al. für katalytische Reaktionen in Wasser eingeführt, bei denen Wasser als Nebenprodukt freigesetzt wird. Hierfür werden tensidähnliche Brønsted-Säure-Katalysatoren eingesetzt.^[53] Die Autoren fanden, dass Dodecylbenzolsulfonsäure (DBSA) in der Lage ist, Veresterungen und einige andere relevante Dehydratisierungsreaktionen durch die Bildung von Mizellen in Wasser effizient zu katalysieren. In einem hierfür vorgeschlagenen Mechanismus diskutieren die Autoren, dass die hydrophoben Ketten von DBSA den Schritt der Wasserentfernung erleichtern und so das Veresterungsgleichgewicht in Richtung der Ester verschieben. Aufgrund struktureller Ähnlichkeiten zwischen Janus-Materialien und Tensiden können saure Janus-Katalysatoren als eine heterogene Variante von DBSA in Betracht gezogen werden. Diesem Konzept folgend wurden verschiedene Veresterungsreaktionen unter Verwendung von Janus-Katalysatoren untersucht. So verwendeten Cao et al. amphiphile Janus-Nanopartikel mit hydrophoben Octadecyl- und hydrophilen Amingruppen zur Verkapselung von Lipase.^[54]

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Die Agglomeration von Janus-Partikeln mit Durchmesser im Nanometerbereich führte zur Bildung von Kapseln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 5–50 μm . Die Autoren konnten ebenfalls zeigen, dass bei der Veresterung von Hexansäure mit 1-Hexanol die Aktivität des verkapselten Enzyms 5.6-mal höher war als die des freien Enzyms in einem zweiphasigen System. Ein weiterer Prozess zur enzymatischen Veresterung mit Janus-Materialien beruht auf der Immobilisierung von Lipase aus *Candida rugosa* an der Oberfläche amphiphiler, stickstoffdotierter Janus-Kohlenstoff/MoS₂-Nanosheets. Der Katalysator wurde für die Veresterung von Linolensäure und Phytosterol eingesetzt.^[55]

Analog zu einem molekularen, sauren Brønsted-Tensid stellten wir einen amphiphilen, heterogenen Janus-Katalysator mit hydrophilen Propylsulfonsäure- und hydrophoben Octylgruppen auf der Oberfläche her (Abbildung 16a).^[56] Das Material wurde für die Veresterung von Ethanol und Essigsäure verwendet, wobei die Reaktanten nahezu äquimolar eingesetzt wurden. Das System verestert effizient selbst in Gegenwart von bis zu zehn Äquivalenten Wasser. Eine Laserbeugungsanalyse der Partikelgrößenverteilung ergab, dass die Partikelgröße in der Suspension zwischen 0.3 und 30 μm lag, was auf die Bildung temporärer mizellenartiger Agglomerate aus den Janus-Nanosheets hindeutet, ähnlich wie es für DBSA im homogenen System vorgeschlagen wurde.^[53]

In einer Arbeit von Xue et al. wurden magnetisch funktionalisierte Janus-Nanosheets mit einer ionischen Flüssigkeit auf Phosphorwolframat-Basis hergestellt und für die Veresterung von Ölsäure mit Methanol verwendet.^[57] Die Ausbeute an Ester erreichte nach einer Reaktionszeit von 12 h bei 70 °C bis zu 80 %. Der Katalysator wurde viermal recycelt, was in diesem Fall wichtig ist, da das Janus-Material in einer recht komplizierten Reaktionsfolge mit mehreren Schritten hergestellt wurde.

Ein Heteropolysäure-funktionalisiertes Janus-Material wurde ebenfalls als Emulgator und Katalysator für die kontinuierliche Friedel-Crafts-Acylierung von Toluol mit Essigsäureanhydrid eingesetzt (Abbildung 16b).^[58] Dies ist ein schönes Beispiel für ein nichtwässriges Pickering-Emulsionssystem unter Verwendung von Toluol in Kombination mit einer ionischen Flüssigkeit ([BMIM]BF₄). Die Ergebnisse zeigten, dass der Katalysator auch bei sechsmaligem Recycling stabil war und seine hohe Aktivität beibehielt. Die Reaktion wurde in einem Durchflussreaktor durchgeführt, der aus einer permeablen Chromatographiesäule aufgebaut wurde. Die mobile Phase und das Produkt konnten die Säule passieren, während die Emulsionströpfchen und somit ebenfalls die katalytisch aktiven Spezies in der Säule zurückgehalten wurden. Abschließend die Emulsion durch Zentrifugation aufgelöst.

Ein auf quartären Ammoniumeinheiten basierender Janus-Katalysator mit gut magnetisierbaren Fe₃O₄-Nanopartikeln auf der einen und Poly(GMA-AA-DVB) (GMA = Glycidylmethacrylat, AA = Acrylsäure und DVB = Divinylbenzol) auf der anderen Seite wurde als heterogener PTC für die Synthese von Dibenzylether aus Benzylalkohol und Benzylbromid eingesetzt (Abbildung 16c).^[59] Dieses Kompositmaterial weist eine katalytische Aktivität auf, die mit dem

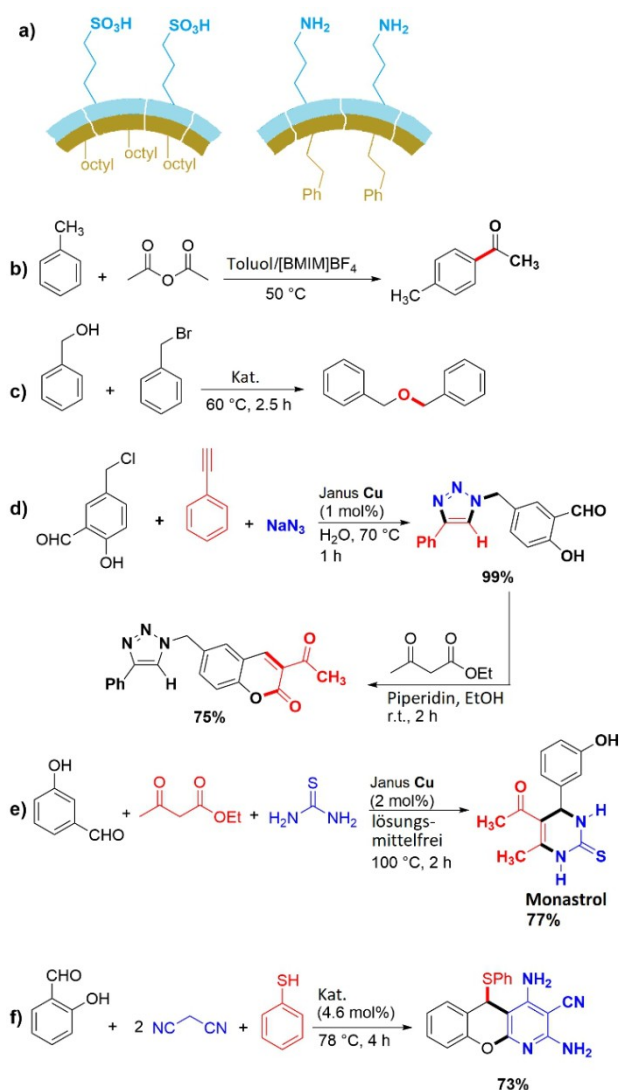


Abbildung 16. a) Aufbau von Janus-Brønsted-Säure- und -Base-Organokatalysatoren.^[56] b) Friedel-Crafts-Acylierungsreaktion unter Verwendung eines Heteropolysäure-funktionalisierten Janus-Materials in einem nicht-wässrigen Pickering-Emulsionssystem, bestehend aus Toluol und [BMIM]BF₄. c) Veretherung von Benzylalkohol mit Benzylbromid, katalysiert durch Janus-Fe₃O₄/Polymer-Nanopartikel. d) Mehrkomponentenreaktionen zur Herstellung von Cumarin-Triazol-Derivaten unter Verwendung eines Janus-Kupfer-Katalysators. e) Synthese von Monastrol durch eine lösungsmittelfreie Biginelli-Mehrkomponentenreaktion mit einem Janus-Kupfer-Katalysator. f) Vierkomponentensynthese eines biologisch aktiven Verbindungs unter Verwendung eines basischen Janus-Organokatalysators.

molekularen Analogon Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) vergleichbar ist, lässt sich aber einfach recyceln und bis zu acht Mal wiederverwenden. Die wichtigste Eigenschaft dieses Janus-Katalysators ist seine perfekte Dispergierbarkeit sowohl in der wässrigen als auch in der organischen Phase.

Die Anwendbarkeit des in Abbildung 15a gezeigten Janus-Kupferkatalysators wurde in weiteren Mehrkomponentenreaktionen zur Synthese verschiedener biologisch aktiver Verbindungen wie z. B. Cumarin-Triazol-Derivaten

(Abbildung 16d) untersucht.^[52] Dabei wird zunächst ein Triazol-Derivat aus einer kupferkatalysierten Dreikomponenten-Cycloaddition (CuAAC) eines Alkins, Natriumazid und 5-(Chlormethyl)-2-hydroxybenzaldehyd erhalten. Die Umsetzung dieser Verbindung mit Ethylacetoacetat ergab ein Cumarinylmethyl-1,2,3-triazol. Entsprechende Struktur-motive werden als potenzielle antibakterielle, entzündungshemmende und krebsbekämpfende Wirkstoffe angesehen. Darüber hinaus eignet sich dieser Janus-Katalysator für die Synthese von Monastrol, einem Antikrebsmittel, über eine Biginelli-Mehrkomponentenreaktion unter lösungsmittelfreien Bedingungen (Abbildung 16e).^[52]

Zur Erweiterung der Anwendung heterogener Janus-Organokatalysatoren synthetisierten wir auch einen basischen Janus-Organokatalysator (Abbildung 16a) und setzten ihn für die Knoevenagel-Kondensation verschiedener Aldehyde mit Malononitril in Wasser ein.^[56] Das Material war weiterhin bei der Vierkomponenten-Synthese eines umfassend funktionalisierten Benzopyranopyridin-Derivats einsetzbar, das ebenfalls eine pharmazeutisch interessante Molekülstruktur aufweist (Abbildung 16f).

2.9. Elektro- und Photokatalyse

Janus-Nanoarchitekturen und -Nanopartikel haben weiterhin vielversprechende Anwendungen in elektrokatalytischen Reaktionen gefunden, die aus naheliegenden Gründen eng mit der grünen Chemie und Technologien für erneuerbare Energien verbunden sind.^[60] Die verbesserte elektrokatalytische Effizienz solcher Materialien wird hauptsächlich auf die erhöhte Massendiffusion und den Flüssigkeitsaustausch, ihre hohe Stabilität und strukturelle Festigkeit, die erhöhte Anzahl aktiver Stellen, die mit einer hohen Zugänglichkeit der aktiven Zentren einhergeht, sowie auf eine sehr niedrige Barriere für den Elektronentransfer aufgrund der anisotropen Natur der Janus-Nanopartikel zurückgeführt.^[60]

So wurde beispielsweise ein neuartiger Janus-Elektrokatalysator hergestellt, indem Titansilicid (TiSi_x) auf eine Seite von stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren gesputtert wurde und anschließend Platin-Nanopartikel auf der anderen Seite des Materials abgeschieden wurden.^[61] Die Aktivität des Katalysators wurde für die Oxidation von Methanol getestet und erwies sich als höher als die eines kommerziellen Pt/C-Katalysators, zusätzlich zu einer besseren CO-Toleranz (Stabilität gegen Vergiftung).

Im Jahr 2020 stellten Zhang et al. eine Janus-Elektrode für die Herstellung von H_2O_2 durch die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff vor.^[62] Das Material wurde mit einem hydrophoben Graphitfilz als Sauerstoffspeicherschicht und oxidiertem Ruß/Polyvinyliden als hydrophile Schicht hergestellt. Das Hauptmerkmal dieses elektrokatalytischen Systems war die Verringerung der O_2 -Massentransportbeschränkung für die Sauerstoffreduktionsreaktion, die auf die inhärent geringe O_2 -Löslichkeit und Diffusionsfähigkeit in wässrigen Lösungen zurückzuführen ist, sowie die Abschwächung des O_2 -Blasenverlusts im Belüftungsprozess (Zirkulation von Luft in einer Flüssigkeit) für die Produktion von H_2O_2 (Abbildung 17). Die Autoren stellten fest, dass

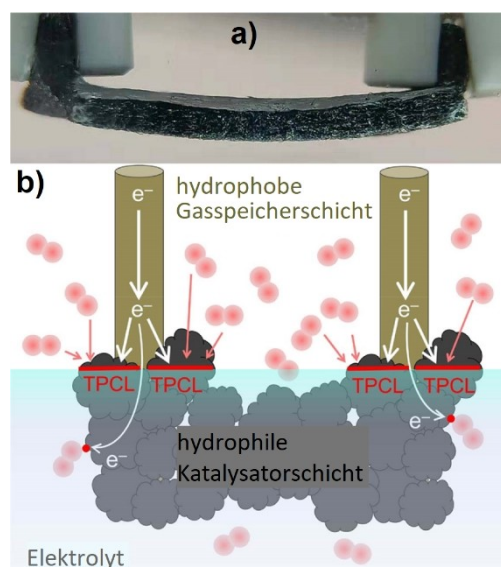


Abbildung 17. a) Aufnahme der Seitenansicht der Janus-Elektrode, nachgedruckt und angepasst mit Genehmigung von Ref. [62]. © American Chemical Society (2020). b) Schematische Darstellung der Janus-Elektrode im Elektrolyt.

der Kontakt zwischen Katalysator und Elektrolyt in der hydrophilen Schicht und die Sauerstoffzufuhr aus der hydrophoben Schicht zu einer wesentlich höheren H_2O_2 -Konzentration über der Janus-Elektrode ($62.1 \pm 2.6 \text{ mg L}^{-1}$ in 30 min) im Vergleich zu den rein hydrophoben ($25.1 \pm 6.4 \text{ mg L}^{-1}$) oder hydrophilen ($2.8 \pm 0.1 \text{ mg L}^{-1}$) Elektroden führten. Die Stabilität und Haltbarkeit des Katalysators wurde in zehn kontinuierlichen Reaktionszyklen von jeweils 900 min nachgewiesen, die alle eine relativ konstante Effizienz zeigten. Daher scheint die Konstruktion solcher Elektrodentypen eine bedenkenswerte Strategie für elektrokatalytische Reaktionen in Fest-flüssig-Gas-Grenzflächen zu sein.

Zheng et al. entwickelten einen Janus-Photokatalysator für die Wasserspaltung mit Platin- und Co_3O_4 -Nanopartikeln auf der inneren bzw. äußeren Oberfläche von Kohlenstoffnitrid-Hohlkugeln, mit dem Ziel, die Redox Eigenschaften der Oberfläche zu verbessern (Abbildung 18).^[63] Die Analyse der Aktivität des Katalysators zeigte, dass die photokatalytische Wasserspaltung (mit einer 300-W-Xe-Lampe) ein stöchiometrisch korrektes H_2/O_2 -Verhältnis von 2:1 ergab. Die Gasentwicklungsrate dieses Janus-Katalysators war etwa zehnmal höher als die von nicht-metallischen Kohlenstoffnitrid-Hohlkugeln und dreimal höher als die eines Materials mit einer nicht janusartigen Verteilung von Platin und Co_3O_4 auf der Oberfläche. Eine plausible Erklärung für die höhere Aktivität des Janus-Katalysators liegt demnach in den räumlich getrennten aktiven Zentren für die Entwicklung von H_2 und O_2 , was die Rückreaktion zu Wasser und die Abschwächung der Ladungsrekombination aufgrund der unidirektionalen Wanderung der Elektronen und Löcher auf der Janus-Oberfläche verhindert.

Janus-Materialien wurden vielfach für photokatalytische Reaktionen eingesetzt, obwohl sie in einigen Fällen keine

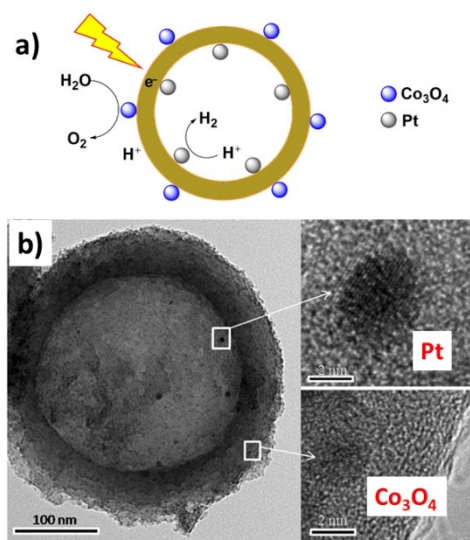


Abbildung 18. a) Schematische Darstellung des Janus-Platin/ Co_3O_4 -Nanopartikel-Katalysators für die photokatalytische Wasserspaltung. b) TEM-Bild des Janus-Pt/ Co_3O_4 -Katalysators. Nachgedruckt und angepasst mit Genehmigung von Ref. [63]. © John Wiley and Sons (2016).

wirklich perfekte anisotrope topologische Struktur aufwiesen.^[64] Einige interessante Beispiele sind die Herstellung von Janus-Palladium-Gold-Partikeln für die photokatalytische Reduktion von CO_2 zu CH_4 ,^[65] von Gold/CdSe-Partikeln für die photokatalytische Erzeugung von Wasserstoff,^[66] von Gold/ SnS_2 -Nanopartikeln für den Abbau von Methylorange,^[67] von $[\text{TiO}_2/\text{C}]/[\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{C}]$ -Partikeln für die Entwicklung von Wasserstoff und den Abbau von organischen Schadstoffen^[68] und von magnetischen Janus-Nanocompositen mit Iridium(III)-Komplexen für eine photoinduzierte Elektron/Energie-Transfer-reversible-Additions-Fragmentierung-Ketten-Transfer-Polymerisation (PET-RAFT).^[69]

Der photochemische Abbau wasserlöslicher Farbstoffe in einem Pickering-Emulsionssystem ist eine Alternative zum oxidativen Abbau (siehe Abschnitt 1.2). Er funktioniert ohne den Einsatz eines externen Oxidationsmittels. So wurden z. B. methylverkappte Janus- TiO_2 - SiO_2 -Partikel synthetisiert und als Emulgator und Photokatalysator für den Abbau wasserlöslicher Farbstoffe wie Methylenblau unter Bestrahlung mit einer 300-W-UV-Lampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) verwendet.^[70] Das Material besteht aus Siliciumdioxidstäbchen, die auf photoaktiven Anatas- TiO_2 -Kugeln aufgewachsen sind und deren Oberfläche zusätzlich durch Methylgruppen modifiziert wurde. Die Dispergierung des Janus-Nanokatalysators in einem zweiphasigen System aus Wasser und Octan führte zur Bildung einer äußerst stabilen und abstimmbaren Emulsion (Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser). Sie ist ein ideales Medium für den vollständigen Abbau von Methylenblau selbst unter statischen Bedingungen (50 min unter Rühren im Vergleich zu 180 min unter statischen Bedingungen).

2.10. Gasphasenreaktionen

Ein Blick in die Literatur zeigt, dass die einzigartige anisotrope Struktur von Janus-Materialien auch bei katalytischen Gasphasenreaktionen einen synergistischen Effekt hat. Erst kürzlich setzten Deng et al. Au-CuO-Janus-Nanopartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 3.8 nm für die Oxidation von 2-Propanol zu Aceton in der Gasphase ein.^[71] Diese Reaktion hat ein hohes Potenzial für industrielle Anwendungen. Sie fanden, dass bei 100°C und unter Atmosphärendruck 2-Propanol zu mehr als 97 % mit einer sehr hohen Selektivität von mehr als 99 % in Aceton umgewandelt wird. Die hohe Effizienz des Janus-Gold-CuO-Katalysators im Vergleich zu ähnlichen Nicht-Janus-Gold- oder CuO-Katalysatoren wird durch eine verbesserte Aktivierung der β -C-H-Bindung von 2-Propanol, eine effizientere Adsorption des 2-Propanols und eine deutliche Verringerung der Energiebarriere für die Spaltung der β -C-H-Bindung erklärt, was durch DFT-Rechnungen bestätigt werden konnte.

Synthesegas ist ein Gemisch aus CO und H_2 mit weit verbreiteten Anwendungen in der chemischen Industrie. Ein Janus-Katalysator mit Gold-Fe₂C-Metallzentren wurde für die direkte Umwandlung von Synthesegas in höhere Alkohole eingesetzt.^[72] Zeng et al. stellten fest, dass bei einem molaren Fe/Au-Verhältnis von 11.6 Nanopartikel mit der besten Janus-Geometrie erhalten wurden. Der Janus-Katalysator wurde durch Zersetzung von Eisenoleat in Gegenwart von Goldkeimen hergestellt, gefolgt von der Immobilisierung der resultierenden Gold-Fe₃O₄-Nanopartikel auf der Oberfläche von α - Al_2O_3 . Nach Kalzinierung, Reduktion und anschließender Pyrolyse dieses Materials werden die endgültigen aktiven Goldzentren und Eisencarbid erhalten. Der Katalysator wurde für die Synthese von Alkoholen aus Synthesegas eingesetzt und zeigt im Vergleich zu Nicht-Janus-Materialien mit der gleichen Zusammensetzung eine höhere Aktivität. Die Aktivität des Katalysators für die Herstellung höherer Alkohole bleibt bis zu 216 h ohne merklichen Abfall erhalten. Die Produktverteilung als Funktion der Zeit ist in Abbildung 19a dargestellt.

Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus (Abbildung 19b) ist die anisotrope Oberfläche des Katalysators ein Schlüsselfaktor, der sowohl die CO-Einlagerung als auch die Dissoziation fördert. Kurz gesagt, sind die Goldzentren hauptsächlich für die nicht-dissoziative CO-Adsorption und -Insertion verantwortlich, während die FeC_x -Zentren hauptsächlich für die dissoziative CO-Adsorption und die Hydrierung unter Bildung von CH_x^* -Spezies verantwortlich sind. Die resultierenden CH_x^* -Spezies auf den FeC_x -Zentren können sich miteinander verbinden, was schließlich zur Bildung der langkettigen Alkohole führt.

3. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Übersicht fassen wir die neuesten, wegweisenden Entwicklungen von aufgabenspezifischen Janus-Katalysatoren für chemische Reaktionen zusammen. Das rationale Design von Janus-Katalysatoren, die chemisch unterschiedliche Zusammensetzungen mit abstimmbaren Polaritäten und

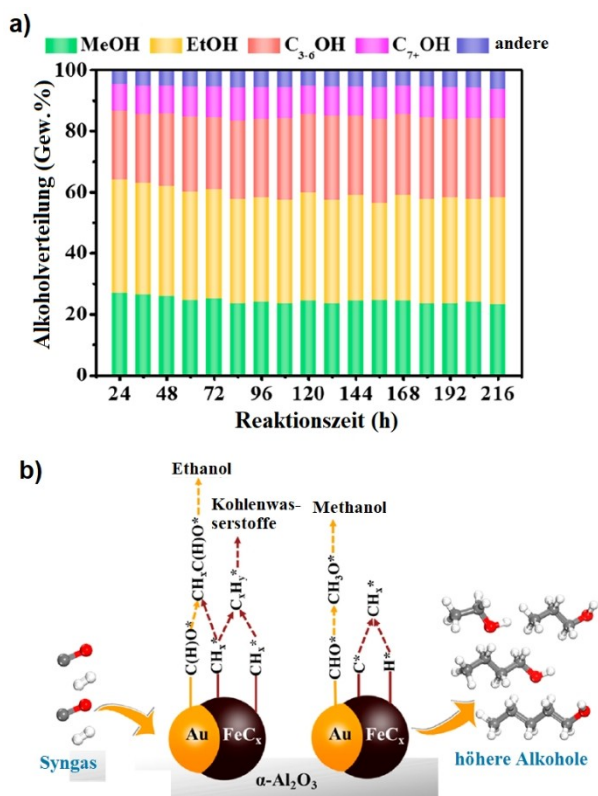


Abbildung 19. a) Produktverteilung aus der katalytischen Umwandlung von Synthesegas mit Hilfe des Janus-Gold-Eisen-Katalysators. b) Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus für die Synthese von Alkoholen aus Synthesegas. Nachgedruckt und angepasst mit Genehmigung von Ref. [72]. © American Chemical Society (2021).

Funktionalitäten aufweisen, bietet die Möglichkeit, chemische Reaktionen effizient in organischen Lösungsmitteln, in Wasser oder in zweiphasigen Wasser/Lösungsmittel-Mischungen (Pickering-Emulsion) durchzuführen. Janus-Katalysatoren mit polaren Gruppen wie z.B. Motiven aus ionischen Flüssigkeiten eignen sich insbesondere für organische Reaktionen in Wasser, für den Einsatz von wässrigem Wasserstoffperoxid oder für Reaktionen, die wasserlösliche Reduktionsmittel beinhalten. Entsprechend eignen sich lipophile Katalysatoroberflächen gut für wasserempfindliche Substrate mit organischen Eigenschaften. Der interessanteste Typ von Janus-Katalysatoren sind amphiphile Materialien, die Pickering-Emulsionen bilden können. Mittlerweile finden sich zahlreiche Beispiele für organische Synthesen in Pickering-Emulsionen. Sie profitieren von der ausgezeichneten Reaktionskontrolle durch die einfache Anpassung der Oberflächeneigenschaften der Partikel. Im Gegensatz zu teuren und ökologisch häufig problematischen traditionellen molekularen Tensiden lassen sich heterogene Janus-Katalysatoren leicht aus Reaktionsgemischen abtrennen. Der vermutlich ausschlaggebende Grund für hohe Effizienz dieser Katalysatoren ist ein verbesserter Stofftransport, der auch bei elektro- und photokatalytischen Reaktionen beobachtet wurde.

In den letzten Jahren ist es insbesondere gelungen, verschiedene etablierte Syntheseverfahren für die Herstellung von Janus-Materialien zu nutzen und zu optimieren.^[18] Während bestimmte Nanopartikel dramatische Veränderungen in ihrer katalytischen Aktivität aufweisen können, konnte gezeigt werden, dass Katalysatoren, die auf einkettigen Janus-Nanopartikeln basieren, eine erhöhte Aktivität an einer Emulsionsgrenzfläche aufweisen.^[73] Obwohl die technische Synthese von Janus-Materialien relativ unproblematisch ist,^[74] bleiben verschiedene Herausforderungen für weitere katalytische Anwendungen. Ein Beispiel ist die Herstellung von heterogenen Katalysatoren auf der Grundlage von bifunktionalen Janus-PMOs. Kürzlich berichteten wir über die Eintopfsynthese eines bifunktionalen Janus-PMOs mit einer stark anisotropen Struktur und der Fähigkeit, eine stabile Pickering-Emulsion zu bilden.^[75]

Eine weitere Herausforderung ist das Fehlen eines allgemeinen Verfahrens für die Synthese von Janus-Materialien mit “absoluter Selektivität” unter Beibehaltung präzise definierter Oberflächenfunktionalitäten. Einige Protokolle weisen mehrere Syntheseschritte auf, die die Ausbeute des Materials verringern und die Kosten erhöhen können, einige basieren auf zeitaufwändigen Verfahren oder auf der Verwendung polymerer Template, die bei einer Synthese im industriellen Maßstab nicht kosteneffizient sind. Bis heute ist die Herstellung von Janus-Materialien mit inkompatiblen Komponenten wie Säure/Base- oder Redox-Paaren schwierig.

Heterogene Katalysatoren mit definierten ein-^[76] und zweiatomigen aktiven Zentren^[77] sind ein innovatives Forschungsgebiet, das leistungsstarke Metallkatalysatoren mit hoher katalytischer Effizienz hervorbringen kann. Bei einer Katalyse auf atomarer Ebene ist die Wahl des Trägermaterials entscheidend, da sie sowohl die elektronischen als auch die sterischen Eigenschaften der Metallzentren beeinflusst. Soweit wir wissen, gibt es kein explizites Protokoll für die Herstellung von “Janus-Einzel- oder Doppelatom-Katalysatoren” oder “Einzel- oder Doppelatom-Katalysatoren auf der Grundlage von Janus-Nanoarchitekturen”. Im Falle einer erfolgreichen Entwicklung solcher heterogener Katalysatoren wird das neue Feld der “Einzel- oder Doppelatomkatalyse in Pickering-Emulsionssystemen” eröffnet. Die Entwicklung solcher heterogenkatalytischer Systeme kann möglich werden, sobald die Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen, die die Synthese beeinflussen, besser verstanden sind. Darauf sollte man hinarbeiten. Die gleiche Logik lässt sich auch auf Janus-MOFs (MOF = Metall-organische Gerüstverbindung)^[78] und Janus-COFs (COF = kovalente organische Gerüstverbindung)^[79] übertragen, die sich noch in einer frühen Phase der Entwicklung befinden.

Die Computersimulation ist ein wichtiges Instrument, um bislang unbekannte Eigenschaften von Janus-Partikeln zu ermitteln, z.B. die Selbstorganisation in Lösung oder in Pickering-Emulsionen, die Vorhersage des Aggregations- und Adsorptionsverhaltens an Grenzflächen, die Aggregationskinetik und die Stabilität der Kolloide.^[80] Schließlich sollten bei der Entwicklung neuer aufgabenspezifischer heterogener Janus-Katalysatoren auch Fragen der Biokompatibilität, der biologischen Abbaubarkeit sowie der Toxizität

tät der Syntheseverfahren sowie der resultierenden Materialien adressiert werden.

Wir hoffen, dass diese Übersicht detaillierte Einblicke in die jüngste Entwicklung und Herstellung effizienter katalytischer Systeme auf der Grundlage aufgabenspezifischer Janus-Materialien vermittelt und die Phantasie der Forscher, sich mit diesen Systemen zu beschäftigen, beflügelt.

Danksagung

Die Autoren danken der Potentialbereich NanoKat an der TU Kaiserslautern für die finanzielle Unterstützung. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch das Projekt DEAL. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Grenzflächenkatalyse · Heterogene Katalyse · Janus-Katalysator · Nachhaltige katalytische Reaktionen · Pickering-Emulsion

- [1] C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphaël, M. Veyssié, *Europhys. Lett.* **1989**, *9*, 251–255.
- [2] P. G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64*, 645–648.
- [3] a) F. Liang, C. Zhang, Z. Yang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6944–6949; b) X. Pang, C. Wan, M. Wang, Z. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5524–5538; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5630–5644; c) A. Walther, A. H. Müller, *Soft Matter* **2008**, *4*, 663–668; d) V. N. Paunov, O. J. Cayre, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 788–791; e) Y. Ye, J. Luan, M. Wang, Y. Chen, D. A. Wilson, F. Peng, Y. Tu, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8663–8680; f) W. Cao, Y. Liu, P. Ran, J. He, S. Xie, J. Weng, X. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 58411–58421; g) L. Zhang, Z. Yang, T. Gong, R. Pan, H. Wang, Z. Guo, H. Zhang, X. Fu, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 8813–8830; h) Z. Peng, J. Huang, Z. Guo, *Nanoscale* **2021**, *13*, 18839–18864; i) X. Li, L. Chen, D. Cui, W. Jiang, L. Han, N. Niu, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *454*, 214318.
- [4] a) D. Sun, Y. Si, X. Song, F. Liang, Z. Yang, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 4667–4670; b) X. Zuo, M. Zhang, Q. Wu, Y. Li, G. Zhang, F. Liang, Z. Yang, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 5834–5837; c) Y. Liu, F. Liang, Q. Wang, X. Qu, Z. Yang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3562–3565; d) B. Liu, C. Zhang, J. Liu, X. Qu, Z. Yang, *Chem. Commun.* **2009**, 3871–3873; e) F. Liang, K. Shen, X. Qu, C. Zhang, Q. Wang, J. Li, J. Liu, Z. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2379–2382; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2427–2430; f) L. Zhang, F. Zhang, W. Dong, J. Song, Q. Huo, H. Sun, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1225–1227; g) X. Ji, Q. Zhang, F. Liang, Q. Chen, X. Qu, C. Zhang, Q. Wang, J. Li, X. Song, Z. Yang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5706–5709; h) F. Liang, J. Liu, C. Zhang, X. Qu, J. Li, Z. Yang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1231–1233; i) L. Zhao, L. Zhu, Y. Chen, Q. Wang, J. Li, C. Zhang, F. Liang, X. Qu, Z. Yang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6161–6163.
- [5] a) L. Zhang, S. Shi, G. Zhang, X. Song, D. Sun, F. Liang, Z. Yang, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 10497–10500; b) F. Tu, D. Lee, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15549–15552.
- [6] a) K. Yuan, Y. Li, X. Huang, Y. Liang, Q. Liu, G. Jiang, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 4957–4960; b) H. Lee, K. Choi, J. Choi, J. Yoo, Y. Seo, S. Satija, J. Koo, *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 4203–4210; c) A. Kouloumpis, D. D. Chronopoulos, G. Potsi, M. Pykal, J. Vlček, M. Scheibe, M. Otyepka, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 6518–6524; d) I. Jeon, M. D. Peeks, S. Savagatrup, L. Zeininger, S. Chang, G. Thomas, W. Wang, T. M. Swager, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1900438.
- [7] X. Han, S. Ding, L. Fan, Y. Zhou, S. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 18614–18622.
- [8] a) C. Xu, B. Wang, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4216–4217; b) I. Schick, S. Lorenz, D. Gehrig, S. Tenzer, W. Storck, K. Fischer, D. Strand, F. Laquai, W. Tremel, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 2346–2362; c) C. Kaewsaneha, P. Tangboriboonrat, D. Polpanich, M. Eissa, A. Elaissari, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1857–1869; d) T. C. Le, J. Zhai, W. Chiu, P. A. Tran, N. Tran, *Int. J. Nanomed.* **2019**, *14*, 6749–6777; e) J. Chen, K. Chen, Q. Li, G. Dong, J. Ai, H. Liu, Q. Chen, *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3*, 9054–9064; f) K. Yuan, B. Jurado-Sánchez, A. Escarpa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 4915–4924; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 4965–4974.
- [9] a) J. Gu, P. Xiao, J. Chen, J. Zhang, Y. Huang, T. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 16204–16209; b) T. Zhou, L. Luo, S. Hu, S. Wang, R. Zhang, H. Wu, Z. Jiang, B. Wang, J. Yang, *J. Membr. Sci.* **2015**, *489*, 1–10; c) C. Liu, Y. Peng, C. Huang, Y. Ning, J. Shang, Y. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 11981–11988; d) X. Cheng, Y. Ye, Z. Li, X. Chen, Q. Bai, K. Wang, Y. Zhang, E. Drioli, J. Ma, *ACS Nano* **2022**, *16*, 4684–4692; e) X. Chen, Y. Yang, Y. Li, M. Bao, D. Zhang, Z. Wang, *Environ. Sci. Nano* **2021**, *8*, 2235–2248.
- [10] P. Yáñez-Sedeño, S. Campuzano, J. M. Pingarrón, *Appl. Mater. Res.* **2017**, *9*, 276–288.
- [11] a) J. R. Millman, K. H. Bhatt, B. G. Prevo, O. D. Velev, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 98–102; b) M. Fialkowski, A. Bitner, B. A. Grzybowski, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 93–97.
- [12] a) Y. Yan, Z. Xu, C. Liu, H. Dou, J. Wei, X. Zhao, J. Ma, Q. Dong, H. Xu, Y. He, Z. Ma, X. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 17375–17383; b) J. Jang, S. H. Song, H. Kim, J. Moon, H. Ahn, K. Jo, J. Bang, H. Kim, J. Koo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 14786–14795; c) Z. Li, Y. Han, J. Wei, W. Wang, T. Cao, S. Xu, Z. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 44776–44781; d) F. Zhao, X. Xiao, L. Yang, Z. Wang, S. Xu, J. Liu, *Chem. Eng. J.* **2021**, *425*, 130534; e) Z. Yan, Y. Liang, W. Hua, X. Zhang, W. Lai, Z. Hu, W. Wang, J. Peng, S. Indris, Y. Wang, S. Chou, H. Liu, S. Dou, *ACS Nano* **2020**, *14*, 10284–10293; f) Q. Wu, Y. Ma, H. Wang, S. Zhang, B. Huang, Y. Dai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 24066–24073; g) P. Wang, Y. Lin, L. Wan, B. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 37701–37707; h) W. Zhu, H. Yuan, F. Liao, Y. Shen, H. Shi, Y. Shi, L. Xu, M. Ma, M. Shao, *Chem. Eng. J.* **2020**, *389*, 124240; i) C. Li, G. Liu, K. Wang, W. Dong, J. Han, Y. Yu, Z. Min, C. Yang, Z. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 39271–39281.
- [13] N. Meng, F. Lian, Y. Li, X. Zhao, L. Zhang, S. Lu, H. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 22237–22247.
- [14] B. Liu, M. Taheri, J. F. Torres, Z. Fusco, T. Lu, Y. Liu, T. Tsuzuki, G. Yu, A. Tricoli, *ACS Nano* **2020**, *14*, 13852–13864.
- [15] a) A. Walther, A. H. Müller, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5194–5261; b) A. Walther, A. Gödel, A. H. Müller, *Polymer* **2008**, *49*, 3217–3227; c) I. K. Voets, R. Fokkink, T. Hellweg, S. M. King, P. de Waard, A. de Keizer, M. A. C. Stuart, *Soft Matter* **2009**, *5*, 999–1005; d) Z. Nie, W. Li, M. Seo, S. Xu, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9408–9412; e) Z. Xu, Y. Hou, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8698–8699; f) S. T. Selvan, P. K. Patra, C. Y. Ang, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2448–2452; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2500–2504; g) J. Ge, Y. Hu, T. Zhang, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8974–

- 8975; h) A. Ohnuma, E. C. Cho, P. H. Camargo, L. Au, B. Ohtani, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1352–1353; i) J. W. Kim, D. Lee, H. C. Shum, D. A. Weitz, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3239–3243; j) X. Wang, X. Feng, G. Ma, L. Yao, M. Ge, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3131–3137; k) T. Nisisako, T. Torii, T. Takahashi, Y. Takizawa, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1152–1156; l) C. Chen, R. K. Shah, A. R. Abate, D. A. Weitz, *Langmuir* **2009**, *25*, 4320–4323; m) N. Prasad, J. Perumal, C. H. Choi, C. S. Lee, D. P. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1656–1662; n) T. Tanaka, M. Okayama, Y. Kitayama, Y. Kagawa, M. Okubo, *Langmuir* **2010**, *26*, 7843–7847; o) T. Yamagami, Y. Kitayama, M. Okubo, *Langmuir* **2014**, *30*, 7823–7832; p) F. Wang, G. M. Pauletto, J. Wang, J. Zhang, R. C. Ewing, Y. Wang, D. Shi, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3485–3489; q) J. Zhang, J. Jin, H. Zhao, *Langmuir* **2009**, *25*, 6431–6437; r) J. Zeng, C. Zhu, J. Tao, M. Jin, H. Zhang, Z. Li, Y. Zhu, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2354–2358; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2404–2408.
- [16] a) A. M. B. Rodriguez, B. P. Binks, *Soft Matter* **2020**, *16*, 10221–10243; b) F. Chang, C. M. Vis, W. Ciptonugroho, P. C. A. Bruijninx, *Green Chem.* **2021**, *23*, 2575–2594.
- [17] a) M. Vafaezadeh, W. R. Thiel, *J. Mol. Liq.* **2020**, *315*, 113735; b) D. Dedovets, Q. Li, L. Leclercq, V. Nardello-Rataj, J. Leng, S. Zhao, M. Pera-Titus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202107537; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202107537.
- [18] a) Y. Song, S. Chen, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 418–430; b) E. Poggi, J. Gohy, *Colloid Polym. Sci.* **2017**, *295*, 2083–2108; c) Ç. K. Söz, S. Trosien, M. Biesalski, *ACS Mater. Lett.* **2020**, *2*, 336–357; d) Z. Wu, L. Li, T. Liao, X. Chen, W. Jiang, W. Luo, J. Yang, Z. Sun, *Nano Today* **2018**, *22*, 62–82; e) C. Marschelke, A. Fery, A. Synytska, *Colloid Polym. Sci.* **2020**, *298*, 841–865; f) Y. Chen, Y. Liang, L. Wang, M. Guan, Y. Zhu, X. Yue, X. Huang, G. Lu, *Nanoscale* **2021**, *13*, 15151–15176.
- [19] a) S. Gautam, S. P. Kamble, S. B. Sawant, V. G. Pangarkar, *Chem. Eng. J.* **2005**, *110*, 129–137; b) H. Ma, M. Wang, C. Pu, J. Zhang, S. Zhao, S. Yao, J. Xiong, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *165*, 867–873.
- [20] a) J. Sun, S. Sun, M. Fan, H. Guo, L. Qiao, R. Sun, *J. Hazard. Mater.* **2007**, *148*, 172–177; b) M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, Y. Liu, *Chem. Eng. J.* **2016**, *284*, 582–598.
- [21] A. Saupe, *Chemosphere* **1999**, *39*, 2325–2346.
- [22] a) C. Jin, Y. Qu, M. Wang, J. Han, Y. Hu, R. Guo, *Langmuir* **2016**, *32*, 4595–4601; b) X. Xu, Y. Liu, Y. Gao, H. Li, *Colloids Surf. A* **2017**, *529*, 613–620; c) C. Wu, Z. Deng, B. Shang, O. Ikkala, B. Peng, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12726–12729; d) Z. Cao, H. Chen, S. Zhu, W. Zhang, X. Wu, G. Shan, U. Ziener, D. Qi, *Langmuir* **2015**, *31*, 4341–4350.
- [23] X. Kong, H. Zhu, C. Chen, G. Huang, Q. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *684*, 148–152.
- [24] X. Kong, C. Wu, L. Feng, J. Qu, P. Liu, X. Wang, X. Zhang, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8054–8057.
- [25] S. Yan, H. Zou, S. Chen, N. Xue, H. Yang, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10455–10458.
- [26] L. Miao, G. Liu, J. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 7397–7404.
- [27] T. Yang, L. Wei, L. Jing, J. Liang, X. Zhang, M. Tang, M. J. Monteiro, Y. Chen, Y. Wang, S. Gu, D. Zhao, H. Yang, J. Liu, G. Q. M. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8459–8463; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8579–8583.
- [28] J. Yang, J. Wang, Y. Liu, H. Li, Z. Lin, *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 3242–3249.
- [29] L. Xia, H. Zhang, Z. Wei, Y. Jiang, L. Zhang, J. Zhao, J. Zhang, L. Dong, E. Li, L. Ruhlmann, Q. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1920–1929.
- [30] A. Kirillova, C. Schliebe, G. Stoychev, A. Jakob, H. Lang, A. Synytska, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 21218–21225.
- [31] R. Zhao, X. Yu, D. Sun, L. Huang, F. Liang, Z. Liu, *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, *2*, 2127–2132.
- [32] X. Ji, Q. Zhang, X. Qu, Q. Wang, X. Song, F. Liang, Z. Yang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 21877–21880.
- [33] R. Zhao, T. Han, D. Sun, L. Huang, F. Liang, Z. Liu, *Langmuir* **2019**, *35*, 11435–11442.
- [34] M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4732–4762; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4850–4881.
- [35] W. Sun, H. Wang, C. Xia, J. Li, P. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1042–1044; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1072–1074.
- [36] a) M. Zhang, Z. Tang, W. Fu, W. Wang, R. Tan, D. Yin, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 592–595; b) C. Li, S. Liu, Y. Pi, J. Feng, Z. Liu, S. Li, R. Tan, *J. Catal.* **2021**, *395*, 236–245.
- [37] S. Crossley, J. Faria, M. Shen, D. E. Resasco, *Science* **2010**, *327*, 68–72.
- [38] B. D. Frank, M. Perovic, S. Djalali, M. Antonietti, M. Oschatz, L. Zeininger, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 32510–32519.
- [39] a) S. Shylesh, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 184–187; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 188–191; b) R. K. Zeidan, S. Hwang, M. E. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6332–6335; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6480–6483; c) S. Shylesh, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1231–1234; d) S. Shylesh, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 278–287; e) S. Shylesh, A. Wagner, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7052–7062.
- [40] F. Chang, C. M. Vis, M. Bergmeijer, S. C. Howes, P. C. A. Bruijninx, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 5328–5335.
- [41] X. Wang, B. Guan, Y. He, Y. Zhang, Y. Cao, Y. Liu, Z. Qiao, Q. Huo, *ChemNanoMat* **2015**, *1*, 562–566.
- [42] T. Zhao, X. Zhu, C. Hung, P. Wang, A. Elzatahry, A. A. Al-Khalaf, W. N. Hozzein, F. Zhang, X. Li, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10009–10015.
- [43] a) C. Dai, J. Zhang, C. Huang, Z. Lei, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6929–6983; b) D. Wang, A. B. Weinstein, P. B. White, S. S. Stahl, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2636–2679.
- [44] J. Dai, H. Zou, Z. Shi, H. Yang, R. Wang, Z. Zhang, S. Qiu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 33474–33483.
- [45] C. Li, Y. Pi, S. Liu, J. Feng, X. Zhang, S. Li, R. Tan, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 13501–13513.
- [46] a) W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69; b) M. Vafaezadeh, C. Wilhelm, P. Breuninger, S. Ernst, S. Antonyuk, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 2695–2701.
- [47] F. Cavani, J. H. Teles, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 508–534.
- [48] M. Vafaezadeh, R. Saynisch, A. Lösch, W. Kleist, W. R. Thiel, *Molecules* **2021**, *26*, 6450.
- [49] a) P. Devendar, R. Qu, W. Kang, B. He, G. Yang, *J. Agric. Food Chem.* **2018**, *66*, 8914–8934; b) P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564–12649; c) M. J. West, J. W. B. Fyfe, J. C. Vantourout, A. J. B. Watson, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 12491–12523.
- [50] D. Li, J. Jiang, C. Cai, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9396–9399.
- [51] J. Cho, J. Cho, H. Kim, M. Lim, H. Jo, H. Kim, S. Min, H. Rhee, J. W. Kim, *Green Chem.* **2018**, *20*, 2840–2844.
- [52] M. Vafaezadeh, J. Schaumlöffel, A. Lösch, A. De Cuyper, W. R. Thiel, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 33091–33101.
- [53] a) K. Manabe, X. Sun, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10101–10102; b) K. Manabe, S. Iimura, X. Sun, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11971–11978.
- [54] W. Cao, R. Huang, W. Qi, R. Su, Z. He, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 465–473.
- [55] S. Zhang, Q. Deng, H. Shangquan, C. Zheng, J. Shi, F. Huang, B. Tang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 12227–12237.

- [56] M. Vafaezadeh, P. Breuninger, P. Lösch, C. Wilhelm, S. Ernst, S. Antonyuk, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 2304–2312.
- [57] D. Xue, Q. B. Meng, X. Song, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 10967–10974.
- [58] X. Tang, Y. Hou, Q. B. Meng, G. Zhang, F. Liang, X. Song, *Colloids Surf.* **2019**, *570*, 191–198.
- [59] X. Jia, Y. Ma, Y. Liu, B. Zhang, H. Zhang, Q. Zhang, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12893–12900.
- [60] a) L. Stern, L. Feng, F. Song, X. Hu, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2347–2351; b) C. Hou, Q. Chen, C. Wang, F. Liang, Z. Lin, W. Fu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 23037–23048; c) J. Lai, B. Huang, Y. Tang, F. Lin, P. Zhou, X. Chen, Y. Sun, F. Lv, S. Guo, *Chem* **2018**, *4*, 1153–1166; d) R. Wu, B. Xiao, Q. Gao, Y. Zheng, X. Zheng, J. Zhu, M. Gao, S. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15445–15449; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15671–15675; e) M. Zhu, J. Pan, Z. Wu, X. Gao, W. Zhao, X. Xia, J. Xu, H. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4010–4014; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 4074–4078; f) X. Wang, W. Wang, J. Zhang, H. Wang, Z. Yang, H. Ning, J. Zhu, Y. Zhang, L. Guan, X. Teng, Q. Zhao, M. Wu, *Chem. Eng. J.* **2021**, *426*, 131867; g) X. Li, J. Zhou, C. Liu, L. Xu, C. Lu, J. Yang, H. Pang, W. Hou, *Appl. Catal. B* **2021**, *298*, 120578; h) J. Zhu, L. Xu, Z. Lyu, M. Xie, R. Chen, W. Jin, M. Mavrikakis, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 10384–10392; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 10472–10480; i) G. Zhang, X. Huang, X. Ma, Y. Liu, Y. Ying, X. Guo, N. Fu, F. Yu, H. Wu, Y. Zhu, H. Huang, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 7606–7616; j) J. Zhu, E. Jiang, X. Wang, Z. Pan, X. Xu, S. Ma, P. K. Shen, L. Pan, M. Eguchi, A. K. Nanjundan, J. Shapter, Y. Yamauchi, *Chem. Eng. J.* **2022**, *427*, 130946; k) Z. Xue, H. Su, Q. Yu, B. Zhang, H. Wang, X. Li, J. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1602355.
- [61] G. Zhang, M. N. Banis, Q. Wei, M. Cai, Y. Zhang, R. Li, S. Sun, X. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 10771–10777.
- [62] H. Zhang, Y. Zhao, Y. Li, G. Li, J. Li, F. Zhang, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 705–714.
- [63] D. Zheng, X. Cao, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11512–11516; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11684–11688.
- [64] A. Chauhan, M. Rastogi, P. Scheier, C. Bowen, R. V. Kumar, R. Vaish, *Appl. Phys. Rev.* **2018**, *5*, 041111.
- [65] X. Cai, J. Wang, R. Wang, A. Wang, S. Zhong, J. Chen, S. Bai, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 5266–5276.
- [66] X. Liu, K. Chen, S. Ma, Z. Hao, S. Liang, L. Zhou, Q. Wang, *Nanoscale Res. Lett.* **2019**, *14*, 349.
- [67] R. Fu, L. Li, X. Li, B. Li, C. Shao, Z. Liu, A. Shen, *Mater. Chem. Phys.* **2021**, *267*, 124702.
- [68] a) F. Sun, Y. Xie, H. Qi, W. He, D. Xu, W. Yu, M. Yang, Q. Ma, Y. Yang, X. Dong, *Ceram. Int.* **2021**, *47*, 28848–28858; b) F. Sun, H. Qi, Y. Xie, Q. Ma, W. He, D. Xu, G. Wang, W. Yu, T. Wang, X. Dong, *J. Alloys Compd.* **2020**, *830*, 154673.
- [69] X. Li, S. Ye, Y. C. Zhang, H. P. Zhao, Y. Huang, B. Zhang, T. Cai, *Nanoscale* **2020**, *12*, 7595–7603.
- [70] Y. Zhou, F. Shen, S. Zhang, Q. Zhao, Z. Xu, H. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 29876–29882.
- [71] M. Guo, P. Ma, J. Wang, H. Xu, K. Zheng, D. Cheng, Y. Liu, G. Guo, H. Dai, E. Duan, J. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202203827; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202203827.
- [72] Z. Zeng, Z. Li, S. Guo, J. Lv, S. Huang, Y. Wang, X. Ma, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 11258–11268.
- [73] D. Xiang, B. Jiang, F. Liang, L. Yan, Z. Yang, *Macromolecules* **2020**, *53*, 1063–1069.
- [74] Y. Liu, J. Wang, Y. Shao, R. Deng, J. Zhu, Z. Yang, *Prog. Mater. Sci.* **2022**, *124*, 100888.
- [75] M. Vafaezadeh, K. Weber, A. Demchenko, P. Lösch, P. Breuninger, A. Lösch, M. Kopnarski, S. Antonyuk, W. Kleist, W. R. Thiel, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 112–115.
- [76] a) S. Mitchell, E. Vorobyeva, J. Pérez-Raímirez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15316–15329; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15538–15552; b) H. Yan, C. Su, J. He, W. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 8793–8814.
- [77] R. Li, D. Wang, *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2103564.
- [78] a) M. Wu, C. Zhang, Y. Xie, S. Huang, C. Liu, J. Wu, Z. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 51039–51047; b) M. Ikram, F. Hu, G. Peng, M. Basharat, N. Jabeen, K. Pan, Y. Gao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 51799–51806; c) S. P. Tripathy, S. Subudhi, A. Ray, P. Behera, K. Parida, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 5352–5366.
- [79] S. Mohata, K. Dey, S. Bhunia, N. Thomas, E. B. Gowd, T. G. Ajithkumar, C. M. Reddy, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 400–409.
- [80] Y. Duan, X. Zhao, M. Sun, H. Hao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 1071–1095.

Manuskript erhalten: 1. Mai 2022

Akzeptierte Fassung online: 7. Juni 2022

Endgültige Fassung online: 25. August 2022