

Quantifizierung der kovalenten Funktionalisierung von schwarzem Phosphor

Stefan Wild, Xuan Thong Dinh, Harald Maid, Frank Hauke, Gonzalo Abellán* und Andreas Hirsch*

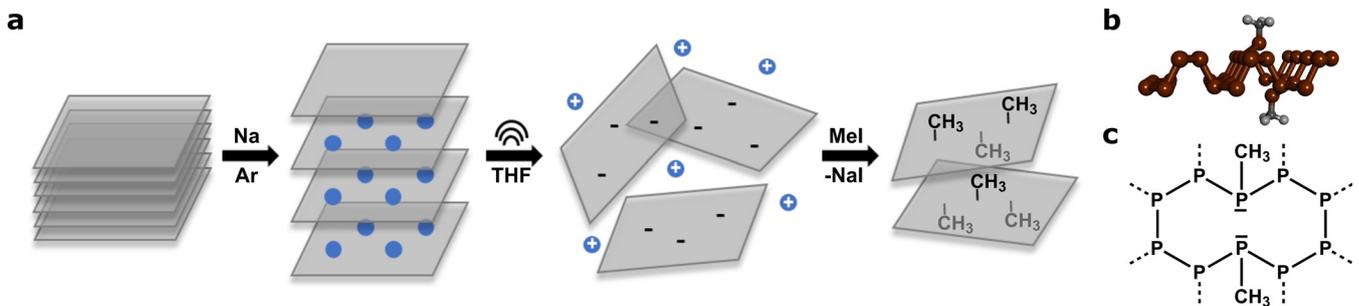
Abstract: Es wurde eine direkte Quantifizierungsmethode zur systematischen Bestimmung des Funktionalisierungsgrades von kovalent modifiziertem zweidimensionalem (2D) schwarzem Phosphor (BP) mittels Raman-Spektroskopie durchgeführt. Die erfolgreiche reduktive Methylierung des BP-Gitters mit unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden unter Verwendung von Natrium-Interkalationsverbindungen wurde mittels ^{31}P -MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Darüber hinaus ergab die Korrelation von ^{31}P -MAS NMR-Spektroskopie und statistischer Raman-Spektroskopie (SRS) die erste Methode zur Bestimmung des Funktionalisierungsgrades von BP allein durch die Evaluierung der Intensitätsverhältnisse bestimmter Peaks in den Raman-Spektren des kovalent modifizierten Materials, ähnlich dem bekannten I_G/I_D -Verhältnisses in der Graphen-Forschung.

Unter der rasch wachsenden Familie zweidimensionaler (2D) Materialien hat schwarzer Phosphor (BP) in den letzten Jahren aufgrund seiner hohen p-Typ-Ladungsträgermobilität und seiner anpassbaren direkten Bandlücke enorme Aufmerksamkeit erregt.^[1] BP besitzt ein gefaltetes Wabenkristallgitter, in welchem P-Atome kovalent an je drei Nachbaratome gebunden sind, wobei jedes P-Atom ein freies Elektronenpaar besitzt. Im Gegensatz zu seinen intensiv untersuchten intrinsischen Materialeigenschaften ist die chemische Modifizierung von BP noch recht unerforscht.^[2] Tatsächlich wurde die nichtkovalente Funktionalisierung seiner 2D-

Oberfläche mit Perylenbisimid-Derivaten entwickelt, um die Zersetzung von BP unter Umgebungsatmosphäre zu verhindern.^[3] Später erhielt besonders die kovalente Modifizierung von BP erhöhte Aufmerksamkeit, da diese wahrscheinlich die vielversprechendste Alternative zur präzisen Veränderung sowohl der chemischen als auch physikalischen Eigenschaften von 2D-Nanomaterialien darstellt.^[4] Diesbezüglich beschrieb die Hersam Arbeitsgruppe die kovalente Modifizierung der BP-Oberfläche durch die Behandlung von mikromechanisch exfoliierten BP-Flocken mit Diazoniumsalz-Lösungen.^[5] Dieser Arbeit folgten weitere nasschemische Verfahren zur Prozessierung von zuvor exfoliiertem BP mit Hilfe von nukleophilen Reagenzien,^[6] Iodoniumsalzen^[7] oder freien Kohlenstoffradikalen.^[8] Jedoch waren häufige Probleme der sehr niedrige Funktionalisierungsgrad sowie das Fehlen eindeutiger spektroskopischer Hinweise der erfolgreichen kovalenten Funktionalisierung. Des Weiteren blieben eine explizite Bestimmung der zugrundeliegenden Mechanismen sowie das terminale Bindungsmotiv von kovalent modifiziertem BP ungeklärt. Aus diesem Grund adaptierten wir die aus der Graphen-Chemie bekannte Strategie der reduktiven kovalenten Funktionalisierung, welche auf der Verwendung von Graphit-Interkalationsverbindungen (GICs) beruht.^[4a,9] Als ersten Schritt berichteten wir daher über die Herstellung von BP-Interkalationsverbindungen (BPICs) durch Festkörper-Einlagerung von Alkalimetallen (AMs).^[10] Diese neuartige Verbindungsklasse ermöglicht unter anderem die spezifische Herstellung von BP-Nanofasern, sofern sie in N-Methylpyrrolidon (NMP) exfoliiert werden.^[11] Dem reduktiven Weg folgend, beschlossen wir, die Verwendung von BPICs in unserer Reaktionssequenz zu implementieren. Die Zugabe eines elektrophilen Alkylhalogenids nach Dispergierung des BPIC in einem inerten Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran (THF) resultierte in einer drastischen Erhöhung des Funktionalisierungsgrades. Zusätzlich konnten wir zeigen, dass während der kovalenten Anlagerung des Elektrophils ein Bruch der P-P-Bindung auftritt, wie eindeutig mittels ^{31}P Magic Angle Spinning (MAS)-Festkörper-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.^[12] Allerdings bleibt eine einfache, eindeutige und konsistente Bestimmung des Funktionalisierungsgrades von 2D-BP eine offene Herausforderung von immenser Bedeutung.

In der vorliegenden Studie wurde die kovalente Funktionalisierung von BP ausgehend von BPICs mit unterschiedlichem Natriumgehalt durch die Zugabe von Iodmethan (MeI) erreicht. Diese Reaktion erzeugt kovalent modifizierten BP mit variierenden Funktionalisierungsgraden. Mittels ^{31}P -MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde die erfolgrei-

[*] S. Wild, X. T. Dinh, Dr. H. Maid, Dr. F. Hauke, Dr. G. Abellán, Prof. A. Hirsch
Lehrstuhl für Organische Chemie II und Zentralinstitut für Neue Materialien und Prozesstechnik (ZMP)
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)
Nikolaus-Fiebiger Straße 10, 91058 Erlangen und Dr.-Mack Straße 81, 90762 Fürth (Deutschland)
E-Mail: gonzalo.abellan@fau.de
andreas.hirsch@fau.de
Dr. G. Abellán
Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universidad de Valencia
Catedrático José Beltrán 2, 46980, Paterna, Valencia (Spanien)
E-Mail: gonzalo.abellan@uv.es
Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.202008646> zu finden.



Schema 1. (a) Reaktionssequenz der reduktiven kovalenten Methylierung von BP. (b) Seitansicht einer kovalent funktionalisierten BP-Lage mit zwei Methylgruppen. (c) Chemische Struktur von methyliertem BP unter Hervorhebung der BP-Gitteröffnung durch die kovalente Modifizierung.

che Methylierung von BP eindeutig nachgewiesen. Zusätzlich durchgeführte Studien mit Hilfe statistischer Raman Spektroskopie (SRS) zeigten neuartige charakteristische Moden im Hochenergiebereich, welche der P-C- bzw. C-H-Schwingung zugeordnet werden können und beide von der kovalent gebundenen Methylgruppe an der BP-Oberfläche stammen. Die Korrelation dieser Schwingungs-Raman-Modi mit dem direkt ermittelten Funktionalisierungsgrad durch ^{31}P -MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie ermöglicht die bequeme und zeitsparende Bestimmung des vorliegenden Funktionalisierungsgrades nur durch Raman-Spektroskopie und ebnet damit den Weg für die weitere Entwicklung der kovalenten Chemie von 2D-BP.

In Schema 1 a ist die allgemeine Reaktionssequenz abgebildet, welche zur Anbringung der Methylgruppe auf der 2D BP-Oberfläche gewählt wurde. Dabei wurde BP zunächst gemäß unserer kürzlich beschriebenen Festkörpermethode mit unterschiedlichen Mengen an Natrium interkaliert, um die jeweiligen BPICs NaP_x zu erhalten.^[10] Natrium besitzt eine mildere Reaktivität und höhere Stabilität im Vergleich zu BPICs mit Kalium wobei der Grund hierfür mit der Bildung von Kationen- π -Passivierungsschichten zusammenhängen könnte.^[12a,13]

Danach wurden die BPICs in gereinigtem THF mittels Ultraschalles dispergiert, wodurch negativ geladene, exfolierte BP-Lagen erzeugt werden. Nach Zugabe des Elektrophils MeI zu dieser Dispersion werden die aktivierten BP-Lagen in einer nukleophilen Substitution methyliert, wobei NaI als Nebenprodukt entsteht. Zuletzt wird die Dispersion gefiltert und der erhaltene kovalent modifizierte BP wird mehrmals mit THF gewaschen.

Es ist nochmals hervorzuheben, dass bei dieser reduktiven kovalenten Modifizierung eine Öffnung des BP-Gitters auftritt, welche aus dem Brechen einer P-P-Bindung innerhalb der Ebene resultiert. Durch die damit verbundenen elektrostatischen und sterischen Einschränkungen wird höchstwahrscheinlich auch der Funktionalisierungsgrad limitiert. Als Nebeneffekt wird das methylierte P-Atom leicht aus der 2D-Ebene herausgezogen.^[12a] Die dabei resultierende schematische Struktur des methylierten BP-Gitters ist in Schema 1 b&c dargestellt. Das typische Raman Spektrum von methyliertem BP – exemplarisch für die Reaktion des BPIC NaP_4 mit MeI – kann aus Abbildung 1 entnommen werden. Neben den drei charakteristischen Raman-Modi des BP bei 361 , 435 und 466 cm^{-1} können mehrere zusätzliche Peaks

beobachtet werden. Zunächst ist das typische Merkmal für kovalent modifizierten BP unter 300 cm^{-1} zu erkennen, welches laut unserem letzten Bericht von BP-Gitterverzerrungen durch das Anbringen der kovalenten Gruppe hervorgerufen wird.^[12a] Bemerkenswert ist, dass bei 645 und 773 cm^{-1} (Abbildung 1 b) zwei weitere prominente Peaks erscheinen (blau markiert), die energetisch zur kovalenten P-C-Bindung passen und daher als „P-C“ bezeichnet werden.^[14]

Hierbei sollte erwähnt werden, dass bisher kein Bericht zur direkten Visualisierung der P-C-Bindung auf BP mittels Raman Spektroskopie vorliegt. Außerdem entdeckten wir zwei zusätzliche Haupt-Raman-Modi bei 2900 und 2970 cm^{-1} (orange markiert), welche perfekt den „C-H“-Dehnungsmodi

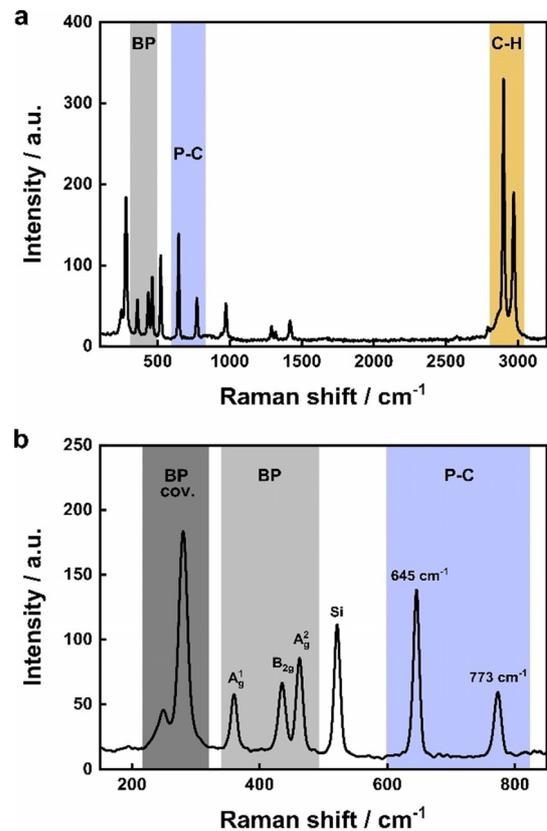


Abbildung 1. a) Durchschnitts-Raman Spektrum von methyliertem NaP_4 und der zugehörige Zoom-in (b) um den Bereich unter 850 cm^{-1} hervorzuheben.

der Methylgruppe zugeordnet werden können. Die kleineren Peaks zwischen 1280 und 1430 cm^{-1} haben ihren Ursprung in der asymmetrischen Streckung der P-CH₃-Einheit. Der Vergleich des durchschnittlichen Raman-Spektrums von methyliertem zu BP zu reinem MeI zeigt keine Übereinstimmung, womit bestätigt werden kann, dass alle diskutierten Raman-Modi definitiv von der kovalenten Modifikation des BP stammen (SI 1).

Als nächstes stellen wir die Hypothese auf, dass diese direkte Beobachtung der kovalenten P-C-Bindung die Quantifizierung des Funktionalisierungsgrades nur mittels Raman Spektroskopie ermöglichen könnte. Daher besteht die Idee darin, die gemessene Intensität des P-C-Schwingungsbeitrags für die verschiedenen Proben mit dem intensivsten BP-Raman-Peak zu korrelieren, also der A_g²-Schwingung bei 466 cm^{-1} . Um Proben mit unterschiedlichem Funktionalisierungsgrad zu produzieren, haben wir uns entschieden, BPICs mit unterschiedlichem Gehalt an AM – nämlich NaP₄, NaP₆ und NaP₁₂ – in unserer Reaktionssequenz zu verwenden. Je mehr der BP durch den Ladungstransfer von dem AM zum 2D-Gitter aktiviert wird, desto höher sollte der letztendliche Funktionalisierungsgrad sein.

Jedoch haben wir den Grenzwert von 0.25 Mol an AM pro Phosphoratom nicht überschritten, da dies zur irreversiblen Bildung von intermetallischen Legierungen führen würde.^[10,15] Unter diesen unerwünschten Legierungen ist Na₃P die thermodynamisch stabilste, aber es gibt auch einige andere Zintl-Phasen-ähnliche Verbindungen, deren Bildung zur vollständigen Zerstörung des BP-Gitters führt.^[16] Zunächst führten wir XPS-Messungen durch, welche die Bildung von P-C-Bindungen bestätigten und einen bemerkenswert niedrigen Anteil an oxidiertem Phosphor P^{P-O} zeigten. Darüber hinaus ist bei der Analyse der chemischen Verschiebung von $+2.7\text{ eV}$ relativ zum P⁰-Signal ein klarer Trend (mit höherer Intensität für die höheren Natriummengen) zu beobachten, der auf kohlenstoffgebundene Spezies hindeutet (siehe SI 2).

In Abbildung 2a ist das Intensitätsverhältnis des C-H-Schwingungsmodus gegenüber der A_g²-Bande des BP für die drei jeweiligen BPICs dargestellt. Es ist offensichtlich, dass mit zunehmender Menge des AM auch das C-H/A_g²-Verhältnis ansteigt. Selbiger Trend lässt sich beobachten, wenn man die Intensität des P-C-Schwingungsmodus bei 645 cm^{-1} mit dem A_g²-Peak von BP vergleicht (Abbildung 2b). Beide Darstellungen entstammen einer statistischen Auswertung der zugehörigen Raman-Mappings der funktionalisierten BP-Proben für jede der unterschiedlichen BPICs. Zusätzlich sind die Durchschnitts-Raman Spektren der jeweiligen Mappings (Minimum $15 \times 15\text{ }\mu\text{m}$, Schritt $0.5\text{ }\mu\text{m}$) in SI 3 dargestellt. Im Falle des C-H/A_g²-Verhältnisses steigt der extrahierte Mittelwert von etwa $0,52 \pm 0,11$ für NaP₁₂ auf $3,48 \pm 0,46$ für NaP₄. Gleichzeitig variiert das P-C/A_g²-Verhältnis zwischen $0,24 \pm 0,06$ für NaP₁₂ bis zu $1,57 \pm 0,26$ für NaP₄. Aus den Raman Mappings kann ebenfalls entnommen werden, dass die BP-Flocken homogen funktionalisiert sind (SI 4&5). Diese Ergebnisse ermöglichen eine Korrelation des Funktionalisierungsgrades von methyliertem BP mit dem Intensitätsverhältnis bestimmter Raman-Modi, ähnlich dem bekannten I_D/I_G-Verhältnis aus der Graphenchemie.^[17]

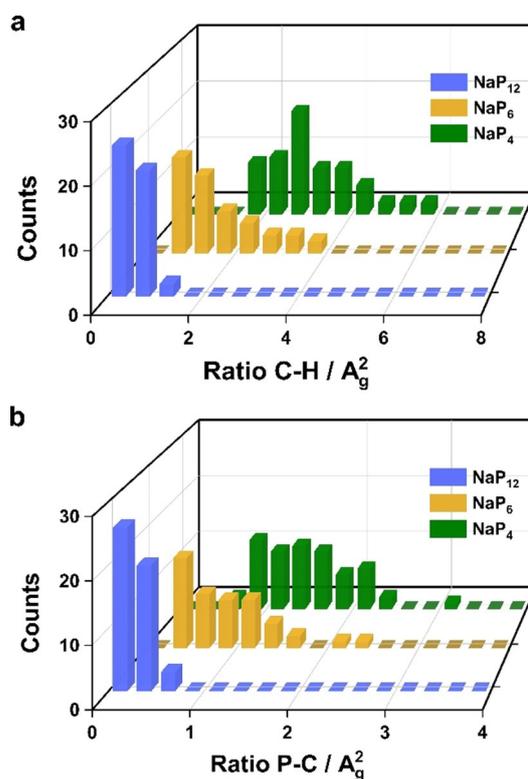


Abbildung 2. 3D-Plot, der die statistische Auswertung der Raman-Mappings mit dem C-H/A_g²-Verhältnis (a) und dem P-C/A_g²-Verhältnis (b) für die jeweiligen BPICs NaP₄, NaP₆ and NaP₁₂ visualisiert.

Aus diesem Grund haben wir quantitative ³¹P-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie (unter Verwendung eines Bruker NEO 500 MHz-Spektrometers) der methylierten BP-Proben gemessen, welche zuvor durch SRS charakterisiert wurden. Damit lässt sich der Funktionalisierungsgrad der kovalent modifizierten Reaktionsprodukte genau bestimmen und die gewünschte Korrelation zu den gemessenen Raman Intensitätsverhältnissen ermöglicht. Ein typisches ³¹P-MAS-NMR-Spektrum von methyliertem BP ist in Abbildung 3a zu sehen.

Der Hauptpeak bei einer chemischen Verschiebung von 18.2 ppm kann reinem BP zugeordnet werden, während die kleine Schulter bei 23.7 ppm durch die kovalente Anlagerung der Methylgruppe sowie dem damit verbundenen Brechen der P-P-Bindung im BP-Gitter hervorgerufen wird. Letzteres Signal kann einer Phosphin ähnlichen P₂P-CH₃-Spezies zugeordnet werden.^[12a] Abbildung 3b vergleicht die aufgezeichneten NMR-Spektren der jeweiligen Reaktionsprodukte bei Verwendung unterschiedlicher Mengen des interkalierten AM.

Auch hier wird die Schulter, welche die kovalente Modifikation des BP-Gitters bei 23.7 ppm darstellt, mit zunehmender Menge an Natrium ausgeprägter. Dieser Trend steht in hervorragender Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten Raman-Ergebnissen. Durch Anwendung einer Dekonvolution auf jedes der Spektren konnte der genaue Funktionalisierungsgrad auf 1.9% für NaP₁₂, 2.8% für NaP₆ und 4.7% für NaP₄ bestimmt werden. Darüber hinaus konnte

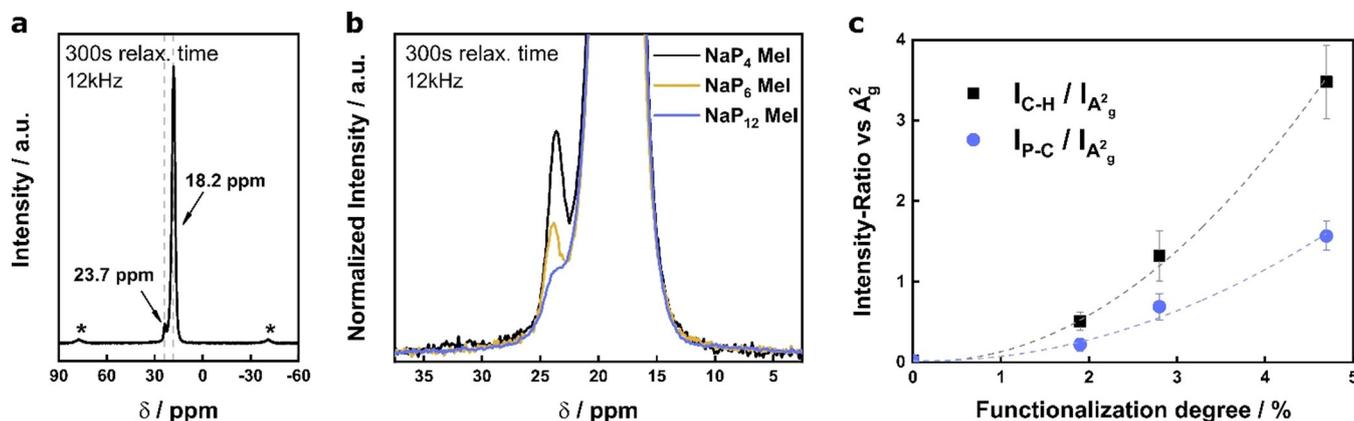


Abbildung 3. (a) ^{31}P -MAS-Festkörper-NMR-Spektrum von methyliertem BP – exemplarisch für das Reaktionsprodukt von NaP_4 mit Mel. (b) Zoom-In, um ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von methyliertem BP ausgehend von verschiedenen BPICs zu vergleichen. (c) Korrelation des durch quantitative ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie bestimmten Funktionalisierungsgrades mit dem Raman-Intensitätsverhältnis des C-H- und P-C-Schwingungsmodus gegenüber dem A_g^2 -Modus des BP.

mittels ^{13}C -MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie das Vorhandensein von Methylgruppen in allen kovalent modifizierten Reaktionsprodukten bestätigt werden (SI 6). Diese Werte können als hoher Funktionalisierungsgrad angesehen werden sind aber etwas kleiner als die zuvor von unserer Gruppe für Kalium KP_6 BPICs beschriebenen Werte (ca. 7%).^[12a] Um die Vergleichbarkeit zwischen den Proben zu gewährleisten, wurden die Intervalle zwischen der Herstellung und der anschließenden NMR-Charakterisierung konstant bei 48 h gehalten. Des Weiteren kann das dynamische Verhalten der BPICs einige Variationen in der Aktivierung des BP und damit auch im endgültigen Funktionalisierungsgrad induzieren. In jedem Fall hat die Verwendung von Natrium anstatt Kalium keinen signifikanten Einfluss auf den Gesamtfunktionalisierungsgrad (SI 7). Zuletzt ergibt sich aus der Korrelation dieser ^{31}P -MAS-NMR-Ergebnisse mit den Raman-Intensitätsverhältnissen $\text{C-H}/\text{A}_g^2$ und $\text{P-C}/\text{A}_g^2$ ein klarer Trend (Abbildung 3c), der darauf hinweist, dass SRS tatsächlich eine geeignete Technik ist, um den Funktionalisierungsgrad von methyliertem BP zu bestimmen. Es bleibt jedoch zu erwähnen, dass immer eine Kalibrierkurve erforderlich ist, da unterschiedliche Raman-Spektrometer/Messbedingungen (z. B. Änderung der Anregungswellenlänge) leichte Variationen in den Intensitätsverhältnissen verursachen können (siehe SI 8&9).

Zusammenfassend haben wir die erste systematische Quantifizierungsmethode zur Bestimmung des Gesamtfunktionalisierungsgrades von methyliertem BP durch nicht zeitaufwändige statistische Raman-Spektroskopie etabliert. Dafür korrelierten wir neue Raman-Modi – speziell bei 645 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} –, welche von der kovalenten Modifikation des BP-Gitters herrühren, mit dem durch ^{31}P -MAS Festkörper-NMR-Spektroskopie quantitativ bestimmten Funktionalisierungsgrad. Da die Raman Spektroskopie eines der wichtigsten Charakterisierungsmethoden in der Materialchemie ist, wie die Graphen-Forschung beweist, werden diese Ergebnisse den Fortschritt auf dem Gebiet der 2D-BP-Forschung zukünftig fördern. Insbesondere für die schnelle Evaluierung von alternativen Funktionalisierungsprotokollen könnte die

vorgestellte Korrelationsmethode von großem Nutzen sein, um die Effizienz des gewählten Reaktionsweges zu bestimmen.

Experimenteller Teil

BP-Kristalle wurden von Smart Elements (< 99.999% Reinheit) gekauft und gemörsert, bevor elementares Natrium mit dem BP-Pulver in der jeweiligen Stöchiometrie gemischt wurde, um die verschiedenen BPICs zu erhalten. Die Interkalation wurde nach unserer zuvor beschriebenen Festkörperpräparationsmethode durchgeführt.^[10] THF (wasserfrei) wurde von Sigma Aldrich gekauft und mit der Pump-Freeze-Thaw-Methode entgast, bevor es in eine mit Argon gefüllte Glovebox eingeschleust wurde (< 0.1 ppm O_2 und H_2O). Für den kovalenten Funktionalisierungsprozess wurde der jeweilige BPIC (0,5 mmol) zunächst in gereinigtem THF dispergiert und bevor eine Ultraschallbehandlung (25%, 5 min, 2 s Puls) mit einer Bandelin SONOPULS HD4100 Sonotrode durchgeführt wurde, um negativ geladene BP-Lagen zu erhalten. Danach wurde Iodmethan (0,5 mmol) zugegeben und die Dispersion 24 h lang gerührt. Nach Filtration und anschließendem Waschen der Proben mit THF in der Glovebox wurden die Reaktionsprodukte als graues Pulver erhalten. Die Raman-Charakterisierung aller Produkte wurde mit einem konfokalen Mikroskop WiTec alpha300 R durchgeführt, welches mit einem XYZ-Tisch ausgestattet ist. Die statistische Auswertung der einzelnen Maxima für jeden Raman Modus wurde durch Anwendung eines Filters in der gewünschten Energieregion erzielt. Die anschließende Division der absoluten Intensitäten ergab die statistische Verteilung der jeweiligen Intensitätsverhältnisse $\text{P-C}/\text{A}_g^2$ und $\text{C-H}/\text{A}_g^2$. Die Mittelwerte dieser statistischen Verteilungen wurden unter Verwendung eines Standard-Gauß-Fits aus dem jeweiligen Histogramm extrahiert. Bei allen Messungen wurde eine Anregungswellenlänge von 532 nm, eine Erfassungszeit von 0.5 s und eine Laserleistung von 5 mW verwendet. Die Schrittweite wurde in allen Raman-Mappings, deren Größe zwischen $15 \times 15\ \mu\text{m}$ und $30 \times 30\ \mu\text{m}$ variierte, mit $0.5\ \mu\text{m}$ gewählt. Zum Vergleich wurden die Raman-Spektren aller methylierten BP-Proben ebenfalls mit einem LabRam HR Evolution konfokalen Raman-Mikroskop (Horiba) aufgenommen, das einen automatisierten XYZ-Tisch und 0,80 NA-Objektive besitzt. ^{31}P -MAS Festkörper-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker NEO 500 MHz-Spektrometer aufgenommen, das bei den ^{13}C - und ^{31}P -Frequenzen von 125.81 bzw. 202.54 MHz arbeitet.

Alle Proben wurden mit 12 kHz in einem Doppelresonanz-MAS-Probenhalter (PH MAS VTN 500S1 BL4 N-P/H), welcher für Rotoren mit 4 mm Außendurchmesser ausgelegt ist, gesponnen, rotiert. Aufgrund der begrenzten Probenmenge wurden Zirkoniumdioxid-Rotoren mit einem reduzierten Probenvolumen von 12 μ L verwendet. Um Oxidation der Proben zu vermeiden, wurden die Reaktionsprodukte bereits in der Glovebox in den Rotor eingefüllt (NaP₄: 11 mg; NaP₆: 13 mg; NaP₁₂: 15 mg). Bei den ³¹P-Messungen wurde die Ein-Puls-Sequenz mit einer Relaxationszeit von 300 s verwendet, um eine vollständige Relaxation aller Kerne zu gewährleisten. Die spektrale Breite wurde auf 100 kHz eingestellt und 16 Transienten für NaP₄ bzw. 32 Transienten für NaP₆ und NaP₁₂ pro FID wurden auf 5000 Zeitbereichspunkten erfasst. Es wurde keine Filterfunktion angewendet und das FID wurde vor der Fourier-Transformation mit 8192 Datenpunkten auf null gesetzt. Für die ¹³C CPMAS-Experimente waren eine Relaxationszeit von 5 s, eine ¹H-¹³C Hartman-Hahn-Kontaktperiode von 2 ms mit einer 50%- bis 100%-Rampe (Rampe50100.100) und eine anfängliche ¹H $\pi/2$ -Impulsbreite von 2,3 μ s für alle CPMAS-Daten gleich. Die Protonenkopplung bei der Akquisition wurde mit dem SPINAL-64-Entkopplungsschema durchgeführt. Die spektrale Breite wurde auf 38,5 kHz eingestellt, und es wurden 40000 Transienten für NaP₁₂ bzw. 12000 Transienten für NaP₆ und NaP₄ pro FID auf 2k Zeitbereichspunkten erfasst. Es wurde eine Linienverbreiterung von 30 Hz angewendet, und der FID wurde vor der Fourier-Transformation mit 8192 Datenpunkten auf null gesetzt. Die chemischen Verschiebungen wurden unter Verwendung von Adamantan als sekundärer Referenz kalibriert.

Danksagung

A.H. und G.A. danken dem Europäischen Forschungsrat (ERC Advanced Grant 742145 B-PhosphoChem an A.H., und ERC Starting Grant 2D-PnictoChem 804110 an G.A.) für die Unterstützung. Die Forschung, welche zu diesen Ergebnissen führte, wurde teilweise durch das Siebte Rahmenprogramm der Europäischen Union im Rahmen der Zuschussvereinbarung Nr. 604391 Graphene Flagship finanziert. A.H. dankt dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Sonderforschungsbereich (SFB) 953 „Synthetische Kohlenstoff Allotrope“ und dem Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“ für die Unterstützung. G.A. dankt für die Unterstützung durch die Generalitat Valenciana (CIDEAGENT/2018/001), die spanische MICINN (PID2019-111742GA-I00) und die DFG (FLAG-ERA AB694/2-1). Diese Arbeit wurde vom MINECO (Spanien) durch die Exzellenzeinheit María de Maeztu (MDM-2015-0538) unterstützt. Besonderer Dank gilt Antonio Leyva-Pérez und José Alejandro Vidal-Moya vom ITQ Valencia für ihre freundliche Unterstützung bei der Verarbeitung der ³¹P-MAS-NMR-Daten. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: ³¹P-MAS-NMR-Spektroskopie · Kovalente Funktionalisierung · Raman-Spektroskopie ·

Reduktionen · Schwarzer Phosphor

- [1] a) A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J. O. Island, K. L. Narasimha-Acharya, S. I. Blanter, D. J. Groenendijk, M. Buscema, G. A. Steele, J. V. Alvarez, H. W. Zandbergen, J. J. Palacios, H. S. J. van der Zant, *2D Mater.* **2014**, *1*, 025001; b) L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, Y. Zhang, *Nat. Nano* **2014**, *9*, 372–377; c) H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, P. D. Ye, *ACS Nano* **2014**, *8*, 4033–4041; d) J. D. Wood, S. A. Wells, D. Jariwala, K.-S. Chen, E. Cho, V. K. Sangwan, X. Liu, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6964–6970; e) S. P. Koenig, R. A. Doganov, H. Schmidt, A. H. Castro Neto, B. Özyilmaz, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 103106; f) A. Castellanos-Gomez, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 4280–4291; g) F. Xia, H. Wang, Y. Jia, *Nature Commun.* **2014**, *5*, 4458; h) J. Qiao, X. Kong, Z.-X. Hu, F. Yang, W. Ji, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4475; i) Z. Sofer, D. Sedmidubský, Š. Huber, J. Luxa, D. Bouša, C. Boothroyd, M. Pumera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3382–3386; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3443–3447.
- [2] a) A. Hirsch, F. Hauke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4338–4354; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 4421–4437; b) R. Gusmão, Z. Sofer, M. Pumera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8052–8072; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8164–8185.
- [3] a) G. Abellán, V. Lloret, U. Mundloch, M. Marcia, C. Neiss, A. Görling, M. Varela, F. Hauke, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14557–14562; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14777–14782; b) J. O. Island, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, A. Castellanos-Gomez, *2D Mater.* **2015**, *2*, 011002; c) G. Abellán, S. Wild, V. Lloret, N. Scheuschner, R. Gillen, U. Mundloch, J. Maultzsch, M. Varela, F. Hauke, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10432–10440; d) Y. Zhao, Q. Zhou, Q. Li, X. Yao, J. Wang, *Adv. Mater.* **2016**, 1603990; e) W. Sumeet, S. Ylias, A. Taimur, R. F. Matthew, R. Rajesh, A. Aram, K. B. Suresh, S. Sharath, B. Madhu, B. Vipul, B. Sivacarendran, *2D Mater.* **2017**, *4*, 015025.
- [4] a) J. M. Englert, C. Dotzer, G. Yang, M. Schmid, C. Papp, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, E. Spiecker, F. Hauke, A. Hirsch, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 279; b) D. Voiry, A. Goswami, R. Kappera, C. d. C. e. Silva, D. Kaplan, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, M. Chhowalla, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 45.
- [5] C. R. Ryder, J. D. Wood, S. A. Wells, Y. Yang, D. Jariwala, T. J. Marks, G. C. Schatz, M. C. Hersam, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 597–602.
- [6] Z. Sofer, J. Luxa, D. Bouša, D. Sedmidubský, P. Lazar, T. Hartman, H. Hardtdegen, M. Pumera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9891–9896; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10023–10028.
- [7] M. van Druenen, F. Davitt, T. Collins, C. Glynn, C. O'Dwyer, J. D. Holmes, G. Collins, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 4667–4674.
- [8] H. Hu, H. Gao, L. Gao, F. Li, N. Xu, X. Long, Y. Hu, J. Jin, J. Ma, *Nanoscale* **2018**, *10*, 5834–5839.
- [9] P. Vecera, J. Holzwarth, K. F. Edenthalhammer, U. Mundloch, H. Peterlik, F. Hauke, A. Hirsch, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12411.
- [10] G. Abellán, C. Neiss, V. Lloret, S. Wild, J. C. Chacón-Torres, K. Werbach, F. Fedi, H. Shiozawa, A. Görling, H. Peterlik, T. Pichler, F. Hauke, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15267–15273; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 15469–15475.
- [11] M. C. Watts, L. Picco, F. S. Russell-Pavier, P. L. Cullen, T. S. Miller, S. P. Bartuš, O. D. Payton, N. T. Skipper, V. Tileli, C. A. Howard, *Nature* **2019**, *568*, 216–220.
- [12] a) S. Wild, M. Fickert, A. Mitrovic, V. Lloret, C. Neiss, J. A. Vidal-Moya, M. Á. Rivero-Crespo, A. Leyva-Pérez, K. Werbach, H. Peterlik, M. Grabau, H. Wittkämper, C. Papp, H.-P. Steinrück, T. Pichler, A. Görling, F. Hauke, G. Abellán, A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5763–5768; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5820–5826; b) L. Zhang, L.-F. Gao, L. Li, C.-X.

- Hu, Q.-Q. Yang, Z.-Y. Zhu, R. Peng, Q. Wang, Y. Peng, J. Jin, H.-L. Zhang, *Materials Chemistry Frontiers* **2018**, *2*, 1700–1706.
- [13] a) S. Zhang, X. Zhang, L. Lei, X.-F. Yu, J. Chen, C. Ma, F. Wu, Q. Zhao, B. Xing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 467–471; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 477–481; b) Z. Guo, S. Chen, Z. Wang, Z. Yang, F. Liu, Y. Xu, J. Wang, Y. Yi, H. Zhang, L. Liao, P. K. Chu, X.-F. Yu, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1703811.
- [14] R. Pökl, F. Duschek, C. Fickert, R. Finsterer, W. Kiefer, *Vib. Spectrosc.* **1997**, *14*, 189–197.
- [15] K. P. S. S. Hembaram, H. Jung, B. C. Yeo, S. J. Pai, S. Kim, K.-R. Lee, S. S. Han, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15041–15046.
- [16] a) J. D. Corbett, *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl phases and Ions*, VCH Publishers, New York, Chapter 3, **1996**;
- b) H. G. Von Schnering, W. Hoenle, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243–273; c) V. Miluykov, A. Kataev, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1728–1732; d) J. M. Sangster, *J. Phase Equilib. Diffus.* **2010**, *31*, 62–67.
- [17] J. M. Englert, P. Vecera, K. C. Knirsch, R. A. Schäfer, F. Hauke, A. Hirsch, *ACS Nano* **2013**, *7*, 5472–5482.