

**Synthese und Untersuchung von
Übergangsmetall-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten,
Immobilisierung auf funktionalisierte Graphenoberflächen
und Katalyse**



INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

*der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine Universität
zu Düsseldorf*

vorgelegt von

Dorothea Marquardt

aus Celle

Düsseldorf, November 2012

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine Universität zu Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Christoph Janiak
Korreferent: Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Januar 2013

meinen Eltern

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist.

Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Es wurden keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf,

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde Zeit von Februar 2010 bis November 2012 unter Anleitung von *PROF. DR. CHRISTOPH JANIAC* am Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Albert-Ludwigs Universität zu Freiburg im Breisgau und am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine Universität zu Düsseldorf angefertigt. Im Folgenden möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn *PROF. DR. CHRISTOPH JANIAC* für die interessante und herausfordernde Themenstellung. Ohne den großzügig gewährten wissenschaftlichen Freiraum und die hervorragenden Arbeitsbedingungen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Herrn *PROF. DR. CHRISTIAN GANTER* danke ich für die freundliche Übernahme des Korefferates.

DR. JURI BARTHEL vom Ernst Ruska Centum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen des Forschungszentrums Jülich danke ich herzlich für die Durchführung der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (besonders am PICO), für seine geduldige Unterstützung bei der Gerätebedienung und für die zahlreichen und interessanten Diskussionen.

Für den Beitrag zur instrumentellen Analytik danke ich *ANNETTE RICKEN* für AAS-Messungen, *BIRGIT TOMMES* für unzählige IR-Messungen, *PETER BEHM* für NMR-Messungen und *DR. RALF THOMANN* für TEM-Aufnahmen.

PROF. DR. SOPHIE HERMANS, *PROF. DR. CHRISTIAN GANTER*, *PROF. DR. HANS-JÜRGEN HOLDT*, *PROF. DR. ROLF MÜLHAUPT* und *PROF. DR. ANDREAS TAUBERT* danke ich, stellvertretend für alle Kooperationspartner, für die erfolgreiche Zusammenarbeit.

Den Bachelor of Science Absolventen *SEBASTIAN GLOMB* und *SEBASTIAN MAI* danke ich für ihr Interesse und ihre engagierte Unterstützung im Labor im Rahmen ihrer Bachelor-Abschlussarbeiten.

DAGMA BIERCHER, *BEATE RAU*, *CLAUDIA SCHÄFER*, *DIETMAR FRUNZKE*, *DR. HELMUT KECK* und *DIPL.-ING. AXEL MUNDT* danke ich für den freundlichen Empfang in Düsseldorf, sowie ihre unkomplizierte administrative und technische Unterstützung.

Meinen ehemaligen Kolleginnen *DR. FRANCISCA ALBERTI* und *DR. JANA MACLAREN* danke ich für die vielen wertvollen Diskussionen und ihre Erfahrung.

DIPL.-CHEM. GAMALL MAKHLOUFFI danke ich für die Hilfe bei der Durchsicht meiner Arbeit und seine motivierenden Gesellschaft, nicht nur an vielen durchgearbeiteten Wochenenden.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Freunden *ANNA BAUß*, *CAROLIN MEYER*, *PATRICK LAUER*, *MARTIN FABRITIUS* und *ANSGAR SAGE* für unsere gemeinsame Freiburger Zeit bedanken!

Mein größter Dank gilt *meinen Eltern* und *meinem Freund Matthias*, die mich stets auf meinem Weg unterstützen und an meiner Seite stehen.

Veröffentlichungen und Poster

- [1] D. Marquardt, J. Barthel, M. Braun, C. Ganter, C. Janiak: Weakly-coordinated stable platinum nanocrystals. *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, *14*, 7607-7615.
- [2] D. Marquardt, Z. Xie, A. Taubert, R. Thomann, C. Janiak: Microwave-synthesis of inherent stabilization of metal nanoparticles in 1-methyl-3-(3-carboxyethyl)-imidazolium tetrafluoroborate. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8290–8293.
- [3] D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann, P. Steurer, R. Mülhaupt, E. Redel, C. Janiak: The use of microwave irradiation for the easy synthesis of metal nanoparticles in ionic liquids. *Carbon* **2011**, *49*, 1326–1332.
- 09.2012 16. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, Göttingen, Dorothea Marquardt, Hajo Meyer, Kai Schütte, Christian Vollmer, Christoph Janiak. "*Ligand-free*" metal-nanoparticles in ionic liquids."
- 09.2012 3. Internationale Konferenz Trends in Nanotechnology (TNT 2012), Madrid, Spanien, R. Marcos Esteban, F. M. Alberti, D. Marquardt, H. Meyer, C. Rutz, K. Schütte, C. Vollmer, C. Janiak. "*Ligand-free*" metal nanoparticles in ionic liquids.
- 02.2012 8. Koordinationschemie-Treffen, TU Dortmund, D. Marquardt, F. Alberti, H. Meyer, C. Vollmer, C. Rutz, M. Türkmen, C. Janiak. *Naked, ligand-free metal nanoparticles –from Synthesis to application.*

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	XIII
1 EINLEITUNG	17
1.1 Ionische Flüssigkeiten.....	17
1.2 Darstellung und Stabilisierung von Übergangsmetall-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten	18
1.3 Immobilisierung von Übergangsmetall-Nanopartikeln auf Oberflächen von funktionalisierten Graphenen.....	22
1.4 Anwendung von Übergangsmetall-Nanopartikeln in der Katalyse.....	25
2 AUFGABENSTELLUNG	27
3 ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN	28
3.1 Synthese und inhärente Stabilisierung von Übergangsmetall-Nanopartikeln in 1-Methyl-3-(3-carboxyethyl)imidazolium Tetrafluoroborat (19)	28
3.2 Darstellung von Fe- und Ag-Nanopartikeln und Ag Core-Shell Nanostrukturen in CN-funktionalisierten Imidazolium-Imidazolat ILs (20, 21, 22, 23) und Versuche zur Darstellung von Ru-, Rh- und Re-Nanopartikeln.	34
3.3 Pt-Nanopartikel.....	41
3.3.1 Pt-Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten	41
3.3.1.1 Pt-NPs in [BMIm][BF ₄].....	43
3.3.1.1.1 Versuche zur Darstellung von Pt-NPs aus K ₂ PtCl ₆ in [BMIm][BF ₄].....	48
3.3.1.1.2 Darstellung von Pt-NPs aus dem Karstedt-Katalysator (30) über mikrowellenassistierte Zersetzung mit Hilfe von [BMIm][BF ₄]	48
3.3.1.2 Versuch zur Darstellung von Pt-NPs in [EMIm][OAc].....	49
3.3.1.3 Pt-NPs in [C ₁₀ -Mim][NTf ₂].....	50
3.3.1.4 Pt-NPs in [N ₄₁₁₁][NTf ₂].....	51
3.3.1.5 Pt-NPs in [BMpy][BF ₄]	53
3.3.2 Pt-NPs in protischen Lösungsmitteln.....	54
3.3.2.1 Versuch zur Darstellung von Pt-NPs in Wasser	54
3.3.2.2 Pt-NPs in Glycol	54
3.3.2.3 Pt-NPs in Glycerin	57
3.3.3 Pt-NPs in organischen Carbonaten.....	58
3.4 Übergangsmetall-Nanopartikel in aprotischen apolaren Lösungsmitteln	63
3.4.1 Mo-, Mn-, Ru-, und Rh-NPs in <i>n</i> Butylimidazol (24).....	63
3.4.2 Pt-NPs in Diphenylmethan (37).....	66
3.5 Optimierung und Variation der Immobilisierung von Ru- und Rh-NPs auf Oberflächen von thermisch reduziertem Graphitoxid	68

3.5.1 Immobilisierung von Rh- und Ir-NP auf thermisch reduziertem Graphitoxid unter optimierten Mikrowellenbedingungen	75
3.5.2 Versuche zur Immobilisierung von Pt-NPs auf Oberflächen von TRGO-400.....	80
3.6 Thiol-Funktionalisierung von thermisch reduziertem Graphitoxid und Versuche zur Immobilisierung von Pt-Nanopartikeln auf TRGO-SH Oberflächen	83
3.7 Pt-/TRGO-SH und Pt@TRGO-SH Compositmaterial nach <i>MARQUARDT, MÜLHAUPT</i> und <i>HERMANS</i>	86
3.8 Katalyse.....	95
3.8.1 Hydrosilylierungsreaktionen	95
3.8.1.1 Pt/[BMIm][BF ₄] katalysierte Hydrosilylierungsreaktion am Modellsystem Phenylacetylen (47) und Triethylsilan (48) unter konventionellen thermischen Reaktionsbedingungen	95
3.8.1.2 Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] katalysierte Hydrosilylierungsreaktion am Modellsystem Phenylacetylen (47) und Triethylsilan (48) unter konventionellen thermischen Bedingungen	99
3.8.1.3 Pt/[C ₁₀ -MIm][NTf ₂] katalysierte Hydrosilylierungsreaktion am Modellsystem Phenylacetylen (47) und Triethylsilan (48) unter konventionellen thermischen Bedingungen	103
3.8.1.4 Pt/Glycerin katalysierte Hydrosilylierungsreaktion am Modellsystem Phenylacetylen (47) und Triethylsilan (48) unter konventionellen thermischen Bedingungen	103
3.8.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen der Pt/[BMIm][BF ₄] katalysierte Hydrosilylierungsreaktion am Modellsystem Phenylacetylen (47) und Triethylsilan (48) unter Mikrowellenbedingungen	104
3.8.3 Katalysator-Screening: Anwendung von ÜM-NP/IL, oder Pt/Propylencarbonat Dispersionen und ÜM@TRGO Compositmaterialien als Katalysatorsysteme für Hydrosilylierungsreaktionen von Phenylacetylen (47) mit Triethylsilan (48) unter Mikrowellenbedingungen	108
3.8.4 Substrat Screening: Anwendung von Pt/IL Dispersionen als Katalysatorsysteme für Hydrosilylierungsreaktionen von terminalen und internen Alkinen mit Triethylsilan (48) oder Triethoxysilan (53) unter konventionellen thermischen und Mikrowellenbedingungen	110
3.8.4.1 Hydrosilylierungsreaktionen an terminalen Alkinen	110
3.8.4.2 Hydrosilylierungsreaktionen an internen Alkinen	113
3.9 Katalytische Anwendung von Ir@TRGO-400 für die Hydrierung von Benzol mit Diwasserstoff	115
3.10 Versuche zur katalytischen Anwendung der Pt/TRGO-SH Materialien in der Hydrierungsreaktion von Benzol mit Diwasserstoff.....	117
4 ZUSAMMENFASSUNG.....	118
5 SUMMARY	128
6 EXPERIMENTALTEIL.....	136

6.1 Chemikalien	136
6.2 Geräte und Messparameter.....	138
6.2.1 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	138
6.2.2 Elementaranalyse	138
6.2.3 Gasanlage.....	139
6.2.4 Infrarot Spektroskopie.....	139
6.2.5 Magnetresonanzspektroskopie (NMR)	140
6.2.6 Labor-Mikrowellensystem	140
6.2.7 Röntgen Pulver Diffraktometrie (PXRD)	140
6.2.8 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	141
6.2.9 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Hochauflösende Scanning-Transmissionselektronenmikroskopie (HRSTEM).....	141
6.2.10 UV-Reaktorsystem.....	142
6.2.11 Zentrifuge.....	142
6.3 Übergangsmetall-Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten	143
6.3.1 Mn- und Co-/1-Methyl-3-(3-carboxyethyl)-imidazolium Tetrafluoroborat und Versuche zur Darstellung von Mo- und Rh/1-Methyl-3-(3-carboxyethyl)-imidazolium Tetrafluoroborat (19).....	143
6.3.2 Fe- und Ag-NPs 1-Methyl-3-octyl-imidazolium 4,5-Dicyano-2-methyl- imidazolol [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] (20) und Versuche zur Darstellung von Co-, Ru-, Rh- und Re-NP in [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im].....	144
6.3.3 Versuche zur Darstellung von Fe-, Co-, Ru-, Rh-, Ag-, Pt- und Re-Nanopartikel in 1-Butyl-2-methyl-imidazolium 4,5-Dicyano-2-methyl-imidazolol [BMIm][4,5-diCN-2- Me-Im] (23)	147
6.3.4 Versuche zur Darstellung von Ag- und Pt-NPs in 1-Butyl-3-methyl-imidazolium 4,5-Dicyano-2-undecyl-imidazolol [BMIm][4,5-diCN-2-C ₁₁ -Im] (21)	149
6.3.5 Versuche zur Darstellung von Ag-NPs in 1-Butyl-3-methyl-imidazolium 4,5- Dicyano-2-octyl-imidazolol [BMIm][4,5-diCN-2-Oct-Im] (22).....	151
6.3.6 Versuch zur Darstellung von Pt-NPs in 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Acetat [EMIm][OAc]	151
6.3.7 Versuch zur Darstellung von Pt-NPs in 1-Butyl-3-methyl-imidazolium Tetrafluoroborat [BMIm][BF ₄] aus K ₂ PtCl ₄	151
6.3.8 Pt-NPs in 1-Butyl-3-methyl-imidazolium Tetrafluoroborat [BMIm][BF ₄] aus Pt(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (30).....	152
6.3.9 Pt-NPs in 1-Butyl-3-methyl-imidazolium Tetrafluoroborat [BMIm][BF ₄]	152
6.3.10 Pt-NPs in <i>n</i> Butyl-trimethylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [N ₄₁₁₁][NTf ₂]	153
6.3.11 Pt/1-Decyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [C ₁₀ - MIm][NTf ₂].....	154

6.3.12 Pt/1- <i>n</i> Butyl-4-methylpyridinium Tetrafluoroborat [BMpy][BF ₄]	155
6.4 Darstellung von Pt-Nanopartikeln in protischen Lösungsmitteln	155
6.4.1 Versuch zur Darstellung von Pt-NPs in Wasser	155
6.4.2 Pt-NPs in Glycol	156
6.4.3 Pt/Glycerin	156
6.5 Pt-Nanopartikel in organischen Carbonaten	157
6.5.1 4-(Hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-on (Glycerincarbonat) (35)	157
6.5.2 Pt/Propylencarbonat und Pt/Glycerincarbonat und Versuche zur Darstellung Pt-NPs in Butylencarbonat _(rac) Diethylcarbonat _(rac) und Ethylencarbonat	158
6.6 Übergangsmetall-Nanopartikel in aprotischen unpolaren organischen Lösungsmitteln	161
6.6.1 Mo-, Mn-, Ru- und Rh-NP in <i>n</i> Butylimidazol (24)	161
6.6.2 Pt-NPs in Diphenylmethan (37)	162
6.7 Thiol-Funktionalisierung von thermisch reduziertem Graphitoxid	163
6.7.1 Thermisch reduziertes Graphitoxid –Hydroxy-substituiert (TRGO-OH)	163
6.7.2 Thermisch reduzierte Graphitoxid –Thioacetat-substituiert (TRGO-SAc)	163
6.7.3 Thermisch reduziertes Graphitoxid –Thiol-funktionliert [TRGO-SH (MARQUARDT)]	164
6.8 Immobilisierung von katalyserelevanten Übergangsmetall-Nanopartikel auf thermisch reduziertem Graphitoxid (TRGO)	165
6.8.1 Ru@TRGO-400	165
6.8.2 Rh@TRGO-400	167
6.8.3 Ir@TRGO-400	168
6.8.4 Pt/TRGO-SH (MARQUARDT)	169
6.8.5 Pt@TRGO-SH (MÜLHAUPT)	170
6.8.6 Pt/TRGO-SH (HERMANS)	171
6.9 Katalyse	172
6.9.1 Hydrosilylierungsreaktionen	172
6.9.1.1 (<i>E</i>)-1-Triethylsilyl-2-phenylethen (49) und (<i>E</i>)-2-Triethylsilyl-2-phenylethen (50)	172
6.9.2 Substrat-Screening für Pt-katalysierte zweiphasen flüssig-flüssig Hydrosilylierungsreaktion von terminalen und internen Alkinen mit Triethyl- und Triethoxysilan	181
6.9.2.1 (<i>E</i>)-1-Triethoxysilyl-2-phenylethen (54) und (<i>E</i>)-2-Triethoxysilyl-2-phenylethen (55)	181
6.9.2.2 (<i>E</i>)-1-Triethylsilyl-1-octen (56) und (<i>E</i>)-2-Triethylsilyl-1-octen (57)	183

6.9.2.3 (<i>E</i>)-2-Cyclohexanol-1-(triethylsilyl)ethen (58) und 1-Cyclohexanol-1-(triethylsilyl)ethen (59)	185
6.9.2.4 (<i>E</i>)-2-(Triethylsilyl)-2-hexen (64) und (<i>E</i>)-3-(Triethylsilyl)-2-hexen (65)..	186
6.9.2.5 (<i>E</i>)-2-Triethylsilyl-2-hepten (66) und (<i>E</i>)-3-Triethylsilyl-2-hepten (67).....	188
5.9.2.6 (<i>E</i>)-4-Triethylsilyl-4-octen (68)	189
6.9.2.7 (<i>E</i>)-1-Phenyl-2-(triethylsilyl)-1-propen (69) und (<i>E</i>)-1-Phenyl-1-(triethylsilyl)-1-propen (70)	190
6.9.3 Hydrierungsreaktionen.....	191
6.9.3.1 Cyclohexan (72).....	191
6.10 Probenpräparation	193
6.10.1 Isolierung des Präzipitates von Pt-NPs aus [BMIm][BF ₄].....	193
6.10.2 Königswasseraufschluss für AAS	193
6.10.3 HRTEM-Zur Probenpräparation	194
ANHANG	195
LITERATURVERZEICHNIS.....	267

Abkürzungsverzeichnis

Ionische Flüssigkeiten

Es existiert keine literaturbekannte einheitliche Systematik zur Abkürzung von IUPAC-Molekülnamen der Kationen und Anionen von ionischen Flüssigkeiten. In dieser Arbeit wurde eine einheitliche Nomenklatur unter Verwendung der nachfolgenden Abkürzungen durch Kombination der IL-Kationen und IL-Anionen gemäß $[K^+][A^-]$ für ionische Flüssigkeiten verwendet.

IL-Kationen $[K^+]$

[BMIm]	1- <i>n</i> Butyl-3-methylimidazolium
[BMpy]	1- <i>n</i> Butyl-4-methylpyridinium
[C ₁₀ -MIm]	1-Decyl-3-methylimidazolium
[EmimCO ₂ H]	1-Methyl-3-(3-carboxyethyl)-imidazolium
[N ₄₁₁₁]	<i>n</i> Butyl-trimethylammonium
[OMIm]	1-Methyl-3-octylimidazolium

IL-Anionen $[A^-]$

[BF ₄]	Tetrafluoroborat
[NTf ₂]	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
[4,5-diCN-2-Me-Im]	4,5-Dicyano-2-methyl-imidazolot
[4,5-diCN-2-C ₁₁ -Im]	4,5-Dicyano-2-undecyl-imidazolot

Physikalische Einheiten

Å	Ångström (1 Å = 100 pm, 1 pm = 1 · 10 ⁻¹² m)
cm	Centimeter (1 cm = 1 · 10 ⁻¹ m)
°C	Grad Celsius
mm	Millimeter (1 mm = 1 · 10 ⁻³ m)
µm	Mikrometer (1 µm = 1 · 10 ⁻⁶ m)
mol	Mol [SI-Einheit der Stoffmenge (6.02 · 10 ²³ Teilchen)]
nm	Nanometer (1 nm = 1 · 10 ⁻⁹ m)
Pa	Pascal (SI-Einheit für Druck, 1 pa = 1 N/m ²)

pm	Picometer ($1 \text{ pm} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ m}$)
rad	Bogenmaßeinheit ($1 \text{ rad} = 57^\circ$)
s	Sekunde
σ	Standardabweichung, (griechischer Buchstabe Sigma,
ρ	Dichte (gr. Buchstabe Rho, klein)

sonstige Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	Abbildung
Abb. A.	Abbildung des Anhangs
Abb. Z.	Abbildung der Zusammenfassung
Äquiv.	Äquivalent(e)
AFM	Atomic Force Microscopy
ATR	Attenuated Total Reflectance
a. u.	arbitrary unit
bar	Bar (Druckeinheit)
BET	<i>BRUNAUER-EMETT-TELLER</i>
CNT(s)	Carbon-Nanotube(s)
CS-corrected	spherically-corrected
CVD	Chemical Vapor Deposition
d	Tag(e)
Δ	thermischer Energie (griechischer Buchstabe Delta, groß)
DLS	Dynamic Light Scattering , dynamische Lichtstruung
DIAD	Azodicarbonsäurediisopropylester
DLP	Dilauroylperoxid
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DPP	Dendritic polyphenylene
\emptyset	Durchschnitt
ee	enantiomeric excess
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy
Fig.	Figure
FG	Functional Group

FT-IR	Fouriertransform-Infrarot
Gew%	Gewichtsprozent
GO	Graphitoxid
h	hour(s)
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
IL(s)	Ionic Liquid(s)
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Kat.	Katalysator
LDA	Lithiumdiisopropylamid
m	Masse
m	middle (IR-Banden Instensität)
M	Metall
mass%	Massenprozentanteil
M-NP	Metall-Nanopartikel
n	Stoffmenge [mol]
MW	Mikrowelle(n)
M_w	Molecular weight (Molmasse) [g/mol]
MWI	Microwave Irradiation
MS	Massenspektrometrie
NHC	<i>N</i> -heterozyklische Carbene
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
NP	Nanopartikel
ppm	parts per million
π	Pi (griechischer Buchstabe, klein)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PXRD	Powder X-Ray Diffraction
rac.	racemisch
rpm	rounds per minute
RT	Raumtemperatur
s	strong (IR-Bandenintensität)
SILPC	Solid Supported Ionic Liquid Phase Catalyst
t	time
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

TRGO	Thermally Reduced Graphite Oxide
TOF	Turn over Frequency
ÜM	Übergangsmetall
V	Volumen
wt%	weight percent

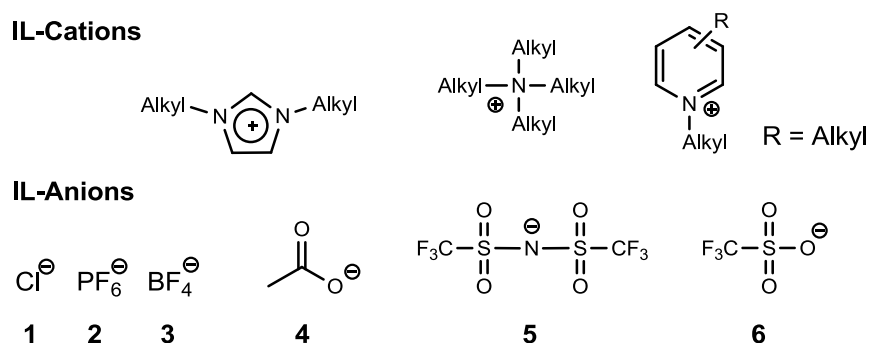
1 Einleitung

1.1 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ILs) werden als salzartige Verbindungen, organischer oder anorganischer schwach koordinierender Ionen definiert, deren Schmelzpunkte unter 100 °C liegen.^[1] Ionische Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur (RT) in flüssigem Zustand vorliegen, werden als RT-ILs bezeichnet.^{[2],[3],[49]} Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften, wie hohe Ladungsdichten, hohe Polaritäten, hohe Dielektrizitätskonstanten, vernachlässigbare Dampfdrücke^[4], eine große Bandbreite der Viskositäten^[160], hohe thermische Stabilitäten^[4] und die Eigenschaften zur Ausbildung supramolekularer Netzwerke^[4], sind ILs attraktive Lösungsmittel für elektrochemische Prozesse, chemische Synthesen, Trennverfahren und industrielle Anwendungen.^{[5],[6],[7],[26]} Aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstanten und der vernachlässigbaren Dampfdrücke sind ILs vor allem für Reaktionen unter Mikrowellenbedingungen geeignet.^[8]

Die Kombinationsmöglichkeiten der unterschiedlichen IL-Kationen und Anionen untereinander ermöglicht eine gezielte, anwendungsorientierte Anpassung der IL-Eigenschaften als „Designer-Lösungsmitteln“.^[160]

Typische IL-Kationen sind 1,3-Dialkylimidazolium, Tetraalkylammonium und 1-Alkylpyridinium. Typische IL-Anionen sind Halogenidionen, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Triflat und Bis(trifluorsulfonyl)imid (Schema 1).^{[9],[10],[49]}



Schema 1: Strukturformeln gängiger IL-Kationen und IL-Anionen. Kationen (von links nach rechts): 1,3-Dialkylimidazolium, Tetraalkylammonium, 1-Alkylpyridinium. Anionen (von links nach rechts): Chlorid, Hexafluorophosphat, Tetrafluoroborat, Bis(trifluorsulfonyl)imid, Triflat.

ILs besitzen eine organisierte innere Nanostruktur, die auf *VAN-DER-WAALS* Wechselwirkungen, Coulomb Wechselwirkungen und der Ausbildung von

Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut ist.^{[11],[12],[49]} Die gerichteten Strukturen nichtfunktionalisierter Imidazolium-basierter ILs lassen sich als supramolekulare dreidimensionale Netzwerke aus Ionenkanälen beschreiben, die durch eine kettenartigen Anordnung von Imidazolium-Kationen und Anionen, in Koexistenz von hydrophilen und hydrophoben Bereichen, ausgebildet wurden (Abb. 1).^{[11],[13],[49],[43]} Diese Strukturmerkmale treten nicht nur in der festen Phase, sondern auch ausgedehnt in der flüssigen Phase der IL auf.^{[11],[12],[13],[49],[43]} Diese dreidimensionalen supramolekularen Netzwerke üben stabilisierende Effekte auf Substrate aus. ILs eignen sich daher als stabilisierende Reaktionsmedien.^[43]

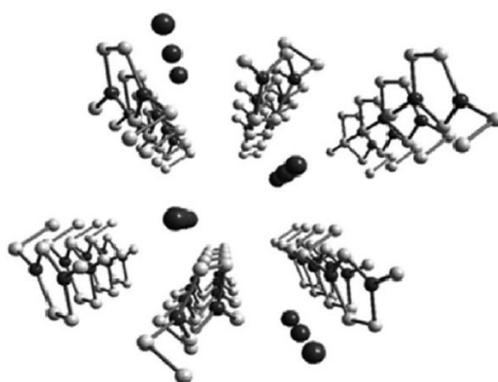


Abb. 1: *Supramolekulare Anordnung von 1,3-Dialkylimidazolium-basierten ILs. Dreidimensionale kettenartige Anordnung der Imidazolium-Kationen zu Kanälen unter Einlagerung der IL-Anionen (Sphären).*^[43]

1.2 Darstellung und Stabilisierung von Übergangsmetall-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten

Übergangsmetall-Nanopartikel (ÜM-NPs) finden Anwendung in der Katalyse (Katalysatoren für Brennstoffzellen), der Photochemie, der chemischen Sensorik, der Optik und der Nanoelektronik.^[14] Mit „bottom-up“ Methoden zur nasschemischen Darstellung von ÜM-NPs aus metallorganischen Vorläuferverbindungen werden Nanopartikel mit Durchmessern von < 10 nm und einer engen Größenverteilung erhalten.^[14]

Nichtstabilisierte ÜM-NPs neigen aufgrund ihrer großen Oberflächenenergien zu Agglomeration.^[15] Als Stabilisatoren eignen sich Additive, wie Liganden, Polymere oder Tenside.^{[16],[17],[18]} Die Bildung und Stabilisierung von ÜM-NPs sind streng miteinander verbundene Parameter. So lassen sich Größe, Morphologie und Stabilität

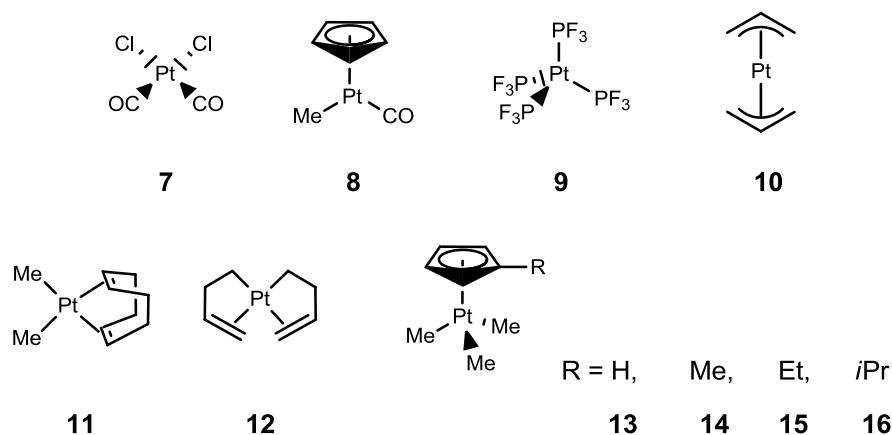
der ÜM-NP über die Wahl der metallorganischen Vorläufer, der Stabilisatoren, der Reaktionsmedien und der Reaktionsbedingungen beeinflussen.^{[14],[19],[20],[21],[145]}

Bei der Auswahl der metallorganischen Vorläuferverbindungen und der Reduktionsmittel ist zu berücksichtigen, dass die bei der Zersetzung entstehenden Nebenprodukte an die Oberflächen der ÜM-NPs koordinieren können. Diese Liganden wirken entweder als zusätzliche Stabilisatoren, oder beeinträchtigen die Eigenschaften der ÜM-NPs, beispielsweise durch ihre Wirkung als Katalysatorgifte.^[43] Um diese Problematik auszuschließen, müssen die metallorganischen Vorläufer, unter Bildung von nichtkoordinierenden inaktiven Nebenprodukten, reagieren.^[43] ÜM-NPs können durch die Reduktion von Metallsalzen mit Diwasserstoff oder Hydridreagenzien, durch thermolytische, photolytische oder sonolytische Zersetzung von Metall(0)-Komplexen, oder durch die elektrochemische Reduktion von Metallsalzen, mit Metallen in hohen Oxidationsstufen, dargestellt werden.^{[6],[49],[43],[127]}

Metallcarbonyle und andere M(0)-Komplexe stellen interessante Vorläuferverbindungen für ÜM-NPs dar.^[22] Die Metallatome dieser metallorganischen Verbindungen besitzen die Oxidationsstufe null, so dass keine zusätzlichen reduzierenden Reagenzien zur nasschemischen „bottom-up“ Darstellung von ÜM-NPs nötig sind. Das beim Zerfall der Carbonylverbindungen unter Temperatureinwirkungen frei werdende CO wird unter reduziertem Druck aus den ÜM-NP Dispersionen entfernt. Es werden auf diese Weise kontaminationsfreie ÜM-NP Dispersionen erhalten.^{[23],[24],[125],[126]}

Hydrocarbylkomplexe mit kleinen organischen Liganden, wie Alkyl-, Allyl-, Olefin- oder Cyclopentadienyl-Gruppen, stellen ebenfalls viel versprechende Vorläuferverbindungen für die nicht über klassische Reduktion, oder aus ihren Metallcarbonylen durch Zersetzung zugänglichen ÜM-NPs, wie zum Beispiel Pt-NPs, dar.^[25] Klassische Pt-Vorläufer für die Nanopartikelsynthesen sind Hexachloroplatinsäure H_2PtCl_6 ^{[26],[29]}, Kaliumtetrachloroplatinat K_2PtCl_6 ^[146], Platin-bis(dibenzylidenaceton) $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ ^{[25],[27],[29]} Platin-acetylacetonat $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ^{[29],[146]} oder Platin-hexfluoroacetylacetonat $\text{Pt}(\text{hfa})_2$.^[29]

Als Reduktionsmittel in wässrigen Systemen werden Borhydride^{[26],[29]} Hydrazin^[146], Diwasserstoff^[146], Citrat^[146] und Ascorbinsäure verwendet.^{[29],[146]} Diole, Polyole oder Amine werden in organischen Reaktionsmedien eingesetzt.^{[29],[146]}



Schema 2: Strukturformeln von Pt-Komplexen für CVD Prozesse.^[146]

Hydrocarbylkomplexe sind bevorzugte Metallvorläufer für Chemical Vapor Deposition (CVD) Prozesse.^{[28],[29],[30],[31],[32],[33],[34],[35],[36]} Durch ihre thermische, photolytische oder sonolytische Zersetzung werden dünne, kontaminationsfreie Metallfilme auf Oberflächen erzeugt.^{[30],[31],[32],[33],[34],[35],[36],[37],[38]} Der Pt-Komplex Methylcyclopentadienyl-trimethyl-platin(IV) **14** wird, neben seiner Bedeutung für CVD-Prozesse, auch als organometallischer Photoinitiator in Hydrosilylierungsreaktionen eingesetzt.^{[29],[39],[40]} Die Bildung von Pt-Kolloiden nach Hydrosilylierungsprozessen ist bereits bekannt.^[41]

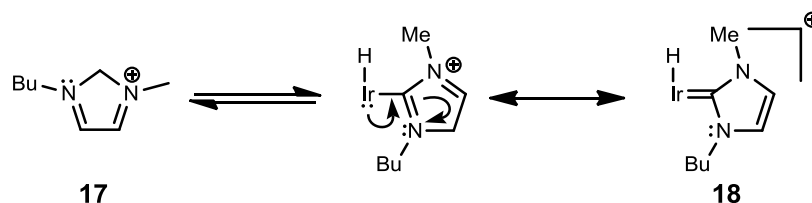
Der synthetische Ansatz, der thermischen Zersetzung von Hydrocarbylkomplexen, stellt einen Zugang zu edlen ÜM-NPs, insbesondere zu Pt-NPs, in Lösung dar.^{[30],[31],[32],[33],[34],[35],[36],[37],[38],[42]} Für CVD Prozesse sind die Pt-Verbindungen **7-14** (Schema 2), aufgrund ihrer Flüchtigkeiten, thermischen Stabilitäten und ihren rückstandsfreien Zersetzungen, von großer Bedeutung.^[29]

Die Zersetzung von Metallcarbonylkomplexen, die Diwasserstoffreduktion von Metallsalzen in Gegenwart von den Imidazolium-Kationen strukturell ähnlichen Hilfsbasen und die thermolytische Zersetzung von Hydrocarbylkomplexen unter Mikrowellenbedingungen in unfunktionalisierten ILs führt zu langzeitstabilen ÜM/IL Dispersionen.^{[31],[49],[50],[51],[166]} Flüchtige Nebenprodukte werden unter Erhalt von kontaminationsfreien ÜM/IL Dispersionen unter reduziertem Druck aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Ionische Flüssigkeiten eignen sich aufgrund ihrer inneren strukturellen Selbstorganisation gut als Reaktionsmedien, und gleichermaßen als Dispergenzien oder Lösungsmittel für metallorganische Vorläuferverbindungen. Sie bewirken zusätzlich eine Stabilisierung für die erzeugten ÜM-NPs, ohne Zusatz von Liganden,

oder Polymerern.^{[8],[16],[43],[44],[45],[46],[49]} Über die Wahl der ILs, durch unterschiedliche IL-Kationen/IL-Anionen Kombinationen, für die Synthese von ÜM-NPs lassen sich auch die Größe und Morphologie der erzeugten ÜM-NPs beeinflussen^{[47],[48]}

Die Stabilisierung der ÜM-NPs erfolgt in unfunktionalisierten ILs nach dem Modell der Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) Theorie über repulsive Coulomb Wechselwirkungen.^{[14],[43],[49],[50],[51],[160]} IL-Anionen wechselwirken bevorzugt mit den elektrophilen Oberflächen der ÜM-NPs, so dass sich stabilisierende Anionen/Kationen Doppelschichten um die ÜM-NPs ausbilden.^[49] Ein weiteres Modell für die Stabilisierung der ÜM-NPs in Gegenwart von Imidazolium-basierten ILs ist die Bildung von *N*-heterozyklischen Carbenkomplexen (NHCs) durch eine, bereits bei Raumtemperatur auftretende, oxidative Addition der M(0)-Spezies an die C₂-H Bindung des Imidazolium-Kations.^{[14],[52]} Die *N*-heterozyklischen Carbene wirken daher als stark koordinierende Liganden und zusätzlich zu den schwach koordinierenden Anionen als Stabilisatoren für ÜM-NPs in ILs (Schema 3).^{[14],[53]}



Schema 3: Mechanismus zur Bildung von *N*-heterozyklischen Carbenkomplexen an der C₂-Position des Imidazolium-Kations der ionischen Flüssigkeit in Gegenwart von Ir-Nanoclustern.^[14]

Die nicht DLVO-typische Stabilisierung von ÜM-NPs durch die starke Koordination der Kationen, analog des von *OTT* und *FINKE*^[14] vorgeschlagenen Konzepts zur Stabilisierung von ÜM-NPs durch stark koordinierende NHCs an Oberflächen der ÜM-NPs, kann auf das Modell der Stabilisierung von ÜM-NPs durch funktionalisierte ILs übertragen werden. Hierbei koordinieren die funktionellen Gruppen wie Amino-^[102], Carboxyl- oder Carboxylat-^[103], Hydroxy-^[104], Thiol-^[105] oder Cyano-Substituenten^[106] der IL-Kationen als starke Liganden an die Oberflächen der ÜM-NPs. In Ergänzung dazu sind ebenfalls Koordinationen über π - π Wechselwirkungen des Imidazolium-Rings an die Partikel möglich (Schema 5).^{[8],[101]} Die Synthese von anorganischen Materialien in ionischen Flüssigkeiten erlangte, vor allem durch die stabilisierenden Eigenschaften der ILs, zunehmendes Interesse.^{[54],[55],[56],[57]}

1.3 Immobilisierung von Übergangsmetall-Nanopartikeln auf Oberflächen von funktionalisierten Graphenen

Graphen ist eine Form von Nanokohlenstoff und die Stammverbindung aller graphitischer Kohlenstoffformen.^[58] Die „International Union of Pure and Applied Chemistry“ (IUPAC) definiert Graphen als isolierte zweidimensionale Monoschicht von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, welche in Sechsringen zu einer ausgedehnten Wabenstruktur angeordnet sind (Abb. 2).^[163]

Funktionalisierte Graphenderivate eignen sich aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberflächen von $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bis zu $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ als Trägermaterialien für die Immobilisierung von feinverteilten ÜM-NPs. Die Sauerstoff-Funktionen von thermisch reduziertem Graphitoxid (TRGO) begünstigen hierbei die Adsorption der ÜM-NPs an das Trägermaterial.^{[59],[60],[61]} Diese ÜM-NPs-Kohlenstoff Compositmaterialien^[62] finden Anwendung für chemische Sensoren^[63], als Elektroden für Brennstoffzellen^{[64],[65],[66]} als Heterogenkatalysatoren^{[67],[68],[69],[70]} und für die Wasserstoffspeicherung.^{[71],[72],[73]}

Eine chemische Modifizierung von Graphenen kann über kovalente Bindungen^[74] oder nichtkovalente Wechselwirkungen bewirkt werden.^{[75],[76],[77]} Die kovalente Modifizierung von Graphen, durch die Reaktionen mit funktionellen Gruppen während oder nach der Graphensynthese, geht mit der Zerstörung der ungesättigten aromatischen Graphenstruktur einher.^{[75],[78]} Im Gegensatz dazu bleibt die Graphenstruktur durch die nichtkovalente Modifizierung über *VAN-DER-WAALS* Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und π - π Wechselwirkungen weitestgehend erhalten.^[75] Beide Methoden der Modifizierung erweitern das Einsatzspektrum der Graphenmaterialien durch eine gezielte Optimierung der anwendungsorientierten Eigenschaften.^{[75],[79]} So lassen sich durch kovalente Modifizierungen die chemischen Stabilitäten und mechanischen Eigenschaften anpassen, während durch nichtkovalente Modifizierung die elektrischen Leitfähigkeiten und Oberflächenbeschaffenheiten der Materialien beeinflusst werden.^[75]

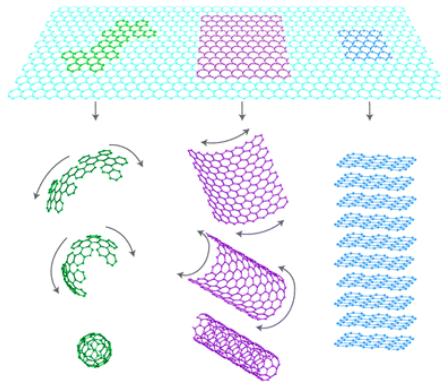


Abb. 2: Graphen als Grundbaustein von Graphit und seinen Allotropen.^[58]

Die Darstellung von TRGO erfolgt über die *HUMMERS*-Methode, durch Oxidation von Graphit zu Graphitoxid (GO) und anschließender thermischer Reduktion des GO unter Verlust der Sauerstoff-Funktionen (Hydroxy-, Epoxy-, Carboxyl- und Carbonylfunktionen). Die Reduktion ist durch die Expansion mit enormer Volumenzunahme des Materials verbunden (Abb. 3, Abb. 4).^[130]

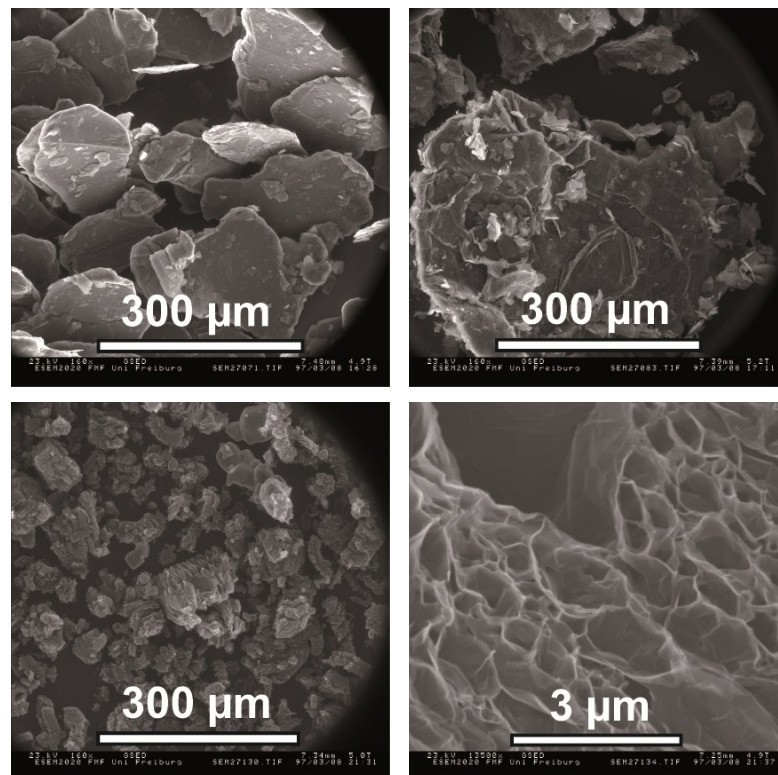


Abb. 3: ESEM-Aufnahmen von Graphit, Graphitoxid und thermisch reduziertem Graphitoxid. Oben links: Graphit. Oben rechts: Graphitoxid. Unten links: Übersichtsaufnahme TRGO. Unten rechts: Detailaufnahme TRGO.^[163]



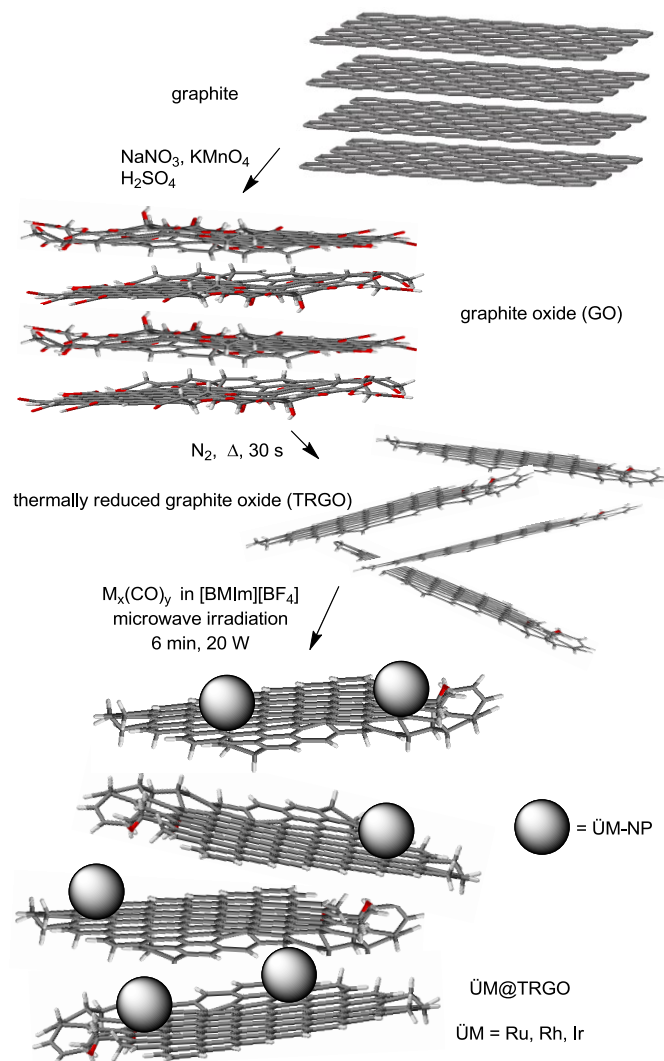
Abb. 4: Volumenzunahme bei der thermischen Reduktion von GO. Links: GO vor dem Erhitzen (75 mg in Schlenkrohr), rechts: GO nach dem Erhitzen (600 °C).^{[80],[163]}

Die Regrahitisierung, und somit der Anteil an verbleibenden Sauerstofffunktionalitäten im TRGO, lässt sich über die Expansionstemperatur beeinflussen.^{[61],[130]} Oberflächenanalysen nach *BRUNAUER*, *EMMETT* und *TELLER* (BET-Messungen) von TRGO ergaben spezifische Oberflächen von 1000-1500 m²g⁻¹. Reines Graphen hingegen, mit einem Exfolierungsgrad von 100 %, besitzt eine deutlich höhere spezifische Oberfläche von 2600 m²g⁻¹. TRGO liegt demnach in Doppelschichten vor, da die spezifische Oberfläche im Vergleich zu reinem Graphen etwa halb so groß ist.^{[61],[163]}

ÜM-NPs können über unterschiedliche Methoden auf dem graphenartigen Trägermaterial abgelagert werden.^[81] Eine Möglichkeit ist die Darstellung von ÜM-NPs in ILs und die anschließende Beladung des Trägermaterials mit den bereits synthetisierten ÜM-NPs. Das Konzept des *Solid Supported Ionic Liquid Phase Catalyst* (SILPC) umfasst die kovalente Modifizierung eines Trägermaterials durch Aufpfropfen (grafting) von Imidazolium-Kationen auf die Oberflächen des Trägermaterials. Durch die Beladung mit metallorganischen Verbindungen und anschließender Reduktion können ÜM-NPs über IL-Linker auf dem Trägermaterial immobilisiert werden.^{[81],[82],[83]}

Über die Zersetzung von metallorganischen Komplexverbindungen in Dispersionen von ionischen Flüssigkeiten und thermisch reduziertem Graphitoxid lassen sich Rh- und Ru-NP auf den Oberflächen des Trägermaterials ablageren.^[170] Die ionischen Flüssigkeiten dienen hierbei als Template für die Bildung von kleinen ÜM-NP mit engen Größenverteilungen und zugleich als stabilisierende Medien für die mechanisch exfolierten Schichten des TRGOs.^{[84],[85],[131],[132],[170]} Durch Aufarbeitung werden die Hybridmaterialien von IL befreit.^[170]

Neben ILs eignet sich auch das aprotische polare Propylencarbonat als stabilisierendes Dispergenz für TRGO.^[86]



Schema 4: Schematische Darstellung der Synthese von ÜM@TRGO , ausgehend von natürlichem Graphit, über die Oxidation zu Graphitoxid und die thermische Reduktion zu TRGO.^[170]

1.4 Anwendung von Übergangsmetall-Nanopartikeln in der Katalyse

Katalysatoren werden in homogene und heterogene Katalysatoren unterschieden. ÜM-NPs werden an der Grenze zwischen den klassischen homogenen und heterogenen Katalysatoren angesiedelt. *ASTRUC* prägte den Begriff „semi-heterogen Katalysator“ für Katalysatormaterialien auf der Basis von katalytisch aktiven Nanopartikeln.^{[87],[88]}

Stabilisierte Dispersionen von ÜM-NPs in ILs (ÜM = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt) und auf Metalloxiden (Si, Al, Ti, Ca, Mg, Zn, Zr)^[87] oder Kohlenstoffbasierten^{[61],[87],[170]} Trägermaterialien immobilisierte ÜM-NPs werden als Zweiphasenkatalysatoren (flüssig-flüssig oder fest-flüssig) in (enantioselektiven^[89]) Reaktionen, wie beispielsweise Kreuzkupplungsreaktionen^{[61],[90],[91],[92],[93]}, Hydrierungsreaktionen^{[94],[49],[123],[127]} und Transmetallisierungsreaktionen^{[7],[95],[166]} eingesetzt.

Für die katalytischen Aktivitäten und die *Turn Over Frequency* (TOF) der ÜM-NP Katalysatoren sind neben den Metallspezies auch die Größen und Morphologie der ÜM-NPs entscheidend.^{[84],[96], [97]} Der Katalysatorverlust („Leaching-Effekt“) stellt bei der Unterscheidung in Homogen- und Heterogenkatalysatoren ein Problem dar.^[98] Als „Leaching“ wird der Prozess bezeichnet, durch den Atome oder Cluster aus den ÜM-NPs herausgelöst und als aktive Spezies in die Lösung entsendet werden.^[99] Die ÜM-NPs werden von REETZ^[133] als Atomreservoir beschrieben, die in homogenen Katalysemechanismen als aktive Spezies agieren.^{[100],[133]} Ein Verlust der katalytischen Aktivitäten nach Rückgewinnung und Wiederverwendung des Katalysators deutet auf „Leaching-Effekte“ hin. Tritt keine signifikante Änderung der katalytischen Aktivitäten bei der Wiederverwendung des zurückgewonnenen Katalysators auf, so ist dies ein Hinweis auf die Heterogenität des Katalysatorsystems.^[100]

2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit war die mikrowellenassistierte Darstellung von Übergangsmetall-Nanopartikeln der Metalle Mn, Fe, Co, Mo, Ru, Rh, Ag, Re, Ir und Pt (< 10 nm, mit engen Größenverteilungen), ausgehend von metallorganischen Vorläuferverbindungen, in unfunktionalisierten und funktionalisierten Ammonium-, Imidazolium- und Pyridinium-basierten ionischen Flüssigkeiten.

Es sollte ebenfalls die Möglichkeit der Darstellung von Übergangsmetall-Nanopartikeln in protischen, aprotisch polaren und aprotisch unpolaren organischen Lösungsmitteln, ohne stabilisierende Additive, überprüft werden. Der Fokus sollte auf der Darstellung von Pt-Nanopartikeln in unterschiedlichen Medien liegen.

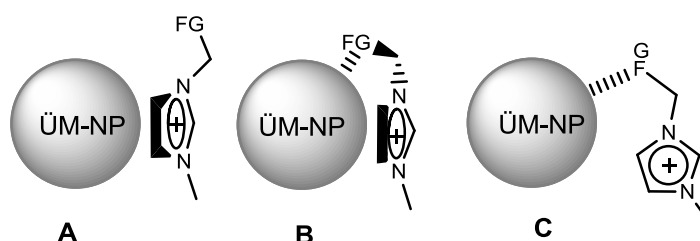
Ausgehend von metallorganischen Vorläuferverbindungen, sollten katalytisch bedeutsamen Übergangsmetall-Nanopartikel der Metalle Ru, Rh, Ir und Pt auf funktionalisierten Graphenoberflächen geträgert werden.

Sowohl die Dispersionen von Übergangsmetall-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten, als auch die Compositmaterialien der auf funktionalisierten Graphenoberflächen immobilisierten Übergangsmetall-Nanopartikel sollten als (heterogene) Katalysatorsysteme in Zweiphasenkatalysen, wie Transmetallierungsreaktionen und Hydrierungsreaktionen, unter Rückgewinnung und Wiederverwendung der Katalysatorsysteme, getestet und optimiert werden.

3 Ergebnisse und Diskussionen

3.1 Synthese und inhärente Stabilisierung von Übergangsmetall-Nanopartikeln in 1-Methyl-3-(3-carboxyethyl)imidazolium Tetrafluoroborat (**19**)^[101]

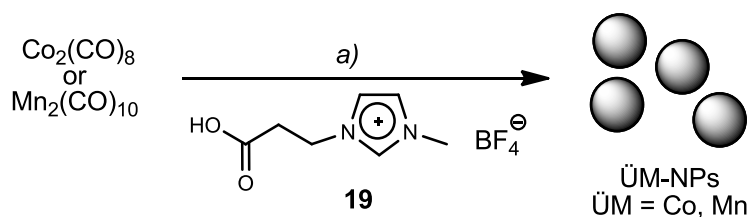
Funktionalisierte ILs mit Amino-^[102], Carboxy-^[103], Hydroxy-^[104], Thiol-^[105], oder Cyano-Substituenten^[106] an IL-Kationen ermöglichten eine effiziente Stabilisierung der ÜM-NPs durch die Koordination der Donoratome der funktionellen Gruppen an die Partikeloberflächen. Die Stabilisierung der ÜM-NPs in funktionalisierten ILs erfolgte, im Gegensatz zur DLVO-typischen Stabilisierung der ÜM-NPs durch un-funktionalisierte ILs, maßgeblich über die IL-Kationen (Schema 5).^{[103],[107]}



Schema 5: Modell der drei Möglichkeiten für die Stabilisierung von ÜM-NPs durch die Koordination der substituierten (FG) Imidazolium-Kationen an die Oberflächen der M-NPs. **A** π - π Wechselwirkung des Imidazoliumrings mit Partikeloberfläche. **B** π - π Wechselwirkung und starke Koordination der Donoratome der funktionalisierten Seitenkette des Imidazolium-Kations an die Partikeloberfläche. **C** starke Koordination der Donoratome der funktionalisierten Seitenkette des Imidazoliumkations an die Partikeloberfläche.^[101]

Für beide der unterschiedlichen Stabilisierungsmodelle der ÜM-NPs durch beiden IL-Typen (mit un-funktionalisierten und funktionalisierte IL-Kationen, DLVO-typisch und über funktionalisierte IL-Kationen) war eine Hülle aus Ionen um die Partikeloberflächen für eine repulsive Coulomb-Wechselwirkung der ÜM-NPs untereinander, und somit für eine elektrostatische Stabilisierung und eine Verhinderung der Ostwald-Reifung verantwortlich.^[108]

Es gelang die Darstellung von kleinen Co- (1.6 ± 0.3 nm) und Mn-NPs (4.3 ± 1.0 nm) mit engen Größenverteilungen in der der IL [EmimCO₂H][BF₄] **19** (0.5 mass% Co oder Mn relativ zur IL **19**) durch die thermische Zersetzung der Metallcarbonyle Co₂(CO)₈ und Mn₂(CO)₁₀ unter Mikrowellenbedingungen (20 W, 6 min) (Schema 6, Tabelle 1).^[101]



Schema 6: Reaktionsschema für die Darstellung von Co- und Mn-NPs in [EmimCO₂H][BF₄] **19** unter Mikrowellenbedingungen. a) MW (20 W, 6 min).^[101]

Co- und Mn-NP, die in der unfunktionalisierten IL [BMIm][BF₄] dargestellt wurden, wiesen wesentlich größere Partikeldurchmesser auf (Co 5.1 ± 0.9 nm und Mn 28.6 ± 11.5 nm).^[101] Die kleinen Partikeldurchmesser der ÜM-NPs in [EmimCO₂H][BF₄] **19** waren vor allem für Mn-NPs beachtlich.

Die Partikelgrößen (Tabelle 1) der ÜM-NPs wurden von den Nukleationsraten der entstandenen Metallcluster bestimmt, die von den Zerfallsraten der Carbonyle abhängen. Die Zerfallsraten der Carbonyle [Co₂(CO)₈ und Mn₂(CO)₁₀] unterschieden sich voneinander, so dass eine höhere Zerfallsrate von Mn₂(CO)₁₀ die Entstehung einer größeren Anzahl von Partikel mit kleineren Durchmessern pro Zeiteinheit begünstigte.^[101] Über geringere Zerfallsraten von Co₂(CO)₈ wurden größere Partikel durch ein langsames Wachstum erzeugt.^[101] Die statistische Auswertung der Größenverteilung der Partikeldurchmesser wurde mittels TEM-Analysen durchgeführt.

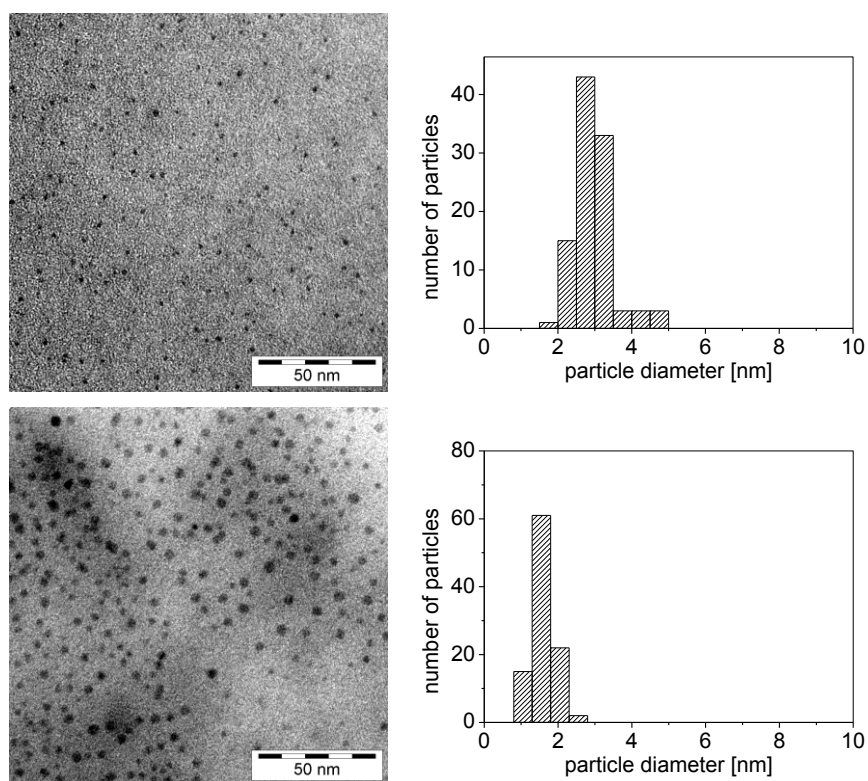


Abb. 5: Oben links: TEM Aufnahme von Co-NPs in $[EmimCO_2H][BF_4]$ **19**, sechs Wochen nach der Synthese. Oben rechts: Histogramm der Verteilung der Partikeldurchmesser (100 ausgewertete Partikel). Unten links: TEM-Aufnahme der Mn-NPs in $[EmimCO_2H][BF_4]$ **19**, sechs Monate nach der Synthese. Unten rechts: Histogramm der Verteilung der Partikeldurchmesser (101 ausgewertete Partikel).^[101]

Tabelle 1: Durchschnittliche Partikeldurchmesser der $\ddot{U}M$ -NPs ($\ddot{U}M = Co, Mn$) in $[EmimCO_2H][BF_4]$ **19**, ermittelt aus TEM-Analysen sechs Wochen und sechs Monate nach der Synthese.

Eintrag	$\ddot{U}M$ -NPs	$\bar{\varnothing} \pm \sigma^c$ [nm] \pm [nm]	
		6 Wochen	6 Monate
1	Co	1.6 ± 0.3^a	3.0 ± 0.6^b
2	Mn	4.3 ± 1.0^c	2.4 ± 0.5^d

^a 100 ausgewertete Partikel. ^b 101 ausgewertete Partikel. ^c 103 ausgewertete Partikel. ^d 56 ausgewertete Partikel.

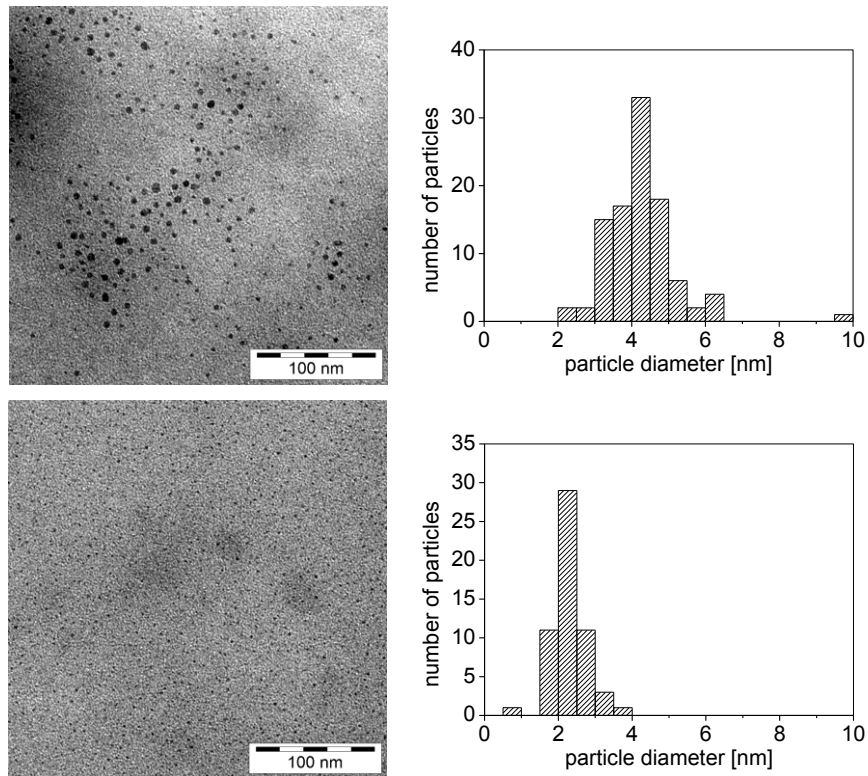


Abb. 6: Oben links: TEM Aufnahme von Co-NPs in $[EmimCO_2H][BF_4]$ **19**, sechs Wochen nach der Synthese. Oben rechts: Histogramm der Verteilung der Partikeldurchmesser (103 ausgewertete Partikel). Unten links: TEM-Aufnahme der Mn-NPs in $[EmimCO_2H][BF_4]$ **19** sechs Monate nach der Synthese. Unten rechts: Histogramm der Verteilung der Partikeldurchmesser (56 ausgewertete Partikel).^[101]

Sechs Monate nach der Synthese der Co-NPs wiesen die statistischen Verteilungen der Partikeldurchmesser, ermittelt aus TEM-Analysen, einen Anstieg in ihrer Größenverteilung von 1.6 ± 0.3 auf 3.0 ± 0.6 nm (Abb. 5). Für Mn-NPs jedoch (Abb. 6), war eine Abnahme der durchschnittlichen Partikeldurchmesser, von 4.3 ± 1.0 auf 2.4 ± 0.5 nm mit fortschreitender Lagerungszeit zu beobachten (Tabelle 1). Durch eine Tendenz der Abnahme der der Mn-Partikeldurchmesser in **19** mit der Zeit verhielt sich das System entgegen der erwarteten Aggregations- und Wachstumsprozesse für kinetisch stabilisierte ÜM-NPs < 5 nm.^[101] Die guten koordinativen Eigenschaften der Carboxyl-Funktion des Imidazolium-Kations konnten eine Art chemische Abtragung von Atomen oder Clustern, aufgrund von begünstigten Redoxprozessen mit Mn-Partikeloberflächen, hervorgerufen haben.^{[109],[110]} In einem Redoxprozess zwischen der Mn-NPs Oberfläche und der Carboxyl-Funktion entstanden Mn-Carboxylat Komplexe und H_2 .^{[101],[109],[110]} Ein Grund für die Abnahme der Durchmesser der Mn-NPs mit der Zeit, im Vergleich zum Wachstum der Co-NPs in $[EmimCO_2H][BF_4]$, könnte der unedlere Charakter

des Mn sein (Standard-Redoxpotentiale: $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn} = -1.18 \text{ V}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co} = -0.28 \text{ V}$, sauer wässrige Lösung).^{[111],[112]}

Die Vollständigkeit der Zersetzung der Metallcarbonyle $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in **19** wurde über IR (ATR) Spektroskopie verifiziert. Hierzu wurden frisch hergestellte Metallcarbonyl/[EmimCO₂H][BF₄] Disperisonen vor dem Erhitzen, und die Co- und Mn/[EmimCO₂H][BF₄] Dispersionen nach dem Erhitzen untersucht.

Die IR-Spektren der Metallcarbonyl/[EmimCO₂H][BF₄] Disperisonen zeigten deutlich die Carbonylbanden [2002 cm^{-1} und 1810 cm^{-1} für terminale und verbrückende CO-Liganden in $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 2011 cm^{-1} und 1943 cm^{-1} für die terminalen CO-Liganden in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$].^[101] Die IR-Spektren der Co- und Mn/[EmimCO₂H][BF₄] Dispersionen wiesen keine Carbonylbanden auf.^[101] Demnach war die Zersetzung der Metallcarbonyle unter Mikrowellenbedingungen (20 W, 6 min) nach den kurzen Reaktionszeiten vollständig (Abb. 7, Abb. 8).

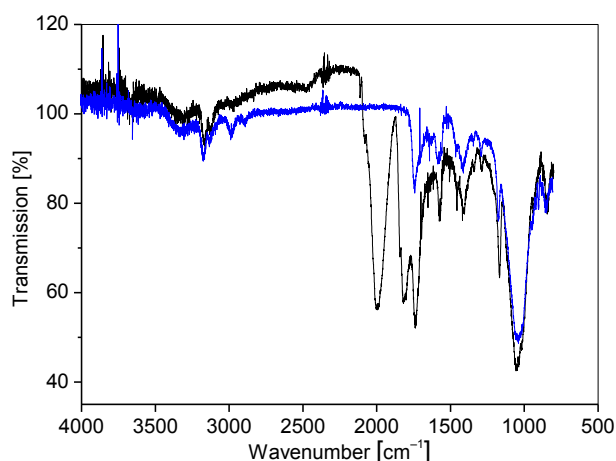


Abb. 7: IR (ATR) Spektren von Co/[EmimCO₂H][BF₄] (blau) im Vergleich zu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in [EmimCO₂H][BF₄] (schwarz).

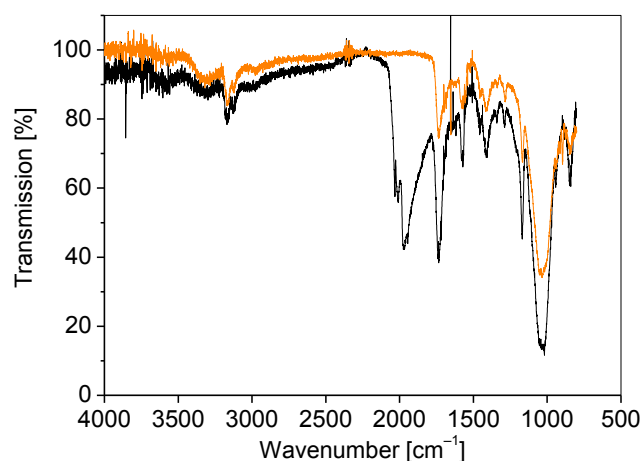


Abb. 8: IR (ATR) Spektren von $Mn/[EmimCO_2H][BF_4]$ (orange) im Vergleich zu $Mn_2(CO)_{10}$ in $[EmimCO_2H][BF_4]$ (schwarz).

Die carboxylierte IL $[EmimCO_2H][BF_4]$ **19** eignete sich aufgrund ihrer guten stabilisierenden Eigenschaften als hervorragendes Reaktionsmedium für die Darstellung von unedlen ÜM-NPs. Durch die Carboxyl-Funktion erfuhren die Co- und Mn-NPs eine zusätzliche Stabilisierung durch Koordination starker Liganden an die Partikeloberflächen bei einer Lagerung über einen längeren Zeitraum. Es konnte für Mn-NPs nach sechs Monaten Verschiebungen der durchschnittlichen Partikeldurchmesser, hin zu kleineren Durchmessern, beobachtet werden.^[101] Die Partikeldurchmesser der Co-NPs in $[EmimCO_2H][BF_4]$ wuchsen mit der Zeit geringfügig an (Tabelle 1).^[101]

Analog durchgeführte Versuche zur Darstellung von Mo- und Rh- NPs, ausgehend von $Mo(CO)_6$ und $Rh_6(CO)_{16}$ durch mikrowellenassistierte Zersetzung in $[EmimCO_2H][BF_4]$ **19**, blieben erfolglos. Für Rh wurden Partikel und verwachsene Strukturen im μm Bereich erhalten. Für Mo wurden keine Nanopartikel oder Nanostrukturen erhalten.

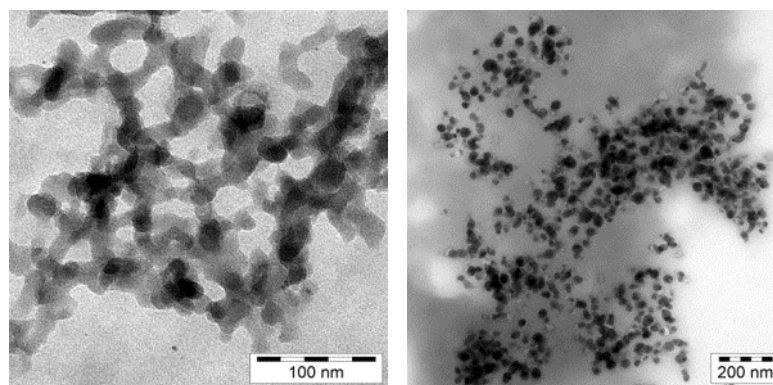


Abb. 9: *Rh-Mikrostrukturen und Mikropartikel in [EmimCO₂H][BF₄].*

3.2 Darstellung von Fe- und Ag-Nanopartikeln und Ag Core-Shell Nanostrukturen in CN-funktionalisierten Imidazolium-Imidazolatl ILs (20, 21, 22, 23)^{[113],[114],[165]} und Versuche zur Darstellung von Ru-, Rh- und Re-Nanopartikeln.

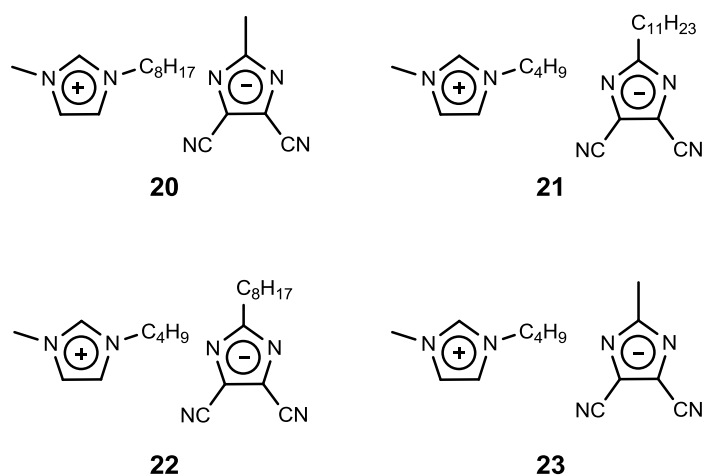
Die Verwendung von funktionalisierten ILs für die Synthese von ÜM-NPs begünstigte eine zusätzliche Stabilisierung der Partikel durch die starke Koordination der Donoratome der funktionellen Gruppen an die Partikeloberflächen.^[101] In den vorangegangenen Versuchen wurde gezeigt, dass die IL [EmimCO₂H][BF₄], mit Carboxyl-funktionalisiertem Imidazolium-Kation, die Stabilisierung für Mn- und Co-NPs effektiv bewirkte.^[101]

Mit dem Einsatz halogenfreier Cyano-funktionalisierter Imidazolium-Imidazolatl ILs sollte eine zweite Gruppe von funktionalisierten ILs auf ihre stabilisierenden Eigenschaften in der Synthese von ÜM-NPs untersucht werden (Schema 7). Die Delokalisierung der negativen Ladung des Azolats wurde durch die CN-Funktionen begünstigt. Die guten Donoreigenschaften der CN-Funktionen sollten, bei erfolgreicher Darstellung von ÜM-NPs, mit der Oberfläche der ÜM-NPs wechselwirken und die Stabilisierung durch das IL-Anion DLVO-typisch verstärken.^[114]

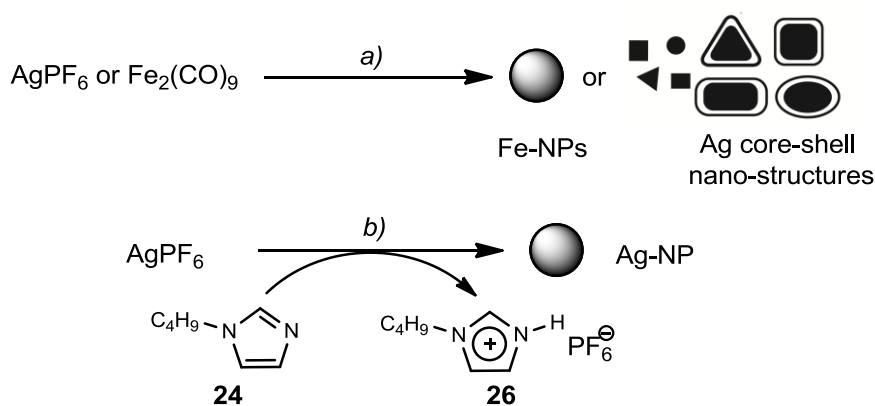
Es wurden Versuche zur Darstellung und Stabilisierung von ÜM-NPs (ÜM = Fe, Co Ru, Rh, Re, Ag, Pt) in Imidazolium-Imidazolatl 20, 21, 22, 23 basierten ILs 20, 21, 22, 23 (Schema 7) unternommen. Die verwendeten RT-ILs wiesen sehr hohe Viskositäten auf. Als metallorganische Vorläufer zu Darstellung von ÜM-NPs

wurden Metallcarbonyle $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, das Metallsalz AgPF_6 und der Hydrocarbylkomplex MeCpPtMe_3 **14** eingesetzt.

Die Metallcarbonyle wurden in den bei RT flüssigen ILs dispergiert und anschließend unter Mikrowellenbedingungen erhitzt (Schema 8). $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zersetzte sich vollständig unter Bildung von Fe-NPs. Das IR (ATR) Spektrum von $\text{Fe}/[\text{OMIm}][4,5\text{-diCN-2-Me-Im}]$, verglichen mit dem IR (ATR) Spektrum von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9/[\text{OMIm}][4,5\text{-diCN-2-Me-Im}]$ (Abb. 10) zeigte, dass die Carbonylbanden im Bereich von 2000 cm^{-1} ^[136] nach der Mikrowellenreaktion nicht mehr vorhanden waren.



Schema 7: Strukturformeln der Kation/Anion Kombinationen der Imidazolium-Imidazolol ILs.



Schema 8: Reaktionsschemata zur Darstellung von Fe- und Ag-NPs und Ag Core-Shell Nanostrukturen in IL **20**. a) IL **20**, MW (20 W, 6 min). b) IL **20**, H_2 (4 bar), $100\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h.

AgPF_6 wurde nach zwei Reaktionsouten in **20** umgesetzt. AgPF_6 wurde zum einen durch Thermolyse unter Mikrowellenbedingungen (20 W, 6 min), analog zu der Zersetzungsmethode für Metallcarbonyle, ohne den Zusatz von Reduktionsmitteln

[Schema 8 a)], und zum anderen durch Diwasserstoffreduktion unter Zusatz der Hilfsbase *n*Butylimidazol **24**, in IL **20** [Schema 8, b)] zur Reaktion gebracht.^[115] MeCpPt(Me)₃ **14** als Pt-Vorläufer wurde unter gelinder Erwärmung in der IL **20** dispergiert oder gelöst und anschließend unter Mikrowellenbedingungen erhitzt. Es wurden für Fe und Ag in **20** [Fe: 1 mass%, relativ zu IL, Ag (MW): 1 mass%, Ag (H₂-Reduktion): 2 mass%] ÜM-NPs und Nanostrukturen erhalten. Imidazolium-Imidolat basierten ILs eigneten sich vergleichsweise schlecht als Reaktionsmedien und Stabilisierungsreagenz zur Darstellung von ÜM-NPs. TEM und HAADF-STEM Untersuchungen zeigten, dass sich bei den meisten Metall/IL Kombinationen keine Partikel aus den Vorläuferverbindungen bildeten (Tabelle 2). Die hohen Viskositäten der ILs erschwerten die Probenpräparation für die HRSTEM Untersuchungen zusätzlich, da sich die IL nicht vollständig durch das Vordispersieren der Probe mit Aceton von den Partikeln, sofern vorhanden, löste. Die Mikroskopie dieser Proben wurde zusätzlich durch hohe Kontaminationseffekte begleitet. Die HAADF-STEM Untersuchungen zeigten Bereiche hoher Strahlungsdichte, welche entweder auf die Anwesenheit nicht zersetzter metallorganischer Vorläufer, oder auf Metallclustern als Vorstufen von ÜM-NPs zurückzuführen waren. Die Charakterisierung konnte für die meisten Proben nicht abgeschlossen werden (Tabelle 2).

Tabelle 2: Kombinatorische Versuche zur Darstellung von ÜM-NPs in Imidazolium-Imidolat ILs und statistische Auswertung der Partikeldurchmesser.

Eintrag	IL	Fe	Co	Ru	Rh	Ag		Re	Pt
						Darstellungsmethode			
						MW	H ₂		
1	20	1.8 ± 0.6 nm ^{a,c}	/	/	/	Polyeder ^{a,e}	4.1 ± 1.2 nm ^{b,d}	/	/
2	21	°	°	°	°	–	–	°	°
3	22	°	°	°	°	–	°	°	°
4	23	/	/	–	–	–	–	–	–

° nicht durchgeführt, – nicht ausgewertet, / keine Nanostrukturen. ^a 0.1 mass% Metall relativ zu IL, ^b 2 mass% Metall relativ zu IL. ^c Statistische Auswertung der Partikel über TEM, 103 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: vier Monate. ^d Statistische Auswertung der Partikel über HAADF-STEM, 65 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: sechs Monate. ^e HAADF-STEM, keine statistische Auswertung möglich, Alter der Probe: drei Monate.

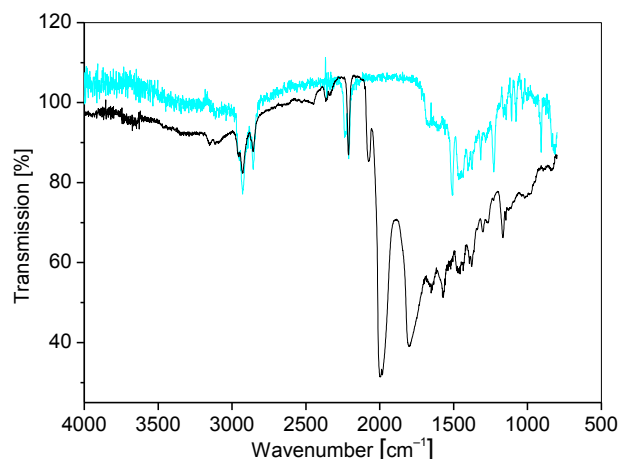


Abb. 10: IR (ATR) Spektren von *Fe/[OMIm][4,5-diCN-2Me-Im]* (cyan) und *Fe₂(CO)₉/[OMIm][4,5-diCN-2Me-Im]*.

Es wurden für *Fe/[OMIm][4,5-diCN-2Me-Im]* Nanopartikel mit Durchmessern von 1.8 ± 0.6 nm (Abb. 11) erhalten.

Die selektive Ausbildung polyedrischer Strukturen von Ag-NPs kann über die Anpassung der Reaktionsbedingungen gesteuert werden.^[116] In Abhängigkeit der Größe und Formen der Ag-NPs gelingt beispielsweise die gezielte Darstellung farbiger Kolloide mit maximalen Absorptionen im Bereich des sichtbaren Spektralbereiches.^[116]

Die Mikrowellenzersetzung von AgPF_6 in *[OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im]*, ohne die Gegenwart der Hilfsbase **24**^[115], führte zu nussartigen Ag Core-Shell Nanostrukturen neben massiven und etwa zehnfach kleineren gemischten polyedrischen Ag-NPs (Shären, Würfel, Quader, Tetraeder) (Abb. 12, Abb. 13).^[117] Die EDX-Analysen an Core und Shell der Ag-Nanostrukturen zeigten, dass sowohl Hülle, als auch Kern der Ag-NPs aus Ag bestanden [Metall(Core) = Metall(Shell) = Ag] (Abb. 14). Der Aufbau der hier dargestellten Ag Core-Shell Nanostrukturen ähnelte modellhaft einer Nuss. Zwischen Ag-Kern und Ag-Hülle befand sich ein Hohlraum, so dass Kern und Hülle keine Verbindung miteinander eingingen.

Die Diwasserstoffreduktion von AgPF_6 , in Gegenwart der Hilfsbase, in **20** führte zu Ag-NPs von 4 ± 1 nm (Abb. 11).

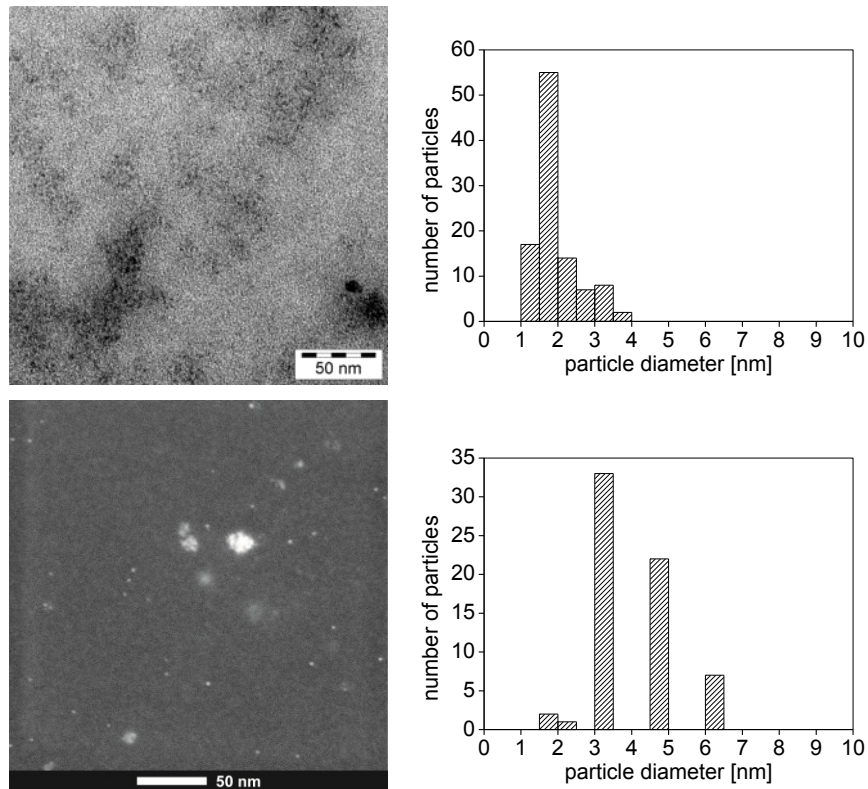


Abb. 11: *Oben links: TEM Aufnahme von Fe-NPs in 20; oben rechts: Histogramm der Verteilung der Fe-Partikeldurchmesser (103 ausgewertete Partikel). Unten links: HAADF-STEM-Aufnahme der Ag-NPs 20, dargestellt über Diwasserstoffreduktion. Unten rechts: Histogramm der Verteilung der Ag-Partikeldurchmesser (65 ausgewertete Partikel).*

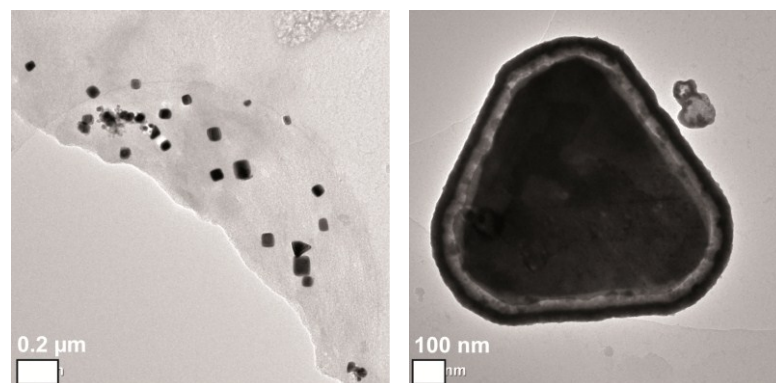


Abb. 12: *HRTEM-Aufnahmen der Ag Core-Shell Nanostrukturen, dargestellt in 20 über die Mikrowellenroute. Links: Übersichtsaufnahme der massiven polyedrischen Ag-NPs. Rechts: Detailaufnahme einer Ag Core-Shell Nanostruktur*

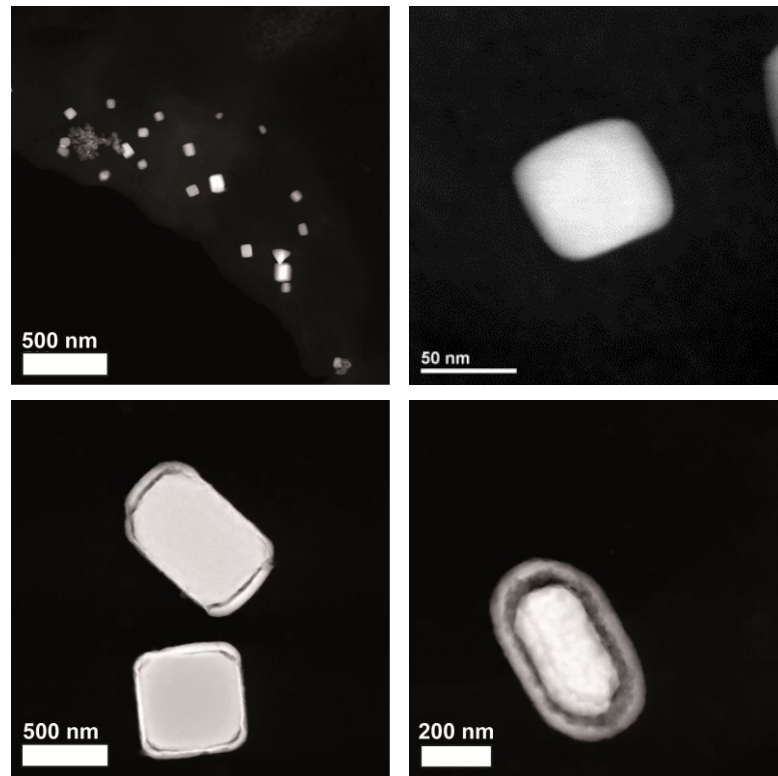


Abb. 13: HAADF-STEM Aufnahmen von Ag-Nanopartikel und Ag Core-Shell Nanostrukturen, dargestellt in **20** über die Mikrowellenroute. Oben: massive polyedrische Ag-NPs. Unten: Ag Core-Shell Nanostrukturen.

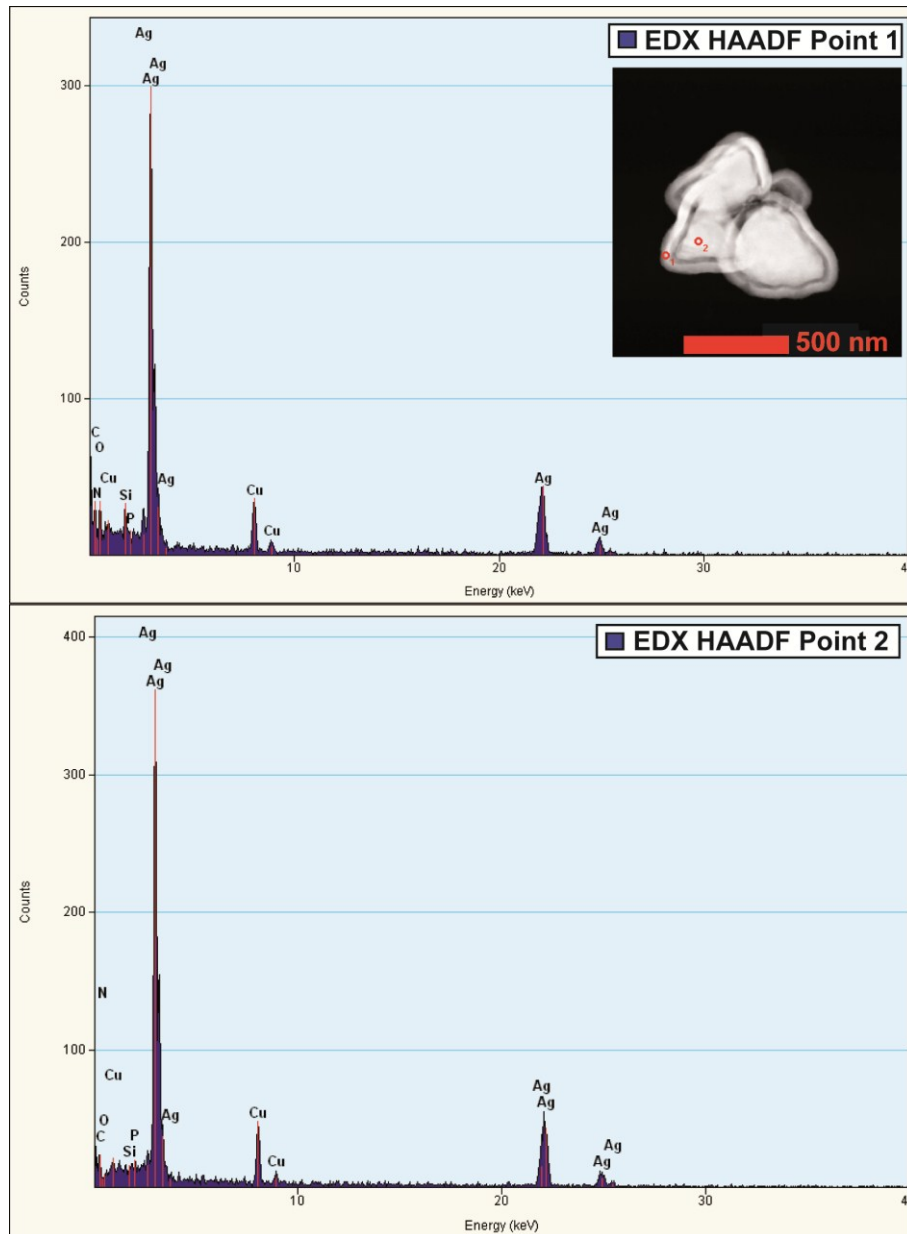
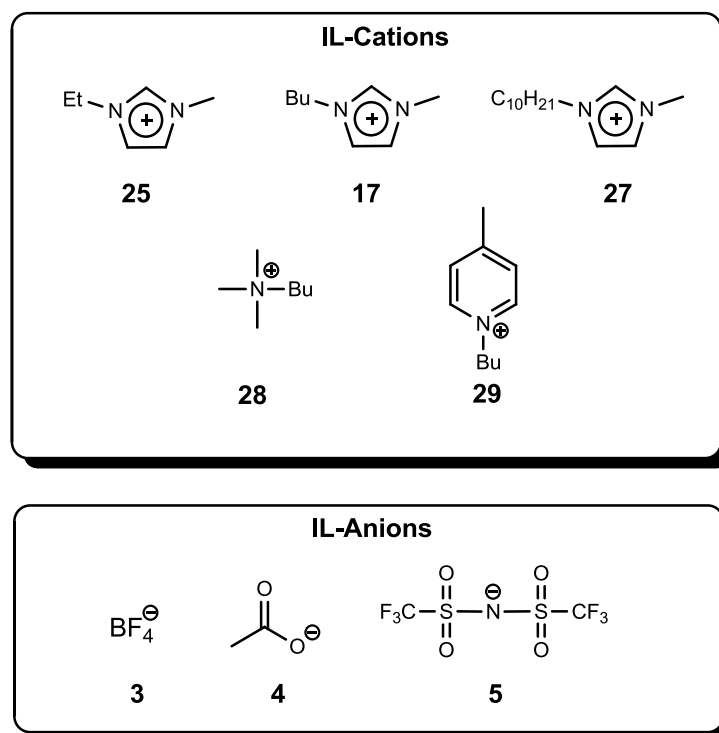


Abb. 14: EDX (HAADF) an Core (Point 2) (unten) und Shell (Point 1) (oben) an der oben abgebildeten HAADF-STEM Aufnahme der Ag-Nanostruktur.

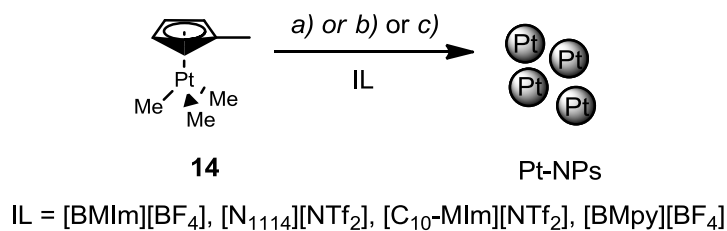
3.3 Pt-Nanopartikel

3.3.1 Pt-Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten^[166]

Es wurde die Zersetzung des Pt(IV)-Hydrocarbylkomplexes **14** thermisch durch konventionelles Erhitzen, Erhitzen unter Mikrowellenbedingungen oder durch Photolyse, ohne Zusatz von Stabilisatoren, in den Imidazolium-basierten ILs 1-*n*-Butyl-3-methyl-imidazolium Tetrafluoroborat [BMIm][BF₄], 1-Decyl-3-methyl-imidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [C₁₀-Mim][NTf₂], der Ammonium-basierten IL *N*-Butyl-*N*-trimethyl-ammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [N₄₁₁₁][NTf₂] und der Pyridinium-basierten IL 1-Butyl-4-methylpyridinium Tetrafluoroborat [BMpy][BF₄] unter Bildung von langzeitstabilen Dispersionen von Pt-NPs in ILs durchgeführt (Schema 9, Schema 10).



Schema 9: Strukturformeln von IL-Kationen und IL-Anionen.



Schema 10: Reaktionsschema zur Darstellung von Pt-NPs in ILs. a) 150 °C, 1 h. b) MW (20 W, 6 min). c) $h\nu$ (10 min, $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$).

Das Reaktionsgemisch wurde konventionell thermisch (150 °C Ölbadtemperatur, 1 h) oder unter Mikrowellenbedingungen (200 W, 6 min) erhitzt. Für die Photolyse wurde das Reaktionsgemisch in einem UV-Reaktor unter Gegenkühlung für 10 min bestrahlt ($\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$). Der Pt(IV)-Komplex **14** zersetzte sich reaktiv zu Pt(0) unter thermischen und photolytischen Bedingungen (Schema 6).^[29] Der Vorteil dieses Hydrocarbylkomplexes als Vorläufermoleküls für Pt-NPs lag auch hier in seiner kontaminationsfreien Zersetzung.^{[29],[146]} Flüchtige Nebenprodukte wurden unter reduziertem Druck aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

mikrowellenassistiertes Erhitzen (20 W, 6 min) und Photolyse ($\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$, 10 min) waren schnelle und energiesparende Methoden^[166] für die Darstellung von Pt-NPs in ILs, wobei die Photolyse den photolabilen metallorganischen Komplex direkt angriff.^{[39],[40]} Die mikrowellenassistierte thermische Zersetzung wurde durch die Absorption der MW-Strahlung durch die mikrowellenaktiven Ionen der ILs hervorgerufen.^[166] Hat der hier thermisch induzierte Zerfall des Pt-Komplexes, und damit die Keimbildung über Pt-Cluster begonnen, koppelten die Mikrowellen in diese Keime ein und erzeugten lokale „hot-spots“, die eine weitere Nukleation und somit die Partikelbildung und deren Wachstum begünstigten.^[118]

Die erfolgreiche mikrowellenassistierte Zersetzung von **14** erfolgte in den Imidazolium-basierten ILs 1-*n*-Butyl-3-methyl-imidazolium Tetrafluoroborat [BMIm][BF₄], 1-Decyl-3-methyl-imidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [C₁₀-Mim][NTf₂], der Ammonium-basierten IL *N*-Butyl-*N*-trimethyl-ammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [N₄₁₁₁][NTf₂] und der Pyridinium-basierten IL 1-Butyl-4-methylpyridinium Tetrafluoroborat [BMpy][BF₄].

Die Photolyse und die konventionelle thermische Zersetzung von **14** wurden in [BMIm][BF₄] und [N₄₁₁₁][NTf₂] ausgeführt. Nach Beendigung der Reaktionen

wurden die Reaktionsgemische unter reduziertem Druck von flüchtigen Nebenprodukten befreit.

Die erhaltenen schwarzen Dispersionen von Pt-NPs in IL von 0.5-2 mass% Pt (relativ zu IL) wurden mittels HAADF-STEM, frisch nach der Synthese, und nach einigen Monaten der Lagerung unter Stickstoffatmosphäre auf ihre Langzeitstabilitäten untersucht. Mit jeder der drei Zersetzungsmethoden (Δ , MW, hv) wurden nanokristalline Pt-NPs in Bereichen von 1.5 nm und 5 nm erhalten. Die Dispersionen blieben bis 11 Monate, und auch darüber hinaus, stabil.

Die HAADF-STEM Methode zur Untersuchung der Pt-NPs war im Vergleich zur HRTEM-Methode besser geeignet, da über die HAADF-STEM Methode eine höhere Anzahl von kleinen Partikeln < 5 nm identifiziert werden konnte.^[119]

3.3.1.1 Pt-NPs in [BMIm][BF₄]^[166]

Die vollständige Zersetzung von **14** in der IL wurde über ¹H-NMR Spektroskopie, anhand der charakteristischen Signale der Pt–Me Gruppen (Singulett, $\delta = 0.84$ ppm, flankiert von Pt-Satelliten $J_{\text{Pt,H}} = 84$ Hz), verifiziert.^[120] Die Zersetzung durch konventionelles Erhitzen führte zu vergleichsweise größeren Partikeln (Tabelle 3, Eintrag 1) (3.9 ± 1.5 nm), als durch die mikrowellenassistierte thermische (Tabelle 3, Eintrag 2 und 3) oder photolytische Zersetzung (Tabelle 3, Eintrag 4) von **14**. Die kleinsten Partikel lieferte die zugleich energieärmste Methode der Photolyse mit Pt Partikeldurchmessern von 1.0 ± 0.3 nm einer frischen, und 1.7 ± 0.1 nm einer 67 Tage alten Probe (Tabelle 3, Eintrag 4).

Die Pt/[BMIm][BF₄] Dispersion fand Anwendung als Katalysatorsystem in Zweiphasen-Hydrosilylierungsreaktionen. Das Katalysatorsystem wurde auch nach der katalytischen Anwendung (ein Reaktionslauf) unter konventionellen thermischen Reaktionsbedingungen mittels HRSTEM untersucht. Die statistische Auswertung der Partikeldurchmesser ergab eine Größenverteilung von 1.5 ± 0.4 nm (Abb. 19).^[166]

Tabelle 3: Durchschnittliche Partikelgrößen aus HAADF-STEM Analyse von Pt-NPs, dargestellt in [BMIm][BF₄] durch Zersetzung von **14** über konventionelles, oder mikrowellenassistiertes Erhitzen, oder durch Photolyse.

Eintrag	mass% Pt relativ zu [BMIm][BF ₄]	Zersetzungsmethode	$\bar{\varnothing} \pm \sigma^{d,e}$	
			1 Tag	> 1 Tag
1	0.5	Δ^a	3.9 ± 1.5^f	–
2	0.5	MW ^b	–	1.5 ± 0.3^g
3	0.5	MW ^b	–	1.5 ± 0.5^h
4	0.5	hv ^c	1.0 ± 0.3^i	1.7 ± 0.1^j
5 ^k	0.5	MW ^b	–	1.6 ± 0.7^k

^a Konventionelles Heizen (1.5 h, 150 °C Ölbadtemperatur), ^b Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min). ^c Photolyse (150 W Hg-UV Tauchstrahler TQ 150, $\lambda_{\max} = 253$ nm). ^d Statistische Größenverteilung, ermittelt aus HAADF-STEM Aufnahmen. ^e Mittlerer Partikeldurchmesser \pm Standardabweichung. ^f 474 ausgewertete Partikel. ^g 505 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 57 Tage. ^h 219 ausgewertete Partikel, Alter der Proben: 228 Tage. ⁱ 194 ausgewertete Partikel. ^j 230 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 67 Tage. ^k Isoliertes Pt-NP Präzipitat, 212 ausgewertete Partikel. Alter der Probe: drei Wochen (Probe redispergiert in Aceton).

Es gelang ebenfalls die Isolierung und Aufreinigung eines Pt-NP Präzipitats aus der Pt/[BMIm][BF₄] Dispersion.

Die Pt/[BMIm][BF₄] Dispersion (0.5 mass%) wurde mit Aceton versetzt und zentrifugiert. Der Überstand wurde durch Dekantieren vom Sediment getrennt. Dieser Vorgang wurde fünf Mal wiederholt. Das Sediment wurde bei RT unter reduziertem Druck getrocknet (Tabelle 1, Eintrag 5).

In einem weiteren Versuch wurde die Pt/[BMIm][BF₄] Dispersion 3 h im Ultraschallbad behandelt. Dies führte dazu, dass sich die Pt-NPs bei Zugabe von Aceton und anschließender Zentrifugation nicht sedimentieren ließen. Die Probe wurde über drei Monate beobachtet und zeigte keine Anzeichen für die Bildung eines Sedimentes, auch blieben weitere Zentrifugationsversuche erfolglos. Die Hypothese, dass eine andauernde Behandlung von ÜM-NP Dispersionen im Ultraschallbad die Agglomeration der Partikel fördere, bestätigte sich nicht.

Das IR-Spektrum des Präzipitates zeigte keine charakteristischen Banden, die sich der IL (~ 1100 cm⁻¹, B–F Bande) zuordnen ließen^{[134],[135]} Es wurde daher angenommen, dass das Pt-NP Präzipitat vollständig von der IL befreit werden konnte (Abb. 15).

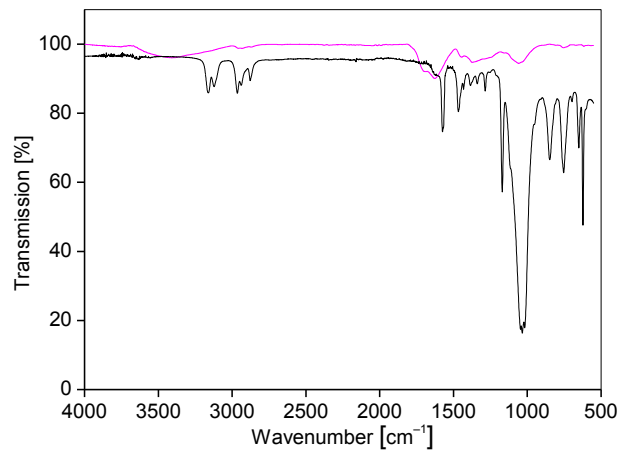


Abb. 15: IR (ATR) Spektren des Pt-NP Präzipitat (Pulver) (magenta) und [BMIm][BF₄] (Film) (schwarz).

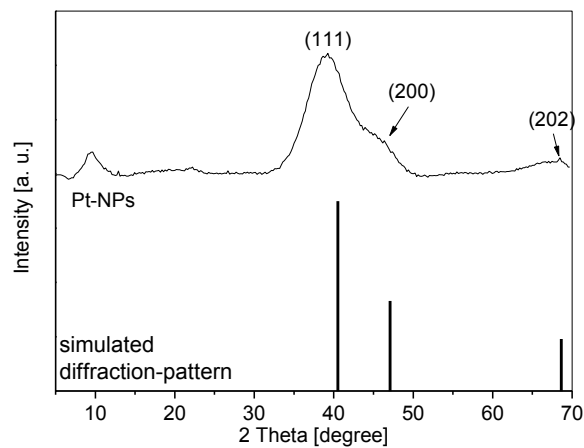


Abb. 16: Pulverdiffraktogramm des Pt-NP Präzipitates, isoliert aus der Pt/[BMIm][BF₄] Dispersion und das simulierte Pulverdiffraktogramm für Pt. Indizierung Pt (H K L).

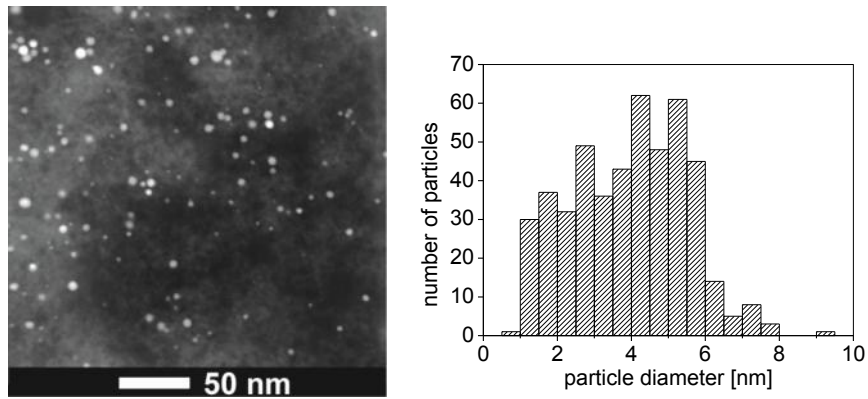


Abb. 17: HAADF-STEM Aufnahme von Pt-NPs , dargestellt aus **14** in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ über thermische Zersetzung (Tabelle 3, Eintrag 1). Darstellung der statistischen Auswertung der Partikeldurchmesser im Histogramm.

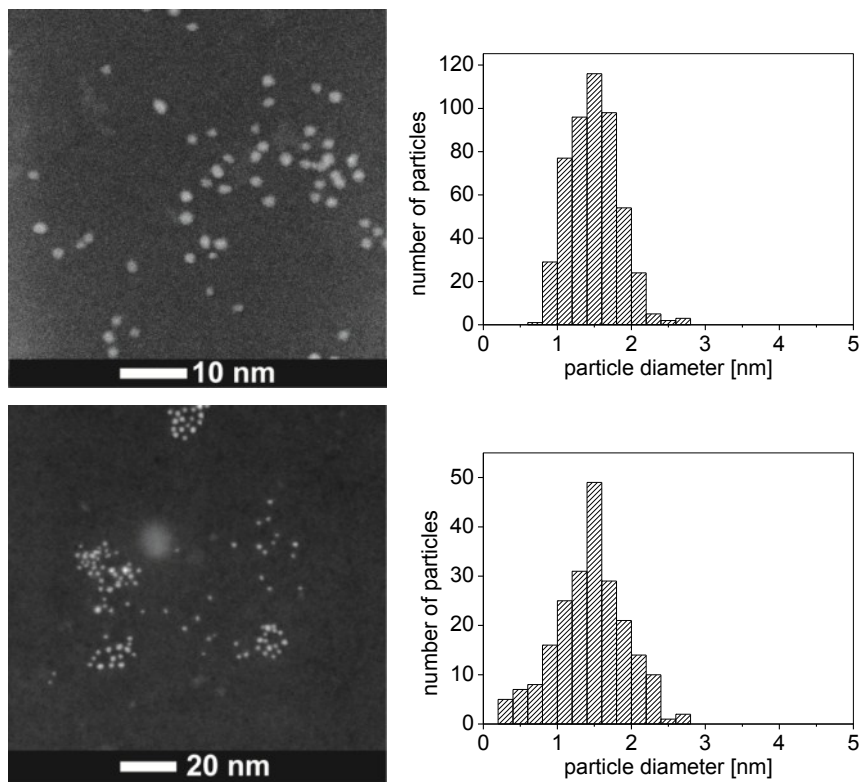


Abb. 18: HAADF-STEM Aufnahmen von Pt-NPs , dargestellt aus **14** in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ unter mikrowellenassistierter Zersetzung. Oben: (Tabelle 3, Eintrag 2). Unten: (Tabelle 3, Eintrag 3). Darstellung der statistischen Auswertung der Partikeldurchmesser in Histogrammen.

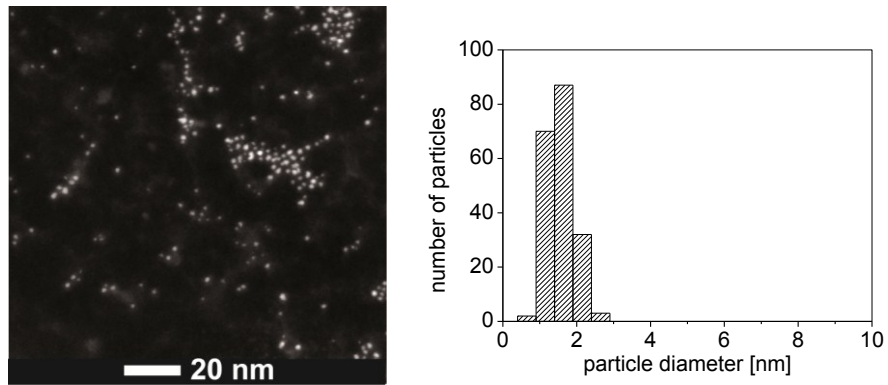


Abb. 19: HAADF-STEM Aufnahme von Pt-NPs aus Pt/[BMIm][BF₄] nach der katalytischer Anwendung (Tabelle 35, Eintrag 5).

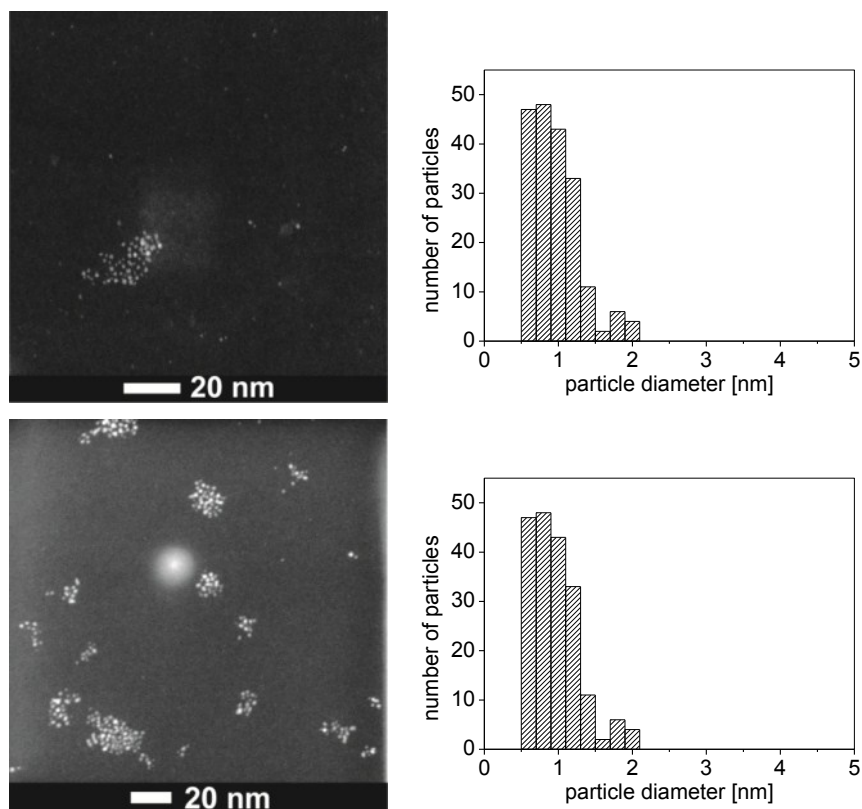


Abb. 20: HAADF-STEM Aufnahmen von Pt-NPs, dargestellt aus **14** in [BMIm][BF₄] unter photolytischer Zersetzung. Oben: (Tabelle 3, Eintrag 4). Unten: (Tabelle 3, Eintrag 4). Darstellung der statistischen Auswertung der Partikeldurchmesser in Histogrammen.

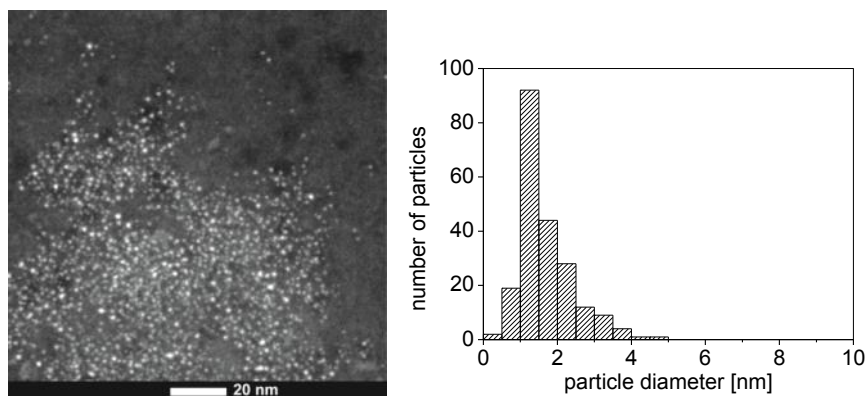
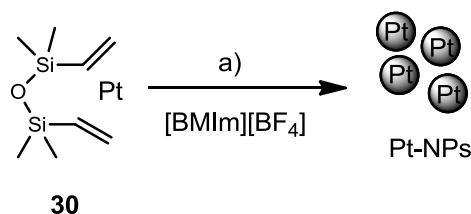


Abb. 21: HAADF-STEM Aufnahme von Pt-NPs, dargestellt aus **14** in [BMIm][BF₄] unter mikrowellenassistierter Zersetzung, drei Wochen nach der Synthese (Tabelle 3, Eintrag 5). Isoliertes Präzipitat redispergiert in Aceton. Darstellung der statistischen Auswertung der Partikeldurchmesser im Histogramm.

3.3.1.1.1 Versuche zur Darstellung von Pt-NPs aus K₂PtCl₆ in [BMIm][BF₄]

Analog zu den Versuchen zur Darstellung von Ag-NPs in funktionalisierten Imidazolium-Imidazolol ILs durch Zersetzung von AgPF₆ ohne Zusatz von reduzierenden Reagenzien, sollte der Versuch unternommen werden, Pt-NPs aus K₂PtCl₆ durch Zersetzung unter Mikrowellenbedingungen (20 W, 6 min) herzustellen. K₂PtCl₆ wurde hierzu in [BMIm][BF₄] dispergiert und anschließend unter Mikrowellenbedingungen erhitzt. Es wurde ein trübes dunkelbraunes Produkt erhalten. Mittels HRTEM Analysen ließen sich keine Pt-NPs identifiziert. Diese Syntheseroute wurde nicht weiter verfolgt.

3.3.1.1.2 Darstellung von Pt-NPs aus dem Karstedt-Katalysator (**30**) über mikrowellenassistierte Zersetzung mit Hilfe von [BMIm][BF₄]



Schema 11: Reaktionsschema zur Darstellung von Pt-NPs aus dem Karstedt-Katalysator **30** in [BMIm][BF₄] unter Mikrowellenbedingungen.
a) MW (20W, 6 min).

Der Einsatz des Karstedt-Katalysators Pt(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan **30** fand vor allem Anwendung in Hydrosilylierungsreaktionen. Eine nachgewiesene Kolloidbildung während der Katalysereaktionen qualifizierte den Karstedt-Katalysator als potentiellen Pt-Vorläufer für die Darstellung von Pt-NPs.^{[40],[121]}

Der Komplex Pt(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan wies selbst keine Mikrowellenaktivität auf. Es wurde daher die kommerziell erhältliche Mischung [0.05 M in Poly(dimethylsiloxan)] mit der IL [BMIm][BF₄] emulgiert. Das Reaktionsgemisch wurde unter Mikrowellenbedingungen (20 W, 6 min) erhitzt. Die IL diente hierbei als mikrowellenaktiver Überträger der thermischen Energie. Die Erhitzung des Reaktionsgemischens führte so zu einer Zersetzung des Pt(0) Komplexes unter Bildung einer schwarzen elastischen Substanz ohne Fließigenschaften. Die HAADF-STEM Analyse zeigte die Bildung von monodispersen Pt-NPs mit einer engen Größenverteilung von 1.4 ± 0.5 nm. Eine Abtrennung der IL vom Polysiloxan war nicht möglich.

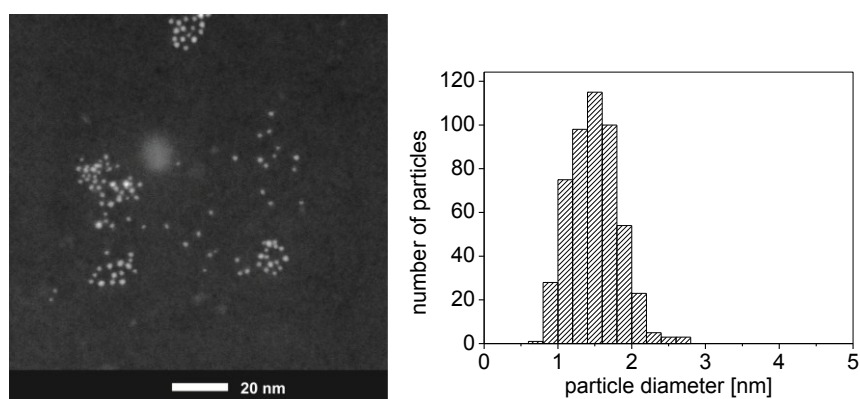


Abb. 22: HAADF-STEM Aufnahme von Pt-NPs, dargestellt aus **30** in [BMIm][BF₄] unter mikrowellenassistierter Zersetzung in [BMIm][BF₄], zwei Monate nach der Synthese. Darstellung der statistischen Auswertung der Partikeldurchmesser im Histogramm.

3.3.1.2 Versuch zur Darstellung von Pt-NPs in [EMIm][OAc]

Ausgehend vom Pt-Vorläufer **14** sollten Pt-NPs (0.5 mass% Metall, relativ zur IL) durch die mikrowellenassistierte Zersetzung in der IL 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Acetat [EMIm][OAc], mit stark koordinierenden Acetat-Gegenionen dargestellt werden. Hierbei wurde **14** (0.5 mass% Metall relativ zur IL) unter gelinder Erwärmung in der IL dispergiert und anschließend unter Mikrowellenbedingungen

erhitzt (20 W, 6 min). Das Reaktionsgemisch wurde unter reduziertem Druck von flüchtigen Nebenprodukten befreit. Das erhaltene Reaktionsprodukt war dunkelbraun gefärbt, ließ nicht die Bildung eines Sediments erkennen.

Über HAADF-STEM Analyse keine Pt-NPs nachgewiesen. Die dunkle Verfärbung der IL war vermutlich auf eine geringe thermische Stabilität dieser IL (Fp: 164 °C) zurückzuführen, da die Temperaturen während der Mikrowellenreaktion auf > 240 °C anstiegen. Es wurden keine weiteren Versuche zur Darstellung von Pt-NPs in [EMIm][OAc] unternommen.

3.3.1.3 Pt-NPs in [C₁₀-Mim][NTf₂]

Es wurde eine IL mit Decyl-Substituent am Imidazolium-Kation gewählt, da sich durch die lange Alkylkette eventuell die Morphologie der Pt-NPs beeinflussen ließe.^[122] Zur Darstellung von Pt-NPs in [C₁₀-Mim][NTf₂] wurde der Pt-Vorläufer **14** (1 mass% Metall relativ zur IL) in [C₁₀-Mim][NTf₂] unter gelinder Erwärmung dispergiert und anschließend unter Mikrowellenbedingungen (20 W, 6 min) erhitzt. Flüchtige Nebenprodukte wurden unter reduziertem Druck aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Es wurde eine braun-schwarze Pt/[C₁₀-Mim][NTf₂] Dispersion erhalten. Die Partikelgrößen der annähernd sphärischen Pt-NPs wurden mit 2.8 ± 0.6 nm aus HAADF-STEM Aufnahmen bestimmt (Abb. 23). Die Größenverteilung war breiter verteilt, als im Vergleich zu Pt-NPs in [BMIm][BF₄], [N₄₁₁₁][NTf₂]. Da die Partikel nur vereinzelt auf dem Probenträger für die HAADF-Analyse verteilt waren, konnte die statistische Auswertung lediglich unter der Berücksichtigung von 86 Partikeln erfolgen. Der gewünschte Effekt, Pt-NPs mit kubischer Morphologie zu erzeugen, wurde nicht erzielt.

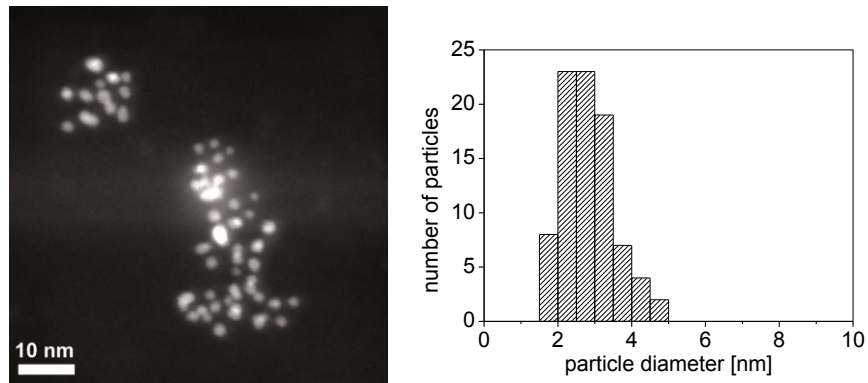


Abb. 23: HAADF-STEM Aufnahme von Pt-NPs in $[C_{10}\text{-Mim}][\text{NTf}_2]$, dargestellt über mikrowellenassistierte Zersetzung von **14**. Darstellung der statistischen Auswertung der Partikeldurchmesser im Histogramm.

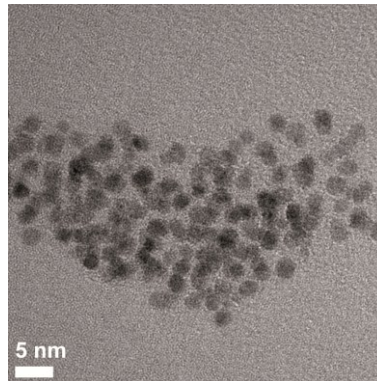


Abb. 24: HRTEM-Aufnahme von Pt-NPs in $[C_{10}\text{-Mim}][\text{NTf}_2]$, dargestellt über mikrowellenassistierte Zersetzung von **14**.

3.3.1.4 Pt-NPs in $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ ^[166]

14 wurde in $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ dispergiert und unter konventionellem, oder mikrowellenassistentem Erhitzen, oder durch Photolyse in der IL zersetzt. Die flüchtigen Nebenprodukte wurden anschließend über die Gasphase entfernt.

Es wurden Pt/ $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ Dispersionen von 0.5-2 mass% Pt, relativ zur IL, erhalten. Die Partikeldurchmesser wurden über HAADF-STEM-Analytik bestimmt (Tabelle 4).

Tabelle 4: Durchschnittliche Partikelgrößen aus HAADF-STEM Analyse von Pt-NPs, dargestellt in $[N_{4111}][NTf_2]$ durch Zersetzung von **14** über konventionelles oder mikrowellenassistiertes Erhitzen, oder durch Photolyse.

Eintrag	mass% Pt relativ zu $[BMIm][BF_4]$	Zersetzungsmethode	$\bar{\varnothing} \pm \sigma^{d,e}$ [nm] \pm [nm]	
			1 Tag	> 1 Tag
1	0.5	Δ^a	1.4 ± 0.4^f	–
2	0.5	MW ^b	1.4 ± 0.3^g	–
3	2.	hv ^c	1.1 ± 0.5^h	1.2 ± 0.4^i

^a konventionelles Heizen (1.5 h, 150 °C Ölbadtemperatur), ^b Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min). ^c Photolyse (150 W Hg-UV Tauchstrahler TQ 150, $\lambda_{max} = 253$ nm). ^d Statistische Größenverteilung, ermittelt aus HAADF-STEM Aufnahmen. ^e Mittlerer Partikeldurchmesser \pm Standardabweichung. ^f 310 ausgewertete Partikel. ^g 92 ausgewertete Partikel. ^h 703 ausgewertete Partikel. ⁱ 824 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 331 Tage.

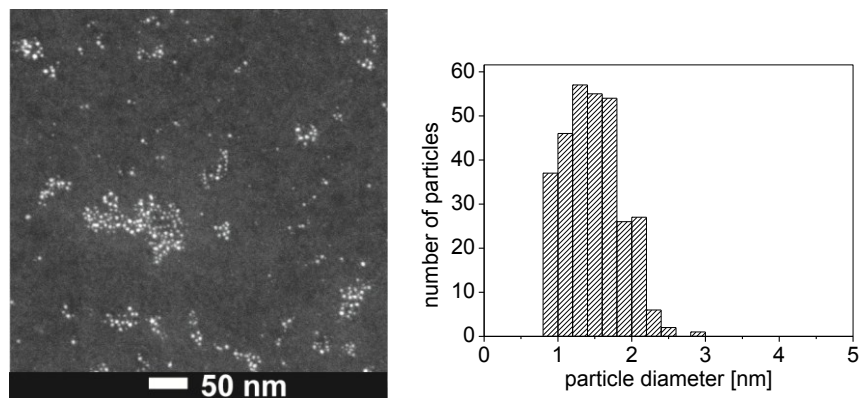


Abb. 25: HAADF-STEM Aufnahmen von Pt-NPs in $[N_{4111}][NTf_2]$, dargestellt über die Zersetzung von **14** durch konventionelles thermisches Erhitzen (Tabelle 4, Eintrag 1). Darstellung der statistischen Auswertung der Partikeldurchmesser im Histogramm.

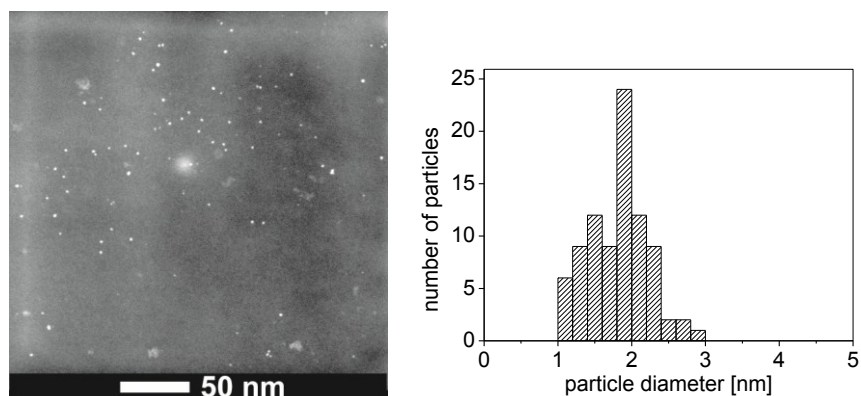


Abb. 26: HAADF-STEM Aufnahmen von Pt-NPs in $[N_{4111}][NTf_2]$, dargestellt über die Zersetzung von **14** durch mikrowellenassistiertes thermisches Erhitzen (Tabelle 4, Eintrag 2). Darstellung der statistischen Auswertung der Partikeldurchmesser im Histogramm. mikrowellenassistiert

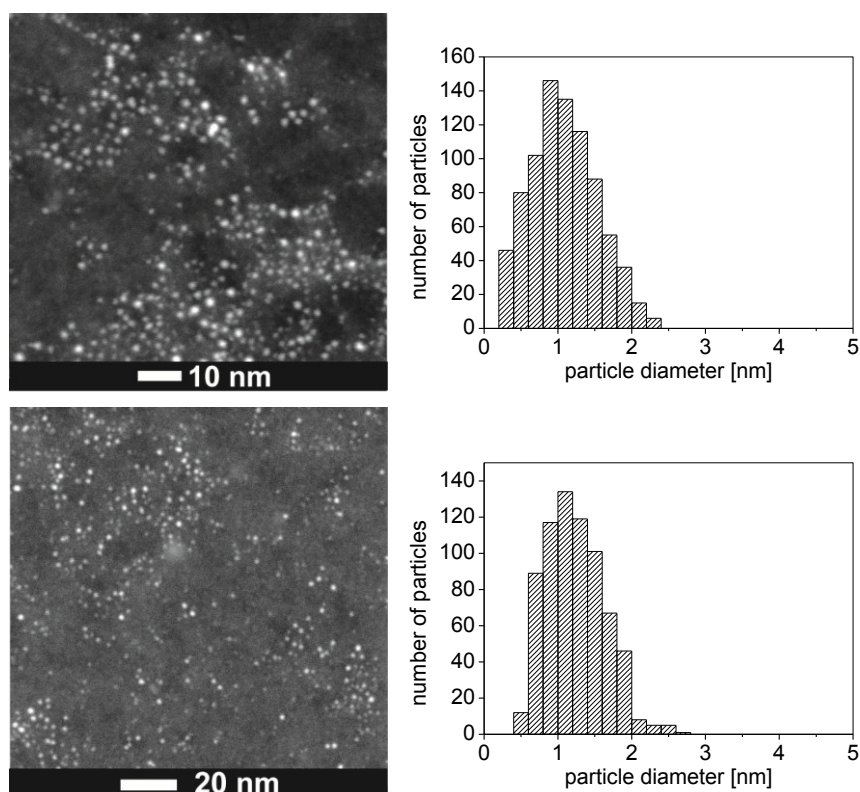


Abb. 27: HAADF-STEM Aufnahmen von Pt-NPs in $[N_{4111}][NTf_2]$, dargestellt über photolytische Zersetzung von **14**. Oben: frische Probe. Unten: 331 Tage alte Probe. Darstellung der statistischen Auswertung der Partikeldurchmesser in Histogrammen.

3.3.1.5 Pt-NPs in $[BMpy][BF_4]$

Die Pyridinium-basierte IL $[BMpy][BF_4]$ wurde, ebenso wie $[N_{4111}][NTf_2]$, zur Darstellung der Pt-NPs mit Hinsicht auf die katalytische Anwendung der Pt/IL Dispersionen in flüssig-flüssig Katalysen gewählt. Imidazolium-basierte ILs konnten leicht unter Deprotonierung an C₂-Positionen der ungeschützten Imidazolium-Kationen mit Pt (0) zu Pt-*N*-heterozyklischen Carbenkomplexen (NHC-Komplexe) reagieren. Diese Carbenkomplexe waren für die Inhibierung der Katalyse verantwortlich.^[26] Um nun die Bildung von Pt-NHCs während des Katalyseprozesses auszuschließen, wurde nun die Pyridinium-basierte IL zur Darstellung von Pt/ $[BMpy][BF_4]$ gewählt.

Zur Darstellung von Pt-NPs in $[BMpy][BF_4]$ wurde der Pt-Vorläufer **14** in $[BMpy][BF_4]$ unter gelinder Erwärmung dispergiert und anschließend unter Mikrowellenbedingungen (20 W, 6 min) erhitzt. Flüchtige Nebenprodukte wurden unter reduziertem Druck aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Es wurde eine braun-schwarze Pt/[BMpy][BF₄] erhalten. Die Partikelgrößen wurden aus HAADF-STEM Aufnahmen zu 2.4 ± 1.4 nm bestimmt.

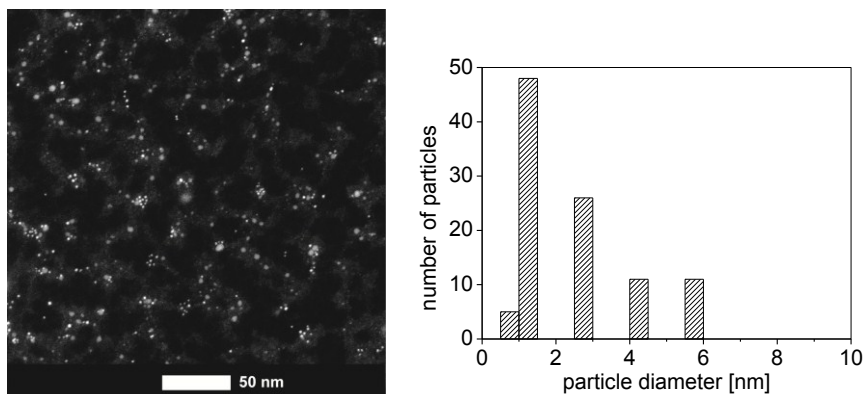


Abb. 28: HAADF-STEM Aufnahme von Pt-NPs in [BMpy][BF₄], dargestellt über mikrowellenassistierte Zersetzung von **14**. Darstellung der statistischen Auswertung der Partikeldurchmesser im Histogramm.

3.3.2 Pt-NPs in protischen Lösungsmitteln

3.3.2.1 Versuch zur Darstellung von Pt-NPs in Wasser

Der Pt-Vorläufer **14** wurde unter gelinder Erwärmung und lebhaftem Rühren in Wasser emulgiert und anschließend unter Mikrowellenbedingungen erhitzt. Der Pt-Vorläufer sollte sich, wie aus den Experimenten mit ILs beobachtet wurde, ab einer Temperatur von ca. 90°C zersetzen.

Nach dem Mikrowellenprogramm war jedoch keine braune Verfärbung des Reaktionsgemisches erkennbar. Diese würde auf die Zersetzung des Komplexes, und damit auf die Entstehung von Pt-NPs schließen lassen. Es war noch deutlich das Zweiphasengemisch von **14** und Wasser erkennbar. Weitere Versuche zur Darstellung von Pt-NPs in Wasser aus **14** wurden nicht unternommen.

3.3.2.2 Pt-NPs in Glycol^[166]

14 wurde in Glycol dispergiert und unter konventionellem oder mikrowellenassistenten Erhitzen, oder durch Photolyse in Glycol zersetzt. Die flüchtigen Nebenprodukte wurden anschließend über die Gasphase entfernt.

Es wurden Pt/Glycol Dispersionen von 0.5-2 mass% Pt, relativ zu Glycol, erhalten. Die Partikeldurchmesser wurden über HAADF-STEM-Analytik bestimmt. Die Partikelgrößenverteilungen und die Morphologie der Pt-NPs in Glycol ähnelten denen der annähernd sphärischen Pt-NPs in ILs von 2-5 nm. Sie zeigten ebenfalls gute Langzeitstabilitäten über Monate (Tabelle 5). Die Stabilisierung der Pt-NPs wurde in Glycol durch die stark koordinierenden Hydroxy-Funktionen unterstützt. Diese waren, nach den Pt-NPs Größenverteilungen zu urteilen, ebenso effizient, wie in schwach koordinierenden ILs.^[166]

Tabelle 5: Statistische Auswertung der Partikeldurchmesser von 0.5 mass% Pt-Pt/Glycol Dispersionen, dargestellt über thermische (konventionell oder unter Mikrowellenbedingungen), oder photolytische Zersetzung von **14** in Glycol (1 ml).

Eintrag	Zersetzungsmethode	$\bar{\varnothing} \pm \sigma^d$ [nm] \pm [nm]	
		1 Tag	> 1 Tag
1	Δ^a	–	1.7 ± 0.6^e
2	MW ^b	2.3 ± 0.7^f	1.7 ± 0.4^g
3	hv ^c	1.9 ± 0.7^h	1.9 ± 0.6^i

^a Konventionell thermisch (1.5 h bei 150 °C Ölbadtemperatur). ^b Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min). ^c Photolyse (150 W Hg-UV Tauchstrahler TQ 150, $\lambda_{\max} = 253$ nm). ^d Mittlerer Partikeldurchmesser \pm Standardabweichung, ermittelt aus HAADF-STEM Aufnahmen. ^e 719 Partikel, Alter der Probe: 122 Tage. ^f 254 ausgewertete Partikel. ^g 311 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 67 Tage. ^h 86 ausgewertete Partikel. ⁱ 198 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 67 Tage.

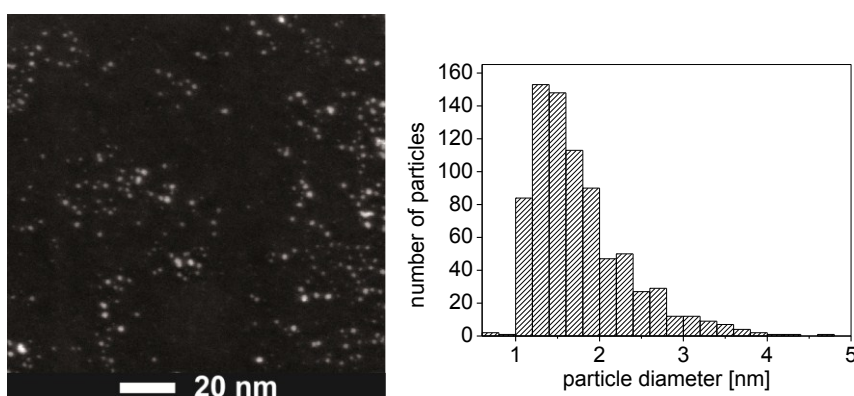


Abb. 29: HAADF-STEM Aufnahme von Pt-NPs, dargestellt durch Zersetzung von **14** in Glycol durch konventionelles thermisches Erhitzen (Tabelle 5, Eintrag 1). Alter der Probe: 122 Tage. Darstellung der statistischen Verteilung der Partikeldurchmesser im Histogramm.

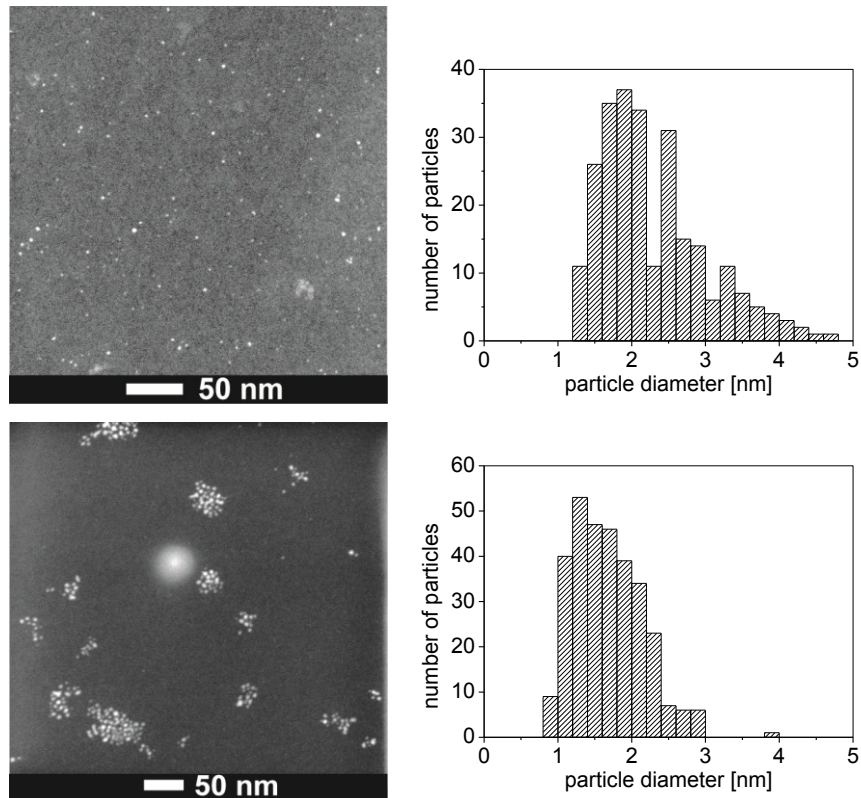


Abb. 30: HAADF-STEM Aufnahmen von Pt-NPs, dargestellt durch Zersetzung von **14** in Glycol durch Erhitzen unter Mikrowellenbedingungen (Tabelle 5, Eintrag 2). Oben: frische Probe. Unten: Alter der Probe: 122 Tage. Darstellung der statistischen Verteilungen der Partikeldurchmesser in Histogrammen.

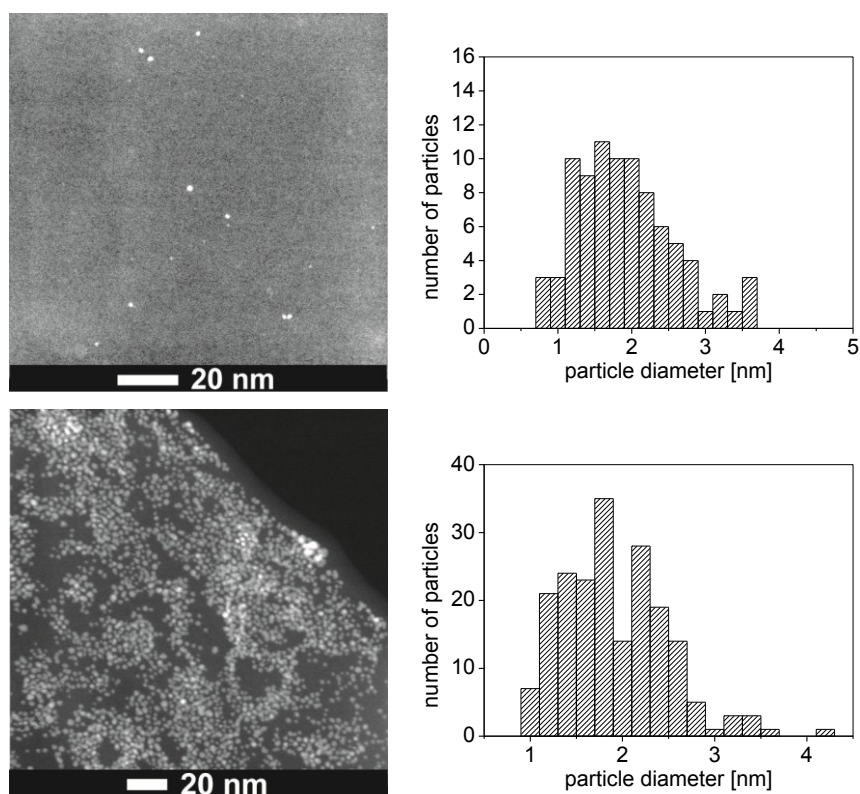


Abb. 31: HAADF-STEM Aufnahmen von Pt-NPs, dargestellt durch photolytische Zersetzung von **14** in Glycol (Tabelle 5, Eintrag 3). Oben: frische Probe. Unten: Alter der Probe: 67 Tage. Darstellung der statistischen Verteilungen der Partikeldurchmesser in Histogrammen.

3.3.2.3 Pt-NPs in Glycerin^[166]

14 wurde in dem stark koordinierenden Dispergenz/Lösungsmittel Glycerin dispergiert und unter konventionellem Erhitzen (150 °C, 1 h) in Glycerin zersetzt. Die flüchtigen Nebenprodukte wurden nach Beendigung der Reaktion über die Gasphase entfernt. Es wurden dunkelbraune Pt/Glycerin Dispersionen von 0.5 mass% Pt, relativ zu Glycol, erhalten. Die Partikeldurchmesser wurden über HAADF-STEM Analytik zu 1.5 ± 0.5 nm, 114 Tage nach der Synthese, bestimmt (Abb. 32).

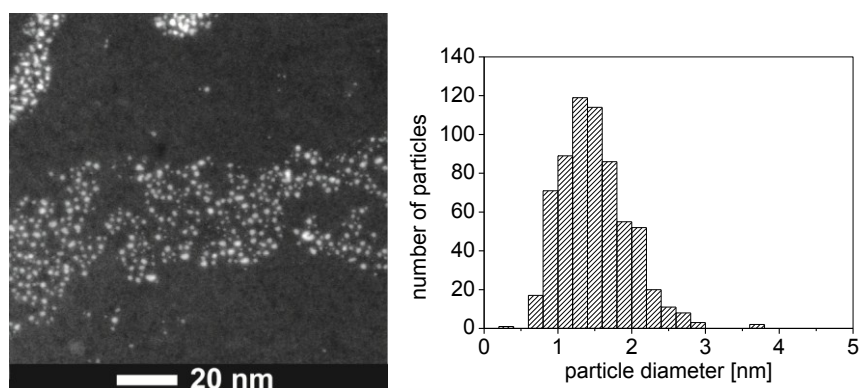
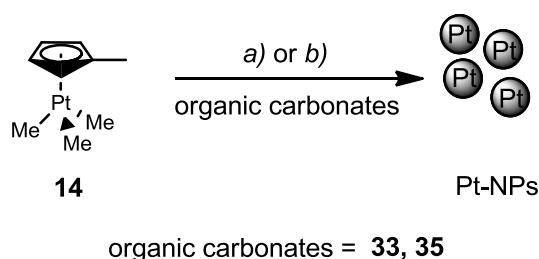


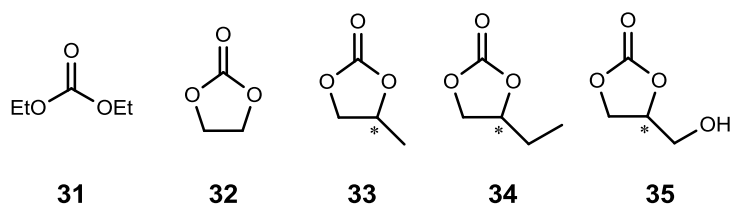
Abb. 32: HAADF-STEM Aufnahmen von Pt-NPs, dargestellt durch Zersetzung von **14** in Glycerin durch konventionelles thermisches Erhitzen. Darstellung der statistischen Verteilungen der Partikeldurchmesser im Histogramm.

3.3.3 Pt-NPs in organischen Carbonaten

In Ergänzung zu den Arbeiten von VOLLMER^[123] zu den Synthesen von langzeitstabilen ÜM-NPs (ÜM = Mo, W, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir) über die thermische Zersetzung ihrer Metallcarbonyle unter Mikrowellenbedingungen in Propylencarbonat (rac.) **33**, wurde der Pt(IV)-Komplex **14** unter Mikrowellenbedingungen in den organischen Carbonaten Propylencarbonat **33**, Diethylcarbonat **31**, Ethylencarbonat **32**, Butylencarbonat **34** und dem frisch hergestellten Glycerincarbonat^{[167],[168]} **35** (jeweils 0.5 mass% Pt, relativ zum organischen Carbonat) thermisch unter Mikrowellenbedingungen, oder in Propylencarbonat **33** unter Bestrahlung mit UV-Licht zersetzt.

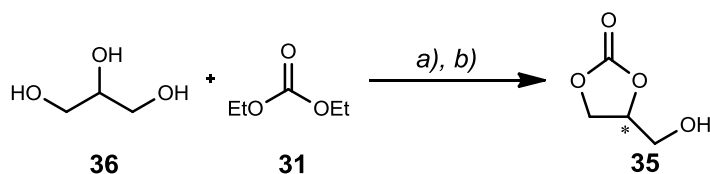


Schema 12: Reaktionsschema zur Darstellung von Pt-NPs in Propylencarbonat **33** und Glycerincarbonat **35**. a) Mikrowellenbedingungen: $3 \times (200 \text{ W}, 15 \text{ min})$. b) $h\nu$ ($\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}, 10 \text{ min}$).



Schema 13: Strukturformeln der Organischen Carbonate. Diethylcarbonat **31**, Ethylencarbonat **32**, Propylencarbonat **33**, Butylencarbonat **34**, Glycerincarbonat **35**.^{[167],[168]}

Die chiralen organischen Carbonate **33**, **34** und **35** wurden als Racemate eingesetzt. Die kommerziell erhältlichen organischen Carbonate wurden über CaH_2 getrocknet und vor den Reaktionen unter reduziertem Druck entgast. Glycerincarbonat **35** wurde frisch aus Diethylcarbonat **31** und Glycerin **36** hergestellt und nach destillativer Aufreinigung in einer Ausbeute von 14 % erhalten.^{[167],[168]}



Schema 14: Reaktionsschema zur Darstellung von Glycerincarbonat. a) EtOH , NaOH , $130\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min. b) H_3PO_4 , RT, 12 h.^[167]

Der Pt-Vorläufer **14** wurde unter gelinder Erwärmung und lebhaftem Rühren in den organischen Carbonaten emulgiert und unter Mikrowellenbedingungen erhitzt (200 W 15 min/Reaktionslauf). Die Vollständigkeit der Zersetzung von **14** wurde über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie anhand der charakteristischen Signale der Pt–Me Gruppen (Singulett, $\delta = 0.84$ ppm, flankiert von Pt-Satelliten $J_{\text{Pt,H}} = 84$ Hz)^[120] überprüft (Tabelle 6). Die Zersetzung war nach 15 min unter den angegebenen Mikrowellenbedingungen nicht vollständig. Es waren mehrere Mikrowellenzyklen von je 15 min (20 W) nötig, um die Reaktionen zur Vollständigkeit zu treiben. Die Zersetzung von **14** in Glycerincarbonat war bereits nach einem Mikrowellenzyklus vollständig (Tabelle 6). Die Temperaturen während der Mikrowellenreaktionen stiegen nur bis maximal $150\text{ }^\circ\text{C}$ an. Im Vergleich zu ILS wurden binnen weniger Minuten Temperaturen von bis zu $250\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht.

Nach Beendigung der Reaktionen wurden die Reaktionsgemische unter reduziertem Druck bei RT von den flüchtigen Nebenprodukten befreit. Alle Proben, bis auf Pt/Propylencarbonat, zeigten unterschiedlich intensive braune Trübungen und

Sedimentbildungen. Die dunkelbraune Dispersion von Pt/Propylencarbonat war auch nach drei Monaten unverändert stabil.

Tabelle 6: *Vollständigkeit der Zersetzung von 14 in Propylencarbonat und Glycerincarbonat unter Bildung von Pt-NPs.*

Eintrag	Reaktionslauf	organisches Carbonat	Umsatz [%] ^b
1	1	Glycerincarbonat ^a	100
2	1	Propylencarbonat ^a	53
3	2	Propylencarbonat ^a	75
4	3	Propylencarbonat ^a	94

^a Organische Carbonate eingesetzt als Racemat. ^b Berechnung des Umsatzes über die ¹H-NMR Spektroskopie anhand der charakteristischen Signalsätze von MeCpPt(Me)₃ aus dem Verhältnis der Einwaagen von MeCpPt(Me)₃ und den eingesetzten organischen Carbonaten.

HRTEM-Untersuchungen ergaben, dass die Zersetzung von **14** nur für Propylencarbonat (Abb. 35) und Glycerincarbonat (Abb. 36) zu der Bildung von Pt-NPs führten. Die Statistische Auswertung der Partikeldurchmesser führte für die mikowellenassistierte Zersetzung von **14** in Propylencarbonat zu Partikeldurchmessern von 2.8 ± 0.5 nm (Abb. 35). Die Charakterisierung der Probe der photolytischen Zersetzung von **14** in Propylencarbonat konnte nicht abgeschlossen werden.

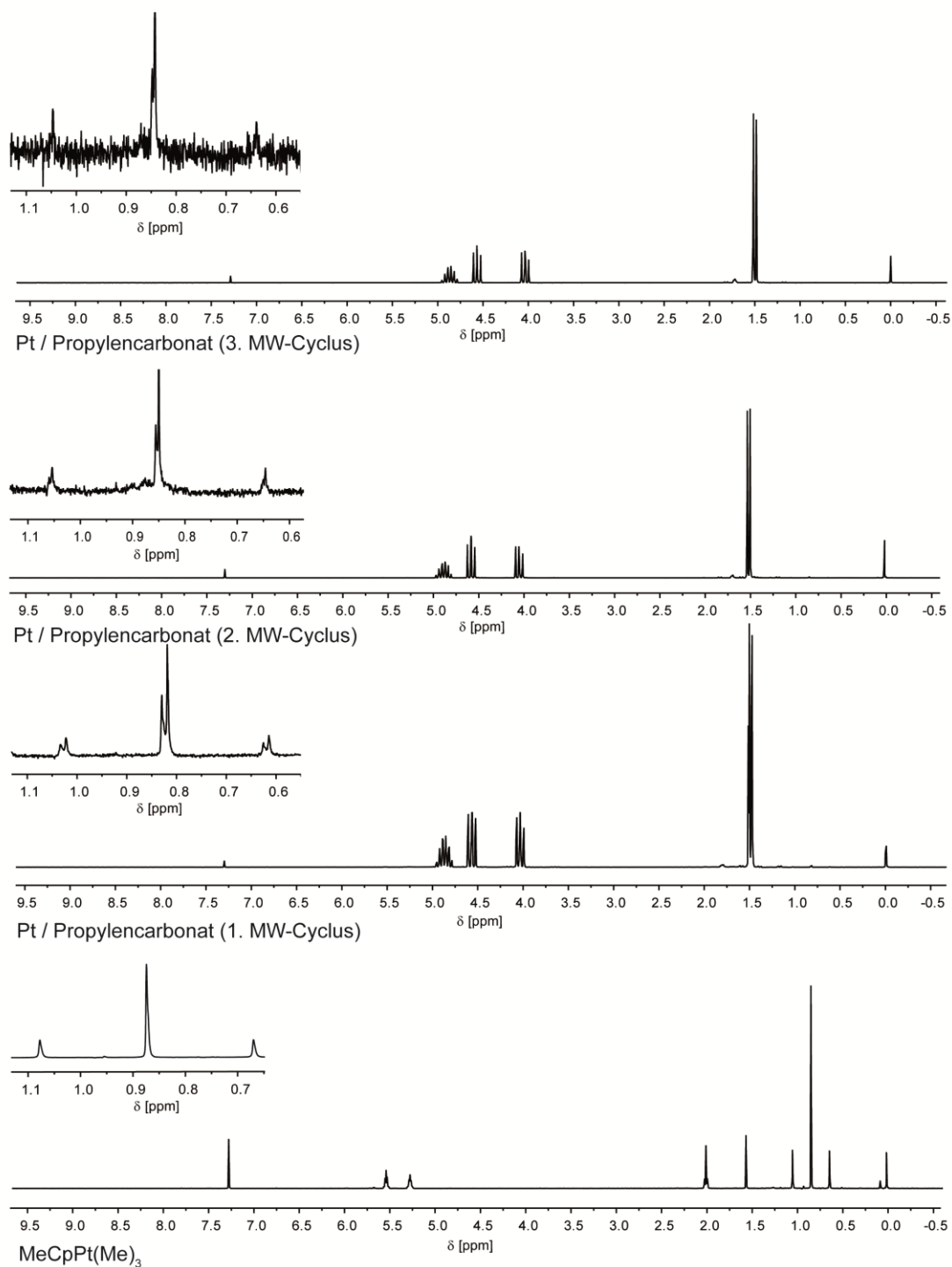


Abb. 33: $^1\text{H-NMR}$ Übersichtsspektren von Pt/Propylcarbonat und MeCpPt(Me)₃ **14**, sowie gespreizte Bereiche der Me–Pt Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Pt/Propylcarbonat nach 1-3 Mikrowellenzyklen, im Vergleich zu MeCpPt(Me)₃ **14**.

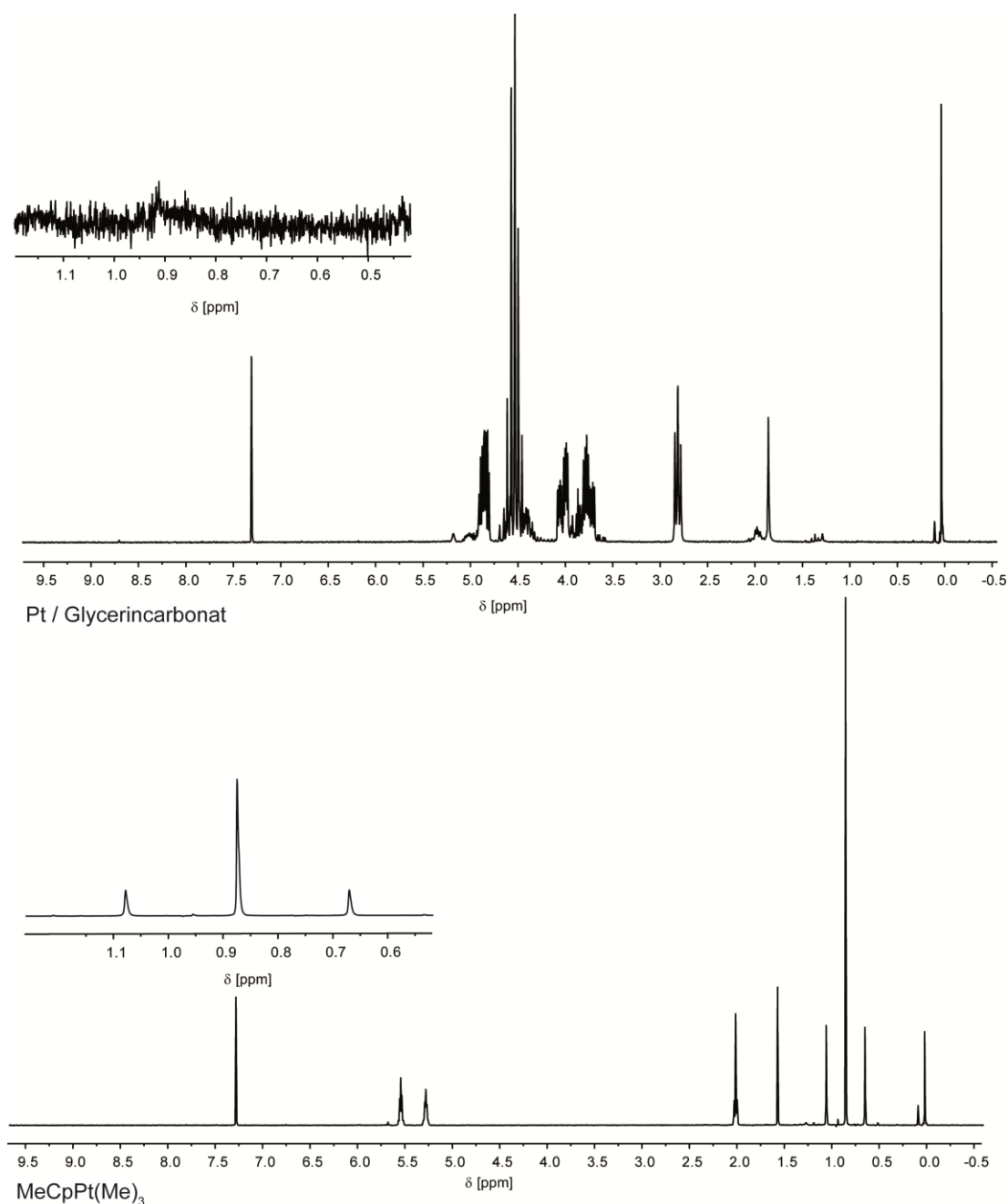


Abb. 34: $^1\text{H-NMR}$ Übersichtsspektren von Pt/Glycerincarbonat und MeCpPt(Me)₃ **14**, sowie gespreizte Bereiche der Me–Pt Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von Pt/Glycerincarbonat nach einem Mikrowellenzyklus, im Vergleich zu MeCpPt(Me)₃ **14**.

Die in Glycerincarbonat identifizierten Partikel lagen neben großen Wolken von erhöhter Strahlungsdichte (HAADF-STEM) vor. Eine hohe Kontamination der Probe während der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie erlaubte nur wenige, qualitativ minderwertige Aufnahmen von definierten Partikeln. Die statistische Auswertung der Partikeldurchmesser wurde zu $4. \pm 2$ nm bestimmt (Abb. 36).

Die übrigen Proben von Pt in Diethylcarbonat, Ethylencarbonat und Butylencarbonat zeigten im HAADF-STEM ebenfalls Bereiche hoher Strahlungsdichte, jedoch wiesen sie keine definierten Pt-NPs auf. Die Bereiche der hohen Strahlungsdichte wurden Pt-Clustern als Pt-NP Vorstufen zugeordnet, da die Zersetzung von **14** annähernd vollständig verlief.

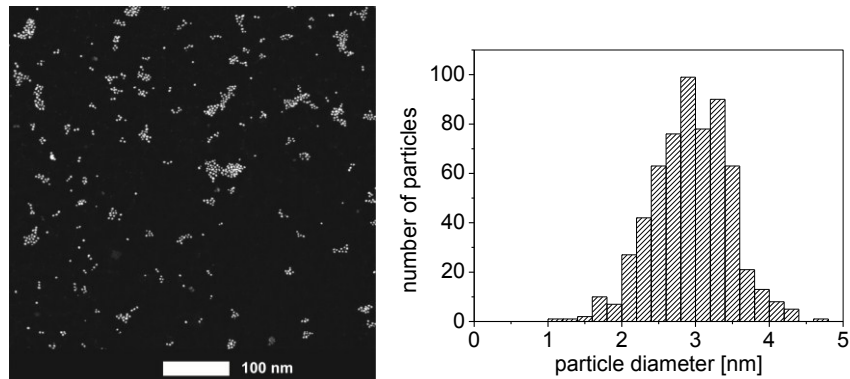


Abb. 35: HAADF-STEM Aufnahmen von Pt-NPs, dargestellt über die thermische Zersetzung von **14** in Propylencarbonat unter Mikrowellenbedingungen. Darstellung der statistischen Auswertung der Partikeldurchmesser im Histogramm.

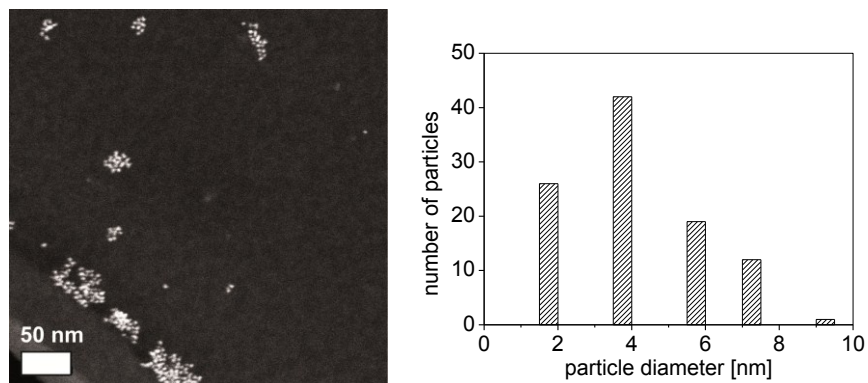


Abb. 36: HAADF-STEM Aufnahmen von Pt-NPs, dargestellt über die thermische Zersetzung von **14** in Glycerincarbonat unter Mikrowellenbedingungen. Darstellung der statistischen Auswertung der Partikeldurchmesser im Histogramm.

3.4 Übergangsmetall-Nanopartikel in aprotischen apolaren Lösungsmitteln

3.4.1 Mo-, Mn-, Ru-, und Rh-NPs in *n*Butylimidazol (**24**)

Die Zersetzung von Metallcarbonylen der Übergangsmetalle Mo, Mn, Rh und Ru (0.5 mass%, relativ zu *n*Butylimidazol) in *n*Butylimidazol **24** unter

Mikrowellenbedingungen (20 W, 6 min) führte zur Bildung von stabilen ÜM-NPs Dispersionen (Tabelle 7, Abb. 37, Abb. 38, Abb. 39, Abb. 40). *n*Butylimidazol **24** ähnelte strukturell dem IL-Kation von [BMIm][BF₄]. π - π Wechselwirkungen zwischen Imidazolringen der Lösungsmittelmolekülen mit den Oberflächenatomen der ÜM-NP (ÜM = Mo, Mn, Rh, Ru) führten zu einer effizienten Stabilisierung der ÜM-NPs in **24**.

Tabelle 7: ÜM-NPs (ÜM = Mo, Mn, Rh und Ru) in **24**.

Eintrag	ÜM-NP	$\bar{\varnothing} \pm \sigma^a$ [nm] \pm [nm]
1	Mo	2.3 ± 0.4^b
2	Mn	7.9 ± 1.8^c
3	Rh	1.8 ± 0.3^d
4	Ru	2.3 ± 0.5^e

^a Mittlerer Partikeldurchmesser \pm Standardabweichung, ermittelt aus TEM-Aufnahmen; Alter der Proben: drei Monate. ^b 103 ausgewertete Partikel. ^c 19 ausgewertete Partikel. ^d 108 ausgewertete Partikel. ^e 100 ausgewertete Partikel.

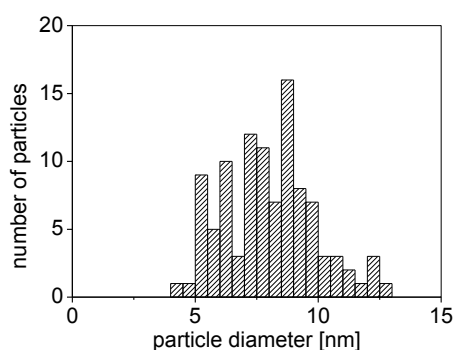
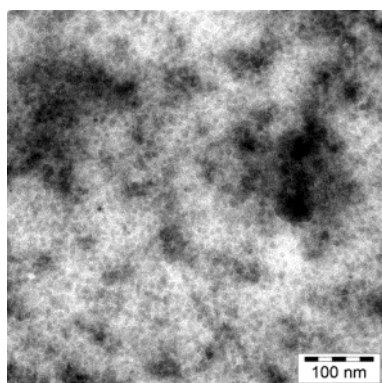


Abb. 37: TEM-Aufnahme von Mn-NPs, dargestellt über die Zersetzung von $Mn_2(CO)_{10}$ in **24**. Statistische Verteilung der Partikeldurchmesser, dargestellt im Histogramm.

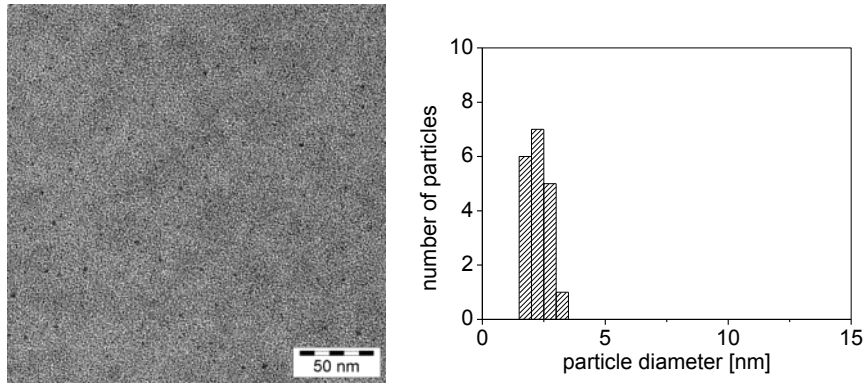


Abb. 38: TEM-Aufnahme von Mo-NPs, dargestellt über die Zersetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in **24**. Statistische Verteilung der Partikeldurchmesser, dargestellt im Histogramm.

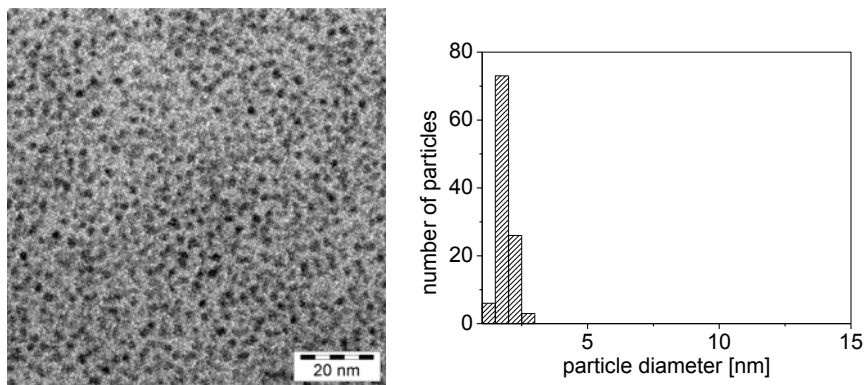


Abb. 39: TEM-Aufnahme von Rh-NPs, dargestellt über die Zersetzung von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ in **24**. Statistische Verteilung der Partikeldurchmesser, dargestellt im Histogramm.

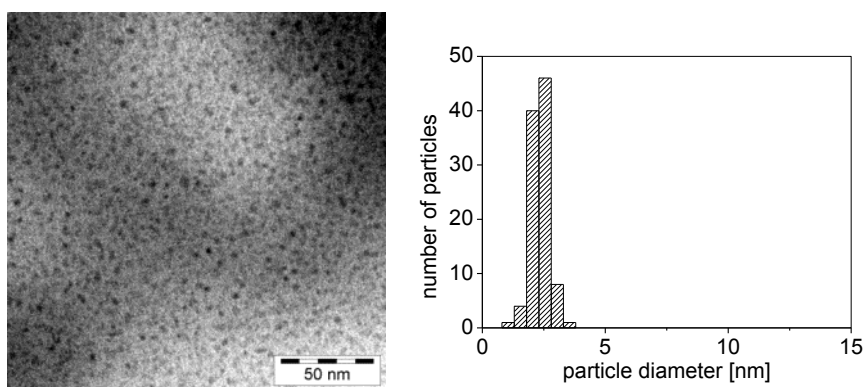
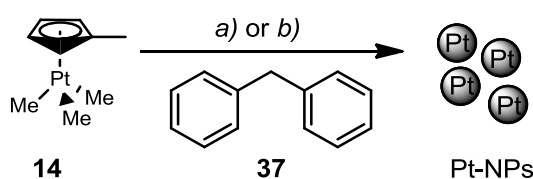


Abb. 40: TEM-Aufnahme von Ru-NPs, dargestellt über die Zersetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in **24**. Statistische Verteilung der Partikeldurchmesser, dargestellt im Histogramm.

3.4.2 Pt-NPs in Diphenylmethan (37)^[166]



Schema 15: Reaktionsschema zur Darstellung von Pt-NPs in Diphenylmethan **37**. a) Δ 150 °C, 1.5 h. b) $h\nu$ ($\lambda_{\max} = 253$ nm, 10 min).

Die Zersetzung von **14** (0.5 mass% relativ zu Diphenylmethan) durch konventionelles thermisches Erhitzen bei 150 °C für 1.5 h oder durch Photolyse ($\lambda_{\max} = 253$ nm, 10 min) in Diphenylmethan **37** (Schema 15) führte zur Bildung von Pt-NPs mit hervorragenden Langzeitstabilitäten aufgrund von stabilisierenden π - π Wechselwirkungen der Phenylringe der Lösungsmittelmoleküle mit den Oberflächenatomen der Pt-NPs.^{[124],[166]} Die photolytische Zersetzung lieferte kleine Pt-NPs mit engen Größenverteilungen (Tabelle 8, Eintrag 1 und 2). Die Pt-NPs, die über die thermische Zersetzung von **14** in Diphenylmethan erzeugt wurden waren mit 2.3 ± 0.7 nm unwesentlich größer. Die Größenverteilung dieser Pt-NPs blieb über Monate hinweg stabil (Tabelle 8, Eintrag 2).

Tabelle 8: Darstellung von Pt-NPs über konventionelles thermisches Erhitzen, oder über photolytische Zersetzung von **14** in Diphenylmethan.

Eintrag	Zersetzungsmethode	$\bar{\varnothing} \pm \sigma^c$ [nm] ± [nm]	
		1 Tag	> 1 Tag
1	Δ^a	–	1.6 ± 0.6^d
2	$h\nu^b$	2.3 ± 0.7^e	2.3 ± 0.6^f

^a Konventionell thermisch (1.5 h bei 150 °C Ölbadtemperatur). ^b Photolyse (150 W Hg-UV Tauchstrahler TQ 150, $\lambda_{\max} = 253$ nm, 10 min). ^c Mittlerer Partikeldurchmesser ± Standardabweichung, ermittelt aus HAADF-STEM Aufnahmen. ^d 518 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 57 Tage. ^e 412 ausgewertete Partikel. ^f 345 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 57 Tage.

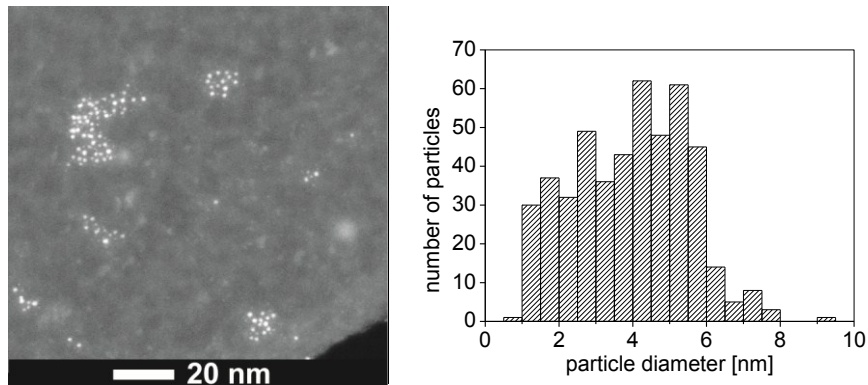


Abb. 41: HAADF-STEM Aufnahmen von Pt-NPs, dargestellt über die thermische Zersetzung von **14** in Diphenylmethan unter Mikrowellenbedingungen. Darstellung der statistischen Auswertung der Partikeldurchmesser im Histogramm.

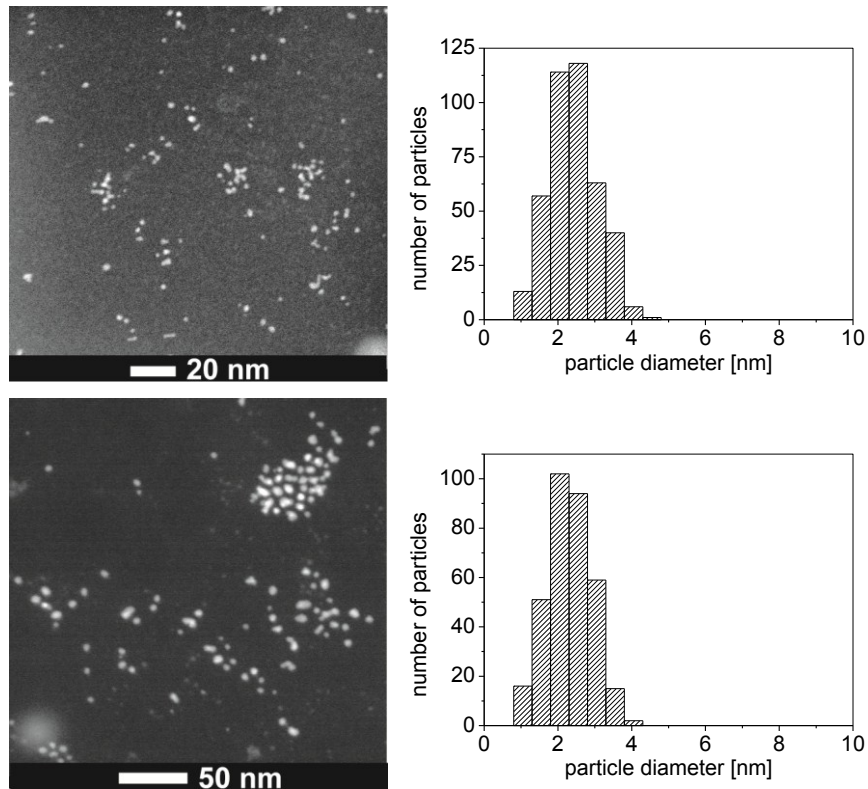
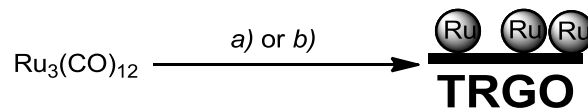


Abb. 42: HAADF-STEM Aufnahmen von Pt-NPs, dargestellt durch photolytische Zersetzung von **14** in Diphenylmethan **37**. Oben: frische Probe. Unten: Alter der Probe: 57 Tage. Darstellung der statistischen Verteilungen der Partikeldurchmesser in Histogrammen.

3.5 Optimierung und Variation der Immobilisierung von Ru- und Rh-NPs auf Oberflächen von thermisch reduziertem Graphitoxid



Schema 16: Allgemeines Reaktionsschema zur Immobilisierung von Ru-NPs auf Oberflächen von TRGO-400. a) in [BMIm][BF₄].^[170] b) unter optimierten Mikrowellenbedingungen in Propylencarbonat.

Die Templateigenschaften der IL [BMIm][BF₄] für die kontaminationsfreie Synthese von ÜM-NPs durch die Zersetzung von metallorganischen Vorläufermolekülen wurde für die Immobilisierung von Ru- und Rh-NPs auf Oberflächen von TRGO angewendet.^{[43],[125],[126],[127],[128],[131]} Die IL diente hierbei als Dispergenz für Metallcarbonyle und TRGO, als Stabilisator mechanisch exfolierter Schichten^[131] von TRGO und als Templat für die Bildung von ÜM-NPs. Die Zersetzung der Metallcarbonyle [(Ru₃(CO)₁₂ und Rh₆(CO)₁₆] erfolgte in einer Dispersion von TRGO (Hergestellt nach den Methoden von *BROADIE*^[129] und *HUMMERS* und *OFFEMAN*^[130]) in [BMIm][BF₄] unter Mikrowellenbedingungen.^{[131],[132],[170]} Dieses *in situ* Konzept der Immobilisierung wurde erneut aufgegriffen und am Modellbeispiel von Ru@TRGO-400 überarbeitet und erweitert.

Es wurde zunächst das von *MARQUARDT* et al.^[170] (Schema 16) beschriebene Experiment für Ru₃(CO)₁₂ mit TRGO-400 (hergestellt nach *HUMMERS* und *OFFEMAN*^[130], 400 °C Expansionstemperatur) als Trägermaterial unter den milden Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time 5.5 min) reproduziert.^[170] Nach der Mikrowellenbehandlung wurde die tief-schwarze Dispersion zunächst unter reduziertem Druck von CO befreit. Die Aufarbeitung wurde optimiert, um den Substanzverlust zu vermindern. Die Dispersion wurde hierzu zunächst mit Wasser versetzt und zentrifugiert. Die Viskosität der gut mit Wasser mischbaren IL [BMIm][BF₄] wurde herabgesetzt und somit setzte sich der Feststoff als Sediment während des Zentrifugationsvorgangs ab. Der Überstand war nach dem ersten Zentrifugieren bräunlich gefärbt, was auf nicht immobilisierte ÜM-NPs hinwies.^[133] Durch Dekantieren wurde das Sediment vom Überstand getrennt, und somit auch von freien NPs befreit. Das Sediment wurde erneut mit Wasser aufgeschlämmt und

zentrifugiert. Der Überstand wurde dekantiert und dieser Vorgang insgesamt fünf Mal wiederholt.

Um einen großen Substanzverlust beim Dekantieren des Überstandes zu vermeiden, wurde der Überstand nicht vollständig entfernt. Es wurde stets ein Teil der Flüssigkeit im Gefäß belassen. Im letzten Durchgang wurde dekantiert und der verbliebende Rest des Überstandes erneut zentrifugiert. Der restliche Überstand wurde vom Sediment abpipettiert. Die Trocknung des Präzipitates erfolgte unter reduziertem Druck und Erwärmung (150 °C Ölbadtemperatur). Diese Methode musste unter Beobachtung durchgeführt werden, da Siedeverzüge ebenfalls zu Substanzverlusten führten.

Der Trocknungsprozess wurde optimiert, in dem das Präzipitat im Ofen bei 60 °C für 18 h bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

Aus der Elementaranalyse ergab sich ein Stickstoffgehalt von N 1.84 Gew%. Der Stickstoffgehalt wurde der nicht vollständig entfernten ionischen Flüssigkeit zugeordnet, da die Elementaranalyse von TRGO-400 (C 77 Gew.%, H 1.01 Gew.%) keinen Stickstoffgehalt anzeigte.

Es gelang vermutlich nicht, das Präzipitat rückstandsfrei von der IL durch den Waschvorgang zu befreien, obwohl sich im IR-Spektrum (Abb. 43) keine charakteristische Bandenstruktur der IL [B–F Bande, 1100 cm⁻¹) fand.^{[134],[135]}

Eine AAS-Analyse zur Bestimmung der Beladung des Trägermaterials mit Ru-NPs konnte aufgrund des fehlenden Equipments (Ru-Lampe) weder an der Universität Düsseldorf, noch an der Universität Freiburg bestimmt werden und steht daher noch aus. Das IR-Spektrum des erhaltenen Compositmaterials [Ru@TRGO (Versuch 1)] deutete darauf hin, dass das Metallcarbonyl Ru₃(CO)₁₂ unter den milden Reaktionsbedingungen (20 W, run time 30 s, hold time: 5.5 min) nicht vollständig zersetzt wurde. Entscheidend hierfür waren die im IR-Spektrum vorhandene CO-Banden im Bereich von 2000 cm⁻¹ (Abb. 43).^[136]

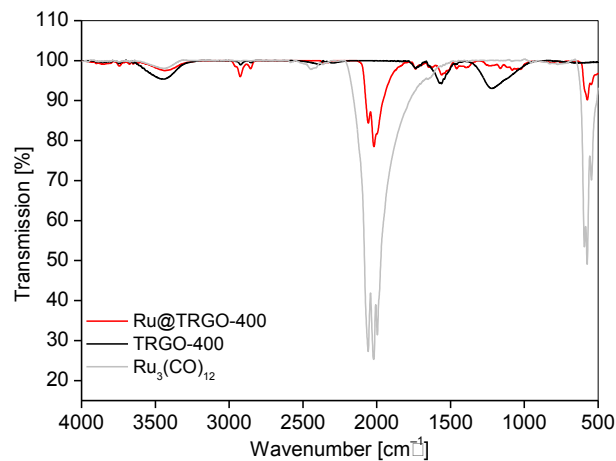


Abb. 43: IR Spektren (KBr-Verreibung) von $\text{Ru@TRGO-400}^{[170]}$ Versuch 1 (rot), $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (grau) und TRGO-400 (schwarz).

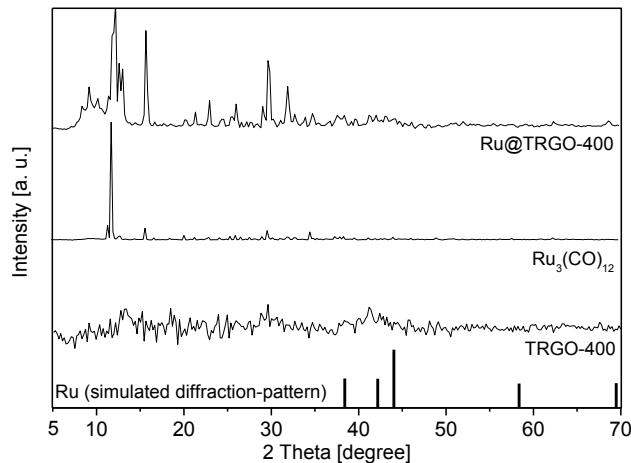


Abb. 44: Pulverdiffraktogramme von Ru@TRGO-400 (Versuch 1) und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, im Vergleich zum simulierten Pulverdiffraktogramm von Ru.

Das Pulverdiffraktogramm von $\text{Ru@TRGO-400}^{[170]}$ wies eine Vielzahl von kristallinen Reflexen auf. Die Intensitäten waren jedoch zu schwach, um sie eindeutig elementarem Ru zuzuordnen.^[143] Die Probe enthielt auch $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, wobei hier das Pulverdiffraktogramm von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit dem von Ru@TRGO-400 (Versuch 1) verglichen wurde. Die Bestimmung der durchschnittlichen Partikelgröße aus dem Pulverdiffraktogramm über die *SCHERRER*-Gleichung (1)^{[137],[138]} war nicht möglich, da die Reflexe von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ die Reflexe der Nanokristallite von elementarem Ru überlagerten.

Es wurden keine neuen TEM-Aufnahmen dieser Probe angefertigt. Da jedoch die Reaktionsbedingungen, nachgewiesen reproduzierbar, zur Bildung und

Immobilisierung von Ru-NP ($2.2 \pm 0.4 \text{ nm}$)^[170] auf TRGO geführt haben, wurde diese Annahme ebenfalls für diese Probe getroffen.^[170]

Aufgrund der unvollständigen Zersetzung des $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wurden in einem zweiten Versuch harschere Reaktionsbedingungen für die mikrowellenassistierte Zersetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in der Dispersion von TRGO-400 in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ angewendet. Die Reaktionszeit wurde in Versuch 2 von insgesamt 6 min auf 15 min (hold time) erhöht, die eingestrahlte Mikrowellenleistung lag bei 200 W. Die Aufarbeitung erfolgte nach dem optimierten Vorgang und es wurde ein schwarzes Pulver erhalten. Die Elementaranalyse lieferte einen Stickstoffgehalt von N 5.27 Gew%. Das IR-Spektrum von Ru@TRGO (Versuch 2) wies, im Vergleich zum dem von Ru@TRGO (Versuch 1), keine Carbonylbande mehr auf. Die Zersetzung des $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ war demnach vollständig. Das IR-Spektrum wies jedoch, trotz des hohen Stickstoffanteils, keine charakteristische Banden auf, die $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ zugeordnet werden konnten ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, B–F Bande).^{[134], [135]}

Aus dem Pulverdiffraktogramm wurde die durchschnittliche Partikelgröße der Ru-Nanokristallite über die *SCHERRER*-Gleichung (1) am (0 0 2) Reflex zu 1.8 nm bestimmt.^{[143], [137]}

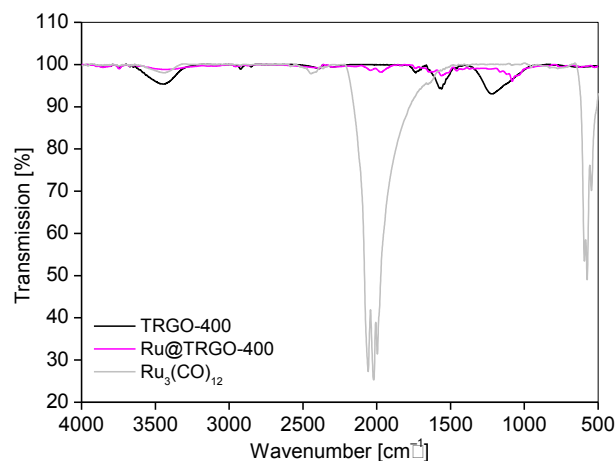


Abb. 45: IR Spektren (KBr-Verreibung) von Ru@TRGO-400 (Versuch 2) (rot), $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (grau) und TRGO-400 (schwarz).

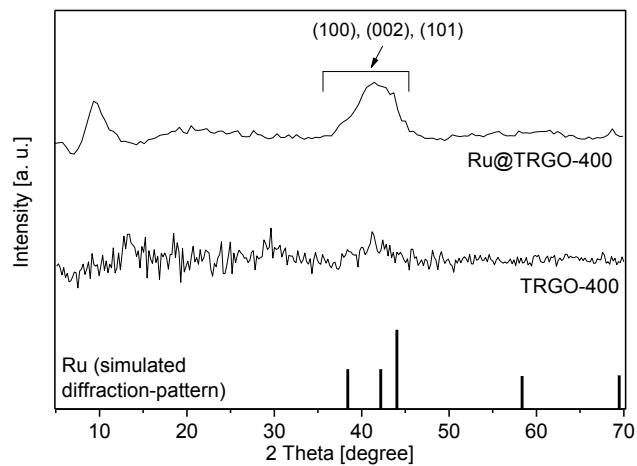


Abb. 46: Pulverdiffraktogramme von Ru@TRGO-400 (Versuch 2) und $Ru_3(CO)_{12}$, im Vergleich zum simulierten Pulverdiffraktogramm von Ru und Indizierung für Ru (H K L).^[143]

In Versuch 3 zur Immobilisierung von Ru-NP auf TRGO-400 wurde das Reaktionsmedium, die IL [BMIm][BF₄], durch Propylencarbonat ersetzt (Schema 16). In Anlehnung an die Arbeiten von VOLLMER^{[123],[139]} zur Darstellung von ÜM-NPs aus ihrem Metallcarbonylen in Propylencarbonat unter Mikrowellenbedingungen (50 W, 3 min)^[139], wurde untersucht, ob Propylencarbonat, als Reaktionsmedium, analog zu [BMIm][BF₄], als stabilisierendes Lösungsmittel für die Darstellung und Ablagerung der Ru-NPs auf TRGO Lagen, geeignet war. Propylencarbonat ist ein aprotisch polares Lösungsmittel und stellt eine kostengünstige Alternative zu der IL [BMIm][BF₄] dar.^{[139],[140],[141],[142]} Es weist jedoch eine wesentlich geringere Viskosität auf.

Es wurden TRGO-400 (0.2 mass% relativ zu Propylencarbonat) und $Ru_3(CO)_{12}$ (1 mass% Metall relativ zu Propylencarbonat) in Propylencarbonat für 12 h dispergiert und anschließend unter den harscheren Mikrowellenbedingungen (200 W, hold time: 15 min) erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte nach dem in Versuch 1 optimierten Prozess. Anhand der Elementaranalyse konnte keine Aussage über die Entfernung des Propylencarbonats getätigt werden. Das IR-Spektrum von Ru@TRGO-400 (Versuch 3) wies keine Carbonylbanden auf, die sowohl für $Ru_3(CO)_{12}$, als auch für Propylencarbonat charakteristisch waren. Sowohl die Zersetzung des Metallcarbonyls, als auch die Entfernung des Propylencarbonats waren vollständig.

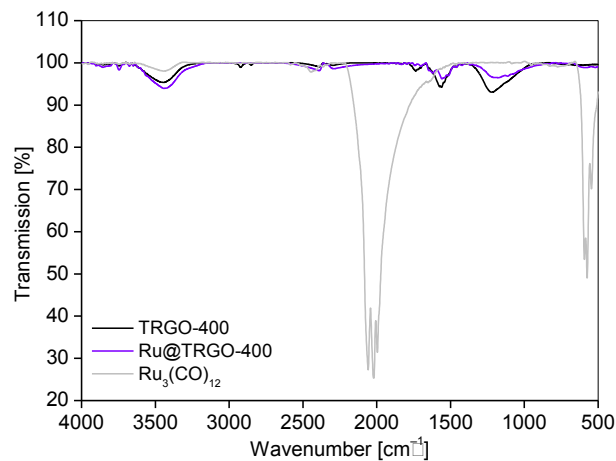


Abb. 47: IR-Spektren (KBr-Verreibung) von Ru@TRGO-400 (Versuch 3) (violett) im Vergleich zu Ru₃(CO)₁₂ (grau) und TRGO-400 (schwarz).

Das Pulverdiffraktogramm zeigte Reflexe, die unter Abgleich mit der Datenbank elementarem Ru zuzuordnen wurden.^[143] Aus dem Pulverdiffraktogramm wurde die durchschnittliche Partikelgröße der Ru-Nanokristallite über die *SCHERRER*-Gleichung (1) am (0 0 2) Reflex zu 10.6 nm bestimmt.^{[137],[138],[144]} Der aus PXRD-Daten berechnete Nanopartikeldurchmesser stimmte mit den Ergebnissen aus den HRTEM-Analysen überein. Die statistische Auswertung der Partikelradien aus 150 Partikeln ergab einen durchschnittlichen Partikelradius von 4.5 ± 3.1 nm.

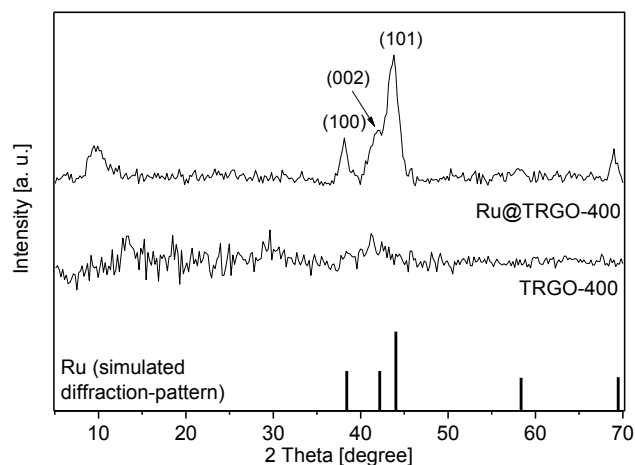


Abb. 48: Pulverdiffraktogramme von Ru@TRGO-400, dargestellt in Propylencarbonat (Versuch 3) und Ru₃(CO)₁₂, und TRGO-400 im Vergleich zum simulierten Pulverdiffraktogramm von Ru. Indizierung für Ru (H K L)^[143].

Die Probe des Prototyp Ru@TRGO-400 Materials aus Propylencarbonat wies immobilisierte Ru-NPs mit unregelmäßigen Morphologien auf. Partikel von 1-4 nm

waren annähernd sphärisch, während Partikel > 4 nm unregelmäßige Facettierungen aufwiesen. Die größten Partikel wiesen Kuboktaedersymmetrie auf (Abb. 49).

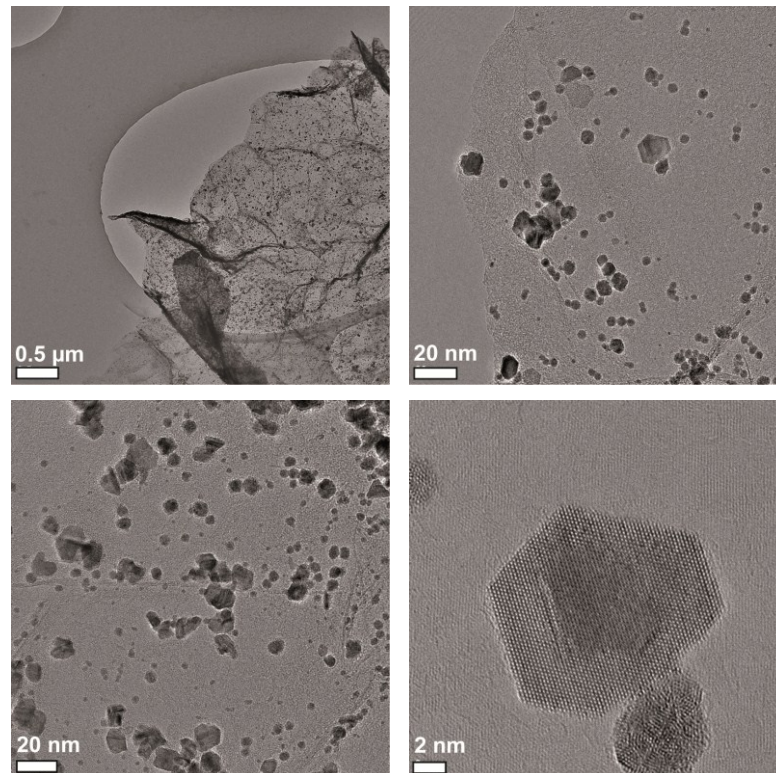


Abb. 49: HRTEM-Aufnahmen von Ru@TRGO-400, dargestellt in Propylencarbonat.

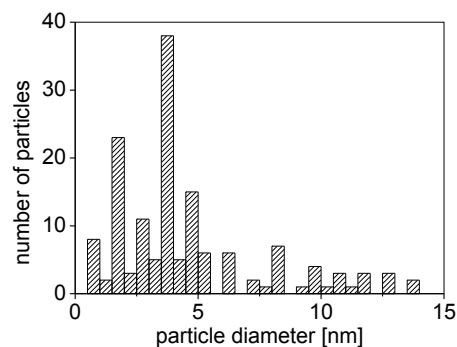
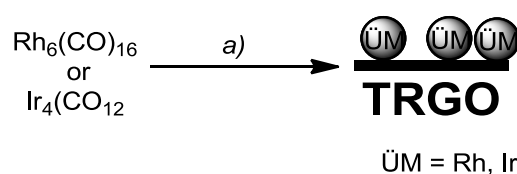


Abb. 50: Histogramm der statistischen Auswertung von Ru-NPs Durchmessern. Ru@TRGO-400 (Versuch 3), 150 ausgewertete Partikel.

Propylencarbonat eignete sich, ebenso wie [BMIm][BF₄] als Reaktionsmedium für die Immobilisierung von Ru-NP auf Oberflächen von TRGO-400. Die Templاتفunktion des Propylencarbonates zur Erzeugung von Partikeln mit einer engen Verteilung der Durchmesser war jedoch, im Vergleich zur Reaktion in [BMIm][BF₄], nicht erfüllt.

Dieses Material wurde nicht auf katalytische Aktivität getestet. Die Facetten von Nanopartikeln unterschiedlicher Polyedersymmetrien fungierten in katalytischen Prozessen als aktive Zentren.^{[145],[146],[147],[148]} Die katalytischen Aktivitäten und Selektivitäten sind von den Oberflächenstrukturen und Oberflächenenergien abhängig, was dazu führen könnte, dass die in Propylencarbonat synthetisierte facettierte Ru-NPs der Ru@TRGO-400 Materialien, im Vergleich zu den annähernd sphärischen Ru-NPs der Ru@TRGO-400 aus [BMIm][BF₄], höhere katalytische Aktivitäten aufweisen.^{[145],[146],[147],[148],[168],[170]}

3.5.1 Immobilisierung von Rh- und Ir-NP auf thermisch reduziertem Graphitoxid unter optimierten Mikrowellenbedingungen



Schema 17: Allgemeines Reaktionsschema zur Immobilisierung von Rh- und Ir-NP auf Oberflächen von TRGO-400 nach MARQUARDT et al.^[170], unter optimierten Mikrowellenbedingungen. a) 200 W, 15 min.

Die am Beispiel von Ru@TRGO-400 optimierten Reaktionsbedingungen und Aufarbeitungsstrategien der Compositmaterialien wurden auf Rh-NP angewendet und um Ir-NPs für ein Ir@TRGO-400 Prototyp Material erweitert (Schema 17).

Es wurde TRGO-400 in einer 0.2 mass% (relativ zu IL) und Rh₆(CO)₁₆, sowie Ir₄(CO)₁₂ (1 mass% Metall relativ zu IL) in jeweils [BMIm][BF₄] (2 ml) dispergiert. Das Reaktionsgemisch wurde unter den optimierten Mikrowellenbedingungen (200 W, hold time: 15 min) erhitzt. Die Aufarbeitung und Trocknung der Rh@TRGO-400 und Ir@TRGO-400 Compositmaterialien zu schwarzen Pulvern erfolgte ebenfalls nach den optimierten Strategien.

Ir@TRGO-400 wurde als Katalysator in Hydrierungsreaktionen von Benzol zu Cyclohexan in zehn Zyklen eingesetzt. Die Charakterisierung von Ir@TRGO-400 erfolgte daher sowohl vor, als auch nach der Katalyse durch IR-Spektroskopie, Pulverdiffraktometrie und HRTEM.

Die Elementaranalyse von Rh@TRGO ergab einen Stickstoffgehalt von N 1.13 Gew%. Die Elementaranalyse von Ir@TRGO (vor der Katalyse) ergab einen Stickstoffgehalt von N 4.11 Gew%. Der Stickstoffanteil konnte auch hier auf die nicht vollständig ausgewaschene IL zurückgeführt werden. Die IR-Spektren wiesen keine charakteristischen Bandenstrukturen (B–F Bande um 1100 cm^{-1}) auf. Der Stickstoffgehalt von Ir@TRGO-400 lag vier Mal höher, als der von Rh@TRGO.

Die Beladung mit Ir wurde über AAS für Ir@TRGO-400 zu 5.9 % bestimmt. Das IR-Spektrum von Rh@TRGO-400, verglichen mit dem von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ und TRGO-400, wies keine charakteristischen Carbonylbanden im Bereich von 1750 und 2000 cm^{-1} für terminale und verbrückende CO-Liganden auf (Abb. 51).^[136] Dies sprach für eine vollständige Zersetzung des $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ Komplexes unter den optimierten Mikrowellenbedingungen. Aus dem Pulverdiffraktogramm wurden die Reflexe elementarem Rh zugeordnet (Abb. 52).^[149] Aus dem Pulverdiffraktogramm wurde die durchschnittliche Partikelgröße der Rh-Nanokristallite über die *SCHERRER*-Gleichung (1) am (1 1 1) Reflex zu 3.3 nm bestimmt.^{[134],[135]} Die aus PXRD-Daten berechnete durchschnittliche Größe der Rh-NPs betrug 3.3 nm. Die statistische Verteilung der Partikeldurchmesser für Rh-NP auf TRGO, bestimmt aus TEM-Analysen, betrug $2.8 \pm 0.8\text{ nm}$.^[170] Beide Ergebnisse stimmten gut miteinander überein.

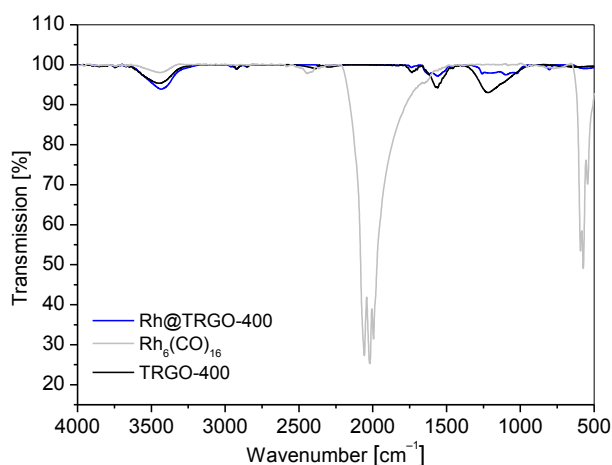


Abb. 51: IR Spektren (KBr-Verreibung) von Rh@TRGO-400 (blau) im Vergleich zu $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ (grau) und TRGO-400 (schwarz).

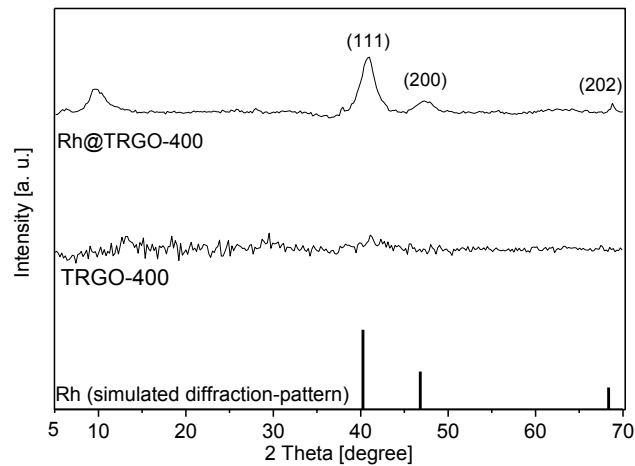


Abb. 52: Pulverdiffraktogramm von Rh@TRGO-400 im Vergleich zum Pulverdiffraktogramm von TRGO-400 und dem simulierten Pulverdiffraktogramm von Rh. Indizierung Rh (H K L).^[149]

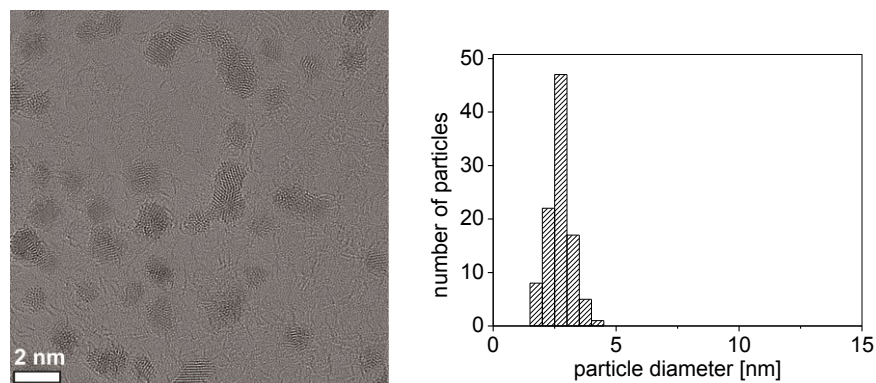


Abb. 53: HRTEM-Aufnahmen von Rh@TRGO-400. Histogramm der statistischen Auswertung von Rh-NP Durchmessern aus TEM-Aufnahmen^[170] (Rh@TRGO-400 vor der Katalyse), 100 ausgewertete Partikel.

Das IR-Spektrum von Ir@TRGO-400 vor der Katalyse zeigte deutlich die Carbonylbande bei 2050 cm^{-1} und Ir–C und Ir–Ir Schwingungsbanden im Bereich von $180\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ für nicht zersetztes $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$.^[150]

Das IR-Spektrum des Ir@TRGO-400 nach der Katalyse (Abb. 54) wies diese Banden jedoch nicht mehr auf.

Während der Katalyse über zehn Zyklen zersetzte sich das verbliebene $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$. Dies musste im Zusammenhang mit der katalytischen Aktivität bei der Hydrierung von Benzol mit Diwasserstoff gedeutet werden (Abschnitt 3.9). Das Material erreichte erst nach sechs Katalysezyklen das Maximum seiner katalytischen Aktivität mit einer *Turn Over Frequency* (TOF) von 36820 h^{-1} , was im direkten

Zusammenhang mit dem exponentiellen Anstieg der Katalyseaktivität stand. Das Pulverdiffraktogramm von Ir@TRGO-400 vor der Katalyse zeigte Reflexe von elementarem Ir (Abb. 55).^[151] Die durchschnittliche Größe der Ir-Nanokristallite konnte nicht aus dem Pulverdiffraktogramm über die *SCHERRER*-Gleichung bestimmt werden, da die Reflexe von Ir₄(CO)₁₂ die Ir-Reflexe überlagerten.

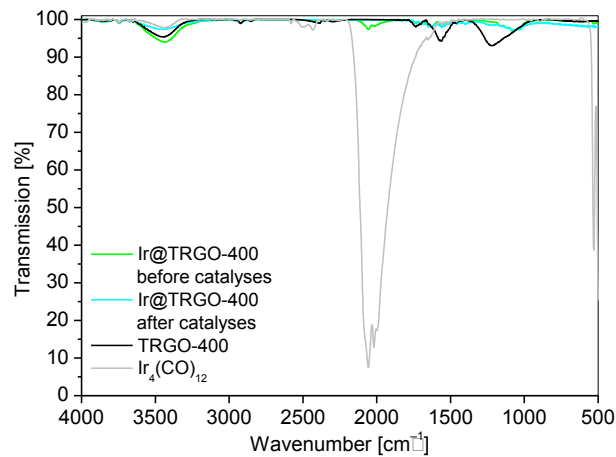


Abb. 54: IR-Spektren (KBr-Verreibung) von Ir@TRGO-400 (vor der Katalyse) (grün) und Ir@TRGO-400 (nach der Katalyse) (cyan), im Vergleich zu Ir₄(CO)₁₂ (grau) und TRGO-400 (schwarz).

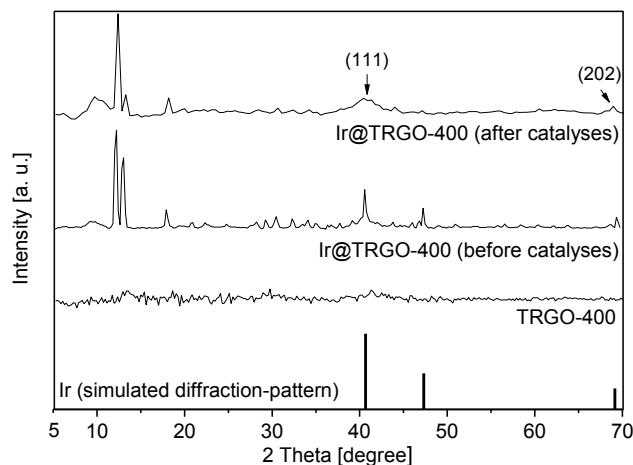


Abb. 55: Pulverdiffraktogramme von Ir@TRGO-400 (vor Katalyse) und Ir@TRGO-400 (nach Katalyse) im Vergleich zum Pulverdiffraktogramm von TRGO-400 und dem simulierten Pulverdiffraktogramm von Ir. Indizierung für Ir (H K L).^[151]

Die statistische Verteilung der Partikeldurchmesser für Ir-NP auf TRGO-400 vor der Katalyse (Abb. 58) betrug 1.3 ± 0.5 nm und wurde aus 150 Partikeln aus den HRTEM-Aufnahmen ermittelt.

Aus dem Pulverdiffraktogramm von Ir@TRGO-400 nach der Katalyse wurde die durchschnittliche Partikelgröße der Ir-Nanokristallite über die *SCHERRER*-Gleichung (1) am (1 1 1) Reflex zu 3.1 nm bestimmt (Abb. 55).^{[135],[134]} Die statistische Auswertung der Ir-Partikeldurchmesser nach der Katalyse über HRTEM-Analyse ergab 1.9 ± 0.6 nm für die Ir-NPs (Abb. 58).

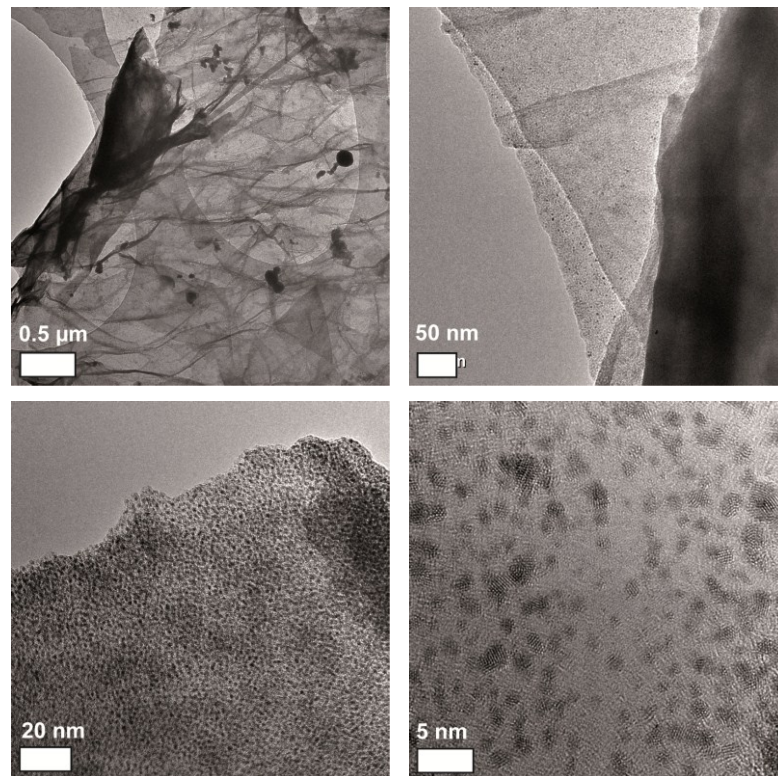


Abb. 56: HRTEM-Aufnahmen von Ir@TRGO-400 vor der Katalyse.

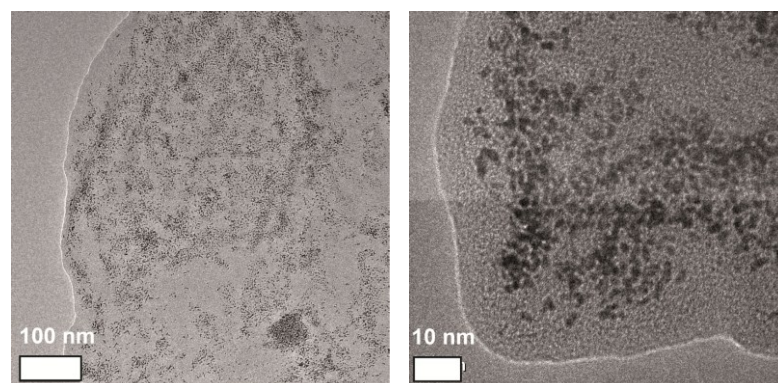


Abb. 57: HRTEM-Aufnahmen von Ir@TRGO-400 nach der Katalyse (Hydrierung von Benzol, zehn Zyklen).

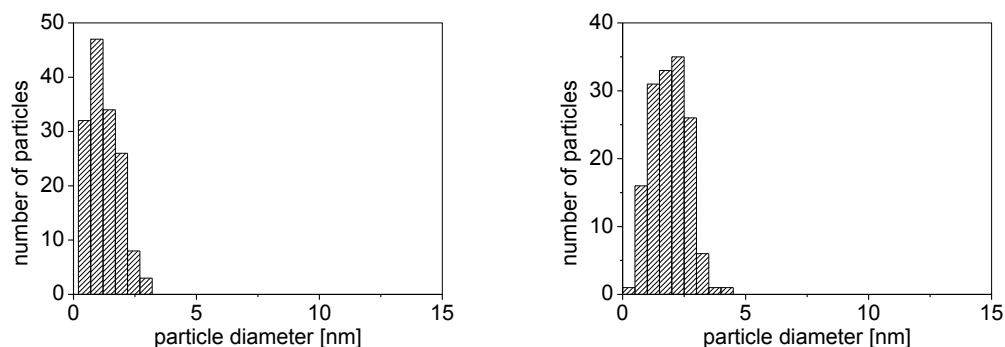
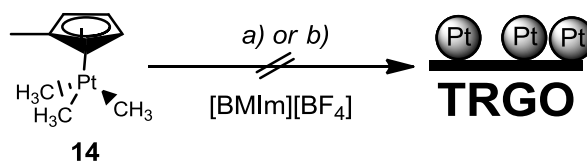


Abb. 58: Histogramme der statistischen Auswertung von Ir-NP Durchmessern. Links: Ir@TRGO-400 vor der Katalyse, 150 ausgewertete Partikel. Rechts: Ir@TRGO nach der Katalyse, 150 ausgewertete Partikel.

3.5.2 Versuche zur Immobilisierung von Pt-NPs auf Oberflächen von TRGO-400.



Schema 18: Reaktionsschema zum Versuch zur Immobilisierung von Pt-NPs auf Oberflächen von TRGO-400. a) *in situ* Zersetzung von **14** (0.5 mass% Metall relativ zu IL) in Dispersion von TRGO-400 (0.2 mass% TRGO-400 relativ zu IL) in [BMIm][BF₄] unter optimierten Mikrowellenbedingungen (200 W, 15 min). b) Äquilibrierung einer Pt/[BMIm][BF₄] (0.5 mass% Metall relativ zu IL) Dispersion mit TRGO-400 (0.2 mass% TRGO-400 relativ zu IL).

Die thermische Zersetzung von MeCpPt(Me)₃ (0.5 mass% Metall relativ zu IL) in [BMIm][BF₄] führte zu der Bildung von langzeitstabilen Dispersionen von Pt-NPs in [BMIm][BF₄] (1.5 ± 0.3).^{[163],[170]} Zur Immobilisierung von Pt-NPs auf TRGO-400 wurden zwei Ansätze erprobt. Zum einen wurde das Konzept der *in situ* Immobilisierung, analog zu Ru-, Rh- und Ir-NP auf TRGO-400 Oberflächen nach MARQUARDT et al.^[170] und zum anderen die Methode der Äquilibrierung einer Pt/[BMIm][BF₄] Dispersion (0.5 mass% Metall) mit TRGO-400 (0.2 mass% relativ zur IL) getestet.

Die *in situ* Immobilisierung von Pt-NPs auf TRGO-400, ausgehend von dem metallorganischen Vorläufer MeCpPt(Me)₃, wurde analog zu der für Ru-, Rh-, und Ir-NP beschriebenen Reaktionsstrategie durchgeführt. Hierzu wurde TRGO-400,

(0.2 mass% relativ zu IL) 12 h in [BMIm][BF₄] dispergiert und anschließend mit MeCpPt(Me)₃ (0.5 mass% Pt, relativ zu IL) unter gelinder Erwärmung emulgiert. Das Reaktionsgemisch wurde unter Mikrowellenbedingungen (200 W, hold time: 15 min) erhitzt. Nach der Mikrowellenbehandlung wurde die Aufarbeitung und Trocknung des Feststoffes ebenfalls nach den für Ru-, Rh- und Ir-@TRGO-400 beschriebenen optimierten Bedingungen durchgeführt.

HRTEM-Untersuchungen ergaben, dass es nicht gelang, die Pt-NPs auf TRGO-400 zu immobilisieren. Es waren vereinzelt Partikelhaufen, sowohl auf dem TRGO-400, als auch auf dem amorphen Kohlenstoff des Probenträgers zu finden. Der Großteil des TRGO-400 wies keine Pt-NPs auf (Abb. 59).

Für die Immobilisierungsversuche nach der zweiten Methode, der Äquilibration der Pt/IL Dispersion und TRGO, wurde TRGO-400 in Pt/[BMIm][BF₄] Dispersion (1 mass% Pt relativ zu IL) für 12 h bei Raumtemperatur dispergiert. Im Anschluss wurde die Aufarbeitung des Feststoffes nach dem optimierten Prozess durchgeführt und das Produkt bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

HRTEM-Aufnahmen zeigten deutlich, dass keine Immobilisierung der Pt-NPs auf TRGO-400 Oberflächen stattgefunden hat. Das Material wies die gleichen Merkmale auf, wie sie bereits für HRTEM-Untersuchungen der Probe der *in situ* Methode beschrieben wurden (Abb. 59).

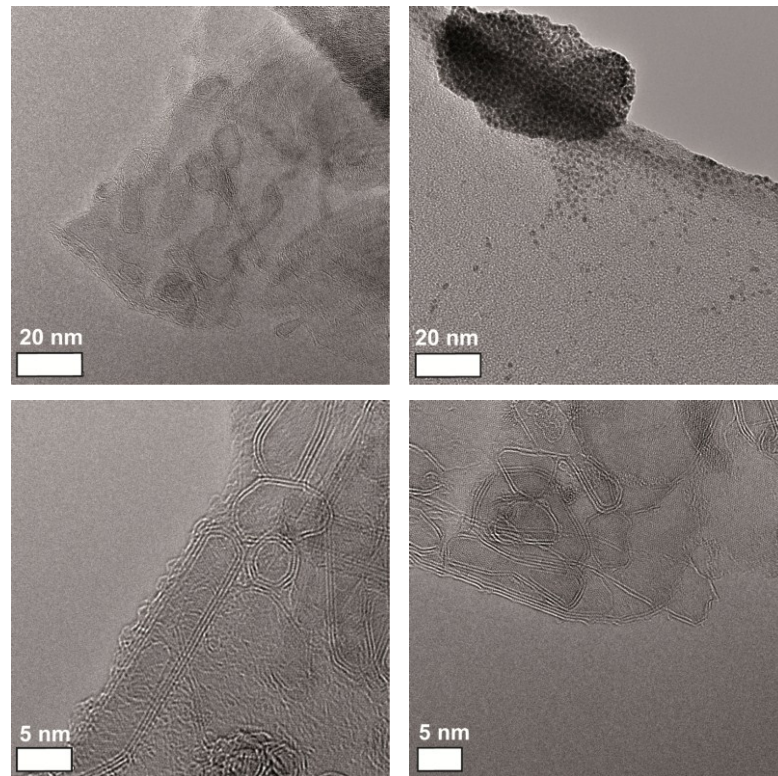
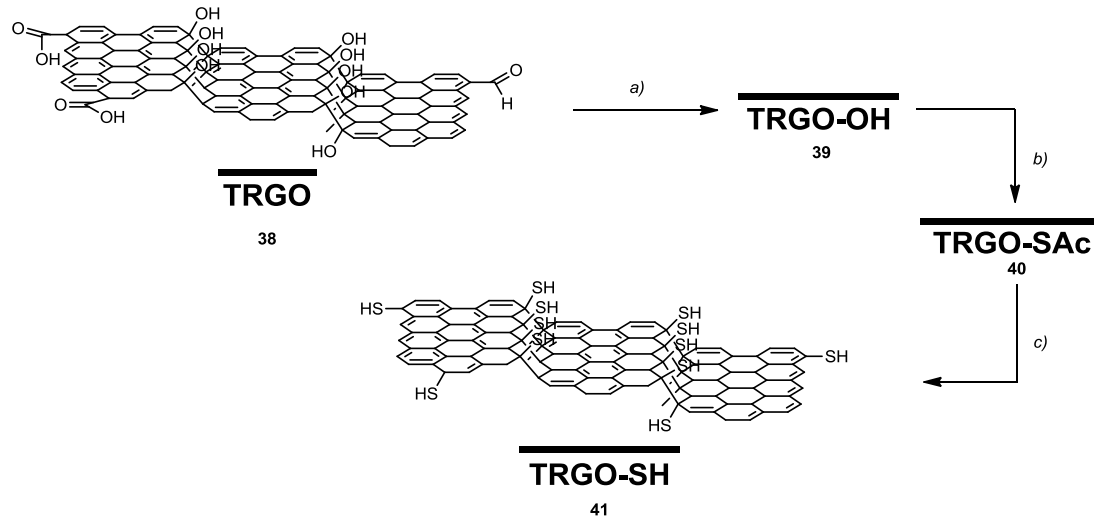


Abb. 59: HRTEM-Aufnahmen der gescheiterten Immobilisierungsversuche von Pt-NPs auf TRGO-400. Oben: In situ Methode. Unten: Äquilibrierungsmethode. Oben rechts: Pt/IL Tropfen auf Cu-Grid erkennbar, keine Pt-NPs auf TRGO-Flakes.

3.6 Thiol-Funktionalisierung von thermisch reduziertem Graphitoxid und Versuche zur Immobilisierung von Pt-Nanopartikeln auf TRGO-SH Oberflächen



Schema 19: Thiol-Funktionalisierung von TRGO-400^[152] nach MARQUARDT. a) LiAlH_4 (2 Äquiv.), THF, 1 h, 0 °C \rightarrow RT, 2 h RT.^[169] b) PPh_3 (1.5 Äquiv.), Thioessigsäure (1.5 Äquiv.), DIAD (1.5 Äquiv.), THF, 0 °C \rightarrow RT, 12 h RT.^[169] c) KOH (5 Äquiv.), MeOH, 0 °C, 30 min.^[169]

Die gescheiterten Immobilisierungsversuche von Pt-NPs auf TRGO-400 Oberflächen ließen vermuten, dass keine Funktionalitäten für die Adsorption von Pt-NPs an die TRGO-400 Oberflächen vorhanden waren. Eine milde Derivatisierung der Hydroxygruppen zu Thiofunktionen von TRGO-400 sollte die Adsorption der Pt-NPs über SH-Funktionen an die Oberfläche der funktionalisierten Graphene verbessern. Es wurde TRGO-400 in drei Stufen zu TRGO-SH umgesetzt. Zunächst wurden Carboxy- und Keto-Gruppen des TRGO-400 mit LiAlH_4 bei 0 °C zu Hydroxyfunktionen reduziert [Schema 19, a)]. Die Aufarbeitung erfolgte durch Filtration und Waschen mit Wasser. Das erhaltene Produkt **39** wurde bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ohne Charakterisierung in der nächsten Stufe umgesetzt. In einer Mitsunobu-Reaktion wurde das TRGO-OH **39** mit Thioessigsäure zum TRGO-Thioacetat **40** (TRGO-SAc) umgesetzt [Schema 19, b)].^[169] Das Produkt wurde filtriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Nach dem es bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde, wurde der TRGO-SAc **40** mit Kaliumhydroxid in Methanol hydrolysiert [Schema 19, c)].^[169] Das Produkt, TRGO-SH (MARQUARDT) wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 60 °C bis

zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurde eine Ausbeute von 64 % erhalten. Die Elementaranalyse ergab einen Schwefelgehalt von S 14 Gew%.

Das IR-Spektrum von TRGO-SH (*MARQUARDT*) (Abb. 60) zeigte weder deutliche Bande für die S–H Schwingung im Bereich von 1720 cm^{-1} ^[153], noch für Thioester bei 1690 cm^{-1} ^[153]. Für eine unvollständige Umsetzung von TRGO-OH zu TRGO-SH sprach die Überlagerung dieser charakteristischer Banden von der Bandenstruktur des TRGO-400. Die Banden bei 2923 cm^{-1} und 2848 cm^{-1} für Carboxyl- O–H Valenzschwingungen des IR Spektrums von TRGO-400 fehlten im Spektrum von TRGO-SH.^[153] Dies deutete zumindest auf eine vollständige Reduktion der Carboxy-Funktionen zu Hydroxy-Funktionen hin.

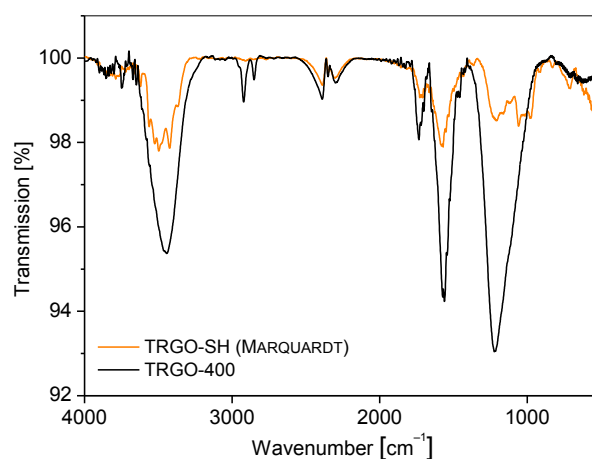


Abb. 60: IR-Spektren (KBr-Verreibung) von TRGO-SH (*MARQUARDT*)(orange) und TRGO-400 (schwarz).

Das Pulverdiffraktogramm von TRGO-SH (*MARQUARDT*) zeigte keine Reflexe, die elementarem Schwefel zugeordnet werden konnten.^[154]

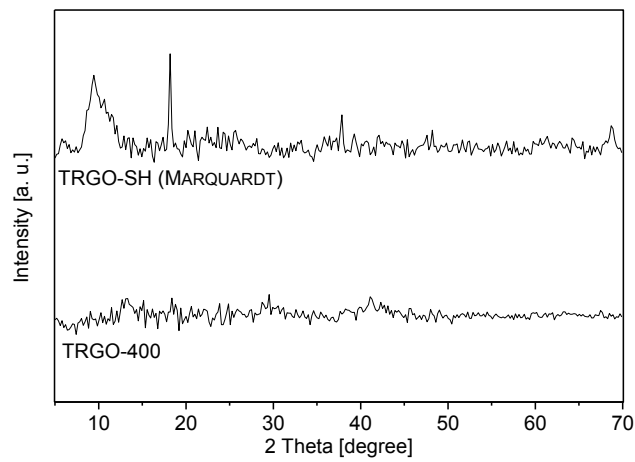


Abb. 61: Pulverdiffraktogramme von *TRGO-SH (MARQUARDT)* und *TRGO-400*.

HRTEM-Aufnahmen von *TRGO-SH (MARQUARDT)* (Abb. 62) verdeutlichten, dass das Material keine dünne Schichtstruktur, vergleichbar mit der des *TRGO-400* aufwies (Abb. 63).

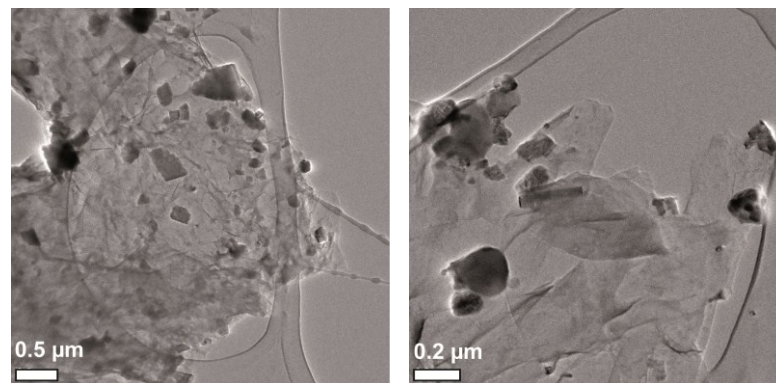


Abb. 62: HRTEM-Übersichtsaufnahmen von *TRGO-SH (MARQUARDT)*. Flakes mit größeren dicken und kleineren Brocken auf der Oberfläche.

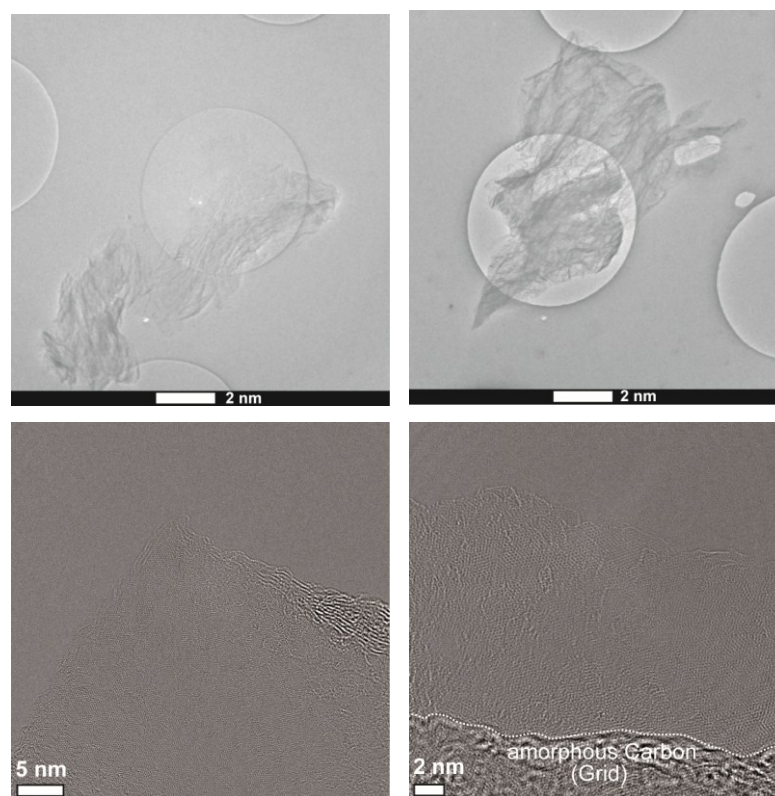
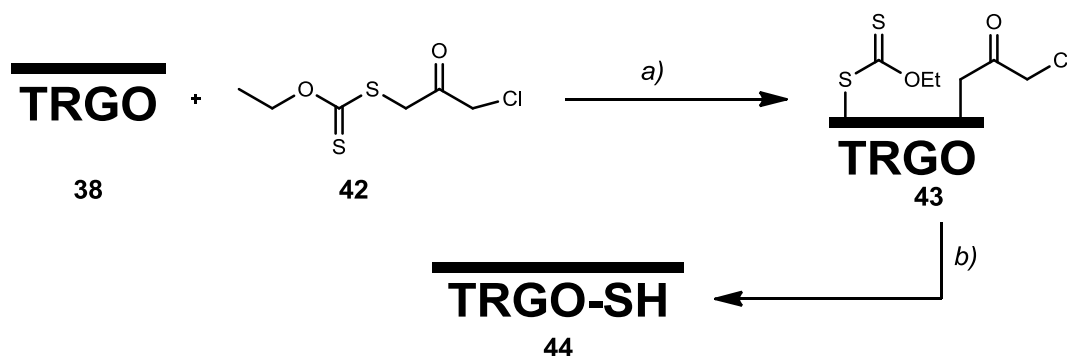


Abb. 63: HRTEM-Aufnahmen von TRGO-400 (HUMMERS), oben: Übersichtsaufnahmen auf Quantifoil (Probenträger mit äquidistanten Löchern gleicher Größe im amorphen Kohlenstofffilm). Unten: Detailaufnahmen von TRGO-400 Lagen.

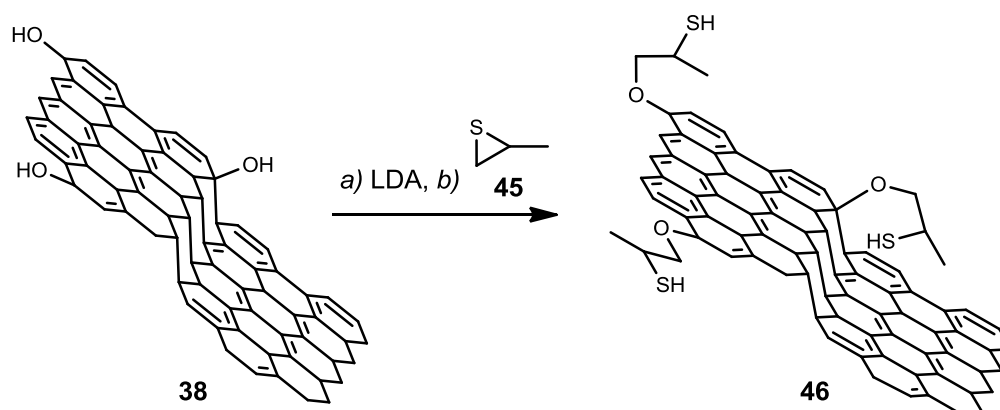
3.7 Pt-/TRGO-SH und Pt@TRGO-SH Compositmaterial nach MARQUARDT, MÜLHAUPT und HERMANS

Nach der Vorschrift von MARQUARDT et al.^[170] sollten Pt-NPs auf Oberflächen von TRGO-SH durch die mikrowellenassistierte Zersetzung von **14** in einer Dispersion von TRGO-SH in [BMIm][BF₄] immobilisiert werden. Das Trägermaterial wurde nach drei unterschiedlichen Vorschriften Thiol-funktionalisiert. Als Ausgangsmaterial diente hierfür stets TRGO-400. Die Methode nach MARQUARDT wurde im vorangegangenen Kapitel 2.6 erläutert (Schema 19). Für die Methode nach MÜLHAUPT wurden die Hydroxy-Gruppen des TRGO-400 mit LDA deprotoniert und in einem zweiten Schritt mit Propylensulfid **45** zum TRGO-SH Derivat **46** umgesetzt (Schema 21) Nach der Methode von HERMANS wurde das TRGO-400 zu einem Xanthat-Derivat **43** umgesetzt und mit Hydrazin zum Thiol **44** reduziert (Schema 20). Die drei unterschiedlichen Funktionalisierungsmethoden führten zu

verschiedenen Schwefelgehalten der TRGO-SH Materialien (Tabelle 9). Thiolderivate von TRGO-400 werden im Folgenden unter dem Oberbegriff TRGO-SH zusammengefasst.



Schema 20: Reaktionsschema der Methode der TRGO-Funktionalisierung nach HERMANS, ausgehend von Xanthat-derivatisiertem TRGO 43. a) 1,2 Dichlorethan, Ultraschallbad, 38^[155], DLP, Reflux 6 h. b) EtOH, Ultraschallbad, 1 h, Hydrazinhydrat (64 %) in Et₂O, 70 h, RT.



Schema 21: Reaktionsschema der Methode der TRGO-Funktionalisierung nach MÜLHAUPT. a) LDA, b) Propylsulfid 45.

Zur Beladung mit Pt-NPs wurde TRGO-SH jeweils in [BMIm][BF₄] bei RT für 12 h dispergiert. Anschließend wurde MeCpPt(Me)₃ hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wurde gelinde erwärmt. 14 wurde durch dadurch optimal in der Dispersion verteilt. Unter Mikrowellenbedingungen (200 W, 15 min) wurde das Reaktionsgemisch erhitzt und anschließend unter reduziertem Druck von den flüchtigen Nebenprodukten befreit.

Die Aufarbeitung erfolgte durch Waschen mit Wasser und Trennung des Überstandes vom Sediment durch Dekantieren. Die Trocknung der Präzipitate erfolgte bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz. Es wurden jeweils schwarze Pulver erhalten.

Tabelle 9: Elementaranalyse (S, N) [Gew.%] der drei unterschiedlich dargestellten TRGO-SH Materialien vor der Beladung mit Pt-NPs, statistische Auswertung der Pt-NP Durchmesser und Beladung der Trägermaterialien mit Pt-NPs, sowie der Elementaranalyse (S, N) für Pt/TRGO-SH.

Eintrag	TRGO-SH	EA TGRO-SH S [Gew%]	Pt-NP $\bar{\varnothing} \pm \sigma^a$ [nm] \pm [nm]	Pt- NP $\bar{\varnothing}$ [nm] ^b	Beladung Pt [%]	EA Pt/TRGO-SH S; N [Gew%]
1	MARQUARDT	14.26	5.0 \pm 2.2	6.6	8.75	2.36; 2.90
2	MÜLHAUPT	1.21	9.1 \pm 3.9	13.1	3.20	1.24; 3.57
3	HERMANS	2.46	2.5 \pm 0.9	2.5	3.50	–; 4.61

^a Statistische Auswertung der Partikeldurchmesser aus 150 Partikeln aus HRTEM-Aufnahmen.

^b Durchschnittlicher Durchmesser der Pt-Nanokristallite, berechnet aus PXRD-Daten anhand des (1 1 1) Reflexes über die SCHERRER-Gleichung.

Unterschiedliche Methoden zur Thiol-Funktionalisierung von TRGO-400 führten zu unterschiedlichen Schwefelgehalten in TRGO-SH. TRGO-SH (MÜLHAUPT) und (HERMANS) besaßen ähnlichen Schwefel Gehalt (Tabelle 9) Es war keine deutliche Korrelation der Beladung mit Pt-NPs mit dem Schwefelgehalt des Trägermaterials erkennbar. TRGO-SH (MARQUARDT) (Tabelle 9, Eintrag 1) wies einen deutlich höheren Schwefelgehalt, im Vergleich zu TRGO-SH (HERMANS) (Tabelle 9, Eintrag 3) und TRGO-SH (MÜLHAUPT) (Tabelle 9, Eintrag 2), auf. Die Beladung mit Pt war zweieinhalb Mal höher als bei TRGO-SH (MÜLHAUPT) und TRGO-SH (HERMANS). Der Schwefelgehalt des Trägermaterials von Pt/TRGO-SH (MARQUARDT) sank nach der Beladung mit Pt-NPs von 14.26 % auf 2.36 %. Der Schwefelgehalt von Pt/TRGO-SH (MÜLHAUPT) blieb nach der Beladung konstant, Pt/TRGO-SH (HERMANS) enthielt nach der Beladung keinen Schwefel. Die Elementaranalysen ergaben außerdem für alle Proben einen ca. 3-5 % Stickstoffgehalt (Tabelle 9). Dieser wurde erneut mit der nicht vollständig entfernten IL in Verbindung gebracht. Die IR-Spektren zeigten für die Proben von Pt@TRGO-SH (MÜLHAUPT) und Pt/TRGO-SH (HERMANS) Banden im Bereich von 1100 cm⁻¹, die der B–F Schwingung des BF₄⁻ Ions der IL [BMIm][BF₄] zugeordnet wurde (Abb. 65, Abb. 66).^[135] Das IR-Spektrum von Pt/TRGO-SH (MARQUARDT) wies eine Bande bei 2350 cm⁻¹ auf. Diese Bande wäre jedoch charakteristisch für freies CO₂. Das gesamte IR-Spektrum ähnelt dem von TRGO-400 (Abb. 61). Dies sprach dafür, dass das Trägermaterial bei der Beladung mit Pt-NPs unter Verlust der SH-Funktionen defunktionalisiert wurde.

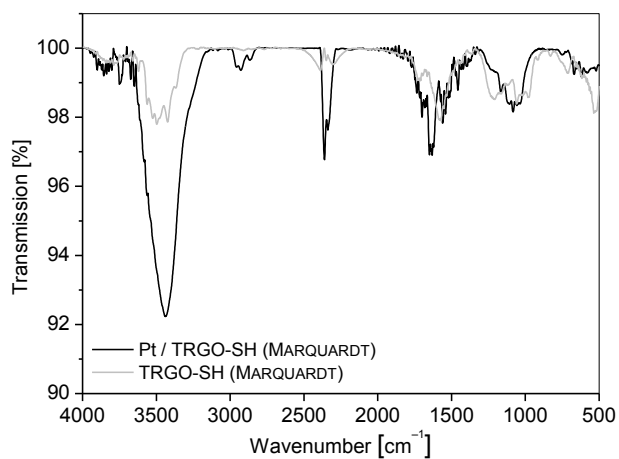


Abb. 64: IR-Spektren von Pt/TRGO-SH (MARQUARDT) (schwarz) und TRGO-SH (MARQUARDT) (grau).

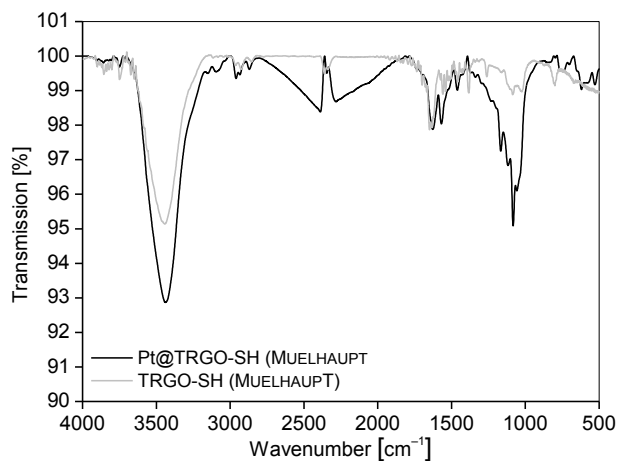


Abb. 65: IR-Spektren von Pt@TRGO-SH (MÜLHAUPT) (schwarz) und TRGO-SH (MÜLHAUPT) (grau).

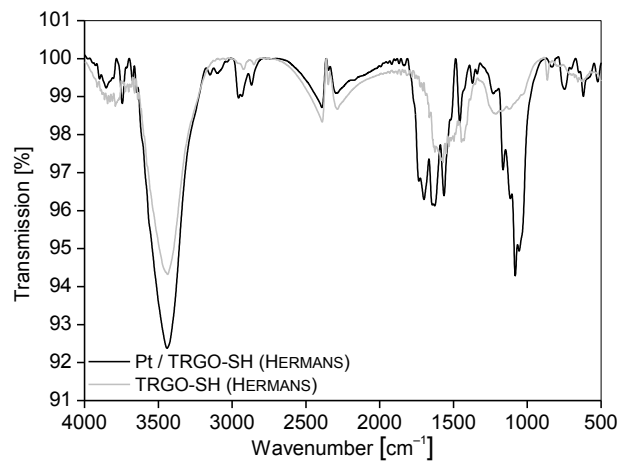


Abb. 66: IR-Spektren von Pt/TRGO-SH (HERMANS) (schwarz) und TRGO-SH (HERMANS) (grau).

Der Verlust von Schwefel während des Erhitzens (Elementaranalyse) und die Unterschiede in der Bandenstruktur der IR-Spektren beim Vergleich mit den IR-Spektren der TRGO-SH Ausgangsmaterialien wurde geschlussfolgert, dass die Stabilität des TRGO-SH mit zunehmendem Anteil an Thiol-Funktionen sank. Die dickeren Schichten des Trägermaterial und die geringe Mobilität der Pt-NP Oberflächenatome während des Mikroskopievorganges, deuteten darauf hin, dass sich die Pt-NPs bei Pt/TRGO-SH (MARQUARDT) und (HERMANS) nicht, wie erwartet, an den Oberflächen des TRGO-SH befanden, sondern von diesem umhüllt wurden. Bei der Darstellung von Pt/TRGO-SH (MARQUARDT) war ein deutlich unangenehmer Geruch während des Erhitzens wahrnehmbar. Für einen Vulkanisationsprozess sprach außerdem, dass auf den HRTEM-Aufnahmen die Schichtstruktur des Trägermaterials nicht erkennbar war. Es schien, als seien die Pt-NPs in das Trägermaterial eingelagert. Ähnlich verhielt es sich mit den Pt/TRGO-SH (HERMANN). Die Schichtstruktur des Trägermaterials war nicht vorhanden und die Partikel schienen von dem TRGO-SH umschlossen zu sein (Coating).

Ein weiter Hinweis für diese Hypothese des Coatings der Pt-NPs war die nicht vorhandene katalytische Aktivität der Materialien in der Hydrierungsreaktion von Benzol mit Diwasserstoff [was auch für Pt@TRGO-SH (MÜLHAUPT) galt].

Diese Compositmaterialien mit eingelagerten Pt-NPs wurden mit Pt/TRGO-SH bezeichnet, TRGO-SH Materialien mit auf ihren Oberflächen immobilisierten Pt-NPs wurden mit Pt@TRGO-SH bezeichnet.

Die Analyse der Pt-NP Durchmesser erfolgte aus den Pulverdiffraktogrammen von TRGO-SH (MARQUARDT, MÜLHAUPT und HERMANS) über die SCHERRER-Gleichung (1) am Reflex (1 1 1) und über HRTEM-Analyse. Beide Ergebnisse der Durchschnittsdurchmesser der Pt-NPs, ermittelt über unabhängigen Methoden (HAADF-STEM und PXRD) stimmten jeweils gut miteinander überein. Die Partikelgrößen waren bei Pt/TRGO-SH (HERMANS) [2.5 ± 0.9 nm (HRTEM), 2.5 (PXRD)] (Abb. 72, Abb. 75,) kleiner und enger verteilt als von Pt/TRGO-SH (MARQUARDT) mit [5.0 ± 2.2 nm (HRTEM), 6.6 nm (PXRD)] (Abb. 68, Abb. 73). Pt@TRGO-SH (MÜLHAUPT) behielt sowohl konstanten Schwefelgehalt, als auch die Schichtstruktur während der Beladung mit Pt-NPs. Die Partikelgrößenverteilung wies jedoch eine große Streuung der Partikeldurchmesser auf [(9.1 ± 3.9 nm (HRTEM), 13.1 (PXRD)] und unregelmäßig facettierte Partikel auf (Abb. 70, Abb. 74). Bemerkenswert war außerdem, dass es bei der Beladung der TRGO-SH Flakes mit Pt-NPs unregelmäßige Verteilungen gab (Abb. 69, oben links). Es schien Vorzüge für die Adsorption der Pt-NPs an bestimmte Flakes zu geben (Abb. 69). Dieses Phänomen war vermutlich vom Exfolierungs- und dem Dispersionsgrad des Trägermaterials abhängig. So wurden Schichten, deren Oberflächen während des Pt-NP Synthese- und Beladungsprozess frei zugänglich waren, mit Pt-NPs beladen. Wurden nach Beendigung der Beladung durch mechanische Einflüsse weiter Schichten des TRGO-SH exfoliert, so traten diese ohne Partikelbeladung in Erscheinung. Es war jedoch auch denkbar, dass dieses Prinzip bereits bei der Derivatisierungsreaktion des TRGO-400 zu TRGO-SH auftrat. Hierbei ständen die nicht exfolierte Schichten des TRGO-400 nicht für die Umsetzung mit Propylensulfid zu TRGO-SH (MÜLHAUPT) zur Verfügung. Wären also bei der Dispersion des TRGO-SH in IL als Vorbereitung auf die Immobilisierung von Pt-NPs weitere, jedoch unfunktionalisierte Schichten des Trägermaterials mechanisch exfoliert worden, gäbe es bei der Adsorption der Pt-NPs an das Trägermaterial Präferenzen bezüglich des SH-Funktionalisierungsgrades (Abb. 69, oben rechts). Pt-NPs adsorbierten demnach lediglich an SH-funktionalisierte Flakes, wofür ebenfalls die gescheiterten Experimente zur Beladung von TRGO-400 über die *in situ*^[170] oder die Äquilibrierungsmethode sprachen, da dieses Material keine Schwefel-Funktionen enthielt.

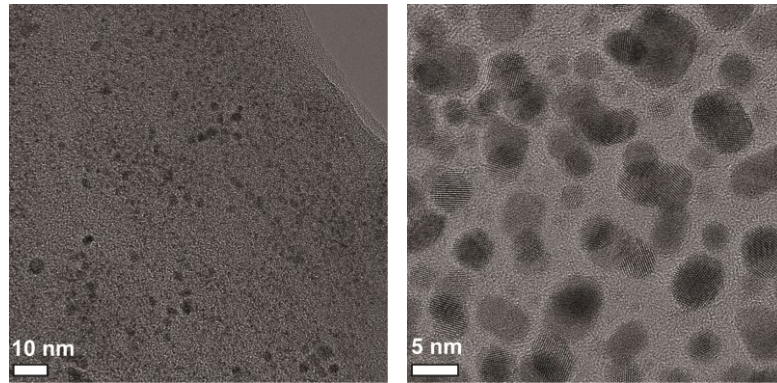


Abb. 67: HRTEM-Aufnahmen von Pt/TRGO-SH (MARQUARDT).

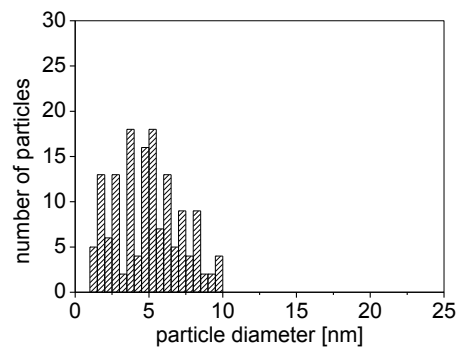


Abb. 68: Darstellung der statistischen Auswertung von Pt-NPs Durchmesser von Pt/TRGO-SH (MARQUARDT) im Histogramm. 150 ausgewertete Partikel.

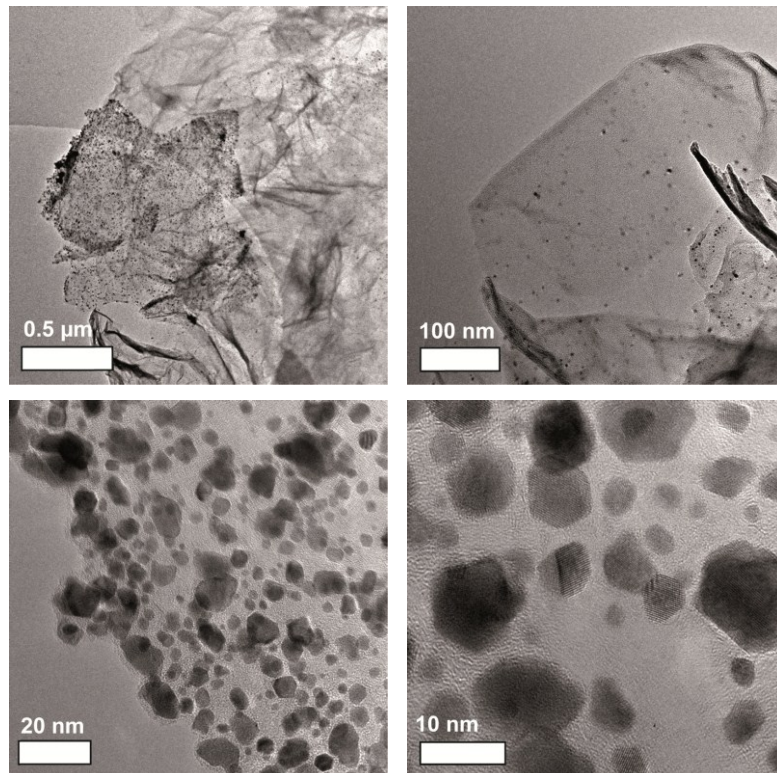


Abb. 69: HRTEM-Aufnahmen von Pt@TRGO-SH (MÜLHAUPT).

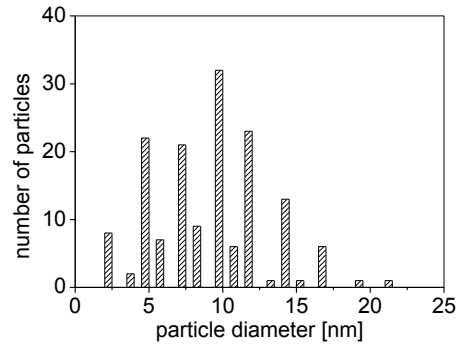


Abb. 70: Darstellung der statistischen Auswertung der Pt-NP Durchmesser von Pt@TRGO-SH (MÜLHAUPT) im Histogramm. 150 ausgewertete Partikel.

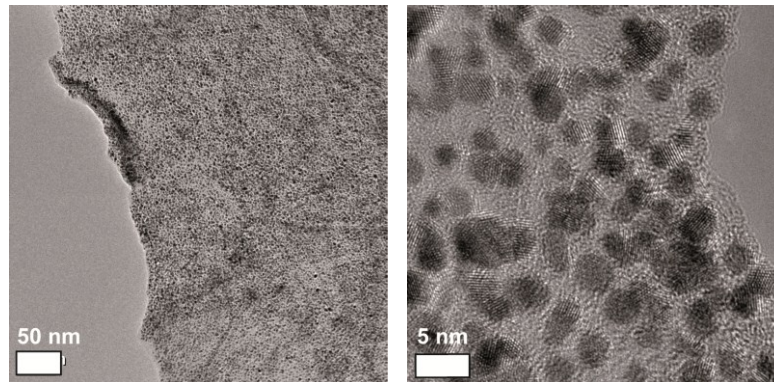


Abb. 71: HRTEM-Aufnahmen von Pt/TRGO-SH (HERMANS).

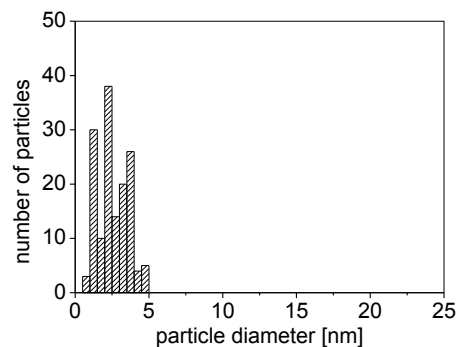


Abb. 72: Histogramm der statistischen Auswertung von Pt-NP Durchmessern (Pt/TRGO-SH (HERMANS)). 150 ausgewertete Partikel.

Die Morphologien der Pt-NPs von Pt/TRGO-SH (MARQUARDT) und Pt@TRGO-SH (MÜLHAUPT) ähnelten einander, wobei sich viele Facettierungen, und Polyederstrukturen zeigten. Dies hing unter anderem von der Größe der Partikel ab. Die Pt-NPs von Pt/TRGO-SH (HERMANS) waren mit ihrer geringen Größe und engen Größenverteilung überwiegend rund oder bohnenförmig.

Die Trägerung von Pt-NPs auf TRGO-SH Oberflächen konnte lediglich für Pt@TRGO-SH (MÜLHAUPT) erfolgreich unter Erhaltung der TRGO-SH Lagen, mit Präferenzen, bezüglich der Beladung, durchgeführt werden. Die Stabilität von TRGO-SH Materialien mit einem hohen Schwefelgehalt litt unter der Temperaturbelastung. Die „bottom-up“ NP-Darstellung sollten daher unter äußerst milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden.

Aus den Pulverdiffraktogrammen von Pt/TRGO-SH (Abb. 73, Abb. 74, Abb. 75) konnten Reflexe bestimmt werden, die elementarem Pt zugeordnet wurden.^[156]

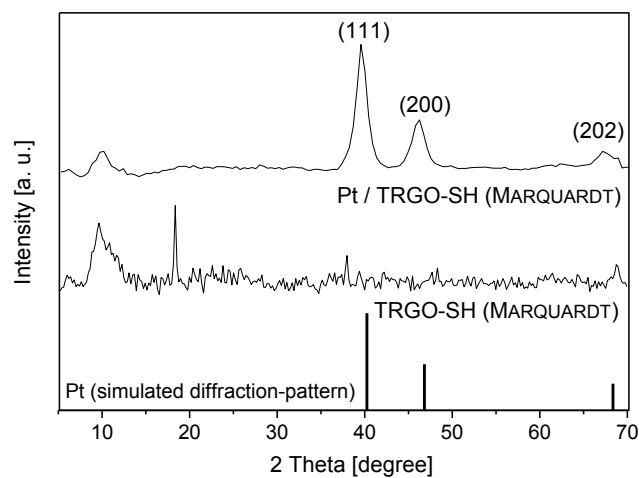


Abb. 73: Pulverdiffraktogramme von Pt/TRGO-SH (MARQUARDT), im Vergleich zum Pulverdiffraktogramm TRGO-SH (MARQUARDT) und dem simulierten Pulverdiffraktogramm von Pt. Indizierung für Pt (H K L).^[156]

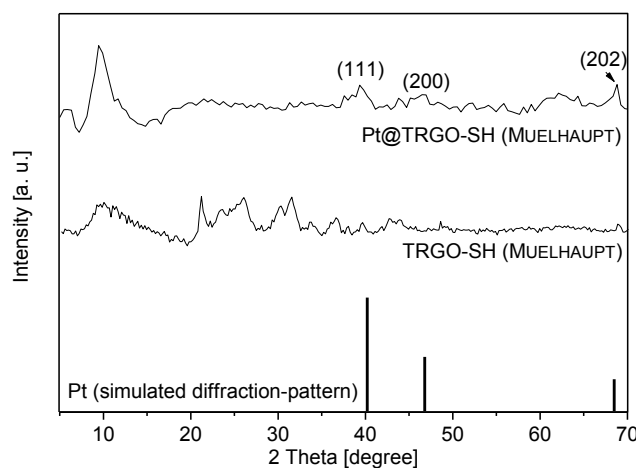


Abb. 74: Pulverdiffraktogramme von Pt/TRGO-SH (MÜLHAUPT), im Vergleich zum Pulverdiffraktogramm TRGO-SH (MARQUARDT) und dem simulierten Pulverdiffraktogramm von Pt. Indizierung für Pt (H K L).^[156]

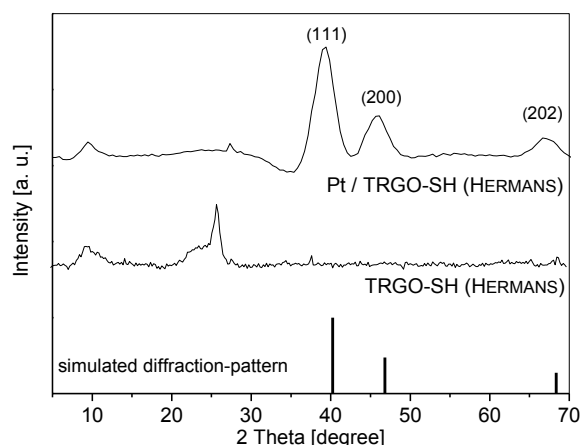
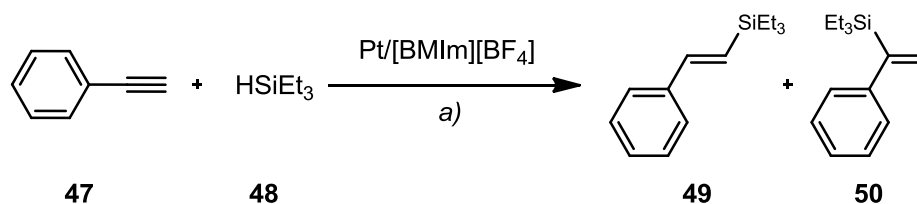


Abb. 75: Pulverdiffraktogramme von Pt/TRGO-SH (HERMANS), im Vergleich zu Pulverdiffraktogramm TRGO-SH (HERMANS) und dem simulierten Pulverdiffraktogramm von Pt. Indizierung für Pt (H K L).^[156]

3.8 Katalyse

3.8.1 Hydrosilylierungsreaktionen

3.8.1.1 Pt/[BMIm][BF₄] katalysierte Hydrosilylierungsreaktion am Modellsystem Phenylacetylen (47) und Triethylsilan (48) unter konventionellen thermischen Reaktionsbedingungen



Schema 22: Allgemeines Reaktionsschema für die Pt/[BMIm][BF₄] katalysierte Zweiphasenreaktion unter konventionellen thermischen Bedingungen. a) 100 °C, 1 h.

Am Modellsystem Phenylacetylen **47** und Triethylsilan **48** wurden die eingesetzten Katalysatormengen für die Pt/[BMIm][BF₄] katalysierte Zweiphasen-Hydrosilylierungsreaktion (flüssig-flüssig) von Phenylacetylen mit Triethylsilan unter konventionellen thermischen Reaktionsbedingungen (100 °C Ölbadtemperatur, 1 h) optimiert. Die Reaktionen wurden in Substanz, ohne die Zugabe von Lösungsmitteln durchgeführt (Schema 22).

Zu einem Gemisch von Phenylacetylen (1 Äquiv., 5 mmol oder 10 mmol) und Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol oder 10 mmol) (Tabelle 10, Tabelle 35) wurden die als Katalysator eingesetzte Pt/[BMIm][BF₄] Dispersion (0.5 oder 2 mass% Pt relativ zur IL) (0.5 mol%, 0.25 mol%, 0.125 ml%, 0.025 mol% Pt), dargestellt über die thermische Zersetzung von **14** in IL, hinzugegeben (Tabelle 35). Die Zweiphasenreaktionsgemische {obere Phase: organische Phase (schwach gelb), untere Phase: Pt/[BMIm][BF₄] (dunkelbraun)} wurden für eine Stunde bei 100 °C Ölbadtemperatur unter starkem Rühren erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Rühren eingestellt. Es setzte eine Phasenseparation ein.

Umsätze und Isomerenverhältnisse der Vinylsilane **49** und **50** wurden aus einem, der organischen Phase entnommenem Aliquot, über ¹H-NMR Spektroskopie anhand der charakteristischen olefinischen Signale der Vinylsilane **49** : **50** bestimmt. Die *Turn Over Frequency* {TOF [h⁻¹]} wurden anhand der Umsätze berechnet (Tabelle 10).

Tabelle 10: Variationen des Katalysatorssystems der Pt/[BMIm][BF₄] katalysierten Hydrosilylierungsreaktionen am Modellsystem Phenylacetylen (1 Äquiv.) mit Triethylsilan (1 Äquiv.) unter thermischen Reaktionsbedingungen (100 °C, 1 h).

Eintrag	mol% Pt	mol (Substrat) : mol (Metall)	Isomerenverhältnis 49 : 50 ^e	Umsatz [%] ^f	TOF [h ⁻¹] ^g
1	0.5 ^{a,c}	200 : 1	4 : 1	71	136
2 ^[157]	0.25 ^{b,d}	400 : 1	4 : 1	97	388
3	0.25 ^{b,c}	400 : 1	4 : 1	50	200
4	0.125 ^{b,c}	800 : 1	4 : 1	96	76.8
5	0.025 ^{a,c}	4000 : 1	4 : 1	60	2400
6	0.025 ^{b,c}	4000 : 1	4 : 1	80	3077

^a mol% Pt, relativ zu 10 mmol Substrat Phenylacetylen. ^b mol% Pt, relativ zu 5 mmol Substrat Phenylacetylen. ^c Pt/[BMIm][BF₄]: 0.5 mass% Pt relativ zu IL; dargestellt über Zersetzung von **14** unter MW-Bedingungen (20 W, 6 min). ^d Pt/[BMIm][BF₄]: 2 mass% Pt relativ zu IL; dargestellt über Zersetzung von **14** unter Mikrowellenbedingungen (20 W, 6 min). ^e Bestimmung der Regioisomerenverhältnisse aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^f Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^g TOF [h⁻¹] Berechnung bezogen auf den Umsatz [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹].

Die maximale TOF von 3077 h⁻¹ der thermischen Reaktionsführung wurde bei einem mol (Substrat) : mol (Pt) Verhältnis von 4000 : 1 bei einem Umsatz von 80 % und eines Regioisomerenverhältnis (**49** : **50**) von 4 : 1 erreicht. Der höchste Umsatz von 97 % wurde für die thermische Reaktionsführung bei einem mol (Substrat) : mol (Pt) Verhältnis von 800 : 1 erreicht. Die

Regioisomerenverhältnisse (**49** : **50**) von 4 : 1 variierten nicht mit der Variation der Menge des eingesetzten Katalysatorsystems.

Die obere organische Phase des Zweiphasensystems war nach Beendigung der Reaktion orange gefärbt. Die Veränderung der Farbe wurde zunächst auf einen Katalysatorverlust durch „Leaching-Effekte“ des Pt-Katalysators zurückgeführt, wonach sich einzelne Atome oder Cluster aus den Pt-NPs herausgelöst und aus der IL in die organische Phase übergangen, wo sie eine farbliche Veränderung verursachten.^[158]Über die HRTEM-Untersuchung der organischen Phase wurden jedoch keine Pt-NPs nachgewiesen.

Um zu überprüfen, ob ein eventueller Katalysatorverlust („Leaching Effekt“) im Zusammenhang mit den katalytischen Aktivitäten stand, wurde die orange gefärbte Phase von der IL-Katalysatorphase durch pipettieren getrennt. Anschließend wurden die organischen Phasen abdestilliert. Es blieb eine geringe Menge eines dunkelbraunen Rückstands zurück. Dieser Rückstand der Pt/IL Dispersion wurde mit frischen Edukten Phenylacetylen (1 Äquiv., 5 mmol, 0.54 ml) und Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol, 0.79 ml) versetzt und erneut unter konventionell thermischen Bedingungen zur Reaktion gebracht (1 h, 100 °C). Es wurde kein Umsatz zu Vinylsilanen festgestellt. Der Rückstand geriet entweder durch pipettieren oder tatsächlich durch „leaching“ in die organische Phase. Die Tatsache, dass sich über die HRTEM Untersuchungen keine Pt-NPs in der organischen Phase nachweisen ließen, wurde vermutlich ein Teil des Rückstands mit pipettiert übertragen. Die katalytische Inaktivität des Katalysatorrestes konnte auf die destillative Aufarbeitung des Rückstandes zurückgeführt werden. Es könnte auch bereits während des ersten Reaktionslaufes eine partielle Vergiftung des Katalysators durch die Edukte oder die Produkte aufgetreten sein. Möglicherweise bildeten sich Pt NHC-Komplexe an den Oberflächen der Pt-NPs, die die als starke koordinierende Liganden die Pt-NP Oberflächen für die Substratmoleküle blockierten und somit die Katalyse inhibierten.^{[159],[160]}

Die Aufarbeitung des Katalysatorsystems sowie dessen Wiederverwendung in weiteren Reaktionsläufen wurde, aufgrund der zuverlässigen Phasenseparation nach der Beendigung der Reaktionen, zunächst durch das Pipettieren der organischen Phase durchgeführt. Die organische Phase wurde von der IL-Phase abgetrennt. Die verbliebene Pt/IL Katalysatorphase wurde, ohne weitere Aufarbeitung mit frischen Edukten (Phenylacetylen und Triethylsilan, je 1 Äquiv.) beschickt und mit den

frischen Edukten unter den thermischen Reaktionsbedingungen (100 °C, 1 h) in weiteren Reaktionsläufen zur Reaktion gebracht. Der Umsatz mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestimmt (Tabelle 11).

Tabelle 11: Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan unter Verwendung von $\text{Pt}/[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ (Tabelle 10, Eintrag 2) in fünf Reaktionsläufen. Abtrennung der Produkte und Rückgewinnung der Katalysatorphase durch Pipettieren.

Eintrag	Katalysator	Reaktionslauf	Umsatz [%] ^c	Ausbeute [%] ^d	Isomerenverhältnis 49 : 50 ^f	TOF [h^{-1}] ^h
1 ^[157]	$\text{Pt}/[\text{BMIm}][\text{BF}_4]^{\text{a,b}}$	1	97	58	4 : 1 ^g	388
2 ^[157]	$\text{Pt}/[\text{BMIm}][\text{BF}_4]^{\text{a,b}}$	2	80	– ^e	4 : 1	320
3 ^[157]	$\text{Pt}/[\text{BMIm}][\text{BF}_4]^{\text{a,b}}$	3	79	– ^e	4 : 1	316
4 ^[157]	$\text{Pt}/[\text{BMIm}][\text{BF}_4]^{\text{a,b}}$	4	51	– ^e	4 : 1	204
5 ^[157]	$\text{Pt}/[\text{BMIm}][\text{BF}_4]^{\text{a,b}}$	5	7	– ^e	4 : 1	14

^a $\text{Pt}/[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ [2 mass% Pt relativ zu IL, 0.25 mol%, 0.0125 mmol, 100 μl ; mol (Substrat) : mol (Metall), 400 : 1]. ^b (Tabelle 10, Eintrag 2; Tabelle 35, Eintrag 2) Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol), Phenylacetylen (1 Äquiv., 5 mmol), 1 h 100 °C. ^c Bestimmung des Umsatzes aus Rohprodukt über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie. ^d Flash-säulenchromatographische Aufreinigung des Rohproduktes. ^e Es wurden keine Ausbeuten bestimmt. ^f Bestimmung der Isomerenverhältnisse aus Rohprodukt über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie. ^g Isomerenverhältnisse für Umsatz und Ausbeute waren identisch, Bestimmung über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie aus den aufgereinigten Produkten. ^h TOF [h^{-1}] wurde anhand des Umsatzes berechnet [$\text{mol (Edukt)} \times \text{mol (Produkt)}^{-1} \times \text{h}^{-1}$].

Die organische Phase wurde durch Flash-Säulenchromatographie über Kieselgel mit Cyclohexan (1 % NEt_3) zu einem farblosen Öl aufgereinigt (Tabelle 11, Eintrag 1). Eine Auftrennung der Regioisomere der Vinylsilane **49** und **50** war nicht möglich.

Der $\text{Pt}/[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ Katalysator, zurückgewonnen durch Pipettieren, konnte maximal vier Mal über insgesamt fünf Reaktionsläufe wieder verwendet. Die katalytischen Aktivitäten nahmen hierbei exponentiell ab (Abb. 76).

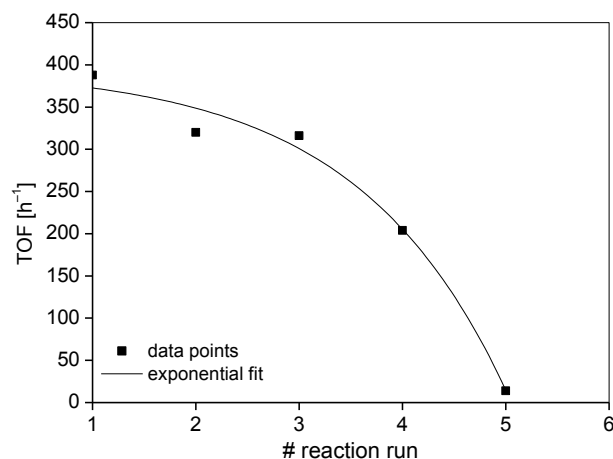


Abb. 76: Auftragung der TOF [h^{-1}] gegen die Anzahl der Katalysezyklen unter Zurückgewinnung des Pt/[BMIm][BF₄] Katalysators durch Abpipettieren (Tabelle 11).

3.8.1.2 Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] katalysierte Hydrosilylierungsreaktion am Modellsystem Phenylacetylen (47) und Triethylsilan (48) unter konventionellen thermischen Bedingungen.

Für die thermische Reaktionsführung der Pt-katalysierten Zweiphasen-Hydrosilylierung am Modellsystem Phenylacetylen **47** und Triethylsilan **48** wurde das Katalysatorsystem Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] getestet. Die Ammonium-basiert IL sollte, im Vergleich zur Imidazolium-basierten IL, ein potentielles Katalysatorsystem mit Pt-NPs darstellen, da eine Katalysatorvergiftung durch die Bildung von *N*-heterozyklischen Carbenkomplexen (NHCs) an den Oberflächen der Pt-NPs in dieser IL ausgeschlossen werden konnte.^{[26],[159],[160]}

Es wurden zu einem Gemisch von Phenylacetylen (1 Äquiv., 5 mmol) und Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol) eine Dispersion von Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂], dargestellt über die thermische Zersetzung von **14** unter Mikrowellenbedingungen (20 W, 6 min) oder durch Photolyse in IL (0.5 oder 2 mass% Pt relativ zur IL) (0.25 mol%, 0.125 mol% Pt), hinzugeben (Tabelle 35). Die Zweiphasenreaktionsgemische {obere Phase: organische Phase (schwach gelb), untere Phase: Pt/[BMIm][BF₄] (dunkelbraun)} wurden für eine Stunde bei 100 °C Ölbadtemperatur unter starkem Rühren erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Rühren eingestellt. Es setzte eine Phasenseparation ein.

Umsätze und Isomerenverhältnisse wurden aus einem, der organischen Phase entnommenem Aliquot, über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie anhand der charakteristischen olefinischen Signale der Vinylsilane bestimmt.

Die *Turn Over Frequency* $\{\text{TOF}[\text{h}^{-1}]\}$ wurde anhand der Umsätze berechnet (Tabelle 12).

Tabelle 12: *Variation des eingesetzten Katalysatorsystems Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] der Pt-katalysierten Hydrosilylierungsreaktion am Modellsystem Phenylacetylen (1 Äquiv.) mit Triethylsilan (1 Äquiv.) unter thermischen Reaktionsbedingungen (100 °C, 1 h).*

Eintrag	mass% Pt (rel. zu IL)	mol% Pt	mol (Substrat) : mol (Metall)	V (Kat.) [μl]	Isomeren- verhältnis 49 : 50 ^c	Umsatz [%] ^d	TOF [h ⁻¹] ^e
1	0.5 ^a	0.25	400 : 1	410	4 : 1	72	288
2 ^[157]	2 ^b	0.25	400 : 1	89	4 : 1	96	384
3 ^[157]	2 ^b	0.125	800 : 1	44	4 : 1	54	432

^a 0.5 mass% Pt relativ zu IL, dargestellt über thermische Zersetzung unter MW-Bedingungen (20 W, 6 min) von **14** in IL. ^b 2 mass% Pt relativ zu IL, dargestellt über photolytische Zersetzung von **14**, 1 mass% relativ zu IL. ^c Regioisomerenverhältnis Bestimmung aus Rohprodukt über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie. ^d Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie. ^e TOF [h⁻¹] Berechnung bezogen auf den Umsatz [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹].

Die katalytischen Aktivitäten von Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] und Pt/[BMIm][BF₄] waren unter identischen Reaktionsbedingungen etwa gleich (Tabelle 10, Eintrag 2; Tabelle 12, Eintrag 2). Die photolytische Darstellung der Pt-NPs durch die Zersetzung von **14** in ILs hatte keinen Einfluss auf die katalytischen Aktivitäten der Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] Dispersionen, im Vergleich zu der Darstellung der Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] Dispersionen über die thermische Zersetzung von **14** unter Mikrowellenbedingungen.

Für das Katalysatorsystem Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] wurde die Rückgewinnung des Katalysatorsystems zunächst durch Abpipettieren der organischen vorgenommen. Das Katalysatorsystem konnte zwei Mal in insgesamt drei Reaktionsläufen wiederverwendet werden (Tabelle 13), bevor das System im vierten Reaktionsdurchlauf keine katalytischen Aktivitäten mehr aufwies und kein Umsatz mehr detektierbar war. Die Inaktivität des Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] Katalysatorsystems nach der Rückgewinnung konnte nicht auf die Bildung von Pt-NHC Komplexen zurückgeführt werden. Möglicherweise wirkten entweder die eingesetzten Edukte oder die entstandenen Vinylsilane als Katalysatorgifte.

Tabelle 13: Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan unter Verwendung von Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] in vier Reaktionsläufen. Abtrennung der Produkte und Rückgewinnung der Katalysatorphase durch Pipettieren (Tabelle 12, Eintrag 3).

Eintrag	Katalysator	Reaktions- lauf	Umsatz [%] ^c	Aus- beute [%] ^d	Isomeren- verhältnis 49 : 50 ^f	TOF [h ⁻¹] ^h
1 ^[157]	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^{a,b}	1	54	25	4 : 1 ^g	432
2 ^[157]	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^{a,b}	2	7	– ^e	4 : 1	56
3 ^[157]	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^{a,b}	3	7	– ^e	3:1	56
4	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^{a,b}	4	–	–	–	–

^a Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂], [2 mass%, 0.125 mol%, 0.00625 mmol, 44 µl; mol (Substrat) : mol (Pt), 800 : 1]

^b (Tabelle 12, Eintrag 2; Tabelle 35 Eintrag 9), Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol), Phenylacetylen (1 Äquiv., 5 mmol), konventionelles Erhitzen (1 h, 100 °C Ölbadtemperatur). ^c Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^d Flash-säulenchromatographische Aufreinigung des Rohproduktes. ^e Es wurden keine Ausbeuten bestimmt. ^f Isomerenverhältnis Bestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^g Isomerenverhältnisse für Umsatz und Ausbeute waren identisch, Bestimmung über ¹H-NMR Spektroskopie aus den aufgereinigten Produkten. ^h TOF [h⁻¹] wurde anhand des Umsatzes berechnet [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹].

Die destillative Aufreinigung der organischen Phase und die gleichzeitige Rückgewinnung des Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] Katalysatorsystems (Tabelle 12, Eintrag 2) ermöglichte eine Wiederverwendung des Katalysators über insgesamt fünf Reaktionszyklen. Das Katalysatorsystem wies im sechsten Reaktionsdurchgang keine katalytische Aktivität auf, denn es wurde kein Umsatz mehr festgestellt (Tabelle 14). Eine destillative Aufreinigung war, verglichen mit der Methode des Pipettierens, effizienter, führte jedoch ebenfalls zu einer stetigen Abnahme der katalytischen Aktivitäten.

Tabelle 14^[157]: Zweiphasen Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan unter Verwendung von Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] als Katalysatorsystem fünf Reaktionsläufen, Abtrennung der Produkte und Rückgewinnung der Katalysatorphase durch Destillation.

Eintrag	Katalysator	Reaktionslauf	Umsatz [%] ^c	Ausbeute [%] ^f	Isomerenverhältnis 49 : 50 ^g	TOF [h ⁻¹] ⁱ
1	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^b	1 ^d	96	75	4 : 1 ^h	384
2	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^b	2 ^d	89	–	4 : 1	356
3	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^b	3 ^d	86	–	4 : 1	344
4	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^b	4 ^d	16	–	4 : 1	64
5	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^b	5 ^d	10	–	4 : 1	40

^a Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] [2 mass% Pt relativ zu IL, 0,25 mol%, 89 µl, mol [Substrat] : mol (Metall); 400 : 1].
^c (Tabelle 35, Eintrag 8) Phenylacetylen (1 Äquiv., 5 mmol), Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol), konventionelles Erhitzen (1 h, 90 °C Ölbadtemperatur).
^d Bestimmung des Umsatzes aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie.
^e Bestimmung der Isomerenverhältnisse aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie.
^f Aufreinigung des Rohproduktes durch Destillation.
^g Bestimmung der Isomerenverhältnisse für Umsatz und Ausbeute waren identisch, Bestimmung über ¹H-NMR Spektroskopie aus den aufgereinigten Produkten.
ⁱ TOF [h⁻¹] wurde anhand des Umsatzes berechnet [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹].

Die Auftragung der TOF gegen die Anzahl der Reaktionsläufe zeigte für die Rückgewinnung des Katalysatorsystems über die destillative Abtrennung der organischen Phase eine annähernd lineare Abnahme der katalytischen Aktivitäten mit steigender Anzahl an Reaktionsläufen (Abb. 77).

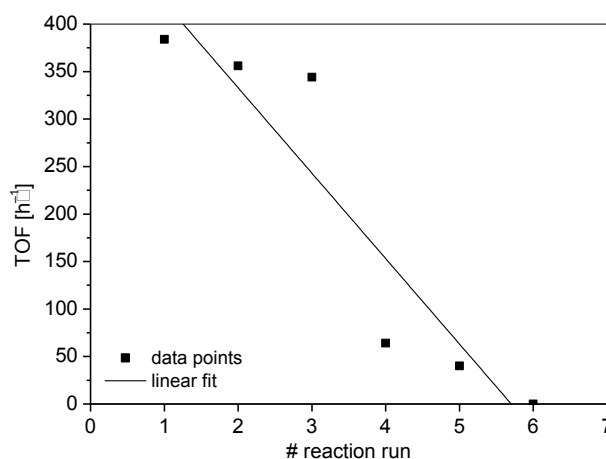


Abb. 77: Auftragung der TOF [h⁻¹] gegen die Anzahl der Katalysezyklen unter Zurückgewinnung des Pt/[BMIm][BF₄] Katalysators durch Destillation der organischen Phase (Tabelle 14).

3.8.1.3 Pt/[C₁₀-MIm][NTf₂] katalysierte Hydrosilylierungsreaktion am Modellsystem Phenylacetylen (47) und Triethylsilan (48) unter konventionellen thermischen Bedingungen.

Zu einem Gemisch von Phenylacetylen **47** (1 Äquiv., 5 mmol) und Triethylsilan **48** (1 Äquiv., 5 mmol) wurde eine Dispersion von Pt/[C₁₀-MIm][NTf₂], dargestellt über die thermische Zersetzung von **14** unter Mikrowellenbedingungen (20 W, 6 min) in IL (0.5 mass% Pt relativ zur IL) (0.25 mol% Pt), hinzugeben (Tabelle 35, Eintrag 9). Die Zweiphasenreaktionsgemische {obere Phase: organische Phase (schwach gelb), untere Phase: Pt/[BMIm][BF₄] (dunkelbraun)} wurden für eine Stunde bei 100 °C Ölbadtemperatur unter starkem Rühren erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Rühren eingestellt. Es setzte eine Phasenseparation ein.

Umsätze und Isomerenverhältnisse der Vinylsilane **49** : **50** wurden aus einem, der organischen Phase entnommenen Aliquot, über ¹H-NMR Spektroskopie anhand der charakteristischen olefinischen Signale der Vinylsilane **49** und **50** zu 4 : 1 bestimmt. Die TOF wurde anhand des Umsatzes zu 384 h⁻¹ berechnet und stimmte damit mit den Ergebnissen der Hydrosilylierungsreaktionen der Pt/[BMIm][BF₄] und Pt/[N₄₁₁₁₄][NTf₂] Katalysen (Tabelle 10, Eintrag 2 und Tabelle 12, Eintrag 2) überein.

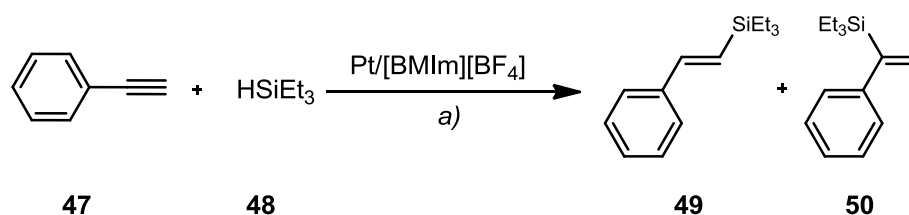
Es wurden an diesem System keine Versuche zur Rückgewinnung des Katalysatorsystems unternommen.

3.8.1.4 Pt/Glycerin katalysierte Hydrosilylierungsreaktion am Modellsystem Phenylacetylen (47) und Triethylsilan (48) unter konventionellen thermischen Bedingungen.

In einem letzten Versuch zu den Hydrosilylierungsreaktionen am gewählten Modellsystem von Phenylacetylen **47** und Triethylsilan **48** wurde die Dispersion von Pt-NPs in Glycerin (0.5 mass% Pt relativ zu Glycerin), dargestellt unter konventioneller thermischer Zersetzung von **14** in Glycerin, auf ihre katalytische Aktivität überprüft. Es bildete sich auch hier ein Zweiphasensystem mit der organischen Phase, nachdem die protische, polare Pt/Glycerin Dispersion (0.5 mol% Pt) zu den vorgelegten Edukten Phenylacetylen (1 Äquiv., 5 mmol) und Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol) hinzugefügt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei

100 °C unter Rühren erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurden Umsatz und Regioisomerenverhältnis (**49** : **50**) über ¹H-NMR Spektroskopie anhand der charakteristischen olefinischen Signale der Vinylsilane **49** und **50** ermittelt. Der Umsatz lag hier bei 5 % mit einem Regioisomerenverhältnis der Vinylsilane (**49** : **50**) von 3 : 1. Die TOF wurde zu 10 h⁻¹ berechnet. Die katalytischen Aktivitäten dieses Systems waren, im Vergleich zu den Pt/IL Systemen wesentlich geringer. Die Pt/Glycerin katalysierten Zweiphasen-Hydrosilylierungsreaktionen wurden nicht weiter optimiert.

3.8.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen der Pt/[BMIm][BF₄] katalysierte Hydrosilylierungsreaktion am Modellsystem Phenylacetylen (**47**) und Triethylsilan (**48**) unter Mikrowellenbedingungen^[166]



Schema 23: Allgemeines Reaktionsschema für die Pt/[BMIm][BF₄] katalysierte Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan unter Mikrowellenbedingungen. a) (Tabelle 15).

Pt/[BMIm][BF₄] Dispersionen (0.5 mass% Pt relativ zu IL), dargestellt über die Zersetzung von **14** unter Mikrowellenbedingungen (20 W, 6 min) wurden als Katalysatorsysteme in Zweiphasen-Hydrosilylierungsreaktionen von Phenylacetylen (1 Äquiv., 2.5 oder 5 mmol) mit Triethylsilan (1 Äquiv., 2.5 oder 5 mmol) unter Mikrowellenbedingungen eingesetzt (Tabelle 15).

Die Reaktionen wurden in mit *IntelliVent*-Deckeln verschlossenen Mikrowellenfolien durchgeführt. Die Reaktionsgemische wurden vergleichsweise unter „open-vessel“ Bedingungen im Glaskolben unter Rückflusskühlung in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht. Im Vergleich zu den Reaktionen im geschlossenen System führten die ‚open-vessel‘ Reaktionen zu geringeren Ausbeuten und wurden daher nicht weiter verfolgt.

Durch die IL als mikrowellenaktive Komponente im Reaktionsgemisch von Phenylacetylen und Triethylsilan war es möglich, die Reaktion unter

Mikrowellenbedingungen zu optimieren (Tabelle 15). Durch Zugabe von purer IL, zusätzlich zur Pt/IL Dispersion, wurde sichergestellt, dass die Reaktionstemperatur im Zweiphasengemisch ausreichend hoch ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) anstieg, um einen Umsatz zu gewährleisten (Tabelle 15, Eintrag 6-8). Durch die verkürzten Reaktionszeiten unter Mikrowellenbedingungen und die geringeren Mengen an eingesetzter Pt/[BMIm][BF₄] Dispersionen wurden wesentlich höhere TOFs als bei der konventionellen thermischen Reaktionsführung erreicht (Tabelle 15). Mit einem Verhältnis mol (Substrat) : mol (Pt) von 8000 : 1 und einer Reaktionszeit von 5 min wurde die maximale TOF für die Pt/[BMIm][BF₄] katalysierte Hydrosilylierungsreaktion von Phenylacetylen mit Triethylsilan von 94458 h^{-1} erreicht (Tabelle 15, Eintrag 8).

Tabelle 15: Hydrosilylierung von Phenylacetylen (1 Äquiv.) mit Triethylsilan (1 Äquiv.) unter Variation des Katalysatorsystems Pt/[BMIm][BF₄] unter Mikrowellenbedingungen, sowie Umsätze und Isomerenverhältnisse der erhaltenen Produkte **49** und **50**.

Eintrag	mol% Metall	mol (Substrat): mol (Metall)	V (Kat) [μl]	V (IL) [μl]	Isomeren- verhältnis 49 : 50 ^c	Umsatz [%] ^d	TOF [h ⁻¹] ^e	Mikrowellenbedingungen		
								P [W]	run time [s]	hold time [min]
1	0.025 ^a	2000 : 1	20	–	1.6 : 1	93	7771	50	180	10
2	0.025 ^b	4000 : 1	41	–	1.6 : 1	95	21714	50	30	10
3	0.050 ^a	2000 : 1	41	–	1.6 : 1	44	5500	10	–	10
4	0.050 ^a	2000 : 1	41	–	1.6 : 1	100	24096	50	–	5
5	0.025 ^a	4000 : 1	20	–	3 : 1	57	26024	50	–	5
6	0.025 ^a	4000 : 1	20	20	2 : 1	56	26988	50	–	5
7	0.0013 ^a	8000 : 1	10	30	2 : 1	54	52048	50	–	5
8	0.0013 ^a	8000 : 1	10	80	2 : 3	98	94458	50	–	5

^a mol% Pt, relativ zu 2.5 mmol Phenylacetylen. ^b mol% Pt, relativ zu 5 mmol Phenylacetylen. ^c Bestimmung der Regioisomerenverhältnisse aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^d Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^e TOF [h⁻¹] Berechnung bezogen auf Umsatz [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹].

Auch bei den Pt/[BMIm][BF₄] katalysierten Hydrosilylierungsreaktionen unter Mikrowellenbedingungen war es das Ziel, den eingesetzten Katalysator zurück zugewinnen und über möglichst viele Reaktionszyklen erneut zu verwenden. Es wurden drei Möglichkeiten zur Zurückgewinnung der Katalysatorphase getestet. Die Abtrennung der organischen Phase durch Pipettieren, die Destillation als Methoden der simultanen Aufreinigung der organischen Phase und des Katalysatorsystems, und sowie die Extraktion aus dem Zweiphasensystem mit Diethylether.

Jeder der drei Aufreinigungsstrategien führte zu einem Verlust der katalytischen Aktivitäten des Katalysatorsystems Pt/[BMIm][BF₄]. Keiner der Katalysatoren konnte öfter als über zwei Reaktionszyklen hinweg wiederverwendet werden (Tabelle 16). Entscheidend hierbei war, dass sich die Pt-NP Dispersionen, der Imidazolium- und Ammonium-ILs weder maßgeblich in ihren katalytischen Aktivitäten, noch in ihren Eigenschaften für die Rückgewinnung, unterschieden.

Tabelle 16: Hydrosilylierung von Phenylacetylen **47** mit Triethylsilan **48** unter Verwendung von Pt/[BMIm][BF₄] als Katalysatorsysteme. Abtrennung der Produkte und Rückgewinnung der Katalysatorphase durch Pipettieren (Eintrag 1-3), Destillation (Eintrag 4-5) und Extraktion (Eintrag 6-7).

Eintrag	Katalysator	Reaktionslauf	Umsatz [%] ^d	Isomerenverhältnis 49 : 50 ^e	TOF [h ⁻¹] ^f
1	Pt/[BMIm][BF ₄] ^a	1	98	3:1	94458
2	Pt/[BMIm][BF ₄] ^a	2	10	2:1	9639
3	Pt/[BMIm][BF ₄] ^a	3	–	–	–
4 ^[157]	Pt/[BMIm][BF ₄] ^b	1	100	4 : 1	43956
5 ^[157]	Pt/[BMIm][BF ₄] ^b	2	–	–	–
6	Pt/[BMIm][BF ₄] ^c	1	100	4 : 1	43956
7	Pt/[BMIm][BF ₄] ^c	2	–	–	–

^a Pt/[BMIm][BF₄], 0.5 mass% Pt relativ zur IL, 0.00125 mol%, 0.00031 mmol Pt, mol (Substrat) : mol (Metall); 8000 : 1. Phenylacetylen (1 Äquiv., 2.5 mmol), Triethylsilan (1 Äquiv., 2.5 mmol) (Tabelle 35, Eintrag 8). ^b Pt/[BMIm][BF₄], 0.5 mass% Pt relativ zu IL, 0.025 mol%, 0.00125 mmol; mol (Substrat) : mol (Metall); 4000 : 1. Phenylacetylen (1 Äquiv., 5 mmol), Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol). ^c Pt/[BMIm][BF₄], 0.5 mass% Pt relativ zur IL, 0.025 mol% Pt, 0.00125 mmol Pt, mol (Substrat) : mol (Metall); 4000 : 1. Phenylacetylen (1 Äquiv., 5 mmol), Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol) (Tabelle 36, Eintrag 2). ^d Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^e Bestimmung der Regioisomerenverhältnisse aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^f TOF [h⁻¹] Berechnung bezogen auf Umsatz [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹].

3.8.3 Katalysator-Screening: Anwendung von ÜM-NP/IL, oder Pt/Propylencarbonat Dispersionen und ÜM@TRGO Compositmaterialien als Katalysatorsysteme für Hydrosilylierungsreaktionen von Phenylacetylen (47) mit Triethylsilan (48) unter Mikrowellenbedingungen

Es wurden die flüssigen Katalysatorsysteme Pt/[C₁₀-MIm][NTf₂], Pt/[BMpy][BF₄], Ru/[BMIm][BF₄], Rh/[BMIm][BF₄] und Pt/Propylencarbonat Dispersionen (Tabelle 17, Eintrag 1-8), sowie die festen Compositmaterialien Ru@TRGO, Rh@TRGO und Pt@TRGO-SH (*MÜLHAUPT*) (Tabelle 17, Eintrag 9-11) in der Hydrosilylierungsreaktion von Phenylacetylen **47** (1 Äquiv., 5 mmol) mit Triethylsilan **48** (1 Äquiv., 5 mmol) auf ihre katalytischen Aktivitäten getestet (Tabelle 17). Ein vollständiger Umsatz der Edukte **47** und **48** zu den Vinylsilanen **49** und **50** wurde mit Pt/[BMpy][BF₄] bei einer TOF von 2409 h⁻¹ erreicht (Tabelle 17, Eintrag 2). Obgleich die Pyridinium-basierte IL für die Darstellung des Katalysatorsystems gewählt wurde, um die Bildung von Pt-NHCs über Imidazolium-Kationen der Imidazolium-basierten ILs zu verhindern, wurde eine Rückgewinnung dieses Katalysatorsystems nicht vorgenommen.^{[159],[160]}

Das Pt/Propylencarbonat System bildete mit der organischen Phase vor Beginn der Reaktion ein Zweiphasensystem. Nach Beendigung der Reaktion trat keine Phasenseparation ein (Tabelle 17, Eintrag 8). Diese Systeme eignen sich daher nicht für die Zweiphasenkatalyse am Modellsystem **47** und **48**.

Die Zweiphasensysteme der fest-flüssig Katalysen (Tabelle 17, Eintrag 9-11) zeigten, bis auf Pt@TRGO-SH (*MÜLHAUPT*) keine katalytischen Aktivitäten.

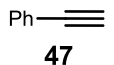
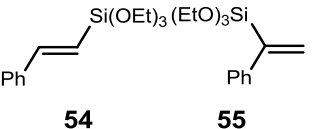
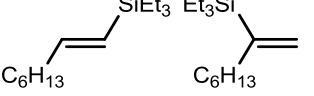
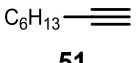
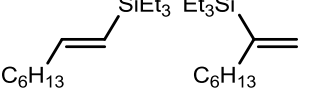
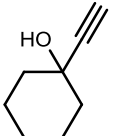
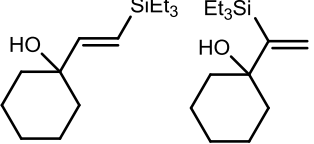
Tabelle 17: Katalysator-Screening für die Hydrosilylierungsreaktion (Zweiphasenreaktion: flüssig-flüssig oder fest-flüssig) von Phenylacetylen 47 mit Triethylsilan 48.

Eintrag	Katalysator Metall/IL	mol% Metall	mol (Substrat): mol(Metall)	Isomerenverhältnis 49 : 50 ^d	Umsatz [%] ^e	TOF [h ⁻¹] ^e
1	Pt/ [C ₁₀ -MIm][NTf ₂] ^a	0.25	400 : 1	3 : 1	10	400 ^g
2	Pt/[BMpy][BF ₄] ^{b,h}	0.5	200 : 1	2 : 1	100	2409 ^g
3	Pt/[BMpy][BF ₄] ^{b,h}	0.05	2000 : 1	1 : 1	25	3125 ^g
4 ^[168]	Pt/[BMpy][BF ₄] ^{b,h}	0.025	4000 : 1	3 : 1	87	3480 ^g
5 ^[168]	Pt/[BMpy][BF ₄] ^{b,h}	0.0125	8000 : 1	3 : 1	52	25060 ^g
6 ^[168]	Ru/[BMIm][BF ₄] ^b	0.25	400 : 1	–	–	– ^g
7 ^[168]	Rh/[BMIm][BF ₄] ^b	0.05	2000 : 1	2 : 1	15	3614 ^g
8 ^f	Pt/Propylencarbonat _(rac) ^a	0.05	2000 : 1	2 : 1	43	688 ^g
9 ^{[168],[170]}	Ru@TRGO ^c	0.83	119 : 1	–	–	– ^g
10 ^{[168],[170]}	Rh@TRGO ^c	0.82	121 : 1	–	–	– ^g
11	Pt@TRGO-SH ^d	0.000163	30674 : 1	2 : 1	23	85003 ^g

^a 1 mass Pt relativ zur IL, ^b 0.5 mass%Pt relativ zur IL. ^c Beladung 17 %. ^d (MÜLHAUPT), Beladung: 3.2 %. ^e Bestimmung der Regioisomerenverhältnisse aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^f Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^g Berechnung der TOF [h⁻¹] bezogen auf Umsatz [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹]. ^h MW (200 W, hold time: 5 min). ⁱ Behandlung im Ultraschallbad.

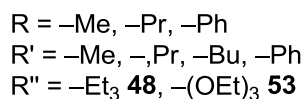
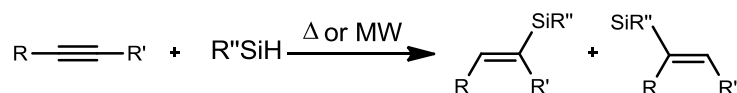
Regioisomerenverhältnis **73** : **74** von 1 : 1 (Tabelle 18, Eintrag 3). Hydrosilylierungsversuche von 1-Octin mit Triethoxysilan zur Darstellung der Ethoxyvinylsilane unter konventionellen thermischen Reaktionsbedingungen und unter Mikrowellenbedingungen blieben erfolglos (Tabelle 43).^{[157],[168]} Die konventionelle thermische Hydrosilylierung von 1-Ethynyl-1-cyclohexanol **52** führte zu einem 77%igem Umsatz der Vinylsilane **58** und **59** in einem Regioisomerenverhältnis von 2 : 1 (Tabelle 18, Eintrag 4).^[157] Eine analoge Reaktionsführung unter Mikrowellenbedingung wurde nicht durchgeführt. Ebenso wurden keine Versuche zur Darstellung von den Ethoxivinylsilanen unter Pt/IL Katalyse unter thermischen oder Mikrowellenbedingungen erprobt.

Tabelle 18: Hydrosilylierungsreaktionen von terminalen Alkinen mit Triethylsilan **48** oder Triethoxysilan **53**.

Eintrag	Alkin	Silan	Katalysator	V (Kat.) [μl]	mol% Metall	mol (Substrat) : mol (Metall)	Reaktions- bedingung	Isomerenverhältnis ^f	Umsatz [%] ^g	TOF [h ⁻¹] ^h
1 ^[157]		53	Pt/[BMIm] [BF ₄] ^a	20	0.0125	8000 : 1	Δ ^c	 54 55 2 : 1	35	2960
2		48	Pt/[BMIm] [BF ₄] ^b	100	0.25	400 : 1	Δ ^d	 56 57 2 : 1	90	360
3		48	Pt/[BMIm] [BF ₄] ^a	406	0.25	400 : 1	MW ^e	 56 57 1 : 1 1 : 1	2	96
4 ^[157]		48	Pt/[BMIm] [BF ₄] ^b	100	0.25	400 : 1	Δ ^d	 58 59 1 : 1 1 : 1 2 : 1	77	3080

^a 0.5 mass% Pt relative zur IL (0.000625 mmol Pt) ^b 2 mass% Pt, relativ zu IL (0.0125 mmol Pt). ^c Δ 150 °C, 1 h. ^d Δ 90 °C, 1 h. ^e MW (200 W, 5 min). ^f Bestimmung der Isomerenverhältnis aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^g Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^h TOF [h⁻¹] wurde anhand des Umsatzes berechnet [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹]

3.8.4.2 Hydrosilylierungsreaktionen an internen Alkinen



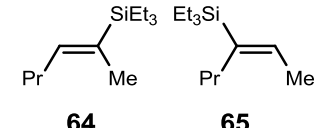
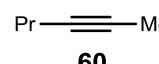
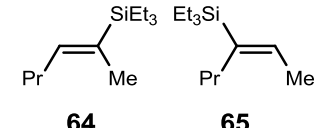
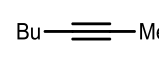
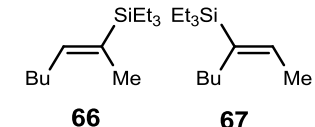
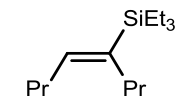
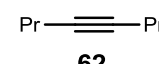
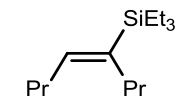
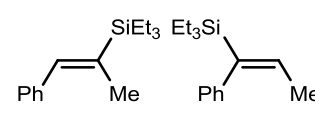
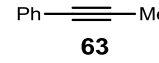
Schema 25: Allgemeines Reaktionsschema für die die Pt/IL {IL = [BMIm][BF₄], [N₄₁₁₁][NTf₂]} katalysierte Hydrosilylierung von internen Alkinen unter thermischen Reaktionsbedingungen oder unter Mikrowellenbedingungen.

Es wurden die interne Alkine 2-Hexin **60**, 2-Heptin **61**, 4-Octin **62** und 1-Phenyl-1-propin **63** mit (1 Äquiv., 5 mmol) mit den Silanen **48** und **53** (1 Äquiv., 5 mmol) unter Verwendung der Pt/[BMIm][BF₄] und Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] Dispersionen (je 0.5 mass% Pt relativ zu IL) als Katalysatorsysteme [mol (Substrat) : mol (Pt), 400 : 1 oder 8000 : 1) unter konventionellen thermischen, oder Mikrowellenbedingungen zur Reaktion gebracht (Tabelle 19). Zu der Pt /IL Dispersion wurde ein definierter Anteil an IL {[BMIm][BF₄] oder [N₄₁₁₁][NTf₂]} (Tabelle 19, Eintrag 3-9) hinzugefügt, um die optimale Aufheizung des Zweiphasensystems unter Mikrowellenbedingungen, zu gewährleisten.

Die Hydrosilylierungsreaktionen mit Triethylsilan, im Vergleich zu Triethoxysilan, führten zu höheren Umsätzen. Die Hydrosilylierungsreaktionen der internen Alkine mit Triethoxysilan blieben unter Mikrowellenbedingungen und unter Verwendung der Pt/[BMIm][BF₄] und Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] Katalysatorsysteme, erfolglos.

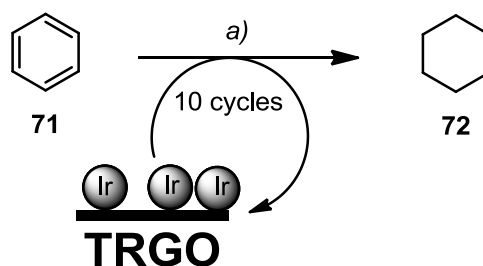
Für jede der getesteten Alkin/Substrat Kombination trat nach der Beendigung der Reaktion die Phasentrennung ein. Die Art der IL schien keinen Einfluss auf die katalytischen Aktivitäten der Pt/IL Dispersionen zu haben. Die thermische Reaktionsführung, mit längeren Reaktionszeiten lieferte, im Vergleich zu den Reaktionen unter Mikrowellenbedingungen, höhere Umsätze. Es entstanden stets Regioisomerengemische der Vinylsilane, mit Ausnahme der Hydrosilylierungsreaktion vom symmetrischen internen Alkin 4-Octin (Tabelle 19, Eintrag 6-8).

Tabelle 19: Hydrosilylierungsreaktionen von internen Alkinen mit Triethylsilan **53**.

Eintrag	Alkin	Katalysator	V (Kat.) [μl]	V (IL) [μl]	mol% Metall	mol (Substrat): mol (Metall)	Reaktionsbedingungen	Isomerenverhältnis ^e	Umsatz [%] ^f	TOF [h ⁻¹] ^g
1		Pt/[BMIm][BF ₄] ^a	100	–	0.25	400 : 1	Δ ^c	 64 65	81	324
2	 60	Pt/[BMIm][BF ₄] ^a	100	–	0.25	400 : 1	Δ ^c	 64 65	83	332
3		Pt/[BMIm][BF ₄] ^b	20	80	0.00125	8000 : 1	MW ^d	2 : 1 2 : 1 1 : 1	8	7710
4	 61	Pt/[BMIm][BF ₄] ^b	20	80	0.00125	8000 : 1	MW ^d	 66 67	3	2892
5		Pt/[BMIm][BF ₄] ^b	20	80	0.00125	8000 : 1	Δ ^c	 68	20	1600
6	 62	Pt/[BMIm][BF ₄] ^b	20	80	0.00125	8000 : 1	MW ^d	 68	2	1927
7		Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^b	17	83	0.00125	8000 : 1	MW ^d	68	3	2891
8		Pt/[BMIm][BF ₄] ^b	20	80	0.00125	8000 : 1	MW ^d	 69 70	17	16385
9	 63	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^b	17	83	0.00125	8000 : 1	MW ^d	3 : 1 3 : 1	3	2891

^a 2 mass% Pt relativ zur IL. ^b 0.5 mass% Pt relativ zur IL. ^c 90 °C Ölbadtemperatur, 1 h. ^d 200 W, 5 min. ^e Bestimmung der Isomerenverhältnisse aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^f Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^g TOF [h⁻¹] berechnet anhand des Umsatzes [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹].

3.9 Katalytische Anwendung von Ir@TRGO-400 für die Hydrierung von Benzol mit Diwasserstoff



Schema 26: Reaktionsschema für die Hydrierung von Benzol mit Diwasserstoff. a) 10 bar, 1 h, 100 °C.

Es wurde der Umsatz der Ir@TRGO-400 katalysierten Hydrierung von Benzol mit Diwasserstoff über zehn Katalysezyklen $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisch verfolgt.

Hierzu wurde Benzol (0.011 mol, 1 ml) an 1 mg des Prototyp Ir@TRGO-400 Katalysators (Beladung: 3.9 % Ir; 0.000307 mmol mol (Substrat) : mol (Metall), 533019 : 1) unter 10 bar H_2 für maximal 1 h bei 100 °C Ölbadtemperatur zur Reaktion gebracht. Die Gasanlage detektierte in einem Intervall von $\Delta t = 1$ s den Gasverbrauch.

Die Rückgewinnung des Katalysators nach Beendigung eines Reaktionszyklus und die Abtrennung des Reaktionsproduktes, erfolgten unter reduziertem Druck bei RT. Das zurückgewonnene Katalysatormaterial wurde, ohne weitere Aufreinigung mit frischem Edukt zur Reaktion gebracht. Insgesamt wurden zehn Reaktionsläufe unter Verwendung desselben Katalysators durchgeführt. Es wurde beobachtet, dass die Gasaufnahme bis zum sechsten Reaktionslauf erst nach einer Initiationszeit von 5 min 33 s bis 36 s startete. Mit der steigenden Anzahl der Reaktionsläufe nahm die Initiationszeit ab (Tabelle 48). Unter exponentiellem Anstieg der TOF (Abb. 78) entfaltete der Prototypkatalysator Ir@TRGO-400 seine maximale Aktivität bis zum vollständigen Umsatz des Benzols zu Cyclohexan.

Diese Beobachtungen ergänzen die Charakterisierung des Ir@TRGO-400 Prototypmaterials. Es wurden IR-Spektren von Ir@TRGO-400 vor der Katalyse und nach zehn Reaktionsläufen aufgenommen. Das IR-Spektrum vor der Katalyse zeigte deutlich Carbonylbanden von nicht zersetztem $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, während IR-Spektren des Materials nach zehn Reaktionsläufen keine Carbonylbanden mehr aufwiesen (Kapitel 2.5.2, Abb. 55). Der Prototyp Ir@TRGO-400 Katalysator enthielt $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, welches

sich unter den Reaktionsbedingungen der Hydrierungsreaktion unter Bildung von Ir-NPs zersetzte. Diese Ir-NPs waren wiederum für die katalytische Aktivität des Ir@TRGO-400 verantwortlich.

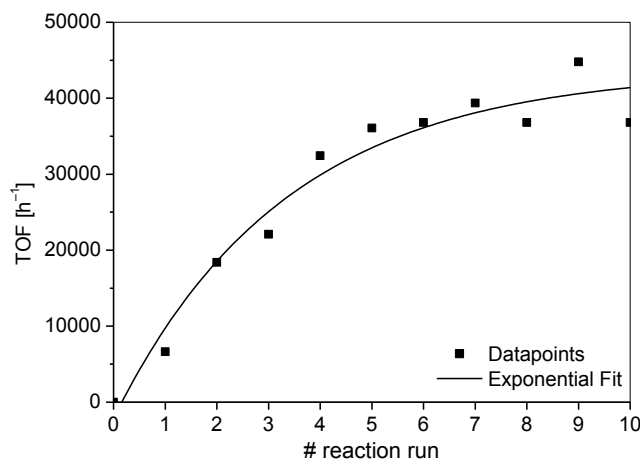
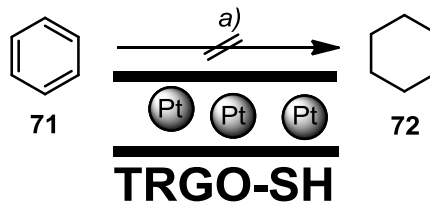


Abb. 78: Auftragung der TOF [h^{-1}] gegen die Anzahl der Reaktionsläufe der Ir@TRGO-400 Prototyp (Beladung: 3.9 % Ir, 0.000307 mmol, mol (Substrat) : mol (Metall): 533019 : 1) katalysierten Hydrierungsreaktion von Benzol (1 ml, 0.11 mol) mit Diwasserstoff (10 bar, 1 h, 100 °C). Exponentieller Fit der Datenpunkte.

Es deutete darauf hin, dass das während der Zersetzung von $Ir_4(CO)_{12}$ entstandene freie CO die Hydrierungsreaktion durch Vergiftung des Katalysators inhibierte. CO konnte sich an die Oberfläche der Ir-NPs anlagern und somit wurden die aktiven Zentren in einem kompetitiven Mechanismus für Substratmoleküle blockiert.^{[161],[162]} Um eine Katalysatorvergiftung durch die Imidazolium-basierten IL [BMIm][BF₄] auszuschließen, gewann die sorgfältige Aufreinigung zusätzlich an Bedeutung. Die Bildung von Ir-NHC Komplexen über Imidazolium-Kationen an den Ir-NP und ihre inhibierende Wirkung auf Hydrierungsreaktionen wurde bereits von OTT et al. beschrieben.^[159]

3.10 Versuche zur katalytischen Anwendung der Pt/TRGO-SH Materialien in der Hydrierungsreaktion von Benzol mit Diwasserstoff



Schema 27: Reaktionsschema für die Versuche zur Pt/TRGO-SH katalysierten Hydrierung von Benzol mit Diwasserstoff. a) 10 bar, 1 h, 100 °C Ölbadtemperatur.

Es wurden die Compositmaterialien Pt/TRGO-SH (*HERMANS*) Pt@TRGO-SH (*MÜLHAUPT*) auf ihre katalytische Aktivität getestet. Hierzu wurde das Material zusammen mit Benzol in die Galshülse eingebracht und unter 10 bar Diwasserstoff für eine Stunde zur Reaktion gebracht. Jedes der Katalysatormaterialien wurde, zur Verwendung in zwei weiteren Reaktionsläufen, zurückgewonnen. Die Abtrennung und Aufreinigung der Reaktionsprodukte erfolgte unter reduziertem Druck bei RT. Die Umsatzkontrolle wurde über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie verfolgt. Jedes der beiden Pt/TRGO-SH Materialien und Pt@TRGO-SH Material wurde in drei aufeinander folgenden Reaktionsläufen auf die katalytische Aktivität unter 10 bar Diwasserstoff getestet. Keines der Materialien zeigte katalytische Aktivität. Dieses Ergebnis war für Pt/TRGO-SH (*HERMANS*) konsistent mit der Hypothese, dass die Pt-NPs sich nicht auf den Oberflächen des Trägermaterials angelagert haben, sondern in das TRGO-SH unter Defunktionalisierung (Verlust der Thiolfunktionalitäten) des Trägermaterials eingelagert wurden. Die Oberfläche der Pt-NPs war durch das sie umgebene TRGO-SH deaktiviert und somit für die Substratmoleküle unerreichbar. Die nicht vorhandene katalytische Aktivität für Pt@TRGO-SH (*MÜLHAUPT*) könnte ein Aggregation der funktionalisierten Schichten des Trägermaterials sein. Die Pt-NPs wären dadurch für die Substratmoleküle erschwert zugänglich.

4 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse umfassen die Darstellung von langzeitstabilen Übergangsmetall-Nanopartikeldispersionen (ÜM = Mo, Mn, Fe, Co, Ru, Rh, Re, Ag, Pt) und die Immobilisierung katalytisch bedeutsamer Übergangsmetall-Nanopartikel auf funktionalisierte Graphenoberflächen.

Pt-Nanopartikeldispersionen und die Nanopartikel-Graphen Compositmaterialien wurden als wiederverwendbare Katalysatorsysteme für Hydrosilylierungsreaktionen und Hydrierungsreaktionen eingesetzt.

Die Synthese der Übergangsmetall-Nanopartikel mit kleinen Durchmessern (< 10 nm) und engen Größenverteilungen erfolgte über die Diwasserstoffreduktion von Metallsalzen, oder über die thermische, mikrowellenassistierte oder photolytische Zersetzung von Metallcarbonylkomplexen und Hydrocarbylkomplexen, ohne den Zusatz stabilisierender Liganden, in ionischen Flüssigkeiten, protischen, aprotisch polaren und aprotisch unpolaren organischen Lösungsmitteln.

Darstellung von Übergangsmetall-Nanopartikeldispersionen in funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten

Es wurden Mn- und Co-Nanopartikel über die mikrowellenassistierte Zersetzung ihrer Metallcarbonylkomplexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in der Carboxyl-funktionalisierten Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeit 1-Methyl-3-(3-carboxyethyl)-imidazolium Tetrafluoroborat $[\text{EmimCO}_2\text{H}][\text{BF}_4]$ mit Partikelgrößen von 4.3 ± 1.0 nm (Mn) und 1.6 ± 0.3 nm (Co) dargestellt.^[101]

Nach sechs Monaten wiesen die Mn-Nanopartikel, im Vergleich zu den Co-Nanopartikeln, kleinere Partikeldurchmesser auf [2.4 ± 0.5 nm (Mn) 3.0 ± 0.6 nm (Co)].^[101]

Die gegenläufige Entwicklung der Partikelgrößenstatistiken von Mn- und Co-Nanopartikeln mit der Lagerungszeit in $[\text{EmimCO}_2\text{H}][\text{BF}_4]$, wurde im Zusammenhang mit dem Stabilisierungseffekt in dieser ionischen Flüssigkeit diskutiert. Die Stabilisierung der Mn- und Co-Nanopartikel erfolgte wahrscheinlich über eine der Koordination der Carboxyl- oder Carboxylat-Funktionen der Imidazolium-Kationen an die Partikeloberflächen.^[101] Da der Stabilisierungseffekt bei dieser Art der Stabilisierung durch die Kationen der ionischen Flüssigkeit, und

dazu über stark koordinierende Liganden, wie Carboxyl- oder Carboxylat-Funktionen bewirkt wurde, konnte eine Redoxreaktion zwischen der Carboxyl-Funktion und der Mn-Partikeloberfläche eine chemische Abtragung, und damit die Reduzierung der Durchmesser der Mn-Nanopartikel, bewirkt haben. Die statistische Auswertung der Partikeldurchmesser erfolgte mittels TEM-Analytik.^[101]

In der Imidazolium-Imidazolat ionischen Flüssigkeit mit Cyano-funktionalisiertem Anion 1-Methyl-3-octyl-imidazolium 4,5-Dicyano-2-methyl-imidazolat [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] gelang die Darstellung von Fe- (1.6 ± 0.6 nm) und Ag-Nanopartikeln ($4. \pm 1$ nm). Die Fe-Nanopartikel wurden durch mikrowellenassistierte Zersetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] dargestellt. Für die Darstellung der kleinen Ag-Nanopartikel wurde das Silbersalz AgPF_6 , in Gegenwart der Hilfsbase *n*Butylimidazol, mit Diwasserstoff in [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] reduziert. Weiterhin wurden über die mikrowellenassistierte Zersetzung von AgPF_6 , ohne den Zusatz der Hilfsbase *n*Butylimidazol, nussartig aufgebaute Core-Shell Nanostrukturen [M (Core) = M (Shell) = Ag; Gesamtdurchmesser $\sim 100\text{--}400$ nm (HAADF-STEM)] neben massiven polyedrischen Ag-Nanopartikeln [~ 100 nm (HAADF-STEM)] erhalten.

Hülle und Kern der nussartigen Ag Core-Shell Strukturen weisen keine Verbindungen zueinander auf, so dass sie, wie Kern und Schale einer Nuss, durch einen Hohlraum voneinander getrennt sind. Vergleichbare nussartige Kern-Schale Nanostrukturen scheinen in der Literatur noch nicht beschrieben worden zu sein.

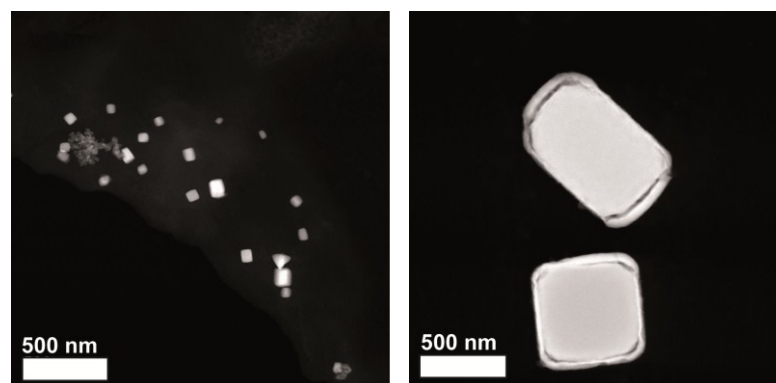


Abb. Z. 1: HAADF-STEM Aufnahmen von Ag-Nanopartikeln und Ag Core-Shell Nanostrukturen, dargestellt in [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] über die mikrowellenassistierte Zersetzung von AgPF_6 , ohne Zusatz von Hilfsbase. Links: massive polyedrische Ag-NPs. Rechts: Nussartige Ag Core-Shell Nanostrukturen.

Bei den massiven, ca. 100 nm großen Ag-Nanopartikeln wurden verschiedene Formen von Würfel, Quader, und Bohnen, neben den ca. 100-400 nm großen, nussartig aufgebauten Ag Core-Shell Nanostrukturen beobachtet.

Es wurden auch Versuche zur Darstellung von Ru-, Rh-, Pt- und Re-Nanopartikel, ausgehend von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ in $[\text{OMIm}][4,5\text{-diCN-2-Me-Im}]$, durch mikrowellenassistierte Zersetzung in $[\text{OMIm}][4,5\text{-diCN-2-Me-Im}]$ unternommen. Es wurden jedoch keine Nanopartikel in diesen Proben mittels HAADF-STEM identifiziert. In den Imidazolium-Imidazolat ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-2-methyl-imidazolium 4,5-Dicyano-2-methyl-imidazolat $[\text{BMIm}][4,5\text{-diCN-2-Me-Im}]$, 1-Butyl-3-methyl-imidazolium 4,5-Dicyano-2-undecyl-imidazolat $[\text{BMIm}][4,5\text{-diCN-2-C}_{11}\text{-Im}]$ und 1-Butyl-3-methyl-imidazolium 4,5-Dicyano-2-octyl-imidazolat $[\text{BMIm}][4,5\text{-diCN-Oct-Im}]$ wurden ebenfalls Versuche zur Darstellung von Nanopartikeln der Metalle Fe, Co, Ru, Rh, Ag, Re und Pt durchgeführt. Sie blieben jedoch erfolglos oder die HRTEM Charakterisierung konnte nicht abgeschlossen werden.

Übergangsmetall-Nanopartikeldispersionen in ionischen Flüssigkeiten, im Vergleich zu protischen, aprotisch polaren und aprotisch unpolaren organischen Lösungsmitteln

Es wurden Übergangsmetall-Nanopartikeldispersionen von Mn, Mo, Ru, Rh, und Pt, mit dem Hauptaugenmerk auf Pt-Nanopartikeln, in unterschiedlichen Dispergenzien über Thermolyse oder Photolyse ihrer metallorganischen Vorläuferverbindungen $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, und $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$], ohne den Zusatz von stabilisierenden Liganden oder Polymeren, dargestellt.

Ein Pt-Hydrocarbylkomplex wurde als Vorläuferverbindung für Pt-Nanopartikel, die nicht über Metallcarbonylkomplexe zugänglich waren, verwendet. Methylcyclopentadienyl-trimethyl-platin(IV) $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ war bereits als Pt-Vorläufer für CVD-Prozesse bekannt. Durch Thermolyse (konventionell oder mikrowellenassistierte) gelang die kontaminationsfreie Zersetzung des $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ Komplexes unter Bildung von Pt-Nanopartikeln mit engen Größenverteilungen [konventionelle Thermolyse: ~1-9 nm, mikrowellenassistierte Thermolyse: ~2-5 nm, Photolyse: ~1-5 nm (HAADF-STEM Analytik)].^[166] Die Dispersionen wiesen hervorragenden Langzeitstabilitäten (> 10 Monate) in ionischen Flüssigkeiten (1-Butyl-3-methyl-imidazolium Tetrafluoroborat $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$, 1-Decyl-3-

methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [C₁₀-MIm][NTf₂], *n*Butyl-trimethylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [N₄₁₁₁][NTf₂], 1-*n*Butyl-4-methylpyridinium Tetrafluoroborat [BMpy][BF₄], in protischen Lösungsmitteln (Glycol und Glycerin), in aprotisch polaren Lösungsmitteln (Propylencarbonat und Glycerincarbonat), und in dem aprotisch unpolaren Lösungsmittel Diphenylmethan auf.^[166]

Die organischen Carbonate Diethylcarbonat, Ethylencarbonat und Butylencarbonat eigneten sich nicht zur Darstellung von Pt-Nanopartikeldispersionen. Es konnten mittels HAADF-STEM Analytik keine Pt-Nanopartikel in diesen Proben identifiziert werden.^[168]

Aus einer Pt/[BMIm][BF₄] Dispersion (0.5 mass% Pt relativ zu IL), dargestellt über mikrowellenassistierte Zersetzung von MeCpPt(Me)₃ in [BMIm][BF₄], gelang die Isolierung eines Präzipitates von nicht stabilisierten Pt-Nanopartikeln. Das Präzipitat wurde für die HAADF-STEM Untersuchungen in Aceton redispersiert. Es konnte eine Konservierung der Nanopartikel nach der Entfernung der IL nachgewiesen werden [1.6 ± 0.7 nm (HAADF-STEM)].

Ergänzend zu der Darstellung von Pt-Nanopartikeln in dem aprotisch unpolaren Lösungsmittel Diphenylmethan, gelang die Darstellung von langzeitstabilen (> sechs Monate) Nanopartikeldispersionen von Mo [2.3 ± 0.4 nm (TEM)], Mn [7.9 ± 1.8 nm (TEM)], Rh [1.8 ± 0.3 nm (TEM)] und Ru [2.3 ± 0.5 nm (TEM)] im organischen Lösungsmittel *n*Butylimidazol über thermolytische Zersetzung der Metallcarbonyle Mo(CO)₆, Mn₂(CO)₁₀, Ru₃(CO)₁₂ und Rh₆(CO)₁₆ unter Mikrowellenbedingungen (20 W, 6 min). *n*Butylimidazol ähnelt strukturell dem Imidazolium-Kation der ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF₄]. Es wurde als Hilfsbase bei der Darstellung von Ag-Nanopartikeln, über Diwasserstoffreduktionen von Silbersalzen in [BMIm][BF₄], hinzugefügt und trug durch das Abfangen der sauren Nebenprodukte zur Stabilisierung der dargestellten Ag-Nanopartikel in [BMIm][BF₄] bei.

Immobilisierung von Rh-, Ru- und Ir-Nanopartikel auf Oberflächen von thermisch reduziertem Graphitoxid

Funktionalisierte Graphene eignen sich, aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberflächen, als Trägermaterialien zur Immobilisierung von katalytisch aktiven Substanzen, und damit zur Darstellung von Heterogenkatalysatoren. Thermisch reduziertes Graphitoxid (TRGO) besitzt eine spezifische Oberfläche von 400-

1500 m²g⁻¹. Die Sauerstoff-Funktionen (Hydroxy-, Epoxy, Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen) ermöglichen die Adsorption, und somit eine Immobilisierung von Übergangsmetall-Nanopartikeln der katalytisch bedeutsamen Übergangsmetalle Ru, Rh und Ir.^[170] Ihre Synthese erfolgte über mikrowellenassistierte Zersetzung von Ru₃(CO)₁₂, Rh₆(CO)₁₆, und Ir₄(CO)₁₂ in stabilen Dispersionen von TRGO-400 in 1-Butyl-3-methyl-imidazolium Tetrafluoroborat [BMIm][BF₄]. Die ionische Flüssigkeit diente während der Synthese sowohl als stabilisierendes Dispersionsmittel für die mechanisch exfolierten Schichten des TRGO-400, als auch als Matrix für die Bildung der Übergangsmetall-Nanopartikel.^[170]

Die Mikrowellenbedingungen wurden soweit optimiert, dass sich die Metallcarbonyle von Ru [1.8 nm (PXRD)] und Rh [3.3 nm (PXRD)] vollständig unter Bildung von Nanopartikeln zersetzten. Die Prozedur zur Aufarbeitung erfuhr ebenfalls eine Verbesserung zur Verringerung des Substanzverlusts. Die optimierte Synthesestrategie wurde zur Immobilisierung von Ir-Nanopartikel auf thermisch reduziertem Graphitoxid, ausgehend von Ir₄(CO)₁₂, angewendet. Die ansonsten erfolgreichen Mikrowellenreaktionsbedingungen (200 W, 15 min) führten jedoch für Ir₄(CO)₁₂ nicht zur vollständigen Zersetzung. Die AAS-Analyse ergab eine Ir-Beladung des Ir@TRGO-400 Prototypmaterials von 5.9 %. Das Ir@TRGO-400 Prototypmaterial wurde, trotz Ir₄(CO)₁₂ Anteil, in Hydrierreaktionen von Benzol zu Cyclohexan in zehn Katalysezyklen auf seine katalytische Aktivität getestet. Die geträgerten Ir-Nanopartikel wurden während der Katalyse etwas größer [1.3 ± 0.4 nm (HRTEM vor der Katalyse); 3.1 nm (PXRD nach der Katalyse)].

Die Versuche zur Immobilisierung von Pt-Nanopartikel auf TRGO-400, über die thermolytische Zersetzung von MeCpPt(Me)₃ unter Mikrowellenbedingungen in [BMIm][BF₄], scheiterten.

Die Immobilisierung von Ru-Nanopartikeln auf Oberflächen von TRGO-400, durch die Zersetzung von Ru₃(CO)₁₂ in Dispersionen von TRGO-400 in [BMIm][BF₄], wurde variiert, indem die ionische Flüssigkeit durch Propylencarbonat ersetzt wurde. Dieses Lösungsmittel weist ähnliche Eigenschaften, hinsichtlich seines geringen Dampfdruckes und seiner thermischen Stabilität auf, verfügte jedoch über eine wesentlich geringere Viskosität, im Vergleich zu [BMIm][BF₄].

Die vollständige thermolytische Zersetzung von Ru₃(CO)₁₂ unter Mikrowellenbedingungen, in einer Dispersion von TRGO-400 in Propylencarbonat, führten zur Immobilisierung von facettierten Ru-Nanopartikel [5 ± 3 nm (HRTEM),

10.6 nm (PXRD)] auf Oberflächen von TRGO-400. Die Entstehung größerer unregelmäßig facettierter Nanopartikel wurde auf die mangelnden Templateigenschaften des Propylencarbonats zurückgeführt.

Immobilisierung von Pt-Nanopartikel auf Oberflächen von Thiol-funktionalisiertem thermisch reduziertem Graphitoxid

Zur Verbesserung einer Adsorption von Pt-Nanopartikeln an graphenartige Oberflächen wurden die Hydroxy-Funktionen des thermisch reduzierten Graphitoxids (TRGO) zu Thiol-Funktionen derivatisiert (TRGO-SH).

TRGO-SH dient im Folgenden als Oberbegriff für Thiol-funktionalisierte Graphene, dargestellt über drei unterschiedliche Syntheserouten nach *MARQUARDT*, *MÜLHAUPT* und *HERMANS* aus TRGO-400.

Die eigene Methode der Derivatisierung umfasste eine dreistufige Reaktionssequenz. Die Carboxyl- und Carbonyl-Funktionen des TRGO-400 wurden mit LiAlH_4 zu Hydroxy-Funktionen reduziert und anschließend in einer *MITSUNOBU*-Reaktion mit Thioessigsäure zum Thioacetat umgesetzt.^[169] Der Thioester wurde mit Kaliumhydroxid in Methanol zum Thiol hydrolysiert.^[169] Das wässrig aufgearbeitete Reaktionsprodukt enthielt 14 Gew% Schwefel.

Es wurden insgesamt drei, nach unterschiedlichen Methoden Thiol-funktionalisierte Graphene, jeweils dargestellt aus TRGO-400, mit unterschiedlichen Schwefelgehalten, als Trägermaterialien für die Immobilisierung von Pt-Nanopartikeln miteinander verglichen (*MARQUARDT*: S 14 %, *MÜLHAUPT*: S 1.2 %, *HERMANS*: S 2.5 %).

Es wurden Immobilisierungsversuche von Pt-Nanopartikeln auf Oberflächen von TRGO-SH, über die thermolytische Zersetzung von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ unter Mikrowellenbedingungen (200 W, 15 min) in Dispersionen von TRGO-SH (*MARQUARDT*, *MÜLHAUPT*, *HERMANS*) in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$, durchgeführt.

Die Reaktionsansätze mit TRGO-SH (*MARQUARDT*) und TRGO-SH (*HERMANS*) führten zur Bildung von Pt-Nanopartikeln. HRTEM Untersuchungen deuteten darauf hin, dass die Pt-Nanopartikel nicht auf den Oberflächen des TRGO-SH abgelagert, sondern unter Entschwefelung der TRGO-SH Materialien, in das Trägermaterial eingelagert wurden. Während des Mikroskopievorganges wurde das dichte Trägermaterial und die geringe Dynamik der Pt-Oberflächenatome der Pt-Nanopartikel wahrgenommen. Die Pt/TRGO-SH Materialien zeigten außerdem keine

katalytischen Aktivitäten in Hydrierungsreaktionen von Benzol zu Cyclohexan mit Diwasserstoff. Dies deutete ebenfalls auf eine Einlagerung oder Umhüllung der Pt-Nanopartikel hin. Die Elementaranalysen der Pt/TRGO-SH Compositmaterialien (*MARQUARDT* und *HERMANS*) zeigten eine deutliche Reduzierung, bis gänzlichen Verlust des Schwefelgehaltes für Pt/TRGO-SH (*MARQUARDT*) und Pt/TRGO-SH (*HERMANS*) an [Pt/TRGO-SH (*MARQUARDT*): S 2.36 Gew.%, Pt Beladung: 8.75 %, 5.0 ± 2.2 nm (HRTEM), 6.6 nm (PXR); Pt/TRGO-SH (*HERMANS*): S 0 Gew% , Pt Beladung: 3.5 %, 2.5 ± 0.9 nm (HRTEM), 2.5 nm (PXR)].

Im Vergleich dazu blieb der Schwefelgehalt von Pt@TRGO-SH (*MÜLHAUPT*) nach der Pt-Nanopartikelsynthese konstant. Die Immobilisierung der Pt-Nanopartikel war für TRGO-SH (*MÜLHAUPT*), unter Erhaltung der dünnen Schichtstruktur des Trägermaterials, analog zu TRGO-400, erfolgreich. [Pt@TRGO-SH (*MÜLHAUPT*): 1.2 Gew% S, Pt-Beladung: 3.2 %, 9 nm (HRTEM), 6.6 nm (PXR)].

Bei der Beladung der TRGO-SH Lagen mit Pt-Nanopartikeln traten Selektivitäten bezüglich einiger TRGO-SH Flakes auf auf (Abb. Z. 2). Dieses Phänomen ließ sich anhand der Exfolierung von unfunktionalisierten Lagen des Trägermaterials nach oder während der Pt-Nanopartikelsynthese erklären. Pt-Nanopartikel wurden demnach selektiv auf schwefelhaltigen Oberflächen abgelagert.

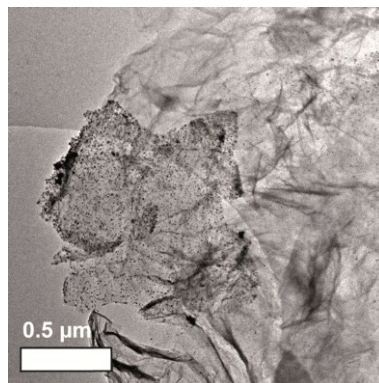


Abb. Z. 2: HRTEM-Aufnahme von Pt@TRGO-SH (*MÜLHAUPT*) mit selektiv beladenen TRGO-SH Lagen.

Thiol-Funktionen mindern die thermischen Stabilitäten von funktionalisierten Graphenmaterialien. Für die erfolgreiche Immobilisierung von Übergangmetall-Nanopartikel auf Oberflächen von funktionalisierten Graphenen, unter Erhalt ihrer hohen Oberflächen und typischen Schichtstrukturen, sollten künftig Synthesestrategien für Übergangmetall-Nanopartikeln unter milden Bedingungen, mit Temperaturen < 100 °C, angewendet werden.

Pt-Nanopartikeldispersionen in ionischen Flüssigkeiten als Zweiphasenkatalysatorsysteme für Hydrosilylierungsreaktionen

Es wurden die Pt-Nanopartikeldispersionen in den ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-3-methyl-imidazolium Tetrafluoroborat [BMIm][BF₄], 1-Decyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [C₁₀-MIm][NTf₂], *n*Butyl-trimethylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [N₄₁₁₁][NTf₂] und 1-*n*Butyl-4-methylpyridinium Tetrafluoroborat [BMpy][BF₄] als Zweiphasenkatalysatorsysteme für Hydrosilylierungsreaktionen an den terminalen und internen Alkinen Phenylacetylen, 1-Octin^{[157],[168]}, 1-Ethynyl-1-Cyclohexanol^[157], 2-Hexin, 2-Heptin, 4-Octin und Phenyl-1-propin mit Triethyl- und Triethoxysilanen mit Triethylsilan und Triethoxysilan getestet.

Die Reaktionsführung unter thermischen und Mikrowellenbedingungen wurden zunächst am Modellsystem Phenylacetylen und Triethylsilan unter Pt/[BMIm][BF₄] Katalyse optimiert.^[166]

Unter thermischen Bedingungen (100 °C, 1 h) konnte ein maximaler Umsatz der regioisomeren Vinylsilane von 97 % und einer *Turn Over Frequency* (TOF) von 388 h⁻¹ [mol (Substrat) : mol (Pt), 400 : 1] erreicht werden. Das Isomerenverhältnis von (*E*)-1-Triethylsilyl-2-phenylethen zu (*E*)-2-Triethylsilyl-2-phenylethen betrug 4 : 1.

Die unter Mikrowellenbedingungen (50 W, 5 min) optimierte Modellreaktion der Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan unter Katalyse von Pt/[BMIm][BF₄], ergab einen Umsatz von 98 % mit einer TOF von 94458 h⁻¹ [mol (Substrat) : mol (Pt), 8000 : 1] und einem Regioisomerengemisch von (*E*)-1-Triethylsilyl-2-phenylethen zu (*E*)-2-Triethylsilyl-2-phenylethen von 2 : 3.

Es wurden die unterschiedlichen Pt-Nanopartikeldispersionen als Katalysatorsysteme an den terminalen Alkinen wie Phenylacetylen, 1-Octin^{[157],[168]}, 1-Ethynyl-1-Cyclohexanol^[157] und den internen Alkinen 2-Hexin, 2-Heptin, 4-Octin und Phenyl-1-propin mit Triethyl- und Triethoxysilanen unter thermischen Bedingungen und unter Mikrowellenbedingungen getestet. Die Substrate wurden stets zu Regioisomerengemischen der (*E*)-Vinylsilane, mit Ausnahme des symmetrischen Vinylsilans (*E*)-4-Triethylsilyl-4-octen, umgesetzt. Die erreichten *Turn Over Frequencies* (TOFs) lagen für konventionelle thermische Reaktionen (90-150 °C, 1 h)^[157] zwischen 10 h⁻¹ und 432 h⁻¹^[157]. Für Reaktionen unter

Mikrowellenbedingungen (50 -200 W, 5-10 min) lagen die TOFs zwischen 96 h^{-1} und 994458 h^{-1} .^[166]

Die Rückgewinnung der Katalysatorphase wurde durch Abpipettieren, und simultane Aufreinigung von Katalysatorphase und Reaktionsprodukten, durch Destillation oder Extraktion der organischen Phase vorgenommen. Es trat jedoch stets ein Verlust der Katalyseaktivität bei der Wiederverwendung der Katalysatorphase mit jedem weiteren Reaktionslauf, unabhängig von der Aufreinigungsmethode, auf. Nach zwei bis fünf Reaktionsläufen sanken die Katalyseaktivitäten soweit ab, dass keine Umsätze mehr detektiert wurden. Es bildeten sich auch stets Gemische von regioisomeren Vinylsilanen, wobei die Variation der Katalysatorsysteme kein Einfluss auf die Selektivitäten nahm. Die verminderten Katalyseaktivitäten bei der Wiederverwendung von zurückgewonnen Pt-Nanopartikeldispersionen wären mit einem Katalysatorverlust („Leaching“-Effekt) zu erklären. Es fanden sich jedoch keine Hinweise auf „Leaching-Effekte“ über die HAADF-STEM Analyse der organischen Phase nach der Katalyse. Bei der Verwendung von Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten für die Pt-Katalysatorphase könnte die Bildung von Pt-*N*-heterocyclischen Komplexen an den Oberflächen der Pt-Nanopartikel eine Vergiftung des Katalysators hervorgerufen haben. Da jedoch der Verlust der Katalysatoraktivität nach der Rückgewinnung und Wiederverwendung von Ammonium-basierten Katalysatorphasen ebenfalls auftrat, blieb als Erklärung der Katalysatorvergiftung die Koordination der terminalen oder internen Alkine oder der Vinylsilane an die katalytisch aktiven Zentren der Pt-Nanopartikel.

Ergänzend zu den Pt-Nanopartikeldispersionen in ionischen Flüssigkeiten wurde auch die Dispersion von Pt/Propylencarbonat als Zweiphasenkatalysatorsystem für Hydrosilylierungsreaktionen unter Mikrowellenbedingungen eingesetzt. Es bildete sich nach Beendigung der Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan kein Zweiphasensystem aus, was die Rückgewinnung des Katalysators verhinderte. Der Umsatz der regioisomeren Produkte (*E*)-1-Triethylsilyl-2-phenylethen und (*E*)-2-Triethylsilyl-2-phenylethen (2 : 1) lag bei 81 % mit einer TOF von 688 h^{-1} [mol (Substrat) : mol (Pt), 2000 : 1].

Ir@TRGO als Heterogenkatalysator für die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan

Der Ir@TRGO-400 Prototyp [1 mg, Beladung: 5.9 % Ir, 0.000307 mmol Ir; mol (Substrat) : mol (Metall), 3636761 : 1] wurde als Heterogenkatalysator in der Hydrierungsreaktion von Benzol (0.011 mol, 1.0 ml) mit Diwasserstoff (10 bar) unter thermischen Bedingungen von 100 °C für 1 h eingesetzt. Die katalytische Aktivität des Ir@TRGO Prototyps nahm bis zum sechsten Reaktionslauf stetig zu. Die Reaktion wurde nach maximal 1 h Reaktionszeit abgebrochen. Die maximale Aktivität erreichte, bei vollständigem Umsatz des Benzols zu Cyclohexan, eine TOF_{max} von 44788 h^{-1} . Die zunächst geringere Aktivität (unvollständiger Umsatz nach 1 h Reaktionszeit) war dem noch im Katalysatormaterial vorhandenen $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ geschuldet. $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ zersetzte sich jedoch mit zunehmender Reaktionszeit und aufeinander folgenden Reaktionsläufen. Das bei der Zersetzung freiwerdende CO vergiftete den Katalysator partiell, was zu einer verzögerten Initiation des Katalyseprozesses führte. Es wurden insgesamt zehn Reaktionsdurchläufe unter neunmaliger Aufreinigung und Rückgewinnung des Ir@TRGO-400 Prototypkatalysators, durch Entfernung der flüchtigen Reaktionsprodukte unter reduziertem Druck, ausgeführt. Auf diesem Wege wurde eventuell auftretender Katalysatorverlust durch „Leaching-Effekte“ ausgeschlossen und die Heterogenität des Katalysators gewährleistet.

Pt@TRGO-SH (Pt-NPs geträgert auf TRGO-SH Lagen) und Pt/TRGO-SH (Pt-NPs umhüllt vom Kohlenstoffmaterial) wiesen keine katalytischen Aktivitäten in den Hydrierungsreaktionen von Benzol mit Diwasserstoff zu Cyclohexan auf.

5 Summary

The work discussed in this thesis involves the syntheses of dispersions of transition-metal nanoparticles and the deposition of transition-metal nanoparticles on surfaces of functionalized graphenes.

Dispersions of Pt-nanoparticles in ionic liquids and metal nanoparticle/thermally reduced graphite oxide composite materials were used as recyclable catalytic systems in hydrosilylation and hydrogenation reactions.

The syntheses of transition-metal nanoparticles with small diameters (< 10 nm), narrow size distributions and longtime stabilities were carried out by hydrogen reduction of metal salts or by decomposition of metal-organic precursors like metal carbonyls and hydrocarbyl complexes, under photolytic conditions, conventional or microwave-assisted heating without the need of additional stabilizers in ionic liquids, protic, aprotic polar and aprotic nono-polar organic solvents.

Dispersions of transition-metal nanoparticles in functionalized and unfunctional ionic liquids

Mn- and Co-nanoparticles were obtained from microwave-assisted decomposition of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in the carboxyl-functionalized imidazolium-based ionic liquid 1-methyl-3-(3-carboxyethyl)-imidzolium tetrafluoroborate $[\text{EmimCO}_2\text{H}][\text{BF}_4]$ with particle diameters of 4.3 ± 1.0 nm (Mn) and 1.6 ± 0.3 nm (Co).^[101]

Six months after syntheses the Mn-nanoparticles in $[\text{EMImCO}_2\text{H}][\text{BF}_4]$ stored under nitrogen atmosphere showed a decrease of diameters (2.4 ± 0.5 nm). Such a decrease in size is counter-intuitive to the expected slow aggregation or growth of kinetically stabilized small metal nanoparticles.^[101] With the good coordinating ability of the carboxylate group some chemical etching of the transition-metal nanoparticles by the ionic liquid may be possible.^[101] A slow redox reaction between reactive surface metal atoms and carboxylic acid could yield molecular metal-carboxylate complexes and H_2 , effectively leading to a reduced particle size after a few months.^[101]

The stabilization of transition-metal nanoparticles in non-functionalized ionic liquids is primarily based on the anions of the ionic liquids, which form the immediate layer around the nanoparticle. The carboxylic acid group of the imidazolium-cation of $[\text{EMImCO}_2\text{H}][\text{BF}_4]$ exert an alternative stabilization on the Mn- and Co-nanoparticles because of specific interactions of the functional group with the

particle surface. The donor atoms of the carboxylic-acid group can attach to the metal nanoparticle like an extra stabilizing capping ligand.^[101] The stabilization of metal nanoparticles in functionalized imidazolium-based ionic liquids occurs through the cation with its functional group.^[101]

Fe- (1.6 ± 0.6 nm) and Ag-nanoparticles with small diameters (4 ± 1 nm) were obtained in the imidazolium-imidzolate based ionic liquid 1-methyl-3-octyl-imidazolium 4,5-dicyano-2-methyl-imidazolate [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] from the microwave assisted decomposition of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.

The microwave-assisted decomposition of AgPF_6 in presence of the auxiliary base *n*butylimidazole in [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] resulted in small Ag-nanoparticles. The microwave-assisted decomposition of AgPF_6 without the auxiliary base *n*butylimidazole in [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] led to formation of massive polyhedral Ag-nanoparticles and nut-like Ag core-shell nanostructures [M (core) = M (shell) = Ag; entire diameter ~ 100 -400 nm (HAADF-STEM)]. Shell and core of the Ag nanostructures were separated from each other. Nut-like nanostructures have not been described in literature before.

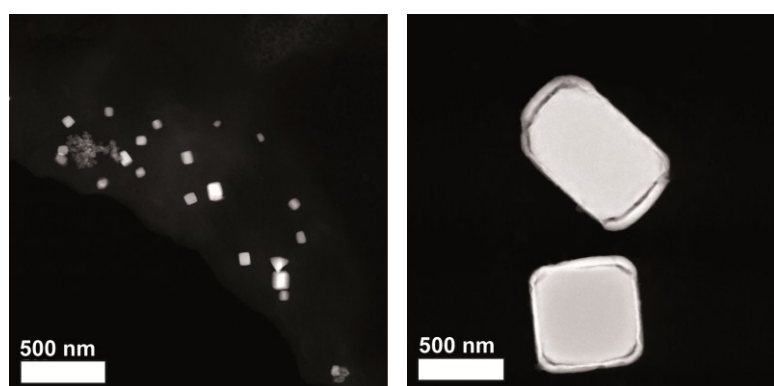


Fig. 1: HAADF-STEM micrographs. Left: Polyhedral shaped Ag-nanoparticles. Right: Nut-like Ag Core-Shell nanostructures.

Attempts to synthesize Ru-, Rh-, Pt- and Re-nanoparticles by decomposition of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ and $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, respectively in [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] did not result in nanoparticles. Samples were negatively analyzed by HAADF-STEM.

Also attempts for nanoparticles syntheses of Fe, Co, Ru, Rh, Ag, Re and Pt in imidazolium-imidazolate based ionic liquids 1-butyl-2-methyl-imidazolium 4,5-dicyano-2-methyl-imidazolate [BMIm][4,5-diCN-2-Me-Im], 1-butyl-3-methyl-imidazolium 4,5-dicyano-2-undecyl-imidazolate [BMIm][4,5-diCN-2-C₁₁-Im] and 1-

butyl-3-methyl-imidazolium 4,5-dicyano-2-octyl-imidazolate [BMIm][4,5-diCN-Oct-Im] have failed or the HRTEM-characterizations have not been finished.

Transition-metal nanoparticles in dispersions of ionic liquids in comparison to protic, aprotic polar and aprotic non-polar organic solvents.

Transition-metal nanoparticle dispersions of Mn-, Mo-, Ru-, Rh and Pt-nanoparticles were obtained by thermolytic, microwave-assisted or photolytic decomposition of their metal-organic precursors [$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, and $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$] without additional stabilizers in different solvents.

The Pt-hydrocarbyl complex was used as metal sources for Pt-nanoparticles which could not be synthesized by decomposition of stable metal carbonyl complexes. The satisfactory thermal, microwave-assisted or photolytic decomposition of methylecyclopentadienyl-trimethylplatinum(IV) $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ resulted in longtime stable dispersions of nanocrystalline Pt-particles with small diameters and narrow size distributions [thermolytic decomposition: $\sim 1\text{-}9$ nm, microwave-assisted decomposition: $\sim 2\text{-}5$ nm, photolytic decomposition: $\sim 1\text{-}5$ nm (HAADF-STEM analysis)] in ionic liquids (1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate [BMIm][BF_4], 1-decyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [$\text{C}_{10}\text{-MIIm}$][NTf_2], *n*butyl-trimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [N_{4111}][NTf_2], 1-*n*butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate [BMpy][BF_4]), in protic solvents (glycol and glycerol), in aprotic polar solvents (propylene carbonate, glycerol carbonate) and in the aprotic non-polar solvent diphenylmethane.^[166]

Attempts of growing Pt-nanoparticles in diethyl carbonate, ethylene carbonate and butylene carbonate failed. No Pt-nanoparticles could be identified in the samples by using HAADF-STEM analyses.

A precipitate of non-stabilized Pt-nanoparticles was isolated from a Pt/[BMIm][BF_4] dispersion (0.5 mass%) synthesized by microwave-assisted decomposition of $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ in [BMIm][BF_4]. For HAADF-STEM analysis, the precipitate was redispersed in acetone and stable Pt-nanoparticles (1.6 ± 0.7 nm) were identified by HAADF-STEM analysis.

The microwave-assisted decomposition of $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ and $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ in *n*butylimidazole resulted in longtime-stable metal nanoparticles of Mo [2.3 ± 0.4 nm (TEM)], Mn [7.9 ± 1.8 nm (TEM)], Rh [1.8 ± 0.3 nm (TEM)] and Ru [2.3 ± 0.5 nm (TEM)]. The molecular structure of *n*butylimidazole is similar to

molecular structure of imidazolium-cations of imidazolium-based ionic liquids. *n*-butylimidazole was used as scavenger for acidic byproducts in the Ag-nanoparticle syntheses by hydrogen reductions of silver salts in [BMIm][BF₄].

Deposition of Rh-, Ru- and Ir-nanoparticles on surfaces of thermally reduced graphite oxide.

Functionalized graphens are promising support materials with high specific surface areas of 400 m² g⁻¹ up to 1500 m² g⁻¹ for the immobilization of catalytic active species, e. g. noble-metal nanoparticles. The oxygen-functionalities of thermally reduced graphite oxide (TRGO) provide the adsorption of Ru, Rh and Ir-metal nanoparticles.^[170]

The decomposition of Ru₃(CO)₁₂, Ru₆(CO)₁₆ and Ir₄(CO)₁₂ in dispersions of thermally reduced graphite oxide under optimized microwave-assisted heating conditions in [BMIm][BF₄] resulted in Ru-, Rh- and Ir@TRGO-400 composite materials [Ru 1.8 nm (PXR), Rh 3.3 nm (PXR), Ir (before catalysis) 1.3 ± 0.4 nm (HRTEM), Ir (after catalysis) 3.1 nm (PXR)]. The ionic liquid acts as stabilizing dispersant for exfoliated sheets of (few-layer) TRGO-400 and as matrix for metal nanoparticle formation. The typical microwave conditions did not succeed in the complete decomposition of Ir₄(CO)₁₂. The Ir-content in the Ir@TRGO composite material was determined from AAS-analysis to 5.9 %. The Ir@TRGO prototype-material still contained Ir₄(CO)₁₂. Apart from this, the Ir@TRGO prototype was successfully tested as heterogeneous catalyst in hydrogenation of benzene (see below). The formation of Pt-nanoparticles following the procedure described above, by microwave-assisted decomposition of MeCpPt(Me)₃ in dispersion of TRGO-400 in [BMIm][BF₄], failed.

It has been shown that the use of propylene carbonate instead of ionic liquid [BMIm][BF₄] as dispersant for starting materials TRGO-400 and Ru₃(CO)₁₂ and the complete microwave assisted decomposition of Ru₃(CO)₁₂ led to formation of larger irregular-shaped Ru-nanoparticles decorating the sheets of TRGO-400. The absence of the ionic liquid stabilizing-effect apparently led to growth of larger Ru-nanoparticles supported on TRGO-400 surfaces [5 ± 3 nm (HRTEM), 10.6 nm (PXR)].

Immobilization of Pt-nanoparticles on thiol-functionalized graphene surfaces

Hydroxy-functionalities of TRGO-400 were derivatized to thiol-groups by using three different methods (*MARQUARDT*, *MÜLHAUPT* und *HERMANS*).

The general abbreviation TRGO-SH is used in the following for thiol-functionalized graphene-materials and does not specify the synthetic route.

The route of the thiol-functionalization used in this thesis was a three-step reaction sequence. In the first step carboxylic- and carbonyl-functionalities of TRGO-400 were reduced by LiAlH_4 to hydroxy-groups. In the second step the hydroxy-functionalized reaction product was converted to the thioester by a *MITSUNOBU*-reaction.^[169] The thioester was then hydrolyzed by potassium-hydroxide solution in methanol.^[169] After work-up the reaction product was obtained as a black solid. The sulfur content was determined from elemental analysis to 14 wt%.

Three different TRGO-SH materials with different sulfur contents (*MARQUARDT*: S 14 %, *MÜLHAUPT*: S 1.2 %, *HERMANS*: S 2.5 %) were compared as supports for the immobilization of Pt-nanoparticles by microwave-assisted decomposition of $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ in dispersions of TRGO-SH in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$.

For TRGO-SH (*MARQUARDT* and *HERMANS*) Pt-nanoparticles were obtained. They were not immobilized on surfaces of TRGO-SH but coated or enveloped by the TRGO-SH material [$\text{Pt}/\text{TRGO-SH}$ (*MARQUARDT*): S 2.36 wt.%, Pt Beladung: 8.75 %, 5 ± 2 nm (HRTEM), 6.6 nm (PXR); $\text{Pt}/\text{TRGO-SH}$ (*HERMANS*): S 0 wt%, Pt Beladung: 3.5 %, 2.5 ± 0.9 nm (HRTEM), 2.5 nm (PXR)].

HRTEM analysis pointed to the coating theory through the visibility of thick carbon material and low dynamics of the surface atoms of Pt-nanoparticles during the microscopy process. Elemental analysis showed that the sulfur content decreased drastically in $\text{Pt}/\text{TRGO-SH}$ (*MARQUARDT* und *HERMANS*). A defunctionalization of TRGO-SH occurred during the Pt-nanoparticle formation and coating process.

The immobilization of Pt-nanoparticles on surfaces of TRGO-SH (*MÜLHAUPT*) by obtaining $\text{Pt}@/\text{TRGO-SH}$ was successful [$\text{Pt}@/\text{TRGO-SH}$ (*MÜLHAUPT*): 1.2 wt% S, Pt-loading: 3.2 %, 9 nm (HRTEM), 6.6 nm (PXR)]. Pt-nanoparticles were deposited on thin flakes of TRGO-SH (*MÜLHAUPT*). The sulfur content of the composite material was equal to the sulfur content of the starting material TRGO-SH (*MÜLHAUPT*).

Some flakes of TRGO-SH are preferred for the deposition of Pt-nanoparticles. This phenomenon could be explained by exfoliation of unfunctionalized TRGO-SH layers

after Pt-nanoparticles synthesis so Pt-nanoparticles are selectively deposited on sulfur-containing surfaces (Fig. 2).

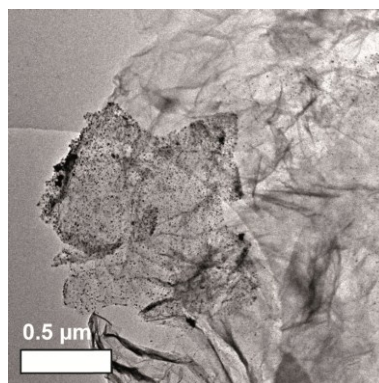


Fig. 2: Selectivity in deposition of Pt-nanoparticles on sheets of TRGO-SH.

A higher content of thiol-groups in functionalized graphenes decreases the thermal stability of these compounds. Approaches of immobilization of transition-metal nanoparticles should therefore be carried out under mild conditions at low temperatures.

Dispersions of Pt-nanoparticles in ionic liquids as biphasic catalytic-systems for hydrosilylation reactions.

Dispersions of Pt-nanoparticles in the ionic liquids (1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate [BMIm][BF₄], 1-decyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₁₀-MIm][NTf₂], *n*butyl-trimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [N₄₁₁₁][NTf₂] und 1-*n*butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate [BMpy][BF₄]) were used as biphasic catalytic systems in hydrosilylation reactions of terminal and internal alkyes (phenylacetylene, 1-octyne^{[157],[168]}, 1-ethynyl-1-cyclohexanol^[157], 2-hexyne, 2-heptyne, 4-octyne und phenyl-1-propyne) with triethylsilane and triethoxysilane.

Thermal and microwave-assisted reaction conditions were optimized for the model-system of phenylacetylene and triethylsilane catalyzed by Pt/[BMIm][BF₄].^[166]

Under thermal conditions a conversion of 97 % to regioisomeric vinylsilanes (*E*)-1-triethylsilyl-2-phenylethene and (*E*)-2-triethylsilyl-2-phenylethene (ratio 4 : 1) at a turn over frequency (TOF) of 388 h⁻¹ [mol (substrat) : mol (Pt), 400 : 1] was obtained. Under optimized microwave hydrosilylation conditions for the model-system a conversion of 98 % to regioisomeric vinylsilanes (*E*)-1-triethylsilyl-2-

phenylethene and (*E*)-2-triethylsilyl-2-phenylethene (ratio 2 : 3) at a turn over frequency (TOF) of 94458 h⁻¹ [mol (substrat) : mol (Pt), 8000 : 1] were obtained.

Different dispersions of Pt-nanoparticles in ionic liquids were tested in hydrosilylation reactions of terminal alkynes under thermal conditions using substrates phenylacetylene, 1-octyne and 1-ethynyl-1-cyclohexanol. Regioisomers of (*E*)-vinylsilanes were obtained (except the symmetric vinylsilane (*E*)-4-Triethylsilyl-4-octene). Under thermal reaction conditions (90-150 °C) TOFs between 10 h⁻¹ and 432 h⁻¹ were achieved. Under microwave conditions (50 W-200 W, 5-10 min) TOFs between 96 h⁻¹ and 994458 h⁻¹ were reached.

The recovery of the Pt/ionic liquid phase was tested by pipetting, distillation and extraction. The reuse of the catalyst in further reaction runs showed a decrease of catalytic activity, independent of work-up procedures. The catalyst was reused up to five times in catalytic runs of hydrosilylation reaction.

The decrease of catalytic activity could have been caused by leaching-effects but there was no hint from HAADF-STEM analyses of the product phase.

Pt-*N*-heterocyclic carbene complexes could be formed from surface atoms of Pt-nanoparticles using imidazolium-based ionic liquids as dispersant. Pt-NHC complexes could have poisoned the catalyst by strong coordination to active sites of Pt-nanoparticles. The loss of catalytic activity occurred with recovery and reuse of Pt/ammonium-based ionic liquid dispersions as catalysts. Thus we suggest catalyst poisoning by coordination of substrate or reaction products.

Pt/propylene carbonate dispersion was tested as biphasic liquid-liquid catalytic systems for the hydrosilylation of phenylacetylene with triethylsilane under microwave conditions. After the first reaction run, one phase was formed from catalyst and reaction products. No phase separation was possible. Regioisomers (*E*)-1-triethylsilyl-2-phenylethene and (*E*)-2-triethylsilyl-2-phenylethene were yielded in 81 % and a ratio of 2 : 1 with TOF of 688 h⁻¹ [mol (substrate) : mol (Pt), 2000 : 1].

Ir@TRGO as heterogenous catalyst in hydrogenation reactions of benzene

The prototype-material of Ir@TRGO-400 [1 mg, 5.9 % Ir, 0.000307 mmol; mol (substrate) : mol (metal), 3636761 : 1] was used as heterogenous catalyst in hydrogenation (10 bar H₂) reaction of benzene (0.011 mol, 1.0 ml) to cyclohexane under recovery and reuse of the catalyst in ten reaction runs.

The catalytic activities increased steadily until the sixth reaction run. In the sixth run the maximum catalytic activity was reached and remained constant in four additional hydrogenation runs. The increase of the catalytic activity could be explained by the decomposition of residual $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ in the prototype Ir@TRGO-400 . $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ decomposed during the reaction under CO release. CO inhibited the catalytic activity in a competitive mechanism by blocking active sites of the Ir-nanoparticles. The Ir@TRGO-400 catalyst was recovered by removing volatile reaction products under reduced pressure. The heterogeneous character of the hydrogenation catalyst was guaranteed under this work-up technique by excluding leaching-effects.

Pt@TRGO-SH and Pt/TRGO-SH did not show any catalytic activity in hydrogenation of benzene to cyclohexane by dihydrogen.

6 Experimentaltteil

6.1 Chemikalien

Kommerziell erworbene Reagenzien und Lösungsmittel wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt (Tabelle 20 und Tabelle 21).

Tabelle 20: *In dieser Arbeit verwendete kommerziell erhältliche Chemikalien unter Angaben von Reinheit und Bezugsquelle.*

Eintrag	Substanz	Reinheit	Bezugsquelle
1	Aceton	99.5	SIGMA ALDRICH
2	Aceton-d ₆	98.5 D	ROTH
3	AgPF ₆	98	ALFA AESAR
4	Benzol	99.8	SIGMA ALDRICH
5	[BMIm][BF ₄]	99	IOLITEC
6	[BMpy][BF ₄]	99	IOLITEC
7	Butylencarbonat	98	ABCR
8	<i>n</i> Butylimidazol	99	ALFA AESAR
9	CaH ₂	95	SIGMA ALDRICH
10	Chloroform-d	99.8	EURISIO-TOP
11	[C ₁₀ -MIm][NTf ₂]	99	IOLITEC
12	Co ₂ (CO) ₈	> 90	SIGMA ALDRICH
13	Cyclohexan	99	MERCK
14	DIAD	95	SIGMA ALDRICH
15	Diethylcarbonat	99	SIGMA ALDRICH
16	Diethylether	99.8	SIGMA ALDRICH
17	Diphenylmethan	99	MERCK
18	Essigsäureethylester	99	CARLO ERBA
19	Ethanol	99.9	VWR
20	1-Ethynyl-cyclohexanol	99	SIGMA ALDRICH
21	Ethylencarbonat	98	SIGMA ALDRICH
22	Fe ₂ (CO) ₉	99	SIGMA ALDRICH
23	Glycerin	99	ALFA AESAR

Eintrag	Substanz	Reinheit	Bezugsquelle
24	Glycol	99.5	ROTH
25	Salzsäure	37	VWR
26	2-Heptin	98	SIGMA ALDRICH
27	Salpetersäure	100	MERCK
28	2-Hexin	97	SIGMA ALDRICH
29	Ir ₄ (CO) ₁₂	98	ABCR
30	Kaliumbromid	for IR-Spectroscopy Spectranal	SIGMA ALDRICH
31	Kaliumhydroxid	85-100	SIGMA ALDRICH
32	K ₂ PtCl ₄	98	SIGMA ALDRICH
33	Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH ₄)	–	MERCK
34	Methanol	99	ALDRICH
35	Mn ₂ (CO) ₁₀	98	ACROS ORGANICS
36	Mo(CO) ₆	98	ABCR
37	[N ₄₁₁₁][NTf ₂]	99	IOLiTEC
38	NaOH	99	APPLI CHEM
39	Na ₂ SO ₄	> 99	MERCK
40	NEt ₃	99	SIGMA ALDRICH
41	1-Octin	97	SIGMA ALDRICH
42	4-Octin	99	SIGMA ALDRICH
43	Phenylacetylen	98	SIGMA ALDRICH
44	Phenyl-1-Propin	99	SIGMA ALDRICH
45	Phosphorsäure (85 %)	99.9	SIGMA ALDRICH
46	PPh ₃	99	ACROS ORGANICS
47	Propylencarbonat	99	SIGMA ALDRICH
48	Pt(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3- tetramethyldisiloxan	0.05 M in Poly(dimethylsiloxan)	SIGMA ALDRICH
49	Re ₂ (CO) ₁₀	98	ABCR
50	Rh ₆ (CO) ₁₆	98	ABCR
51	Ru ₃ (CO) ₁₂	99	STREM CHEMICALS
52	THF	99	SIGMA ALDRICH

Eintrag	Substanz	Reinheit	Bezugsquelle
53	Thioessigsäure	96	SIGMA ALDRICH
54	TMS	99.5	SIGMA ALDRICH
55	Triethoxysilan	95	SIGMA ALDRICH
56	Triethylsilan	99	SIGMA ALDRICH

Tabelle 21: In dieser Arbeit verwendete Chemikalien, die nicht kommerziell erworben wurden, unter Angaben der Bezugsquelle.

Eintrag	Substanz	Bezugsquelle
1	[BMIm][4,5-diCN-2-C11-Im]	AK PROF. HOLDT, Universität Potsdam
2	[BMIm][4,5-diCN-2-Me-Im]	AK PROF. HOLDT, Universität Potsdam
3	[BMIm][4,5-diCN-2-Oct-Im]	AK PROF. HOLDT, Universität Potsdam
4	[EmimCO ₂ H] [BF ₄]	AK PROF. TAUBERT, Universität Potsdam
5	[OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im]	AK PROF. HOLDT, Universität Potsdam
6	MeCpPt(Me) ₃	AK PROF. GANTER, Universität Düsseldorf
7	TRGO-SH (HERMANS)	AK PROF. HERMANS, Universität Louvain-la-Neuve
8	TRGO-SH (MÜLHAUPT)	AK PROF. MÜLHAUPT, Universität Freiburg

6.2 Geräte und Messparameter

6.2.1 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die Atomabsorptionsspektroskopie wurde am Gerät *AAnalyzer 100* des Herstellers *PERKIN ELMER* in Düsseldorf, und am Gerät *AAS PERKIN ELMER 4110 ZL ZEEMAN* in Freiburg durchgeführt.

6.2.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem *ELEMENTAR vario MICRO cube* gemessen.

6.2.3 Gasanlage



Abb. 79: *BÜCHI Pressflow Gas Controller für Gasreaktionen*



Abb. 80: *Links: Zylindrische Glashülse mit Magnetrührstab. Rechts: Edstahlautoklav.*

Die Hydrierungsreaktionen wurden an der Gasanlage mit *Pressflow Gas Controller* der Firma *BÜCHI* durchgeführt. Die Edstahlautoklaven wurde mit einer zylindrischen Glashülse beschickt. In diese wurden Substrat und Katalysator eingebracht, um Einflüsse des Edstahls auf den Reaktionsverlauf auszuschließen.^[163] Für die Hydrierungsreaktionen wurde Diwasserstoff (4-10 bar) aufgedrückt.

6.2.4 Infrarot Spektroskopie

Die infrarotspektroskopischen Messungen wurden an einem *BRUKER IR Tensor 37* vorgenommen. Für Messungen im ATR Modus wurde das Gerät mit einer *Platinum ATR-QL Diamant Einheit* beschickt.

6.2.5 Magnetresonanzspektroskopie (NMR)

^1H -NMR spektroskopische Messungen (200 MHz und 500 MHz) wurden an den Geräten *Avance DRX 200* und *Avance DRX 500* des Herstellers *BRUKER* vorgenommen. ^{13}C -NMR (^1H -breitbandentkoppelte) spektroskopische Messungen wurden am Gerät *Avance DRX 500* des Herstellers *BRUKER* bei 125.75 MHz vorgenommen. Als Referenz diente TMS (0.01 %) als interner Standard (0.0 ppm) in CDCl_3 oder das Lösungsmittelrestsignal von Aceton- d_6 (2.04 ppm).

6.2.6 Labor-Mikrowellensystem

Für die Mikrowellenreaktionen wurde ein Labormikrowellensystem der Firma *CEM* des Modelltyps *Discover* verwendet.

Die Mikrowellenreaktionen wurden im „closed-vessel“ Modus wurden in Fiolen (10 ml) durchgeführt. Diese wurden mit Bördelkappen aus Aluminium (Ø 20 mm, Ganzabrisskappe mit Butyl/PTFE Septum), beziehungsweise Schnappverschlüssen (*InelliVent Deckel* mit Septum, Ø 20 mm) verschlossen.

Alle Reaktionen wurden nach der Methode der Standardkontrolle ausgeführt. Hierbei erfolgte die Einstrahlung einer definierten Leistung [W], bis Kontrollpunkte einer definierten Maximaltemperatur (250 °C) und eines definierten Maximaldrucks (3 bar) bei mittlerer Rührgeschwindigkeit erreicht wurden. Die „run time“ bezeichnet die maximale Laufzeit einer Methode, wenn in einer Situation der Kontrollpunkt nicht erreicht wurde. Die „hold time“ bezeichnet die Zeit, in der das System die Kontrollparameter aufrecht erhielt.^[164]

6.2.7 Röntgen Pulver Diffraktometrie (PXRD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde an einem *BRUKER D2 Phaser* [300 W, 30 kV, 10 mA, Cu-K α Strahlung ($\lambda = 1.5 \text{ \AA}$), Goniometerradius $d = 141 \text{ mm}$] bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurde ein *low-background sampleholder* ohne *Kuppel* verwendet.

Tabelle 22: Messparameter für die PXRD-Messungen.

Eintrag	Messzeit [s]	2 Theta [degree]		Step Size [degree]	Scan Rate [s/degree]
		Anfang	Ende		
1	3467	5	70	0.02	53
2	6912	5	70	0.02	106
3	51793	5	70	0.02	797
4	30207	5	90	0.045	671
5	9968	5	105	0.026	383.4

Der durchschnittliche Durchmesser der Nanokristallite wurde aus PXRD-Daten über die *SCHERRER*-Gleichung (1) berechnet.^{[138],[137]}

$$(1) \quad \varepsilon = \frac{K\lambda}{B\cos\theta_B}$$

ε = Durchschnittsgröße des Nanokristallits [\AA]

K = *SCHERRER*-Faktor, 0.9 ^[138]

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung ($\text{Cu } K_\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$)

B = Halbwertsbreite des Reflexes

θ_B = Winkel am Peak-Maximum [degree]

6.2.8 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Transmissionselektronenmikroskopie wurde an einem *LEO 912 Omega* des Herstellers *ZEISS* bei einer Arbeitsspannung von 120 kV an der Universität Freiburg aufgenommen.

6.2.9 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Hochauflösende Scanning-Transmissionselektronenmikroskopie (HRSTEM)

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie und/oder high-angle annular darkfield scanning electron microscopy (HAADF-STEM) wurde an Geräten *TECNAI G² F 20 (S)TEM*, *TITAN 80-300 image CS-corrected* und *TITAN 80-300*

probe CS-corrected STEM, sowie am TITAN³ 60-300 der Firma FEI am Ernst Ruska Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen des Forschungszentrums Jülich vorgenommen.

Das *TECNAI G² F 20 (S)TEM* wurde für die Mikroskopie von Nanopartikelproben, präpariert aus Dispersionen, bei einer Arbeitsspannung von 200 kV betrieben. Das *TITAN 80-300 image CS-corrected*, das *TITAN 80-300 probe CS-corrected STEM* und das *TITAN³ 60-300* wurden für die Mikroskopie von Übergangsmetall-Nanopartikeln, präpariert aus Dispersionen, bei einer Arbeitsspannung von 300 kV betrieben.

Für die Mikroskopie von ÜM@TRGO-400 und ÜM@TRGO-SH Proben wurde das *TITAN 80-300 image CS-corrected* und das *TITAN³ 60-300* bei einer Arbeitsspannung von 80 kV betrieben.

Die statistische Auswertung der Partikeldurchmesser erfolgte aus HAADF-STEM Aufnahmen mit *Digital Micrograph (GATAN)* oder aus HRTEM Aufnahmen durch Auszählen per Hand. Bei unregelmäßigen Partikelformen wurde stets der größte Durchmesser berücksichtigt.

6.2.10 UV-Reaktorsystem

Das UV-Reaktorsystem des Herstellers *HERAEUS*, bestehend aus UV-Tauchstrahler TQ 150 (Quecksilber Mitteldruckstrahler; $\lambda_{\max} = 253 \text{ nm}$) mit Anschlussleitung, Kühlmantel aus Quarzglas und Stromversorgungsgerät, wurde für photolytische Reaktionen verwendet.

6.2.11 Zentrifuge

Es wurde die Zentrifuge *EBA 8S* des Hersteller *HETTICH* verwendet.

6.3 Übergangsmetall-Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten

6.3.1 Mn- und Co-/1-Methyl-3-(3-carboxyethyl)-imidzolium Tetrafluoroborat und Versuche zur Darstellung von Mo- und Rh/1-Methyl-3-(3-carboxyethyl)-imidzolium Tetrafluoroborat (19)

Es wurden jeweils die Metallcarbonyle der Übergangsmetalle Mn, Co, Mo und Rh (0.5 mass% Metall relativ zu IL) in 1-Methyl-3-(3-carboxyethyl)-imidzolium Tetrafluoroborat [EmimCO₂H][BF₄] **19** (0.5 ml) eingewogen und in der ionischen Flüssigkeit für 12 h bei RT unter lebhaftem Rühren gelöst oder dispergiert. Die Lösungen oder Dispersionen der Metallvorläufer in [EmimCO₂H][BF₄] wurden thermisch unter Einfluss von Mikrowellenstrahlung (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min) erhitzt. Im Anschluss wurden die erhaltenen dunkelbraunen bis schwarzen Dispersionen von Übergangsmetall-Nanopartikeln in [EmimCO₂H][BF₄] unter reduziertem Druck zur Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte entgast und unter N₂-Atmosphäre gelagert.

Es wurden für die Metalle Co- und Mn-NP Dispersionen in [EmimCO₂H][BF₄] erhalten.

TEM: Statistische Auswertung der Partikeldurchmesser für Mn- und Co-NPs (Tabelle 23).^[101] Für Mo wurden keine Partikel erhalten. Für Rh wurden ovale Partikel mit Durchmessern von etwa 80 nm und netzartige Verwachsungen ohne definierte Strukturen erhalten. Eine statistische Auswertung konnte nicht vorgenommen werden.

Tabelle 23: Einwaagen der Metallcarbonyle für die Darstellung von 0.5 mass% ÜM-NP Dispersionen (ÜM = Mn, Co, Mo, Rh) in 1-Methyl-3-(3-carboxyethyl)-imidazolium Tetrafluoroborat und die statistische Auswertung der Partikeldurchmesser aus TEM-Aufnahmen.

Eintrag	Metallcarbonyl	m [mg]	n [mmol]	$\bar{\varnothing} \pm \sigma^a$ [nm] \pm [nm]	
				sechs Wochen	sechs Monate
1 ^[101]	Mn ₂ (CO) ₁₀	26.8	0.068	4.3 \pm 1.0 ^b	2.4 \pm 0.3 ^c
2 ^[101]	Co ₂ (CO) ₈	21.8	0.064	1.6 \pm 0.3 ^d	2.4 \pm 0.5 ^e
3	Mo(CO) ₆	20.7	0.780	–	–
4	Rh ₆ (CO) ₁₆	13.0	0.012	–	–

^a Mittlerer Partikeldurchmesser \pm Standardabweichung, ermittelt aus TEM-Aufnahmen. ^b 100 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: sechs Wochen. ^c 101 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: sechs Monate. ^d 100 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: sechs Wochen. ^e 56 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: sechs Monate.

6.3.2 Fe- und Ag-NPs 1-Methyl-3-octyl-imidazolium 4,5-Dicyano-2-methyl-imidazolot [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] (20) und Versuche zur Darstellung von Co-, Ru-, Rh- und Re-NP in [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im]

Es wurden jeweils die metallorganischen Vorläufer (Tabelle 24) der Übergangsmetalle Fe, Co, Ru, Rh, Ag und Re (0.5-2 mass% Metall relativ zu IL) in [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] **20** (0.7-1.04 g) eingewogen und in der RT-IL für 12 h bei RT unter lebhaftem Rühren dispergiert.

MeCpPt(Me)₃ **14** wurde unter gelinder Erwärmung verflüssigt und in der ionischen Flüssigkeit unter lebhaftem Rühren emulgiert.

Zu einer Dispersion von AgPF₆ (Tabelle 24, Eintrag 6) wurde die Auxiliarbase *n*Butylimidazol (2.0 Äquiv., 32 mg, 34 μ l) hinzugegeben. Die Emulsionen oder Dispersionen der Metallvorläufer in [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] wurden unter Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min) erhitzt. Das Reaktionsgemisch aus AgPF₆ und *n*Butylimidazol (Tabelle 24, Eintrag 6) wurde mit Diwasserstoff (4 bar, 100 °C Ölbadtemperatur, 1 h) reduziert. Im Anschluss wurden die erhaltenen gelb-orangen (Tabelle 24, Eintrag 6) und dunkelbraun bis schwarzen Reaktionsprodukte (Tabelle 24, Einträge 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8) unter reduziertem Druck

zur Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte entgast und unter N₂-Atmosphäre gelagert.

Es wurden für die Metalle Fe und Ag Nanopartikeldispersionen in [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] erhalten.

TEM: Statistische Auswertung von Partikeldurchmessern für Fe-NPs, ermittelt aus TEM-Aufnahmen von gealterten Proben, vier Monate nach Darstellung (Tabelle 24).

HRTEM- und HAADF-STEM: Für Ag (Tabelle 24, Eintrag 5) wurde ein heterogenes Gemisch aus teils polyedrischen Core-Shell Strukturen (Würfel, Tetraeder) und annähernd sphärische und bohnenförmige Partikeln > 100 nm neben massiven polyedrischen Ag-NP von etwa 100 nm (Tabelle 24, Eintrag 6) erhalten. Eine statistische Auswertung der Partikeldurchmesser konnte nicht vorgenommen werden.

HAADF-STEM: Statistische Auswertung der Durchmesser der Ag-NPs zu 4.1 ± 1.2 nm (Tabelle 24, Eintrag 6).

Für Co, Ru, Rh, Pt und Re wurden keine Nanopartikel erhalten.

Tabelle 24: Einwaagen der metallorganischen Vorläufer für die Darstellung und die Versuche zur Darstellung von 0.5-2 mass% ÜM-NP Dispersionen (ÜM = Fe, Co, Ru, Rh, Ag, Pt, Re) in [OMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] unter Mikrowellenbedingungen und Diwasserstoffreduktion, sowie die statistische Auswertung der Partikeldurchmesser von ÜM-NPs.

Eintrag	m [OMIm] [4,5-diCN-2-Me-Im] [g]	Metall- organischer Vorläufer	m [mg]	n [mmol]	Zersetzungs-/ Reduktions- bedingung	Auxiliarbase [Äquiv.] ^c	mass% Metall rel. zu IL	Ø ± σ ^d [nm] ± [nm]
1	1.04	Fe ₂ (CO) ₉	33.8	0.098	MW ^a	–	1	1.8 ± 0.6 ^e
2	1.04	Co ₂ (CO) ₈	30.1	0.077	MW ^a	–	1	– ^f
3	1.75	Ru ₃ (CO) ₁₂	3.7	0.006	MW ^a	–	0.5	– ^f
4	0.70	Rh ₆ (CO) ₁₆	6.0	0.006	MW ^a	–	0.5	– ^f
5	0.34	AgPF ₆	7.8	0.031	MW ^a	–	1	Core-Shell Nanostrukturen ^g
6	0.70	AgPF ₆	33.0	0.13	H ₂ ^b	2.0	2	4.1 ± 1.2 ^h
7	0.70	MeCpPt(Me) ₃	10.0	0.033	MW ^a	–	1	– ⁱ
8	0.26	Re ₂ (CO) ₁₀	4.4	0.007	MW ^a	–	1	– ⁱ

^a Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min). ^b Diwasserstoffreduktion (H₂, 4 bar, 100 °C Ölbadtemperatur, 1 h). ^c *n*-Butylimidazol. ^d Mittlerer Partikeldurchmesser ± Standardabweichung. ^e TEM-Aufnahmen, 103 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: vier Monate. ^f TEM-Aufnahmen, keine Partikel, Alter der Probe: vier Monate. ^g HAADF-STEM Aufnahmen, keine Partikel, Alter der Probe: drei Monate. ^h HRTEM und HAADF-STEM Aufnahmen, 65 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: sechs Monate. ⁱ HAADF-STEM Aufnahmen, keine statistische Auswertung möglich, Alter der Probe: drei Monate.

6.3.3 Versuche zur Darstellung von Fe-, Co-, Ru-, Rh-, Ag-, Pt- und Re-Nanopartikel in 1-Butyl-2-methyl-imidazolium 4,5-Dicyano-2-methyl-imidazol [BMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] (**23**)^[165]

Es wurden jeweils die metallorganischen Vorläufer (Tabelle 25) der Übergangsmetalle Fe, Co, Ru, Rh, Ag, Pt und Re (1 mass% Metall relativ zu IL) in [BMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] **23** (0.11-1.10 g) eingewogen und in der RT-IL [BMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] für 12 h bei RT unter lebhaftem Rühren dispergiert.

MeCpPt(Me)₃ wurde unter gelinder Erwärmung verflüssigt und in der ionischen Flüssigkeit unter lebhaftem Rühren emulgiert.

Zu einer Dispersion von AgPF₆ (Tabelle 25, Eintrag 6) wurde die Auxiliärbasis *n*-Butylimidazol (2.0 Äquiv., 0.074 mmol, 9.22 mg, 10 µl) hinzugegeben.

Die Emulsion oder Dispersionen der Metallvorläufer in [BMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] wurden unter Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min) erhitzt.

Das Reaktionsgemisch aus AgPF₆ und *n*-Butylimidazol wurde mit Diwasserstoff (4 bar), bei 100 °C Ölbadtemperatur für 1 h erhitzt (Tabelle 25, Eintrag 6).

Im Anschluss wurden die erhaltenen gelb-orangen (Tabelle 25, Eintrag 6) und dunkelbraun bis schwarzen Reaktionsprodukte (Tabelle 25, Eintrag 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8) unter reduziertem Druck zur Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte entgast und unter N₂-Atmosphäre gelagert.

Tabelle 25: Einwaagen der metallorganischen Vorläufer für die Darstellung und die Versuche zur Darstellung von 1 mass% ÜM-NP Dispersionen (ÜM = Fe, Co, Ru, Rh, Ag, Pt, Re) in [BMIm][4,5-diCN-2-Me-Im] **23** unter Mikrowellenbedingungen und Diwasserstoffreduktion, sowie die statistische Auswertung der Partikeldurchmesse der ÜM-NPs.

Eintrag	m [BMIm] [4,5-diCN-2-Me-Im] [g]	Metall- organischer Vorläufer	m [mg]	n [mmol]	Zersetzungs-/ Reduktions- bedingung	Auxiliärbase [Äquiv.] ^c	mass% Metall relativ zu IL	Ø ± σ ^d [nm] ± [nm]
1	1.1	Fe ₂ (CO) ₉	35.7	0.1	MW ^a	–	1	– ^e
2	1.1	Co ₂ (CO) ₈	32.2	0.08	MW ^a	–	1	– ^e
3	0.11	Ru ₃ (CO) ₁₂	3.4	0.005	MW ^a	–	1	–
4	0.11	Rh ₆ (CO) ₁₆	2.8	0.002	MW ^a	–	1	–
5	0.31	AgPF ₆	7.2	0.03	MW ^a	–	1	–
6	0.11	AgPF ₆	9.3	0.04	H ₂ ^b	2.0	1	–
7	0.11	MeCpPt(Me) ₃	2.5	0.008	MW ^a	–	1	–
8	0.11	Re ₂ (CO) ₁₀	2.7	0.004	MW ^a	–	1	–

^a Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min). ^b Diwasserstoffreduktion (H₂, 4 bar, 100 °C Ölbadtemperatur, 1 h). ^c *n*-Butylimidazol. ^d Mittlerer Partikeldurchmesser ± Standardabweichung. ^e Mittlerer Partikeldurchmesser ± Standardabweichung, ermittelt aus TEM-Aufnahmen, vier Monate nach Synthese, keine Partikel.

6.3.4 Versuche zur Darstellung von Ag- und Pt-NPs in 1-Butyl-3-methylimidazolium 4,5-Dicyano-2-undecylimidazolot [BMIm][4,5-diCN-2-C₁₁-Im] (21)

Es wurden jeweils die metallorganischen Vorläufer der Metalle Ag und Pt, AgPF₆ und MeCpPt(Me)₃ **14** (0.5-1 mass% Metall relativ IL), in [BMIm][4,5-diCN-2-C₁₁-Im] **21** (0.104-0.76 g) (Tabelle 26) eingewogen und in der ionischen Flüssigkeit unter gelinder Erwärmung und lebhaftem Rühren dispergiert. Die Mischung erstarrte bei Abkühlung auf RT.

MeCpPt(Me)₃ wurde unter gelinder Erwärmung verflüssigt und in der ionischen Flüssigkeit ebenfalls unter lebhaftem Rühren emulgiert.

Die Emulsion von MeCpPt(Me)₃ und die Dispersion von AgPF₆ in [BMIm][4,5-diCN-2-C₁₁-Im] wurden unter Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min) erhitzt. Im Anschluss wurden die erhaltenen dunkelbraunen Reaktionsprodukte unter reduziertem Druck zur Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte entgast und unter N₂-Atmosphäre aufbewahrt.

Tabelle 26: Einwaagen von AgPF_6 und $\text{MeCp}(\text{Me})_3$ für die Versuche zur Darstellung von 1 mass% ÜM-NP Dispersionen (ÜM = Ag, Pt) in $[\text{BMIm}][4,5\text{-diCN-2-C}_{11}\text{-Im}]$ unter Mikrowellenbedingungen, sowie die statistische Auswertung der ÜM-NP Durchmesser.

Eintrag	m $[\text{BMIm}][4,5\text{-diCN-2-C}_{11}\text{-Im}]$ [g]	Metallorganischer Vorläufer	m [mg]	n [mmol]	Zersetzungs-/ Reduktionsbedingung	mass%Pt rel. zu IL	$\varnothing \pm \sigma^b$ [nm] \pm [nm]
1	0.700	AgPF_6	15	0.06	MW ^a	0.5	–
2	0.104	$\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$	2.1	0.008	MW ^a	1	–

^a Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min). ^b mittlerer Partikeldurchmesser \pm Standardabweichung.

6.3.5 Versuche zur Darstellung von Ag-NPs in 1-Butyl-3-methylimidazolium 4,5-Dicyano-2-octyl-imidazolot [BMIm][4,5-diCN-2-Oct-Im] (22)

Es wurde AgPF_6 (17.4 mg, 0.07 mmol, 1 mass% Ag relativ zu IL) in [BMIm][4,5-diCN-2-Oct-Im] (0.74 g) eingewogen und in der RT-IL [BMIm][4,5-diCN-2-Oct-Im] **22** für 12 h unter lebhaftem Rühren dispergiert.

Die Dispersion von AgPF_6 in [BMIm][4,5-diCN-2-Oct-Im] wurde unter Einfluss von Mikrowellenbestrahlung (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min) erhitzt. Im Anschluss wurde das erhaltene dunkelbraune Reaktionsprodukt unter reduziertem Druck zur Entfernung von leicht flüchtigen Nebenprodukten entgast und unter N_2 -Atmosphäre gelagert.

6.3.6 Versuch zur Darstellung von Pt-NPs in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetat [EMIm][OAc]

Es wurde $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ (8.0 mg, 0.026 mmol, 0.5 mass% Pt relativ zu IL) in [EMIm][OAc] (1 ml) unter gelinder Erwärmung emulgiert. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss unter Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min) erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde unter reduziertem Druck zur Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte entgast.

HRTEM: Das Reaktionsprodukt enthielt keine Pt-NPs.

6.3.7 Versuch zur Darstellung von Pt-NPs in 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborat [BMIm][BF₄] aus K_2PtCl_4

Es wurde K_2PtCl_4 (12 mg, 0.025 mmol, 0.5 mass% Pt relativ zu IL) in [BMIm][BF₄] (1.0 ml) eingewogen und bei RT für 24 h dispergiert. Das Reaktionsgemisch wurde unter Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min) erhitzt.

Es wurde ein dunkelbraunes viskoses Produkt erhalten.

HRTEM: Im Reaktionsprodukt waren keine Pt-NPs enthalten.

6.3.8 Pt-NPs in 1-Butyl-3-methyl-imidazolium Tetrafluoroborat [BMIm][BF₄] aus Pt(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (30)

Es wurde Pt(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan **30** [Karstedt-Katalysator: 0.6 ml, 0.05 M in Poly(dimethylsiloxan), 11.6 mg, 0.030 mmol, 0.5 mass% Pt relativ zu IL] mit [BMIm][BF₄] (1.0 ml) bei RT unter lebhaftem Rühren emulgiert. Im Anschluss erfolgte das Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min). Es wurde ein tief schwarzes Produkt von gelartiger, elastischer Konsistenz ohne Fließigenschaften erhalten. Die Abtrennung der IL war nicht möglich.

HRTEM: Pt-NPs 1.4 ± 0.5 nm, Alter der Probe: zwei Monate, 206 ausgewertete Partikel.

6.3.9 Pt-NPs in 1-Butyl-3-methyl-imidazolium Tetrafluoroborat [BMIm][BF₄]^[166]

Es wurde MeCpPt(Me)₃ **14** (9.4 mg, 0.031 mmol, 0.5 mass% Pt relativ zu IL) in [BMIm][BF₄] (1 ml) unter gelinder Erwärmung emulgiert. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch entweder konventionell (1.5 h, 150 °C Ölbadtemperatur) erhitzt, unter Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min) erhitzt, oder mit UV-Licht ($\lambda_{\text{max}} = 253$ nm) für 10 min bestrahlt (Tabelle 27).

Das Reaktionsprodukt wurde unter reduziertem Druck zur Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte entgast.

Es wurden langzeitstabile (mindestens acht Monate) Dispersionen von Pt-NPs in [BMIm][BF₄] erhalten.

Es wurde das Präzipitat der Pt-NPs aus der IL isoliert (Kapitel 5.10.1).

HAADF-STEM: Die statistischen Auswertungen der Partikeldurchmesser aus frischen und gealterten Pt/[BMIm][BF₄] Dispersionen wurden bestimmt (Tabelle 27). Die statistische Auswertung der Pt-NPs aus dem Präzipitat, redispergiert in Aceton, wurde zu 1.6 ± 0.7 nm (212 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 3 Wochen) bestimmt.

Pt/[BMIm][BF₄]

IR (ATR, Film): $\tilde{\nu}$ = 3165.4 (vw), 3117.23 (vw), 2922.59 (vw), 1572.59 (w), 1775.26 (w), 1184.26 (w), 1022.37 (vs), 836.40 (m), 723 (m), 658.13 (m), 642.71 (m) cm⁻¹.

Pt-NP Präzipitat

IR (ATR pur): $\tilde{\nu}$ = 3432.3 (vs), 2914.8 (w), 2841.6 (w), 2356.95 (vw), 1629.4 (s), 1443.46 (m), 1370.2 (m), 1055.1 (m), 537.9 (w) cm⁻¹.

PXRD (Tabelle 22, Eintrag 5): 2 Theta [degree] = 28.0, 38.09, 43.85, 69.01, 61.64, 94.34.

1.7 nm, berechnet aus PXRD-Daten über die *SCHERRER*-Gleichung (1) anhand des (1 1 1) Reflexes.

Tabelle 27: Statistische Auswertungen der Partikeldurchmesser von 0.5 mass% Pt/[BMIm][BF₄] Dispersionen, dargestellt über thermische Zersetzung (konventionell oder unter Mikrowellenbedingungen) oder photolytische Zersetzung von MeCpPt(Me)₃ in [BMIm][BF₄].

Eintrag	mass% Pt relativ zu [BMIm][BF ₄]	Zersetzungsmethode	$\bar{\varnothing} \pm \sigma^{d,e}$ [nm] ± [nm]	
			1 Tag	> 1 Tag
1	0.5	Δ^a	3.9 ± 1.5 ^f	–
2	0.5	MW ^b	–	1.5 ± 0.3 ^g
3	0.5	MW ^b	–	1.5 ± 0.5 ^h
4	0.5	hv ^c	1.0 ± 0.3 ⁱ	1.7 ± 0.1 ^j

^a Konventionelles Heizen (1.5 h, 150 °C Ölbadtemperatur), ^b Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min). ^c Photolyse (150 W Hg-UV Tauchstrahler TQ 150, λ_{\max} = 253 nm).

^d Statistische Verteilung der Partikeldurchmesser, ermittelt aus HAADF-STEM Aufnahmen.

^e Mittlerer Partikeldurchmesser ± Standardabweichung. ^f 474 ausgewertete Partikel. ^g 505 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 57 Tage. 219 ausgewertete Partikel, Alter der Proben: 228 Tage. ⁱ 194 ausgewertete Partikel. ^j 230 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 67 Tage.

6.3.10 Pt-NPs in *n*Butyl-trimethylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [N₄₁₁₁][NTf₂]^[166]

Es wurde MeCpPt(Me)₃ (0.5 und 2 mass% Pt relativ zu IL) in [N₄₁₁₁][NTf₂] (1 ml) unter gelinder Erwärmung emulgiert (Tabelle 28). Im Anschluss wurde das

Reaktionsgemisch entweder konventionell (1.5 h, 150 °C Ölbadtemperatur) erhitzt, unter Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min) erhitzt, oder mit UV-Licht ($\lambda_{\max} = 253 \text{ nm}$) für 10 min bestrahlt (Tabelle 28).

Das Reaktionsprodukt wurde anschließend unter reduziertem Druck zur Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte entgast. Es wurden langzeitstabile (mindestens 331 Tage) Dispersionen von Pt-NPs in $[N_{4111}][NTf_2]$ erhalten.

HAADF-STEM: Die statistische Auswertung der Partikeldurchmesser wurde aus HAADF-STEM Aufnahmen von frischen und gealterten Proben bestimmt (Tabelle 28).⁷

Tabelle 28: Einwaagen von $MeCpPt(Me)_3$ in 1 ml $[N_{4111}][NTf_2]$, 0.5 -2 mass% Pt/ $[N_{4111}][NTf_2]$ Dispersionen, dargestellt über thermische (konventionell oder unter Mikrowellenbedingungen) oder photolytische Zersetzung von $MeCpPt(Me)_3$ in $[N_{4111}][NTf_2]$ und die statistische Auswertungen der Partikeldurchmesser.

Eintrag	m $MeCpPt(Me)_3$ [mg]		n (MeCp)PtMe ₃ [mmol]		Methode	$\varnothing \pm \sigma^d$ [nm] \pm [nm]	
	0.5 mass % Pt	2 mass% Pt	0.5 mass% Pt	2 mass% Pt		1 d	> 1 d
1	10.0	–	0.003	–	Δ^a	1.4 $\pm 0.4^e$	–
2	10.0	–	0.003	–	MW ^b	1.4 \pm 0.4 ^f	–
3	–	40.0	–	0.13	hv ^c	1.1 $\pm 0.5^g$	1.2 $\pm 0.4^h$

^a konventionelles Heizen (1.5 h, 150 °C Ölbadtemperatur). ^b Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min). ^c Photolyse (150 W Hg-UV Tauchstrahler TQ 150, $\lambda_{\max} = 253 \text{ nm}$). ^d Mittlerer Partikeldurchmesser \pm Standardabweichung, ermittelt aus HAADF-STEM Aufnahmen. ^e 474 ausgewertete Partikel. ^f 92 ausgewertete Partikel. ^g 824 ausgewertete Partikel. ^h 703 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 331 Tage.

6.3.11 Pt/1-Decyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [C₁₀-MIm][NTf₂]

Es wurde $MeCpPt(Me)_3$ (10.0 mg, 0.03 mmol, 1 mass% Pt relativ zu IL) in $[C_{10}\text{-MIm}][NTf_2]$ (1 ml) unter gelinder Erwärmung emulgiert. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch unter Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min) erhitzt und das Reaktionsprodukt unter reduziertem Druck zur Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte entgast.

Es wurde eine langzeitstabile Dispersion von Pt-NPs in $[C_{10}\text{-MIm}][\text{NTf}_2]$ erhalten. HAADF-STEM: Eine statistische Auswertung der Partikeldurchmesser wurde aus HAADF-STEM Aufnahmen anhand von 86 Partikeln vorgenommen und die Partikelgrößen auf 2.8 ± 0.6 nm bestimmt (NPs waren in zu geringer Anzahl isoliert auf dem Probenträger verteilt).

6.3.12 Pt/1-*n*Butyl-4-methylpyridinium Tetrafluoroborat [BMpy][BF₄]

Es wurde $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ (19.6 mg, 0.06 mmol, 1 mass% Pt relativ zu IL) in $[\text{BMpy}][\text{BF}_4]$ (1 ml) unter gelinder Erwärmung emulgiert. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch unter Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min) erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde unter reduziertem Druck zur Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte entgast und 3 h im Ultraschallbad behandelt.

Es wurde eine langzeitstabile Dispersion von Pt-NPs in $[\text{BMpy}][\text{BF}_4]$ erhalten (mindestens sechs Monate).

HAADF-STEM: Statistische Auswertung der Partikeldurchmesser zu 2.4 ± 1.4 nm (Alter der Probe: sechs Monate, 100 ausgewertete Partikel).

6.4 Darstellung von Pt-Nanopartikeln in protischen Lösungsmitteln

6.4.1 Versuch zur Darstellung von Pt-NPs in Wasser

Es wurde $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ (7.5 mg, 0.02 mmol, 0.5 mass% Pt relativ zu H_2O) unter gelinder Erwärmung und lebhaftem Rühren emulgiert und anschließend unter Mikrowellenbedingungen (20 W, hold time: 30 s hold time, run time: 5.5 min) erhitzt.

Es war nach der Mikrowellenbehandlung deutlich die Phasengrenze zwischen der noch flüssigen Phase von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ und Wasser erkennbar.

Eine braune Verfärbung des Reaktionsgemisches war jedoch nicht erkennbar. Dies hätte auf eine Zersetzung des Pt-Komplexes hingewiesen. Es wurden keine Optimierungen oder weiteren Untersuchungen vorgenommen.

6.4.2 Pt-NPs in Glycol^[166]

Es wurde MeCpPt(Me)₃ (8.7 mg, 0.028 mmol, 0.5 mass% Pt relativ zu Glycol) in Glycol (1 ml) unter gelinder Erwärmung emulgiert (Tabelle 5). Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch entweder konventionell für 1.5 h bei 150 °C Ölbadtemperatur erhitzt, unter Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min) erhitzt, oder mit UV-Licht ($\lambda_{\max} = 253$ nm) für 10 min bestrahlt (Tabelle 5). Das Reaktionsprodukt wurde anschließend unter reduziertem Druck zur Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte entgast.

Es wurden langzeitstabile Dispersionen von Pt-NPs in Glycol erhalten.

HAADF-STEM: Die statistische Auswertung der Partikeldurchmesser wurden anhand von HAADF-STEM Aufnahmen frischer und gealterter Proben bestimmt (Tabelle 29).

Tabelle 29: Statistische Auswertung der Partikeldurchmesser von 0.5 mass% Pt/Glycol Dispersionen, dargestellt über thermische (konventionell oder unter Mikrowellenbedingungen) oder photolytische Zersetzung von MeCpPt(Me)₃ (8.7 mg, 0.028 mmol, 0.5 mass% Pt relativ zu Glycol) in Glycol (1 ml).

Eintrag	Zersetzungsmethode	$\bar{\varnothing} \pm \sigma^d$ [nm] ± [nm]	
		1 Tag	> 1 Tag
1	Δ^a	–	1.7 ± 0.6^e
2	MW ^b	2.3 ± 0.7^f	1.7 ± 0.4^g
3	hv ^c	1.9 ± 0.7^h	1.9 ± 0.6^i

^a konventionell thermisch für (1.5 h bei 150 °C Ölbadtemperatur). ^b Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min). ^c Photolyse (150 W Hg-UV Tauchstrahler TQ 150, $\lambda_{\max} = 253$ nm). ^d Mittlerer Partikeldurchmesser ± Standardabweichung, ermittelt aus HAADF-STEM Aufnahmen. ^e 719 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 122 Tage. ^f 254 ausgewertete Partikel. ^g 311 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 67 Tage. ^h 86 ausgewertete Partikel. ⁱ 198 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 67 Tage.

6.4.3 Pt/Glycerin^[166]

Es wurde MeCpPt(Me)₃ **14** (9.5 mg, 0.030 mmol, 0.5 mass% Pt relativ zu Glycerin) in Glycerin (1 ml) unter gelinder Erwärmung emulgiert. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch konventionell thermisch für 1.5 h bei 150 °C Ölbadtemperatur

erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde anschließend unter reduziertem Druck zur Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte entgast.

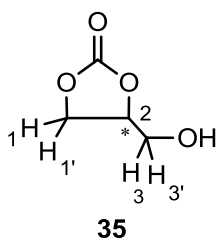
Es wurden langzeitstabile Dispersionen (mindestens zwei Monate) von Pt-NPs in Glycerin erhalten.

HAADF-STEM: Statistische Auswertung der Partikeldurchmesser wurde anhand von HAADF-STEM Aufnahmen einer gealterten Probe 1.5 ± 0.5 nm (Alter der Probe: 57 Tage; 648 ausgewertete Partikel) bestimmt.

6.5 Pt-Nanopartikel in organischen Carbonaten

6.5.1 4-(Hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-on (Glycerincarbonat)

(35)^{[167],[168]}



Eine Lösung von NaOH (0.15 Äquiv., 15 mmol, 60 mg) in Ethanol (1 ml) wurde vorgelegt und bei RT tropfenweise mit einem Zweiphasengemisch von Glycerin **36** (1.0 Äquiv., 0.1 mol, 9.2 g, 7.3 ml) und Diethylcarbonat **31** (2.0 Äquiv., 0.2 mol, 23.6 g, 24.1 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 150 °C Ölbadtemperatur für 30 min refluxiert. Im Anschluss wurden Ethanol und Diethylcarbonat abdestilliert. Nach Abkühlung wurde Phosphorsäure (85%, 0.5 ml) hinzugefügt und bei RT für 16 h ruhen gelassen, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Im Reaktionsgemisch verbliebenes Diethylcarbonat wurde unter Vakuumsdestillation (99-103 mbar, 52-56 °C, 85 °C Ölbadtemperatur) entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Säulenchromatographie über Kieselgel (EE : THF, 4 : 1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 14 % (Lit^[167] 93 %).

¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; interner Standard = TMS): δ /ppm = 2.75 (m, 1H, OH), 3.60-3.90 (m, 1H, 3-H)*, 3.70-4.1 (m, 1H, 3'-H)*, 4.30-4.70 (m, 2H, 2,2'-H), 4.75-5.0 (m, 1H, 2-H), 4.74-4.8 (m, 1H, 3-H); * Signalzuordnung austauschbar.^[167]

6.5.2 Pt/Propylencarbonat und Pt/Glycerincarbonat^[168] und Versuche zur Darstellung Pt-NPs in Butylencarbonat_(rac)^[168] Diethylcarbonat_(rac)^[168] und Ethylencarbonat^[168]

Es wurde MeCpPt(Me)₃ **14** [0.5 mass% Pt relativ zum organischen Carbonat, (Tabelle 31)] im organischen Carbonat (0.25-1.0 ml) (Tabelle 31) unter gelinder Erwärmung dispergiert. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch unter Mikrowellenbedingungen [200 W, hold time: 15 min; Diethylcarbonat (200 W, 1 h)] in 1-3 Durchgängen erhitzt, um die Reaktion zur Vollständigkeit zu treiben (Tabelle 1). Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsprodukt, zur Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte, entgast. Die Vollständigkeit der Reaktion wurde über ¹H-NMR Spektroskopie anhand der charakteristischen Signalsätze für MeCpPt(Me)₃ bestimmt. Es wurden Dispersionen von Pt-NPs in Propylencarbonat_(rac.) und Glycerincarbonat_(rac) erhalten.

Tabelle 30: *Vollständigkeit der Zersetzung von MeCpPt(Me)₃ in organischen Carbonaten unter Mikrowellenbedingungen in ein bis drei Reaktionsdurchläufen.*

Eintrag	Reaktionsdurchlauf	organisches Carbonat	Umsatz [%] ^c
1	1	Butylencarbonat ^b	51
2	2	Butylencarbonat ^b	85
3	3	Butylencarbonat ^b	95
4 ^a	1	Diethylcarbonat	8
5	1	Ethylencarbonat	34
6	2	Ethylencarbonat	89
7	3	Ethylencarbonat	93
8	1	Glycerincarbonat ^b	100
9	1	Propylencarbonat ^b	53
10	2	Propylencarbonat ^b	75
11	3	Propylencarbonat ^b	94

^a Mikrowellenbedingungen (200 W, hold time: 1 h). ^b Organisches Carbonat, eingesetzt als Racemat. ^c Berechnung des Umsatzes über die ¹H-NMR Spektroskopie anhand der charakteristischen Signalsätze von MeCpPt(Me)₃ aus dem Verhältnis der Einwaagen von MeCpPt(Me)₃ und dem eingesetzten organischen Carbonat.

HAADF-STEM: Es wurden Nanopartikeldispersionen von Pt-NPs in Glycerincarbonat_(rac) und Propylencarbonat_(rac) (Tabelle 31, Einträge 4 und 5) erhalten. Eine statistische Auswertung der Partikeldurchmesser wurde anhand von HAADF-STEM Aufnahmen von gealterten Proben (Tabelle 31) bestimmt.

Tabelle 31: Einwaagen von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ in 0.25-1 ml in (racemischen) organischen Carbonaten für die Darstellung und die Versuche zur Darstellung von 0.5 mass% Dispersionen von Pt/Organisches Carbonat über thermische (konventionell oder unter Mikrowellenbedingungen), oder photoholytische Zersetzung von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$, und die statistische Auswertungen der Partikeldurchmesser.

Eintrag	Einwaage MeCpPtMe_3 [mg]	n [mmol]	Organisches Carbonat	V [ml]	m [g]	mass% Pt relativ zu org. Carbonat	Zersetzungsmethode	$\varnothing \pm \sigma$ [nm] \pm [nm] ^c
1	4.7	0.015	Butylencarbonat _(rac)	0.5	0.57	0.5	MW ^a	– ^d
2	4.0	0.013	Diethylcarbonat	0.5	0.49	0.5	MW ^a	– ^e
3	4.8	0.015	Ethylencarbonat	0.5	0.70	0.5	MW ^a	– ^f
4	2.0	0.001	Glycerincarbonat _(rac)	0.25	0.35	0.5	MW ^a	4.7 ± 1.8^g
5	9.5	0.031	Propylencarbonat _(rac)	1.0	1.21	0.5	MW ^a	2.8 ± 0.5^h
6	9.5	0.031	Propylencarbonat _(rac)	1.0	1.21	0.5	hv ^b	nicht ausgewertet ⁱ

^a Mikrowellenbedingungen (200 W, hold time:15 min). ^b Photolyse ($\lambda_{\text{max}} = 253$ nm, 10 min). ^c Mittlerer Partikeldurchmesser \pm Standardabweichung, ermittelt anhand von HAADF-STEM Aufnahmen. ^d Keine Partikel, Bereiche erhöhter Strahlungsdichte und eventuell Cluster, keine statistische Auswertung möglich. ^e Keine Partikel, größere Bereiche hoher Strahlungsdichte, verwachsene Strukturen. ^f Sehr starke Kontamination im STEM, vereinzelt kleine Partikel, jedoch keine statistische Auswertung möglich. ^g 607 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: ein Monat. ^h 109 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: vier Wochen, größere Bereichen erhöhter Strahlungsdichte. ⁱ Es wurden keine HAADF-STEM Aufnahmen angefertigt.

6.6 Übergangsmetall-Nanopartikel in aprotischen unpolaren organischen Lösungsmitteln

6.6.1 Mo-, Mn-, Ru- und Rh-NP in *n*Butylimidazol (**24**)

Zur Darstellung von Übergangsmetall-Nanopartikeldispersionen (0.5 mass% Metall relativ zu *n*Butylimidazol **24**) von Mo, Mn, Ru und Rh in *n*Butylimidazol (2.0 ml, $\rho = 0.948$ g/ml) wurden die Metallcarbonyle der Übergangsmetalle Mo, Mn, Ru und Rh eingewogen (Tabelle 32) und über 12 h bei RT unter Rühren dispergiert.

Die Dispersionen der Metallvorläufer in *n*Butylimidazol wurden thermisch unter Mikrowellenbedingungen (20 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min) erhitzt. Im Anschluss wurden die erhaltenen dunkelbraunen bis schwarzen Dispersionen unter reduziertem Druck, mit Rücksicht auf die Flüchtigkeit des Lösungsmittels *n*Butylimidazol **24**, zur Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte, entgast und unter

N₂-Atmosphäre gelagert.

Es wurden Nanopartikeldispersionen in [BMIm] für die Metalle Mo, Mn, Ru und Rh erhalten (Tabelle 32).

TEM: Statistische Auswertung von Partikeldurchmessern aus TEM Aufnahmen (Alter der Proben: acht Monate) (Tabelle 32)

Tabelle 32: Einwaagen der Metallcarbonyle für die Darstellung von 0.5 mass% ÜM-NP Dispersionen (ÜM = Mo, Mn, Rh, Ru) in **24** (2 ml) und die statistische Auswertung der Partikeldurchmesser der ÜM-NPs in **24**.

Eintrag	Metallcarbonyl	m [mg]	n [mmol]	$\bar{\varnothing} \pm \sigma^a$ [nm] \pm [nm]
1	Mo(CO) ₆	26.0	0.098	2.3 \pm 0.4 ^b
2	Mn ₂ (CO) ₁₀	33.6	0.086	7.9 \pm 1.8 ^c
3	Rh ₆ (CO) ₁₆	16.4	0.015	1.8 \pm 0.3 ^d
4	Ru ₃ (CO) ₁₂	20.0	0.031	2.3 \pm 0.5 ^e

^a Mittlerer Partikeldurchmesser \pm Standardabweichung, ermittelt aus TEM-Aufnahmen; Alter der Proben: drei Monate. ^b 103 ausgewertete Partikel. ^c 19 ausgewertete Partikel. ^d 108 ausgewertete Partikel. ^e 100 ausgewertete Partikel.

6.6.2 Pt-NPs in Diphenylmethan (37)^[166]

Es wurde MeCpPt(Me)₃ **14** (7.9 mg, 0.025 mmol, 0.5 mass% Pt relativ zu Diphenylmethan) in Diphenylmethan **37** (1 ml) unter gelinder Erwärmung gelöst (Tabelle 33). Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch konventionell für 1.5 h bei 150 °C Ölbadtemperatur erhitzt, oder mit UV-Licht ($\lambda_{\max} = 253$ nm) für 10 min bestrahlt (Tabelle 33). Das Reaktionsprodukt wurde anschließend unter reduziertem Druck zur Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte, mit Rücksicht auf die Flüchtigkeit des Lösungsmittels, entgast.

Es wurden langzeitstabile Dispersionen (mindestens zwei Monate) von Pt-NPs in Diphenylmethan erhalten.

HAADF-STEM: Statistische Auswertung der Partikeldurchmesser wurde anhand von HAADF-STEM Aufnahmen von gealterten Proben (Tabelle 33) bestimmt.

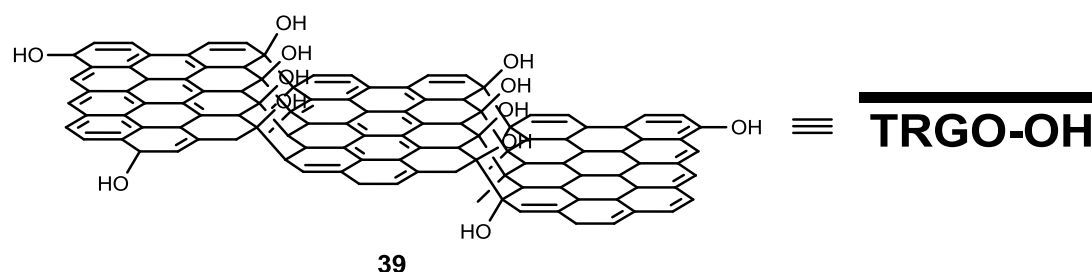
Tabelle 33: Statistische Auswertung der Partikeldurchmesser von 0.5 mass% Pt/Diphenylmethan Dispersionen, dargestellt über konventionell thermische oder photolytische Zersetzung von MeCpPt(Me)₃ (7.9 mg, 0.025 mmol, 0.5 mass% Pt relativ zu Diphenylmethan) in Diphenylmethan (1 ml).

Eintrag	Zersetzungsmethode	$\bar{\varnothing} \pm \sigma^c$ [nm] ± [nm]	
		1 Tag	> 1 Tag
1	Δ^a	–	1.6 ± 0.6 ^d
2	h ν^b	2.3 ± 0.7 ^e	2.3 ± 0.6 ^f

^a konventionell thermisch (1.5 h bei 150 °C Ölbadtemperatur). ^b Photolyse (150 W Hg-UV Tauchstrahler TQ 150, $\lambda_{\max} = 253$ nm, 10 min). ^c Mittlerer Partikeldurchmesser ± Standardabweichung, ermittelt aus HAADF-STEM Aufnahmen. ^d 518 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 57 Tage. ^e 412 ausgewertete Partikel. ^f 345 ausgewertete Partikel, Alter der Probe: 57 Tage.

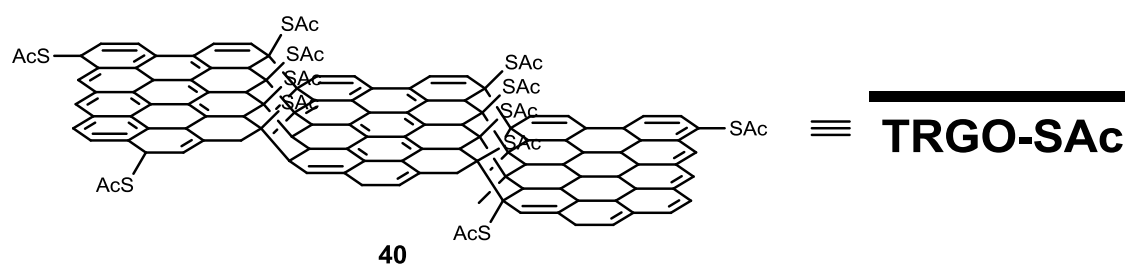
6.7 Thiol-Funktionalisierung von thermisch reduziertem Graphitoxid

6.7.1 Thermisch reduziertes Graphitoxid –Hydroxy-substituiert (TRGO-OH)



Es wurde TRGO-400 (10 mg) bei 0 °C in THF (10 ml) dispergiert. Anschließend wurde LiAlH_4 [2 Äquiv., 0.25 mmol, 9.5 mg, relativ zu 20 Gew% O (berechnet aus Elementaranalyse)] bei 0 °C hinzugegeben und 1 h bei 0 °C und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde Wasser (1 ml) hinzugefügt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Dispersion filtriert und der Rückstand mit Wasser (50 ml) gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 60 °C getrocknet und ohne weitere Charakterisierung in der nächsten Stufe umgesetzt.

6.7.2 Thermisch reduzierte Graphitoxid –Thioacetat-substituiert (TRGO-SAc)^[169]



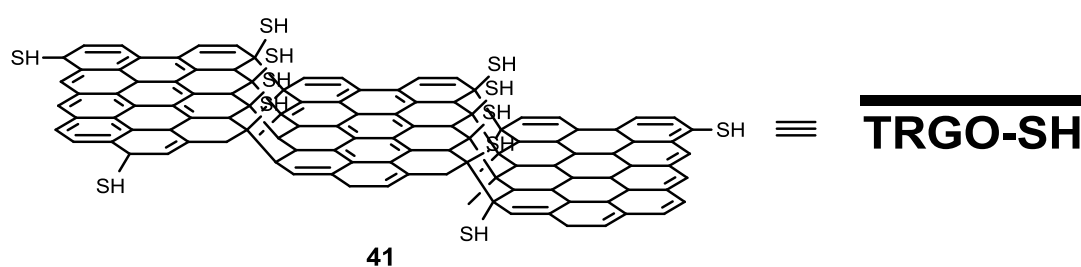
Es wurde das erhaltene Produkt **39** im Überschuss [Äquiv. relativ zu 20 Gew% O (Berechnet aus Elementaranalyse) relativ zu TRGO-400] mit PPh_3 (1.5 Äquiv., 0.94 mmol, 50 mg) und Thioessigsäure (1.5 Äquiv., 14.2 mg, 13.3 μl) in THF (10 ml) bei 0 °C vorgelegt und 5 min gerührt. Anschließend wurde DIAD (1.5 Äquiv., 37 mg, 36 μl) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT aufgetaut und

weitere 12 h bei RT gerührt. Anschließend wurde filtriert und der Rückstand mit Wasser (50 ml) gewaschen. Das Reaktionsprodukt wurde bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das erhaltene schwarze Pulver wurde ohne weitere Charakterisierung in der nächsten Stufe umgesetzt.

6.7.3 Thermisch reduziertes Graphitoxid –Thiol-funktionliert

[TRGO-SH (MARQUARDT)]^[169]



Es wurde eine Lösung von KOH (5 Äquiv., 35 mg, 0.625 mmol) in Methanol (10 ml) bei 0 °C vorgelegt. Das Reaktionsprodukt **40** der vorangegangenen Stufe wurde hinzugegeben und für 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde filtriert und der Rückstand mit Wasser gewaschen (30 ml). Das erhaltene schwarze Pulver wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 60 °C getrocknet.

Ausbeute: 64 %.

EA (Gew%): C 48.97; H 2.10; S 14.26.

IR (KBr-Verreibung): $\tilde{\nu}$ = 3626.98 (vw), 3520.89 (s), 3414.98(s), 2373.34 (m), 2298,17 (m), 1723.87 (w), 1603.42 (s), 1195.82 (s), 1044.53 (s), 727.51 (w), 501.07 (m) cm^{-1} .

PXRD (Tabelle 22, Eintrag 3): 2 Theta [degree] = 9.35, 37.80, 48, 28.67.

6.8 Immobilisierung von katalyserelevanten Übergangsmetall-Nanopartikel auf thermisch reduziertem Graphitoxid (TRGO)

6.8.1 Ru@TRGO-400^{[170],[168]}

Es wurde TRGO-400 [20 Gew% O (berechnet aus Elementaranalyse); 4.8 mg, 0.2 mass% TRGO-400 relativ zu Reaktionsmedium] und Ru₃(CO)₁₂ [1 mass% relativ zu Reaktionsmedium (Tabelle 34)] in [BMIm][BF₄] (2.0 ml) oder Propylencarbonat (2.0 ml) bei RT unter lebhaftem Rühren für 12 h dispergiert und anschließend unter Mikrowellenbedingungen (Tabelle 34) erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch unter reduziertem Druck von gasförmigen Nebenprodukten befreit wurde, wurde Wasser (6 ml) zum Reaktionsgemisch hinzugefügt und zentrifugiert (15 min 3500 rpm). Der Überstand wurde dekantiert, der schwarze Rückstand wurde mit Wasser (8 ml) aufgeschlämmt und die Dispersion wurde erneut zentrifugiert (15 min, 3500 rpm). Anschließend wurde der Überstand dekantiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt fünf Mal wiederholt und der Rückstand wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurde Ru-NP@TRGO-400 erhalten.

Tabelle 34: Einwaagen von $Ru_3(CO)_{12}$ zur Immobilisierung von Ru-NPs auf TRGO-Oberflächen in $[BMIm][BF_4]$ und Propylencarbonat und die statistische Auswertung der Partikeldurchmesser.

Eintrag	m $[Ru_3(CO)_{12}]$ [mg] ^a	n $[Ru_3(CO)_{12}]$ [mmol]	Reaktionsmedium	MW-Bedingung			Beladung [%]	$\bar{\varnothing} \pm \sigma^c$ [nm] \pm [nm]
				P [W]	run time	hold time		
					[s]	[min]		
1 ^[170]	50.6	0.078	$[BMIm][BF_4]$	20	30	5.5	17 ^b	2.2 ± 0.4^d
2 ^[170]	50.6	0.078	$[BMIm][BF_4]$	200	–	15	– ^c	– ^e
3 ^[170]	50.6	0.078	Propylencarbonat	200	–	15	– ^c	– ^e

^a 1 mass% Ru relativ zu Reaktionsmedium. ^b Beladung bestimmt über AAS. ^c Beladung konnte nicht bestimmt werden. ^d TEM-Aufnahmen, 101 ausgewertete Partikel.^[170]
^e Es wurden keine HRTEM oder HAADF-STEM Aufnahmen angefertigt.

Versuch 1^[170] (Tabelle 34, Eintrag 1)

EA (Gew%): C 16.54, H 1.21, N 1.84.

IR (KBr-Verreibung): $\tilde{\nu} =$: 3433.2 (vw), 2918.7 (w), 2851.2 (vw), 2358.8 (vw), 2057.2 (s), 2007.1 (vs), 2051.4 (s), 1732.5 (vw), 1564.8 (vw), 1167.8 (vw), 575.2 (m), 446.1 (w) cm^{-1} .

PXRD (Tabelle 22, Eintrag 3): 2 Theta [degree] = 12.3, 15.8, 23.1, 26.1, 29.3, 31.8.

Versuch 2 (Tabelle 34, Eintrag 2)

EA (Gew%): C 25.01, H 2.67, N 5.27, S 0.15.

IR (KBr-Verreibung): $\tilde{\nu} =$ 3751.2 (vw), 3443.8 (w), 2383.8 (w), 2291.4 (vw), 2135.3 (vw), 2028.3 (m), 1961.8 (m), 1726.7 (w), 2291.4 (vw), 2135.3 (vw), 2028.3 (m), 1961.8 (m), 1547.5 (s), 1463.7 (m), 1162.09 (m), 1111.9 (m), 1084.0 (s), 7535.3 (vw) cm^{-1} .

PXRD (Tabelle 22, Eintrag 3): 2 Theta [degree] = 9.3, 41.3, 69.1.

1.8 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der *SCHERRER*-Gleichung (1) am (0 0 2) Reflex.

Versuch 3: Prototyp Ru@TRGO aus Propylencarbonat^[168] (Tabelle 34, Eintrag 3)

HRTEM: 4.5 ± 3.1 nm; 150 ausgewertete Partikel

EA (Gew%): C 21.74, H 0.55, N 0.12, S 0.25.

IR (KBr-Verreibung): $\tilde{\nu} =$ 3745.5 (w), 3448.7 (vs), 2381.0 (m), 2285.6 (m), 1620.77 (s), 1559.1 (s), 1513.8 (s), 1452.1 (vw), 1190.0 (s), 1094.6 (m), 574.3 (w) cm^{-1} .

PXRD (Tabelle 22, Eintrag 4): 2 Theta [degree] = 9.3, 41.37, 69.1.

10.6 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der *SCHERRER*-Gleichung (1) am (0 0 2) Reflex.

6.8.2 Rh@TRGO-400^[170]

Es wurde TRGO-400 {20 Gew% O (berechnet aus Elementaranalyse); 4.8 mg, 0.2 mass% TRGO relativ zu [BMIm][BF₄]} und Rh₆(CO)₁₆ {41.8 mg, 0.039 mmol 1 mass% relativ zu [BMIm][BF₄]} in [BMIm][BF₄] (2.0 ml) bei RT unter lebhaftem Rühren 12 h dispergiert und anschließend unter Mikrowellenbedingungen (200 W, hold time: 15 min) erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch unter reduziertem Druck

von gasförmigen Nebenprodukten befreit wurde, wurde Wasser (6 ml) zum Reaktionsgemisch hinzugefügt und zentrifugiert (15 min 3500 rpm). Der Überstand wurde dekantiert. Der schwarze Rückstand wurde mit Wasser (8 ml) aufgeschlämmt und die Dispersion wurde zentrifugiert (15 min, 3500 rpm). Anschließend wurde der Überstand dekantiert.

Dieser Vorgang wurde insgesamt fünf Mal wiederholt und der Rückstand wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurde Rh-NP@TRGO-400 erhalten.

TEM^[170]: 2.8 ± 0.5 nm, 100 ausgewertete Partikel.

AAS: Beladung Rh: 17 %^[170]

EA (Gew%): C 18.24, H 1.03, N 1.13, S 0.26.

IR (KBr-Verreibung): $\tilde{\nu} = 3432.3$ (vs), 257.2 (vw), 2923.5 (w), 2839.7 (vw), 2370.44 (vw), 1732.3 (w), 16207 (m), 1553.3 (m), 1262.3 (m), 1028.1 (m), 793.0 (w), 557.9 (w) cm^{-1} .

PXRD (Tabelle 22, Eintrag 4): 2 Theta [degree] = 9.4, 40.7, 47.0, 68.7.

3.3 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der *SCHERRER*-Gleichung (1) am (1 1 1) Reflex.

6.8.3 Ir@TRGO-400

Es wurde TRGO-400 {20 % O (berechnet aus Elementaranalyse); 4.8 mg, 0.2 mass% TRGO relativ zu [BMIm][BF₄]} und Ir₄(CO)₁₂ {34.5 mg, 0.031 mmol 1 mass% relativ zu [BMIm][BF₄]} in [BMIm][BF₄] (2.0 ml) bei RT unter lebhaftem Rühren 12 h dispergiert und anschließend unter Mikrowellenbedingungen (200 W, hold time: 15 min) erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch unter reduziertem Druck von gasförmigen Nebenprodukten befreit wurde, wurde Wasser (6 ml) zum Reaktionsgemisch hinzugefügt und zentrifugiert (15 min 3500 rpm). Der Überstand wurde dekantiert, der schwarze Rückstand wurde mit Wasser (8 ml) aufgeschlämmt und die Dispersion wurde zentrifugiert (15 min, 3500 rpm). Anschließend wurde der Überstand dekantiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt fünf Mal wiederholt und der Rückstand wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurde Ir-NP@TRGO-400 erhalten.

Vor der Katalyse

HRTEM: 1.3 ± 0.5 nm, 150 ausgewertete Partikel.

AAS: 59 g/kg; Beladung Ir: 5.9 % (Einwaage: 5.0 mg)

EA (Gew%): C 27.41; H 2.28; N 4.11.

IR (KBr-Verreibung): $\tilde{\nu} = 3451.5$ (s), 2045.2 (m), 1998.4 (w), 1727.85 (w), 1635.1 (w), 1570.0 (w), 1504.8 (w), 1458.1 (w), 1085.9 (s), 526.95 (w), 489.37 (w) cm^{-1} .

PXRD (Tabelle 22, Eintrag 3): 2 Theta [degree] = 12.2, 12.9, 18.0, 21.0, 22.3, 24.9, 28.2, 29.6, 30.5, 32.2, 34.2, 35.1, 36.7, 40.6, 47.19, 69.46.

Nach der Katalyse (Hydrierung, zehn Zyklen):

HRTEM: 1.9 ± 0.6 nm, 150 ausgewertete Partikel

IR (KBr-Verreibung): $\tilde{\nu} = 3897.1$ 8w), 3447.9 (vs), 2902.4 8 (m), 2826.2 (w), 1664.1 (s), 1558.1 (s), 1458 (m), 1386 (m), 1080.8 (vs), 515.7 (w) cm^{-1} .

PXRD (Tabelle 22, Eintrag 4): 2 Theta [degree] = 12.4, 18.14, 28.71, 40.0.

3.1 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der *SCHERRER*-Gleichung (1) am (1 1 1) Reflex.

6.8.4 Pt/TRGO-SH (MARQUARDT)

Es wurde TRGO-SH (*MARQUARDT*) {14.26 % S (bestimmt über Elementaranalyse); 3.0 mg, 0.1 mass% TRGO-SH relativ zu [BMIm][BF₄]} in [BMIm][BF₄] (1.0 ml) bei RT unter lebhaftem Rühren 12 h dispergiert. Anschließend wurde MeCpPt(Me)₃ (9.4 mg, 0.030 mmol 0.5 mass% relativ zu [BMIm][BF₄]) hinzugefügt, unter gelinder Erwärmung verflüssigt und in der TRGO-SH/[BMIm][BF₄] Dispersion emulgiert. Das Reaktionsgemisch wurde unter Mikrowellenbedingungen (200 W, run time: 20 s, hold time 14.5 min) erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wurde unter vermindertem Druck, zur Entfernung leichtflüchtiger Nebenprodukte, entgast.

Es wurde Wasser (5 ml) hinzugefügt und zentrifugiert (15 min 3500 rpm). Der Überstand wurde dekantiert und der schwarze Rückstand wurde mit Wasser (8 ml) aufgeschlämmt. Die Dispersion wurde zentrifugiert (15 min, 3500 rpm) und anschließend wurde der Überstand dekantiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt fünf Mal wiederholt. Der Rückstand wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es wurde Pt/TRGO-SH (*MARQUARDT*) erhalten.

HRTEM: Pt-NP mit 5.0 ± 2.2 nm,

AAS: (Einwaage: 4.0 mg) 14.09 mg/l; Beladung Pt: 8.75 %.

EA (Gew%): C 37.31; H 2.71; N 2.90; S 2.36.

IR (KBr-Verreibung): $\tilde{\nu} = 3457.0$ (vs), 2928.8 (w), 2864.3 (w), 2355.18 (m), 2329.72 (m), 1642.2 (m), 1560.6 (w₉), 1086.5 (m), 669.48 (vw) cm^{-1} .

PXRD (Tabelle 22, Eintrag 4): 2 Theta/ $^{\circ}$ = 9.7, 39.4, 46.2, 67.2, 81.7.

6.6 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der *SCHERRER*-Gleichung (1) am (1 1 1) Reflex.

6.8.5 Pt@TRGO-SH (*MÜLHAUPT*)

Es wurde fein gemörstertes TRGO-SH (*MÜLHAUPT*) {1.21 Gew% O (berechnet aus Elementaranalyse); 4.8 mg, 0.1 mass% TRGO-SH relativ zu [BMIm][BF₄]} in [BMIm][BF₄] (1.0 ml) bei RT unter lebhaftem Rühren 12 h dispergiert. Anschließend wurde MeCpPt(Me)₃ (9.4 mg, 0.030 mmol 0.5 mass% relativ zu [BMIm][BF₄]) hinzugefügt, unter gelinder Erwärmung verflüssigt und in der TRGO-SH/[BMIm][BF₄] Dispersion emulgiert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch unter Mikrowellenbedingungen (200 W, run time: 20 s, hold time 14.5 min) erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde unter vermindertem Druck, zur Entfernung gasförmiger Nebenprodukte, entgast.

Es wurde Wasser (5 ml) hinzugefügt und zentrifugiert (15 min 3500 rpm). Der Überstand wurde dekantiert, der schwarze Rückstand wurde mit Wasser (8 ml) aufgeschlämmt und die Dispersion wurde zentrifugiert (15 min, 3500 rpm). Anschließend wurde der Überstand dekantiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt fünf Mal wiederholt. Der Rückstand wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es wurde Pt/TRGO-SH (*MÜLHAUPT*) erhalten.

HRTEM: 9.1 ± 3.9 nm, 150 ausgewertete Partikel.

AAS: (Einwaage: 4.5 mg) 5.84 mg/l; Beladung Pt: 3.2 %.

EA (Gew%)*: C 52.95; H 3.07; N 3.57; S 1.24; * Die Substanzmenge für die Elementaranalyse war nicht ausreichend.

IR (KBr-Verreibung): $\tilde{\nu} = 3446.7$ (s), 2368.5 (m), 2253.8 (m), 1632.3 (m), 1568.73 (m), 1455.0 (w), 11505.3 (m), 1111.9 (m), 1074.4 (s), 1035.86 (m), 630.19 (w) cm^{-1} .

PXRD (Tabelle 22, Eintrag 4): 2 Theta/[degree] = 9.5, 39.3, 47.5, 68.5.

13.1 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der *SCHERRER*-Gleichung (1) am (1 1 1) Reflex.

6.8.6 Pt/TRGO-SH (*HERMANS*)

Es wurde *HERMANS* TRGO-SH {S 2.46 % (bestimmt aus Elementaranalyse), S 0.54 % (bestimmt über XPS); 2.4 mg, 0.1 mass% TRGO-SH relativ zu [BMIm][BF₄]} in [BMIm][BF₄] (2.0 ml) bei RT unter lebhaftem Rühren 12 h dispergiert. Anschließend wurde MeCpPt(Me)₃ (18.8 mg, 0.061 mmol, 0.5 mass% relativ zu [BMIm][BF₄]) hinzugefügt, unter gelinder Erwärmung verflüssigt und in der TRGO-SH/[BMIm][BF₄] Dispersion emulgiert. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter Mikrowellenbedingungen (200 W, run time: 20 s, hold time: 14.5 min) erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde unter vermindertem Druck, zur Entfernung leicht flüchtiger Nebenprodukte, entgast.

Es wurde Wasser (5 ml) hinzugefügt und zentrifugiert (15 min 3500 rpm). Der Überstand wurde dekantiert. Der schwarze Rückstand wurde mit Wasser (8 ml) aufgeschlämmt und die Dispersion wurde zentrifugiert (15 min, 3500 rpm). Anschließend wurde der Überstand dekantiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt fünf Mal wiederholt. Der Rückstand wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es wurde Pt/TRGO-SH (*HERMANS*) erhalten.

HRTEM: 2.5 ± 0.9 nm, 150, ausgewertete Partikel

AAS: (Einwaage: 5.6 mg) 7.84 mg/l; Beladung Pt: 3.5 %.

EA (Gew%): C 33.86; H 3.01; N 4.61.

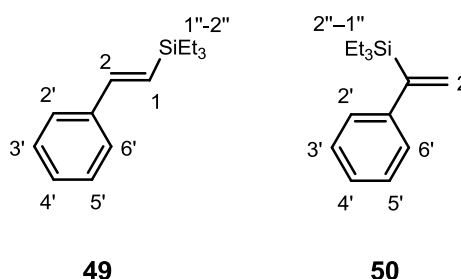
IR (KBr-Verreibung): $\tilde{\nu} = 3745.5$ (vw), 3434.3 (s), 2939.9 (vw), 2885.97 (vw), 2391.64 (w), 2284.1 (w), 1703.6 (m), 1639.0 (w), 1575.4 (m), 1435 (w), 116.91 (w), 1123.5 (m), 1048.3 (s), 1016.6 (m), 758.35 (w) cm^{-1} .

PXRD (Tabelle 22, Eintrag 4): 2 Theta [degree] = 39.35, 46.04, 66.56, 80.85. 1.8 nm 2.5 nm Partikeldurchmesser, berechnet aus PXRD-Daten mit der *SCHERRER*-Gleichung (1) am (1 1 1) Reflex.

6.9 Katalyse

6.9.1 Hydrosilylierungsreaktionen^[166]

6.9.1.1 (*E*)-1-Triethylsilyl-2-phenylethen (49) und (*E*)-2-Triethylsilyl-2-phenylethen (50)



Zu einem Gemisch aus Phenylacetylen [1 Äquiv., (Tabelle 35)] und Triethylsilan [1 Äquiv., (Tabelle 35)] wurde ein Katalysatorsystem [flüssig: ÜM/IL, Pt/Glycerin, oder Pt/Propylencarbonat_(rac); 0.5-2 mass% Metall relativ zu IL, Glycerin oder Propylencarbonat_(rac); fest: ÜM-NP@TRGO, Pt/TRGO-SH; ÜM = Ru, Rh, Pt, (Tabelle 35)] hinzugefügt. Anschließend wurde das Zweiphasensystem (flüssig-flüssig oder fest-flüssig) unter starkem Rühren konventionell [100 °C Ölbadtemperatur, 1 h (Tabelle 35)] oder unter Mikrowellenbedingungen (Tabelle 36) erhitzt. Umsatz und Isomerenverhältnis wurden aus einem, dem Rohprodukt entnommenen Aliquot (organische Phase), über ¹H-NMR Spektroskopie, anhand der charakteristischen olefinischen Signale, bestimmt.

49: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃; interner Standard = TMS): δ/ppm = 0.64 (q, 6H, ³J_{1'-2'} = 8 Hz, 3×1'-H₂), 1.0 (t, 9H, ³J_{2'-1'} = 8 Hz, 3×2'-H₃), 6.45 (d, ³J_{trans, 1-2} = 19 Hz, 1-H), 6.91 (d, ³J_{trans, 2-1} = 19 Hz, 2-H), 7.25-7.6 (m, 5H, 2'-6'-H₅).^[171]

50: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃; interner Standard = TMS): δ/ppm = 0.66 (q, 6H, ³J_{1'-2'} = 8 Hz, 3×1'-H₂), 0.95 (t, 9H, ³J_{2'-1'} = 8 Hz, 3×2'-H₃), 5.60 (d, ²J_{gem.} = 3.3 Hz, 1-H₂)*, 5.98 (d, ²J_{gem.} = 3.3 Hz, 1-H₂)*, 7.25-7.6 (m, 5H, 2'-6'-H₅); *Signalzuordnung austauschbar.^[171]

Tabelle 35: Thermische Reaktionsführung: Hydrosilylierung von Phenylacetylen (1 Äquiv.) mit Triethylsilan (1 Äquiv.) unter Variation des eingesetzten Katalysatorsystems (ÜM-NP Dispersionen), sowie Umsätze und Isomerenverhältnisse der erhaltenen Produkte **49** und **50**.

Eintrag	Edukte [mmol]	Katalysator Pt/IL	mol% Pt	n (Pt) [mmol]	mol (Substrat) : V (Kat.) mol (Metall) [μl]	Isomerenverhältnis 49 : 50 ^f	Umsatz [%] ^g	TOF [h ⁻¹] ^h	
1	10 ^a	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{c,i}	0.5	0.052	200 : 1	1620	4 : 1	71	136
2 ^[157]	5 ^b	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{d,i}	0.25	0.0125	400 : 1	100	4 : 1	97	388
3	5 ^b	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{c,i}	0.25	0.0125	400 : 1	810	4 : 1	50	200
4	5 ^b	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{b,i}	0.125	0.0625	800 : 1	210	4 : 1	96	77
5	10 ^a	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{c,i}	0.025	0.0025	4000 : 1	81	4 : 1	60	2400
6	5 ^b	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{c,i}	0.025	0.00125	4000 : 1	41	4 : 1	80	3077
7	5 ^b	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^{c,i}	0.25	0.0125	400 : 1	350	4 : 1	72	288
8 ^[157]	5 ^b	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^{d,j}	0.25	0.0125	400 : 1	89	4 : 1	96	384
9 ^[157]	5 ^b	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^{d,j}	0.125	0.00625	800 : 1	44	4 : 1	54	432
10	5 ^b	Pt/[C ₁₀ MIm][NTf ₂] ^{e,i}	0.25	0.0125	400 : 1	190	4 : 1	87	384
11 ^b	5 ^b	Pt/Glycerin ^{c,j}	0.05	0.0025	2000 : 1	77	3 : 1	5	10

^a Phenylacetylen (1 Äquiv., 10 mmol, 1.09 ml), Triethylsilan (1 Äquiv., 10 mmol, 1.59 ml). ^b Phenylacetylen (1 Äquiv., 5 mmol, 0.54 ml), Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol, 0.79 ml). ^c 0.5 mass% Pt relativ zu IL oder Glycerin. ^d 2 mass% Pt relativ zu IL. ^e 1 mass% relativ zu IL. ^f Bestimmung der Regioisomerenverhältnisse aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^g Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^h TOF [h⁻¹] Berechnung bezogen auf den Umsatz [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹]. ⁱ Darstellung über thermische Zersetzung unter MW-Bedingungen (20 W, 6 min) von **14** in IL. ^j Dargestellt über photolytische Zersetzung von **14** in IL. Darstellung über konventionelle thermische Zersetzung von **14** in Glycerin.

Tabelle 36: Mikrowellenbedingungen: Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan unter Variation des Katalysatorsystems (ÜM/IL, Pt/Propylencarbonat_(rac); ÜM = Ru, Rh, Pt), sowie Umsätze und Isomerenverhältnisse der erhaltenen Produkte **49** und **50**.

Eintrag	Edukte [mmol]	Katalysator Metall/IL	mol% Metall	n (Metall) [mmol]	mol (Substrat): mol (Metall)	V (Kat) [µl]	V (IL) [µl]	Isomeren- verhältnis 49 : 50 ^c	Umsatz [%] ^d	TOF [h ⁻¹] ^e	Mikrowellen- bedingungen		
											P [W]	run time [s]	hold time [min]
1	2.5	Pt/[BIMIm][BF ₄] ^a	0.025	0.00125	2000 : 1	20	–	1.6 : 1	93	7771	50	180	10
2	5	Pt/[BIMIm][BF ₄] ^a	0.025	0.00125	4000 : 1	41	–	1.6 : 1	95	21714	50	30	10
3	2.5	Pt/[BIMIm][BF ₄] ^a	0.050	0.00125	2000 : 1	41	–	1.6 : 1	44	5500	10	–	10
4	2.5	Pt/[BIMIm][BF ₄] ^a	0.050	0.00125	2000 : 1	41	–	1.6 : 1	100	24096	50	–	5
5	2.5	Pt/[BIMIm][BF ₄] ^a	0.025	0.000625	4000 : 1	20	–	3 : 1	57	26024	50	–	5
6	2.5	Pt/[BIMIm][BF ₄] ^a	0.025	0.000625	4000 : 1	20	20	2 : 1	56	26988	50	–	5
7	2.5	Pt/[BIMIm][BF ₄] ^a	0.0013	0.000313	8000 : 1	10	30	2 : 1	54	52048	50	–	5
8	2.5	Pt/[BIMIm][BF ₄] ^a	0.0013	0.000313	8000 : 1	10	80	2 : 3	98	94458	50	–	5

^a 0.5 mass% Pt relativ zu IL oder Propylencarbonat_(rac). ^b 1 mass% Pt relativ zu IL. ^c Bestimmung der Regioisomerenverhältnisse aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^d Umsatz Bestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^e Berechnung der TOF [h⁻¹] bezogen auf Umsatz [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹]. ^f Edukte und Katalysator bildeten zwei Phasen, nach Beendigung der Reaktion trat keine Phasenseparation ein. ^g NP-Dispersion wurde 3 h im Ultraschallbad behandelt.

Tabelle 37: Mikrowellenbedingungen: Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan unter Variation des Katalysatorsystems (ÜM/IL, Pt/Propylencarbonat_(rac)); ÜM = Ru, Rh, Pt), sowie Umsätze und Isomerenverhältnisse der erhaltenen Produkte **49** und **50**.

Eintrag	Edukte [mmol]	Katalysator Metall/IL	mol% Metall	n (Metall) [mmol]	mol (Substrat): mol(Metall)	V (Kat) [μl]	V (IL) [μl]	Isomeren- verhältnis 49 : 50 ^c	Umsatz [%] ^d	TOF [h ⁻¹] ^e	Mikrowellen- bedingungen		
											P [W]	run time [s]	hold time [min]
9	5	Pt/ [C ₁₀ -MIm][NTf ₂] ^b	0.25	0.0125	400 : 1	190	–	3 : 1	10	400	20	30	5.5
10	5	Pt/[BMpy][BF ₄] ^{a,g}	0.5	0.025	200 : 1	81	–	2 : 1	100	2409	200	–	5
11	5	Pt/[BMpy][BF ₄] ^{a,g}	0.05	0.0025	2000 : 1	81	19	1 : 1	25	3125	200	–	5
12 ^[168]	5	Pt/[BMpy][BF ₄] ^{a,g}	0.025	0.0013	4000 : 1	40	–	3 : 1	87	3480	200	–	5
13 ^[168]	5	Pt/[BMpy][BF ₄] ^a	0.0125	0.00063	8000 : 1	20	–	3 : 1	52	25060	200	–	5
14 ^[168]	5	Ru/[BMIm][BF ₄] ^b	0.25	0.0125	400 : 1	106	–	–	–	–	200	–	5
15 ^[168]	5	Rh/[BMIm][BF ₄] ^b	0.05	0.0025	2000 : 1	21	–	1 : 2	15	3614	200	–	5
16 ^f	5	Pt/Propylen- carbonat _(rac) ^{a,g}	0.05	0.025	2000 : 1	81	–	2 : 1	43	688	200	–	15

^a 0.5 mass% Pt relativ zu IL oder Propylencarbonat. ^b 1 mass% Pt relativ zu IL. ^c Bestimmung des Regioisomerenverhältnisses aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^d Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^e Berechnung der TOF [h⁻¹] bezogen auf Umsatz [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹]. ^f Edukte und Katalysator bildeten zwei Phasen, nach Beendigung der Reaktion trat keine Phasenseparation ein. ^g NP-Dispersion wurde 3 h im Ultraschallbad behandelt.

Tabelle 38: Zweiphasen fest-flüssig Hydrosilylierungsreaktionen von Phenylacetylen mit Triethylsilan unter Mikrowellenbedingungen und Variation des eingesetzten Katalysatorsystems [ÜM@TRGO(-SH); ÜM = Ru, Rh, Pt], sowie Umsätze und Isomerenverhältnisse der erhaltenen Produkte **49** und **50**.

Eintrag	Edukte [mmol]	Katalysator Metall@TRGO	m (Metall) [mg]	Beladung	n (Metall) [mmol]	mol (Substrat): mol(Metall)	Isomeren- verhältnis 49 : 50 ^b	Um- satz [%] ^c	TOF [h ⁻¹] ^e	Mikrowellen- bedingungen		
										P [W]	run time [s]	hold time [min]
1 ^{[168],[170]}	5	Ru@TRGO	25	17	4.20	119 : 1	–	–	–	200	–	5
2 ^{[168],[170]}	5	Rh@TRGO	25	17	4.13	121 : 1	–	–	–	200	–	5
3	5	Pt/TRGO-SH ^a	1.0	3.2	0.00016 3	30674 : 1	2 : 1	23	85003	200	–	5

^a TRGO-SH (MÜLHAUPT). ^b Isomerenverhältnis Bestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^c Umsatz Bestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^e Berechnung der TOF [h⁻¹] bezogen auf Umsatz [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹].

6.9.1.2 Aufreinigungsstrategien, Katalysatorrückgewinnung und Wiederverwendung in zwei bis fünf Katalysezyklen

Pipettieren

Die organische Phase wurde von der Katalysatorphase durch Pipettieren aus dem Zweiphasensystem abgetrennt. Das Rohproduktgemisch wurde anschließend Flashsäulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan mit 1 % NEt_3) zu einem farblosen Öl aufgereinigt. Die Auftrennung der regioisomeren Vinylsiane **49** und **50** war nicht möglich. Die Katalysatorphase wurde ohne weitere Aufreinigung für vier weitere Reaktionszyklen verwendet (Tabelle 39, Einträge 1 und 9).

Tabelle 39: Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan unter Verwendung von Pt/[BMIm][BF₄] oder Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] als Katalysatorsystem in drei bis fünf Reaktionsläufen, Abtrennung der Produkte und Rückgewinnung der Katalysatorphase durch Pipettieren.

Eintrag	Katalysator	Reaktionslauf	Umsatz [%] ^g	Ausbeute [%] ^h	Isomerenverhältnis 49 : 50 ^j	TOF [h ⁻¹] ^l
1 ^[157]	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{a,d}	1	97	58	4 : 1 ^k	388
2 ^[157]	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{a,d}	2	80	– ⁱ	4 : 1	320
3 ^[157]	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{a,d}	3	79	– ⁱ	4 : 1	316
4 ^[157]	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{a,d}	4	51	– ⁱ	4 : 1	204
5 ^[157]	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{a,d}	5	7	– ⁱ	4 : 1	14
6	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{b,e}	1	98	– ⁱ	3:1	94458
7	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{b,e}	2	10	– ⁱ	2:1	9639
8	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{b,e}	3	–	– ⁱ	–	–
9 ^[157]	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^{c,f}	1	54	25	4 : 1 ^k	432
10 ^[157]	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^{c,f}	2	7	– ⁱ	4 : 1	56
11 ^[157]	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^{c,f}	3	7	– ⁱ	3:1	56

^a Pt/[BMIm][BF₄] [2 mass% Pt relativ zu IL, 0.25 mol%, 0.0125 mmol, 100 µl; mol (Substrat) : mol (Metall), 400 : 1]. ^b Pt/[BMIm][BF₄] [0.5 mass% Pt relativ zu IL, 0.0125 mol%, 0.00031 mmol, 10 µl Dispersion (+ 80µl IL); mol (Substrat) : mol (Metall), 80000 : 1]. ^c Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] [2 mass%, 0.125 mol%, 0.00625 mmol, 44 µl; mol (Substrat) : mol (Metall), 800 : 1] ^d (Tabelle 35, Eintrag 2) Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol), Phenylacetylen (1 Äquiv., 5 mmol), 1 h 100 °C. ^e (Tabelle 36 Eintrag 8) Triethylsilan (1 Äquiv., 2.5 mmol), Phenylacetylen (1 Äquiv., 2.5 mmol), Mikrowellenbedingungen (50 W, hold time: 5 min). ^f (Tabelle 35 Eintrag 9), Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol), Phenylacetylen (1 Äquiv., 5 mmol), konventionelles Erhitzen (1 h, 100 °C Ölbadtemperatur). ^g Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^h Flash-säulenchromatographische Aufreinigung des Rohproduktes. ⁱ Keine Ausbeutenbestimmung. ^j Bestimmung der isomerenverhältnisse aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^k Isomerenverhältnisse für Umsatz und Ausbeute identisch, Bestimmung über ¹H-NMR Spektroskopie aus den aufgereinigten Produkten. ^l TOF [h⁻¹] wurde anhand des Umsatzes berechnet [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹].

Destillation

Das Produktgemisch des flüssig-flüssig Zweiphasensystems wurde durch Vakuumdestillation (80 °C, $1 \cdot 10^{-2}$ mbar) von der Katalysatorphase abgetrennt und aufgereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten. Der Katalysator wurde für vier weitere Reaktionsläufe eingesetzt.

Ausbeute:(Tabelle 40).

Tabelle 40^[157]: Zweiphasen flüssig-flüssig Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan unter Verwendung von Pt/[BMIm][BF₄] oder Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] als Katalysatorsystem in zwei bis fünf Reaktionsläufen, Abtrennung der Produkte und Rückgewinnung der Katalysatorphase durch Destillation.

Eintrag	Katalysator	Reaktionslauf	Umsatz [%] ^e	Ausbeute [%] ^f	Isomerenverhältnisse 49 : 50 ^g	TOF [h ⁻¹] ⁱ
1	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{a,c}	1	100	95	4 : 1 ^h	4395 6
2	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{a,c}	2	–	–	–	–
3	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^{b,d}	1	96	75	4 : 1 ^h	384
4	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^{b,d}	2	89	–	4 : 1	356
5	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^{b,d}	3	86	–	4 : 1	344
6	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^{b,d}	4	16	–	4 : 1	64
7	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^{b,d}	5	10	–	4 : 1	40

^a Pt/[BMIm][BF₄] [0.5 mass% Pt relativ zu IL, 0.025 mol%, 0.00125 mmol, 81 µl; mol (Substrat) : mol (Metall); 4000 : 1]. ^b Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] [2 mass% Pt relativ zu IL, 0.25 mol%, 89 µl, mol [Substrat] : mol (Metall); 400 : 1]. ^c (Tabelle 36, Eintrag 2) Phenylacetylen (1 Äquiv., 5 mmol), Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol), Mikrowellenbedingungen (200 W, run time: 30 s, hold time: 5.5 min). ^d (Tabelle 35, Eintrag 8) Phenylacetylen (1 Äquiv., 5 mmol), Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol), konventionelles Erhitzen (1 h, 90 °C Ölbadtemperatur). ^e Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^f Aufreinigung des Rohproduktes durch Destillation. ^g Bestimmung der Isomerenverhältnisse aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^h Isomerenverhältnis für Umsatz und Ausbeute waren identisch, Bestimmung über ¹H-NMR Spektroskopie aus den aufgereinigten Produkten. ⁱ TOF [h⁻¹] wurde anhand des Umsatzes berechnet [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹].

Extraktion

Zum flüssig-flüssig Zweiphasenreaktionsgemisch wurde Diethylether (1.0 ml) hinzugefügt. Es wurde unter kräftigem Schütteln extrahiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und der Vorgang wurde vier Mal wiederholt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über NaSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter

reduziertem Druck entfernt. Das Reaktionsprodukt wurde als hellgelbes Öl erhalten. Ausbeute: (Tabelle 41).

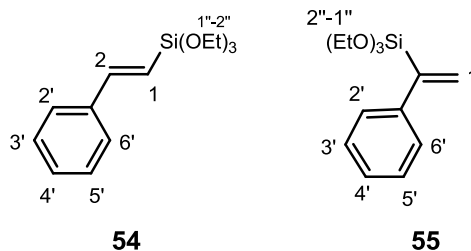
Tabelle 41: *Hydrosilylierung (Zweiphasenreaktion: flüssig-flüssig) von Phenylacetylen mit Triethylsilan unter Verwendung von Pt/[BMIm][BF₄] (0.5 mass% Pt relativ zu IL) als Katalysatorsystem in zwei Reaktionsläufen, Abtrennung der Produkte und Rückgewinnung der Katalysatorphase durch Extraktion.*

Eintrag	Katalysator	Reaktions- lauf	Umsatz [%] ^c	Aus- beute [%] ^d	Isomeren- verhältnis 49 : 50 ^e	TOF [h ⁻¹] ^g
1	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{a,b}	1	100	98	4 : 1 ^f	4395 6 ^f
2	Pt/[BMIm][BF ₄] ^{a,b}	2	–	–	–	–

^a Pt/[BMIm][BF₄] [0.5 mass% Pt relativ zu IL, 0.025 mol%, 0.00125 mmol, 81 µl; mol (Substrat) : mol (Metall), 4000 : 1]. ^b Phenylacetylen (1 Äquiv., 5 mmol), Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol), Reaktion unter Mikrowellenbedingungen (200 W, run time: 1 min, hold time: 5 min) (Tabelle 36, Eintrag 2). ^c Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^d Aufreinigung des Rohproduktes durch Destillation. ^e Bestimmung der Isomerenverhältnisse aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^f Isomerenverhältnisse für Umsatz und Ausbeute identisch, Bestimmung über ¹H-NMR Spektroskopie aus den aufgereinigten Produkten. ^g TOF [h⁻¹] wurde anhand des Umsatzes berechnet [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹].

6.9.2 Substrat-Screening für Pt-katalysierte zweiphasen flüssig-flüssig Hydrosilylierungsreaktion von terminalen und internen Alkinen mit Triethyl- und Triethoxysilan

6.9.2.1 (*E*)-1-Triethoxysilyl-2-phenylethen (**54**) und (*E*)-2-Triethoxysilyl-2-phenylethen (**55**)^[168]



Zu einem Gemisch von Phenylacetylen [1 Äquiv., 5 mmol, 0.54 ml (Tabelle 42)] und Triethoxysilan [1 Äquiv., 5 mmol, 0.92 ml (Tabelle 42)] wurde die ÜM/IL Dispersion [ÜM = Ru, Rh, Pt; 0.5-1 mass% ÜM relativ zu IL (Tabelle 42); obere Phase: organische Phase, untere Phase: Dispersion von ÜM-NPs in IL] hinzugefügt und unter starkem Rühren konventionell oder unter Mikrowellenbedingungen erhitzt (Tabelle 42) Mit Beendigung der Reaktion wurde das Rühren eingestellt und es trat eine Phasenseparation ein. Die obere organische Phase bestand aus dem Produkt-, bzw. dem Produkt/Edukt-Gemisch, die untere Phase aus der als Katalysator eingesetzten ÜM/IL Dispersion. Der Umsatz wurde aus einem dem Rohprodukt entnommenen Aliquot, über ¹H-NMR Spektroskopie anhand der charakteristischen olefinischen Signale bestimmt. Es wurde keine Abtrennung der organischen Phase und Aufreinigung der Rohprodukte vorgenommen.

Umsatz: 35 %, **54** : **55**, 2 : 1.

54: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃; interner Standard = TMS): δ/ppm = 1.28 (t, 9H, ³J_{2''-1''} = 7 Hz, 3 × 2''-H₃), 3.9 (q, 6H, ³J_{1''-2''} = 7 Hz, 3 × 1''-H₂), 6.20 (d, ³J_{trans,1-2} = 19 Hz, 1-H), 7.20 (d, ³J_{trans,2-1} = 19 Hz, 2-H), 7.25-7.6 (m, 5H, 2'-6'-H₅).^[171]

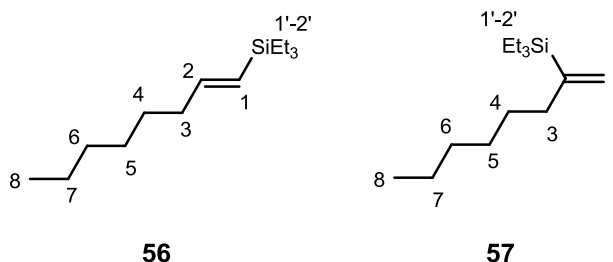
55: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃; interner Standard = TMS): δ/ppm = 1.28 (t, 9H, ³J_{2''-1''} = 7 Hz, 3 × 2''-H₃), 3.9 (q, 6H, ³J_{1''-2''} = 7 Hz, 3 × 1''-H₂), 5.5 (d, ²J_{gem.} = 3.0 Hz, 1-H)*, 5.95 (d, ²J_{gem.} = 3 Hz, 1-H)*, 7.25-7.6 (m, 5H, 2'-6'-H₅);

*Signalzuordnung austauschbar^[171]

Tabelle 42: Hydrosilylierungsreaktionen (Zweiphasenreaktionen: flüssig-flüssig) von Phenylacetylen mit Triethoxysilan unter Verwendung von $\ddot{U}M/[BMIm][BF_4]$ ($\ddot{U}M = Ru, Rh, Pt$; 0.5-1 mass% Metall relativ zu IL) Katalysatorsystemen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Eintrag	Katalysator Metall/IL	mol% Metall	n (Metall) [mmol]	mol (Substrat) : (mol) Metall	V (Kat.) [μ l]	Isomerenverhältnis 54 : 55 ^c	Umsatz [%] ^d	TOF [h^{-1}] ^e	Reaktionsbedingungen
1	Pt/[BMIm][BF ₄] ^a	0.0125	0.000625	8000 : 1	20	2 : 1	35	2960	Δ^f
2	Pt/[BMIm][BF ₄] ^a	0.1	0.005	1000 : 1	100	–	–	–	MW ^g
3 ^[168]	Pt/[BMIm][BF ₄] ^a	0.25	0.0125	400 : 1	406	–	–	–	MW ^h
4 ^[168]	Ru/[BMIm][BF ₄] ^b	0.25	0.0125	400 : 1	105	–	–	–	MW ^h
5 ^[168]	Rh/[BMIm][BF ₄] ^b	0.25	0.0125	400 : 1	107	–	–	–	MW ^h

^a 0.5 mass% Metall, relativ zu IL. ^b 1 mass% Metall, relativ zu IL. ^c Bestimmung der Isomerenverhältnisse aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie ^d Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^e TOF [h^{-1}] wurde anhand des Umsatzes berechnet [$mol (Edukt) \times mol (Produkt)^{-1} \times h^{-1}$]. ^f 1 h, 150 °C Ölbadtemperatur. ^g 50 W, 10 min hold time. ^h 200 W, 5 min hold time.

6.9.2.2 (*E*)-1-Triethylsilyl-1-octen (**56**) und (*E*)-2-Triethylsilyl-1-octen (**57**)

Zu einem Gemisch von 1-Octin (1 Äquiv., 5 mmol, 0.74 ml) und Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol, 0.79 ml) wurde die Dispersion von Pt/[BMIm][BF₄] (0.5-2 mass% Pt relativ zu IL) hinzugefügt. Anschließend wurde das Zweiphasensystem (obere Phase: organische Phase, untere Phase: Dispersion von Pt-NPs in IL) unter starkem Rühren unter Mikrowellenbedingungen oder konventionell erhitzt (Tabelle 43).

Mit Beendigung der Reaktion wurde das Rühren eingestellt und es trat erneut eine Phasentrennung ein. Die obere organische Phase bestand aus dem Produkt-, bzw. dem Produkt/Edukt-Gemisch, die untere Phase aus der als Katalysator eingesetzten Pt-NP Dispersion in IL. Umsatz und Isomerenverhältnis wurden aus dem Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie anhand der charakteristischen olefinischen Signale bestimmt (Tabelle 43).

56: ¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; interner Standard = TMS): δ/ppm = 0.58 (q, 6H, ³J_{2'-1''} = 7,8 Hz, 3 × 2'-H₃), δ 0.99 (m, 12H, 3 × 1'-H₂, 8-H₃), 1.20-1.55 (m, 8H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂), 2.0-2.2 (m, 2H, 3-H₂), 6.55 (dt, 1H, ³J_{trans} = 18.7 Hz, 2-H), 6.05 (dt, 1H, ³J_{trans} = 18.7 Hz).^[172]

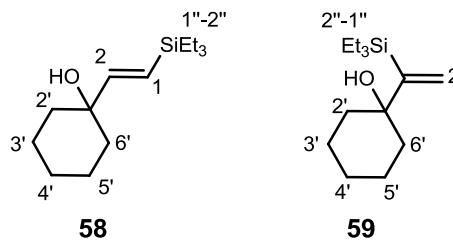
57: ¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; interner Standard = TMS): δ/ppm = 0.58 (q, 6H, ³J_{2'-1''} = 7,8 Hz, 3 × 2'-H₃), 0.99 (m, 12-H, 3 × 1'-H₂, 8-H₃), 1.20-1.55 (m, 8H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂), 2.0-2.2 (m, 2H, 3-H₂), 5.57 (m, 1H, 1-H)*, 5.48 (m, 1H, 1-H)*; *Signalzuordnung austauschbar.^[172]

Tabelle 43: Hydrosilylierungsreaktionen (Zweiphasenreaktionen: flüssig-flüssig) an 1-Octin mit Triethylsilan unter Verwendung von Pt/IL Katalysatorsystemen (IL = [BMIm][BF₄] oder [N₄₁₁₁][NTf₂]; 0.5-2 mass% Pt relativ zu IL) bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Eintrag	Katalysator Pt/IL	mol% Metall	n (Metall) [mmol]	mol (Substrat) : mol (Metall)	V (Kat.) [μl]	V (IL) [μl]	Isomerenverhältnis 56 : 57 ^c	Umsatz [%] ^d	TOF [h ⁻¹] ^e	Reaktions- bedingungen
1 ^[157]	Pt/[BMIm][BF ₄] ^a	0.25	0.0125	400 : 1	100	–	1 : 1	90	360	Δ ^f
2 ^[168]	Pt/[BMIm][BF ₄] ^b	0.25	0.0125	400 : 1	406	–	1 : 1	2	96	MW ^g

^a 2 mass% Pt, relativ zu IL. ^b 0.5 mass% Pt, relativ zu IL. ^c Bestimmung des Isomerenverhältnisses aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^d Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^e TOF [h⁻¹] wurde anhand des Umsatzes berechnet [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹]. ^f 1 h, 90 °C Ölbadtemperatur. ^g 200 W, 5 min hold time.

6.9.2.3 (*E*)-2-Cyclohexanol-1-(triethylsilyl)ethen (**58**) und 1-Cyclohexanol-1-(triethylsilyl)ethen (**59**)^[157]



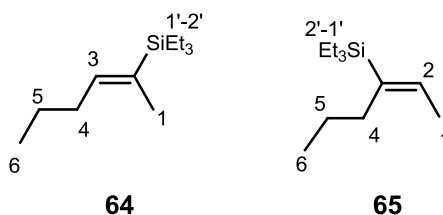
Zu einem Gemisch von 1-Ethynyl-1-cyclohexanol (1 Äquiv., 5 mmol, 0.64 ml) und Triethylsilan (1 Äquiv., 1 Äquiv., 5 mmol, 0.79 ml) wurde die Dispersion von Pt/[BMIm][BF₄] [2 mass% Pt relativ zu IL, 0.25 mol% Pt, 100 µl, 0.0125 mmol; mol (Substrat) : mol (Metall), 400 : 1] hinzugefügt. Anschließend wurde das Zweiphasensystem (obere Phase Eduktgemisch, untere Phase Pt-NP Dispersion in IL) unter starkem Rühren 1 h bei 90 °C Ölbadtemperatur konventionell erhitzt.

Mit Beendigung der Reaktion wurde das Rühren eingestellt und es trat eine Phasenseparation ein. Umsatz und Isomerenverhältnis wurden aus dem Rohprodukt, aus einem dem Reaktionsgemisch entnommene Aliquot, über ¹H-NMR Spektroskopie anhand der charakteristischen olefinischen Signale bestimmt.

Umsatz: 77 %; **58** : **59**, 2 : 1

TOF [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹] = 3080 h⁻¹

58: ¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; interner Standard = TMS): δ/ppm = 0.50-060 (m, 6H, 3 × 1[′]-H₂), 0.91 (m, 3 × 2[′]-H₃), 1.46 (s, 1H, OH), 1.50-2.0 (m, 10 H, 2[′]-H₂, 3[′]-H₂, 4-H₂, 5[′]-H₂, 6[′]-H₂), 5.75 (d, 1H, ³J_{trans} = 19.2 Hz, 2-H), 6.25 (d, 1H, ³J_{trans} = 19.2 Hz, 1-H). **59**: ¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; interner Standard = TMS): δ = 0.50-060 (m, 6H, 3 × 1[′]-H₂), 0.91 (m, 3 × 2[′]-H₃), 1.48 (s, 1H, OH), 1.50-2.0 (m, 10 H, 2[′]-H₂, 3[′]-H₂, 4-H₂, 5[′]-H₂, 6[′]-H₂), 5.2 (d, 1H, ³J_{gem.} = 1.93 Hz, 2-H)*, 6.25 (d, 1H, ³J_{gem.} = 1.932 Hz, 2-H)*; *Signalzuordnung austauschbar.

6.9.2.4 (*E*)-2-(Triethylsilyl)-2-hexen (**64**) und (*E*)-3-(Triethylsilyl)-2-hexen (**65**)

Zu einem Gemisch von 2-Hexin (1 Äquiv., 5 mmol, 0.74 ml) und Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol, 0.79 ml) wurden Pt/[BMIm][BF₄] (0.5-2 mass% Pt relativ zu IL) oder Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] (0.5 mass% Pt relativ zu IL) hinzugefügt. Anschließend wurde das Zweiphasensystem unter starkem Rühren unter Mikrowellenbedingungen, oder 1 h bei 90 °C Ölbadtemperatur konventionell erhitzt.

Mit Beendigung der Reaktion wurde das Rühren eingestellt und es trat eine Phasenseparation ein. Umsatz und Isomerenverhältnis wurden aus dem Rohprodukt, aus einem dem Reaktionsgemisch entnommenen Aliquot, über ¹H-NMR Spektroskopie anhand der charakteristischen olefinischen Signale bestimmt (Tabelle 44).

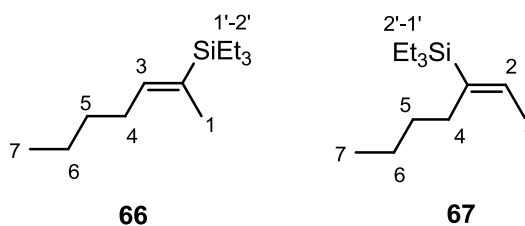
64: ¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; interner Standard = TMS): δ/ppm = 0.60 (q, 6H, ³J_{1'-2'} = 7.4 Hz, 3 × 1'-H₂), 0.91 (m, 9H, 3 × 2'-H₃, 6-H₃) 1.65-1.75 (m, 5H, 5-H₂, 1-H₃), 2.15 (t, 2H, ³J₄₋₃ = 7.5 Hz, 4-H), 5.75 (qt, 1H, J_{3-1,3} = 6.8 Hz, 0.9 Hz, 3-H).^[173]

65: ¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; interner Standard = TMS): δ/ppm = 0.60 (q, 6H, ³J_{1'-2'} = 7.4 Hz, 3 × 1'-H₂), 0.91 (m, 9H, 3 × 2'-H₃, 6-H₃) 1.65-1.75 (m, 5H, 5-H₂, 1-H₃), 2.15 (t, 2H, ³J₃₋₄ = 7.5 Hz, 4-H), 5.85 (q, 1H, J_{3-1,3} = 6.8 Hz, 0.9 Hz, 2-H).^[173]

Tabelle 44: Hydrosilylierungsreaktionen (Zweiphasenreaktionen: flüssig-flüssig) an 2-Hexin mit Triethylsilan unter Verwendung von Pt/IL Katalysatorsystemen (IL = [BMIm][BF₄], [N₄₁₁₁][NTf₂]; 0.5-2 mass% Pt relativ zu IL) bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Eintrag	Katalysator Pt/IL	mol% Metall	n (Metall) [mmol]	mol (Substrat) : mol (Metall)	V (Kat.) [μl]	V (IL) [μl]	Isomerenverhältnis 64 : 65 ^c	Umsatz [%] ^d	TOF [h ⁻¹] ^e	Reaktions- bedingungen
1 ^[157]	Pt/[BMIm][BF ₄] ^a	0.25	0.0125	400 : 1	100	–	2 : 1	81	324	Δ ^f
2 ^[157]	Pt/[BMIm][BF ₄] ^a	0.25	0.0125	400 : 1	100	–	2 : 1	83	332	Δ ^f
3	Pt/[BMIm] _b [BF ₄]	0.0125	0.000625	8000 : 1	20	80	1 : 1	8	7710	MW ^g
4	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^b	0.0125	0.000625	8000 : 1	17	83	–	–	–	MW ^g

^a 2 mass% Pt, relativ zu IL. ^b 0.5 mass% Pt, relativ zu IL. ^c Bestimmung der Isomerenverhältnisse aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^d Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^e TOF [h⁻¹] wurde anhand des Umsatzes berechnet [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹]. ^f 1 h, 90 °C Ölbadtemperatur. ^g 200 W, 5 min hold time.

6.9.2.5 (*E*)-2-Triethylsilyl-2-hepten (66) und (*E*)-3-Triethylsilyl-2-hepten (67)

Zu einem Gemisch von 2-Heptin (1 Äquiv., 5 mmol, 0.55 ml) und Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol, 0.79 ml) wurden Pt/[BMIm][BF₄] oder Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] [jeweils 0.5 mass% Pt relativ zu IL, 0.00125 mol% Pt, 0.000625 mmol Pt; mol (Substrat) : mol (Metall), 8000 : 1] hinzugefügt. Anschließend wurde das Zweiphasensystem unter starkem Rühren unter Mikrowellenbedingungen (200 W, hold time: 5 min) erhitzt. Mit Beendigung der Reaktion wurde das Rühren eingestellt und es trat eine Phasenseparation ein. Der Umsatz und das Isomerenverhältnis wurde aus dem Rohprodukt, aus eine der organischen Phase entnommenen Aliquot, über ¹H-NMR Spektroskopie anhand der charakteristischen olefinischen Signale bestimmt (Tabelle 45).

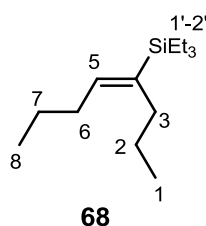
66: ¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; interner Standard = TMS): δ/ppm = 0.5-0.7 (m, 6H, 3 × 1'-H₂), 0.87-0.107 (m, 14H, 3 × 2'-H₃, 6-H₂, 7-H₃) 1.35-1.55 (m, 3H, 1-H₃), 2.05-2.2 (m, 2H, 4-H₂), 5.75-5.9 (m, 1H, 3-H).

67: ¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃; interner Standard = TMS): δ/ppm = 0.5-0.7 (m, 6H, 3 × 1'-H₂), 0.87-0.107 (m, 14H, 3 × 2'-H₃, 6-H₂, 7-H₃) 1.35-1.55 (m, 3H, 1-H₃), 2.05-2.2 (m, 2H, 4-H₂), 5.65-5.75 (m, 1H, 3-H).

Tabelle 45: Hydrosilylierungsreaktionen an 2-Heptin mit Triethylsilan unter Verwendung von Pt/IL Katalysatorsystemen (IL = [BMIm][BF₄], [N₄₁₁₁][NTf₂]; 0.5 mass% Pt relativ zu IL) bei Mikrowellenbedingungen (200 W, hold time: 5 min).

Eintrag	Katalysator Pt/IL	V (Kat.) [μl]	V (IL) [μl]	Isomeren- verhältnis 66 : 67 ^b	Umsatz [%] ^c	TOF [h ⁻¹] ^d
1	Pt/[BMIm][BF ₄] ^a	20	80	1 : 1	3	2892
3	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^a	17	83	—	—	—

^a 0.5 mass% Metall, relativ zu IL. ^b Bestimmung der Isomerenverhältnisse aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^c Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^d TOF [h⁻¹] wurde anhand des Umsatzes berechnet [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹].

5.9.2.6 (*E*)-4-Triethylsilyl-4-octen (**68**)

Zu einem Gemisch aus 4-Octin (1 Äquiv., 5 mmol, 0.73 ml) und Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol, 0.79 ml) wurden Pt/[BMIm][BF₄] oder Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] [jeweils 0.5 mass% Pt relativ zu IL, 0.00125 mol% Pt, 0.000625 mmol Pt; mol (Substrat) : mol (Metall), 8000 : 1] hinzugefügt. Anschließend wurde das Zweiphasensystem unter starkem Rühren unter Mikrowellenbedingungen, oder 1 h bei 150 °C Ölbadtemperatur konventionell erhitzt.

Mit Beendigung der Reaktion wurde das Rühren eingestellt und es trat eine Phasenseparation ein. Der Umsatz wurde aus dem Rohprodukt, aus einem der organischen Phase entnommenen Aliquot, über ¹H-NMR Spektroskopie anhand der charakteristischen olefinischen Signale bestimmt (Tabelle 46).

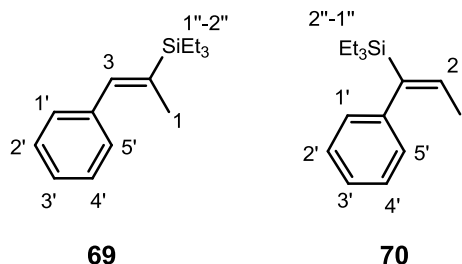
68: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃; interner Standard = TMS): δ/ppm = 0.6 (q, 6H, ³J_{1'-2'} = 7 Hz, 3 × 1'-H₂), 0.95 (t, 9H, ³J_{2'-1'} = 7 Hz, 3 × 2'-H₃), 1.2-1.5 (m, 4H, 2-H₂, 6-H₂), 5.6 (t, 1H, ³J₅₋₆ = 7 Hz, 5-H).^[173]

Tabelle 46: Hydrosilylierungsreaktionen an 4-Octin mit Triethylsilan unter Verwendung von Pt/IL Katalysatorsystemen (IL = [BMIm][BF₄], [N₄₁₁₁][NTf₂]; 0.5 mass% Pt relativ zu IL) unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Eintrag	Katalysator Pt/IL	V (Kat.) [μl]	V (IL) [μl]	Umsatz [%] ^b	TOF [h ⁻¹] ^c	Reaktions- bedingungen
1	Pt/[BMIm][BF ₄] ^a	20	–	20	1600	Δ ^d
2	Pt/[BMIm][BF ₄] ^a	20	80	2	1927	MW ^e
3	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^a	17	83	–	–	MW ^e
4	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^a	17	83	3	2891	MW ^f

^a 0.5 mass% Metall, relativ zu IL. ^b Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^c TOF [h⁻¹] wurde anhand des Umsatzes berechnet [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹]. ^d 1 h, 150 °C Ölbadtemperatur. ^e 200 W, hold time: 5 min. ^f 200 W, hold time: 15 min).

6.9.2.7 (*E*)-1-Phenyl-2-(triethylsilyl)-1-propen (**69**) und (*E*)-1-Phenyl-1-(triethylsilyl)-1-propen (**70**)



Zu einem Gemisch von Phenyl-1-propin (1 Äquiv., 5 mmol, 0.63 ml) und Triethylsilan (1 Äquiv., 5 mmol, 0.79 ml) wurden Pt/[BMIm][BF₄] oder Pt/[N₄₁₁₁][NTf₂] [jeweils 0.5 mass% Pt relativ zu IL, 0.00125 mol% Pt, 0.000625 mmol Pt; mol (Substrat) : mol (Metall), 8000 : 1] hinzugefügt. Anschließend wurde das Zweiphasensystem unter starkem Rühren unter Mikrowellenbedingungen (200 W, hold time: 5 min) erhitzt.

Mit Beendigung der Reaktion wurde das Rühren eingestellt und es trat eine Phasenseparation ein. Der Umsatz und das Isomerenverhältnis **69** : **70** wurde aus dem Rohprodukt, aus einem der organischen Phase entnommenen Aliquot, über ¹H-NMR Spektroskopie anhand der charakteristischen olefinischen Signale bestimmt (Tabelle 47).

69: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃; interner Standard = TMS): δ/ppm = 0.6-0.8 (m, 6H, 3×2^o-H₃), 0.9-1.2 (m, 9H, 3×1^o-H₃), 1.62 (d, 3H, ⁴J₁₋₃ = 6.5 Hz, 1-H₃), 6.15 (q, ⁴J₃₋₁ = 6.5 Hz, 3-H), 7.31-7.51 (m, 5H, 3-H, 2^o-6^o-H₅).^[174]

70: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃; interner Standard = TMS): δ/ppm = 0.6-0.8 (m, 6H, 3×2^o-H₃), 0.9-1.2 (m, 9H, 3×1^o-H₃), 2.05 (d, 3H, ⁴J₁₋₃ = 1.6 Hz, 1-H₃), 6.8 (m, 1H, 3-H) 7.31-7.51 (m, 5H, 3-H, 2^o-6^o-H₅).^[174]

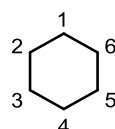
Tabelle 47: Hydrosilylierungsreaktionen von Phenyl-1-propin mit Triethylsilan unter Verwendung von Pt/IL Katalysatorsystemen (IL = [BMIm][BF₄], [N₄₁₁₁][NTf₂]; 0.5 mass% Pt relativ zu IL) unter Mikrowellenbedingungen (200 W, hold time: 5 min).

Eintrag	Katalysator Pt/IL	V (Kat.) [μl]	V (IL) [μl]	Umsatz [%] ^b	Isomeren- verhältnis 69 : 70 ^c	TOF [h ⁻¹] ^d
1	Pt/[BMIm][BF ₄] ^a	20	80	17	3 : 1	16385
2	Pt/[N ₄₁₁₁][NTf ₂] ^a	17	83	3	3 : 1	2891

^a 0.5 mass% Metall, relativ zu IL. ^b Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^c Bestimmung des Isomerenverhältnisses aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^d TOF [h⁻¹] wurde anhand des Umsatzes berechnet [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹].

6.9.3 Hydrierungsreaktionen

6.9.3.1 Cyclohexan (72)



72

Es wurde Ir@TRGO-400 [1 mg, Beladung: 5.9 % Ir, 307 nmol; mol (Substrat) : mol (Metall), 3636761 : 1], Pt/TRGO-SH (*HERMANS*) [3.0 mg, Beladung: 3.5 % Pt, 539 nmol; mol (Substrat) : mol (Metall), 210821 : 1] oder Pt/TRGO-SH (*MÜLHAUPT*) [1.7 mg, Beladung: 3.2 % Pt, 212 nmol; mol (Substrat) : mol (Metall), 533019 : 1] in ein zylindrisches Glasinlay eingewogen und in den Autoklaven eingebracht. Der beschickte Autoklav wurde mit Stickstoff gespült und im Ölbad für 20 min bei 100 °C temperiert. Anschließend wurde Benzol (0.011 mol, 1.0 ml) über einen Zugang des Autoklaven hinzugefügt. Der Autoklav wurde mit Diwasserstoff gespült. Es wurde Diwasserstoff (10 bar) aufgepresst und für bei 100 °C unter Rühren zur Reaktion gebracht. Die Gasaufnahme wurde im Intervall von $\Delta t = 1$ s detektiert. Nach spätestens 1 h wurde die Reaktion abgebrochen.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Stahlautoklav im Eisbad gekühlt. Es wurde ein Aliquot der organischen Phase für die Umsatzbestimmung über ¹H-NMR entnommen. Der Katalysator wurde unter reduziertem Druck von den flüchtigen

Komponenten befreit und nach ausreichendem Trocknen erneut mit Benzol beschickt. Der (regenerierte) Katalysator wurde über drei bis zehn Reaktionszyklen wiederverwendet. Ir@TRGO erreichte die maximale katalytische Reaktivität nach sechs Katalysezyklen ($\text{TOF}_{\text{max}} = 44788 \text{ h}^{-1}$) (Tabelle 48).

Pt/TRGO-SH (HERMANS und MÜLHAUPT) zeigten keine katalytischen Aktivitäten unter den angegebenen Bedingungen (Tabelle 49).

72: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 ; interner Standard = TMS): $\delta/\text{ppm} = 1.25$ (s, 12H, 1, 2, 3, 4, 5, 6- H_2).

Tabelle 48: Ir@TRGO-400 katalysierte Hydrierungsreaktion von Benzol mit Diwasserstoff.

Eintrag	Reaktionslauf	Beginn des H ₂ - Verbrauches (Initiationszeit) [min min : s s]	Reaktionsdauer [h h : min min] ^b	Umsatz [%] ^a	TOF [h ⁻¹] ^c
1	1	01:21	01:00	18	6449
2	2	05:14	01:00	50	18410
3	3	05:33	01:00	60	22092
4	4	00:47	01:00	93	32424
5	5	00:36	01:00	98	36083
6	6	03:45	01:00	100	36820
7	7	00:00	00:55	100	39374
8	8	00:00	01:00	100	36820
9	9	00:00	00:48	100	44788
10	10	00:00	01:00	100	36820

^a Bestimmung des Umsatzes aus Rohprodukt über $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie. ^b Die maximale Reaktionsdauer betrug 1 h (nach maximal 1 h wurde die Reaktion abgebrochen). ^c TOF [h^{-1}] wurde anhand des Umsatzes berechnet [$\text{mol (Edukt)} \times \text{mol (Produkt)}^{-1} \times \text{h}^{-1}$].

Tabelle 49: Katalyseversuche zu Pt/TRGO-SH (HERMANS) oder Pt/TRGO-SH (MÜLHAUPT) katalysierte Hydrierungsreaktionen von Benzol mit Diwasserstoff.

Eintrag	Katalysator	Reaktionslauf	Umsatz [%] ^c	TOF [h ⁻¹] ^d
1	Pt/TRGO-SH ^a	1	–	–
2	Pt/TRGO-SH ^a	2	–	–
3	Pt/TRGO-SH ^a	3	–	–
4	Pt/TRGO-SH ^b	1	–	–
5	Pt/TRGO-SH ^b	2	–	–
6	Pt/TRGO-SH ^b	3	–	–

^a TRGO-SH (HERMANS). ^b TRGO-SH (MÜLHAUPT). ^c Umsatzbestimmung aus Rohprodukt über ¹H-NMR Spektroskopie. ^d TOF [h⁻¹] wurde anhand des Umsatzes berechnet [mol (Edukt) × mol (Produkt)⁻¹ × h⁻¹].

6.10 Probenpräparation

6.10.1 Isolierung des Präzipitates von Pt-NPs aus [BMIm][BF₄]

Die Pt/[BMIm][BF₄] Dispersion wurde mit Aceton (5 ml) versetzt und gut durchmischt. Es wurde zentrifugiert und der Überstand wurde dekantiert. Dieser Vorgang wurde fünf Mal wiederholt. Der erhaltene dunkelgraue Rückstand wurde bei RT unter reduziertem Druck getrocknet.

6.10.2 Königswasseraufschluss für AAS

Der aufzuschließende Feststoff wurde in Königswasser [HCl (37 %) : HNO₃ (100 %); 3 : 1; 30 ml] dispergiert und bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in Königswasser (30 ml) aufgenommen und abermals bis zur Trockene eingedampft. Anschließend wurde der verbliebene Rückstand in Königswasser (5 ml) aufgenommen und 2 h bei RT gerührt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde die Dispersion sorgfältig filtriert und mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt.

6.10.3 HRTEM-Zur Probenpräparation

Die Proben für die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie wurden auf Kohle-Lochfilmen auf 3.025 mm Kupfer-Netzchen (200 mesh) der Firma *PLANO GmbH* präpariert.

Die Präparationstechniken wurden probenspezifisch angepasst: Nanopartikeldispersionen in ionischen Flüssigkeiten und unpolaren organischen Lösungsmitteln wurden auf ein auf Filterpapier liegendes Kupfer-Grid aufgetropft, dass die Probensubstanz die mit Kohlenstofffilm beschichtete Seite des Kupfergrids benetzte. Die überschüssige Probensubstanz wurde zusätzlich mit einem Filterpapier abgenommen. Anschließend wurde das Kupfer-Grid mit Aceton gewaschen, erneut mit einem Filterpapier bedeckt und getrocknet.

Nanopartikeldispersionen in polaren Lösungsmitteln wurden, wie oben beschrieben, auf das Kupfer-Grid aufgebracht und mit Ethanol oder Wasser in der oben für Aceton beschriebenen Weise gewaschen.

Präparierte Grids kurz an der Luft getrocknet. Es wurde ein kleines Becherglas mit Wasser gefüllt und das Grid, mit der präparierten Fläche nach unten, so auf der Wasseroberfläche platziert, dass es einige Sekunden schwamm. Das Grid wurde anschließend erneut an der Luft getrocknet, bevor es in den Probenhalter eingebaut wurde.

Das präparierte Kupfer-Grid wurde so in dem Probenhalter des Mikroskopes fixiert, dass die mit Kohlenstoff beschichtete Seite des Kupfer-Grids während des Mikroskopievorgangs dem Elektronenstrahl zugewandt war.

Für Proben von Metall-Nanopartikeln, die keine Graphene enthielten, wurde direkt vor dem Mikroskopieren die beschickten und in den Probenhalter eingebrachten Kupfer-Grids in einem Plasmacleaner der Firma *Fischione* für 10 s einem Plasmastrom (erzeugt aus 25 % O₂ und 75 % Ar) ausgesetzt, um eventuell auftretende Kontaminationseffekte, bestehend aus organischen Verbindungen, während des Mikroskopievorgangs zu vermeiden. Diese Maßnahme erwies sich jedoch nicht bei allen Proben zuverlässig als wirksam, wurde jedoch stets angewandt.

Anhang

IR-Spektren

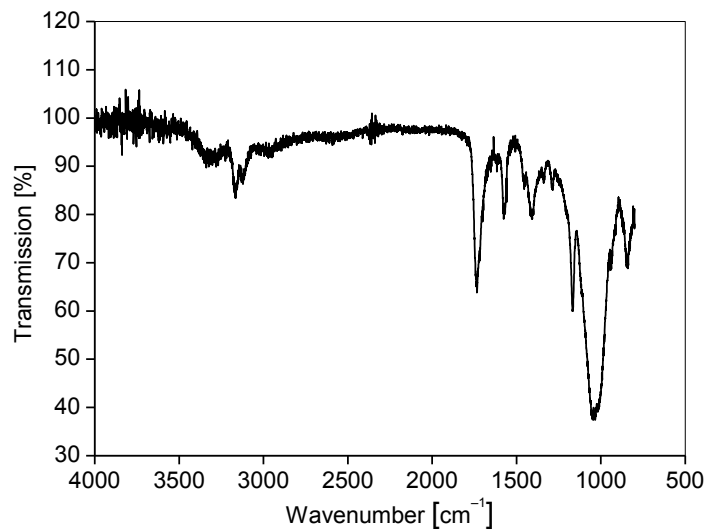


Abb. A. 1: IR-Spektrum (ATR, Film) von $[EmimCO_2H][BF_4]$.

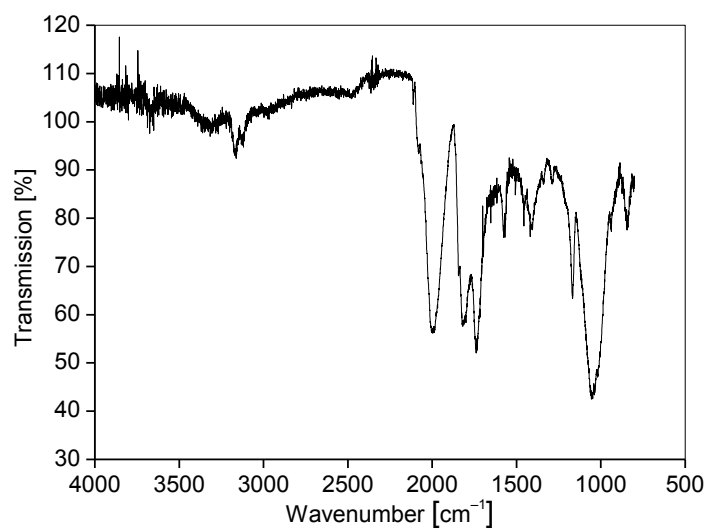


Abb. A. 2: IR-Spektrum (ATR, Film) von $Co_2(CO)_8$ in $[EmimCO_2H][BF_4]$.

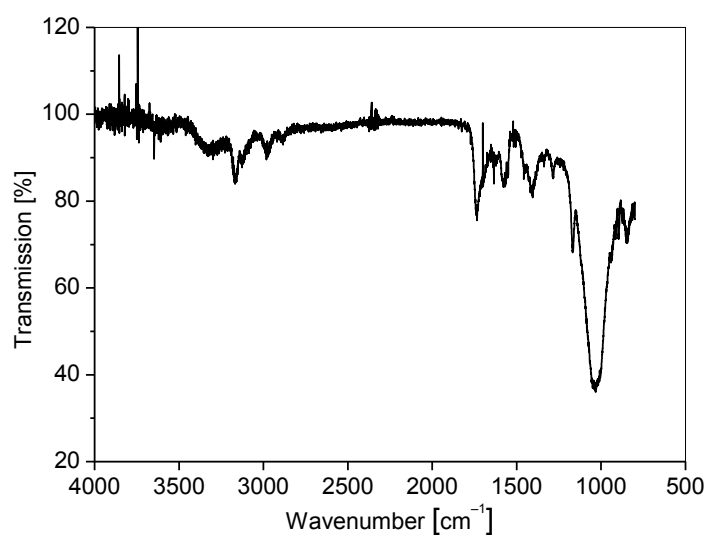


Abb. A. 3: IR-Spektrum (ATR, Film) von $\text{Co}/[\text{EmimCO}_2\text{H}][\text{BF}_4]$ (0.5 mass% Co).

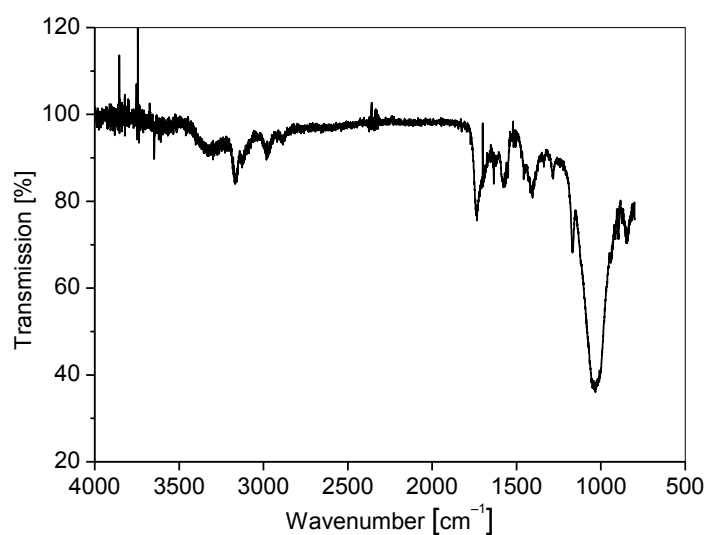


Abb. A. 4: IR-Spektrum (ATR, Film) von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in $[\text{EmimCO}_2\text{H}][\text{BF}_4]$.

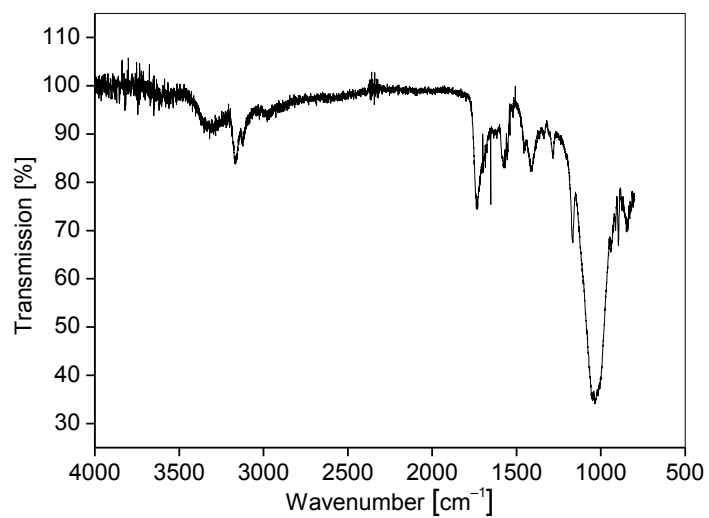


Abb. A. 5: IR-Spektrum (ATR, Film) von $\text{Mn}/[\text{EmimCO}_2\text{H}][\text{BF}_4]$ (0.5 mass% Mn).

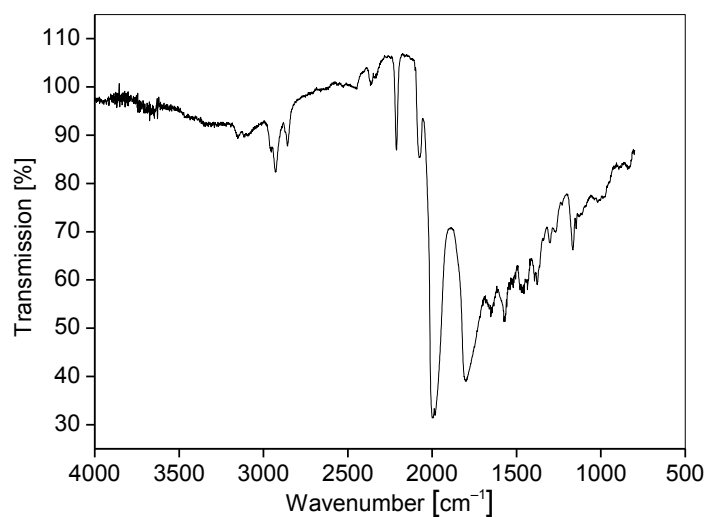


Abb. A. 6: IR-Spektrum (ATR, Film) von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9/[\text{OMIm}][4,5\text{-diCN-2-Me}]$.

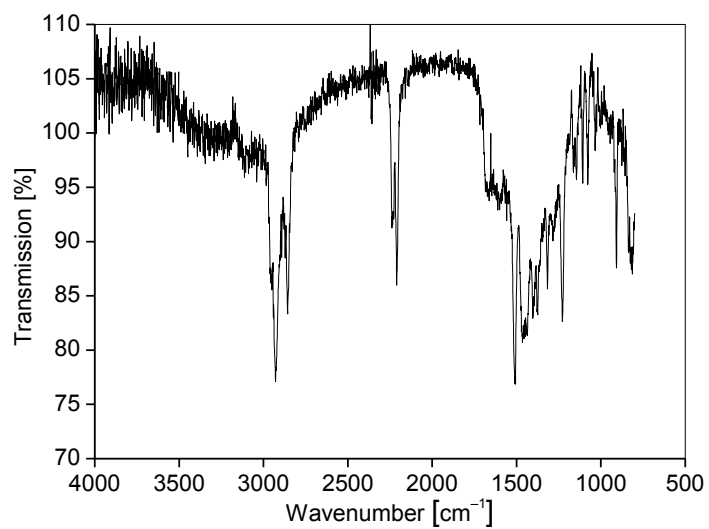


Abb. A. 7: IR-Spektrum (ATR, Film) von $\text{Fe}/[\text{OMIm}][4,5\text{-diCN-2-Me}]$ (1 mass%).

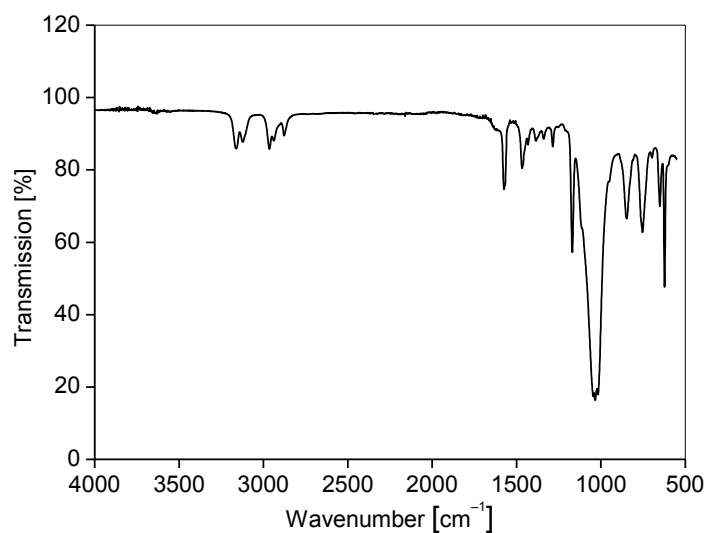


Abb. A. 8: IR-Spektrum (ATR, Film) von $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$.

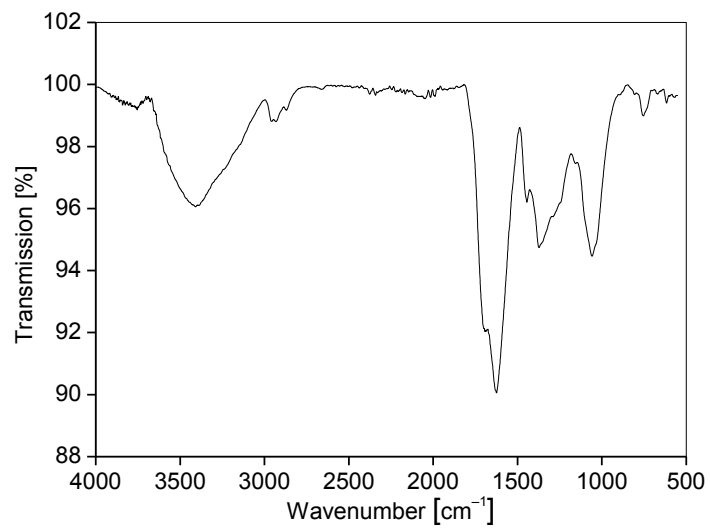


Abb. A. 9: IR-Spektrum (ATR, Pulver) von Pt-NP Präzipitat.

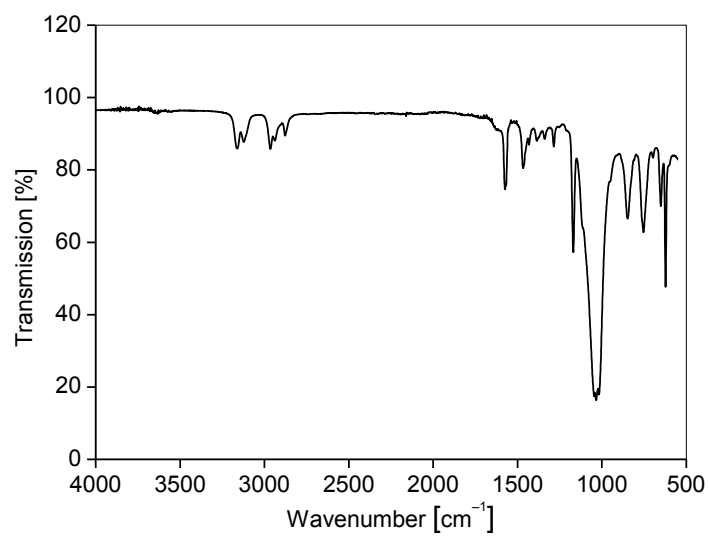


Abb. A. 10: IR-Spektrum (ATR, Film) von Propylencarbont.

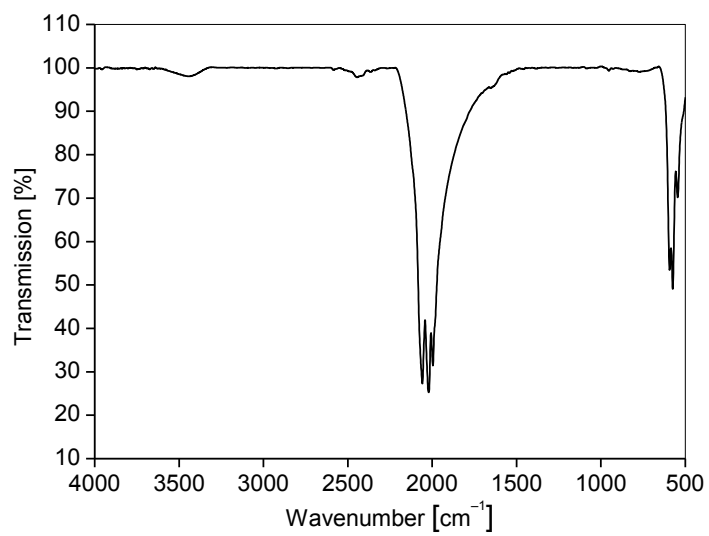


Abb. A. 11: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von $Ru_3(CO)_{12}$.

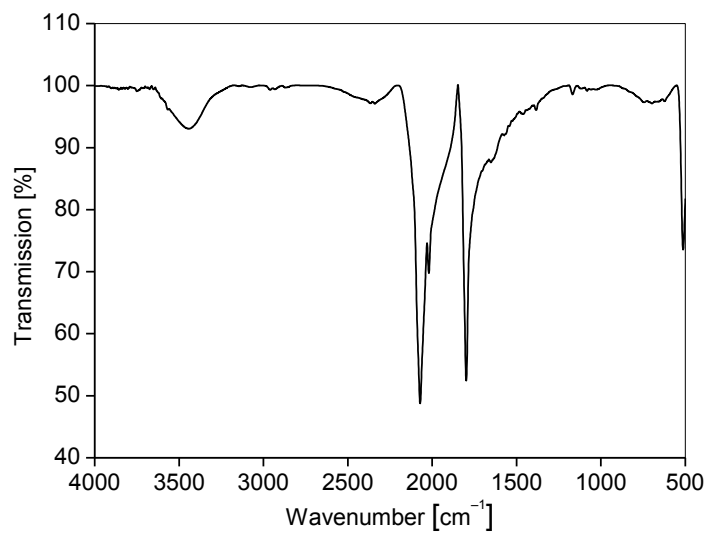


Abb. A. 12: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von $Rh_6(CO)_{16}$.

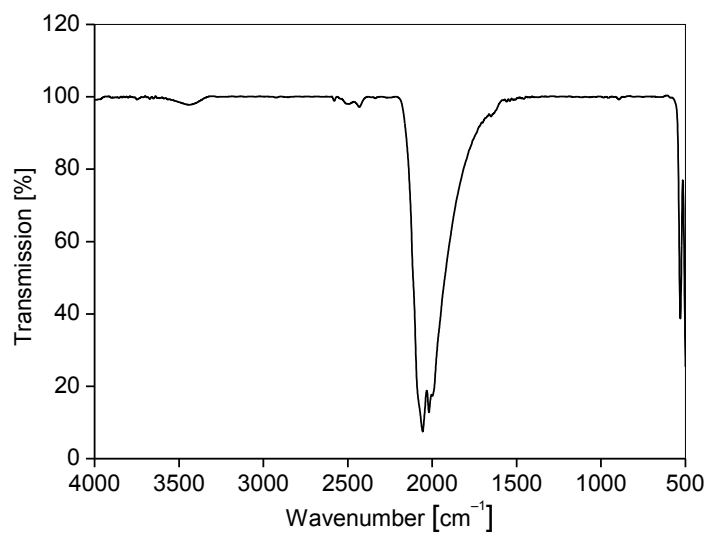


Abb. A. 13: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$.

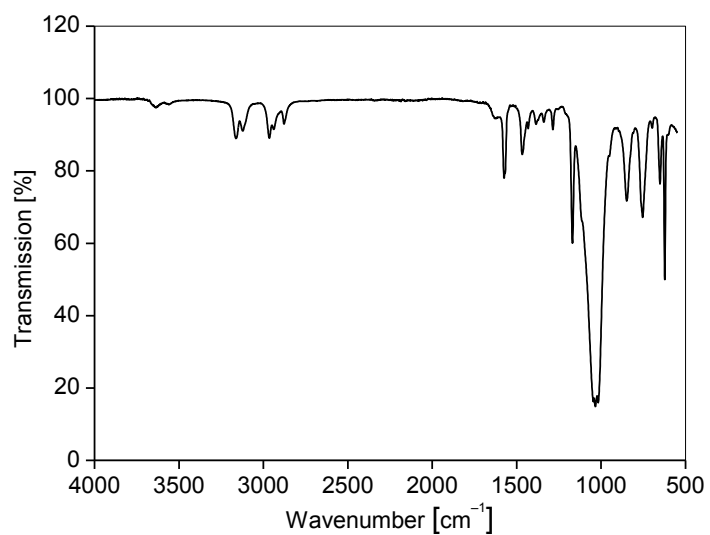


Abb. A. 14: IR-Spektrum (ATR, Film) von $\text{Pt}/[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ (0.5 mass % Pt relativ zu IL).

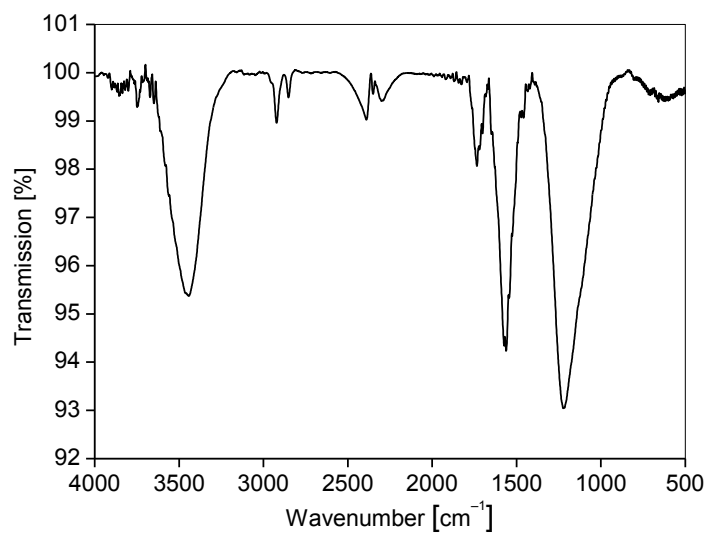


Abb. A. 15: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von TRGO-400.

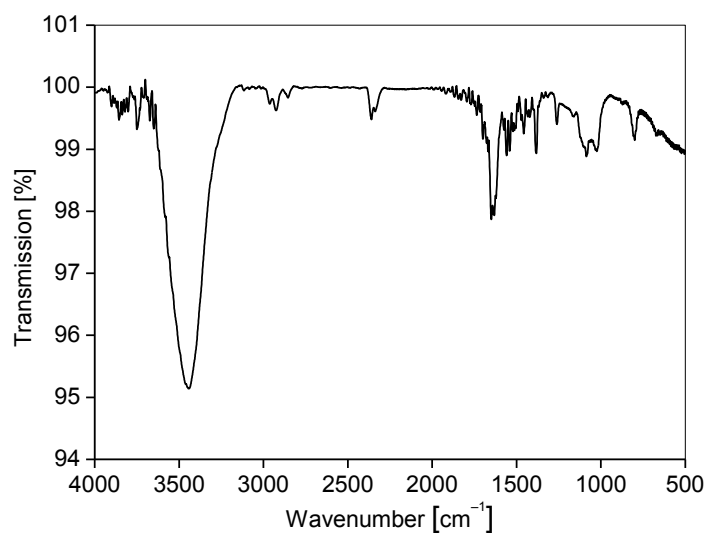


Abb. A. 16: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von TRGO-SH (MÜLHAUPT).

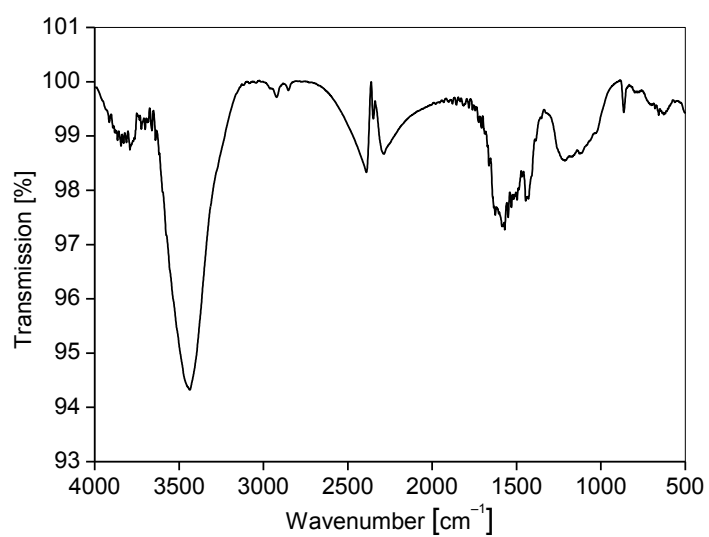


Abb. A. 17: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von TRGO-SH (HERMANS).

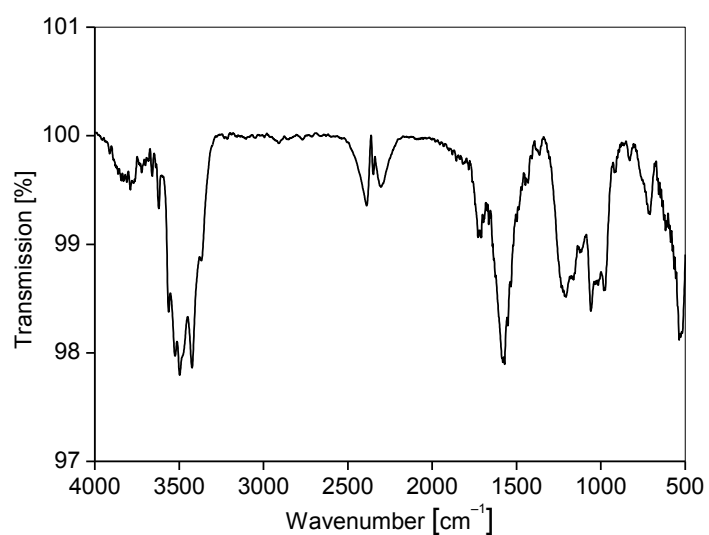


Abb. A. 18: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von TRGO-SH (MARQUARDT).

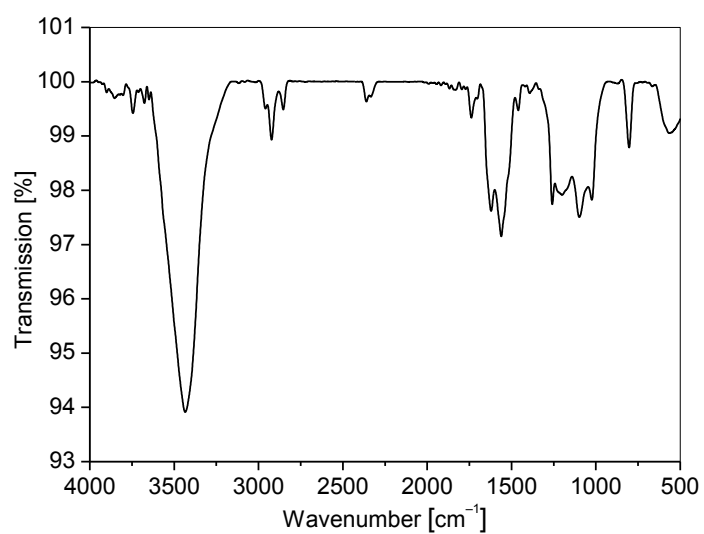


Abb. A. 19: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von Rh@TRGO-400.

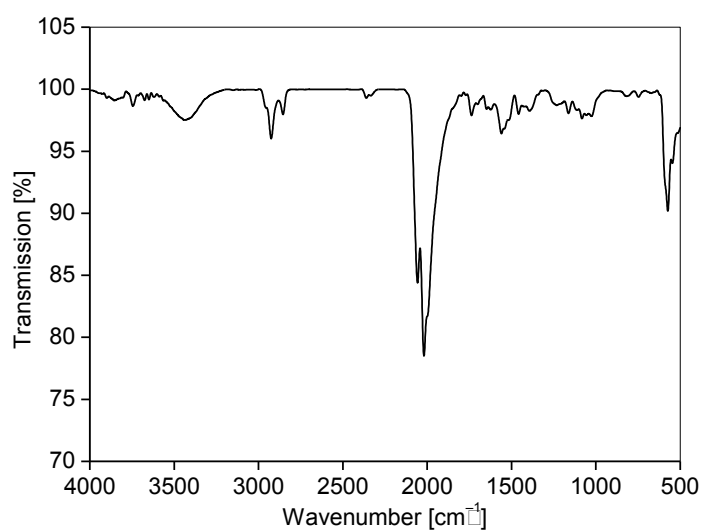


Abb. A. 20: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von Ru@TRGO-400
(Tabelle 34, Eintrag 1).

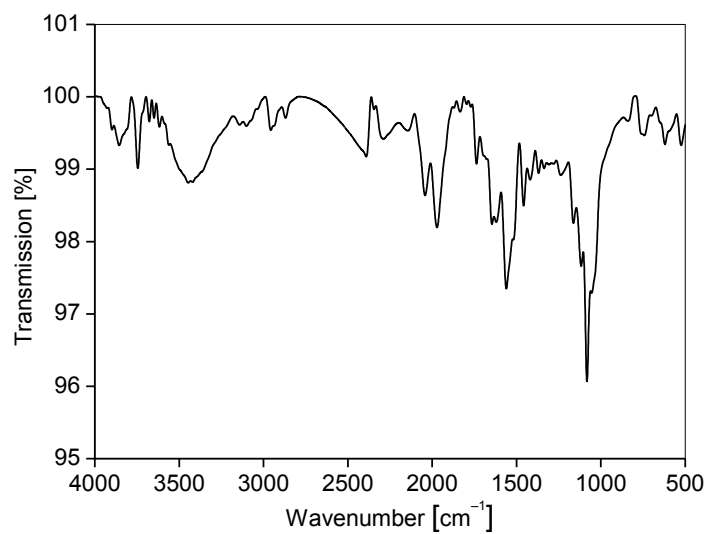


Abb. A. 21: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von Ru@TRGO-400 (Tabelle 34, Eintrag 2).

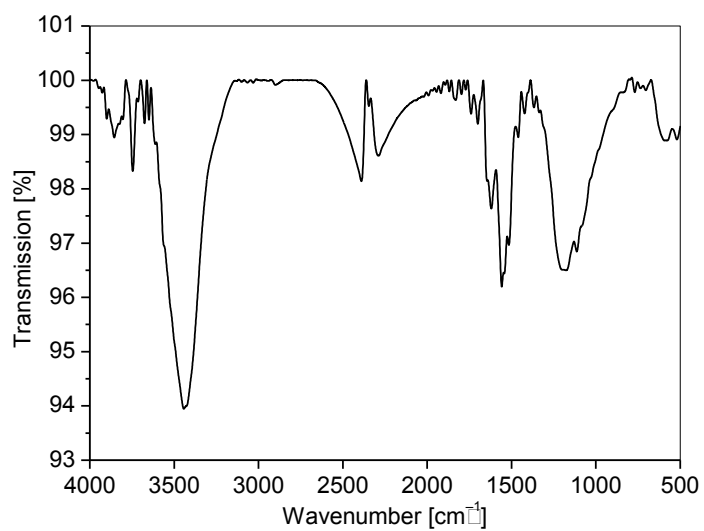


Abb. A. 22: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von Ru@TRGO-400 (Tabelle 34, Eintrag 3).

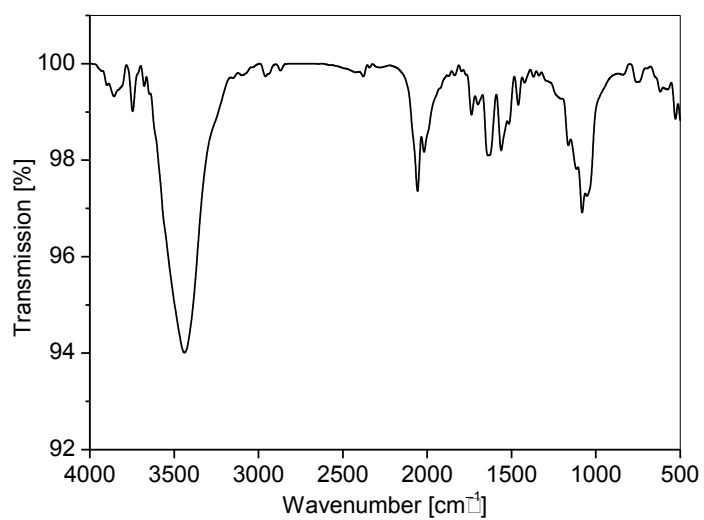


Abb. A. 23: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von Ir@TRGO-400, vor katalytischer Anwendung.

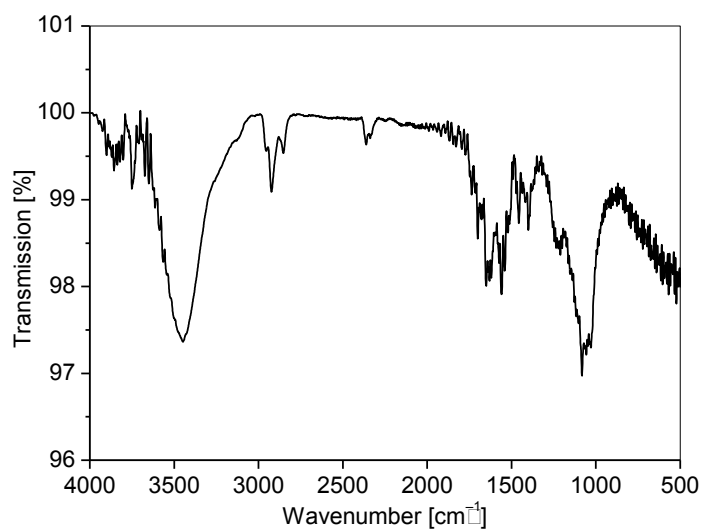


Abb. A. 24: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von Ir@TRGO-400, nach katalytischer Anwendung (Hydrierung von Benzol mit Diwasserstoff, zehn Zyklen).

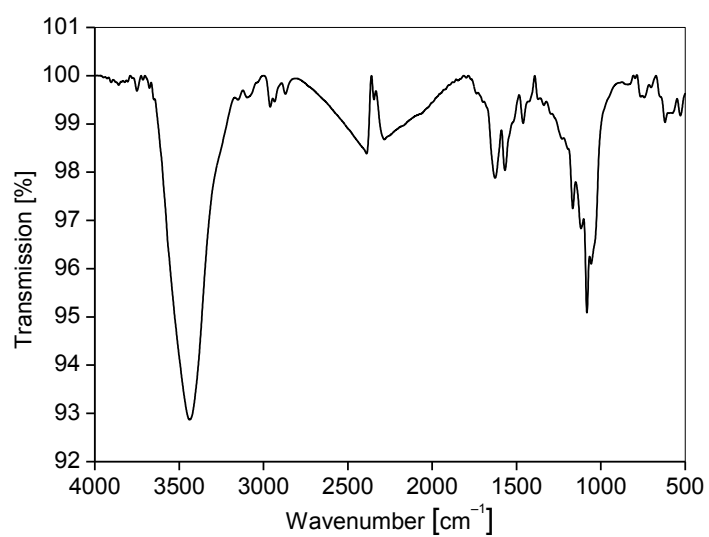


Abb. A. 25: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von Pt/TRGO-SH (MÜLHAUPT).

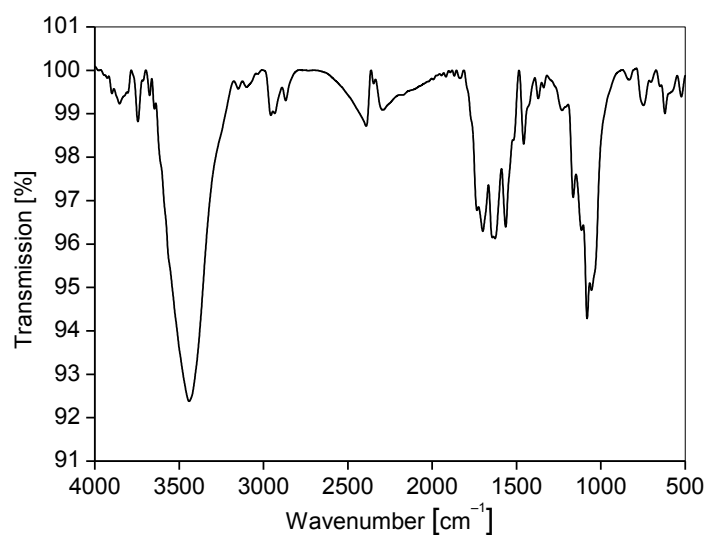


Abb. A. 26: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von Pt/TRGO-SH (HERMANS).

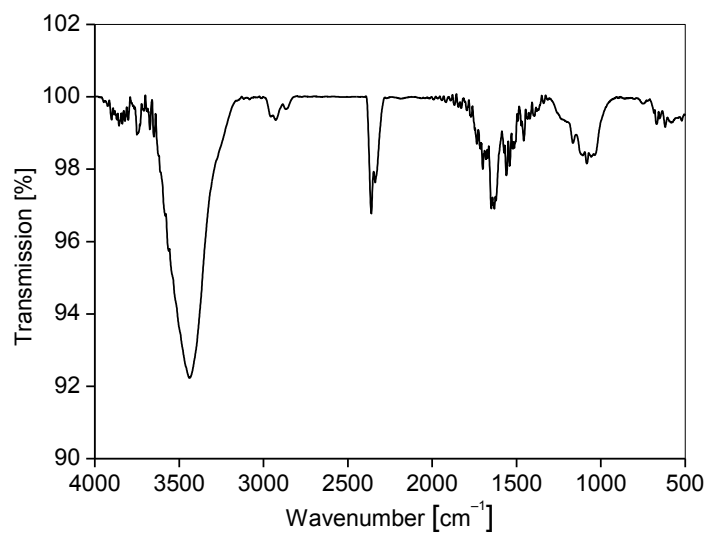


Abb. A. 27: IR-Spektrum (KBr-Verreibung) von Pt/TRGO-SH (MARQUARDT).

Pulverdiffraktogramme

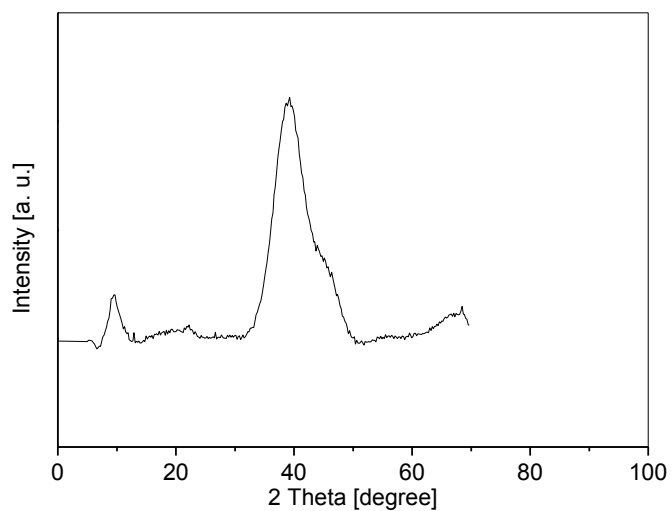


Abb. A. 28: Pulverdiffraktogramm des Pt-NP Prezzipitats aus Pt/[BMIm][BF₄]
(Tabelle 22, Eintrag 5)

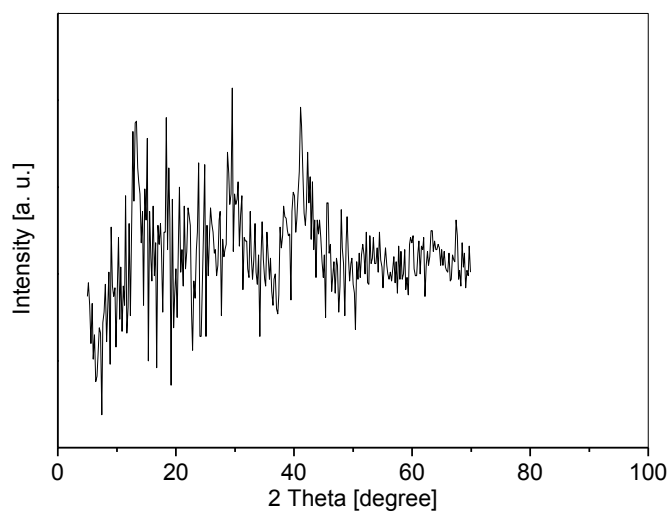


Abb. A. 29: *Pulverdiffraktogramm von TRGO-400
(Tabelle 22, Eintrag 2).*

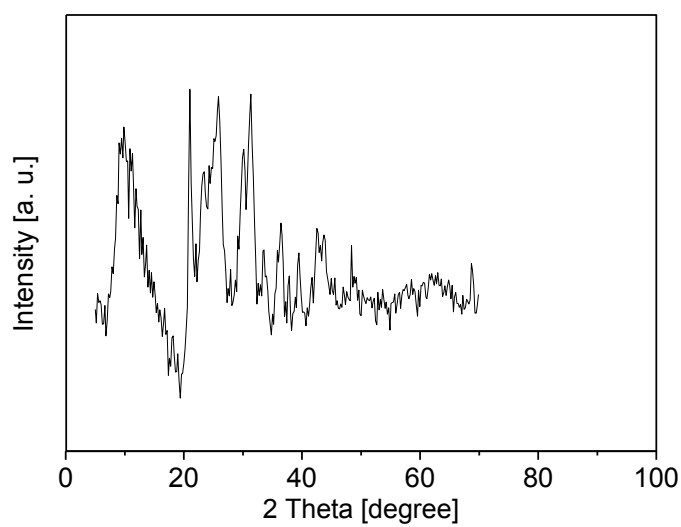


Abb. A. 30: *Pulverdiffraktogramm von TRGO-SH (MÜLHAUPT)
(Tabelle 22, Eintrag 4).*

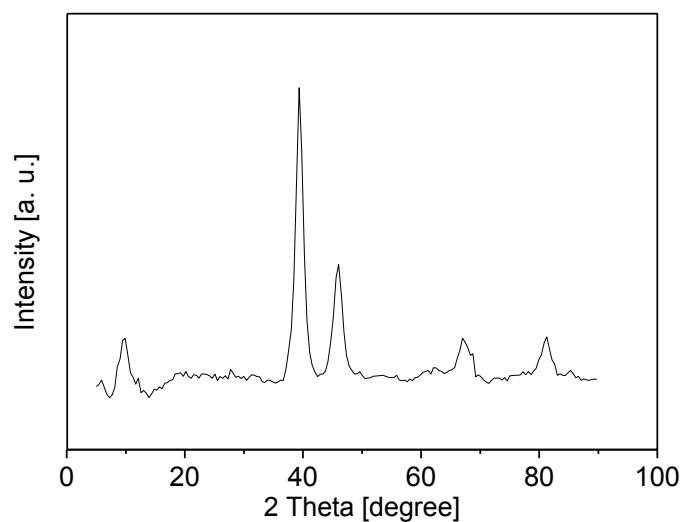


Abb. A. 31: Pulverdiffraktogramm von TRGO-SH (MARQUARDT)
(Tabelle 22, Eintrag 3).

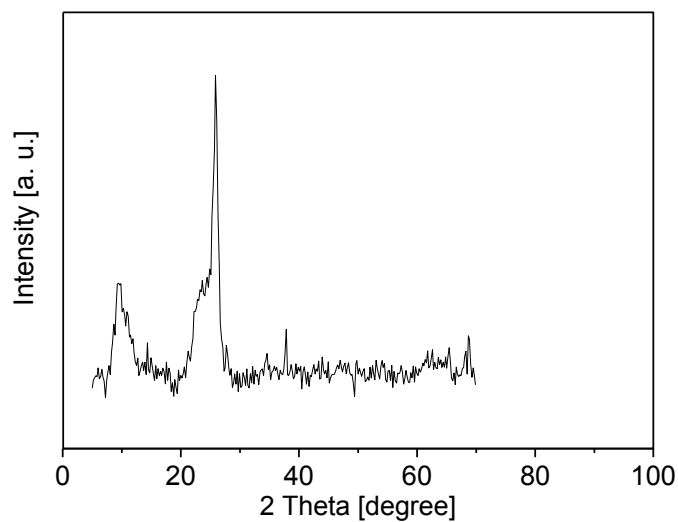


Abb. A. 32: Pulverdiffraktogramm von TRGO-SH (HERMANS)
(Tabelle 22, Eintrag 2).

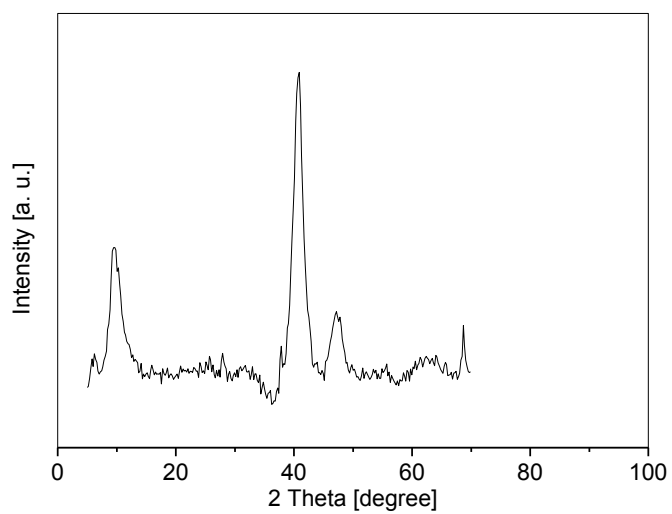


Abb. A. 33: Pulverdiffraktogramm von Rh@TRGO-400 (Tabelle 22, Eintrag 4).

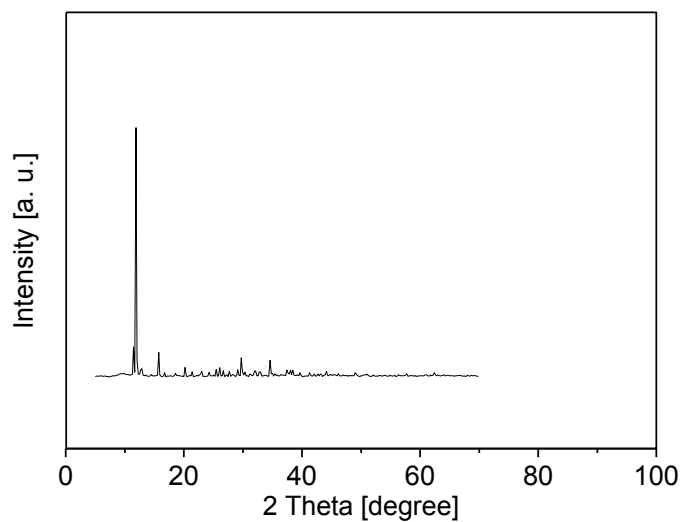


Abb. A. 34: Pulverdiffraktogramm (Tabelle 22, Eintrag 3) von Ru@TRGO-400, Versuch 1 (Tabelle 34, Eintrag 1).

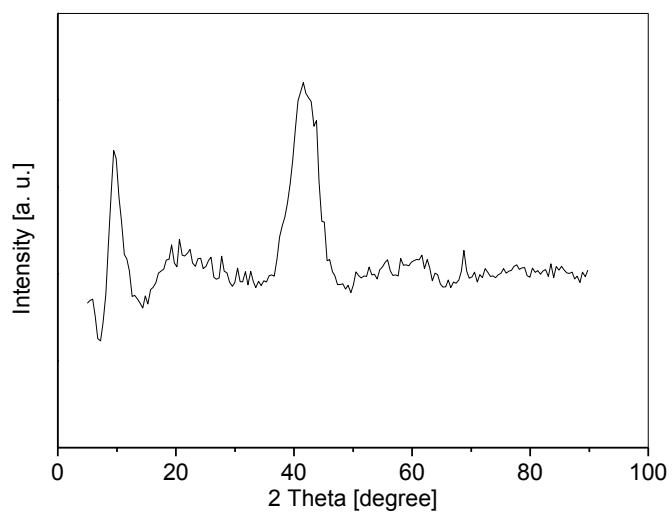


Abb. A. 35: Pulverdiffraktogramm (Eintrag 3) von Ru@TRGO-400, Versuch 2 (Tabelle 34, Eintrag 2).

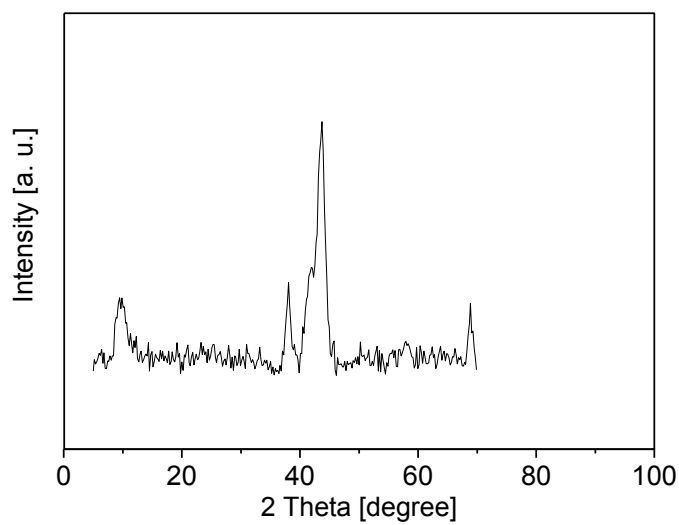


Abb. A. 36: Pulverdiffraktogramm (Tabelle 22, Eintrag 4) von Ru@TRGO-400, Versuch 3 (Tabelle 34, Eintrag 3).

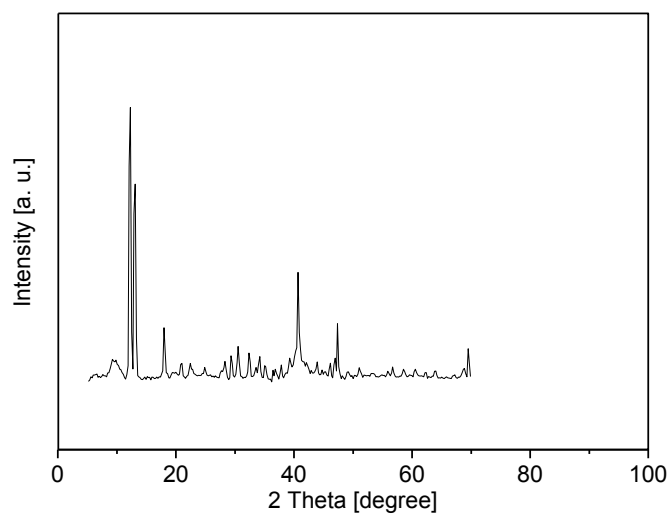


Abb. A. 37: Pulverdiffraktogramm von Ir@TRGO-400, vor Katalyse (Tabelle 22, Eintrag 3).

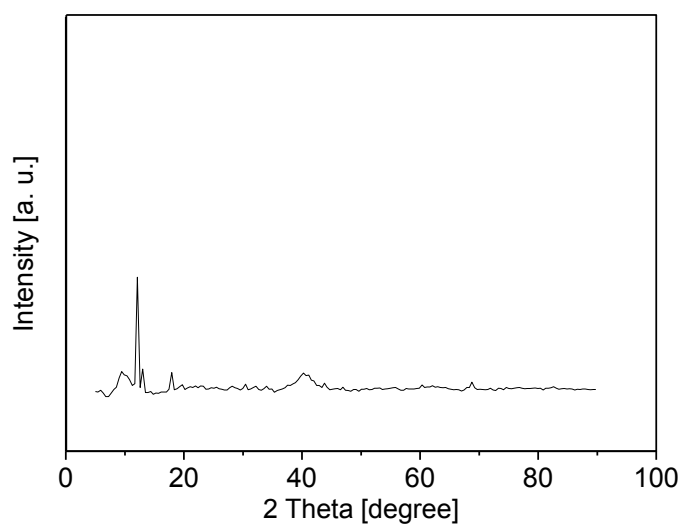


Abb. A. 38: Pulverdiffraktogramm (Tabelle 22, Eintrag 4) von Ir@TRGO-400, nach Katalyse (Hydrierung von Benzol, zehn Zyklen).

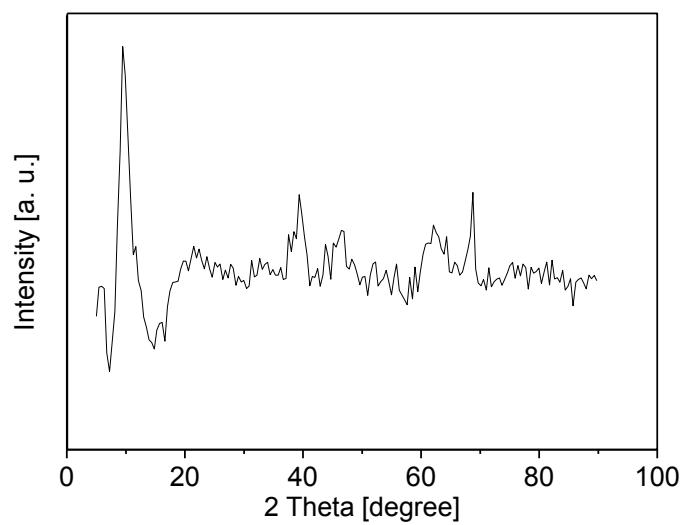


Abb. A. 39: Pulverdiffraktogramm von Pt/TRGO-SH (MÜLHAUPT)
(Tabelle 22, Eintrag 4).

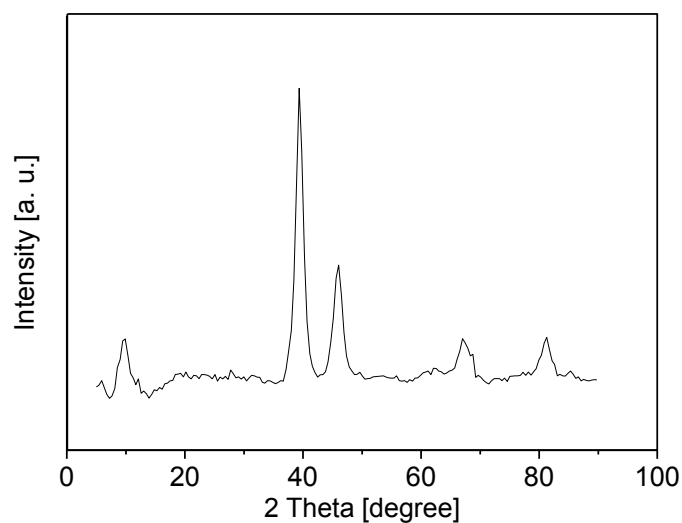


Abb. A. 40: Pulverdiffraktogramm von Pt/TRGO-SH (HERMANS)
(Tabelle 22, Eintrag 4).

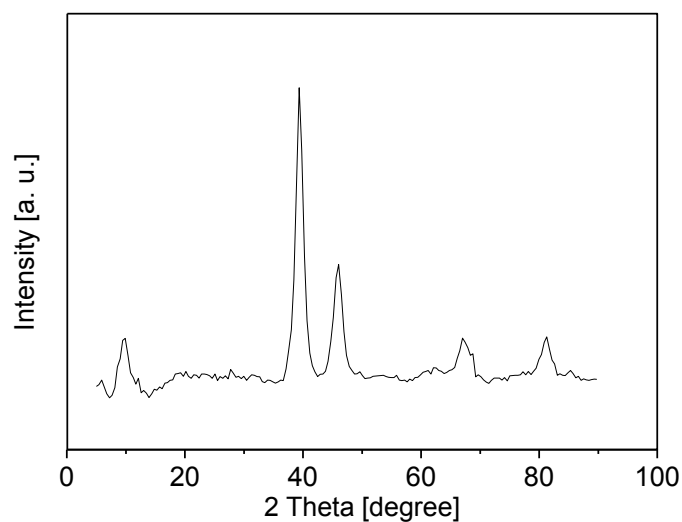


Abb. A. 41: Pulverdiffraktogramm von Pt/TRGO-SH (MARQUARDT)
(Tabelle 22, Eintrag 4).

¹H-NMR Spektren

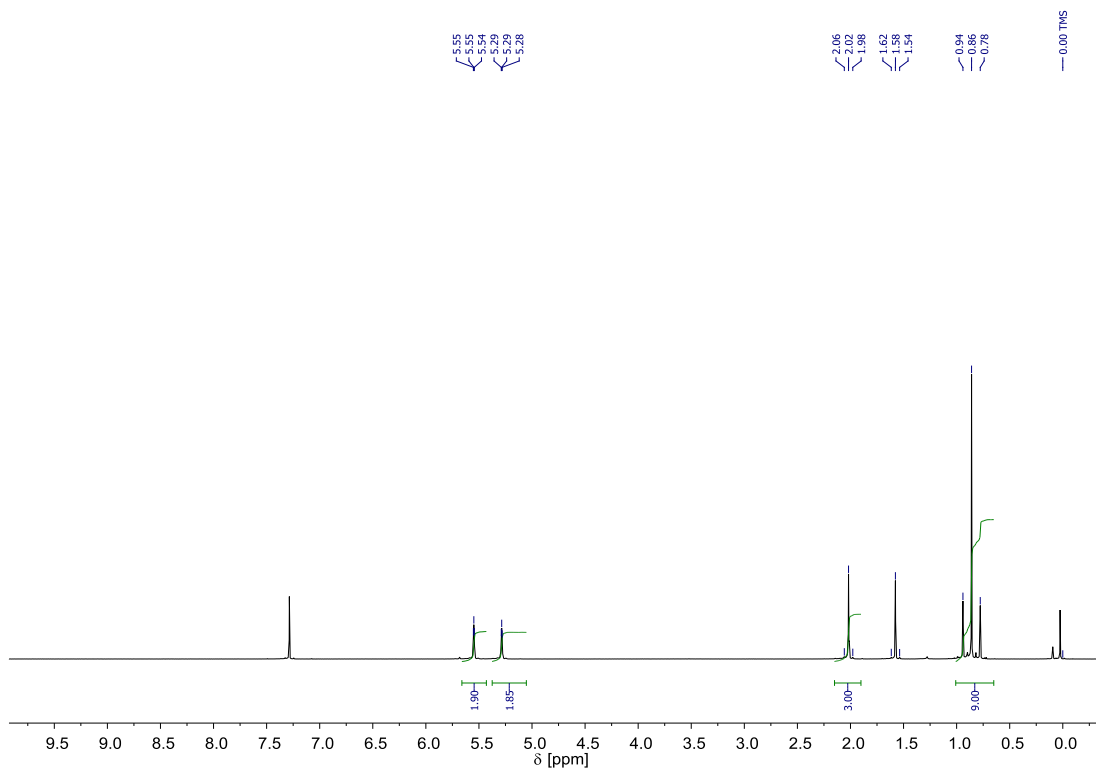


Abb. A. 42: ¹H-NMR (500 MHz) Übersichtspektrum von MeCpPt(Me)₃.

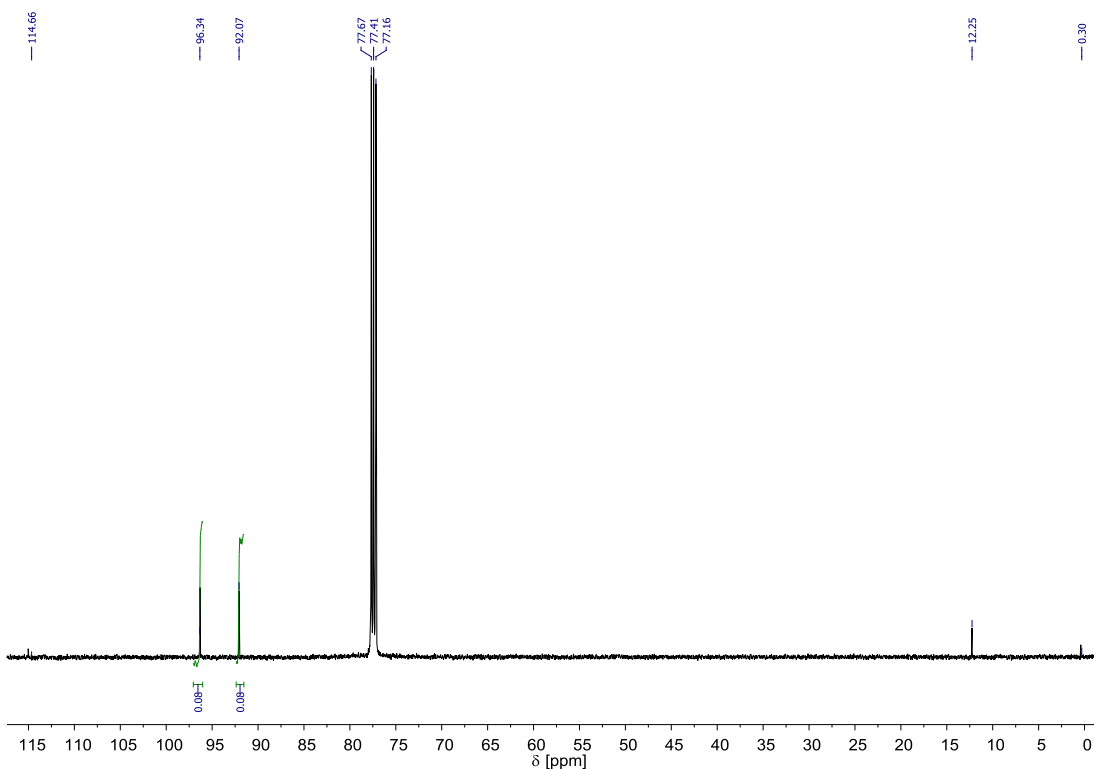


Abb. A. 43: ^{13}C -NMR (125.75 MHz) Übersichtspektrum von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$.

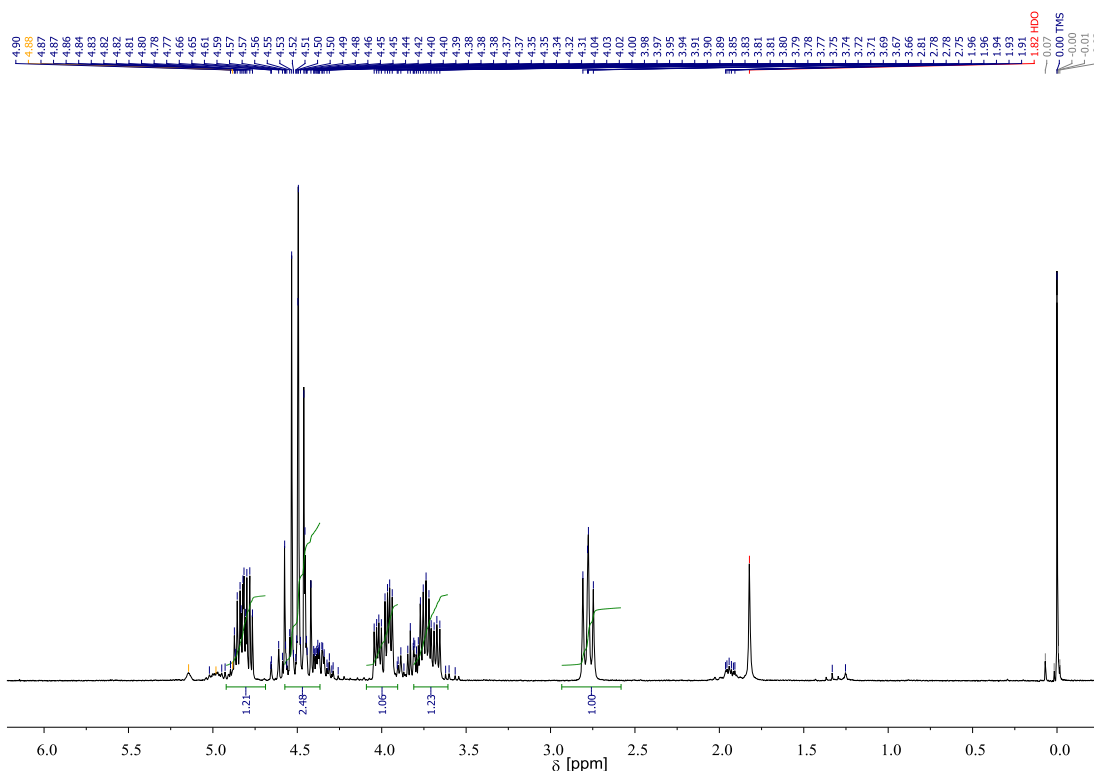


Abb. A. 44: ^1H -NMR (200 MHz) Übersichtspektrum 4-(Hydroxymethyl)-1,3-dioxolan-2-on (Glycerincarboxat **35**)^[167]

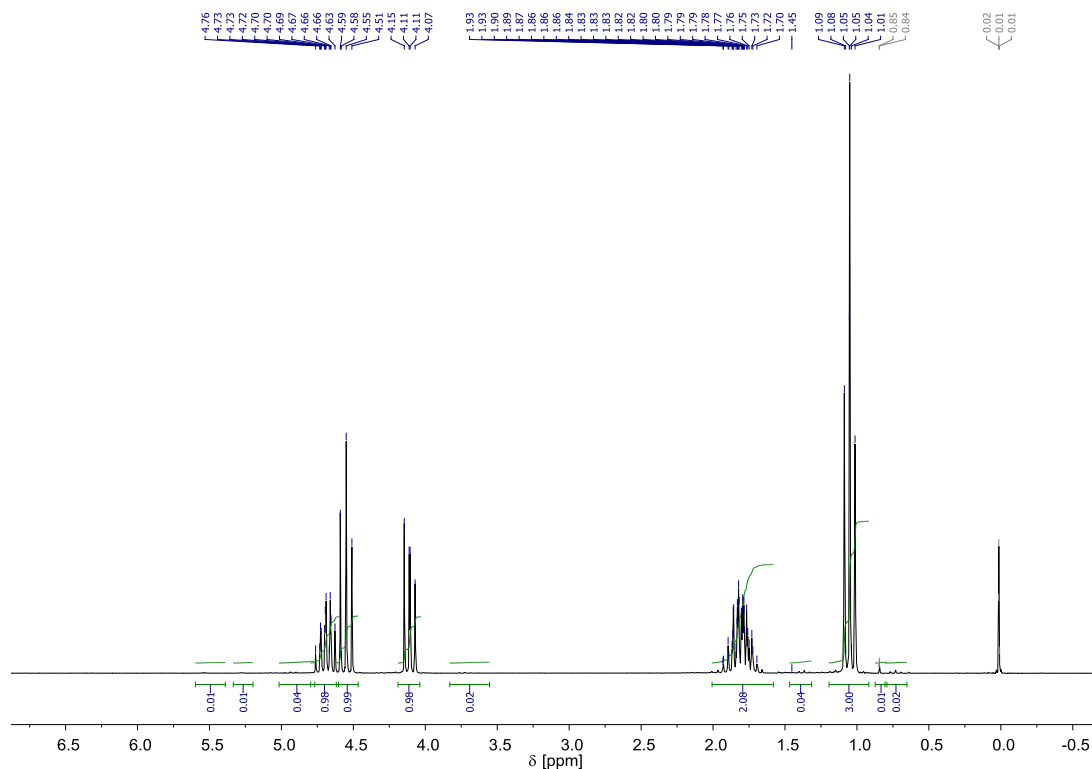


Abb. A. 45: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, Zersetzung von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ in Butylencarbonat [erster Durchlauf (MW: 200 W, hold time: 15 min)] (Tabelle 30, Eintrag 1).

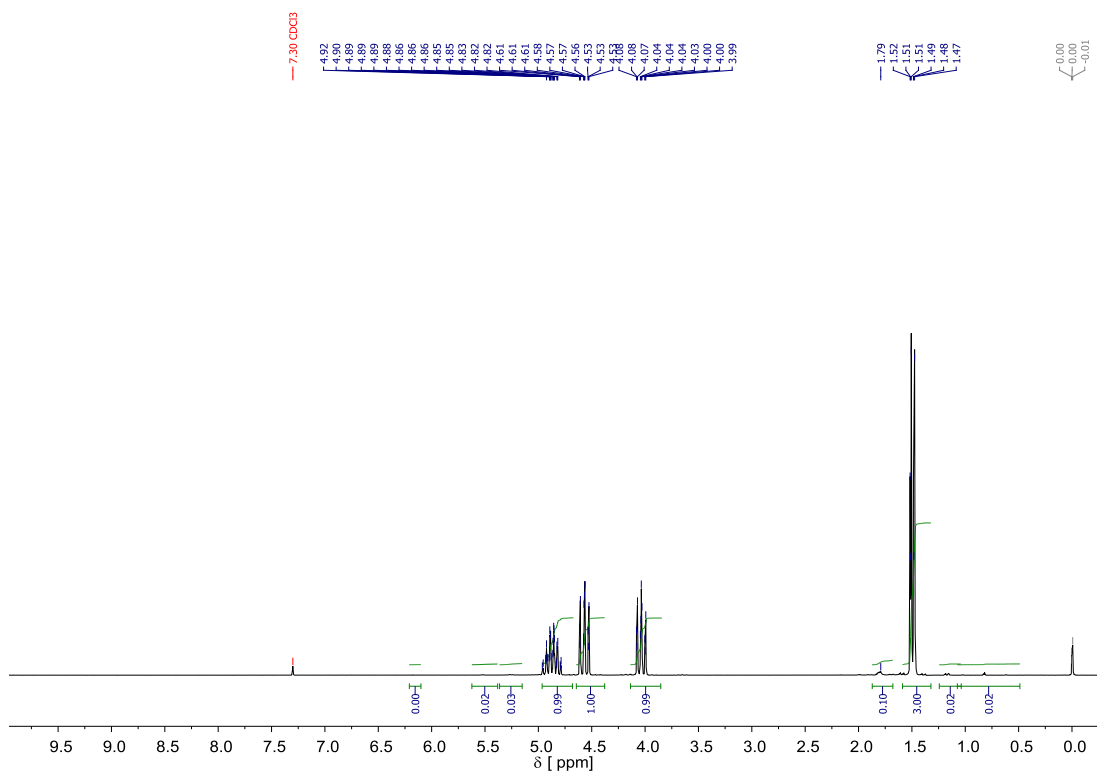


Abb. A. 46: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, Zersetzung von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ in Butylencarbonat [zweiter Durchlauf (MW: 200 W, hold time: 15 min)] (Tabelle 30, Eintrag 2).

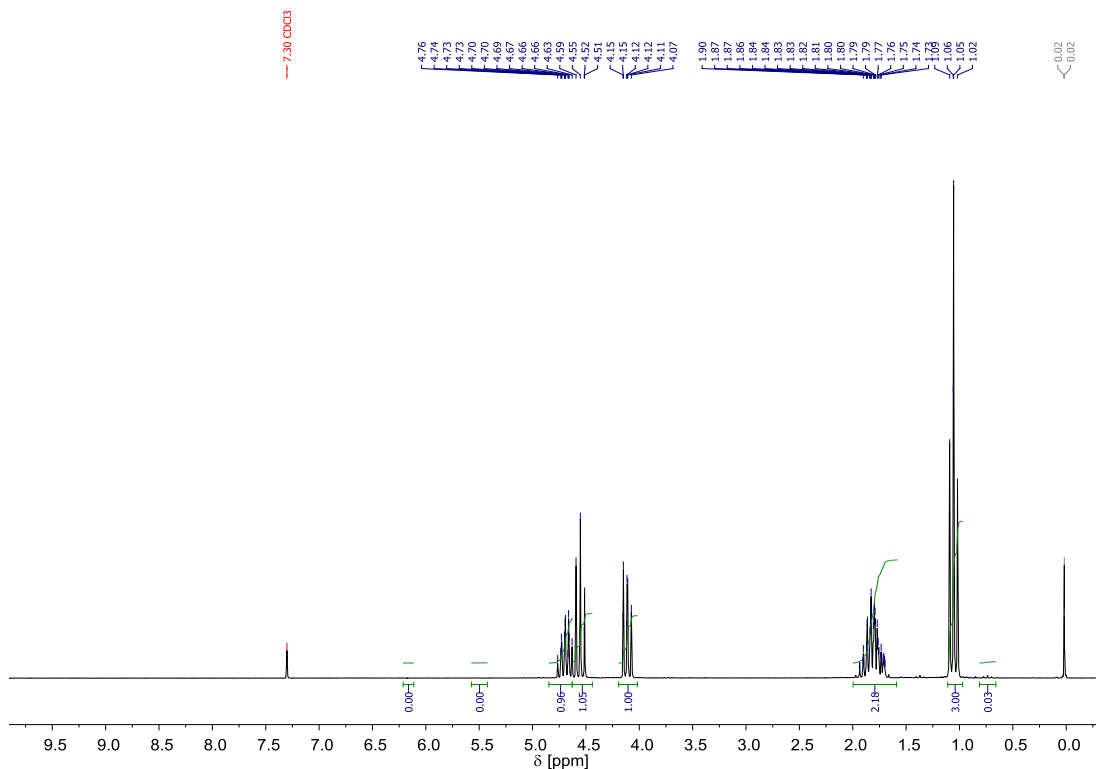


Abb. A. 47: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, Zersetzung von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ in Butylencarbonat [dritter Durchlauf (MW: 200 W, hold time: 15 min)] (Tabelle 30, Eintrag 3).

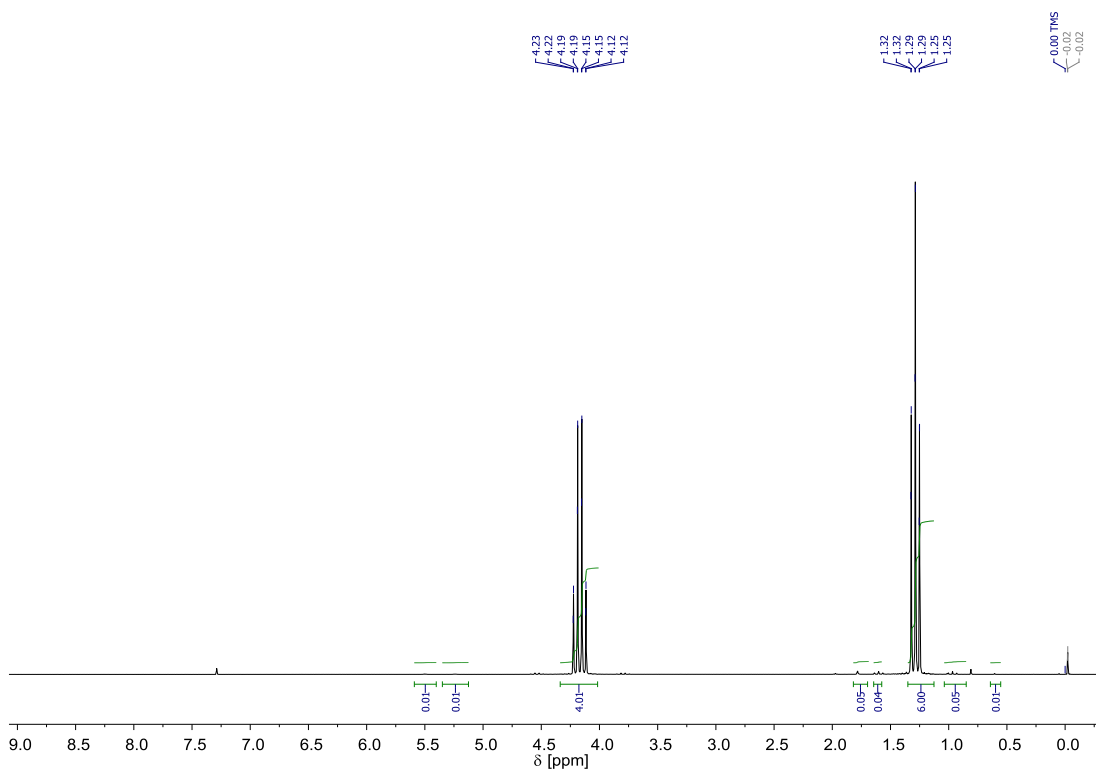


Abb. A. 48: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, Zersetzung von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ in Diethylcarbonat (MW: 200 W, hold time: 60 min) (Tabelle 30, Eintrag 4).

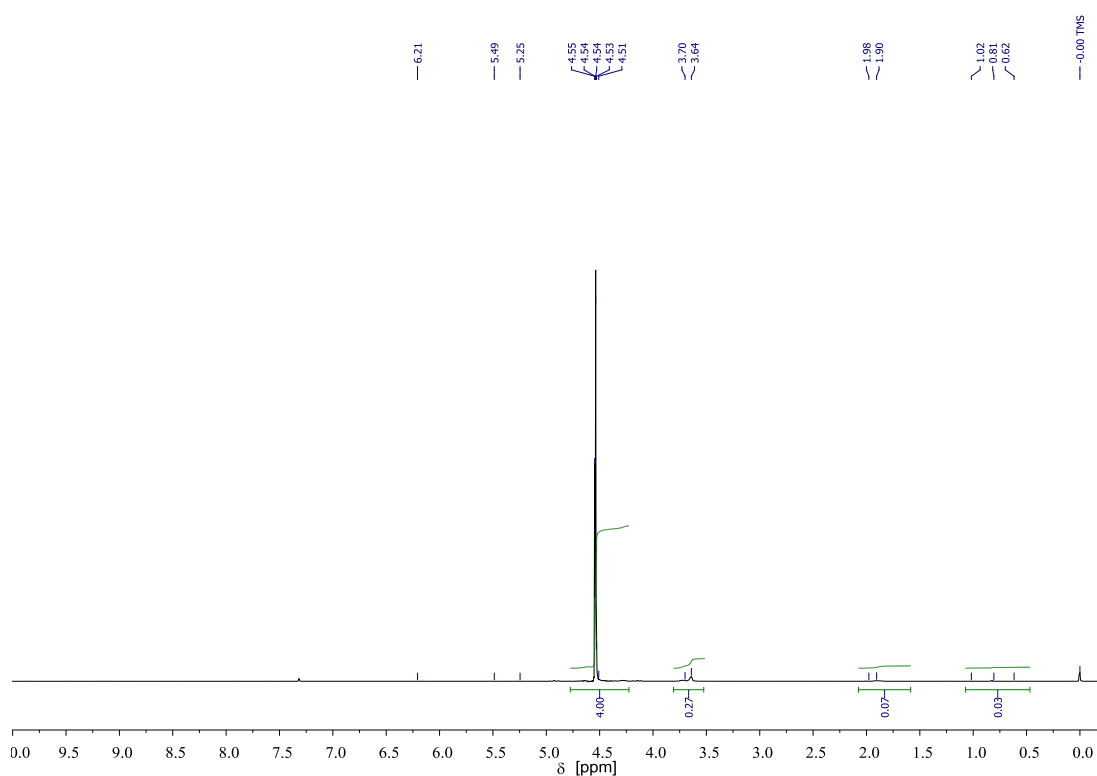


Abb. A. 49: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, Zersetzung von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ in Ethylencarbonat [erster Durchlauf (MW: 200 W, hold time: 15 min)] (Tabelle 30, Eintrag 5).

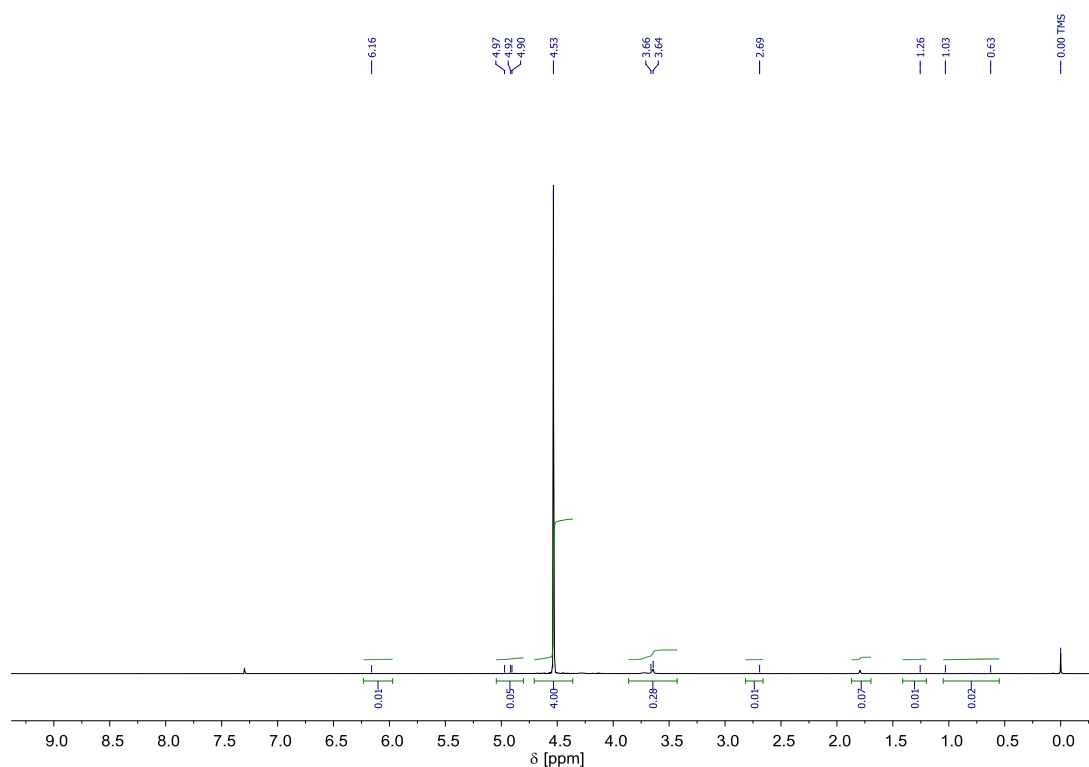


Abb. A. 50: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, Zersetzung von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ in Ethylencarbonat [zweiter Durchlauf (MW: 200 W, hold time: 15 min)] (Tabelle 30, Eintrag 6).

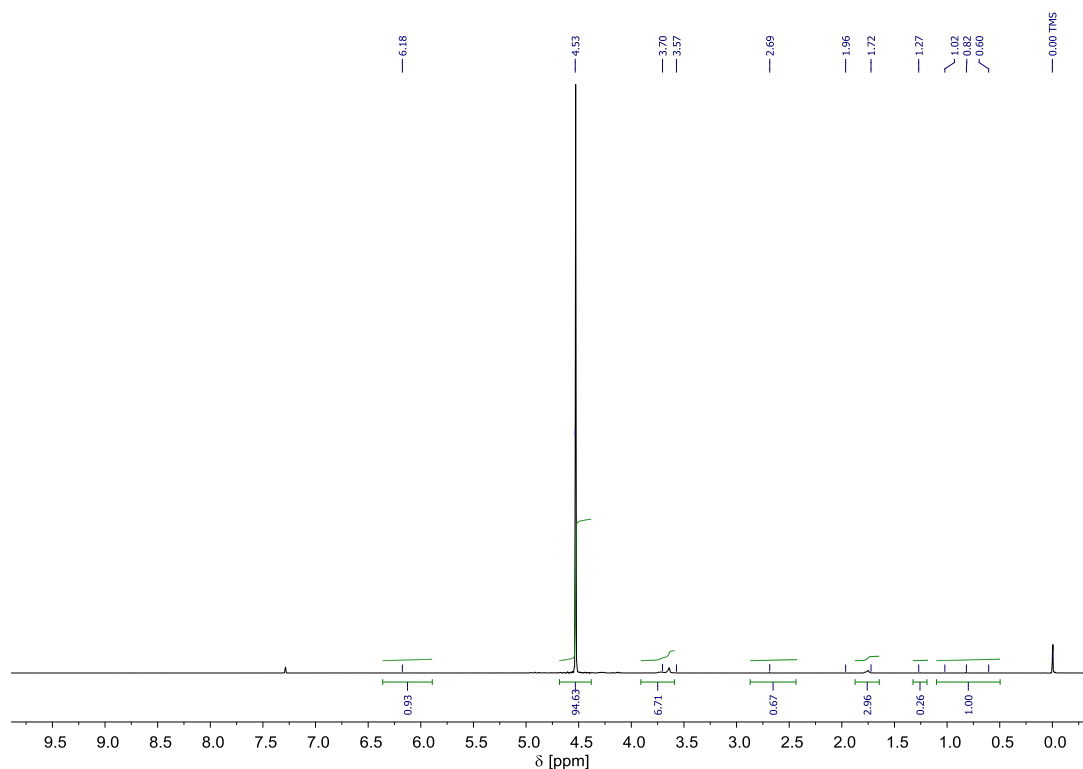


Abb. A. 51: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, Zersetzung von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ in Ethylencarbonat [dritter Durchlauf (MW: 200 W, hold time: 15 min)] (Tabelle 30, Eintrag 7).

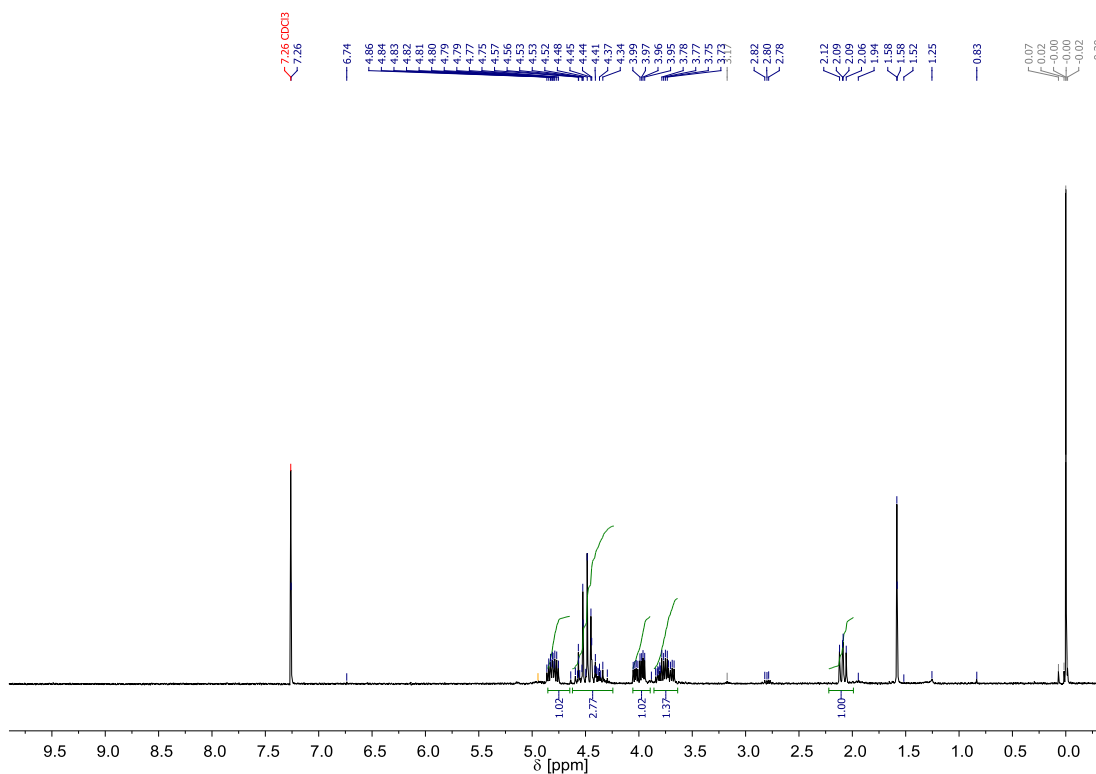


Abb. A. 52: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, Zersetzung von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ in Glycerincarbonat (MW: 200 W, hold time: 15 min) (Tabelle 30, Eintrag 8).

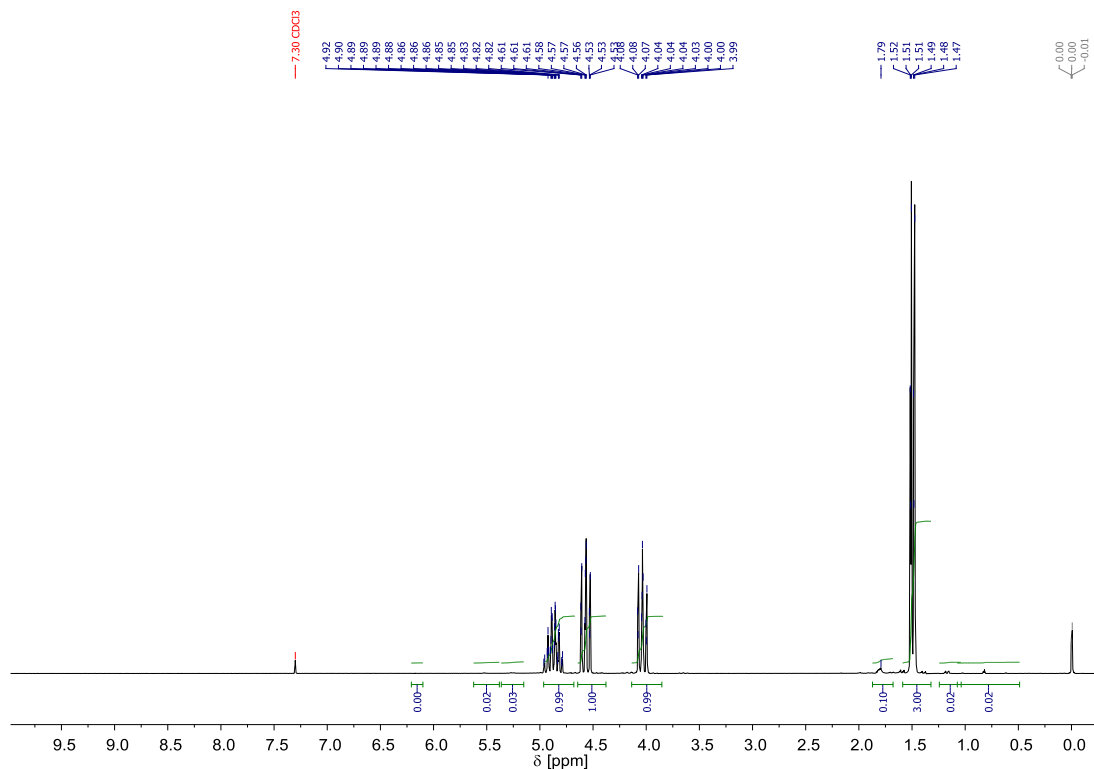


Abb. A. 53: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, Zersetzung von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ in Propylencarbonat [erster Durchlauf (MW: 200 W, hold time: 15 min)] (Tabelle 30, Eintrag 9).

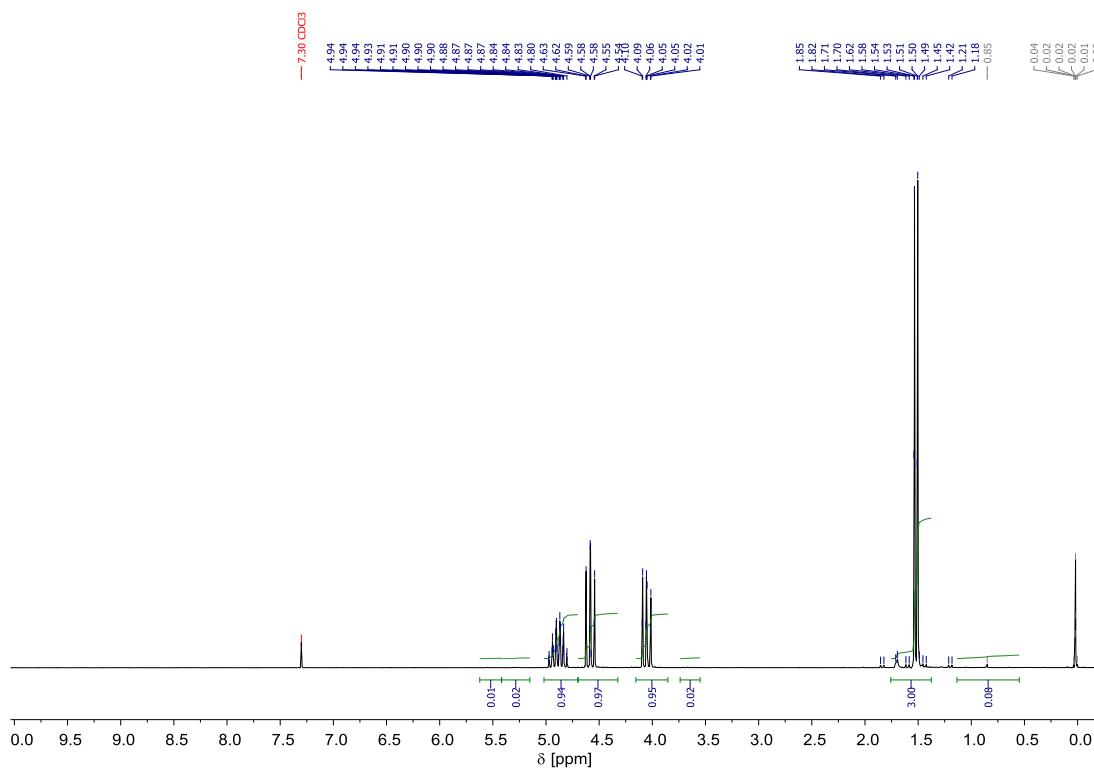


Abb. A. 54: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, Zersetzung von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ in Propylencarbonat [zweiter Durchlauf (MW: 200 W, hold time: 15 min)] (Tabelle 30, Eintrag 10).

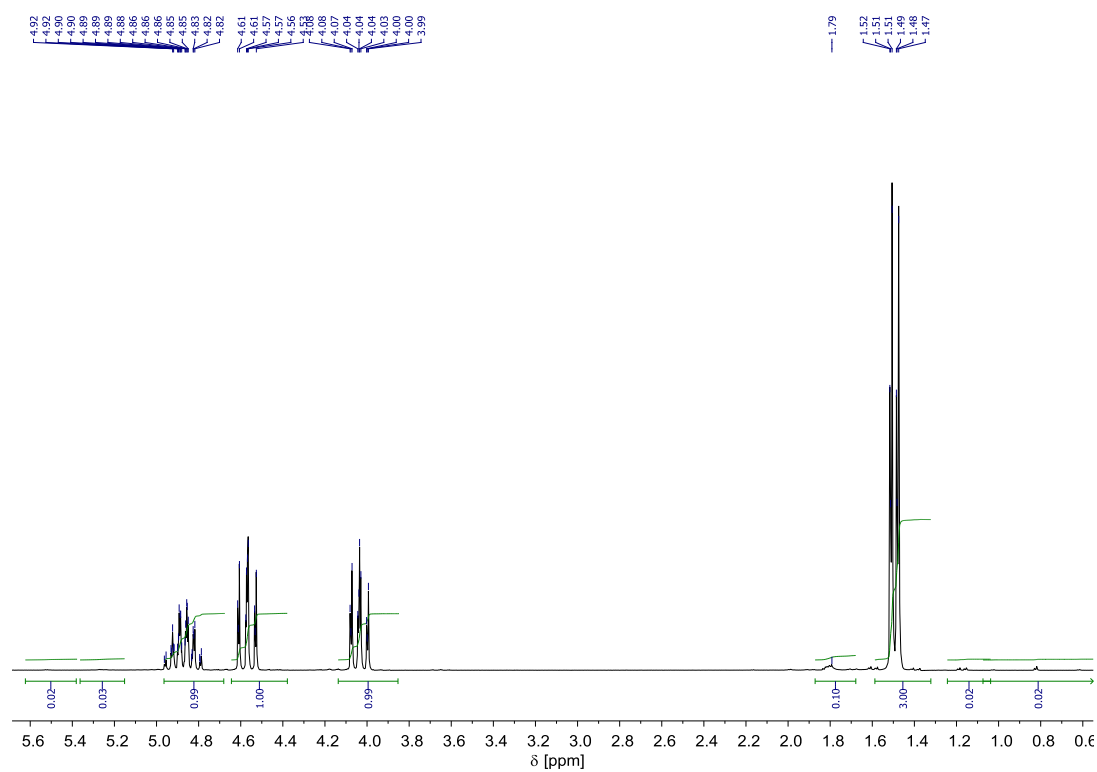
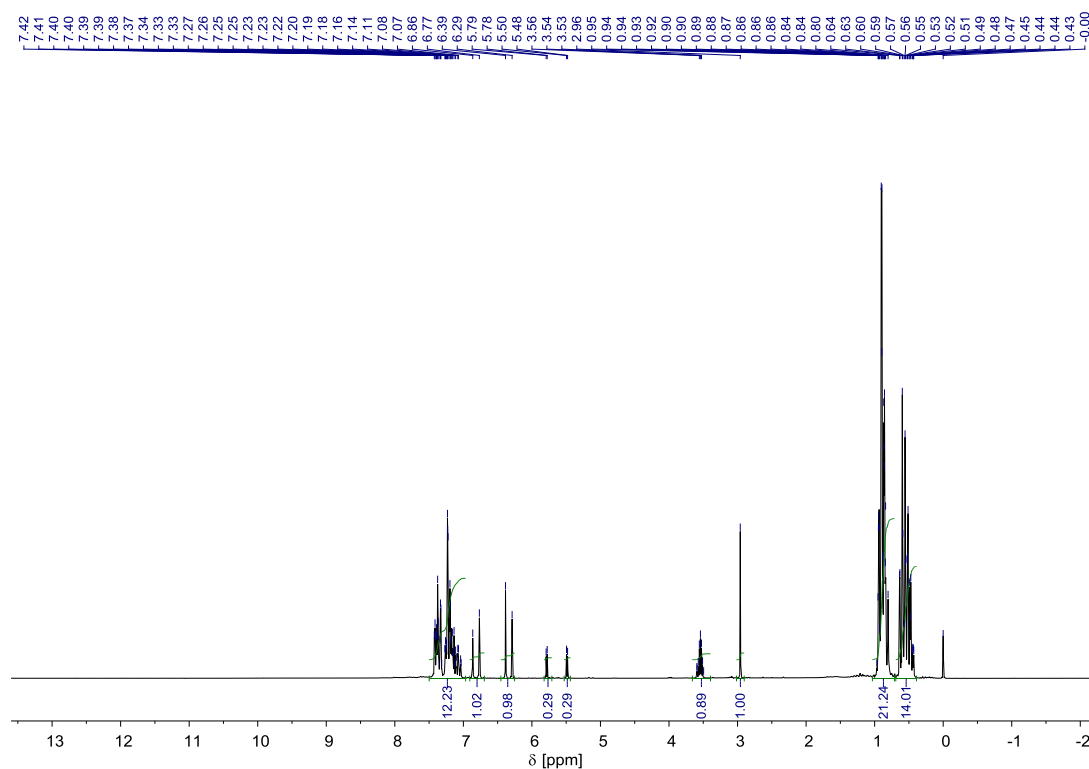
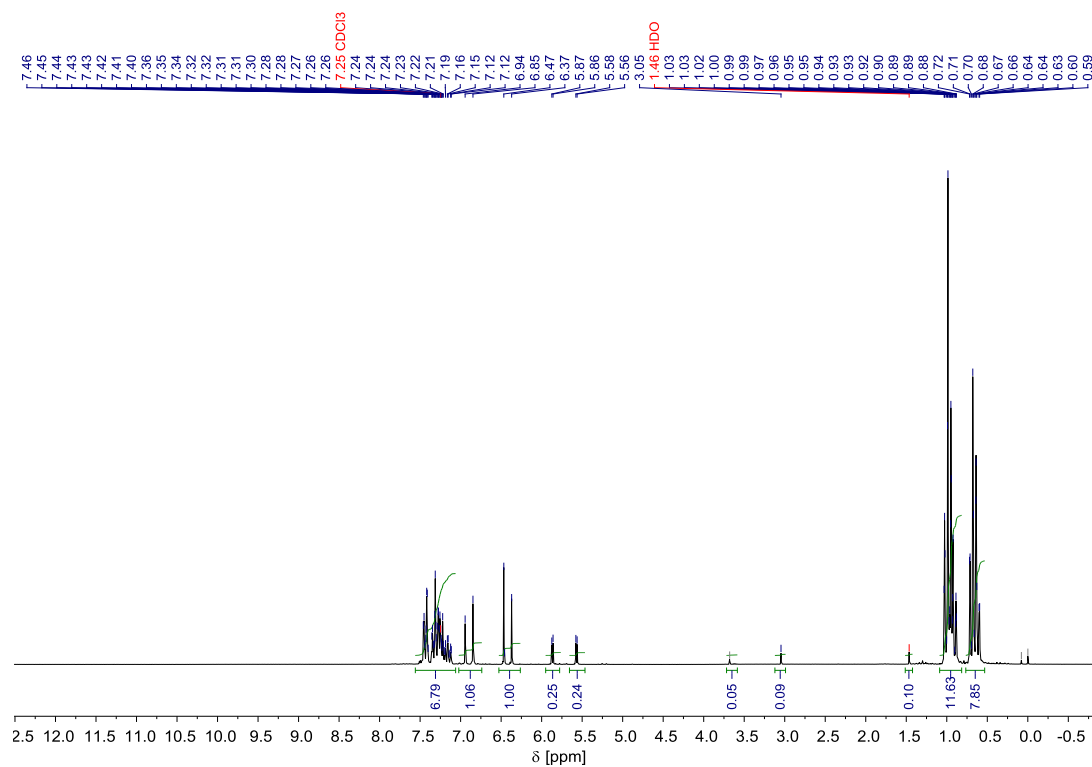


Abb. A. 55: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, Zersetzung von $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$ in Propylencarbonat [dritter Durchlauf (MW: 200 W, hold time: 15 min)] (Tabelle 30, Eintrag 11).

Hydrosilylierungsreaktionen

(E)-1-Triethylsilyl-2-phenylethen (49) und *(E)*-2-Triethylsilyl-2-phenylethen (50)Abb. A. 56: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 35, Eintrag 1).Abb. A. 57: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 35, Eintrag 2, Tabelle 39, Eintrag 1).

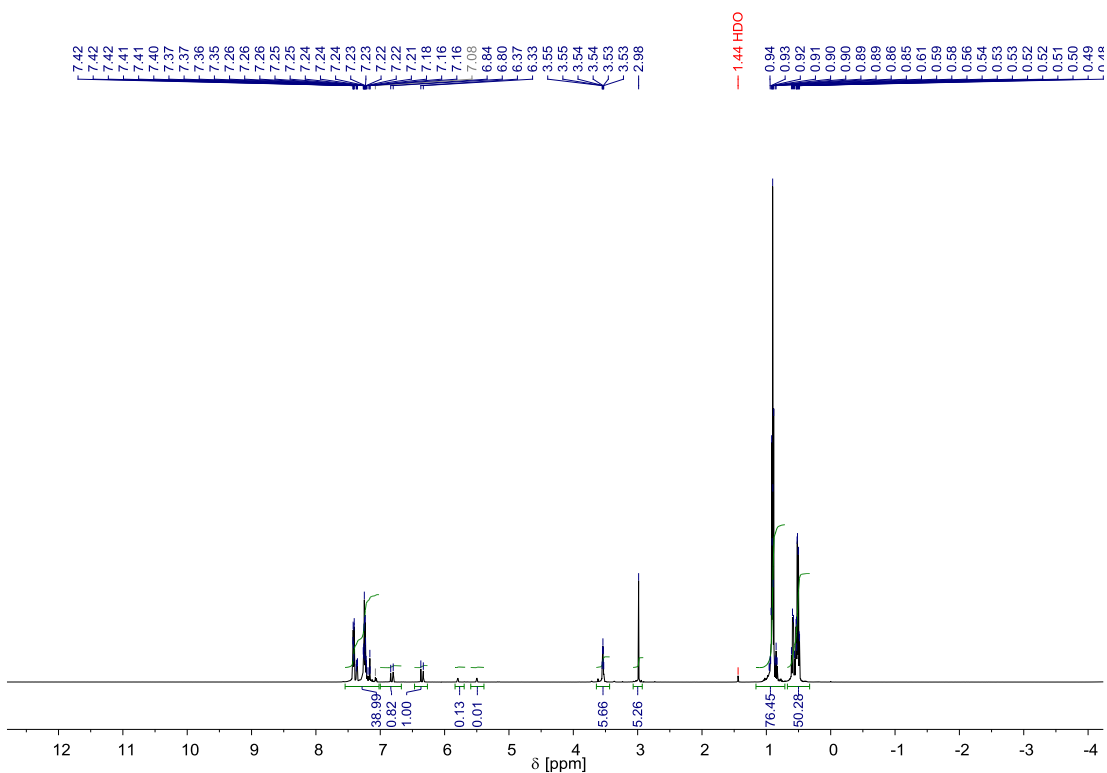


Abb. A. 58: ¹H-NMR (500 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 35, Eintrag 3).

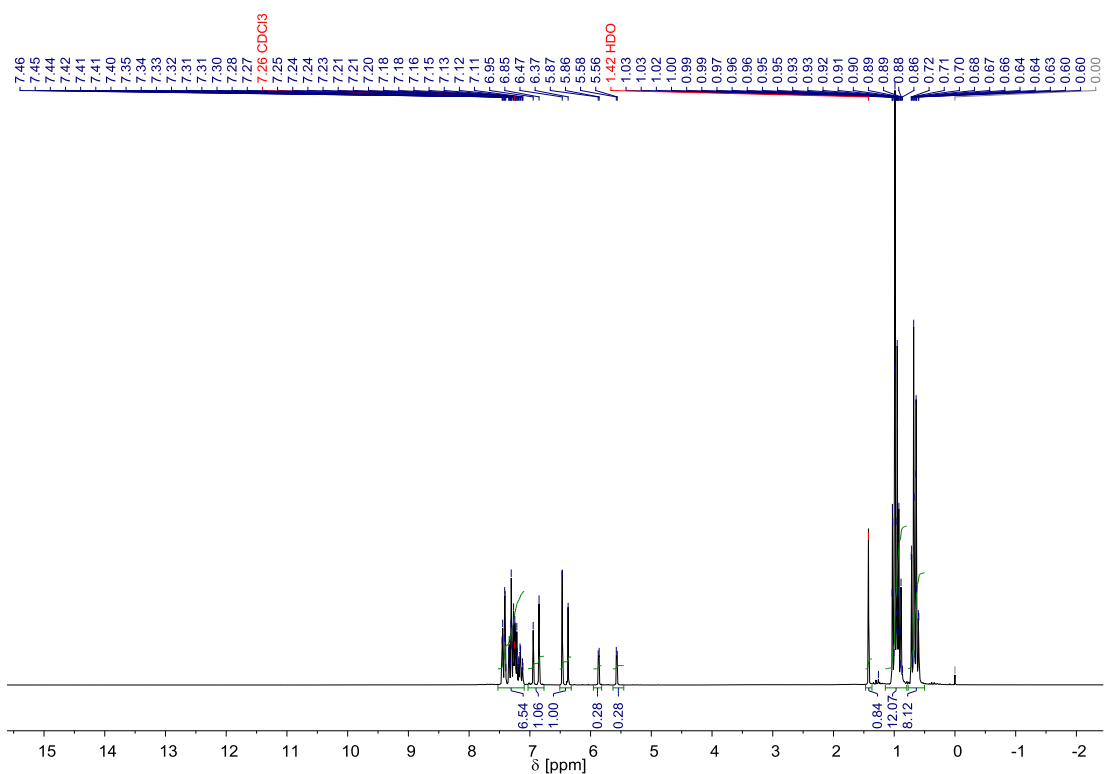


Abb. A. 59: ¹H-NMR (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 35, Eintrag 4).

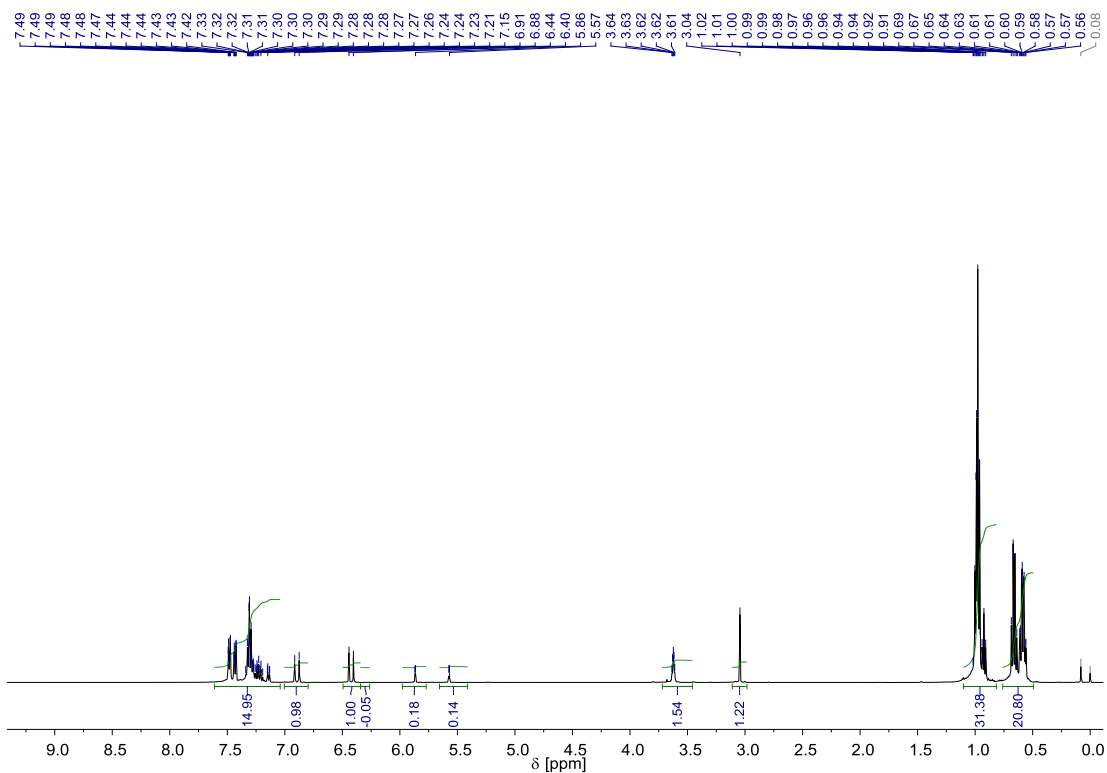


Abb. A. 60: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 35, Eintrag 5).

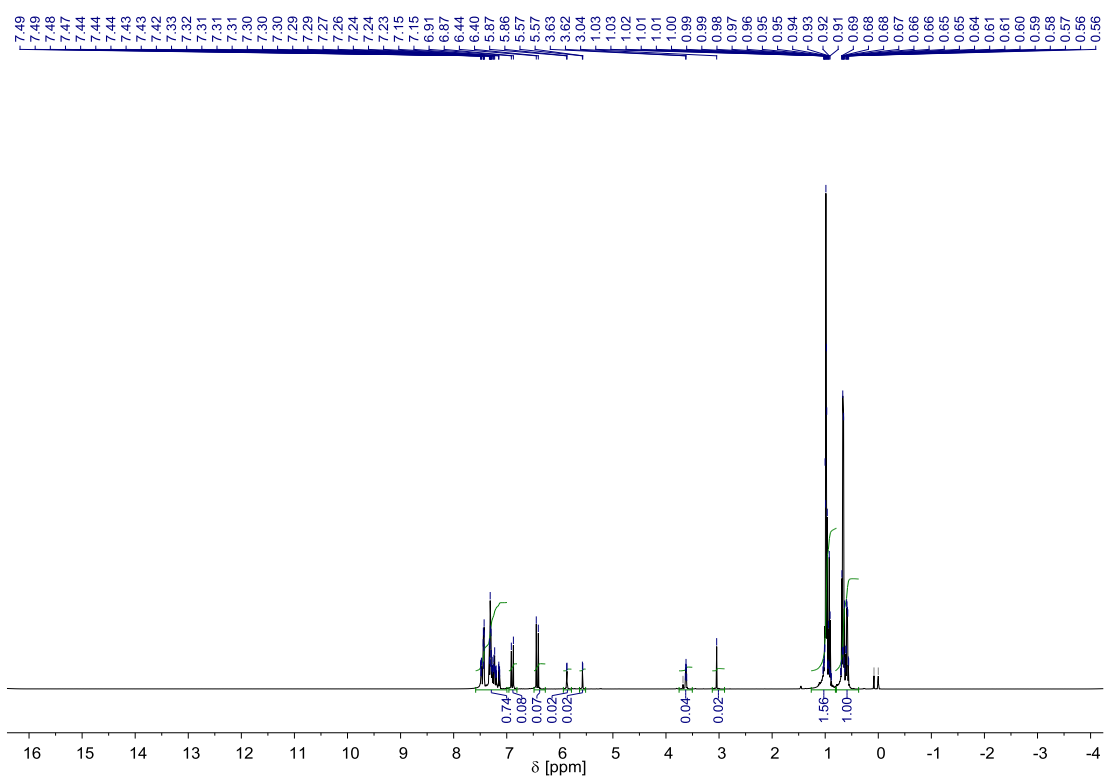


Abb. A. 61: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 35, Eintrag 6).

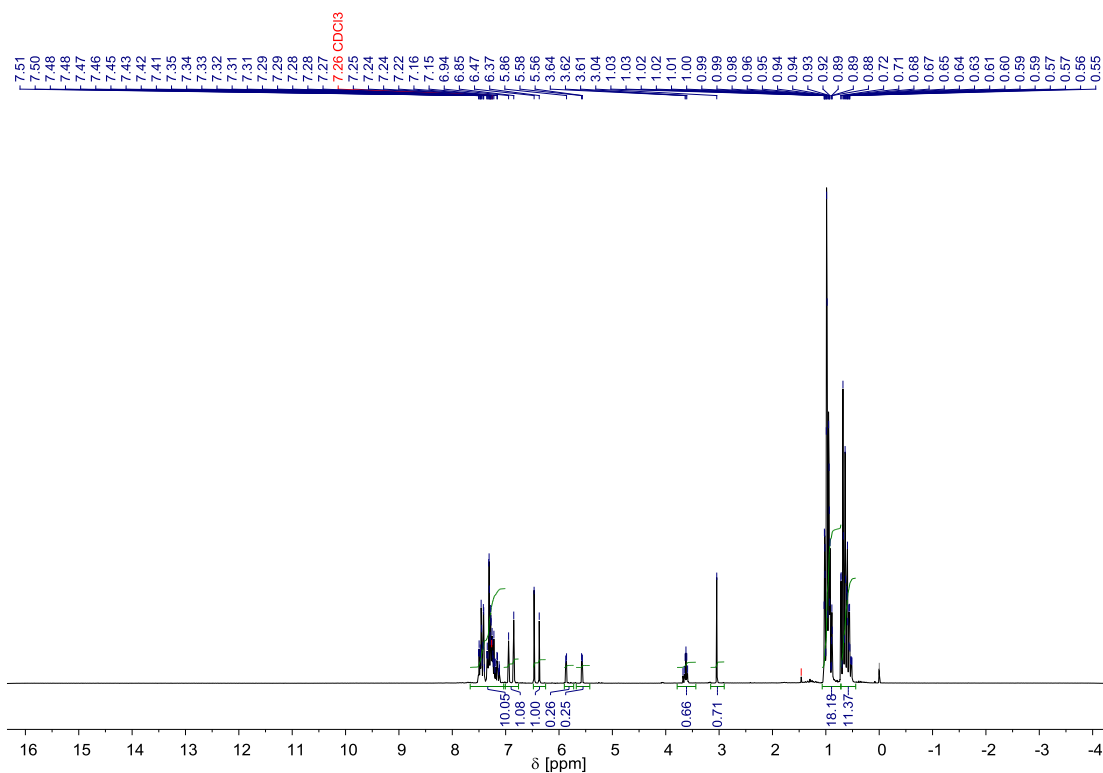


Abb. A. 62: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 35, Eintrag 7).

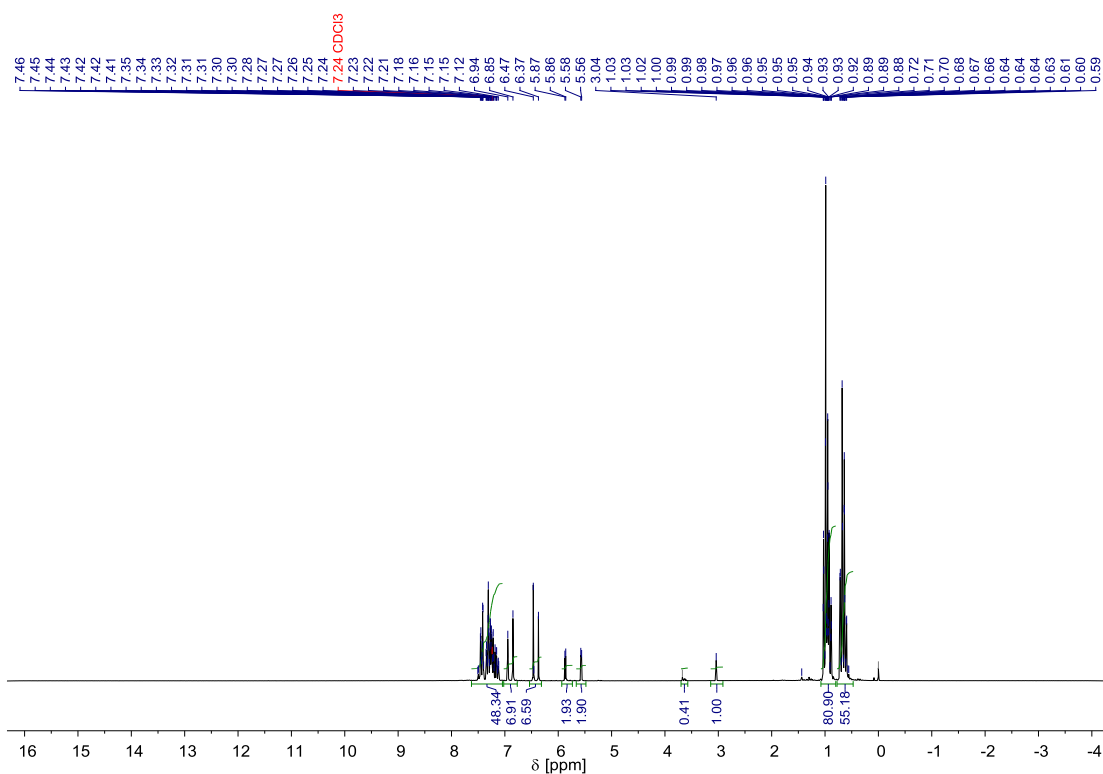


Abb. A. 63: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 35, Eintrag 8, Tabelle 40, Eintrag 3).

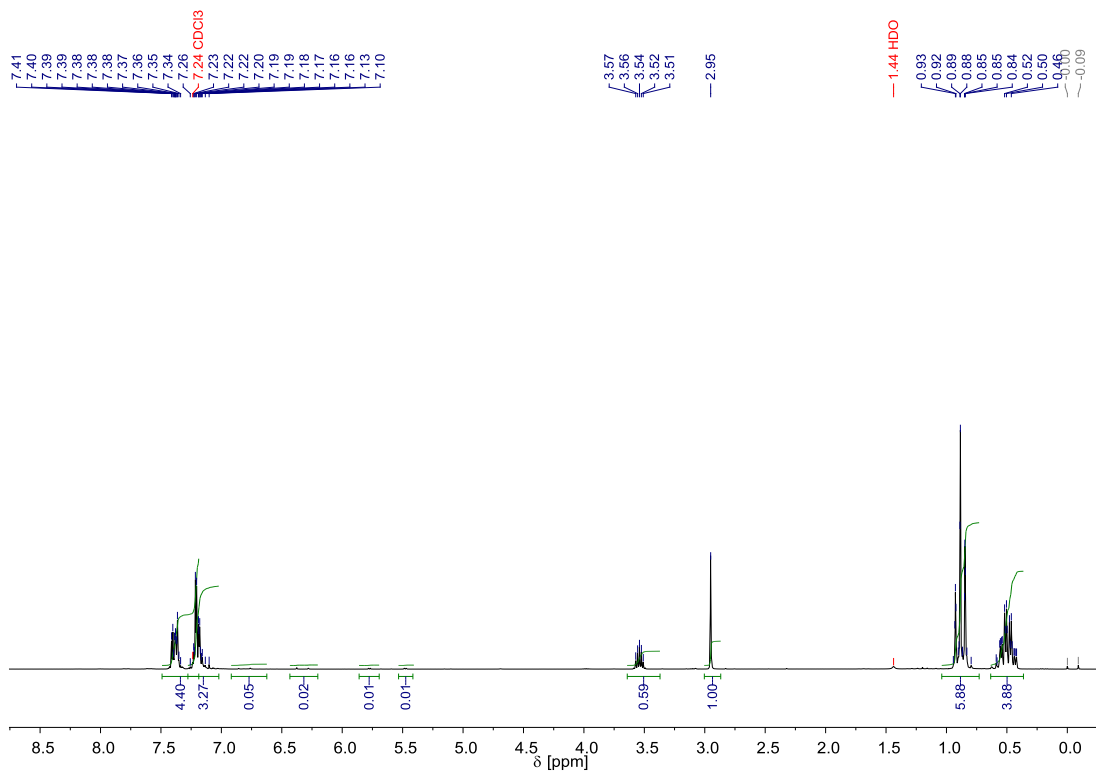


Abb. A. 64: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 35, Eintrag 9, Tabelle 39, Eintrag 9).

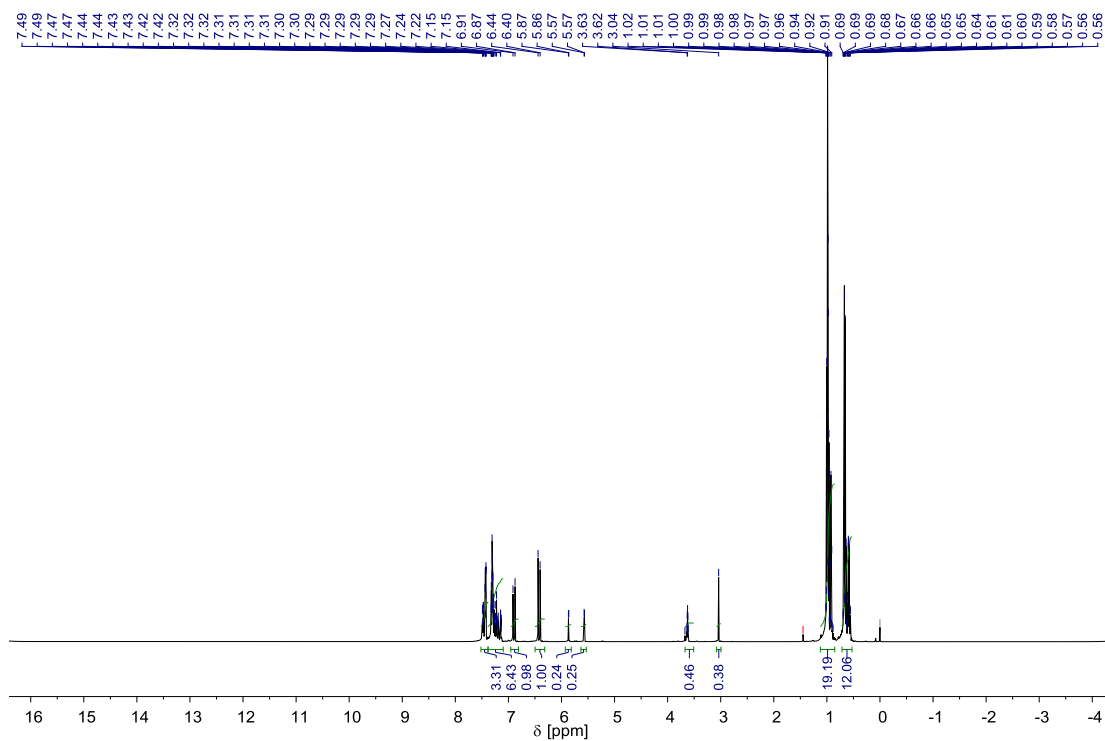


Abb. A. 65: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 35, Eintrag 10).

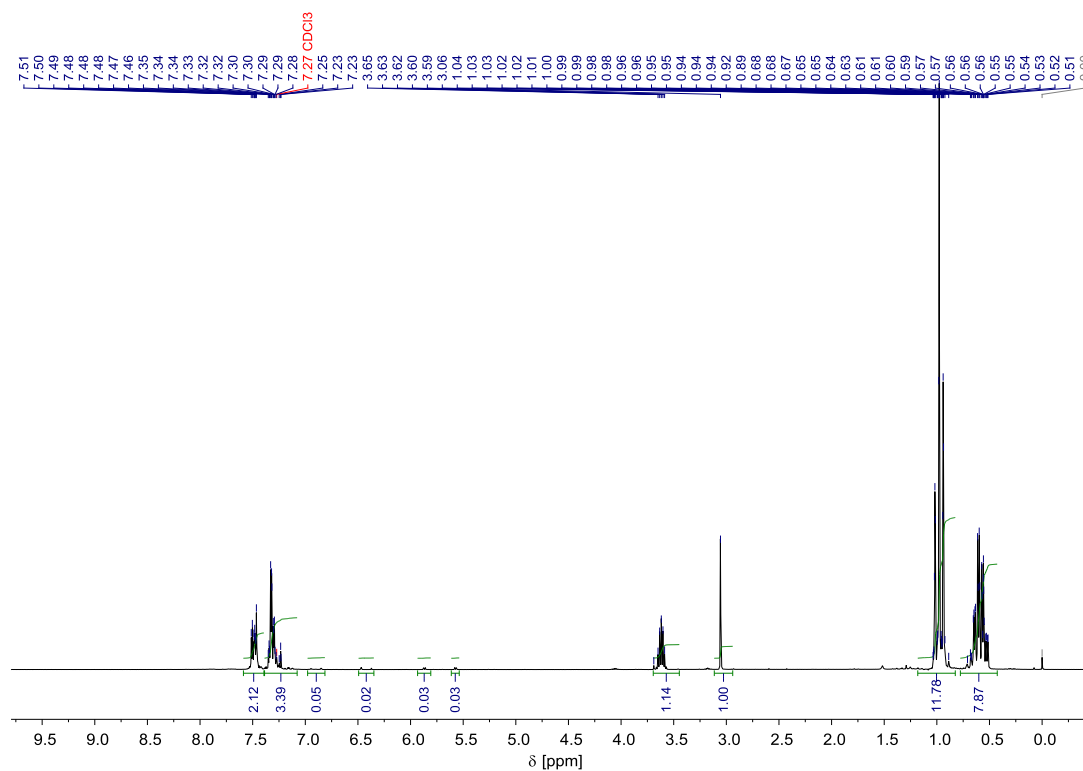


Abb. A. 66: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 35, Eintrag 11).

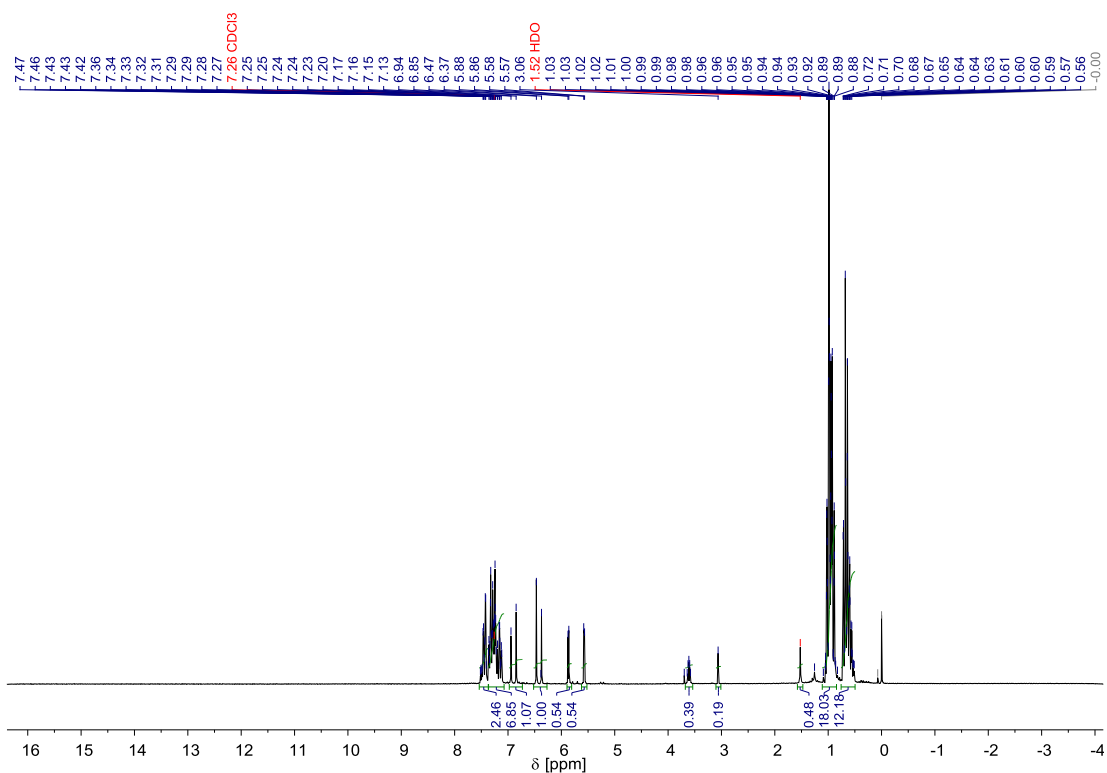


Abb. A. 67: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 36, Eintrag 1).

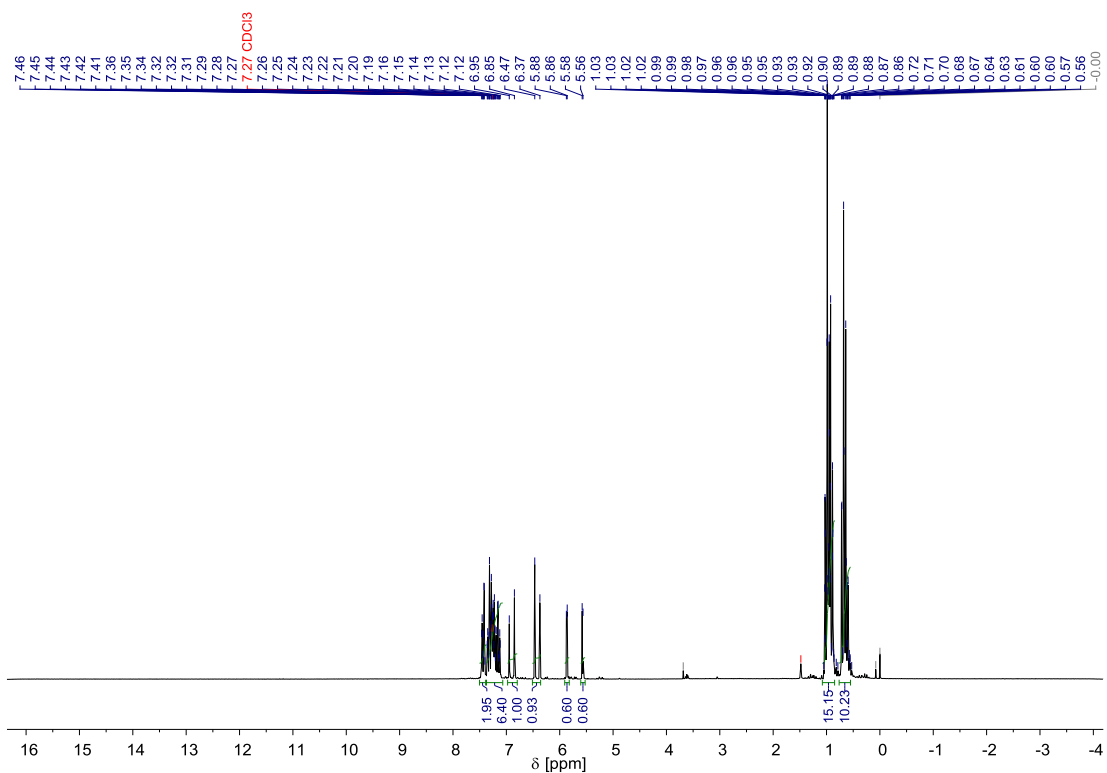


Abb. A. 70: ¹H-NMR (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 36, Eintrag 4).

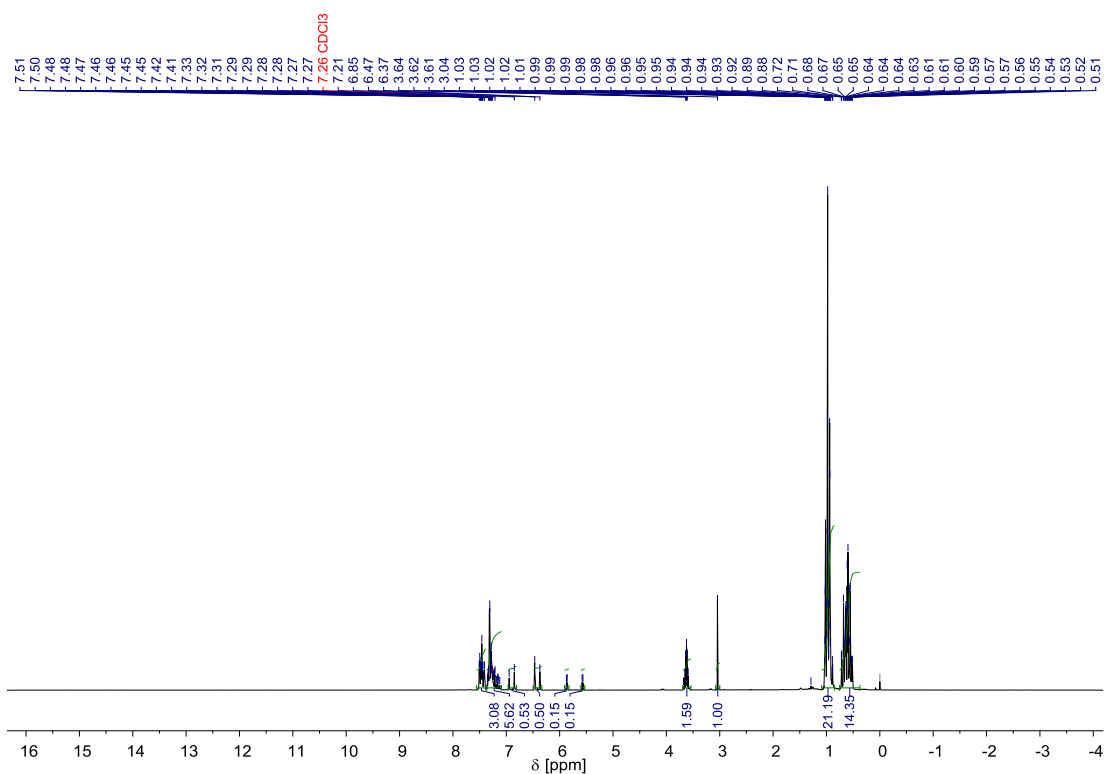


Abb. A. 71: ¹H-NMR (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 36, Eintrag 5).

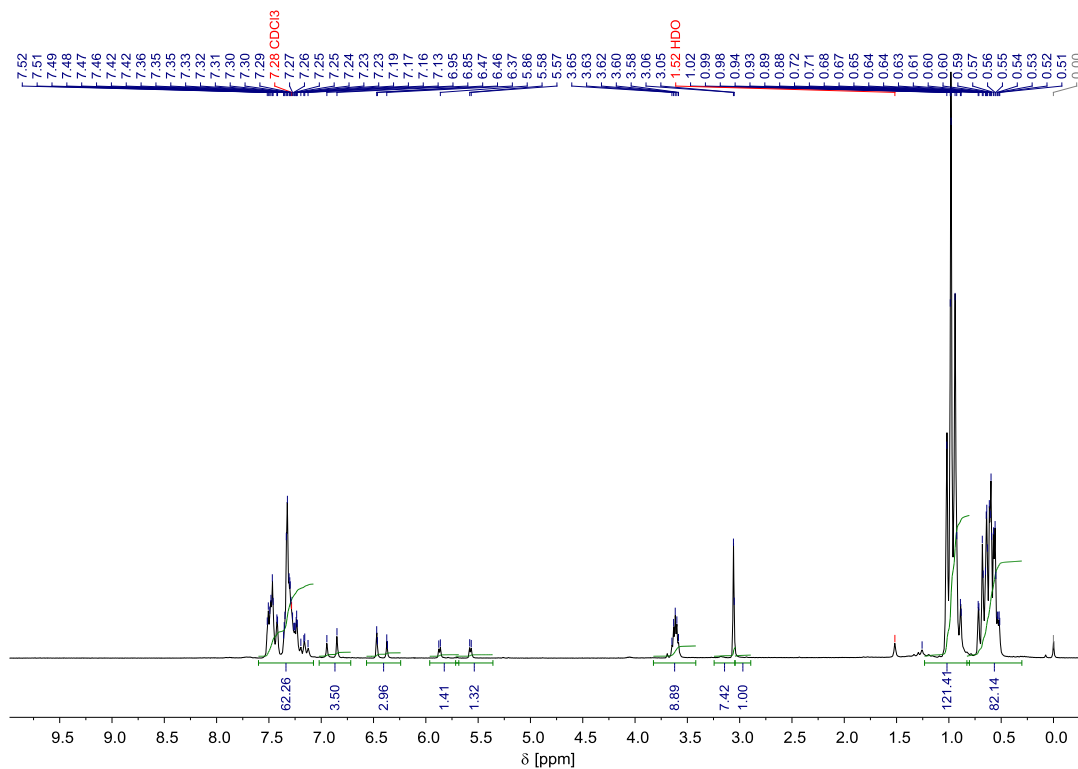


Abb. A. 72: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 36, Eintrag 6).

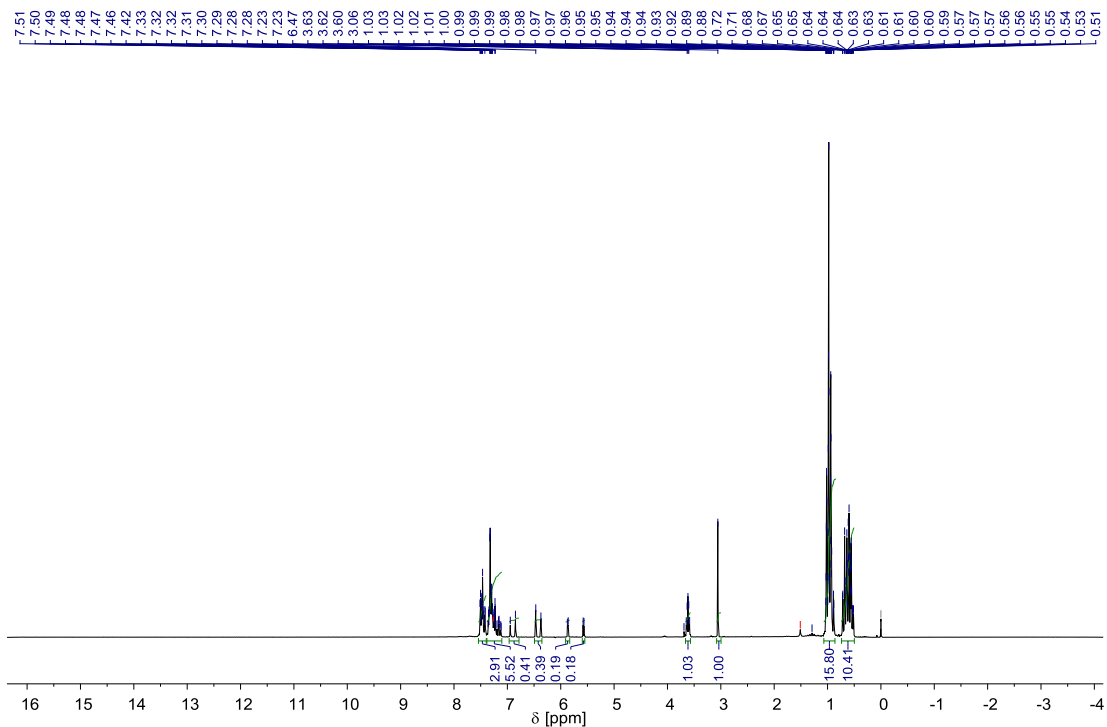


Abb. A. 73: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 36, Eintrag 7).

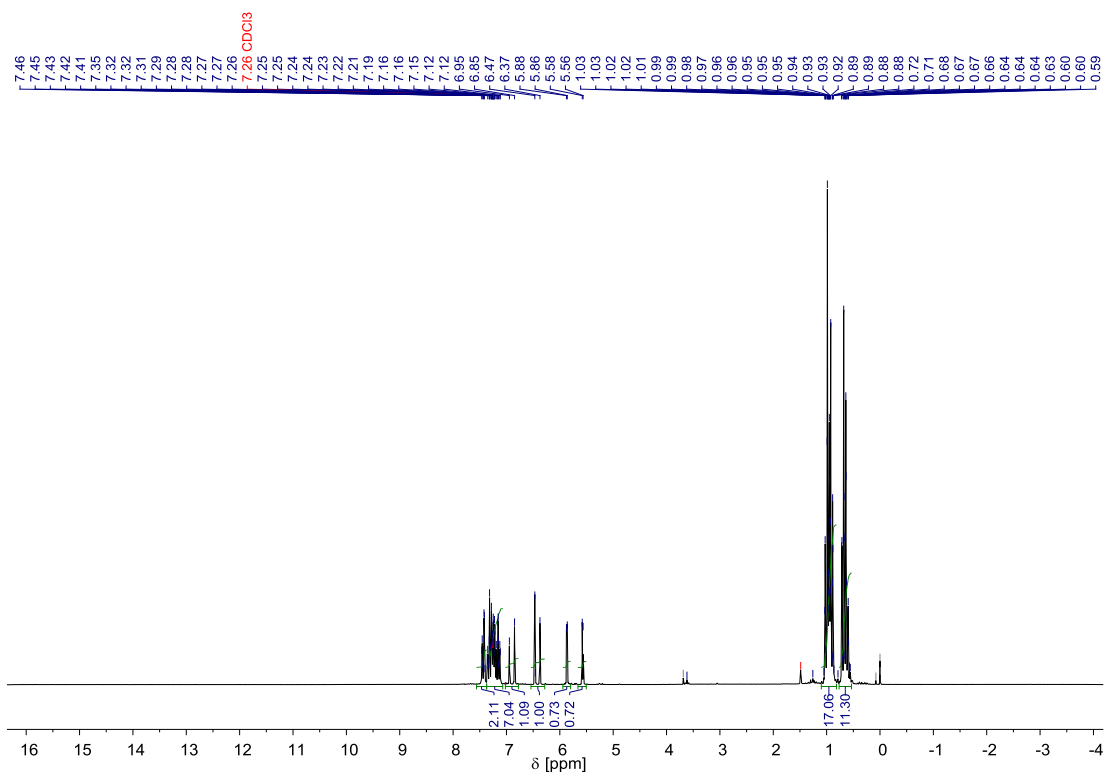


Abb. A. 74: ¹H-NMR (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 36, Eintrag 8, Tabelle 39, Eintrag 6).

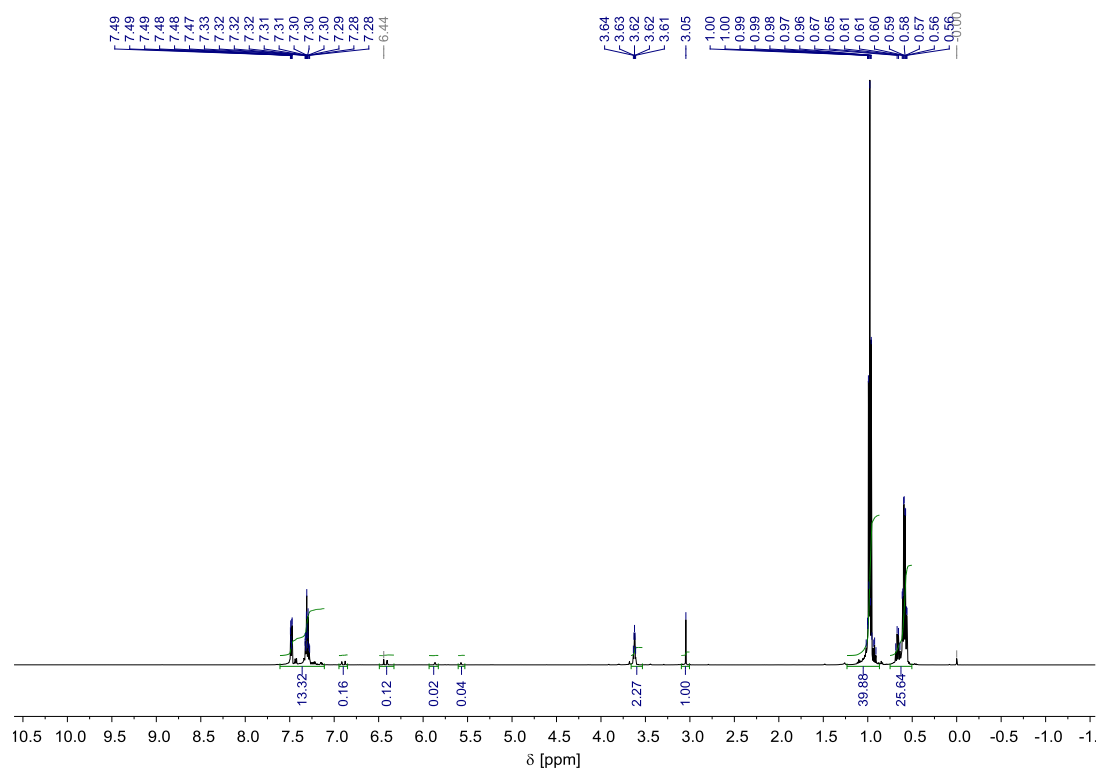


Abb. A. 75: ¹H-NMR (500 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 36, Eintrag 9).

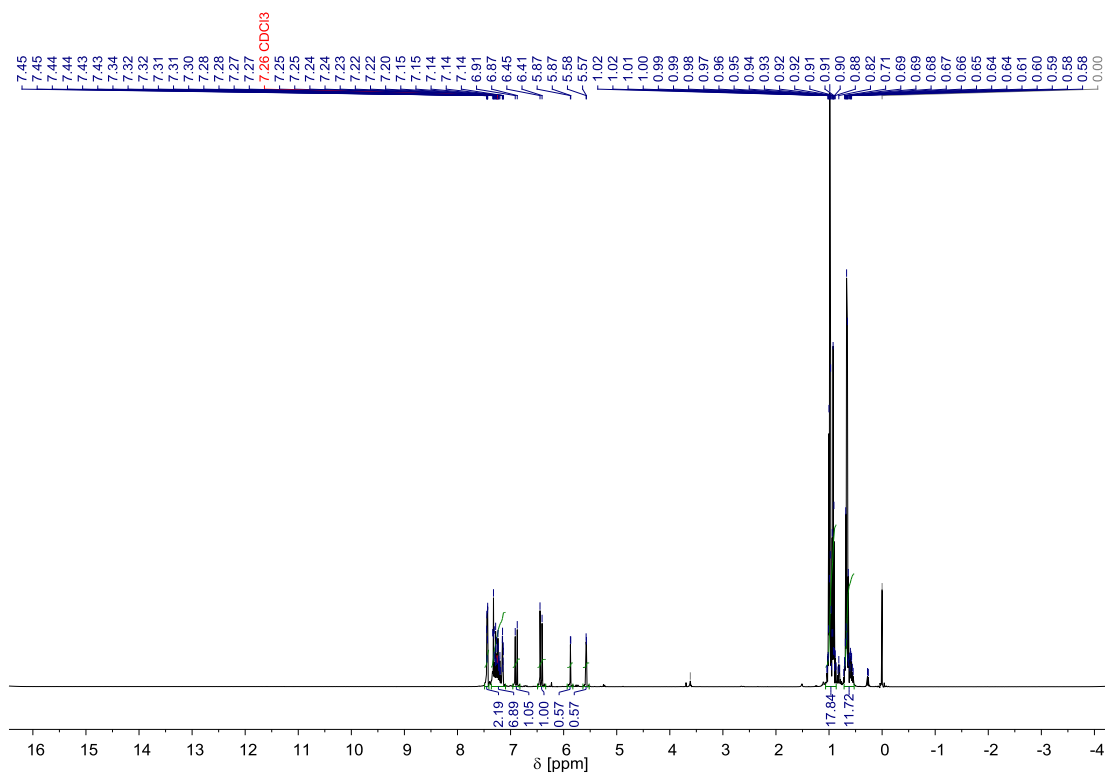


Abb. A. 76: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 36, Eintrag 10).

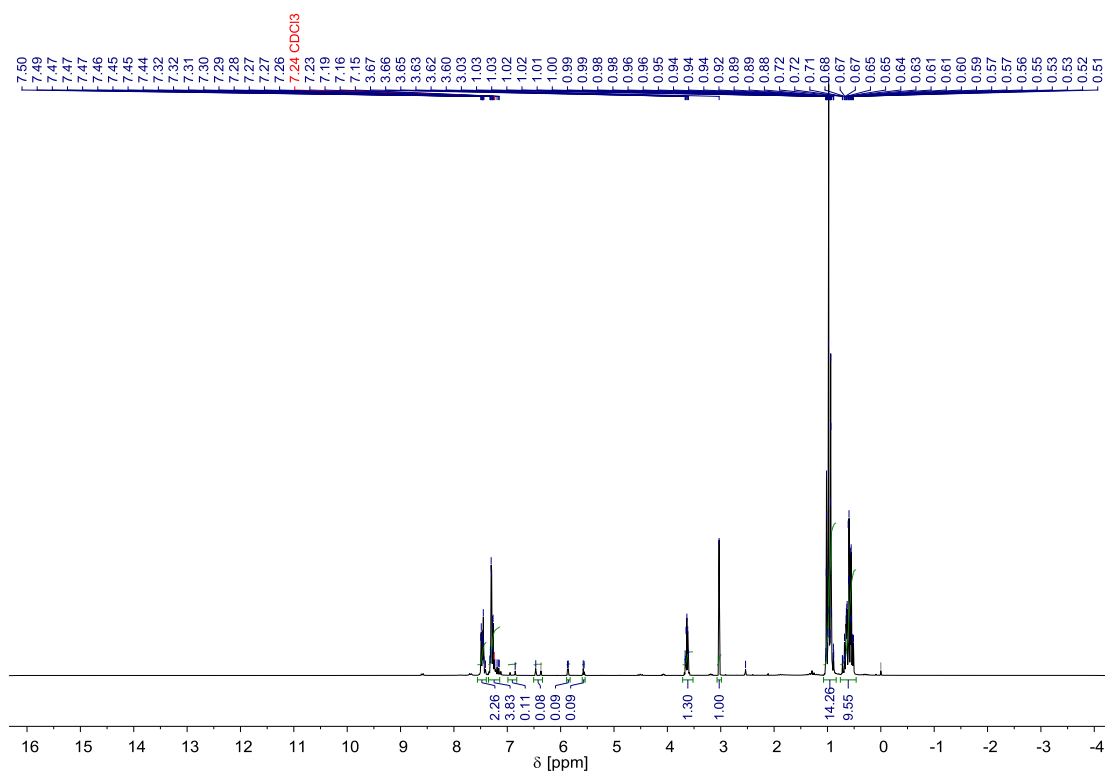


Abb. A. 77: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 36, Eintrag 11).

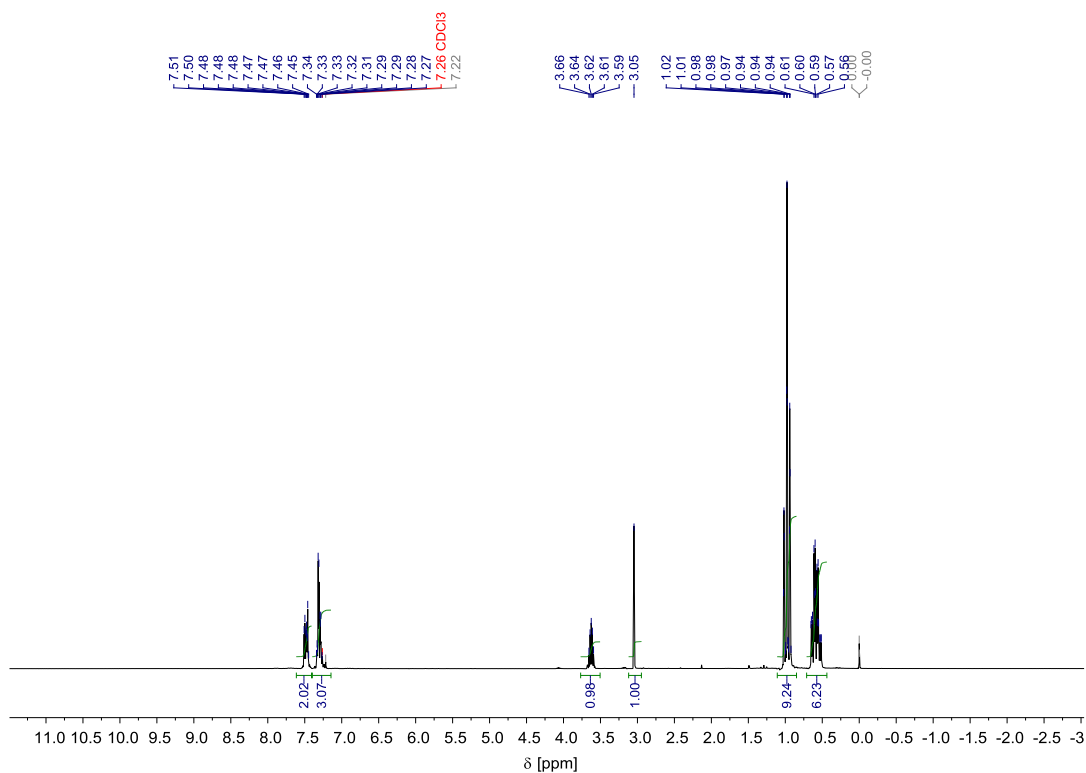


Abb. A. 80: ¹H-NMR (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 36, Eintrag 14).

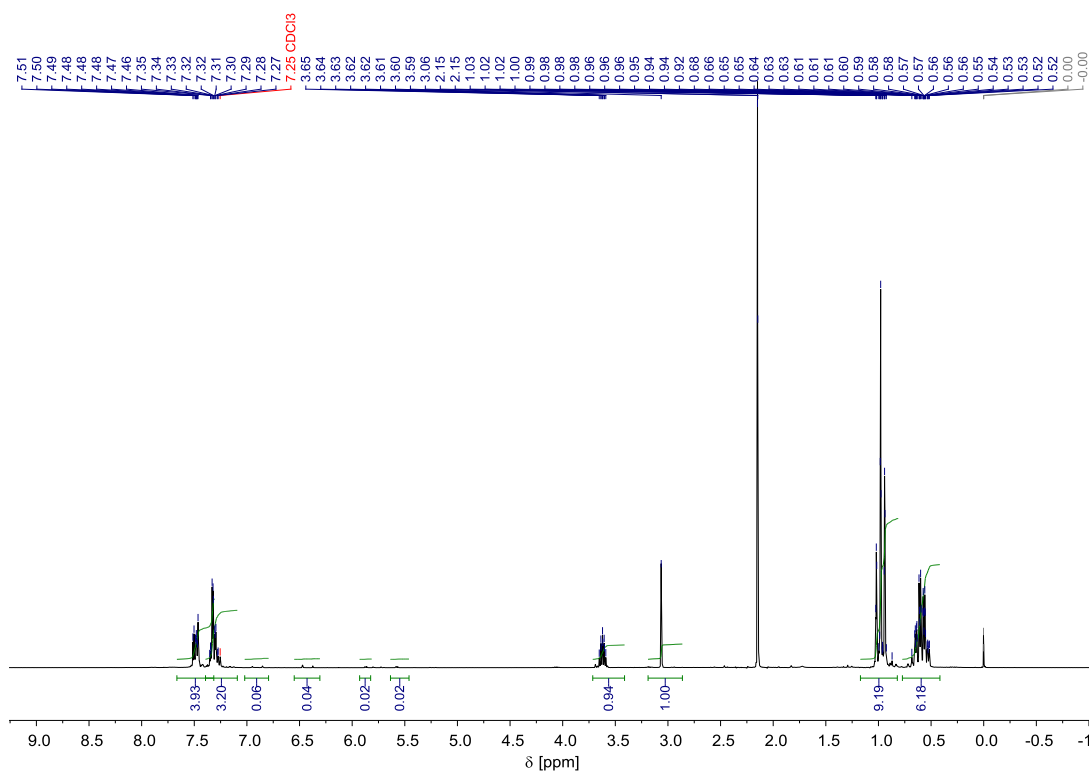


Abb. A. 81: ¹H-NMR (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 36, Eintrag 15).

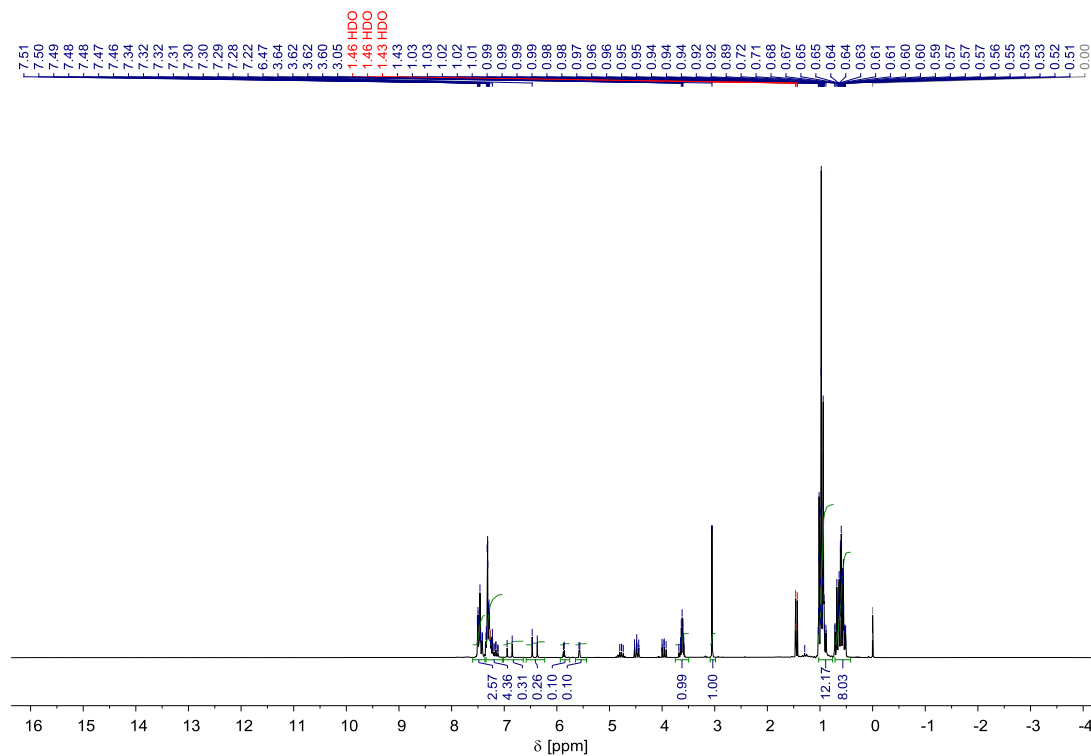


Abb. A. 82: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 36, Eintrag 16).

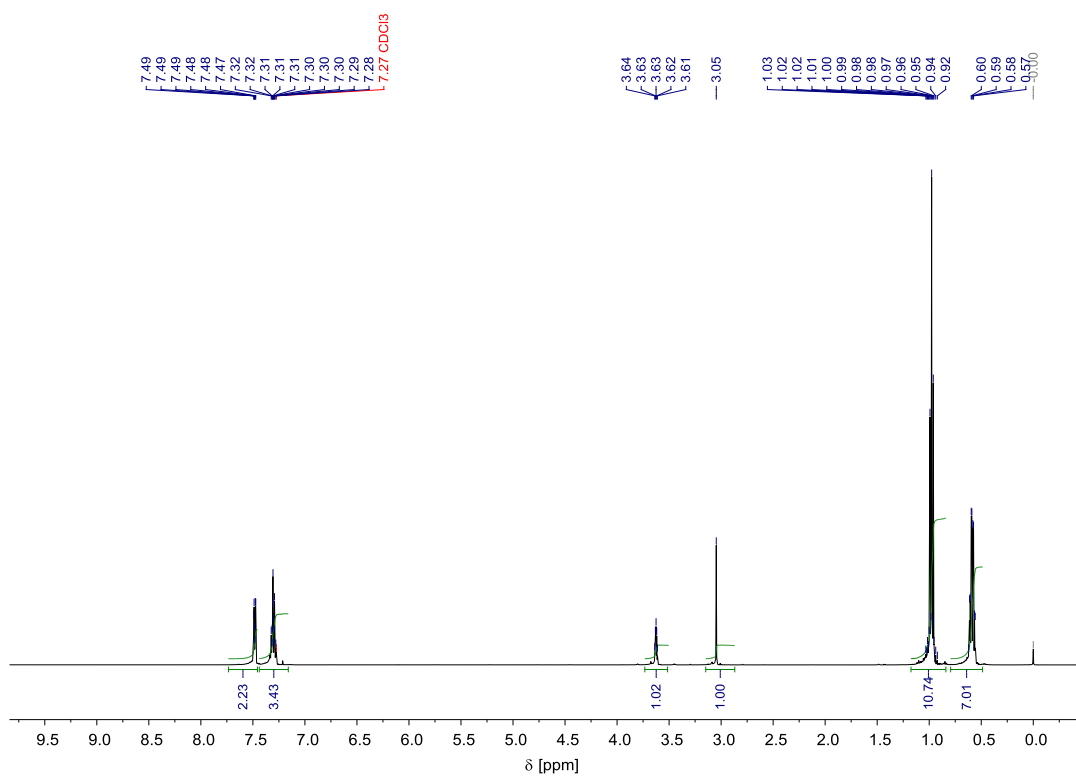


Abb. A. 83: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 38, Eintrag 1).

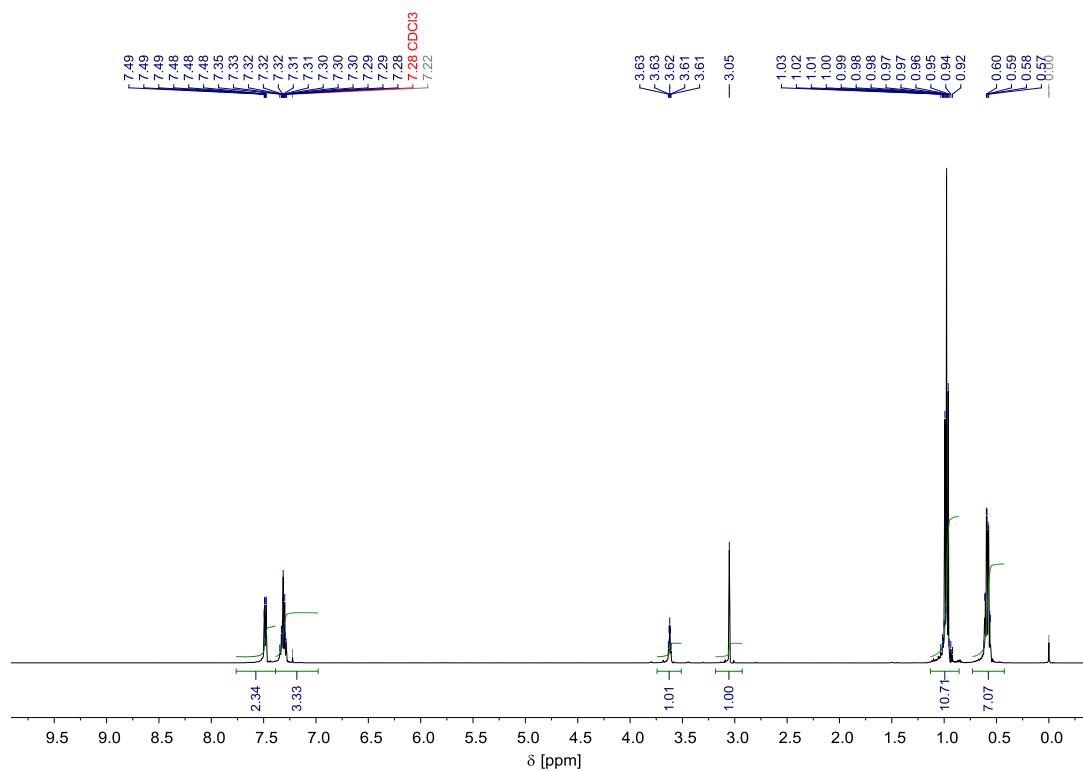


Abb. A. 84: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 38, Eintrag 2).

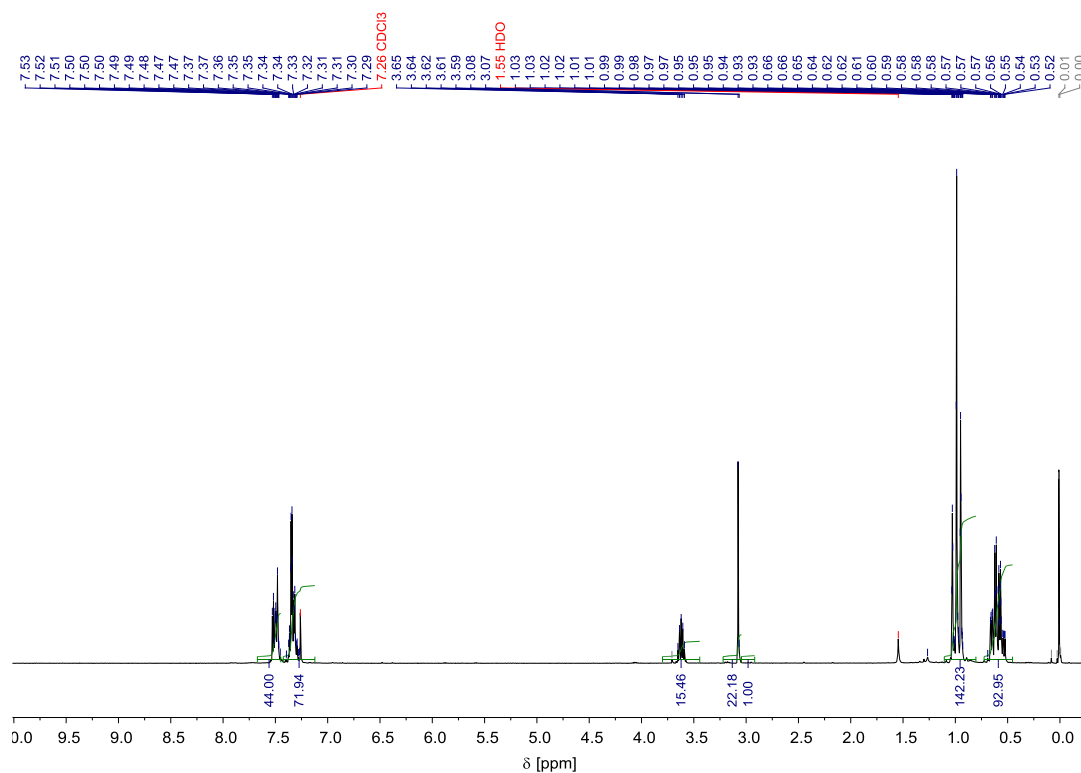


Abb. A. 85: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 38, Eintrag 3).

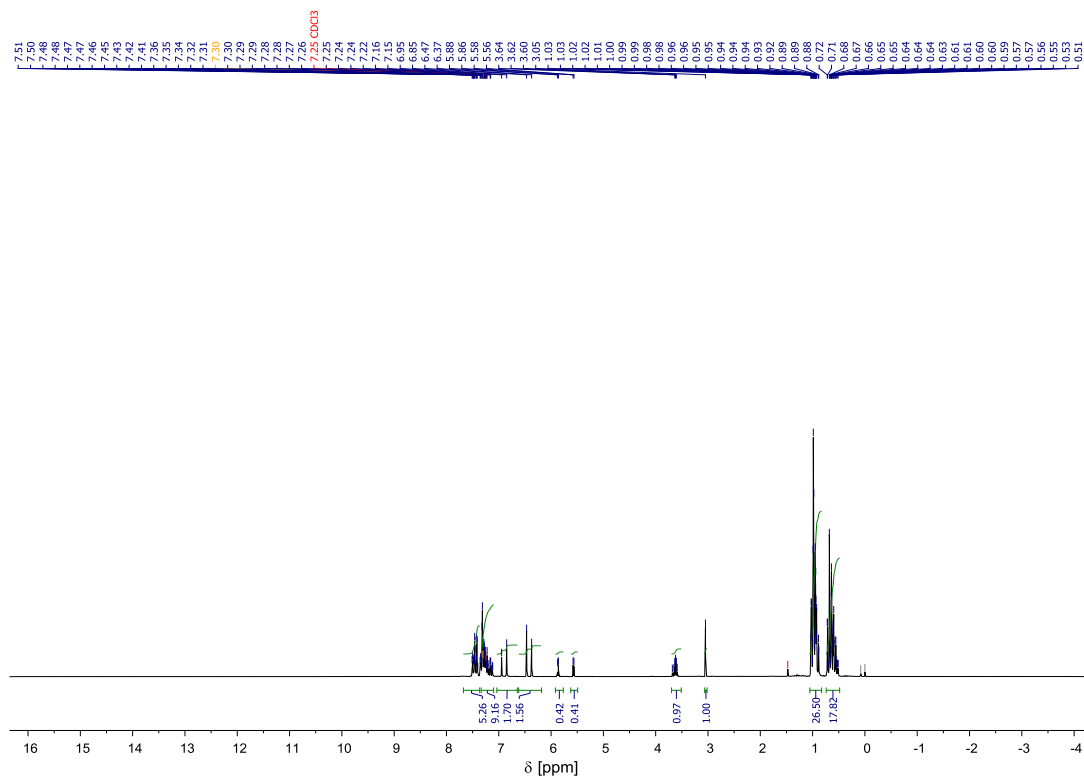


Abb. A. 86: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 39, Eintrag 2).

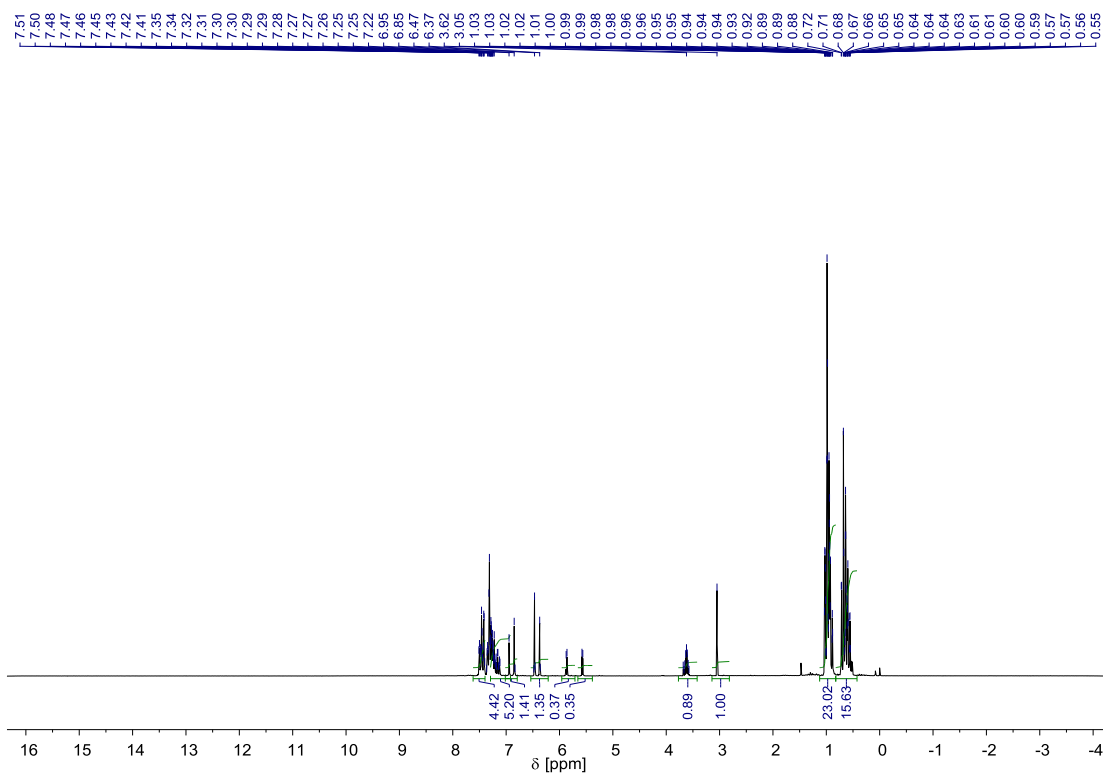


Abb. A. 87: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 39, Eintrag 3).

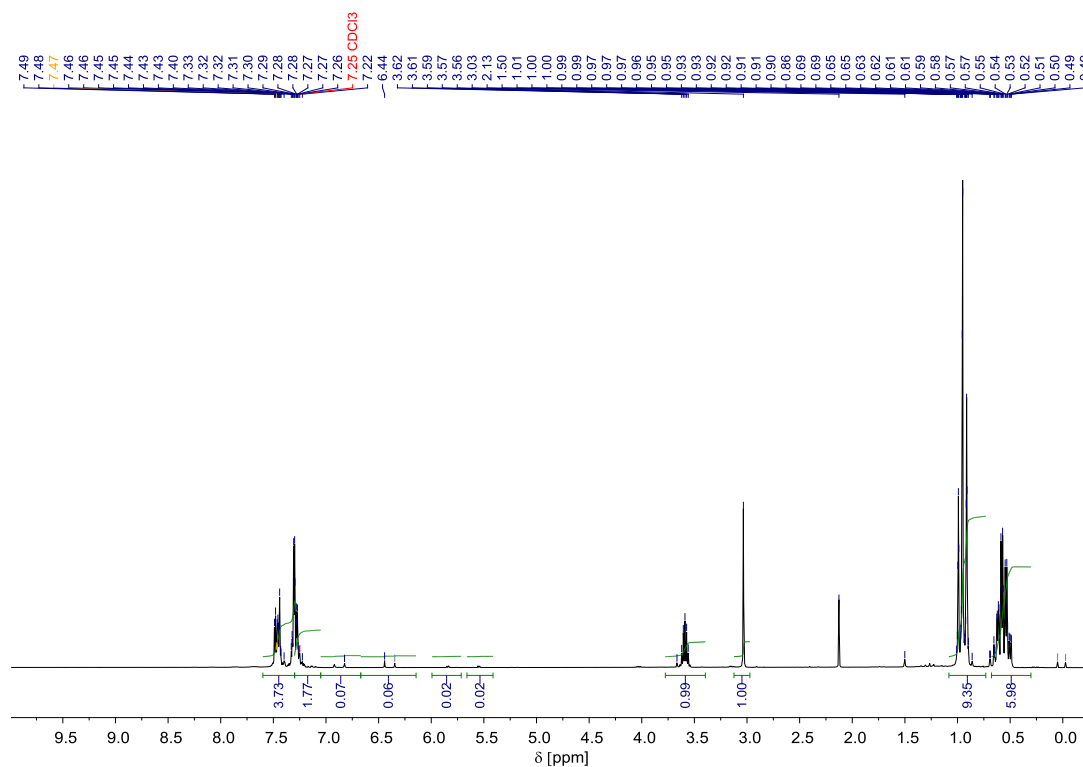


Abb. A. 88: ¹H-NMR (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 39, Eintrag 4).

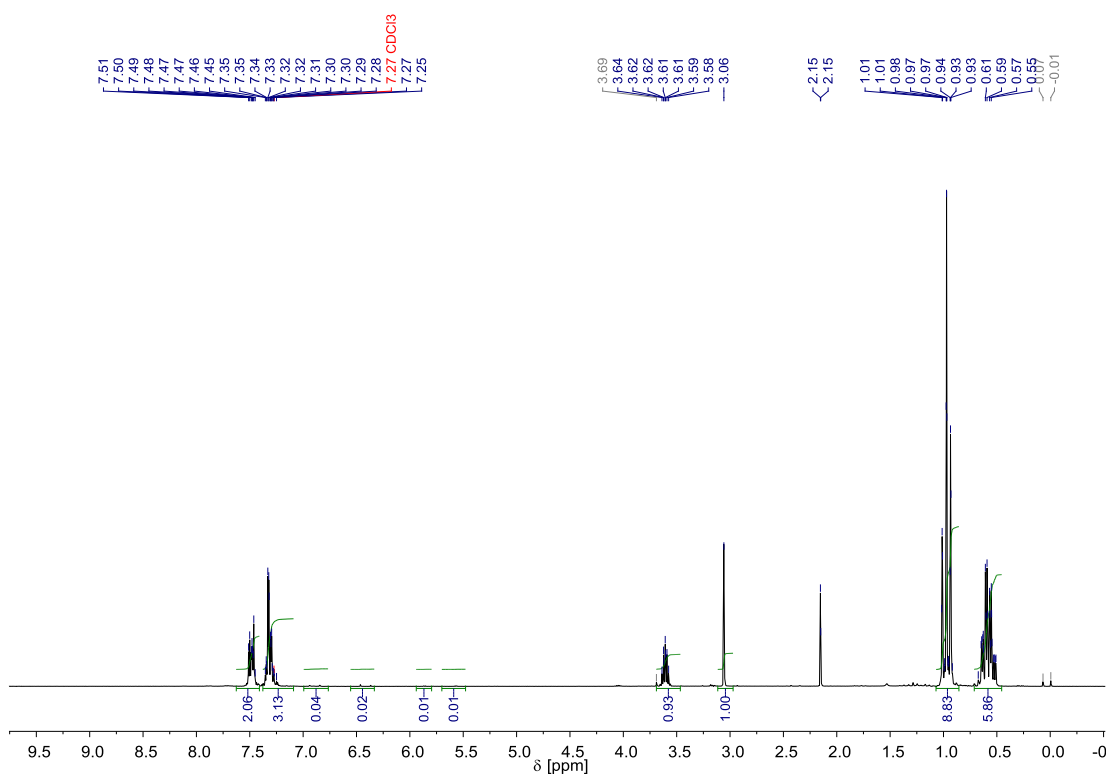


Abb. A. 89: ¹H-NMR (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 39, Eintrag 5).

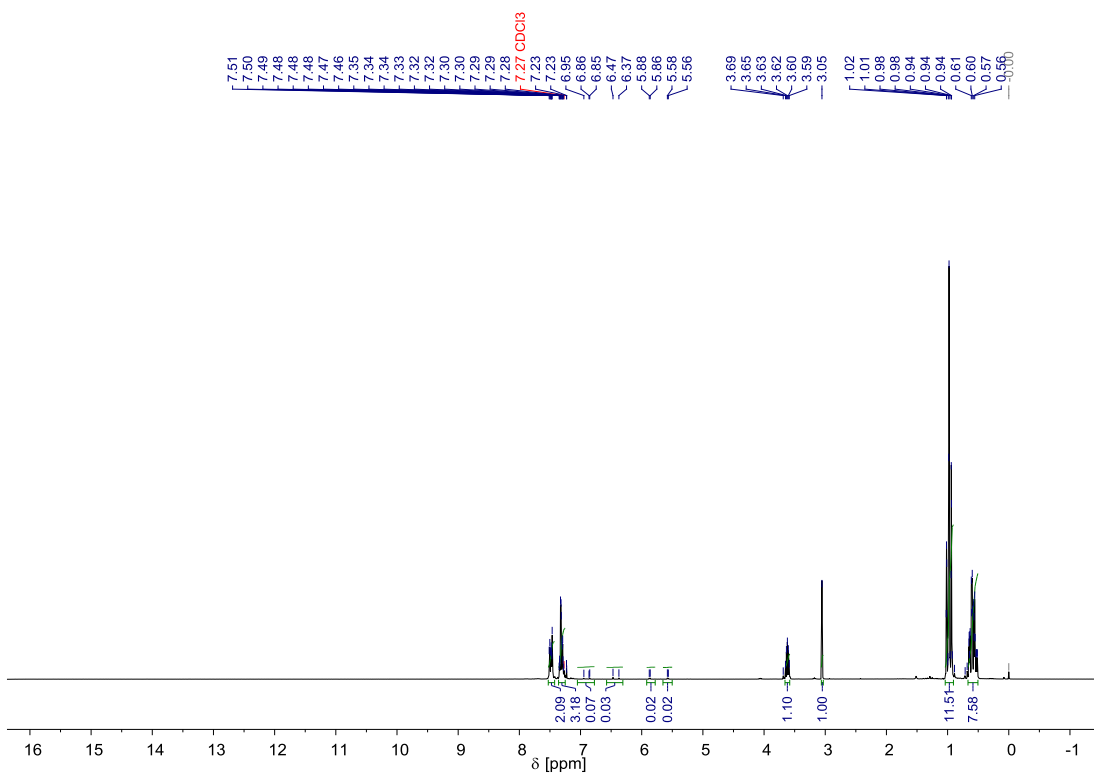


Abb. A. 90: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 39, Eintrag 7).

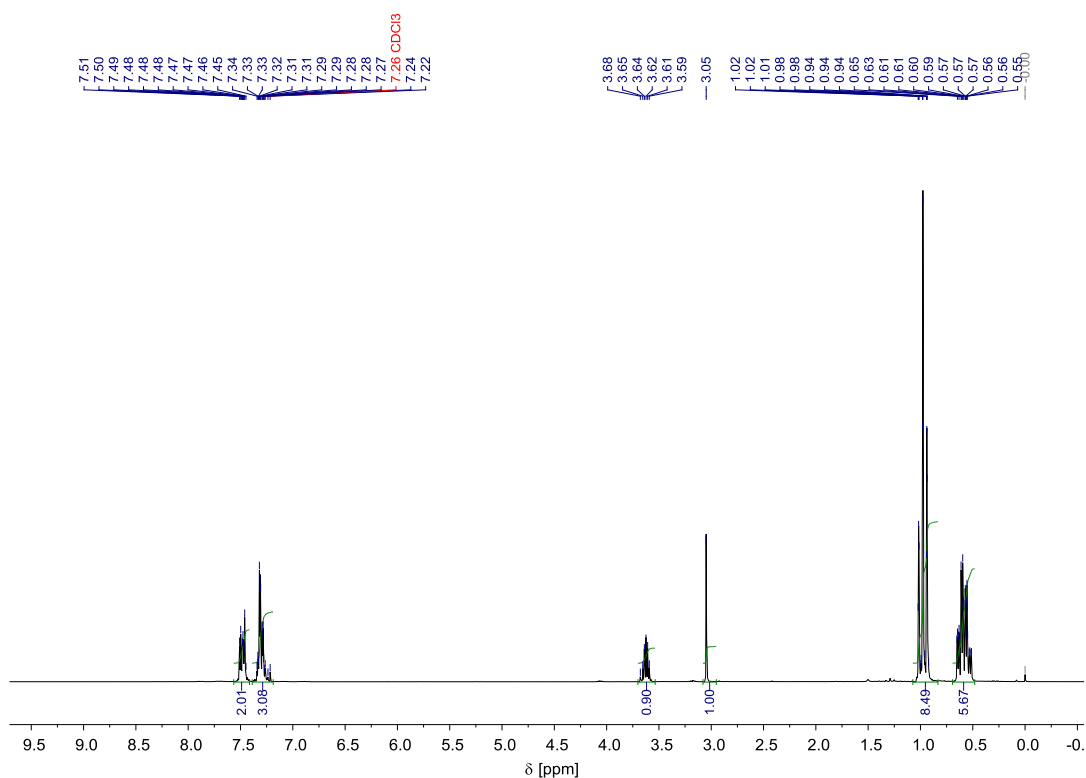


Abb. A. 91: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 39, Eintrag 8).

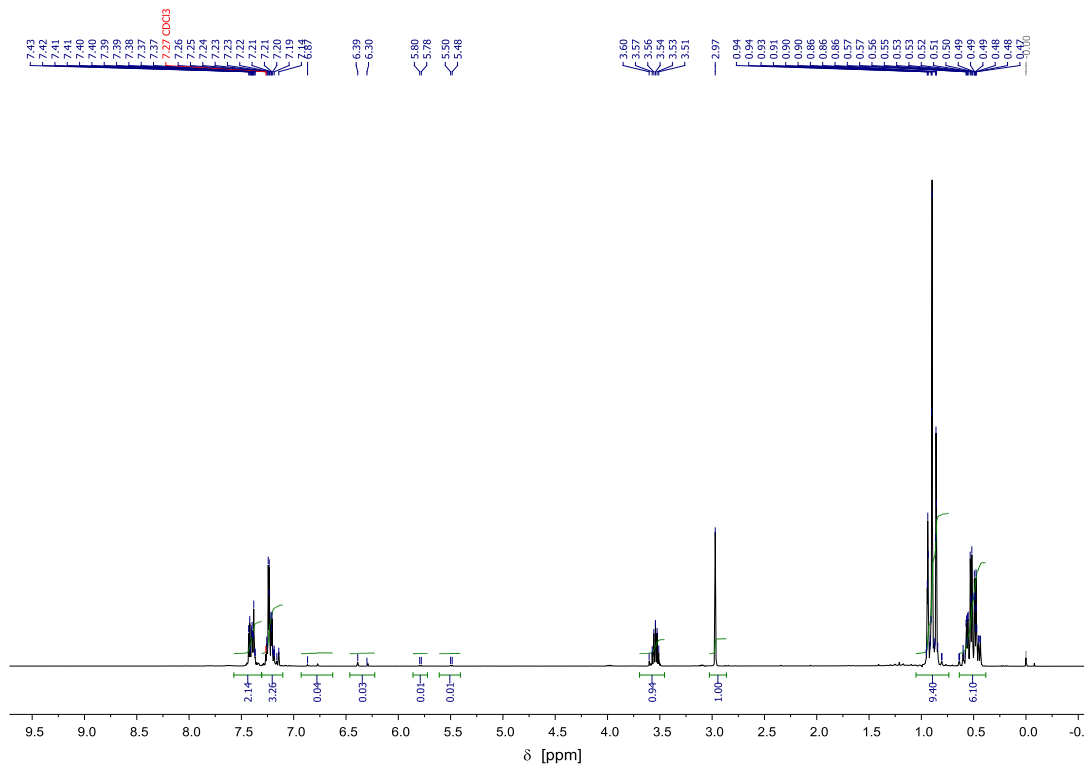


Abb. A. 92: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 39, Eintrag 10).

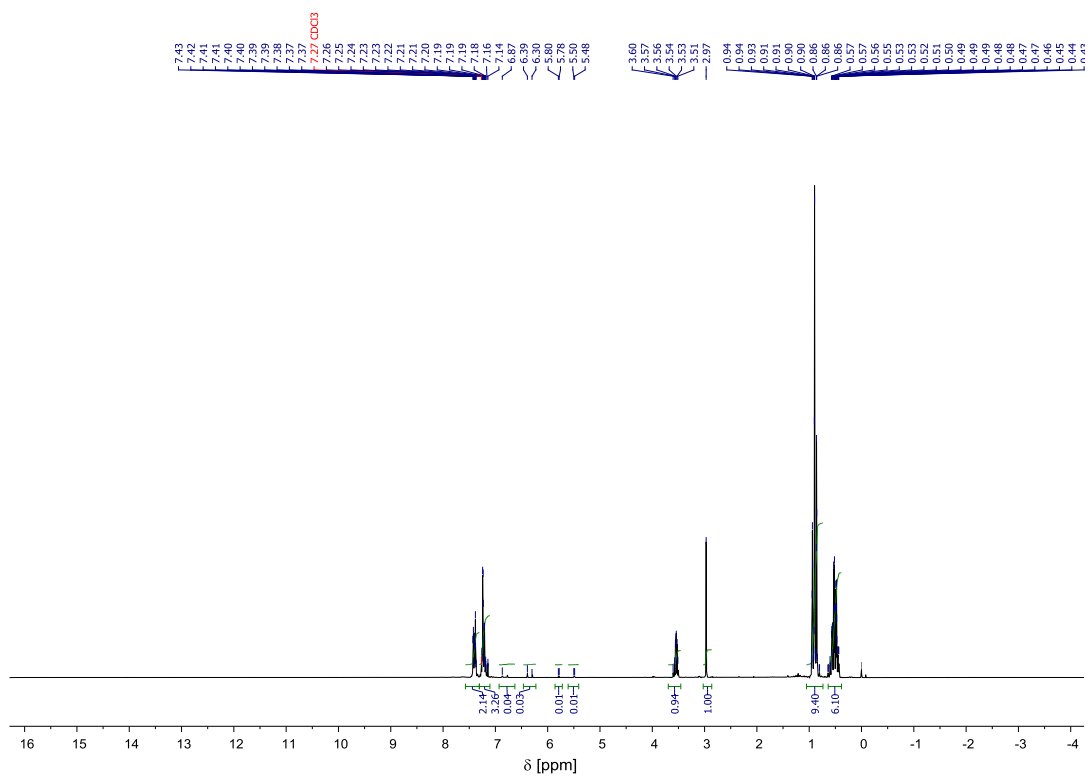


Abb. A. 93: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 39, Eintrag 11).

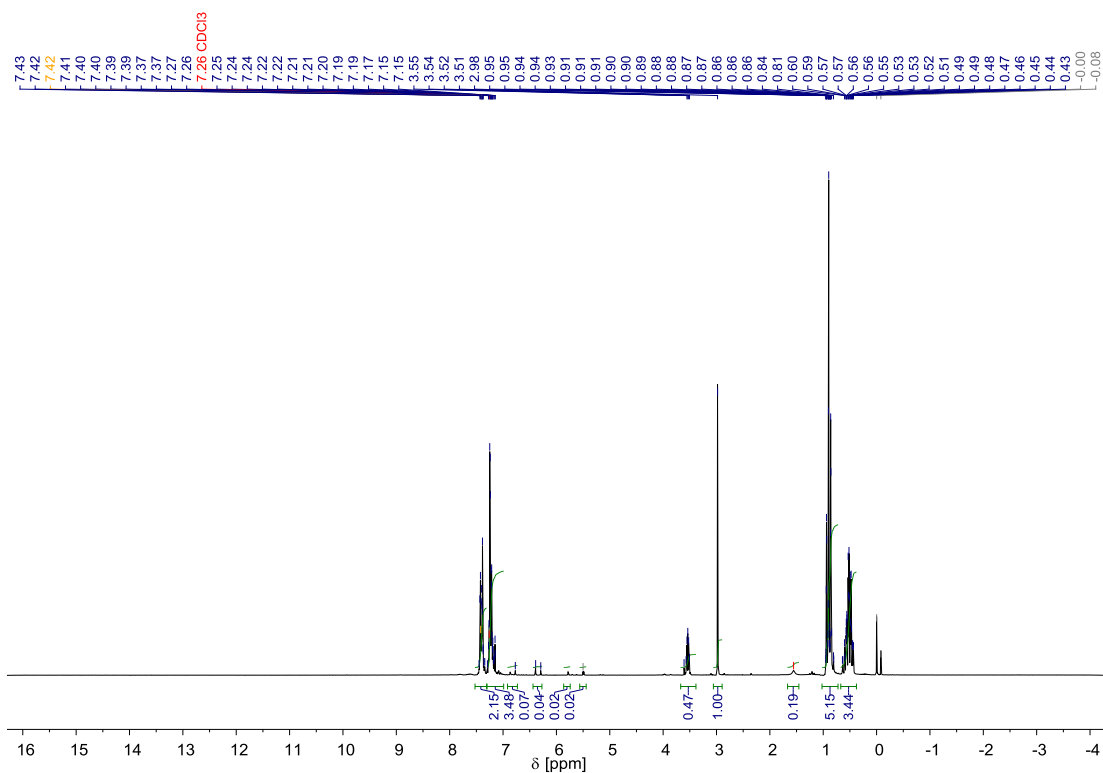


Abb. A. 98: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 40, Eintrag 6).

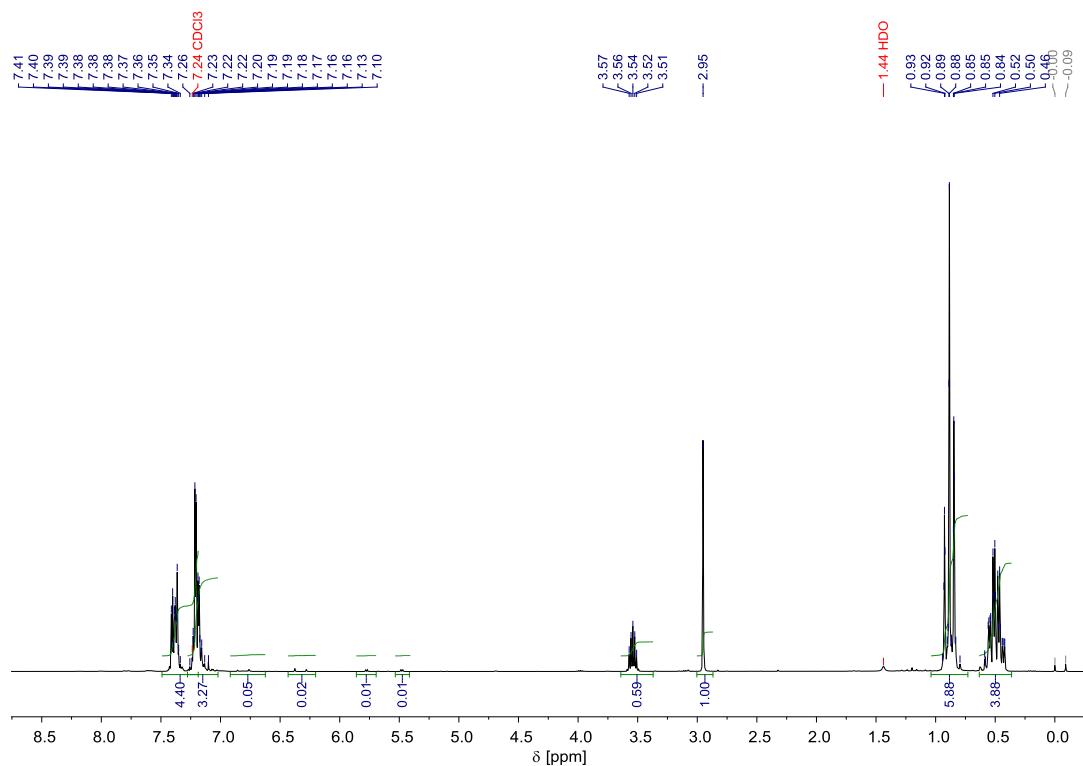


Abb. A. 99: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 40, Eintrag 7).

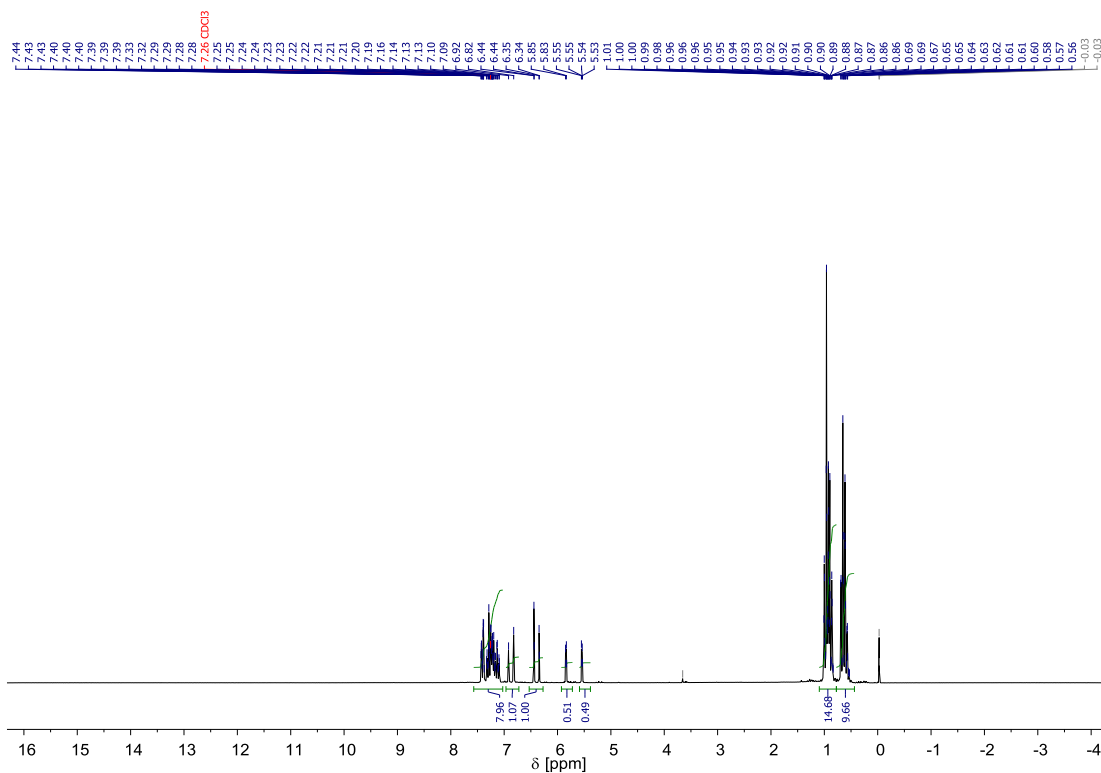


Abb. A. 100: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 41, Eintrag 1).

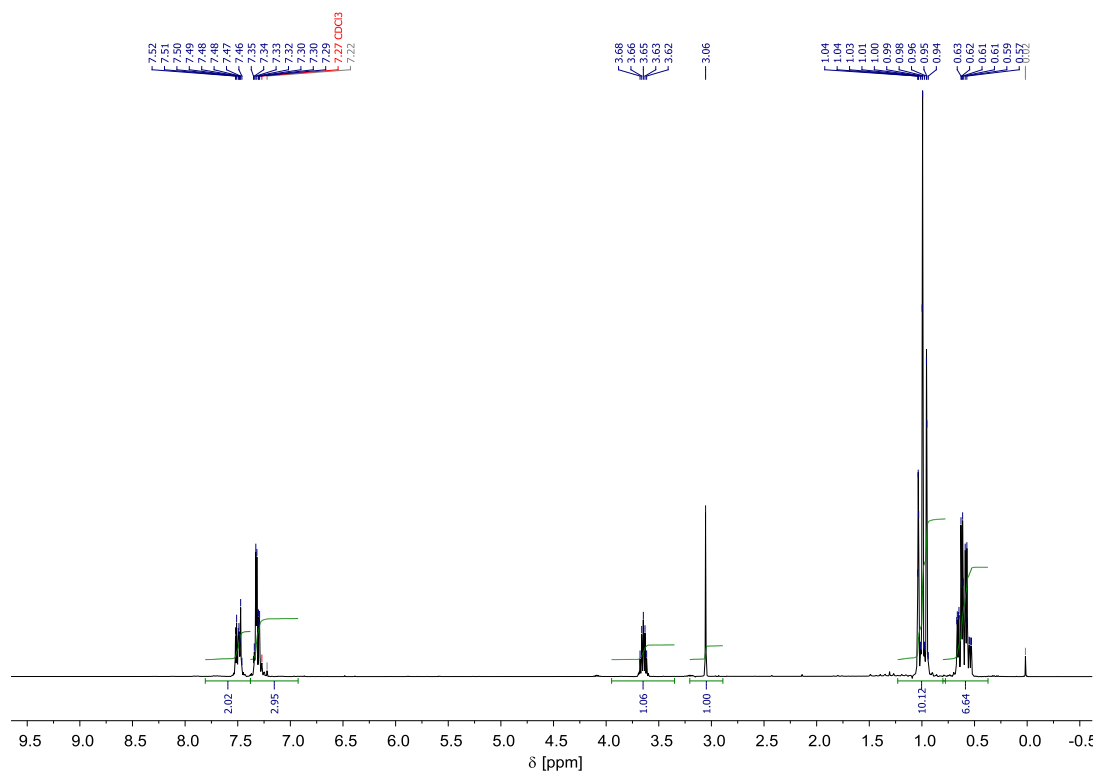


Abb. A. 101: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 41, Eintrag 2).

***E*-1-Triethoxysilyl-2-phenylethen (53) und *E*-2-Triethoxysilyl-2-phenylethen (55)**

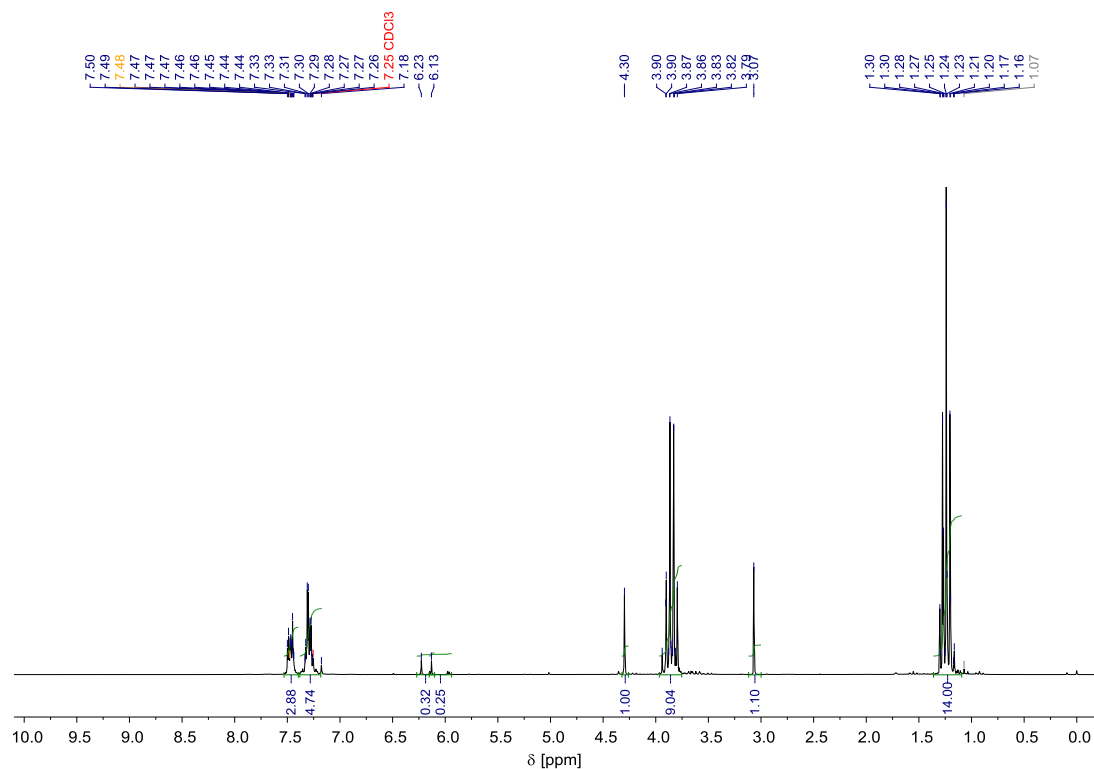


Abb. A. 102: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 42, Eintrag 1).

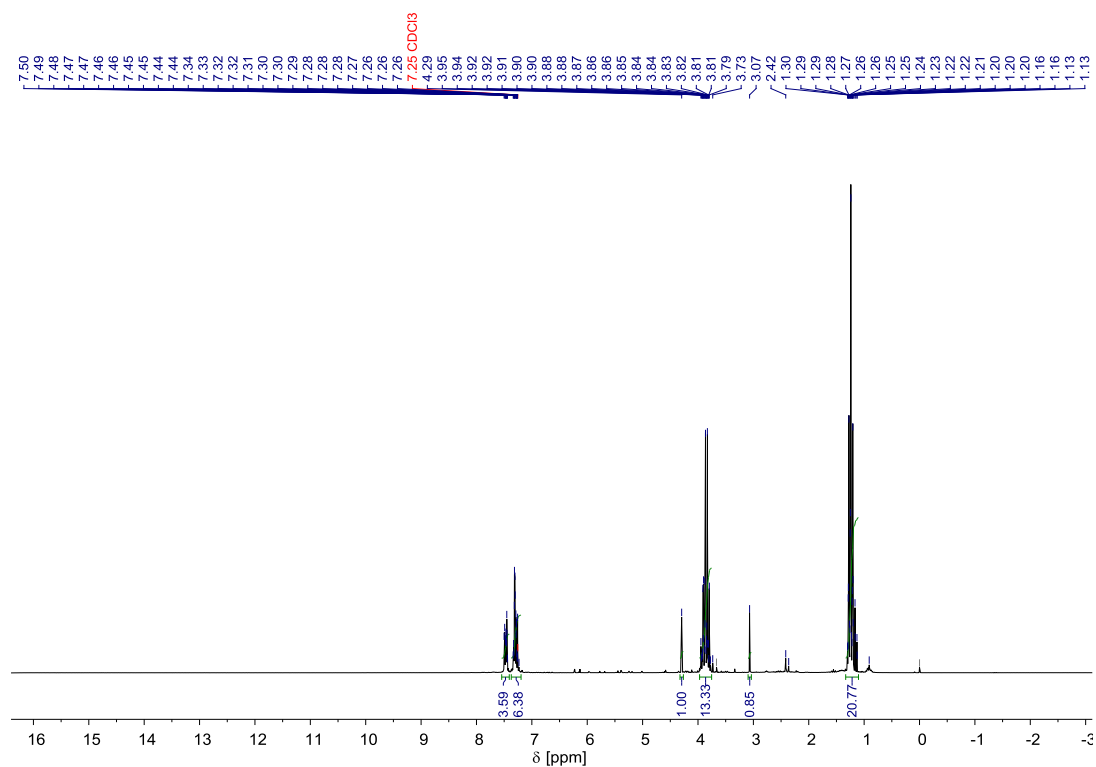


Abb. A. 103: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 42, Eintrag 2).

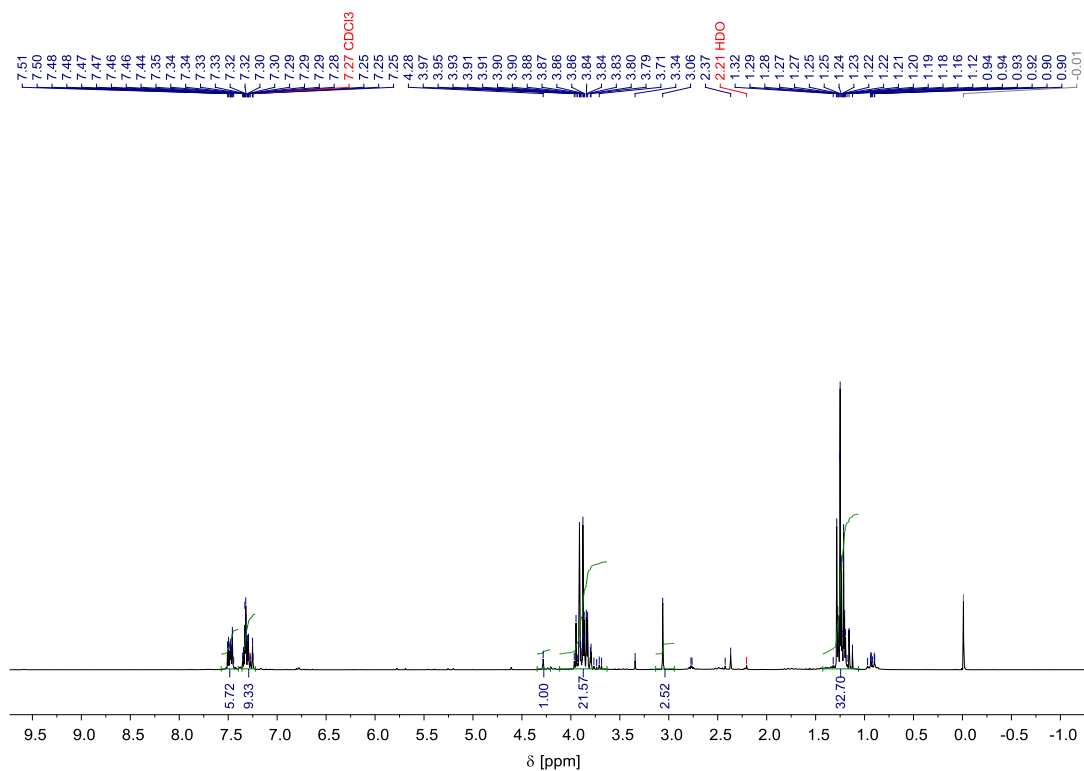


Abb. A. 104: ¹H-NMR (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 42, Eintrag 3).

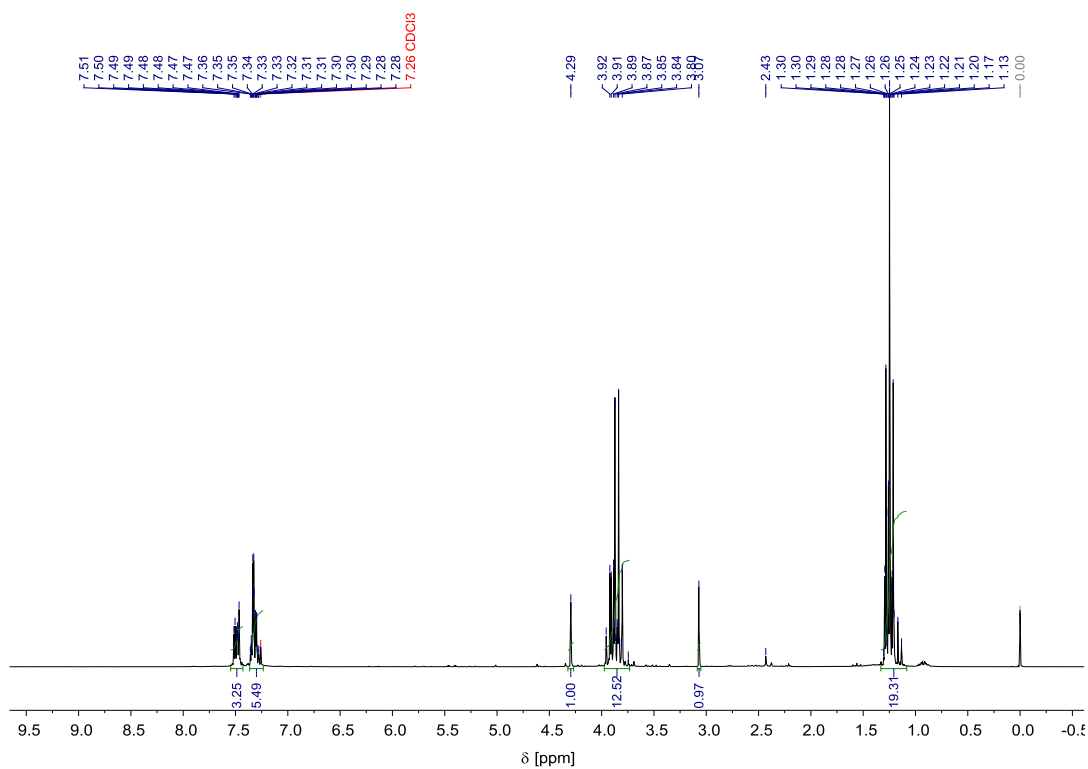


Abb. A. 105: ¹H-NMR (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 42, Eintrag 4).

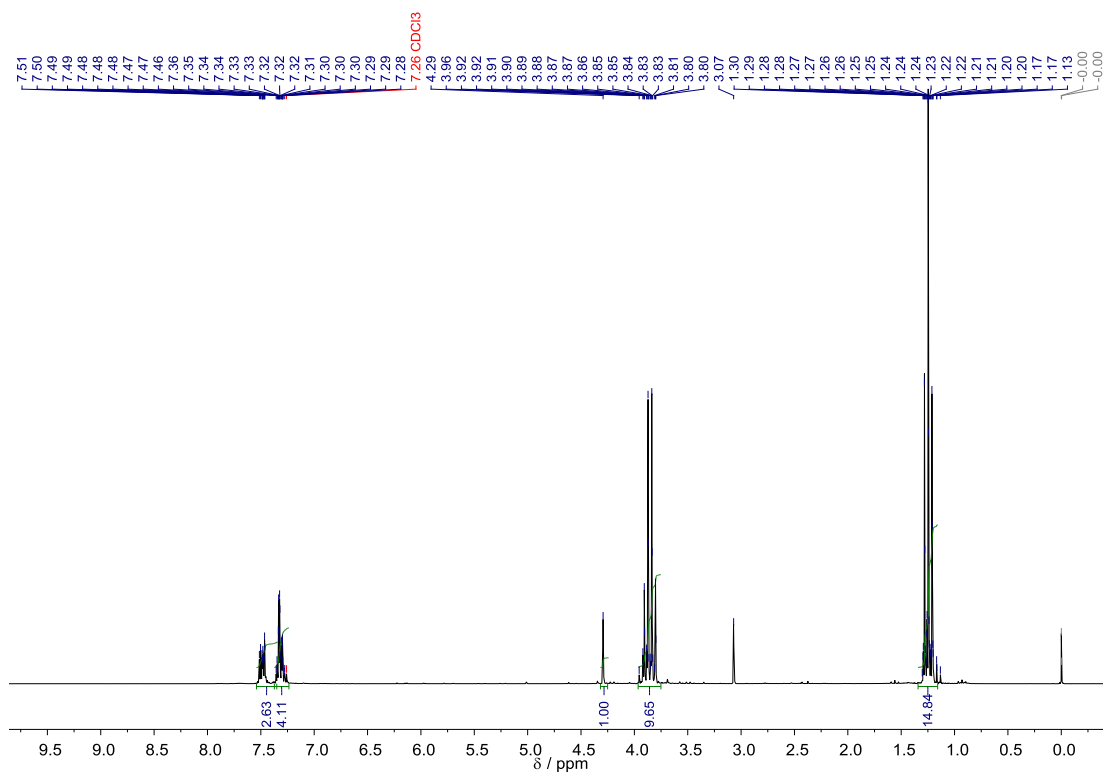


Abb. A. 106: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 42, Eintrag 5).

(E)-1-Triethylsilyl-1-octen (56) und (E)-2-Triethylsilyl-1-octen (57)

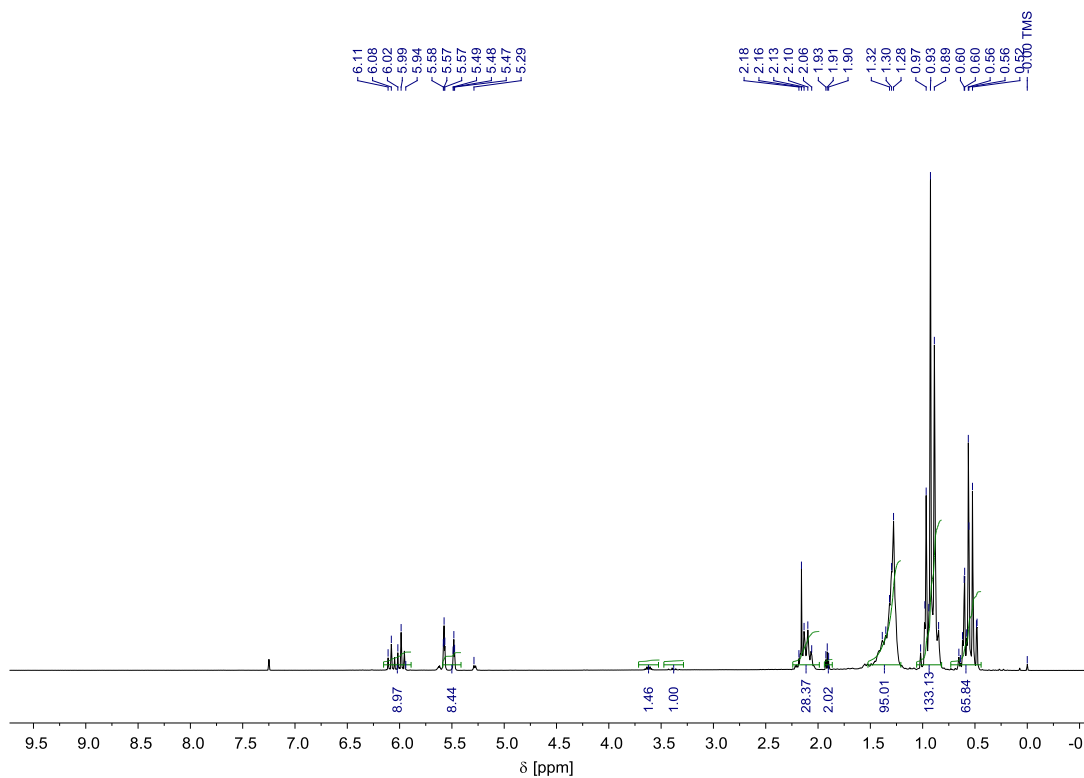


Abb. A. 107: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 43, Eintrag 1).

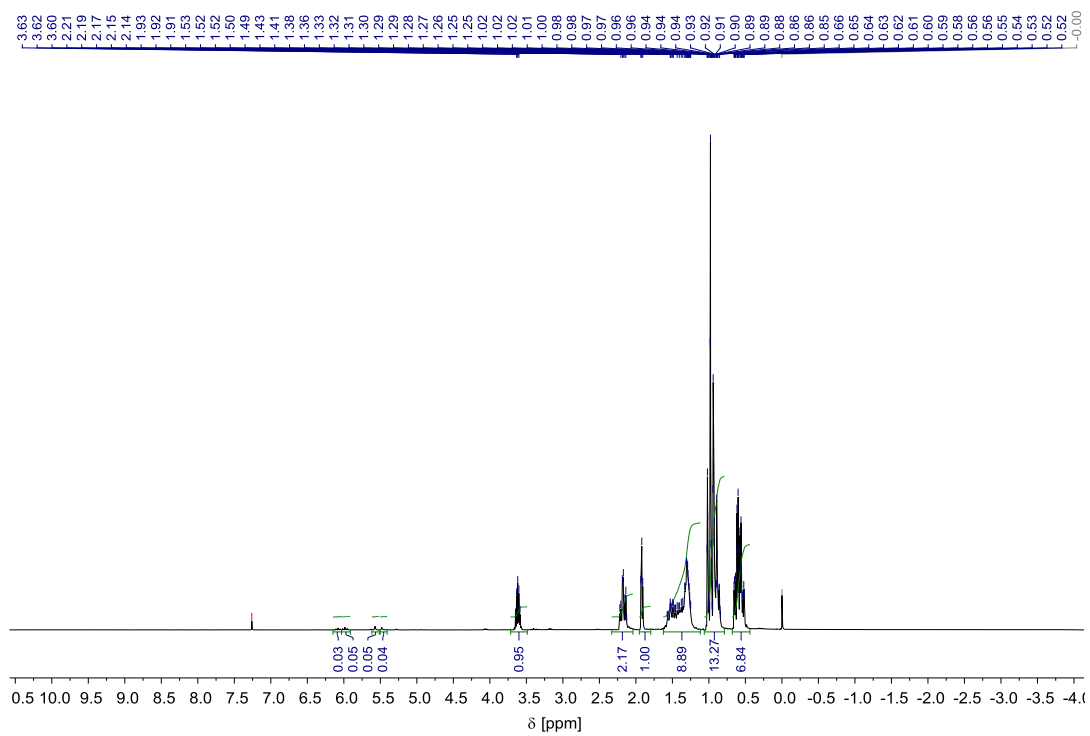


Abb. A. 108: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 43, Eintrag 2).

(*E*)-2-Cyclohexanol-1-(triethylsilyl)ethen (58) und 1-Cyclohexanol-1-(triethylsilyl)ethen (59)

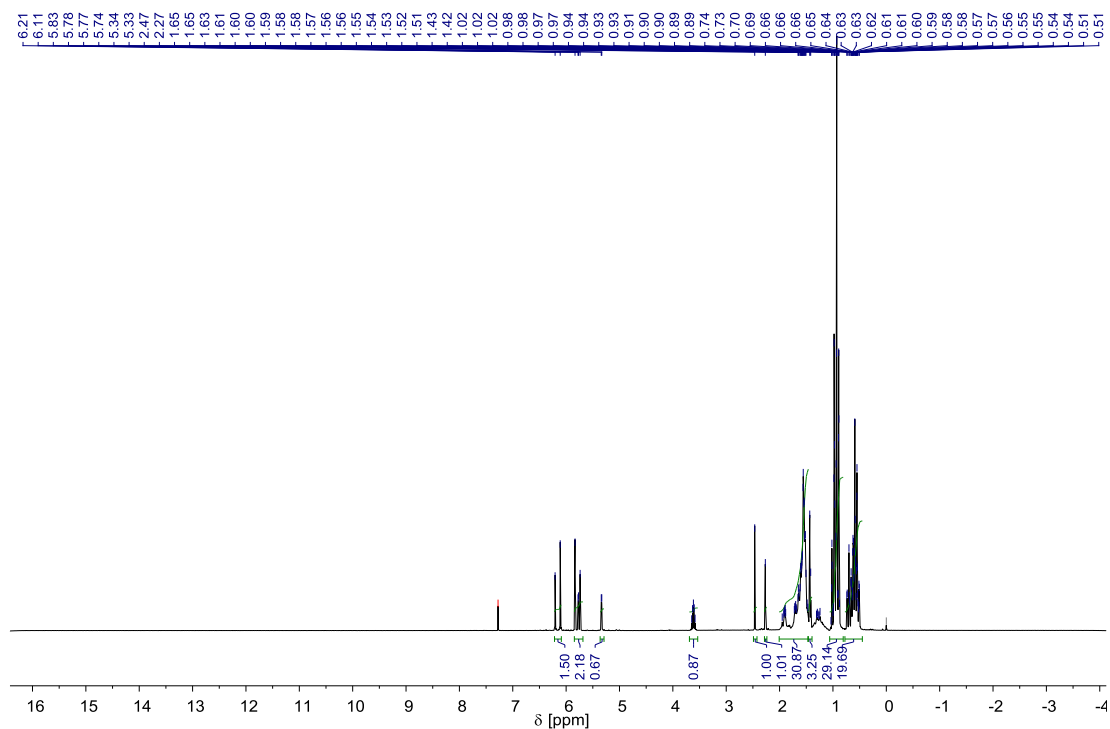
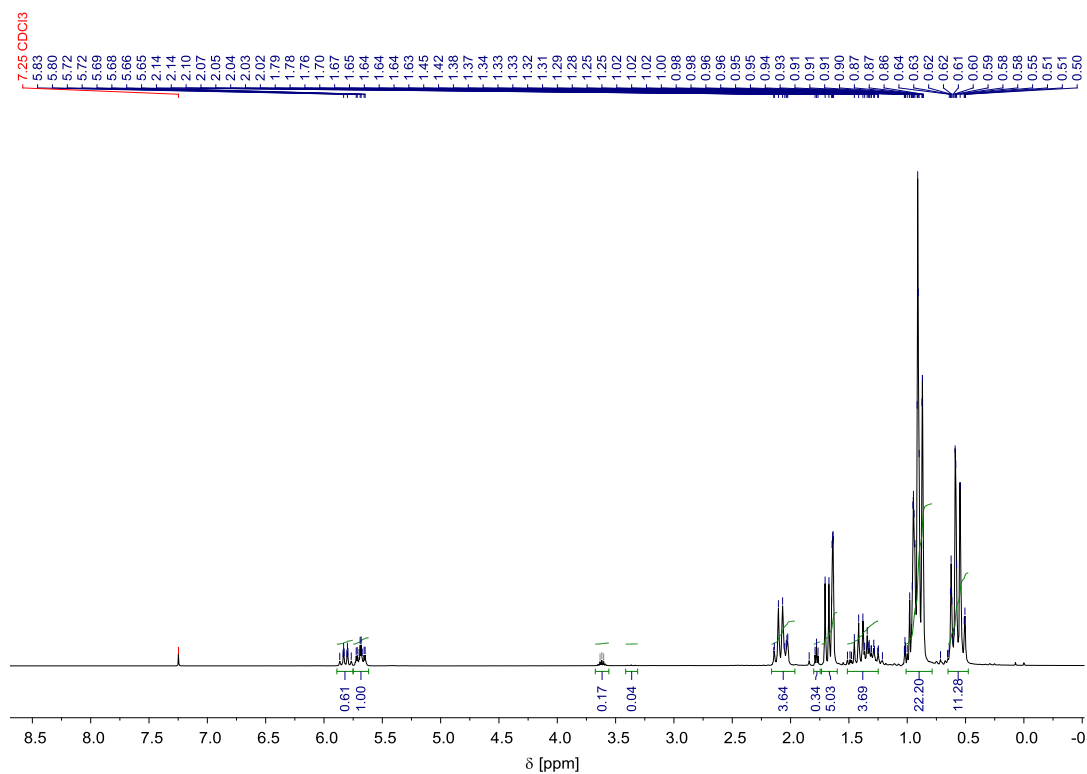
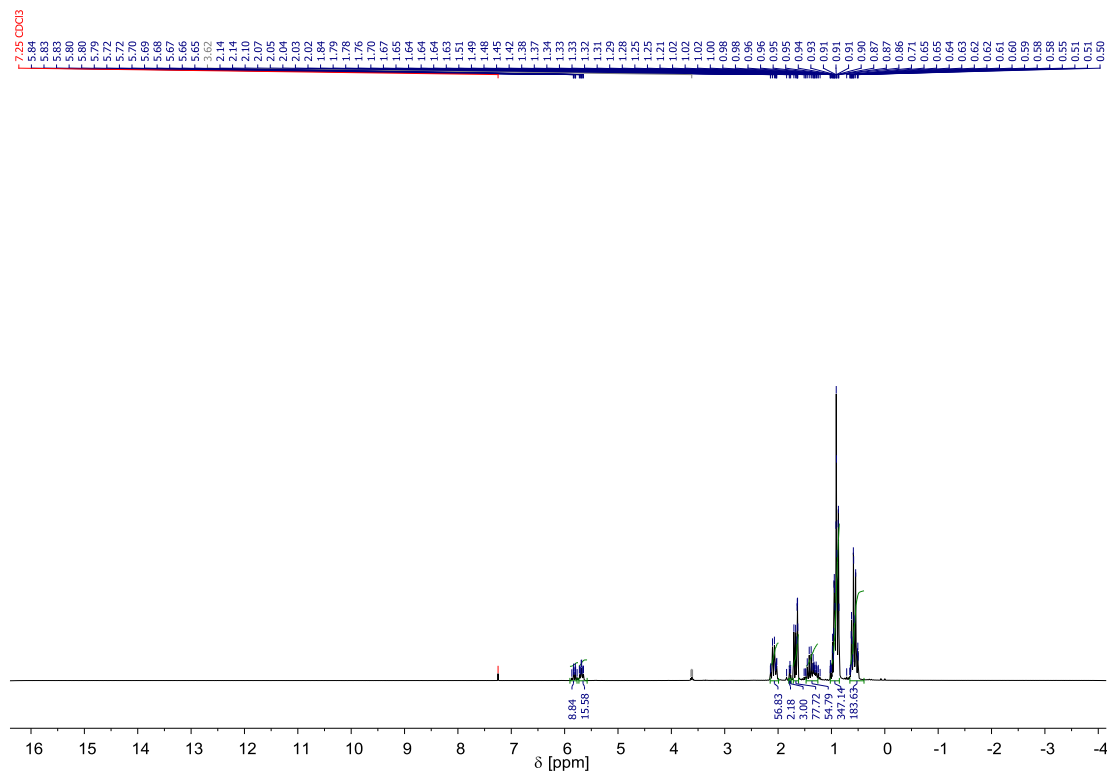


Abb. A. 109: ¹H-NMR (200 MHz) Übersichtsspektrum.

(E)-2-(Triethylsilyl)-2-hexen (64) und (E)-3-(Triethylsilyl)-2-hexen (65)**Abb. A. 110:** ¹H-NMR (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 44, Eintrag 1).**Abb. A. 111:** ¹H-NMR (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 44, Eintrag 2).

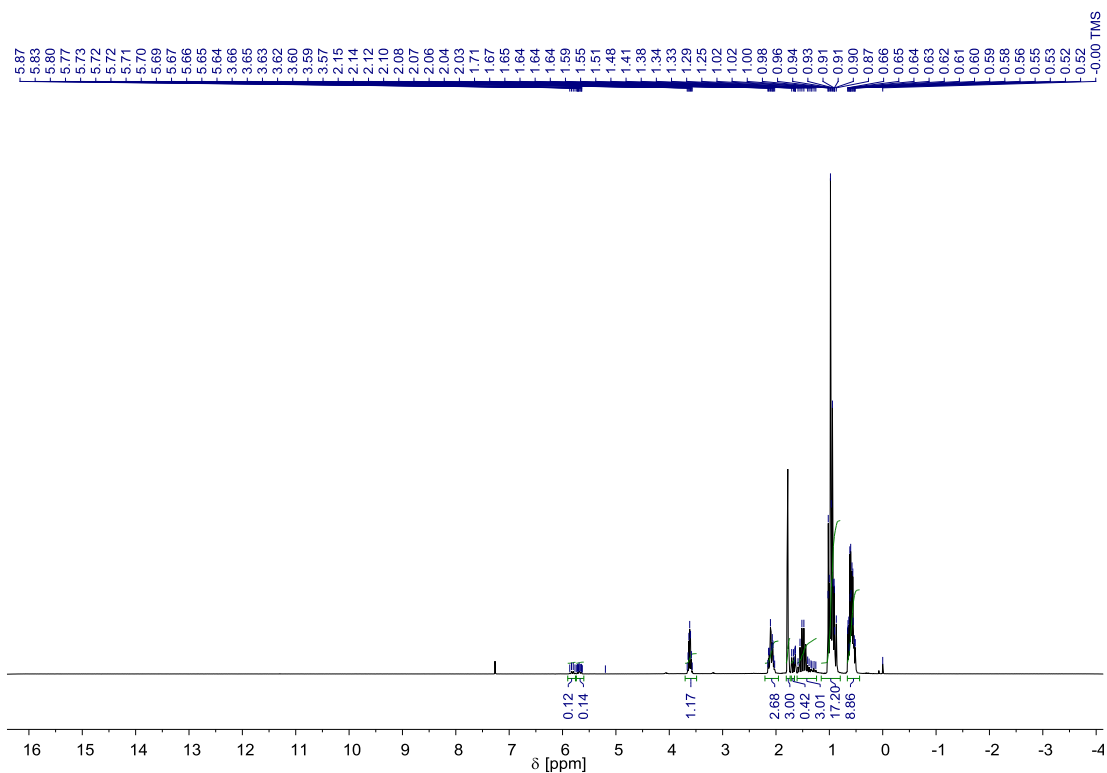


Abb. A. 112: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 44, Eintrag 3).

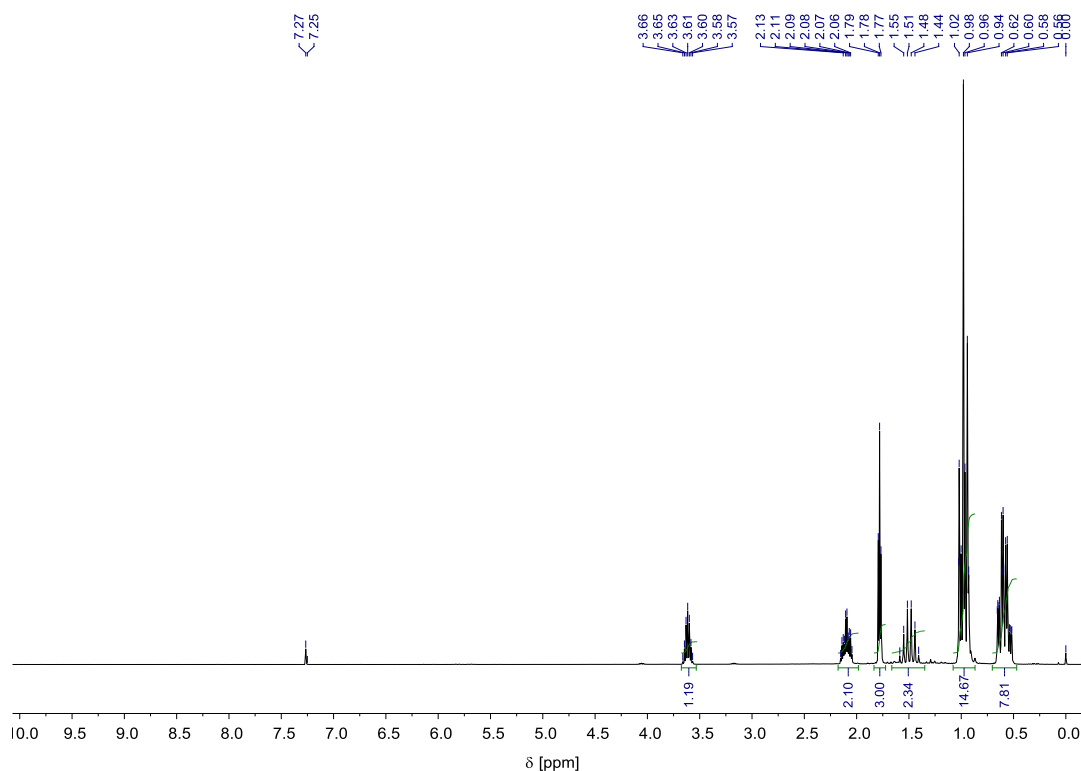


Abb. A. 113: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 44, Eintrag 4).

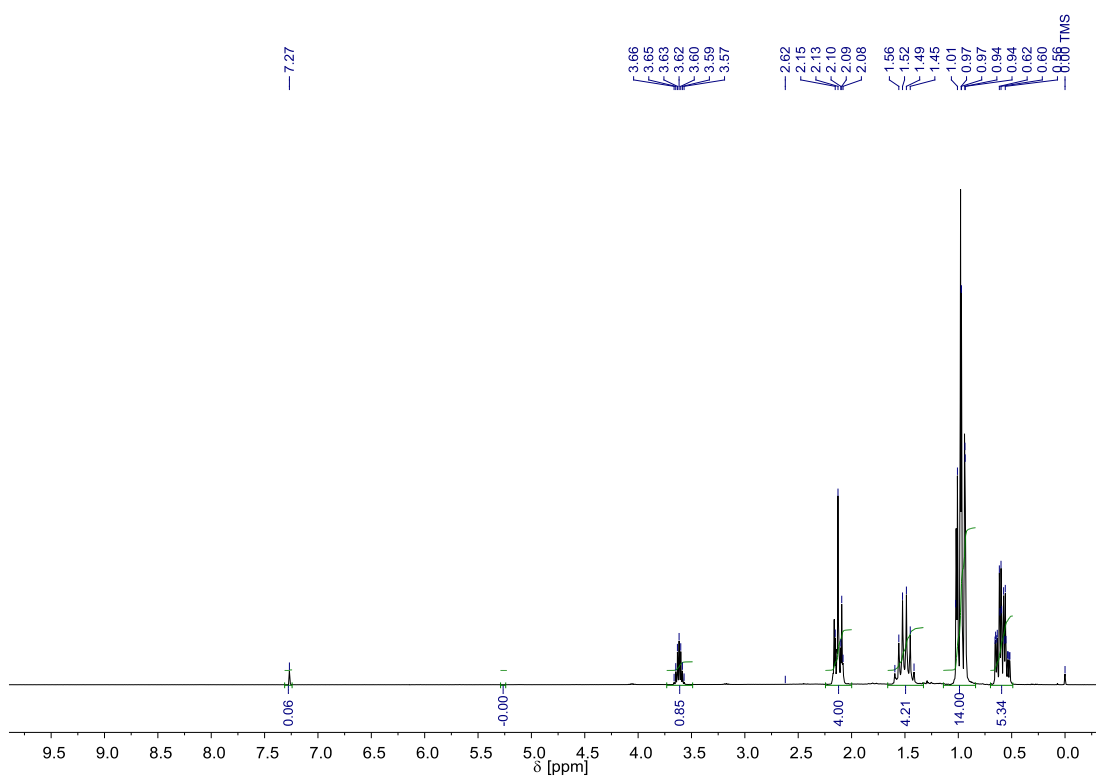


Abb. A. 118: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 46, Eintrag 3).

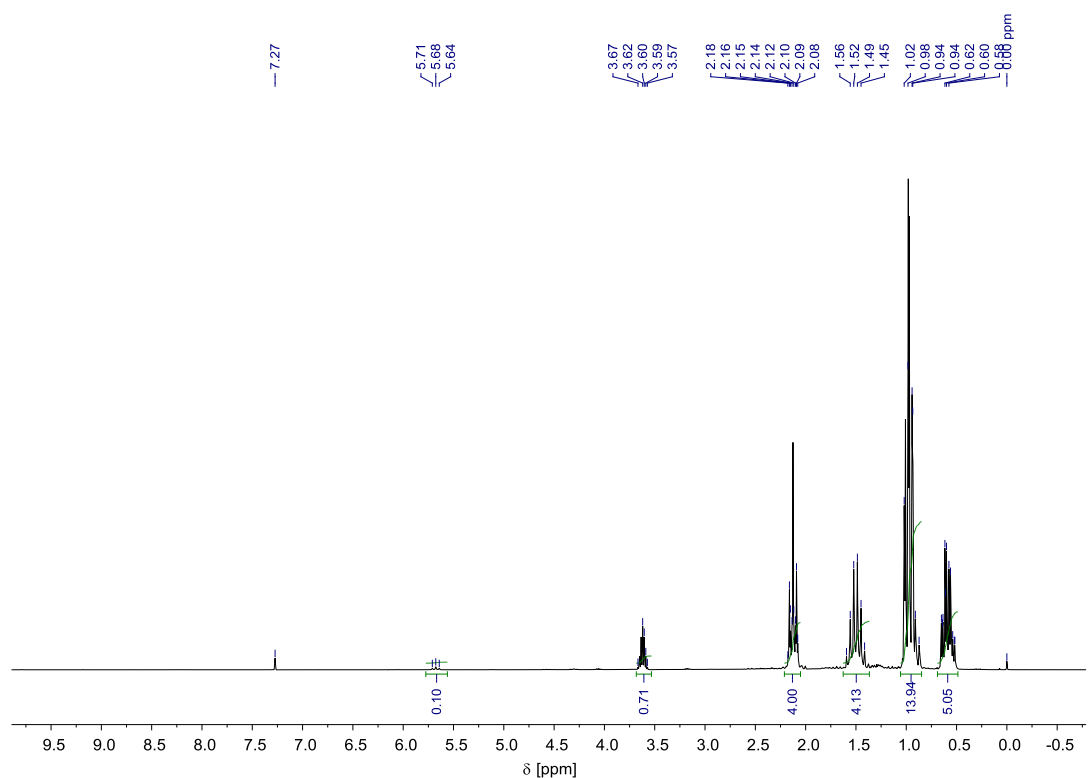


Abb. A. 119: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 46, Eintrag 4).

(*E*)-1-Phenyl-2-(triethylsilyl)-1-propen (69) und (*E*)-1-Phenyl-1-(triethylsilyl)-1-propen (70)

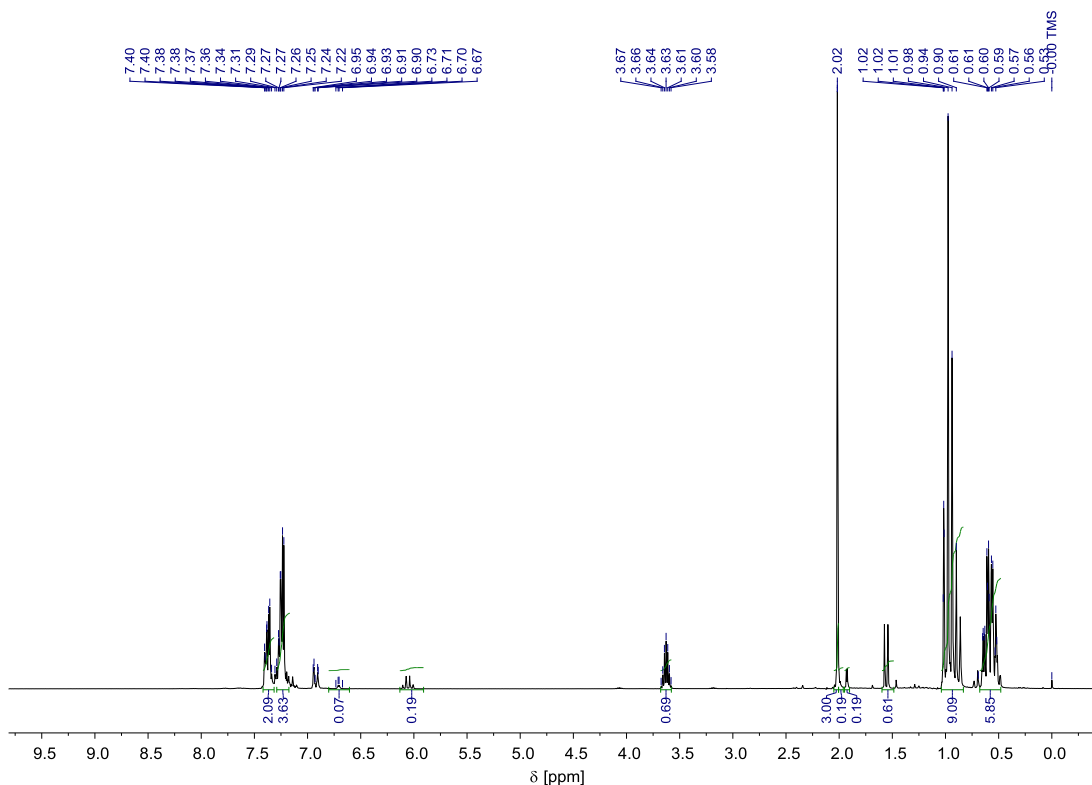


Abb. A. 120: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 47, Eintrag 1).

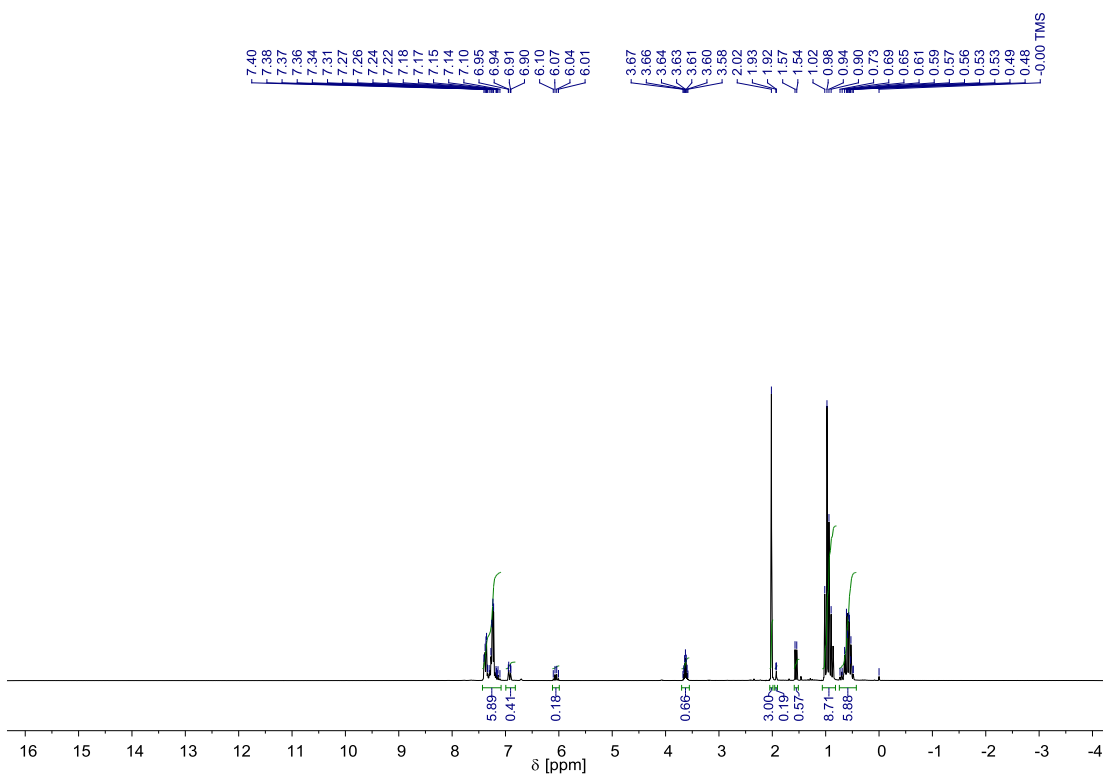


Abb. A. 121: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum (Tabelle 47, Eintrag 2).

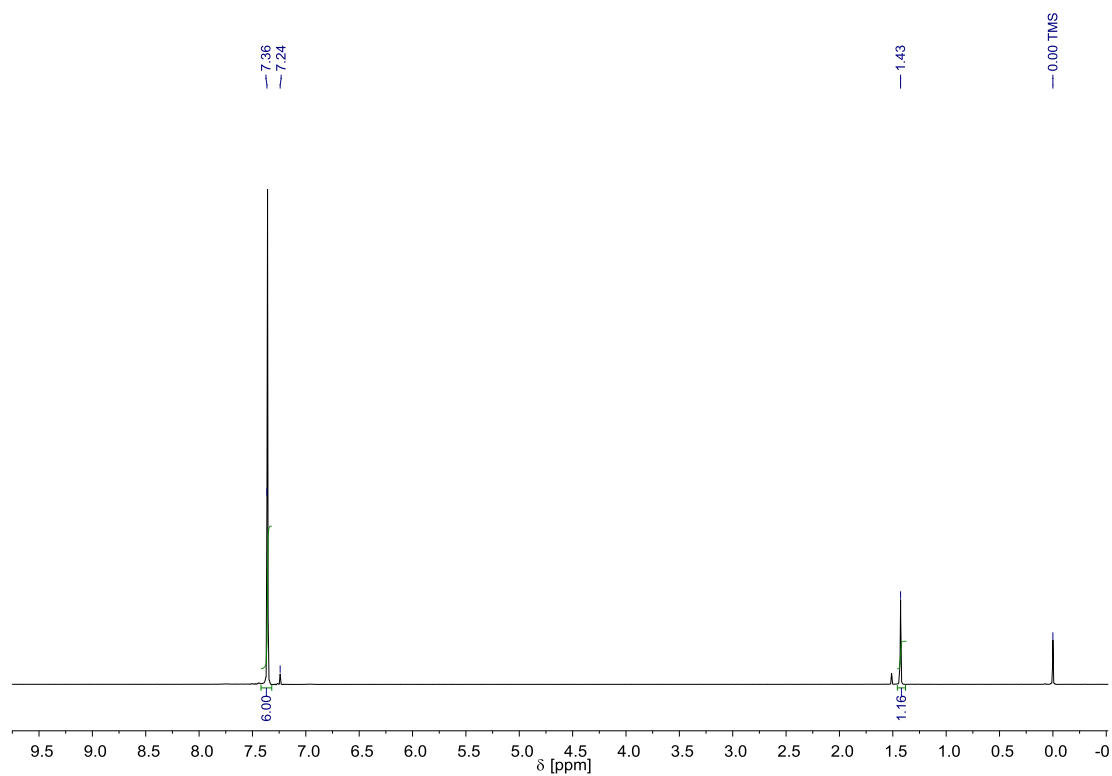
**Ir@TRGO-katalysierte Hydrierung von Benzol mit Diwasserstoff
(Tabelle 48)**

Abb. A. 122: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, erster Reaktionslauf, Umsatz: 18 % (Tabelle 48, Eintrag 1)

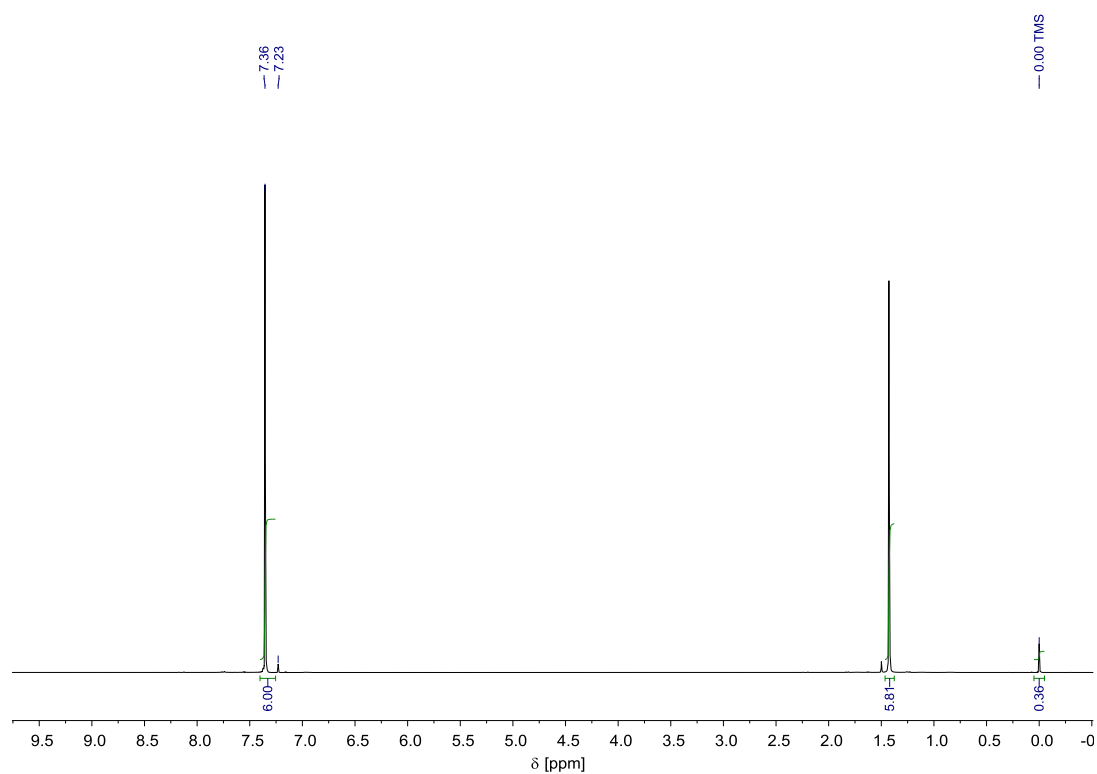


Abb. A. 123: ^1H -NMR (200 MHz) Übersichtspektrum, zweiter Reaktionslauf, Umsatz: 50 % (Tabelle 48, Eintrag 2).

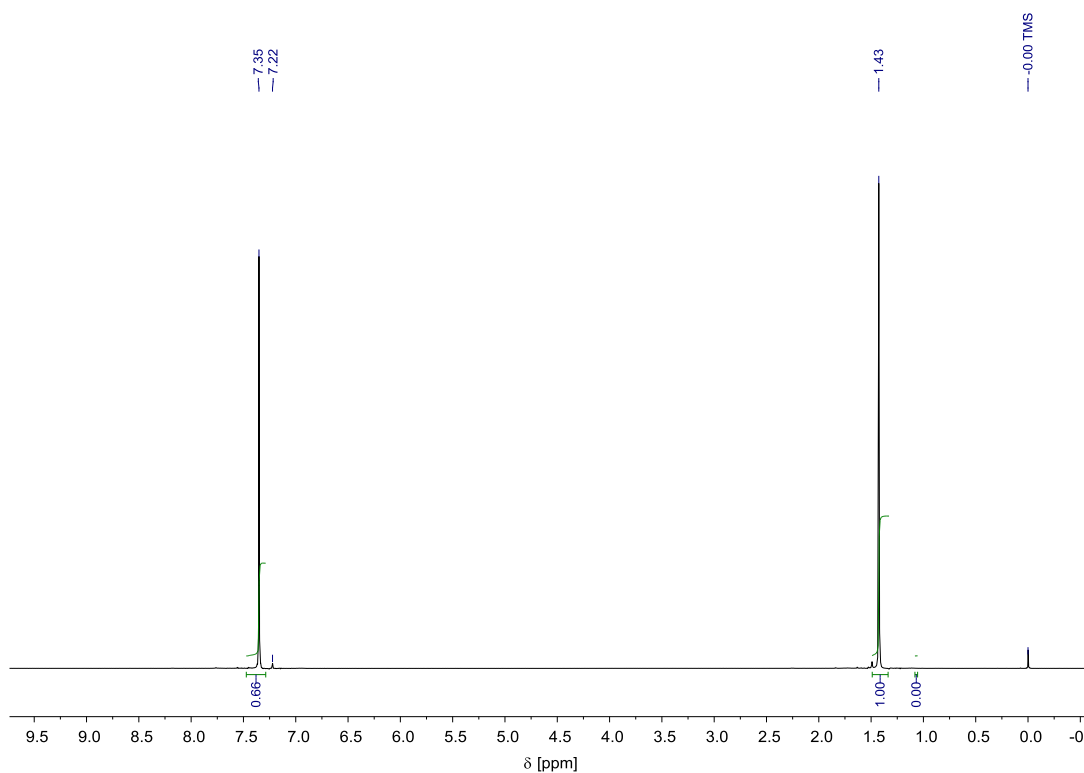


Abb. A. 124: ^1H -NMR (200 MHz) Übersichtspektrum, dritter Reaktionslauf, Umsatz: 60 % (Tabelle 48, Eintrag 3).

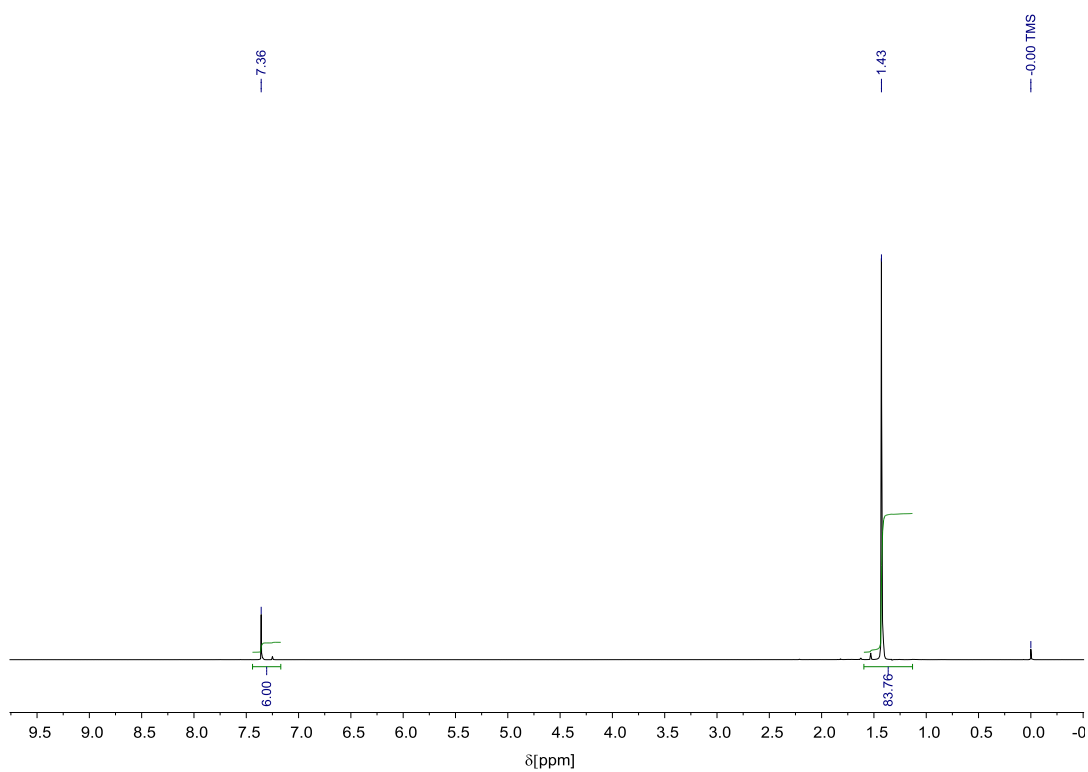


Abb. A. 125: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, vierter Reaktionslauf, Umsatz: 93 % (Tabelle 48, Eintrag 4).

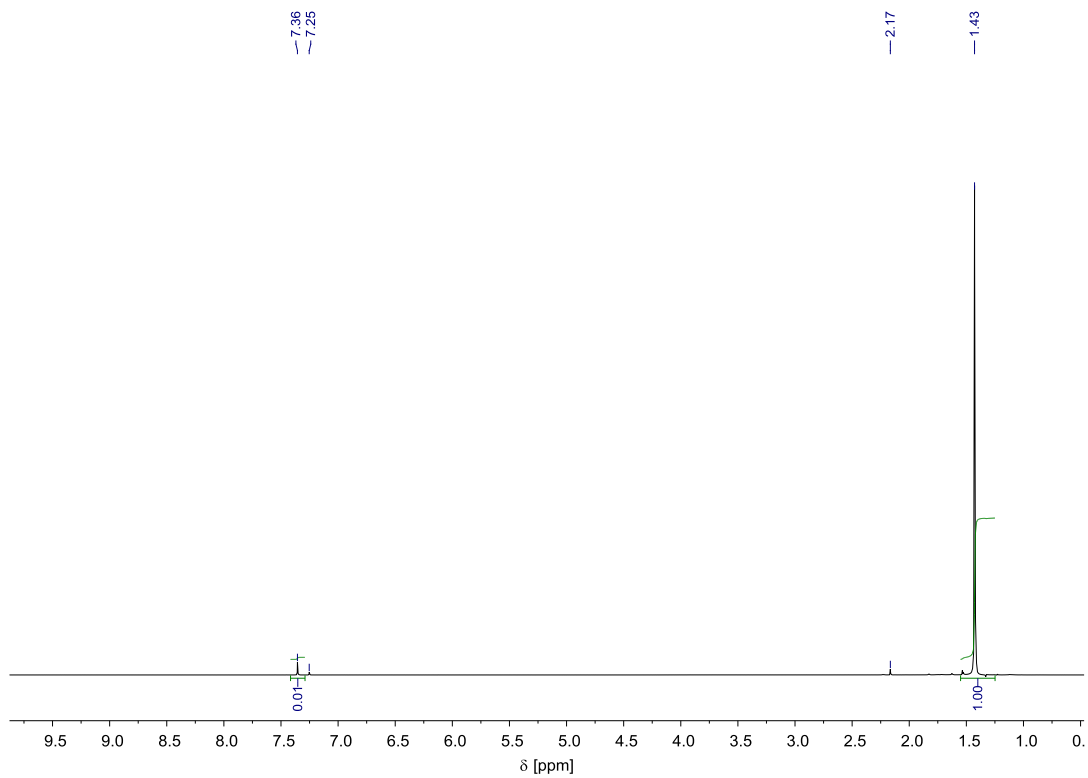


Abb. A. 126: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, fünfter Reaktionslauf, Umsatz: 98 % (Tabelle 48, Eintrag 5).

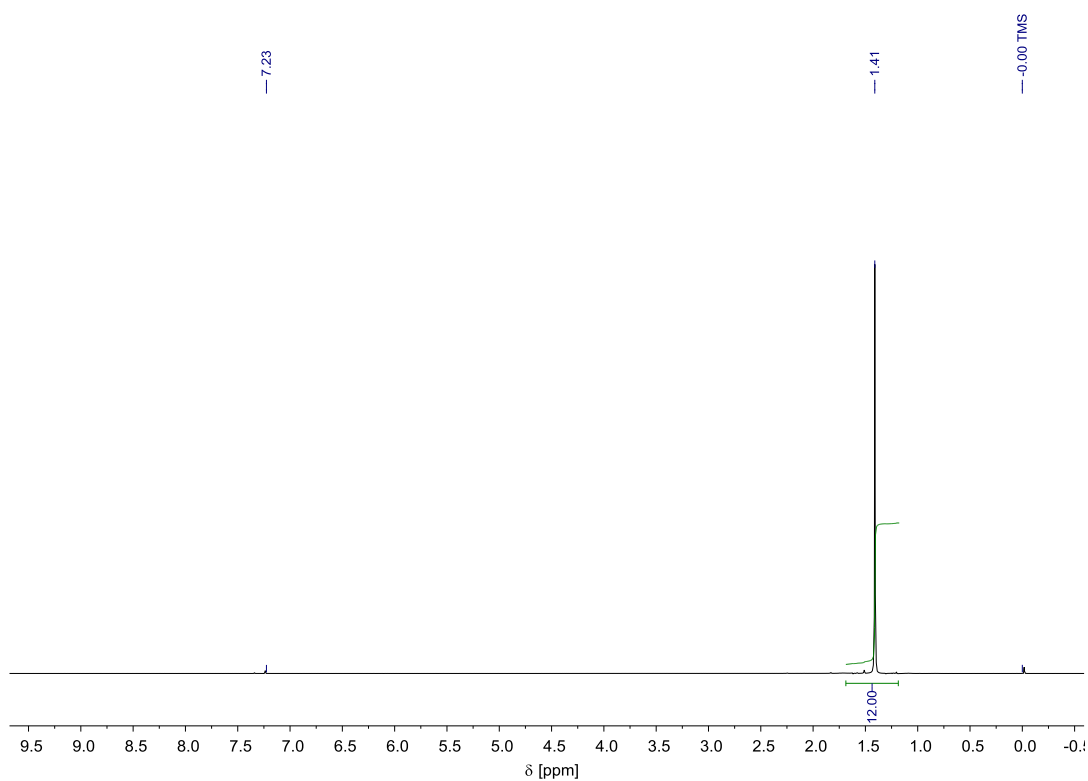


Abb. A. 127: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, sechster Reaktionslauf, Umsatz: 93 % (Tabelle 48, Eintrag 6).

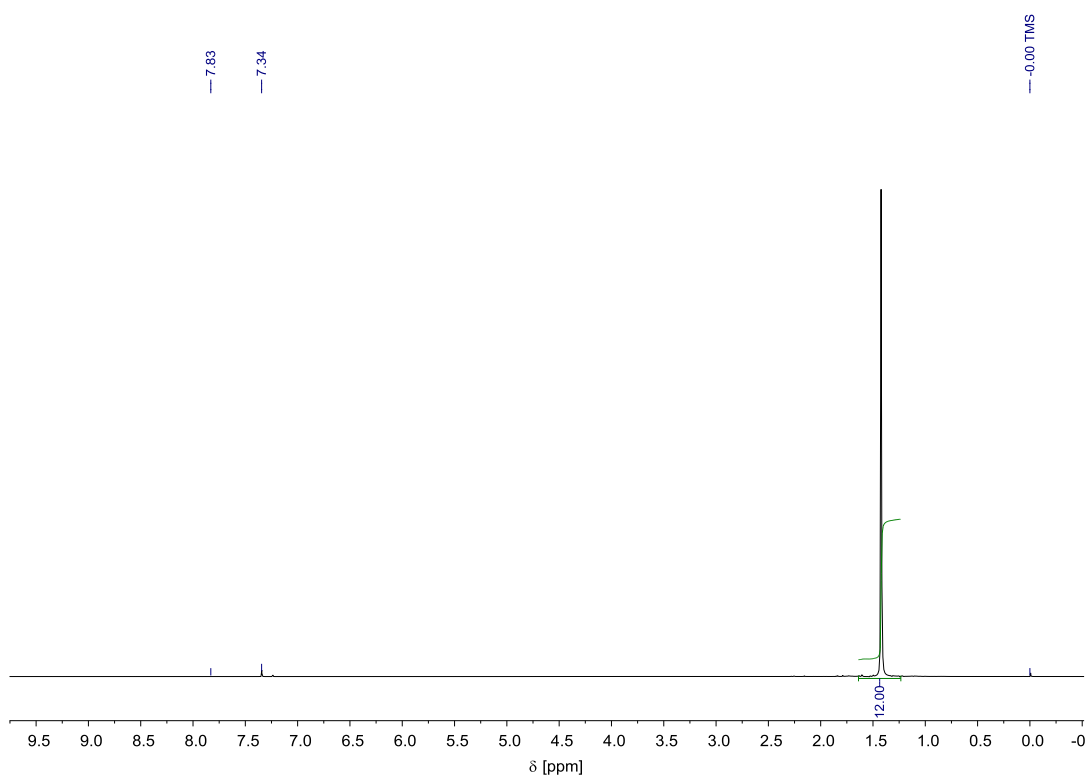


Abb. A. 128: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, siebter Reaktionslauf, Umsatz: 100 % (Tabelle 48, Eintrag 7).

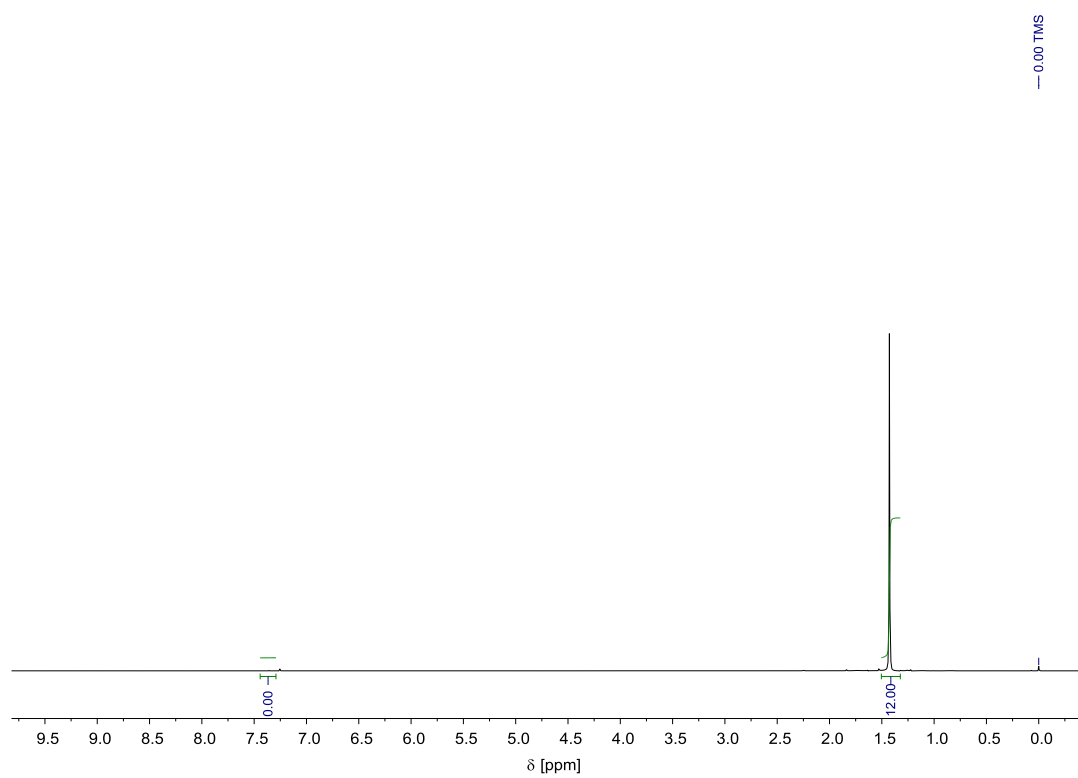


Abb. A. 129: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, achter Reaktionslauf, Umsatz: 100 % (Tabelle 48, Eintrag 8).

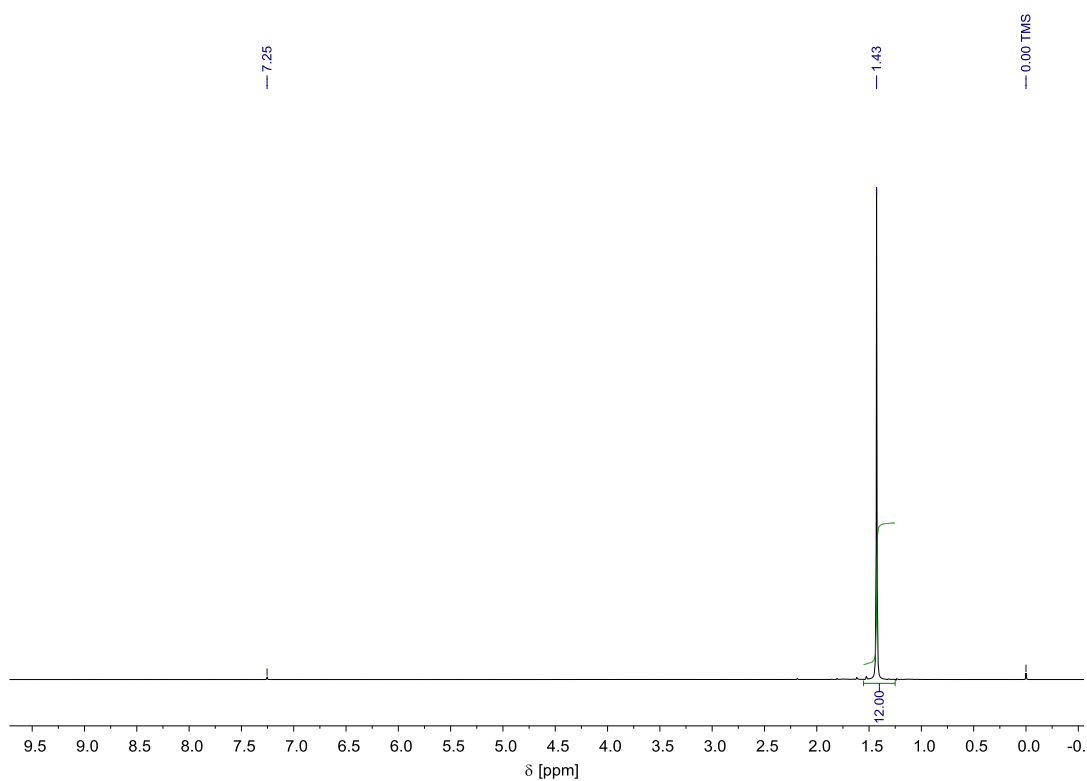


Abb. A. 130: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, neunter Reaktionslauf, Umsatz: 100 % (Tabelle 48, Eintrag 9).

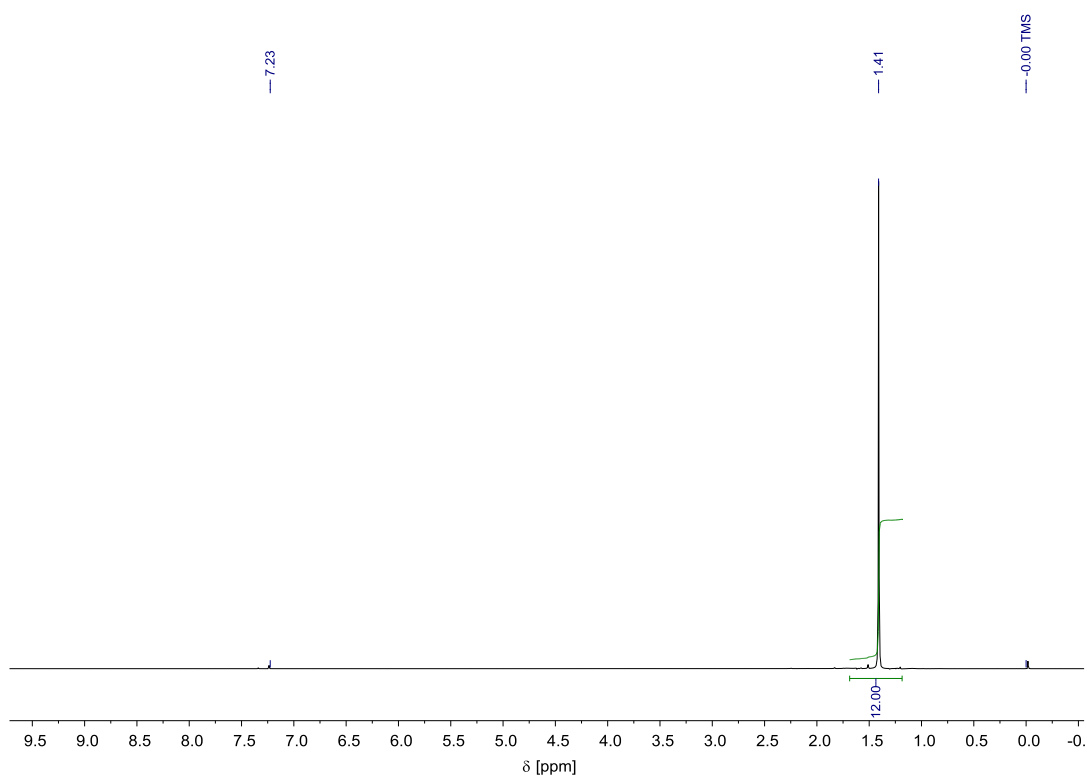


Abb. A. 131: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtspektrum, 10. Reaktionslauf, Umsatz: 100 % (Tabelle 48, Eintrag 10).

Versuche zu Pt/TRGO-SH (MÜLHAUPT und HERMANS) -katalysierten Hydrierungen von Benzol mit Diwasserstoff (Tabelle 49)

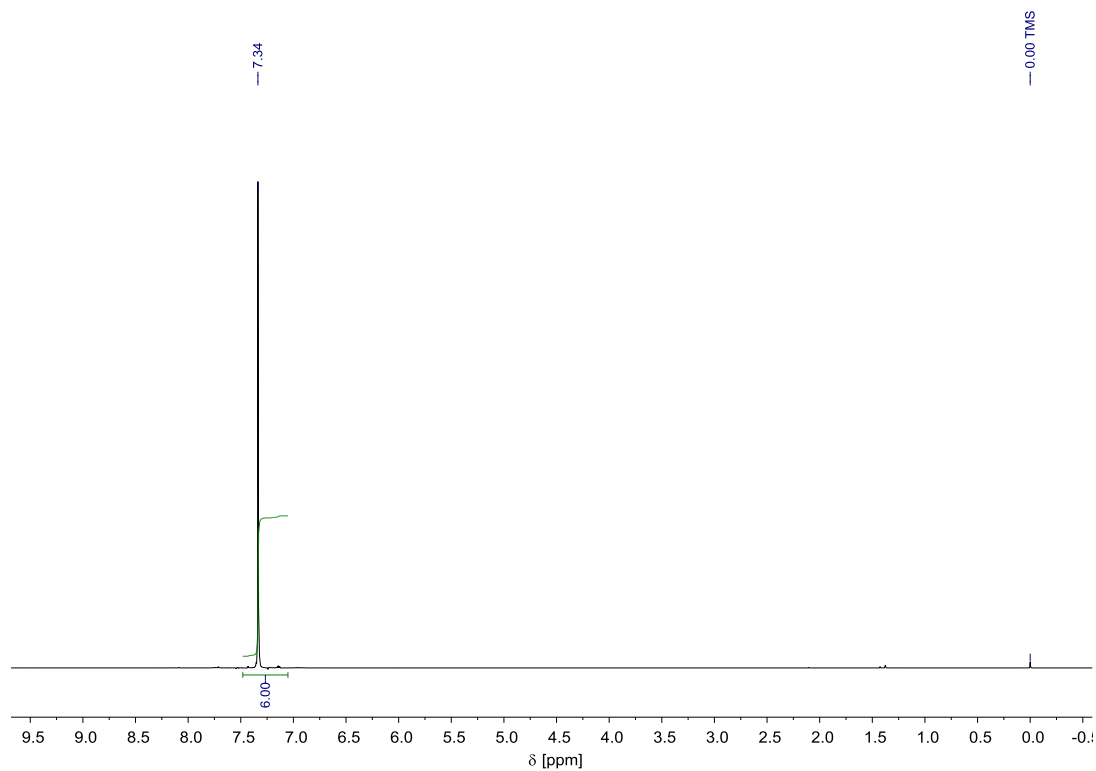


Abb. A. 132: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz) Übersichtsspektrum, Versuch zu Pt/TRGO-SH (Mülhaupt) -katalysierten Hydrierung von Benzol mit Diwasserstoff, erster Reaktionslauf, kein Umsatz (Tabelle 49, Eintrag 1).

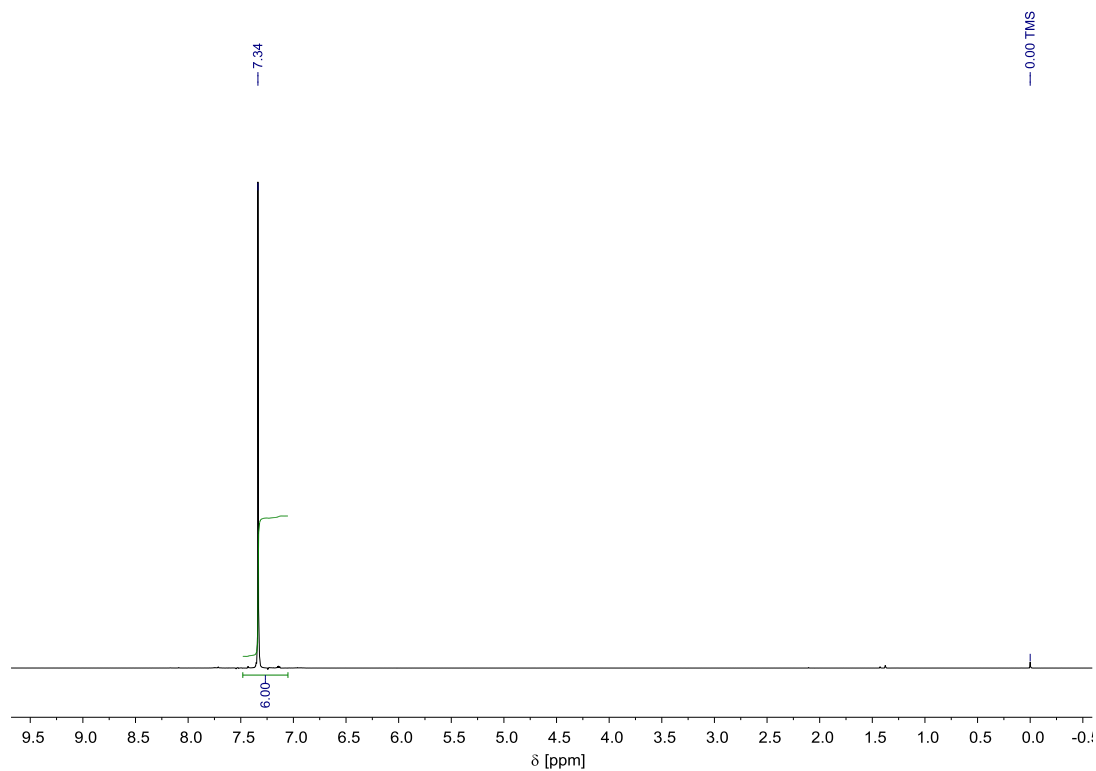


Abb. A. 133: ^1H -NMR (200 MHz), Versuch zu Pt/TRGO-SH (Mülhaupt) - katalysierten Hydrierung von Benzol mit Diwasserstoff, zweiter Reaktionslauf, kein Umsatz (Tabelle 49, Eintrag 2).

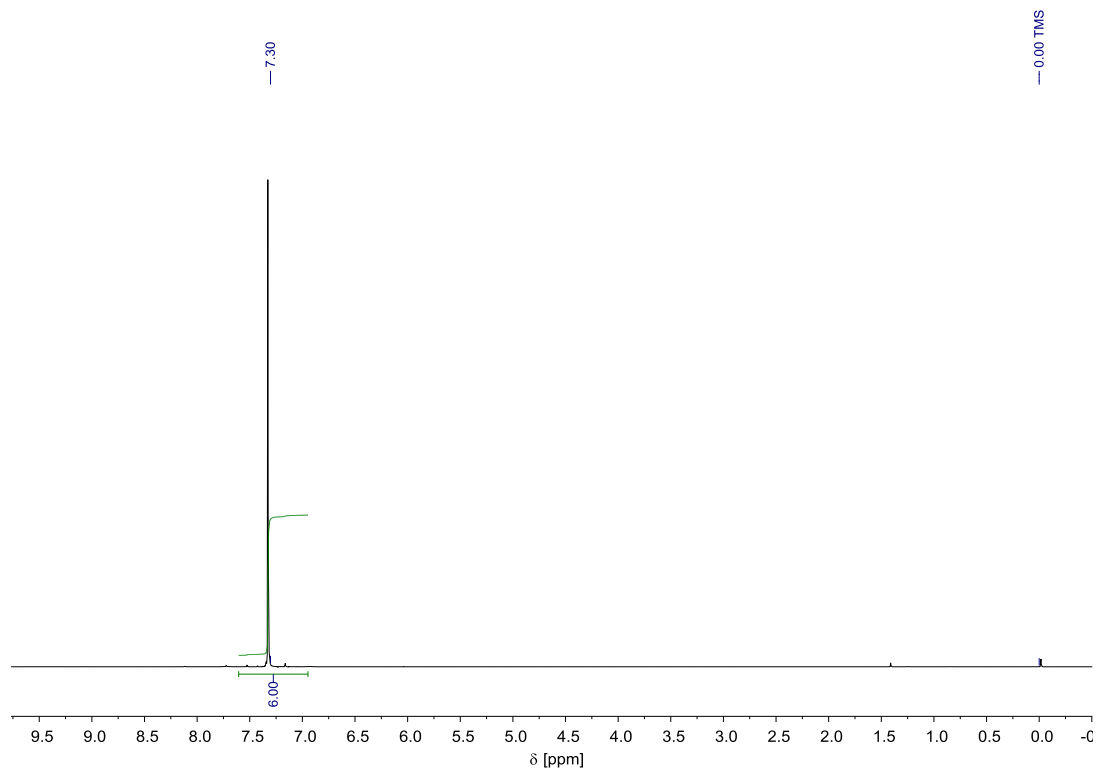


Abb. A. 134: ^1H -NMR (200 MHz) Versuch zu Pt/TRGO-SH (MÜLHAUPT) - katalysierten Hydrierung von Benzol mit Diwasserstoff, dritter Reaktionslauf, kein Umsatz (Tabelle 49, Eintrag 3).

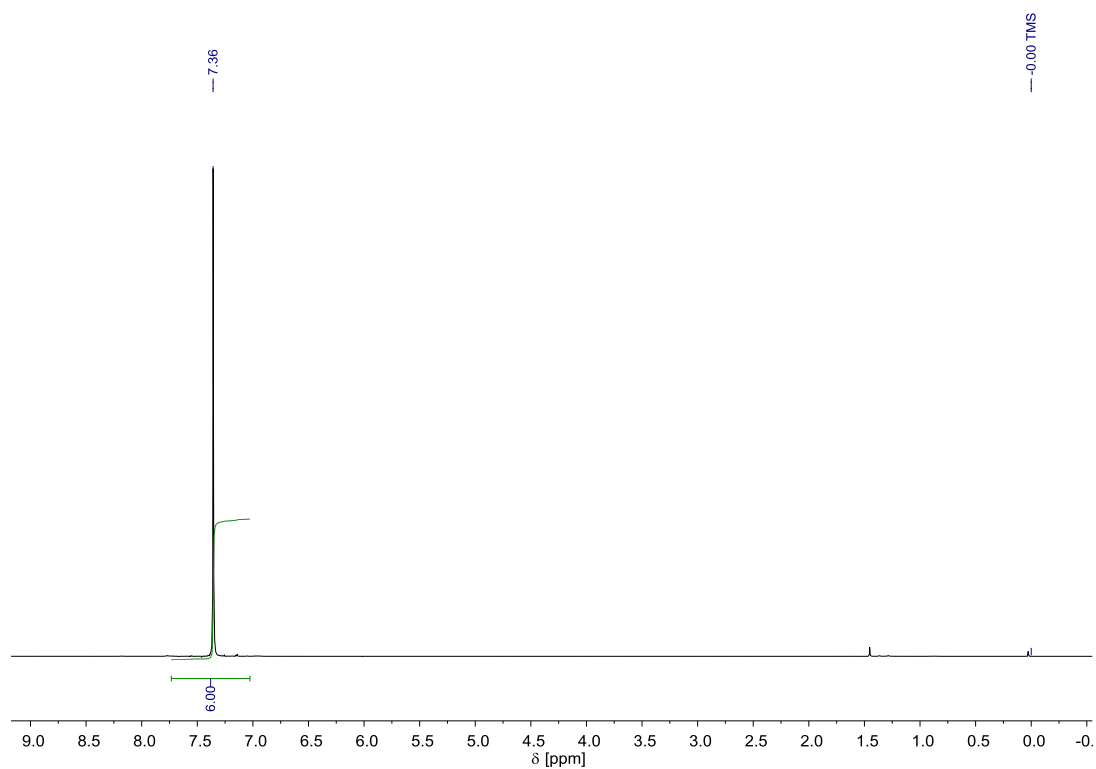


Abb. A. 135: Versuch zu Pt/TRGO-SH (HERMANS) -katalysierten Hydrierung von Benzol mit Diwasserstoff, erster Reaktionslauf, kein Umsatz (Tabelle 49, Eintrag 4).

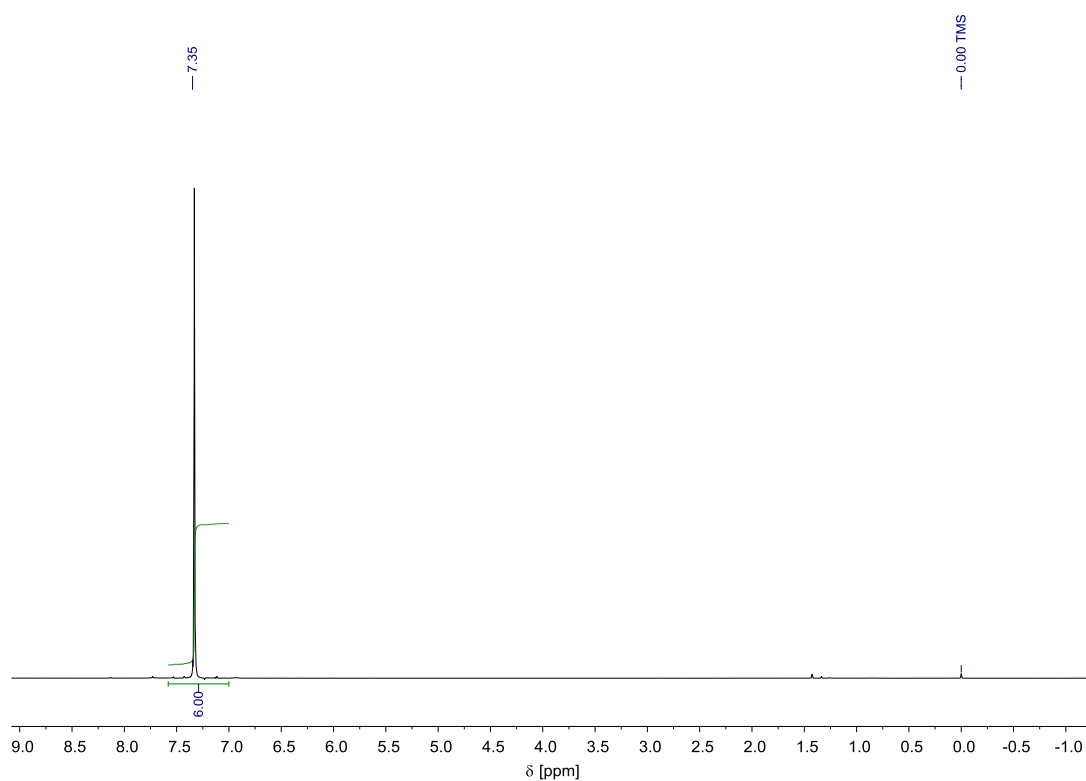


Abb. A. 136: Versuch zu Pt/TRGO-SH (HERMANS) -katalysierten Hydrierung von Benzol mit Diwasserstoff, zweiter Reaktionslauf, kein Umsatz

(Tabelle 49, Eintrag 5).

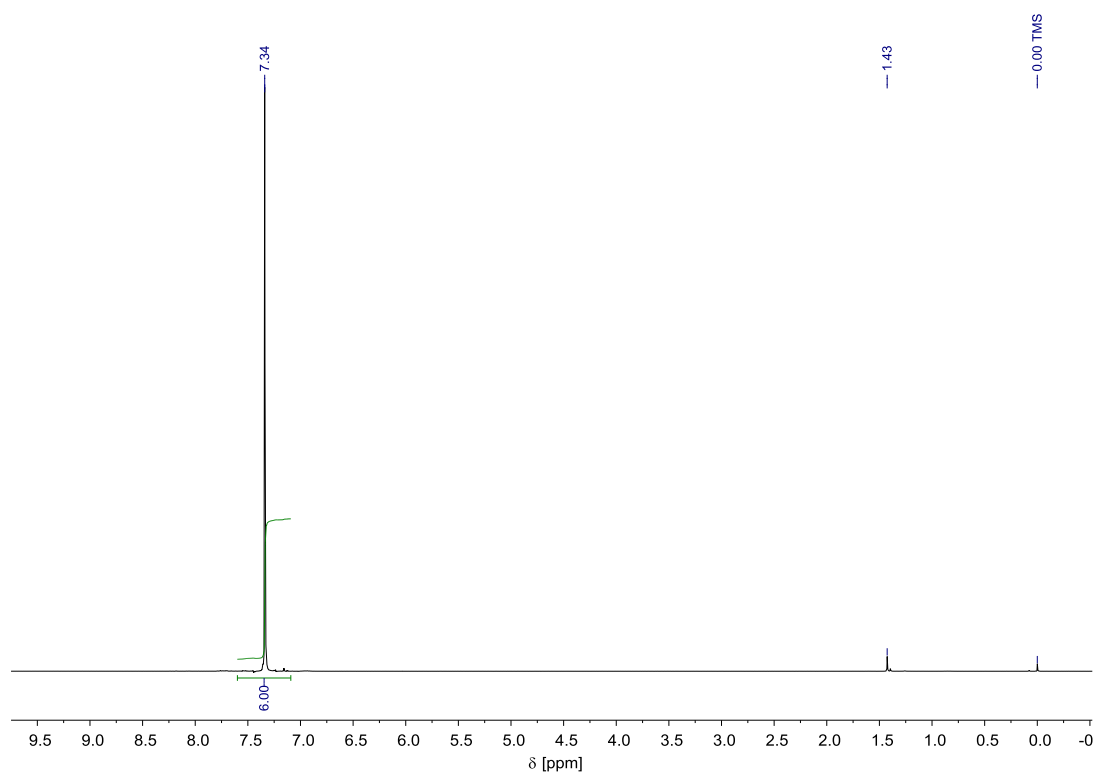


Abb. A. 137: Versuch zu Pt/TRGO-SH (HERMANS) -katalysierten Hydrierung von Benzol mit Diwasserstoff, dritter Reaktionslauf, kein Umsatz
(Tabelle 49, Eintrag 6)

Literaturverzeichnis

- [1] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772-3789.
- [2] D. Xiao, J. R. Rajian, A. Cady, S. Li, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *11*, 4669-4677.
- [3] H. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 1665-1680.
- [4] J. Dupont, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1223-1231.
- [5] W. Li, Z. Zhang, J. Zhang, B. Han, B. Wang, M. Hou, Y. Xie, *Liquid Phase Equilibr.* **2006**, *248*, 211-216.
- [6] N. P. Tarasova, Y. V. Smetannikov, A. A. Zanin, *Russ. Chem. Rev.* **2010**, *76*, 463-477.
- [7] B. Weyershausen, K. Hell, U. Hesse, *Green Chem.* **2005**, *7*, 283-287.
- [8] A.-M. Neouze, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9593-9507.
- [9] V. Parvulescu, C. Hadacre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615-2665.
- [10] K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123-150.
- [11] J. Dupont, *J. Brazil Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341-350.
- [12] H. Weingärtner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654-670.
- [13] J. Dupont, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, R. A. Burrow, J. P. Kitzinger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2377-2381.
- [14] L. Ott, R. G. Finke, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075-1100.
- [15] S. Shylesh, V. Schünemann, W. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 3428-3459.
- [16] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852-7872.
- [17] C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.-J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584-7593.
- [18] J. D. III Aiken, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8803-8810.
- [19] T. Teranishi, R. Kurita, M. Miyake, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2000**, *10*, 145-156.
- [20] K. An, S. Alayoglu, T. Ewers, G. A. Somorjai, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *373*, 1-13.
- [21] M. Green, *Chem. Commun.* **2005**, *24*, 3002-3011.
- [22] H. G. Prechtel, P. S. Campbell, J. D. Scholten, G. B. Fraser, G. Machado, C. C. Santini, J. Dupont, Y. Chauvin, *Nanoscale* **2010**, *2*, 2601-2606.
- [23] E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Chem. Commun.* **2008**, *15*, 1789-1791.
- [24] V. Khare, Z. Li, A. Manton, A. A. Ayi, S. Sonkaria, A. Voelkel, A. F. Thünemann, A. Taubert, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1332-1339.

- [25] C. W. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738-4742.
- [26] T. Geldbach, D. Zhao, N. C. Castillo, G. Laurenczy, B. Weyershausen, P. J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9773-9780.
- [27] M. Tristany, M. Moreno-Mañas, R. Rosa Pleixat, B. Chaudret, K. Philippot, Y. Guari, V. Matsura, P. Lecante, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1529-1534.
- [28] X.-M. Yan, C. Kim, J. M. White, *Thin Solid Films* **2001**, *391*, 62-68.
- [29] C. Thurier, P. Doppelt, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 155-169.
- [30] T. Gutel, J. Garcia-Antón, K. Pelzer, Karine Philippot, C. C. Santini, Y. Chauvin, B. Chaudret, J.-M. Basset, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3290-3292.
- [31] B. Chaudret, K. Philippot, *Oil Gas Sci. Technol.* **2007**, *62*, 799-817.
- [32] D. Ciuculescu, F. Dumestre, M. Comensaña-Hermo, B. Chaudret, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3987-3995.
- [33] T. Gutel, C. C. Santini, K. Philippot, A. Padua, K. Pelzer, B. Chaudret, Y. Chauvin, J.-M. Basset, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3624-3631.
- [34] N. Atamena, D. Ciuculescu, G. Alcaraz, A. Smekhova, F. Wilhelm, A. Rogalev, B. Chaudret, P. Lecante, R. E. Benfield, C. Amiens, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2453-2455.
- [35] V. Latour, A. Maisonnat, Y. Coppel, V. Collière, P. Fau, B. Chaudret, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2683-2685.
- [36] M. Zahmakiran, M. Tristany, K. Philippot, K. Fajerweg, S. Özkar, B. Chaudret, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2938-2940.
- [37] C. Desvaux, P. Lecante, M. Respaud, B. Chaudret, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 103-109.
- [38] P. S. Campbell, C. C. Santini, D. Bouchu, B. Fenet, K. Philippot, B. Chaudret, A. A. H. Pádua, Y. Chauvin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4217-4223.
- [39] V. Jakubek, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6869-6871.
- [40] L. D. Boardman, *Organometallics* **1992**, *11*, 4194-4201.
- [41] L. N. Lewis, N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228-7231.
- [42] C. Pagès, Y. Coppel, M. L. Kahn, A. Maisonnat, B. Chaudret, *Chem. Phys. Chem.* **2009**, *10*, 2234-2344.
- [43] J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780-1804.
- [44] C.S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, R. A. Burrow, D. H. Farrar, A. J. Lough, W. Loh, L. H. M. da Silva, J. Dupont, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4341-4349.
- [45] J. Dupont, J. Brazil, *Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341-350.
- [46] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarly, Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988-4992.
- [47] S. Chen, M. Muddoon, A. Anderson, P. Anré, *Cryst. Eng. Comm.* **2011**, *13*, 3330-3333.

- [48] P. Dash, S. M. Miller, R. W. J. Scott, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *329*, 86-95.
- [49] C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2039-2057.
- [50] E. Redel, M. Walter, R. Thomann, C. Vollmer, L. Hussein, H. Scherer, M. Krüger, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10047-10059.
- [51] E. Redel, M. Walter, R. Thomann, L. Hussein, M. Krüger, C. Janiak, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1159-1161.
- [52] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, J. *Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8317-8328.
- [53] P. Laram, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, R. Poteau, K. Phillippot, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 1-7.
- [54] A. Taubert, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *290*, 127-159.
- [55] A. Taubert, Z. Li, *Dalton Trans.* **2007**, *7*, 723-727.
- [56] A. Taubert, *Acta Chim. Slov.* **2005**, *52*, 183-186.
- [57] Z. Li, Z. Jia, Y. Luan, T. Mu, *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.* **2008**, *12*, 1-8.
- [58] C. N. Rao, R. Sood, A. K. Subrahmanyam, K. S. Govindaraj, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7752-7777.
- [59] G. Goncalves, P. A. A. P. Marques, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, Singh MK, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4796-4802.
- [60] K. Gotoh, K. Kawabata, E. Fujii, K. Morishige, T. Kinumoto, Y. Miyazaki, H. Ishida, *Carbon* **2009**, *47*, 2120-2124.
- [61] G. M. Scheuermann, L. Rumi, P. Steurer, W. Bannwarth, R. Mülhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8262-8270.
- [62] J. Li, C. Y. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *8*, 1244-1248.
- [63] M. P. N. Bui, S. Lee, K. N. Han, X. H. Pham, C. A. Li, J. Choo, G. H. Seong, *Chem. Commun.* **2009**, 5549-5551.
- [64] W. Z. Li, M. Waje, Z. W. Chen, P. Larsen, Y. S. Yan, *Carbon* **2010**, *48*, 995-1003.
- [65] G. Lee, J. H. Shim, H. Kang, K. M. Nam, H. Song, J. T. Park, *Chem. Commun.* **2009**, *33*, 5036-5038.
- [66] B. Seger, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 7990-7995.
- [67] L. Dong, R. R. S. Gari, Z. Li, M. M. Craig, S. Hou, *Carbon* **2010**, *48*, 781-787.
- [68] B. Karimi, F. K. Esfahani, *Chem. Commun.* **2009**, *37*, 5555-5557.
- [69] M. Sun, J. Zhang, Q. Zhang, Y. Wang, H. Wan, *Chem. Commun.* **2009**, *34* 5174-5176.
- [70] L. Armelao, D. B. Dell'Amico, R. Braglia, F. Calderazzo, F. Garbassi, F. G. Marra, A. Merigo, *Dalton Trans.* **2009**, *28*, 5559-5566.
- [71] I. V. Lightcap, T. H. Kosel, P. V. Kamat, *Nano Letters.* **2010**, *10*, 577-583.

- [72] P. V. Karmat, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 242-251.
- [73] M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, *Phys. Chem. Phys.* **2009**, *10*, 2566-2576.
- [74] M.-C. Hsiao, S.-H. Liao, M.-Y. Yen, P. I. Liu, N.-W. Pu, C. A. Wang, C.-C. M. Ma, *Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3092-3099.
- [75] J. Liu, J. Tang, J. Gooding, *J. Mater Chem.* **2012**, *22*, 12435-12452.
- [76] P. A. Denis, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5612-5619.
- [77] P. A. Denis, J. G. Gancheff, *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 1039-1045.
- [78] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4467-4472.
- [79] J. Jin, G. Zhng, H. Chen, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 484-487.
- [80] P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 316-327.
- [81] Z. Ma, J. Y, S. Dai, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 261-285.
- [82] Y. Gu, G. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 817-847.
- [83] H. Zhang, H. Cui, *Langmuir* **2009**, *25*, 2604-2612.
- [84] X. Zhou, T. Wu, K. Ding, B. Hu, M. Hou, B. Han, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 386-388.
- [85] D. Nuvoli, L. Valentini, V. Alzari, S. Scognamillo, S. Bittolo Bon, M. Piccinini, J. Illescas, A. Mariani, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3428-3431.
- [86] J. Wang, K. K. Manga, Q. Bao, K. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8888-8891.
- [87] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852-7872.
- [88] F. Viñes, Y. Lykhach, T. Staudt, M. P. A. Lorenz, c. Papp, H.-P. Steinrück, J. Libuda, K. M. Neymann, A. Görling, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6530-6539.
- [89] P. Barbaro, V. Dal Santo, F. Liguori, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8391-8402.
- [90] A. Balanta, C. Godard, C. Claver, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4973-4985.
- [91] I. Favier, M. Gómez, G. Muller, M R. Axet, S. Castellón, C. Claver, S. Janst, B. Chaudret, K. Philippot, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 254-2469.
- [92] A. Fihri, M. Bouhrara, B. Nekoueishahraki, J.-M. Basset, V. Polshettivar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5181-5203.
- [93] M. H. Precht, J. D. Scholten, J. Dupont, *Molecules* **2010**, *15*, 3441-3461.
- [94] A. Gual, C. Godard, s. Castellón, C. Claver, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11499-11512.
- [95] N. Taccardi, M. Fekete, M. E. Berger, V. Stannjek, P. Schulz, P. Wasserscheid, *Appl. Catal. A* **2011**, *399*, 69-74.
- [96] R. Jin, *Nanotechnol. Rev.* **2012**, *1*, 31-56.

- [97] I. Lee, A. Albiter, Q. Zhang, J. Ge, Y. Yin, F. Zeara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2449-2455.
- [98] J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 317-341.
- [99] R. A. Sheldon, M. Wallau, I. W. C. E. Arends, U. Schuchardt, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 485-493.
- [100] N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609-679.
- [101] D. Marquardt, Z. Xie, A. Taubert, R. Thomann, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1-4.
- [102] R. Marcilla, D. Mecerreye, I. Odrizola, J. A. Pomposo, J. Rodriguez, I. Mondragon, *Nano* **2007**, *2*, 169-173.
- [103] H. Zhang, H. Cui, *Langmuir*, **2009**, *25*, 2604-2612.
- [104] L. C. Branco, N. J. Rosa, J. J. Moura Ramos, C. A. M. Alfons, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3671-3677.
- [105] H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3026-3027.
- [106] D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti, P. Dyson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2197-2205.
- [107] D.-P. Liu, G.-D. Li, Y. Su, J.-S. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7370-7373.
- [108] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1901**, *37*, 385.
- [109] P. Nockemann, B. Thijs, T. N. Parac-Vogt, K. Van Hecke, L. Van Meerfelt, B. Tinant, I. Hartenbach, T. Schleid, V. Thi Ngan, M. Tho Nguyen, K. Binnemans, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9987-9999.
- [110] P. Nockemann, R. Van Deun, B. Thijs, D. Huys, E. Vanecht, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3351-3360.
- [111] F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* 102 Edition, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, pp. 2007-2008.
- [112] *Handbook of Chemistry and Physics* 90. Edition, CRC Press, Boca Raton, **2009**, pp. 8-20, 8-22.
- [113] A. Katritzky, S. Singh, K. Kirichenko, M. Smiglak, J. D. Holbrey, W. M. Reichert, S. K. Spear, R. d. Rogers, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4630-4651.
- [114] P. D. McCray, P. A. Beasley, S. P. Kelley, S. Schneider, J. A. Boatz, T. W. Hawkins, J. P. L. Perez, B. W. McMahon, M. Pfiel, S. F. Son, S. L. Anderson, R. D. Rogers, *Phys Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13194-13198.
- [115] E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Inorg. Chem.* **2008**, 14-16.
- [116] T. Huang, X. Hong N. Xu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 9867-9876.
- [117] N. Fan, Y. Yang, W. Wang, L. Zhang, W. Chen, C. Zhou, S. Huang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 4072-4082.
- [118] C. Leonellia. T. J. Mason, *Chem. Eng. Process.* **2010**, *49*, 885-900.

- [119] B. Zhang, W. Zhang, D. S. Shu, *Microscopy and Analysis* **2012**, *26*, 15-20.
- [120] Z. Xue, M. J. Strouse, D. K. Shuh, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, R. F. Hicks, R. S. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8779-8784.
- [121] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3693-3703.
- [122] M. Scariot, D. O. Silva, J. D. Scholten, G. Machado, S. R. Teixeira, M. A. Novak, G. Ebeling, J. Dupont, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 9215-9218.
- [123] C. Vollmer, R. Thomann, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9722-9727.
- [124] W. Chen, N. B. Zuckermann, X. Kang, D. Gosh, J. Konopelski, S. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18146-18152.
- [125] E. Redel, J. Krämer, R. Thomann, C. Janiak, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1069-1075.
- [126] J. Krämer, E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Organometallics* **2008**, *27*, 1976-1978.
- [127] C. Vollmer, E. Redel, K. Abu-Shandi, R. Thomann, H. Manyar, C. Hardacre, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3849-3858.
- [128] J. Krämer, E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **2008**, *4*, 400-403.
- [129] B. C. Brodie, *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A.* **1895**, *149*, 249.
- [130] W. S. Hummers, P. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- [131] B. Zhang, W. Ning, J. Zhang, X. Qiao, J. Zhang, J. He, C.-Y. Liu, *Chem. Comm.* **2010**, *20*, 5401-5403.
- [132] X. Wang, P. F. Fulvio, G. A. Baker, G. M. Veith, R. R. Unocic, S. M. Mahurin, M. Chi, S. Dai, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4487-4489.
- [133] G. Goncalves, P. A. A. P. Marques, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, M. K. Singh, J. Grácio, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4796-4802.
- [134] J. Jeon, J. Sung, C. Seo, H. Lim, H. Cheong, J. Kang, B. Moon, Y. Ouchi, D. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4735-4740.
- [135] T. Buffeteau, J. Grongin, J.-C. Lassègues, *Applied Spectroscopy* **2010**, *64*, 112-119.
- [136] C. Eschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Auflage **2003**, Teubner Verlag Wiesbaden, pp. 330-345.
- [137] N. F. Huguenin, V. Zucolotto, P. Olivi, F. C. Nart, O. N. Oliveira, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 348-352.
- [138] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.* **1978**, *11*, 102-113.
- [139] C. Vollmer, *Synthesis and catalytic applications of metal nanoparticles*, Dissertation, Universität Düsseldorf **2012**.
- [140] B. Schäfer, S. P. Verevkin, A. Börner, *Chem. Unserer Zeit* **2009**, 12-21.

- [141] J. Bayardon, J. Holz, B. Schäffner, V. Andrushko, S. Verevkin, A. Preetz, A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5971-5974.
- [142] S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, Y. Chernyak, B. Schäffner, A. Börner, *J. Chem. Thermodynamics* **2008**, *40*, 1428-1432.
- [143] Chrystal open database 9008513; R. W. G. Wyckoff, Second edition. Interscience Publishers, New York, New York Hexagonal closest packed, hcp, structure Crystal Structures 1, **1963**, pp 7-83.
- [144] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.* **1978**, *11*, 102-113.
- [145] J. Chen, B. Lim, E. P. Lee, Y. Xia, *Nano Today* **2009**, *4*, 81-95.
- [146] Z. Peng, H. Yang, *Nano Today* **2009**, *4*, 143-164.
- [147] E. Ramirez, L. E. Radès, K. Philippot, P. Lecante, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2219-2228.
- [148] G. A. Somorjai, J. Y. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9212-9228.
- [149] Chrystal open database 9012958; E. A. Owen, E. L. Yates, *Philos. Mag.* **1933**, *15*, 472-488.
- [150] J. Uribe-Gdinez, O. Jeménez-Sandoval, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2012**, *37*, 9477-9484.
- [151] Chrystal open database 9008470; R. W. G. Wyckoff, Second edition. Interscience Publishers, New York, New York Cubic closest packed, ccp, structure Crystal Structures 1, **1963**, 7-83
- [152] F. J. Tölle, M. Fabritius, R. Mülhaupt, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1136-1144.
- [153] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der organischen Chemie*, 5. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1995**, pp 50-54.
- [154] Chrystal open database 9008577; R. W. G. Wyckoff, Second edition. Interscience Publishers, New York, New York Crystal Structures 1, **1963**, 7-83.
- [155] O. Bergeot, C. Corsi, M. El Qacemi, S. Z. Zard, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 278-290.
- [156] Chrystal open database 1011114; N. Uspenski, S. Konobejewski, *Z. Phys.* **1923**, *16*, 215-227.
- [157] S. Glomb, *Synthese von Metall-Nanopartikeln zum Einsatz als Hydrosilylierungskatalysatoren*, Bachelorarbeit **2011**, Universität Düsseldorf.
- [158] L. Durán Pachón, G. Rothenberg, *Appl. Organometal. Chem.* **2008**, *22*, 288-299.
- [159] L. S. Ott, M. L. Cline, M. Deetlefs, K. R. Seddon, R. G. Finke, *J. Am Chem. Soc.* **2005**, 5758-5759.
- [160] L. S. Ott, S. Campbell, K. R. Seddon, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10335-10344.

- [161] R. M. Rioux, R. Komor, H. Song, J. D. Hoefelmeyer, M. Grass, K. Niesz, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **2008**, *254*, 1-11.
- [162] A. Palazov, T. Bonev, D. Shopov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1978**, *9*, 383-387.
- [163] D. Marquardt, *Untersuchung von Übergangsmetall-Nanopartikeln*, Diplomarbeit, Universität Freiburg i. Br. **2010**.
- [164] CEM Discover Bedienungsanleitung **2009**.
- [165] M. Smiglak, C. C. Hines, T. B. Wilson, S. Singh, A. S. Vincek, K. Kirichenko, A. R. Katritzkiy, R. D. Rogers, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1572-1584.
- [166] D. Marquardt, J. Barthel, M. Braun, C. Ganter, C. Janiak, *Chryst. Eng. Com.* **2012**, *14*, 7607-7615.
- [167] H. R. Pfaendler, F. X. Müller, *Synthesis* **1992**, *4*, 350-352.
- [168] S. Mai, *Darstellung von Übergangsmetallnanopartikel-Dispersion und deren katalytische Anwendungen*, Bachelorarbeit **2012**, Universität Düsseldorf.
- [169] J. Burghart, R. Brückner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7777-7782.
- [170] D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann, P. Steurer, R. Mülhaupt, E. Redel, C. Janiak, *Carbon* **2011**, *49*, 1326-1332.
- [171] M. Chauhan, B. J. Hauck, L. P. Keller, P. Boudjouk, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 1-13.
- [172] G. De Bo, G. Berthon-Gelloz, B. Tinant, I. E. Markó, *Organometallics* **2006**, *25*, 1881-1890.
- [173] L. Yong, K. Kirleis, H. Butenschön, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 833-836.
- [174] T. Sudo, N. Aso, V. Gevorgyan, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2494-2499.