Heinrich Heine
Universität
Düsseldorf

Stabilisierung von Metall-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten und deren Anwendung in der katalytischen Hydrierung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Laura Schmolke
aus Viersen

Düsseldorf, September 2019

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 Düsseldorf

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. Christoph Janiak

2. Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 18.10.2019

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides statt, dass die Dissertation von mir selbstständig 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 fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

……..... …….....

Ort, Datum Unterschrift

„Die Wissenschaft sorgt dafür, dass Menschen Wahrheit und Objektivität erreichen; sie lehrt die Menschen, die Realität mit Staunen und Bewunderung zu akzeptieren, ganz zu schweigen von der tiefen Ehrfurcht und Freude vor der natürlichen Ordnung der Dinge.“

Lise Meitner

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak* für die herausfordernde und interessante Aufgabenstellung sowie die stetige Unterstützung während meiner Promotion danken. Ich bedanke mich für die fachlichen Diskussionen und Denkanstöße sowie für die kompetente Unterstützung bei der Erstellung der Publikationen. Vielen Dank für die Möglichkeit des fachlichen Austausches auf internationalen Konferenzen und Workshops.

Herrn Prof. Dr. *Christian Ganter* danke ich für die Übernahme des Koreferats, die Anregungen im Mitarbeiterseminar und den fachlichen Rat bei der KCp* Synthese.

Mein Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis für die kompetente Zusammenarbeit und für die Unterstützung bei fachlichen Fragen, aber auch für die Grillfeste, Feiern und Kuchenessen. Natürlich danke ich auch den festangestellten Mitarbeitern *Annette Ricken, Birgit Tommes* und *Marcell Demandt* für die Hilfestellungen bei technischen Problemen und die Unterstützung bei der Laborarbeit.

Besonders zu erwähnen sind als Erstes meine liebsten Nanokollegen *Secil Öztürk*, Dr. *Marvin Siebels, Alexa Schmitz,* Dr. *Karsten Klauke* und *Beatriz Giesen* für die unermüdliche Unterstützung und fachlichen Diskussionen, aber auch für die tollen Nano-Abende, unsere unvergesslichen Weihnachtsfeiern und den Urlaub auf Mallorca. Heute seid ihr mehr als nur meine Kollegen und ich konnte mich immer auf euch verlassen. Danke!

Ich danke *Tim-Oliver Knedel* an dieser Stelle für die unschätzbaren Diskussionen und die unterhaltsamen Abende.

Birgit Tommes möchte ich für die unzähligen IR-Messungen und die netten Gespräche morgens bei einer Tasse Kaffee danken.

Alexa Schmitz möchte ich nicht nur für die zahlreichen TG-Messungen danken, sondern viel mehr für den stetigen fachlichen Austausch über alle Erfolge und Misserfolge während der Promotion. Aber auch die Zusammenarbeit im Labor war immer ein Spaß. Danke für Alles.

Secil Öztürk danke ich für die Übernahme und Unterstützung bei der XPS. Mögen dir die zeitaufwendigen Messungen und die Auswertung genauso viel Freude bereiten wie mir. Weiterhin möchte ich dir für die tollen Gespräche, die schönen Mädelstage und den stetigen Zuspruch danken.

Ein weiterer Dank gilt *Beatriz Giesen* und Dr. *Marvin Siebels* für die Messungen am Transmissionselektronenmikroskop und die Unterstützung bei der Übernahme der Ergebnisse in die Veröffentlichungen.

Dr. Peter Tommes und *Ralf Bürgel* danke ich für MALDI und EI-MS Messungen.

Weiterhin möchte allen Kooperationspartner danken. Besonders zu erwähnen sind *Mark Bülow* und Priv. Doz. Dr. *Christoph Held* von der TU Dortmund für die Einführung in die Thermodynamik, die *ε*-ePC-SAFT Rechnungen und die andauernde Zusammenarbeit. Auch *Swantje Lerch* aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. *Thomas Strassner*, möchte ich für die Bereitstellung der TAAILs, die ESP-Rechnungen und die anregenden Diskussionen danken. Bei Dr. *Juri Barthel,* Prof. Dr. *Gerhard Dehm* und *Jörg Thomas* bedanke ich mich für die Unterstützung bei den Messungen und Interpretationen der TEM-Aufnahmen.

Meinen Bürokolleginnen *Alexa Schmitz, Secil Öztürk* und *Beatriz Giesen*, sowie unseren Teilzeit-Bürokollegen *Bindooran Sachithanandam* und *Giana Baruth* danke ich für meist sehr angenehme Büroatmosphäre, die lustigen, aber auch fachlichen Gespräche. Meinen Masterstudenten *Bindooran Sachithanandam* und *Giana Baruth* danke ich an dieser Stelle auch für die engagierte Zusammenarbeit.

Meinen guten Freunden *Jessy Kaiser*, *Sebastian Buchholz* und *Jens Schumacher* möchte ich für die tolle abwechslungsreiche Zeit außerhalb der Promotion danken. Jeder weiß wie wichtig kleine Auszeiten manchmal sind um den Kopf frei zu kriegen.

Es gibt noch so viele Menschen die mich auf meinen Weg durch mein Studium und Promotion unterstützt und begleitet haben. Hier jedem zu danken wäre schlicht unmöglich. Und trotzdem gilt jedem Einzelnen mein Dank.

Mein größter Dank gilt meiner Familie für die Liebe und den Rückhalt. Meiner Mutter *Gabi Schmolke* danke ich besonders für das unermüdliche Korrekturlesen dieser Dissertation. Meinem Vater *Klaus Schmolke* und *Dodo Kolbeck* danke ich für den stetigen Zuspruch, die wertvollen Diskussionen und jede Aufheiterung. Meinem Bruder *Marc Schmolke* und meiner Schwester *Lisa Schmolke* danke ich einfach nur dafür, dass ihr da seid und mich zu dem Menschen macht, der ich heute bin. Außerdem möchte ich an dieser Stelle meinen Omas danken. Ihr habt mich immer unterstützt. Besonders in diesen Tagen fehlt ihr sehr.

An letzter Stelle möchte ich meinen Freund *Jonas Stegers* danken. Du bist mein Fels in der Brandung, deine Unterstützung in den letzten acht Jahren war unendlich, dafür werde ich dir ewig dankbar sein. Ich liebe dich.

Für meine Eltern

I. Kurzzusammenfassung

Metall-Nanopartikel (M-NPs) besitzen aufgrund des großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses veränderte Eigenschaften im Vergleich zum Bulkmetall. Ungeschützt kommt es zur Agglomeration der NPs. Ionische Flüssigkeiten koordinieren schwach an die Oberfläche der Nanopartikel, wodurch die Eigenschaften der NPs nur geringfügig geändert werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Stabilisierung von mono- und bimetallischen Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten untersucht.

Zum einen wurden die NP-Separationseffekte der neuartigen *Tunable Aryl Alkyl Imidazolium Ionic Liquids* (TAAILs) anhand von Ru- und Ir-NPs untersucht. Die TAAILs basierten auf 1-Aryl-3-Alkylsubstituierten Imidazoliumkationen mit differenten Substituenten am 1-Arylring und variierenden 3-Alkylkettenlängen.
Die NP-Separationseigenschaften der TAAILs sind stark abhängig von den Aryl-Substituenten. Eine signifikante Aggregation der NPs wurde für die 2-Methylphenyl-substituierten TAAILs beobachtet, wohingegen eine gute NP-Separation mit den 4-Methoxyphenyl- und 2,4-Dimethylphenylsubstituierten TAAILs erzielt wurde, unabhängig von der 3-Alkylkettenlänge. Die gute NP-Separation korrelierte mit dem negativen elektrostatischen Potential am 4-Methoxyphenyl- oder 4-Methylphenyl-Substituenten in para-Position. im Vergleich dazu zeigte die 2-(ortho-)Methylphenylgruppe kein negatives Potential.
Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in der katalytischen Hydrierung von Benzol wurde der Einfluss des Aggregationsgrads der Ru-NPs auf die katalytische Aktivität untersucht. Die separierten Ru-NPs (760 $mol_{Cyclohexan} \cdot mol_{Ru}^{-1} \cdot h^{-1}$) zeigten eine deutlich höhere katalytische Aktivität als die agglomerierten Ru-NPs (79 $mol_{Cyclohexan} \cdot mol_{Ru}^{-1} \cdot h^{-1}$).

Zum anderen wurde die Darstellung bimetallischer Co/E-NPs (E = Al, Ga) in ionischen Flüssigkeiten untersucht. Co/Al-NPs verschiedener Co/Al-Verhältnisse wurden durch mikrowelleninduzierte thermische Zersetzung von verschiedenen metallorganischen Präkursoren in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([BMIm]NTf_2) synthetisiert. Ausgehend von Dicobaltoctacarbonyl und η^5-Pentamethylcyclopentadienylaluminium konnten CoAl-NPs, mit einer mittleren Partikelgröße von 3.0(±0.5) nm, synthetisiert werden. Ergänzend wurde ein Präkursorsystem aus den Metallamidinaten [$Co(AMD)_2$] und [$Al(AMD)Me_2$] in den molaren Co/Al-Verhältnissen von 1:1 und 3:1 getestet. Diese ergaben CoAl- und Co_3Al-NPs mit einer mittleren Partikelgröße von 3(±1) und 2.0(±0.2) nm.
Die synthetisierten Co/Al-NPs wurden als Katalysator für die Hydrierung von Phenylacetylen in Anwesenheit von Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) unter milden Bedingungen untersucht. Im Vergleich zu monometallischen Co-NPs (ausgehend von [$Co(AMD)_2$]) zeigten die Co/Al-NPs eine signifikant höhere katalytische Aktivität für die Hydrierung von terminalen Alkinen.

II. Abstract

Small metal nanoparticles (M-NPs) have a large surface area, which brings different properties to the nanomaterial compared to bulk material. Nevertheless, small sized M-NPs have to be protected against agglomeration and aggregation in order to maintain these special qualities. This can be done by stabilization. Ionic liquids are suitable agent to stabilize M-NPs through electrostatic and steric interaction without altering the surface properties of the M-NPs. The aim of this work was to investigate the stabilization of mono- and bimetallic nanoparticles in ionic liquids.

One part of this thesis focused on the investigation of the NP-separation effects of the new *tunable aryl alkyl imidazolium ionic liquids* (TAAILs) on Ru- and Ir-NPs. The TAAILs based on 1-aryl-3-alkyl-substitued imidazolium cations with different substituents on the 1-aryl ring, as well as different 3-alkyl chain lengths. The separation properties of the TAAILs variated as a function of the aryl substituent. Good NP-separation could be achieved with the 4-methoxyphenyl- and 2,4-dimethylphenyl-substituted TAAILs, without any effect from 3-alkyl chain lengths, whereas a significant aggregation is observed for 2-methylphenyl-substituted ILs. We concluded, that the good NP-separation could be correlated with a negative electrostatic potential of the 4-methoxyphenyl or 4-methylphenyl substituent on the para-position of the aryl ring, since the 2-(ortho-)-methylphenyl group assumes no negative potential.
Ru-NPs with distinct aggregation grades were investigated as catalysts for the hydrogenation of benzene to cyclohexane. Separated Ru-NPs showed a high catalytical activity (760 $mol_{cyclohexane} \cdot mol_{Ru}^{-1} \cdot h^{-1}$), whereas the agglomerated Ru-NPs showed low activity up to 79 $mol_{cyclohexane} \cdot mol_{Ru}^{-1} \cdot h^{-1}$.

The second part of this work described the synthesis of bimetallic Co/E-NPs (E = Al, Ga) in ionic liquids. Microwave-induced decomposition of various organometallic cobalt and aluminum precursors in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm]NTf_2) resulted in Co/Al nanoalloys with different Co/Al molar ratios. The dual-source precursor system of dicobalt octacarbonyl ($Co_2(CO)_8$) and pentamethylcyclopentadienyl aluminum ($[AlCp^*]_4$) in [BMIm]NTf_2 afforded CoAl-NPs with an average diameter of 3.0(±0.5) nm. Furthermore, the dual-source precursor system of metal amidinates [Co(amd)$_2$] and [Al(amd)Me_2] in molar ratios 1:1 and 3:1 resulted in CoAl- and Co_3Al-NPs with an average diameter of 3(±1) and 2.0(±0.2) nm, respectively.
The prepared Co/Al nanoalloys were evaluated as catalysts in the hydrogenation of phenylacetylene in the presence of diisobutylaluminumhydride (DIBAL-H) under mild conditions (2 bar H_2, 30 °C in THF). Compared to monometallic Co-NPs, Co/Al-NPs showed a significant higher catalytic activity in the hydrogenation of terminal alkynes.

III. Publikationsliste und Anteile an den Autorschaften

Christina Rutz, Laura Schmolke, Vasily Gvilava, Christoph Janiak: *„Anion Analysis of Ionic Liquids and Ionic Liquid Purity Assessment by Ion Chromatography“*
Z. Anorg. Allg. Chem. **2017**, *643*, 130–135. DOI: 10.1002/zaac.201600437

Anteile an der Publikation:

- Methodenentwicklung und erste Messungen von ionischen Flüssigkeiten am Ionenchromatographen unter der Anleitung von Frau Dr. *Christina Meyer (*geb. *Rutz*) im Rahmen der Bachelorarbeit.
- Korrektur und Anpassung des von Frau Dr. *Christina Meyer (*geb. *Rutz*) vorangefertigten Manuskripts.
- Korrekte Formanpassung oder Erneuerung der von Frau Dr. *Christina Meyer (*geb. *Rutz*) bereitgestellten Abbildungen und Tabellen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

Karsten Klauke, Irina Gruber, Tim-Oliver Knedel, Laura Schmolke, Juri Barthel, Hergen Breitzke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak: „Silver, Gold, Palladium, and Platinum N-heterocyclic Carbene Complexes Containing a Selenoether-Functionalized Imidazol-2-ylidene Moiety“
Organometallics **2018**, *37*, 298–308. DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00678

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).
- Auswertung und Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe des Programms CasaXPS sowie die bildliche Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

Marvin Siebels, Lukas Mai, Laura Schmolke, Kai Schütte, Juri Barthel, Junpei Yue, Jörg Thomas, Bernd M. Smarsly, Anjana Devi, Roland A. Fischer, Christoph Janiak: „*Synthesis of rare-earth metal-fluoride nanoparticles in ionic liquids and propylene carbonate*“
Beilstein J. Nanotechnol. **2018**, *9*, 1881–1894. DOI: 10.3762/bjnano.9.180

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben mittels XPS sowie Hilfestellung bei der Interpretation.
- Hilfestellung bei den Ionenchromatographie und Karl-Fischer-Titration Messungen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

Soheil Abdpour, Elaheh Kowsari, Mohammad Reza Alavi Moghaddam, Laura Schmolke, Christoph Janiak: *„Mil-100(Fe) nanoparticles supported on urchin like Bi_2S_3 structure for improving photocatalytic degradation of rhodamine-B dye under visible light irradiation"*
J. Solid State Chem. **2018**, *266*, 54–62. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.07.006

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben an der XPS.
- Auswertung der Ergebnisse mit Hilfe des Programms CasaXPS.

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Helge Reinsch, Bastian Moll, Emrah Hastürk, Serkan Gökpinar, Hergen Breitzke, Carsten Schlüsener, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak: *„Realizing the Potential of Acetylenedicarboxylate by Functionalization to Halofumarate in Zr^{IV} Metal–Organic Frameworks"*
Chem. Eur. J. **2018**, *24*, 14048–14053. DOI: 10.1002/chem.201802838

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben an der XPS.
- Auswertung und Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe des Programms CasaXPS sowie die bildliche Darstellung der Ergebnisse.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

Laura Schmolke, Swantje Lerch, Mark Bülow, Marvin Siebels, Alexa Schmitz, Jörg Thomas, Gerhard Dehm, Christoph Held, Thomas Strassner, Christoph Janiak: *„Aggregation control of Ru and Ir nanoparticles by tunable aryl alkyl imidazolium ionic liquids"*
Nanoscale **2019**, *11*, 4073–4082. DOI: 10.1039/C8NR10286D

Anteile an der Publikation:

- Synthese von Ru- und Ir-NPs sowie die Auswertung und Darstellung der dazugehörigen Ergebnisse.
- Analyse der ionischen Flüssigkeiten mittels Ionenchromatographie und Karl-Fischer-Titration sowie die Auswertung und Darstellung der dazugehörigen Ergebnisse.
- Planung, Durchführung und Auswertung der katalytischen Hydrierreaktionen sowie die Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse.
- Eigenständige Konzipierung und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge in Form einer wissenschaftlichen Publikation.
- Umfassende und eigenständige Literaturrecherche. Kontinuierliche Überarbeitung des Manuskripts, auch nach der Durchsicht der Gutachter (Revision). Anfertigung des Revisionsscheins.
- Kommunikation und finale Abstimmung des Manuskripts mit den externen Kooperationspartnern Herrn Prof. Dr. *Thomas Strassner* und Frau *Swantje Lerch* von der Technischen

Universität Dresden, Herrn Privatdozent (Priv. Doz.) Dr. *Christoph Held* und Herrn *Mark Bülow* von der Technischen Universität Dortmund sowie Herrn Prof. Dr. *Gerhard Dehm* und Herrn *Jörg Thomas* vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH Düsseldorf.

- Die Synthese und Analyse der ionischen Flüssigkeiten (NMR, Elementaranalyse und Viskosität), die theoretischen Berechnungen der elektrostatischen Oberflächenpotentiale sowie die Verschriftlichung dieser Ergebnisse wurden von Frau *Swantje Lerch* durchgeführt.
- Die Betrachtung der Löslichkeiten der ionischen Flüssigkeiten mit Hilfe des thermodynamischen Models *ε*-ePC-SAFT sowie die Verschriftlichung dieser Ergebnisse erfolgte durch Herrn *Mark Bülow*.
- Die Analysen der Nanopartikel mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und *selected area electron diffraction* (SAED) erfolgte durch Herrn Dr. *Marvin Siebels*. Unterstützung erhielt er dabei durch Herrn *Jörg Thomas*. Die Auswertung, Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse wurden eigenständig durchgeführt.
- Hilfestellung bei der Interpretation der TEM und SAED Ergebnisse erfolgte durch Herrn Prof Dr. *Gerhard Dehm*.
- Headspace Gaschromatographie (GC) Messungen wurden von Herrn Dr. *Marvin Siebels* durchgeführt. Die Auswertung und Darstellung der Ergebnisse erfolgten selbstständig.
- Die Analyse und Auswertung der ionischen Flüssigkeiten mit Thermogravimetrie erfolgten durch Frau *Alexa Schmitz*. Die Verschriftlichung der Ergebnisse wurden eigenständig durchgeführt.
- Unterstützung bei den Dichte Messungen erfolgte durch Herrn *Mark Bülow*.
- Die Korrekturen und konstruktive Durchsicht des Manuskripts erfolgten durch Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „Nanoscale“ und die finale Abstimmung des Manuskripts erfolgten in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*.

Francois Eya’ane Meva, Agnes Antoinette Ntoumba, Philippe Belle Ebanda Kedi, Edmond Tchoumbi, Alexa Schmitz, Laura Schmolke, Maximilian Klopotowski, Bastian Moll, Ülkü Kökcam-Demir, Emmanuel Albert Mpondo Mpondo, Leopold Gustave Lehman, Christoph Janiak: *„Silver and palladium nanoparticles produced using a plant extract as reducing agent, stabilized with an ionic liquid: sizing by X-ray powder diffraction and dynamic light scattering”*
J. Mater. Res. Technol. **2019**, *8*, 1991–2000. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.12.017

Anteile an der Publikation:

- Unterstützung bei den Labortätigkeiten an der Heinrich-Heine-Universität.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Hergen Breitzke, Laura Schmolke, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Simon Millan, Niels Tannert, I. El Aita, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak: *„Facile in-situ Halogen Functionalization via Triple-Bond Hydrohalogenation: Enhancing Sorption Capacities through Halogenation to Halofumarate-based Zr(IV)-Metal-Organic Frameworks"*
Revised in Chemistry of Materials.

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben an der XPS.
- Auswertung und Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe des Programms CasaXPS sowie die bildliche Darstellung der Ergebnisse.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Wei Wu, Hergen Breitzke, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak: *„Halogen Functionalization of Aluminium Fumarate Metal–Organic Framework via In Situ Hydrochlorination of Acetylenedicarboxylic Acid" Aus. J. Chem.* **2019**, in press. DOI: 10.1071/CH19221

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben an der XPS.
- Auswertung und Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe des Programms CasaXPS sowie die bildliche Darstellung der Ergebnisse.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Helge Reinsch, Carsten Schlüsener, Anna Goldman, Hergen Breitzke, Bastian Moll, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak: *„Acetylenedicarboxylate and In Situ Generated Chlorofumarate-Based Hafnium(IV)–Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Structure, and Sorption Properties"*
Inorg. Chem. **2019**, *58,* 10965–10973. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01408

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben an der XPS.
- Auswertung und Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe des Programms CasaXPS sowie die bildliche Darstellung der Ergebnisse.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

Soheil Abdpour, Elaheh Kowsari, Mohammad Reza Alavi Moghaddam, Behrouz Bazri, Ilka Simon, Laura Schmolke, Dennis Dietrich, Christoph Janiak: *„Investigation of sulfur enriched copper sulfide nanoparticles on enhancing photocatalytic activity of amino-functionalized MIL-101(Cr) under visible light irradiation toward photocatalytic degradation of Rhodamine B"*
submitted.

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben an der XPS.
- Auswertung und Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe des Programms CasaXPS sowie die bildliche Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

Laura Schmolke, Bernhard Greorgi, Beatriz Giesen, Alexa Schmitz, Juri Barthel, Roland A. Fischer, Axel Jacobi von Wangelin, Christoph Janiak: „*Bimetallic Co/Al nanoparticles in ionic liquid: Synthesis and application to alkyne hydrogenation"*
Revised in New Journal of Chemistry.

Anteile an der Publikation:

- Synthese der Cobalt-Nanopartikel (Co-NPs) und Cobalt/Aluminium-Nanopartikel (CoAl-NPs und Co_3Al-NPs) ausgehend von verschiedenen Vorläuferverbindungen sowie die Verschriftlichung und Darstellung der dazugehörigen Ergebnisse.
- Selbstständige Charakterisierung der Nanopartikel mittels XPS sowie die Auswertung, Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse.
- Selbstständige Auswertung und Darstellung der TEM und SAED Ergebnisse sowie der Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX).
- Synthese und Charakterisierung aller aufgezeigten Präkursoren ($Co_2(CO)_8$, [Co($^iPr_2$-MeAMD)$_2$], [$Me_2Al(^iPr_2$-MeAMD)], [Co(btsa)$_2$] und [Cp*Co(μ-H)(Al(κ^2-(CH_2SiMe_2) $NSiMe_3$) (btsa))]), ausgenommen [$(AlCp^*)_4$].
- Synthese und Charakterisierung der ionischen Flüssigkeit [BMIm]NTf_2 mittels IC, KFT, ^{1}H-, ^{13}C- und ^{19}F-NMR sowie die Auswertung und Darstellung der dazugehörigen Ergebnisse.
- Eigenständige Konzipierung und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge in Form einer wissenschaftlichen Publikation.
- Umfassende und eigenständige Literaturrecherche. Kontinuierliche Überarbeitung des Manuskripts auch nach der Durchsicht der Gutachter (Revision). Anfertigung des Revisionsscheins.
- Kommunikation und finale Abstimmung des Manuskripts mit den externen Kooperationspartnern Herrn Prof. Dr. *Axel Jacobi von Wangelin* und Herrn *Bernhard Gregori* von der Universität Hamburg, Herrn *Dr. Juri Barthel* vom Ernst-Ruska-Zentrum in Jülich sowie Herrn Prof. Dr. *Roland A. Fischer* und Frau *Lena Staiger* von der Technischen Universität München.
- Die Planung der katalytischen Hydrierreaktionen erfolgte gemeinsam mit Herrn *Bernhard Gregori*.

- Die Durchführung und Auswertung der katalytischen Hydrierreaktionen, die Charakterisierung der Substrate und Produkte mittels GC sowie die Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse wurde von Herrn *Bernhard Gregori* durchgeführt.
- Die Analysen der Nanopartikel mittels TEM, Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM), EDX und SAED erfolgte durch Frau *Beatriz Giesen*. Unterstützung erhielt sie dabei durch Herrn Dr. *Juri Barthel*. Die Auswertung, Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse wurden eigenständig durchgeführt.
- Die Analyse und Auswertung der metallorganischen Vorläuferverbindung und der ionischen Flüssigkeit mittels Thermogravimetrie erfolgten durch Frau *Alexa Schmitz*. Die Verschriftlichung der Ergebnisse wurde eigenständig durchgeführt.
- Die Korrekturen und die konstruktive Durchsicht des Manuskripts erfolgten durch Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „New Journal of Chemistry“ und die finale Abstimmung des Manuskripts erfolgten in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*.

IV. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen chemischer Verbindungen

[BMIm]Cl	1-Butyl-3-Methylimidazoliumchlorid
[BMIm]NTf_2	1-Butyl-3-Methylimidazoliumtriflatimid
[1-Me_Im_3-$(PEG)_3$]Tos	1-Methyl-3-(Polyethylenglykol)$_3$Imidazoliumtosylat
[$Ph_{4\text{-}Br}$_Im_C5]NTf_2	3-Pentyl-1-(4-Bromophenyl)-1H-Imidazoliumtriflatimid
AMD	Amidinat(e)
btsa	Bis(trimethylsilyl)amid
Cp*	Pentamethylcyclopentadien(yl)
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
NTf_2	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ≙ Triflatimid
PEG	Polyethylenglykol
THF	Tetrahydrofuran

Physikalische Einheiten

°	Grad
°C	Grad Celsius
µL	Mikroliter
A	Ampere
Å	Ångstrøm (1 Å = 100 pm,1 pm = 1 x 10^{-12} m)
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
h	Stunde
Hz	(SI-Einheit für Frequenz, 1 Hz = 1 s^{-1})
kV	Kilovolt
L	Liter
m	Meter
M	molar (1 M ≙ 1 mol/L)
m/z	Masse pro Ladung
mA	Milliampere
mbar	Millibar
MHz	Megahertz (1 MHz = 1 x 10^6 Hz)
min	Minute (60 s)
mL	Milliliter (10^{-3} L)
mm	Millimeter (10^{-3} m)
mmol	Millimol (10^{-3} mol)

mol	Mol (SI-Einheit der Stoffmenge (6.02 x 10^{23} Teilchen))
nm	Nanometer (10^{-9} m)
NMR	*Nuclear magnetic resonance (*Kernspinresonanzspektroskopie)
ppm	parts per million
U	Umdrehung
W	Watt

Sonstige Abkürzungen

∅	Durchschnitt
% d. Th.	Prozent der theoretischen Ausbeute
Abb.	Abbildung
at.-%	Atomprozent
(ATR-)IR	(*attenuated total reflection*-) Infrarotspektroskopie
bzw.	beziehungsweise
CVD	chemical vapor deposition
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeck
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EI-MS	Elektronstoß-Ionisation Massenspektrometrie
ESP	elektrostatischen Oberflächenpotentiale
et al.	und andere
EXAFS	*Extended X-ray absorption fine structure*
fcc-	kubisch flächenzentriert
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
HAADF-STEM	high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy
hdp-	hexagonal dichtesten Packung (engl. hcp)
HR	hochauflösend
IC	Ionenaustauschchromatographie
IL(s)	Ionische Flüssigkeit(en)
KFT	Karl-Fischer-Titration
MALDI	Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung
max.	maximal
(M-)NPs	(Metall-)Nanopartikel
mol%	Molprozent
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
p.a.	*pro analysi* (analysenrein)

Priv. Doz.	Privatdozent(in)
r	Radius
RSF	Relative sensitivity factor(s)
RT	Raumtemperatur
SAED	selected area (electron) diffraction
sc-	kubisch primitive
SPP	Schwerpunktprogramm
TAAIL(s)	*Tunable Aryl Alkyl Imidazolium Ionic Liquid(s)*
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TSIL(s)	Task Specific Ionic Liquid(s)
u.a.	unter anderem
Vol.-%	Volumenprozent
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
z.B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

I. Kurzzusammenfassung I
II. Abstract II
III. Publikationsliste und Anteile an den Autorschaften III
IV. Abkürzungsverzeichnis IX
1. Einleitung 1
1.1. Metall-Nanopartikel 2
1.2. Nanolegierungen 5
1.3. Ionische Flüssigkeiten 8
1.4. Katalytische Hydrierung 11
2. Motivation 15
3. Kumulativer Teil 17
3.1. Aggregation control of Ru and Ir nanoparticles by tunable aryl alkyl imidazolium ionic liquids 18
3.2. Bimetallic Co/Al nanoparticles in ionic liquid: Synthesis and application to alkyne hydrogenation 66
3.3. Weitere Veröffentlichungen 98
4. Unveröffentlichte Ergebnisse 110
4.1. Ruthenium- und Iridium-Nanopartikel in funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten 111
4.2. Synthese von Eisen/Gallium-Nanopartikeln 116
4.3. Synthese von Cobalt/Gallium-Nanopartikeln 118
4.4. Hydrierung von Alkinen mit Cobalt-Nanopartikeln 125
5. Zusammenfassung 127
6. Experimentalteil 135
6.1. Spezielle Arbeitstechniken 136
6.2. Verwendete Chemikalien 137
6.3. Geräte und Parameter 138
6.4. Präparativer Teil 141
7. Literaturverzeichnis 150

Einleitung

1.1. Metall-Nanopartikel

Nanopartikel werden im Allgemeinen über ihre Größe definiert. Laut Definition besitzen sie eine Größe von 1–100 nm, wobei ein Nanometer (nm) einem Milliardstel Meter (10^{-9} m) entspricht.[1,2] Die Vorsilbe „Nano“ leitet sich vom griechischen Wort *Nanos* für Zwerg ab.[2] Erstmals beschrieben wurden Nanopartikel von *Zsigmondy* (1912)[3] und *Ostwald* (1928)[4] im Bereich der Kolloidchemie. Der Nachweis von Nanopartikeln gelang erst mit der Entwicklung moderner Elektronenmikroskope.[5] Der Begriff „Nanopartikel“ erschien erstmals in den 1980er Jahren.[6–9]

Abb. 1 zeigt eine größenmäßige Einordnung von Nanomaterialen im Vergleich zu bekannten Naturstoffen. So ist die Größe von Nanopartikeln vergleichbar mit der Größe von Proteinen (z.B. Hämoglobin) und Viren (z.B. Humane Immundefizienz-Virus).

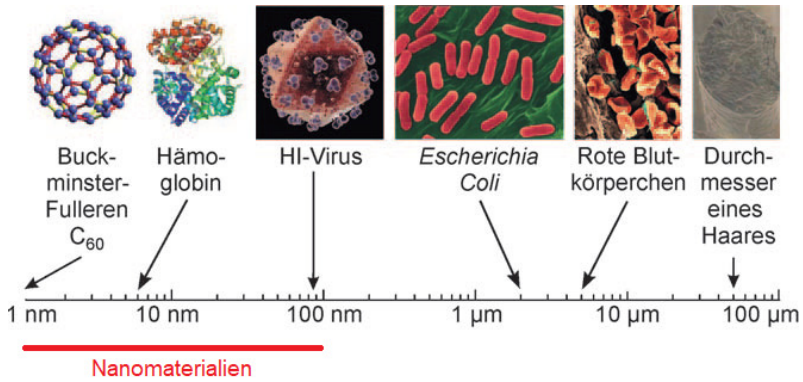


Abb. 1 Größenmäßige Einordnung von Nanomaterialen. Die Abbildung wurde der Publikation 2 entnommen (© 2010 mit Erlaubnis von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

Im Laufe der Zeit haben sich zwei unterschiedliche Syntheseverfahren etabliert, das Top-Down-[10] und das Bottom-Up-Verfahren[11] (Abb. 2). Bei dem Top-Down-Verfahren werden makroskopische Materialien durch physikalische Prozesse, wie Laserablation und Hoch-Energie-Kugelmühlen, zu Nanopartikeln zerkleinert.[12,13] Dieses Verfahren findet häufig Anwendung für metallische oder keramische Nanomaterialien.[14] Gleichwohl ist dieses Verfahren mit einigen Nachteilen, wie einer relativ breiten Partikelgrößenverteilung, einer mangelnden Kontrolle der Partikelgröße und Partikelform sowie mögliche Verunreinigungen durch den Mahlprozess, verbunden.[14]

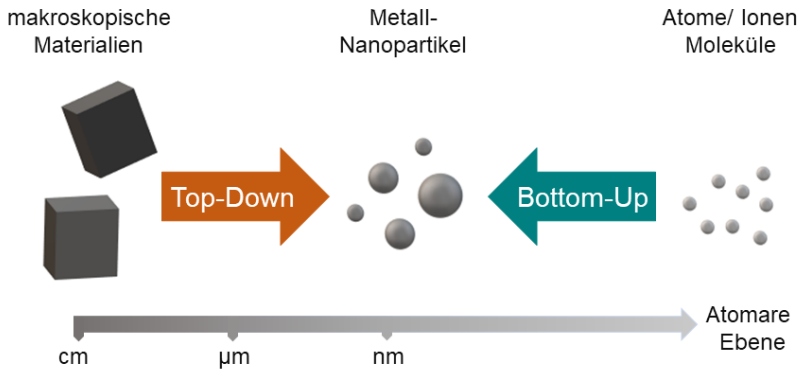


Abb. 2 Syntheseverfahren für die Nanopartikelherstellung: Top-Down- und Bottom-Up-Verfahren.

Im Gegensatz zum Top-Down-Verfahren geht das Bottom-Up-Verfahren von molekularen oder atomaren Vorläuferverbindungen (Präkursoren) aus. Hierbei werden die Nanomaterialien durch chemische, physikalische oder biologische Prozesse gezielt aufgebaut.[11] Das Herstellungsverfahren kann in Gasphasenprozesse (z.B. *chemical vapor deposition*[15]) und Flüssigphasenprozesse (z.B. nasschemische Fällungsreaktionen[16]) eingeteilt werden.[11] Ein Vorteil der Gasphasensynthese ist die hohe Reinheit der Nanomaterialien.[15]

Als Präkursoren eignen sich unter anderem Metallamidinate und Metallcarbonyle.[17–24] Diese Vorläuferverbindungen zeichnen sich durch die niedrigen Zersetzungstemperaturen (<200 °C) und die gasförmigen Zersetzungsprodukte aus, wodurch die Nanopartikelkontamination mit Fremdelementen minimiert werden kann.[25–30]

Mit abnehmender Partikelgröße nimmt der Anteil an Oberflächenatomen stark zu, wodurch die Oberflächenenergie im Vergleich zur Gesamtenergie ansteigt.[31] Bei der Vergrößerung der Oberfläche handelt es um einen energetisch ungünstigen Prozess. Als Folge dessen kommt es ungeschützt zur sogenannten *Ostwald-Reifung* oder Agglomeration der Nanopartikel (Abb. 3).[32–34] Um diesem Wachstum der Partikel entgegenzuwirken, müssen diese stabilisiert werden, z.B. mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten (Abschnitt 1.3) oder Stabilisierungsreagenzien (z.B. Thiolen).[35–38]

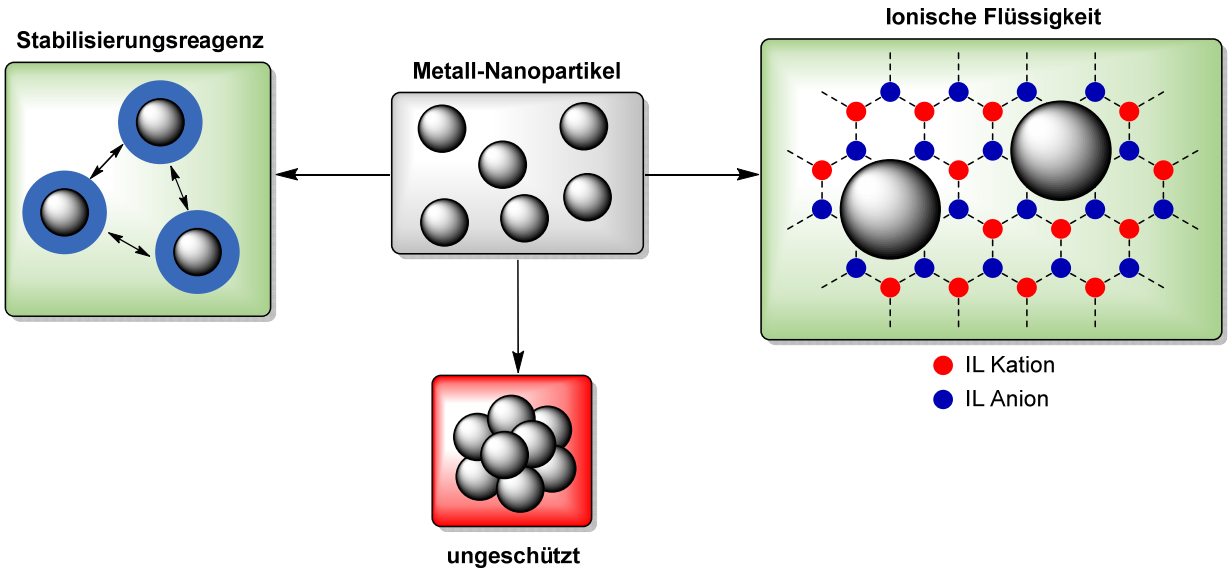


Abb. 3 Stabilisierung von Metall-Nanopartikeln durch Stabilisierungsreagenzien oder ionische Flüssigkeiten.

Die Stabilisierung kann auf drei verschiedene Arten erfolgen: (I) elektrostatisch, (II) sterisch oder (III) elektrosterisch.[39] Die elektrostatische Kolloidstabilisierung wurde erstmals in der *Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeck* (DLVO) Theorie in den 1940ern beschrieben.[40,41] Die DLVO Theorie kombiniert repulsive Coulomb-Kräfte und attraktive van-der-Waals-Kräfte zwischen zwei dispergierten geladenen Partikeln. An der Oberfläche der Partikel bildet sich eine diffuse Ionenschicht. Durch diese Ionenschicht kommt es zur Abstoßung der Partikel untereinander. Überwiegen dagegen die attraktiven van-der-Waals Kräfte (z.B. bei zu geringem Abstand), kommt es zur Aggregation der Kolloide. Der Einfluss der anziehenden und abstoßenden Kräfte

innerhalb eines Kolloidsystems wird in der DLVO Theorie veranschaulicht.[42,43] Eine sterische Stabilisierung kann durch die Bindung oder Adsorption von Makromolekülen an der Partikeloberfläche erzielt werden. Die Abstoßung der stabilisierten Partikel resultiert aus entropischen und osmotischen Effekten.[44–47] Bei der elektrosterischen Stabilisierung handelt es sich um eine Kombination der Stabilisierungsmechanismen, z.B. oberflächenaktive langkettige Reagenzien.[48]
Aufgrund des großen Verhältnisses von Oberflächen- zu Volumenatomen ändern sich die Eigenschaften der Nanopartikel im Vergleich zum Bulkmaterial.[49,50] Die Oberflächenatome besitzen ungesättigte Bindungen und freie Koordinationsstellen, wodurch sie andere chemische und physikalische Eigenschaften als die Rumpfatome besitzen.[2,51,52]
Im Allgemeinen können die Unterschiede der Eigenschaften in drei Untergruppen klassifiziert werden, die oberflächenabhängigen Partikeleigenschaften, die größenabhängigen Partikeleigenschaften sowie die größenabhängigen Quanteneffekte. Zu Ersteren zählen solche Eigenschaften, die aufgrund des Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses bei Nanopartikeln maßgeblich hervortreten, wie z.B. die erhöhte chemische Reaktivität (pyrophores Eisen) oder die Schmelzpunkterniedrigung.[53,54] Unter größenabhängigen Partikeleigenschaften werden Eigenschaften verstanden die in direktem Zusammenhang mit der Größe stehen, wie z.B. optisch transparente Schichten oder Superparamagentismus (u.a. Fe, Co, Ni).[55–58] Die größenabhängigen Quanteneffekte beschreiben die Änderung der elektronischen Struktur die direkt mit der Größe zusammenhängt, wie z.B. die Verschiebung der Plasmonenresonanz oder die größenabhängige Farbe und Lumineszenz von Halbleiterquantenpunkten (Quantum Dots).[59,60]
Die spezifischen Eigenschaften der Nanopartikel machen diese zu einem wichtigen Aspekt in der heutigen Chemie. Sie finden bereits Anwendung in vielen alltäglichen Produkten der Medizin,[61] Kosmetika,[62] Lacken[63] und Elektrogeräten.[64] Weiterhin finden Nanopartikel Anwendung in der homogenen und heterogenen Katalyse und (Bio-) Sensorik.[65] Ein zentrales Forschungsgebiet der Katalyse sind Hydrierreaktionen.[42] Edelmetallkatalysatoren, wie Ruthenium oder Palladium, eignen sich besonders gut, wobei die Forschung seit den letzten Jahrzehnten mehr auf die Entwicklung kostengünstigerer Katalysatoren fokussiert ist.[66,67] Im Bereich der heterogenen Katalyse sind insbesondere Ruthenium-Nanopartikel von Interesse, allerdings sind sie nicht nur in Hydrierreaktionen bekannt, sie sind auch bekannte Katalysatoren in der Elektrokatalyse, Oxidation sowie in Kupplungsreaktionen.[206]
Ein weiterer interessanter Katalysator sind Cobalt-Nanopartikel.[68–70] Sie zeichnen sich besonders durch ihre magnetischen Eigenschaften aus. Ihre Magnetisierung ist drei bis vier Mal höher als die von Eisen- oder Eisenoxid-Nanopartikeln.[71] Neben der Anwendung in der Katalyse finden Cobalt-Nanopartikel Anwendung im Bereich der Photovoltaik, der Photokopie und in der Biotechnologie.[68,72–74] Allerdings ist Cobalt eine oxophiles Element. In Kombination mit der großen Oberfläche der Nanopartikel kommt es bei Kontakt mit Luftsauerstoff schnell zu einer (Teil-)Oxidation.[75]

1.2. Nanolegierungen

Schon seit der Bronzezeit werden Legierungen durch Mischen oder Schmelzen von mindestens zwei Metallen gezielt hergestellt. Die bimetallischen Materialien besitzen modifizierte Eigenschaften im Vergleich zu den einzelnen beteiligten Metallen, z.B. Härte oder Dehnbarkeit.[76]
Ein sehr bekanntes Beispiel für Legierungen ist Stahl. Bei Stahl handelt es sich um eine Legierung aus Eisen und Kohlenstoff.[76] Durch das Legieren mit Kupfer und Chrom werden die mechanischen Eigenschaften des Stahls verbessert und eine Korrosion verhindert.[77]
Im Allgemeinen müssen Legierungen bei sehr hohen Temperaturen geschmolzen werden, wobei die meisten Metalle auch bei diesen harschen Bedingungen nicht mischbar sind.[78] Im Gegensatz dazu sind die meisten Metalle auf der Nanoskala, infolge von Größeneffekten, mischbar.[77] Zudem wird bekanntermaßen ein niedriger Schmelzpunkt durch sinkende Partikelgröße erreicht (Abschnitt 1.1). Es wird offensichtlich, dass bimetallische Nanopartikel im Vergleich zu Bulk-Legierungen oder monometallischen Nanopartikeln der gleichen Metalle veränderte elektronische und strukturelle Eigenschaften besitzen und somit eine eigene Klasse von Nanomaterialien darstellen.[79]
Erstmals beschrieben wurden intermetallische Nanopartikel im Jahre 1964 von *Morris* und *Collins.*[80] Sie postulierten die Synthese von kolloidalen Au@Ag Kern-Schale-Nanopartikeln und untersuchten die Änderung der optischen Eigenschaften.[80] Seit den 1960er Jahren gibt es ein kommerzielles Interesse an bimetallischen Nanopartikeln ausgehend von der Änderung der katalytischen Eigenschaften beim Kohlenwasserstoff-Reforming im Vergleich zu den entsprechenden monometallischen Nanopartikeln.[81]
Obwohl Nanopartikel, bestehend aus zwei Metallen, in vielen Aspekten, wie z.B. Synthesekontrolle und Charakterisierung, komplexer sind, sind sie den monometallischen Nanopartikeln doch in vielen Bereichen überlegen. Zum einen senkt der Einbau von „späten Übergangsmetallen“, wie Eisen, Cobalt oder Nickel, in Edelmetall-Nanopartikel die Kosten, z.B. Pt/Co-NPs.[82] Zum anderen können die elektronischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften durch die Modifizierung der Zusammensetzung sowie im Zusammenhang mit Größe und Form gezielt verändert werden.[77]
Die Eigenschaftenanpassung der bimetallischen Nanopartikel ist vorwiegend abhängig vom sogenannten Synergie-Effekt. Dieser beschreibt das Zusammenspiel der beiden Metalle im Nanopartikeln und wird durch Verzerrung des Kristallgitters, elektronische und bifunktionelle Effekte sowie dem Ensemble Effekt induziert.[77]
Im Allgemeinen können bimetallische Nanopartikelstrukturen in drei Untergruppen klassifiziert werden: geordnete oder ungeordnete Legierungen, Kern-Schale-Strukturen sowie Heterostrukturen (Abb. 4). Die Synthese der verschiedenen Strukturen kann gezielt durch Variation von thermodynamischen und kinetischen Parametern gesteuert werden.[83–86]

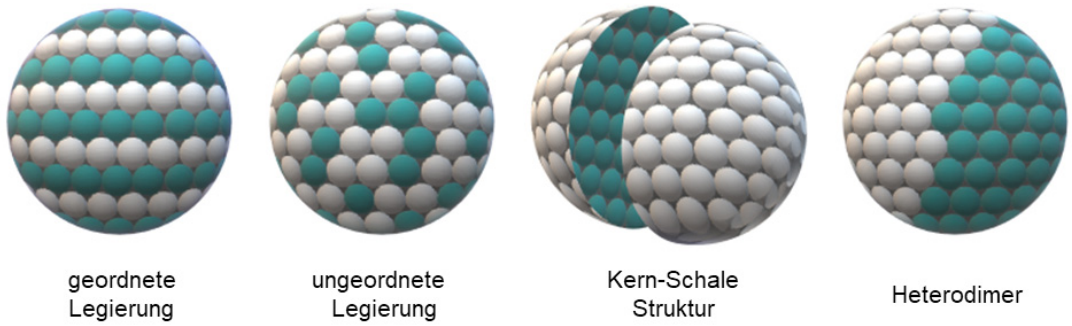


Abb. 4 Atomare Ordnung der verschiedenen bimetallischen Nanostrukturen. Darstellung in Anlehnung an Referenz 77.

Innerhalb der Legierungen ist die Verteilung der Atome A und B sowohl an der Oberfläche als auch im Inneren der bimetallischen Nanopartikel homogen. Legierungen können wiederum in geordnete und ungeordnete Strukturen eingeteilt werden. Geordnete Legierungen haben eine weitreichende Ordnung (z.B. Au_3Cu[87]), während ungeordnete Legierungen eine zufällige Verteilung von A und B besitzen (z.B. $PtCu_3$[88]).[77] Für die gezielte Synthese solcher Legierungsstrukturen werden häufig zwei metallorganische Präkursoren gleichzeitig reduziert oder zersetzt, um infolgedessen nur eine Art von Keim zu bilden.[18,89] Die Metallatome wachsen an diesem Keim weiter und formen das Nanopartikel.[90]

Kern-Schale Nanopartikel (engl. *core-shell nanoparticles*) haben eine klare Abgrenzung zwischen Kern und Schale, mit den Atomen eines Metalls als inneren Kern und den Atomen des anderen Metalls als äußere Schale (z.B. Pt@Ru[91]).[77] Für die Formierung wird zunächst ein Metallpräkursor zersetzt, um den Kern zu generieren. Anschließend wird ein weiterer Metallpräkursor zersetzt um die Schale zu bilden.[83] Somit befindet sich in Kern-Schale Nanopartikeln nur ein Metall an der Oberfläche.[92]

In Heterostrukturen sind die Metalle A und B in zwei getrennte Sektionen aufgeteilt. Die Sektionen A und B teilen sich eine oder mehrere Mischungsgrenzen (z.B. Pt-Au[93]). Somit binden sich die Atome A und B in Heterostrukturen auf verschieden Oberflächen.[77] Zu den häufigsten Heterostrukturen zählen Dimere, Multipods und Hanteln.[94–96] Bei der Synthese dieser bimetallischen Nanostrukturen lagert das Metall B an einer Seite eines Keimes aus Metall A an, ohne diesen Keim zu „überwuchern“.[77]

Die Kontrolle oder die Bildung von Nanostrukturen ist nicht nur abhängig von der kontrollierten Keimbildung, sondern auch von vielen weiteren Faktoren, ist beispielsweise die Bindungsenergie zwischen A–B größer als zwischen A–A und B–B, so sind Legierungen und Kern-Schale Nanopartikel begünstigt.[97] Übereinstimmende Atomradien ($r_A = r_B$) fördert ebenfalls die Bildung von Legierungen und Kern-Schale Nanopartikeln.[77] Zudem begünstigt eine kleinere Nanopartikelgröße die Mischbarkeit der Metalle und somit die Bildung von Legierung.[83] Weitere wichtige Faktoren sind die Oberflächenenergie und die Charge-Transfer-Prozesse.[97]

Durch die Verbesserung und Steuerung der Nanopartikeleigenschaften ist das Interesse in der Wissenschaft und Technologie an intermetallischen Nanopartikeln sehr groß. Anwendung finden sie in den Bereichen der Elektronik, Chemie, Biologie und Mechanik.[98]

Ein besonders vielversprechendes und breit untersuchtes Gebiet stellt die Katalyse dar.[99] Dazu zählen Hydrierungen,[79,100–102] Elektrokatalyse[103–106] und Kupplungsreaktionen.[107–110]

In bimetallischen Katalysatoren ist das zweite Metall als Promoter bekannt, welcher die katalytische Aktivität oder Selektivität beeinflusst.[111] Der Promotor kann den Umsatz erhöhen (z.B. NiPd/C[112]), die Selektivität der katalytischen Reaktion modifizieren (z.B. *Lindlar* Katalysator[113]) oder die Katalysatorstabilität erhöhen (z.B. Co/Pt-NPs[114]).

In den letzten Jahrzehnten wurden bevorzugt Edelmetalle mit Übergangsmetallen aber auch mit Hauptgruppen-Metallen, kombiniert (z.B. Pd/Ga,[116] Rh/Co,[114] Cu/Co,[89] Pt/Co,[82] Ru/Co[117]). Vollständig unedle bimetallische Katalysatoren (z.B. Ni/Ga,[118] Cu/Zn,[18] Fe_4Al_{13}[119]) stellen heute eine interessante Alternative zu Edelmetallkatalysatoren dar.

Eine besondere Klasse intermetallischer Phasen sind die Hume-Rothery-Phasen, welche aus Übergangsmetallen und Hauptgruppenmetallen bestehen (z.B. Cu/Zn, Fe/Al, Co/Al).[120–122] Sie besitzen die allgemeine Formel $M_{1-x}M'_x$ ($0 \leq x \leq 1$).[123] Der englische Wissenschaftler *William Hume-Rothery* erkannte bereits im Jahre 1926 eine generelle Ordnung für die Phasenübergänge verschiedener binärer Systeme.[124] Die Stabilität der verschiedenen Phasen ist abhängig von der Anzahl der Valenzelektronen im Verhältnis zur Anzahl der Metallatome.[124] Es gibt fünf strukturelle Phasen (α – ε), wobei das Verhältnis von Valenzelektronen zur Anzahl Metallatome von der α-Phase bis hin zur ε-Phase ansteigt.[125]

Im Hinblick auf das Ziel dieser Arbeit werden im Folgenden kurz die intermetallischen Phasen von Al-Co erläutert (Tab. 1). Neben den aluminiumreichen Phasen, wie Co_2Al_5 (hexagonal)[126], ist in der Literatur eine cobaltreiche Phase, die Co_3Al Phase (kubisch) bekannt.[127]

Tab. 1 Kristallstrukturen der intermetallischen Co-Al-Verbindungen.[128]

Phase	Struktur	Raumgruppe	Zusammensetzung [At.-% Co]
Co_2Al_9	monoklin	$P12_1/c1$	18–24
Co_4Al_{13}	orthorhombisch	C1m1	24–26
$CoAl_3$	unbekannt	unbekannt	26–28
Co_2Al_5	hexagonal	$P6_3/mmc$	28–46
CoAl	kubisch	Pm-3m	46–79

1.3. Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind als Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C definiert.[129] Sie bestehen aus schwach koordinierenden, organischen oder anorganischen Kationen und Anionen.[130,131] Besonderes Interesse besteht an solchen ionischen Flüssigkeiten die bereits bei Raumtemperatur flüssig sind, sogenannte *Room Temperature Ionic Liquids*.[132]

Erstmals beschrieben wurden ionische Flüssigkeiten 1914 von *Paul Walden*.[133] Er postulierte die Synthese von Ethylammoniumnitrat aus Ethylamin und Salpetersäure.[133,134] Mit der erfolgreichen Synthese hydrolysestabiler ionischer Flüssigkeiten stieg das Interesse an den sogenannten „designer-solvents".[135,136] Aufgrund der vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten von Kationen und Anionen (~10^{18} mögliche ILs) können die chemischen und physikalischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten, je nach Verwendungszweck variiert werden.[136] Zum Beispiel kann durch die Wahl des Anions die Wasserlöslichkeit, je nach Hydrophilie des Anions beeinflusst werden.[137] Weiterhin senken längere Alkylketten im Kation den Schmelzpunkt rapide. Weitere steuerbare Eigenschaften sind unter anderem die Dichte und das Lösungsvermögen anderer Stoffe.[138]

Alle ionischen Flüssigkeiten besitzen einen vernachlässigbaren Dampfdruck, eine hohe ionische Leitfähigkeit sowie eine hohe thermische und elektrochemische Stabilität.[139–141] Weiterhin zeichnen sie sich durch besondere Lösungseigenschaften aus und gelten als grüne Alternative zu klassischen Lösungsmitteln.[139,142,143]

Bei den ionischen Flüssigkeiten handelt es sich nicht um Flüssigkeiten im klassischen Sinne, es sind viel mehr Mesophasen, die eine Nanostruktur ausbilden. Diese Nanostrukturen entstehen infolge der Richtungsabhängigkeit von elektrostatischen und van-der-Waals-Wechselwirkungen.[136,144]

Aufgrund ihres historischen Hintergrundes können ionische Flüssigkeiten in drei Generationen eingeteilt werden (Abb. 5).[145] Als erste Generation gelten frühe ionische Flüssigkeiten, wie die 1-Alkylpyridinium Halometallate, die Anfang der 1950er Jahre erstmals beschrieben wurden.[146] Besonders die Chloroaluminate waren von besonderem Interesse in verschiedensten Forschungsbereichen.[146] Im Jahre 1982 entwickelte die Arbeitsgruppe um *John Wilkes* 1,3-Dialkylimidazoliumkationen, wie z.B. 1-Alkyl-3-Methylimidazoliumchlorid Aluminiumchlorid ([C_nC_1Im]Cl-$AlCl_3$).[147] Das Problem der Chloroaluminat-ILs, beziehungsweise aller ionischer Flüssigkeiten mit Halometallat-Anionen liegt in ihrer extremen Hydrolyseempfindlichkeit. Das Arbeiten mit der Inert-Technik stellt eine große Barriere für technische Anwendungen dar.[145]

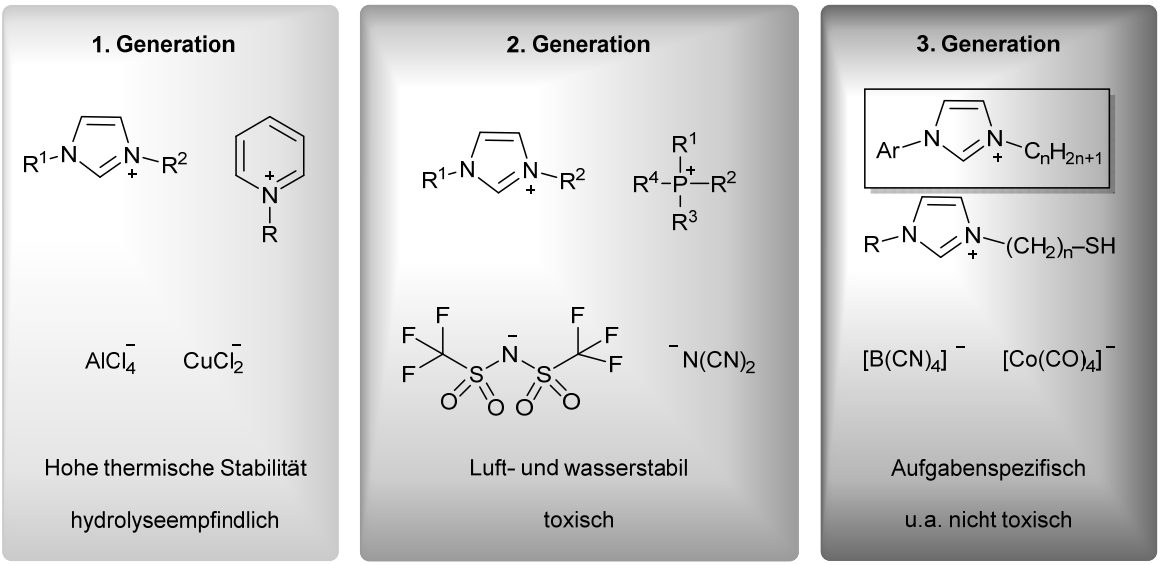


Abb. 5 Übersicht von ausgewählten Kationen und Anionen von ionischen Flüssigkeiten der drei Generationen.

Der Beginn der zweiten Generation geht auf die Synthese von luft- und wasserstabilen ionischen Flüssigkeiten zurück. Wilkes *et al.* postulierten im Jahre 1992 als Erste die Synthese von 1-Ethyl-3-Methylimidazolium basierten ionischen Flüssigkeiten mit hydrolysestabilen Anionen.[135] 1996 veröffentlichten Bonhote *et al.* Bistrifluoromethylsulfonylimid (kurz Triflatimid oder NTf_2^-) als hydrophobes IL-Anion.[148] Im weiteren Verlauf fokussierte sich die Forschung auch auf die Darstellung neuartiger Kationen, wie Phosphonium.[149] In dieser Zeit etablierten sich ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel, beispielsweise in der Diels-Alder-Reaktion.[145] Sie zeichnen sich durch ihre einfache Synthese aus, wodurch sie heute kommerziell erhältlich sind.[145]

Mit steigendem Interesse stieg auch der Anspruch an die ionischen Flüssigkeiten. *Jim Davis* gilt als Begründer der dritten Generation, der *Task Specific Ionic Liquids* (kurz TSILs).[138] Sie zeichnen sich durch den Einbau funktioneller Gruppen (z.B. Thiole oder Nitrile) in einem oder beiden Ionen aus. Dies ermöglicht eine weiterreichende Steuerung der chemischen und physikalischen Eigenschaften.[150]

Eine bemerkenswerte Klasse der TSILs stellen die *Tunable Aryl Alkyl Imidazolium Ionic Liquids* (kurz TAAILs) dar. Sie zeichnen sich durch den Arylrest an der N1 Position des Imidazolium-Kations aus (Abb. 5).[151] Beim Arylrest handelt es sich um einen funktionalisierten Phenylring. Die funktionellen Gruppen können unter anderem Methoxy- oder Methyl-Substituenten sein.[152] Aufgrund der aromatischen Seitenkette ändert das sp^2-hybridisierte Kohlenstoffatom (gebunden am Stickstoff) die physikalischen Eigenschaften der TAAILs. Zusätzlich induzieren sterische und elektronische Effekte eine besonders hohe thermische Stabilität und eine exzellente Löslichkeit von Metallsalzen in den TAAILs.[153–155] Anwendung finden sie unter anderem in der Metallextraktion, Katalyse oder Nanopartikel-Stabilisierung.[153,154,156]

Ionische Flüssigkeiten aller Generationen finden heute bereits großtechnisch Anwendung, z.B. in Batterien und Akkumulatoren, in Sensoren und als Elektrolyte in Brennstoffzellen.[157–159]

Ein interessantes Forschungsgebiet stellt die Stabilisierung von (Metall-)Nanopartikeln dar.[35,156,166] Im Gegensatz zu Stabilisierungsreagenzien, die chemisch an die Nanopartikel binden, koordiniert die ionische Flüssigkeit nur schwach an die Oberfläche.[160] Aufgrund dieser schwachen Koordination ändern ionische Flüssigkeiten die Oberflächeneigenschaften der Nanopartikel nur geringfügig.[161–165] Für die Stabilisierung von Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten sind verschiedene Effekte verantwortlich. Dazu zählen elektrostatische, van-der-Waals und sterische Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen.[166] Die elektrostatische Stabilisierung erfolgt durch den Ausgleich der Oberflächenladung durch das entsprechende Gegenion. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Oberfläche der Nanopartikel positiv wie auch negativ geladen sein kann.[166] Die repulsiven Coulomb-Wechselwirkungen bewirken die Abstoßung der Nanopartikel untereinander.[35]

Die Ausbildung einer anionischen IL-Schicht auf positiv geladenen Nanopartikeloberflächen können mit Hilfe von oberflächensensitiven Methoden (Röntgenphotoelektronenspektroskopie, XPS, oder *extended X-ray absorption fine structure*, EXAFS) nachgewiesen werden.[167,168] Bei fluorhaltigen IL-Anionen, wie Tetrafluoroborat (BF_4^-), koordiniert das BF_4^- über das Fluorid an die Partikeloberfläche (Abb. 6). Durch die Anlagerung von Kationen an der nun negativ geladenen Oberfläche entsteht eine ionische Doppelschicht, die die Agglomeration der Nanopartikel verhindert.[167,168] Sterisch anspruchsvolle Kationen führen zusätzlich zu einer sterischen Stabilisierung über lange Alkylketten. Dabei gilt je länger die Alkylkette umso größer ist dieser sterische Effekt.[169]

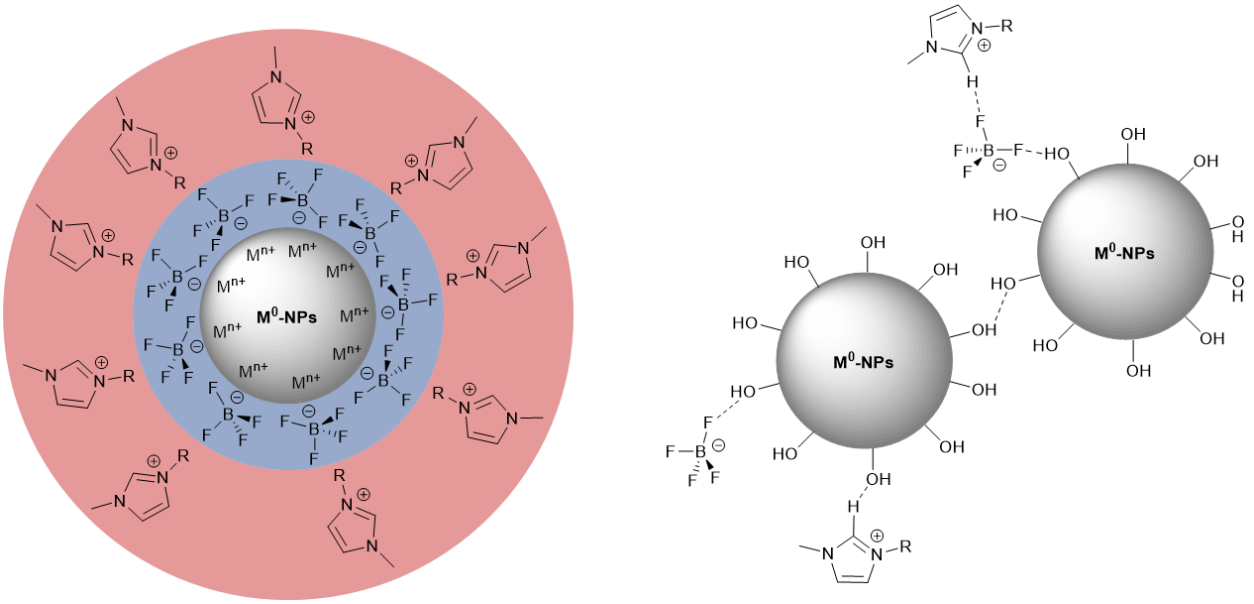


Abb. 6 Schematische Darstellung der Stabilisierung von Nanopartikel mit Hilfe einer imidazolium-basierten Tetrafluoroborat IL. Links: Elektrostatische Stabilisierung durch Ausbildung einer ionischen Doppelschicht, Rechts: Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindung zwischen oberflächengebundenen Hydroxid-Gruppen und IL-Kation, -Anion, Kation-Anion. Darstellung in Anlehnung an Referenz 166.

Hydroxy- oder oxo-Liganden an der Nanopartikeloberfläche ermöglichen eine zusätzliche Stabilisierung über Wasserstoffbrückenbindungen zu den Kationen und Anionen der ionischen Flüssigkeit. Die Liganden entstehen durch Sauerstoff- oder Wasserverunreinigungen, die eine partielle Oxidation der metallischen Nanopartikel bewirken.[170–172] Aber auch physikalische Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten wie die Viskosität beeinflussen die Stabilisierung.[166] *Task Specific ILs* können zudem über die funktionellen Gruppen chemisch an die Nanopartikeloberfläche binden. Diese Bindung ändert jedoch die Eigenschaften der Nanopartikel vergleichbar zu Stabilisierungsreagenzien.[173]

Alle diese verschiedenen Effekte der Stabilisierung geben nur Anhaltspunkte auf die vorliegenden Gesetzmäßigkeiten. Der genaue Mechanismus der Nanopartikelstabilisierung mit Hilfe von ionischen Flüssigkeiten ist bis heute nicht aufgeklärt.

1.4. Nanopartikel in der katalytischen Hydrierung

Heterogene Katalysatoren haben eine breite Anwendung in der Industrie. Der Fokus liegt hier nicht nur auf der Produktion von Chemikalien, sondern auch auf der Herstellung von Pharmazeutika, der Energieumwandlung und der Umweltsanierung.[174]

Die größte Schwierigkeit in der heterogenen Katalyse ist das Erzielen eines rapiden Umsatzes der katalysierten Reaktion bei einer hohen Selektivität zum gewünschten Produkt.[175] Metall-Nanopartikel erscheinen aufgrund ihres großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses und der damit einhergehender Anzahl aktiver Zentren, besonders geeignet für diese Aufgabenstellung.[176] Die Eigenschaften der Nanokatalysatoren werden stark von Form, Größe und Struktur der Nanopartikel beeinflusst, zum Beispiel gelten kleine Nanopartikel mit einer Größe <10 nm als besonders aktiv.[177]

Zu den bekanntesten katalytischen Reaktionen zählen unter anderem Hydrier- und Oxidationsreaktionen, sowie Kupplungsreaktionen, aber auch Elektrokatalysen (z.B. Wasserstoff-Evolution-Reaktion).[174] Aufgrund der Aufgabenstellung dieser Arbeit wird im Folgenden nur die katalytische Hydrierung mit Hilfe von mono- und bimetallischen Nanopartikeln detailliert betrachtet.

Zu den schwierigsten Aufgaben der Hydrierung zählt die Steuerung der Selektivität. *Herbert Lindlar* postulierte im Jahre 1952 den ersten Katalysator für selektive Hydrierungen.[113] Bei dem Katalysator handelt es sich um einen Edelmetall-Katalysator (4-6% Palladium auf Calciumcarbonat), der mit Hilfe von Bleiacetat gezielt vergiftet wird. Entwickelt wurde der *Lindlar*-Katalysator für die Vitamin-A Synthese. Nichtsdestotrotz findet er seither Anwendung in vielen großindustriellen Prozessen.[178] Der Katalysator wird für die selektive Hydrierung von Alkinen (-C≡C-) zum entsprechenden *cis*-konfigurierten Alken (-C=C-) eingesetzt. Das Katalysatorgift wird benötigt, um die Selektivität vom Alkan zum entsprechenden Alken (>85%) zu verschieben (Abb. 7).[179,180]

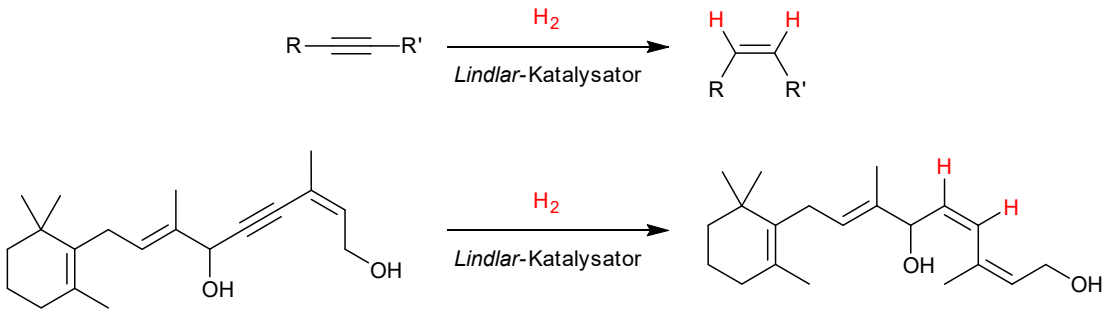


Abb. 7 Selektive Hydrierung mit dem *Lindlar*-Katalysator. Oben: Allgemeines Reaktionsschema für die Hydrierung von Alkinen zu Alkenen. Unten: Auszug aus der Vitamin-A Synthese.

Für die Hydrierung von Alkinen und Alkenen sind viele Metall-Nanopartikel bekannt, z.B. Ruthenium,[24,156,181] Rhodium,[182–184] Nickel,[185] Iridium[24] und Cobalt.[186–188]

Die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan ist von großer Bedeutung in der Erdölindustrie und der industriellen Produktion von Cyclohexan.[189–192] Aufgrund von Umweltregulierungen müssen aromatische Verunreinigungen im Dieselkraftstoff in der Regel durch Hydrierung entfernt werden.[193,194] Zudem wird Cyclohexan in der Produktion von Nylon-6 und Nylon-66 eingesetzt.[195]

Die Hydrierung von Benzol kann über den *Horiuti-Polanyi* Mechanismus beschrieben werden (Abb. 8).[196] Das Modell beschreibt die Koordination und Aktivierung des Benzols an der Metalloberfläche als ersten Schritt (a). An der Metalloberfläche befinden sich aktive Wasserstoffspezies, wie Metallhydride. Diese übertragen den Wasserstoff auf das Benzol, wobei das metastabile Cyclohexadien gebildet wird (b), welches sofort zum Cyclohexen reduziert wird (c). Anschließend erfolgt die Hydrierung zum thermodynamisch begünstigten Cyclohexan (d).[197]

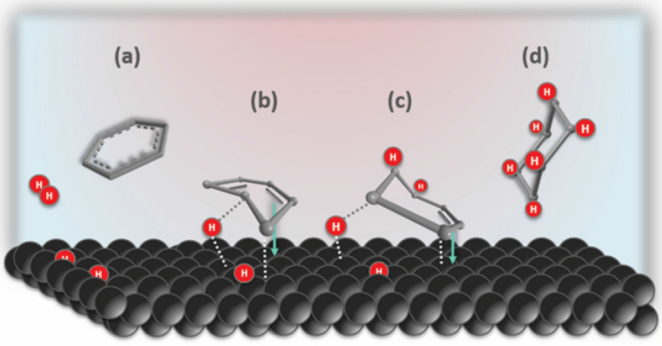


Abb. 8 Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan nach dem *Horiuti-Polanyi* Mechanismus. Die Abbildung wurde der Publikation 197 entnommen (© 2019 mit Erlaubnis von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

Eine weitere interessante katalytische Hydrierung ist die von Nitrilen zu den entsprechenden Aminen. Es wird geschätzt, dass sich die benötigte Menge Amine bis zum Jahre 2025 verdoppelt.[198] Amine sind unter anderem wichtig für Pharmazeutika, die Agrarindustrie, Feinchemikalien und Pigmente.[199]

Liu *et al.* postulierten die Hydrierung von aromatischen Nitrilen und Nitroverbindungen unter milden Bedingungen (1 bar H_2 in Wasser). Als Katalysator verwendeten sie stabilisierte Palladium Nanopartikel.[200]

Wie bereits erwähnt, eignen sich viele verschiedene Metalle als Hydrierkatalysatoren (z.B. Nickel).[185] Ein bekannter Hydrierkatalysator ist Ruthenium und im Vergleich zu anderen Edelmetallen wie Platin, Palladium oder Rhodium ist es preisgünstiger. Nichtsdestotrotz zeigt es in der Hydrierung von -C=C- Bindungen eine vergleichbare katalytische Aktivität zu den anderen Edelmetallen (Rh > Ru > Pt > Ir).[201] Ruthenium-Nanopartikel finden Anwendung in den verschiedensten Hydrierungen, wie in der *Fischer-Tropsch* Synthese[202,203] und der Ammoniak-Synthese,[204] aber auch in selektiven Hydrierungen von ungesättigten Aldehyden,[205] Benzol oder Alkinen.[206,207] Sie sind aber nicht nur Hydrierkatalysatoren, sondern auch bekannte Katalysatoren in der Elektrokatalyse, Oxidation sowie in Kupplungsreaktionen.[206]

Trotz der hohen katalytischen Aktivität der Ruthenium-Nanopartikel handelt es sich bei Ruthenium um ein seltenes Metall, weshalb es nur sporadisch Anwendung in technischen Prozessen findet.[208] Die Forschung fokussiert sich daher immer mehr auf die Suche nach verbreiteteren und günstigeren Übergangsmetallen wie Eisen, Cobalt oder Nickel.

Monometallische Cobalt-Nanopartikel sind in katalytischen Hydrierungen verschiedenster Substrate, wie Nitrile,[209] Ketone und Aldehyde,[70,210] Alkine[186,187] und Alkene[188,211] gut untersucht. Einen weiteren Vorteil der Cobalt-Nanopartikel stellen ihre größenabhängigen magnetischen Eigenschaften dar. Diese ermöglichen eine leichte Abtrennung des heterogenen Katalysators nach der Hydrierung.[206] Im Vergleich zu Edelmetallen und Nickel zeigen Cobalt-Nanopartikel eine niedrige katalytische Aktivität, weshalb sie besonders interessant für selektive Hydrierungen sind.[212] Zum Beispiel untersuchten Chen *et al.* die selektive Semihydrierung von Alkinen durch Cobalt-Nanopartikel unter milden Bedingungen.[187]

Cobalt ist neben Eisen der industriell wichtigste Katalysator in der *Fischer-Tropsch* Synthese, wobei Cobalt bei niedrigen Temperaturen zu Produkten mit einem höheren Molekulargewicht führt.[213] Die *Fischer-Tropsch* Synthese ist seit fast 100 Jahren bekannt und findet heute noch Anwendung in vielen industriellen Prozessen.[214] Dabei handelt es sich um die Hydrierung von Kohlenstoffmonooxid zu langkettigen Kohlenwasserstoffen (Abb. 9).[215,216]

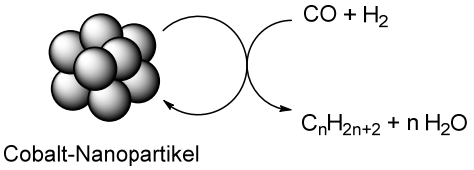


Abb. 9 Cobalt-Nanopartikel als Katalysator in der *Fischer-Tropsch* Synthese.

Die Arbeitsgruppe um *de Jong* untersuchte den Cobalt-Partikelgrößen-Effekt in der *Fischer-Tropsch* Synthese und postulierte eine niedrigere katalytische Aktivität und höhere Methan-Selektivität für Cobalt-Nanopartikel <6 nm bei 1 bar CO/H_2.[217,218] Sie konnten zeigen, dass die Beladung der Nanopartikeloberfläche mit CH_x-, OH_x- und CO-Zwischenprodukten für kleinere Nanopartikel sinkt, wohingegen die Beladung mit H_2 ansteigt. Zudem konnte bewiesen werden,

dass eine signifikante Menge CO irreversibel an die Partikeloberfläche bindet, wodurch die Cobaltoberfläche blockiert wird.[217,218]

Bis heute stellt die Selektivität das größte Problem des *Fischer-Tropsch* Prozesses dar. Wie bereits in Abschnitt 1.2 beschrieben, ermöglicht der Einbau eines zweiten Metalls in den Katalysator die Steuerung der Selektivität. So gelang es Ralston *et al.* die C_{5+} Selektivität durch den Einsatz bimetallischer Cobalt/Rhenium-, Cobalt/Mangan- oder Cobalt/Rhodium-Nanopartikel auf über 95% zu steigern.[219]

Nicht nur in der *Fischer-Tropsch* Synthese werden Metall-Promoter zur Modifizierung der Selektivität beschrieben. Dietrich *et al.* postulierten die selektive Hydrierung von Zimtaldehyd zum *α, β*-Zimtalkohol mit Platin/Zinn-Nanopartikeln als Katalysator, während monometallische Platin-Nanopartikel den Aldehyd und die C=C Doppelbindung hydrieren.[220]

Wang *et al.* veröffentlichten Cobaltaluminat-Nanopartikel als Katalysator für die Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Ethanol.[221]

Motivation

Das übergeordnete Ziel dieser Dissertation ist die Darstellung und Stabilisierung von mono- und bimetallischen M-NPs in ionischen Flüssigkeiten sowie die Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften.

M-NPs besitzen aufgrund des großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis veränderte Eigenschaften im Vergleich zum Bulkmetallen. Ungeschützt kommt es zur Agglomeration der NPs.[49,50] Ionische Flüssigkeiten koordinieren schwach an die Oberfläche der Nanopartikel, wodurch die Eigenschaften der Nanopartikel nur geringfügig geändert werden.[161–165] Die Synthese der M-NPs erfolgt durch mikrowelleninduzierte thermische Zersetzung von metallorganischen Vorläuferverbindungen. Ionische Flüssigkeiten eignen sich aufgrund ihrer hohen ionischen Ladung, Polarität und Dielektrizitätskonstante besonders gut als Reaktionsmedium.[136,222,223]

Im ersten Forschungsgebiet soll die Stabilisierung von monometallischen Edelmetall-NPs (Ru- und Ir-NPs) in *Tunable Aryl Alkyl Imidazolium Ionic Liquids* (TAAILs) untersucht werden. Die TAAILs basieren auf 1-Aryl-3-Alkylsubstituierten Imidazoliumkationen. Im Vergleich zu den bisher untersuchten M-NP/IL-Systemen sollen hier bewusst die Separationseigenschaften der TAAILs als Funktion des Aryl-Substituenten untersucht werden.

Weiterhin wird der Einfluss des Aggregationsgrads der Ru-NPs auf die katalytische Aktivität untersucht werden. Dazu werden agglomerierte und separierte Ru-NPs in der Hydrierung von Benzol auf deren katalytische Aktivität getestet. Die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan wurde bereits umfangreich untersucht und ist von großer Bedeutung in der industriellen Produktion von Cyclohexan.[189–192]

Im zweiten Forschungsgebiet soll die Synthese von bimetallischen Co/E-NPs (E = Al, Ga) in ionischen Flüssigkeiten untersucht werden. Die Synthese von Co/Al-NPs wurde bisher nur von Cokoja *et al.* beschrieben.[224] Während die Synthese von Co/Ga-NPs nach heutigem Wissensstand unbekannt ist.

Co/E-NPs werden nasschemisch, ausgehend von verschiedenen metallorganischen Cobalt-, Aluminium- und Gallium-Komplexen, in einer ionischen Flüssigkeit synthetisiert um nachfolgend die intermetallischen NPs als Katalysator in der Hydrierung von terminalen Alkinen zu testen. Schütte *et al.* veröffentlichten bereits Ni/Ga-NPs in ionischen Flüssigkeiten als Katalysator in der Semihydrierung von Alkinen.[118]

Die Darstellung der Co/E-NPs erfolgt im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1708* (kurz *SPP 1708) „Materialsynthese nahe Raumtemperatur“*.

* Das Schwerpunktprogramm 1708 wurde 2014, mit einer 6-jährigen Laufzeit (Verlängerung nach 3 Jahren), von der DFG gegründet. Die aktuell 19 Projekte beschäftigen sich mit der Synthese neuartiger Materialien in ionischen Flüssigkeiten nahe Raumtemperatur.

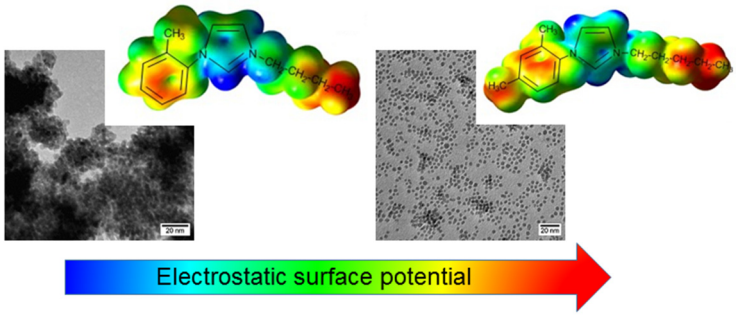
Kumulativer Teil

In den folgenden Kapiteln 3.1 und 3.2 werden die Ergebnisse der Dissertation, die in Form von Veröffentlichungen in internationalen Journalen publiziert wurden, aufgezeigt. Jede Publikation steht mit eigener Aufzählung für sich. So folgen Abbildungen, Tabellen und Schemata der Nummerierung der Publikation und nicht der Nummerierung des Haupttextes und führen eigene Literaturverzeichnisse auf.
Jede Veröffentlichung wird durch ein den Titel, die Namen der Autoren, den Namen des Journals, eine Kurzzusammenfassung und die Eigenanteile eingeleitet. Die Publikationen werden in zeitlich chronologischer Reihenfolge aufgezeigt.

Anschließend folgt ein kurzer Einblick in die Veröffentlichungen mit Eigenanteilen. Hierzu werden eine kurze Zusammenfassung und eine Beschreibung des Beitrags dargelegt. Die Publikationen werden für sich chronologisch aufgezeigt.

3.1. Aggregation control of Ru and Ir nanoparticles by tunable aryl alkyl imidazolium ionic liquids

Laura Schmolke, Swantje Lerch, Mark Bülow, Marvin Siebels, Alexa Schmitz, Jörg Thomas, Gerhard Dehm, Christoph Held, Thomas Strassner, Christoph Janiak
Nanoscale **2019**, *11*, 4073–4082.
DOI: 10.1039/C8NR10286D, Referenz [156]



Ausgehend von $Ru_3(CO)_{12}$ und $Ir_4(CO)_{12}$ wurden M-NPs in TAAILs mittels nasschemischer Syntheseroute hergestellt. Die ionischen Flüssigkeiten basieren auf 1-Aryl-3-Alkylsubstituierten Imidazoliumkationen. Die Zersetzung der Vorläuferverbindungen erfolgte durch mikrowellen-induziertes Erhitzen. Die Nanopartikelgröße und Größenverteilung wurde mittels Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) bestimmt, wobei die durchschnittliche Größe zwischen 2.2(±0.1) und 3.9(±0.3) nm für die Ru-NPs sowie zwischen 1.4(±0.1) und 2.4(±0.1) nm für die Ir-NPs lag. Alle TAAILs enthielten Triflatimid als Anionen, während der Substituent am 1-Arylring, z.B. 2-Methyl, 4-Methoxy und 2,4-Dimethyl, sowie die 3-Alkylkettenlänge (C_4H_9, C_5H_{11}, C_8H_{17}, C_9H_{19}, $C_{11}H_{23}$) variierten. Alle verwendeten TAAILs ermöglichten die Stabilisierung der Ru-NPs und Ir-NPs in der IL-Dispersion über mehrere Monate. Im Vergleich zu den bisher untersuchten

M-NP/IL-Systemen werden hier bewusst die Separationseigenschaften der TAAILs als Funktion des Aryl-Substituenten untersucht. Eine gute NP-Separation wurde mit den 4-Methoxyphenyl- und 2,4-Dimethylphenylsubstituierten ILs, unabhängig von der 3-Alkylkettenlänge, beobachtet. Wohingegen eine signifikante Aggregation für die 2-Methylphenylsubstituierten ILs beobachtet wurde. Die gute NP-Separation kann mit dem negativen elektrostatischen Potential an den 4-(para-) Methoxyphenyl- und 4-(para-) Methylphenylgruppen korreliert werden. Zum Vergleich, für die 2-(ortho-) Methylphenylgruppe konnte kein negatives Potential kalkuliert werden.
Weiterhin wurden *ε*-ePC-SAFT Rechnungen durchgeführt. Diese zeigten, dass es keinen Einfluss auf die Aggregation/Separation durch die Wechselwirkungen zwischen ionischer Flüssigkeit und Waschlösung bei der TEM-Probenpräparation gibt.
Die Ru-NPs wurden als Katalysator für die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan untersucht. Es konnten Aktivitäten bis zu 760 $(mol_{Cyclohexan})\cdot(mol_{Ru})^{-1}\cdot h^{-1}$ sowie Umsätze über 95% unter milden (70 °C, 10 bar) und lösungsmittelfreien Bedingungen erzielt werden. Insgesamt wurden zehn Zyklen durchgeführt, ohne signifikanten Verlust der katalytischen Aktivität.

Eigenanteil an der Publikation:

- Synthese von Ru- und Ir-NPs sowie die Verschriftlichung und Darstellung der dazugehörigen Ergebnisse.
- Selbstständige Auswertung und Darstellung der TEM und Infrarotspektroskopie (IR) Ergebnisse sowie der Beugungsbilder.
- Analyse der ionischen Flüssigkeiten mittels Ionenchromatographie (IC) und Karl-Fischer-Titration (KFT) sowie die Auswertung und Darstellung der dazugehörigen Ergebnisse.
- Planung, Durchführung und Auswertung der katalytischen Hydrierungen sowie die Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse.
- Eigenständige Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge, in Form einer wissenschaftlichen Publikation sowie umfassende und Literaturrecherche. Kontinuierliche Überarbeitung des Manuskripts.
- Kommunikation und finale Abstimmung des Manuskripts mit den externen Kooperationspartnern Herrn Prof. Dr. *Thomas Strassner* und Frau *Swantje Lerch* von der Technischen Universität Dresden, Herrn PD Dr. *Christoph Held* und Herrn *Mark Bülow* von der Technischen Universität Dortmund sowie Herrn Prof. Dr. *Gerhard Dehm* und Herrn *Jörg Thomas* vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH Düsseldorf.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „Nanoscale“ und die finale Abstimmung des Manuskripts erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*.
- Überarbeitung des Manuskriptes nach der Durchsicht der Gutachter sowie die Anfertigung des Revisionsscheins.

Nanoscale

PAPER

Check for updates

Cite this: *Nanoscale*, 2019, **11**, 4073

Aggregation control of Ru and Ir nanoparticles by tunable aryl alkyl imidazolium ionic liquids†

Laura Schmolke,[a] Swantje Lerch,[b] Mark Bülow,[c] Marvin Siebels,[a] Alexa Schmitz,[a] Jörg Thomas,[d] Gerhard Dehm,[d] Christoph Held,[c] Thomas Strassner *[b] and Christoph Janiak *[a]

Received 20th December 2018,
Accepted 8th February 2019

DOI: 10.1039/c8nr10286d

rsc.li/nanoscale

Metal-nanoparticles (M-NPs) were synthesized in a wet-chemical synthesis route in tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAILs) based on the 1-aryl-3-alkyl-substituted imidazolium motif from $Ru_3(CO)_{12}$ and $Ir_4(CO)_{12}$ by microwave-heating induced thermal decomposition. The size and size dispersion of the NPs were determined by transmission electron microscopy (TEM) to an average diameter of 2.2(±0.1) to 3.9 (±0.3) nm for Ru-NPs and to an average diameter of 1.4(±0.1) to 2.4(±0.1) nm for Ir-NPs. The TAAILs used contain the same bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion but differ in the substituents on the 1-aryl ring, *e.g.* 2-methyl-, 4-methoxy- and 2,4-dimethyl groups and in the 3-alkyl chain lengths (C_4H_9, C_5H_{11}, C_8H_{17}, C_9H_{19}, $C_{11}H_{23}$). All used TAAILs are suitable for the stabilization of Ru- and Ir-NPs over months in the IL dispersion. Different from all other investigations on M-NP/IL systems which we are aware of the particle separation properties of the TAAILs vary strongly as a function of the aryl substituent. Good NP separation can be achieved with the 4-methoxyphenyl- and 2,4-dimethylphenyl-substituted ILs, irrespective of the 3-alkyl chain lengths. Significant aggregation can be observed for 2-methylphenyl-substituted ILs. The good NP separation can be correlated with a negative electrostatic potential at the 4-methoxyphenyl or 4-methylphenyl substituent that is in the *para*-position of the aryl ring, whereas the 2-(*ortho*-) methylphenyl group assumes no negative potential. ε-ePC-SAFT calculations were used to validate that the interactions between ILs and the washing agents (required for TEM analyses) do not cause the observed aggregation/separation behaviour of the M-NPs. Ru-NPs were investigated as catalysts for the solvent-free hydrogenation of benzene to cyclohexane under mild conditions (70 °C, 10 bar) with activities up to 760 (mol cyclohexane) (mol Ru)$^{-1}$ h^{-1} and over 95% conversion in ten consecutive runs for Ru-NPs. No significant loss of catalytic activity could be observed.

Introduction

Transition metal nanoparticles (M-NPs) attract wide interest due to their various applications in medicine,[1,2] optics,[3,4] electronics[5] and luminescence.[6] The large surface area resulting from the small size of M-NPs supplies a variety of opportunities in the catalysis.[7–10] Ruthenium nanoparticles (Ru-NPs) are attractive catalysts because of their lower economical price compared to other noble metals such as palladium or platinum. The selectivity of Ru-NP catalysts for the hydrogenation of C=C carbon double bonds in alkenes or arenes[11–13] allows an application in hydrogenation of benzene or cyclohexene to cyclohexane.[14–17] Especially small NPs are interesting for the catalysis. However, the small size of M-NPs results in an agglomeration and aggregation in the process of Ostwald-ripening.[18,19] To avoid agglomeration the M-NPs have to be stabilized sterically or electrostatically.[20] The stabilization of M-NPs by capping ligands, surfactants or polymers results in a change of the surface properties with remark to applications in catalysis.[21] Alternatively, ionic liquids (ILs) are utilized as stabilizing reagents and as solvents in the synthesis of NPs.[22–24] Electrostatic and steric interactions play a role in the stabilization of M-NPs by ILs without any change in surface

[a]*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany. Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286; E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de*
[b]*Professur für Physikalische Organische Chemie, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Germany. Fax: +49-351-463-39679; Tel: +49-351-463-38571; E-mail: thomas.strassner@chemie.tu-dresden.de*
[c]*Laboratory of Thermodynamics, Technische Universität Dortmund, Emil-Figge-Str 70, 44227 Dortmund, Germany. Fax: +49-231-755-2572; Tel: +49-231-755-2086; E-mail: Christoph.Held@tu-dortmund.de*
[d]*Department Structure and Nano-/Micromechanics of Materials, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 40237 Düsseldorf, Germany*

† Electronic supplementary information (ESI) available: TAAIL synthesis and analysis, IL viscosity data, IR-spectra, TEM images with particle size histograms, SAEDs, details of ε-ePC-SAFT calculations, surface atom calculations and additional activity-time plots for catalysis. See DOI: 10.1039/c8nr10286d

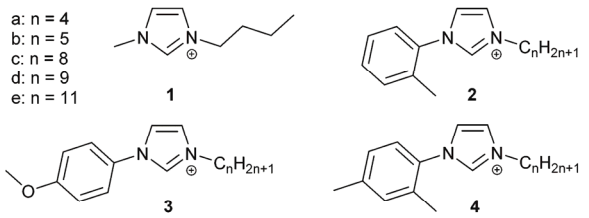


Fig. 1 Structure of the 1,3-disubstituted imidazolium IL cation (**1**) and the different TAAIL cations (**2–4**) with different aryl substitutions.

properties.[20,25–27] In addition, their high ionic charge, polarity and dielectric constant turn the ILs into an ideal media for microwave reactions and for the stabilization of M-NPs.[28–30] The stabilization of M-NPs in non-functionalized ILs such as 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm]NTf_2) appears to be primarily based on the IL-anions, which probably form the immediate layer around the NP.[31–33]

TAAILs are a new class of ILs bearing a phenyl ring on the N1-atom of the imidazolium ring and an alkyl chain at the N3 position (Fig. 1).[34] In comparison with all-alkyl imidazolium ILs, the aromatic moiety introduces a sp^2 hybridized carbon atom bound to the nitrogen leading to altered physical properties such as a high thermal stability, and additional steric as well as electronic effects.[35] This molecular structure gives rise to excellent solubility of metal salts which can be used for metal extraction or catalysis.[36,37]

Synthesis of Ru-NPs is possible by decomposition of zerovalent compounds, such as $Ru_3(CO)_{12}$[21,38,39] or [Ru(cyclooctadiene)(cyclooctatetraene)][40–42] without the need of a reducing agent under microwave irradiation. The carbonyl (CO) side product is removed through the gas phase and does not remain in the M-NP/IL dispersion. Contamination from by- or decomposition products, which are otherwise generated during the M-NP synthesis are therefore significantly reduced.[32,39,43,44]

Through our past work on M-NP/IL systems[15–17,20,21,31–33] we have not come across, and to the best of our knowledge we are not aware of ILs which can influence or control the separation or aggregation of the synthesized M-NPs.

Here, we report on TAAILs as a new group of ILs for the stabilization and as a synthesis media for M-NPs. In this work different aggregation effects of the TAAILs became evident which we investigated as a function of the aryl substituent by employing 4-methoxyphenyl-, 2-methylphenyl- and 2,4-dimethylphenyl-substituted TAAILs. Hence, the aim of this study is to elucidate the controlling effects of the ionic liquids for the metal nanoparticle separation or aggregation. Further, the influence of separated or aggregated Ru-NPs and their recyclable catalytic properties were tested towards the hydrogenation of benzene.[16,45]

Experimental section

Coulometric Karl Fischer titration (Table S2†) was performed with an ECH/Analytik Jena AQUA 40.00 Karl Fischer titrator. The measurements were done with the headspace module with dried sample container and crimp caps (∅ = 20 mm, with PTFE septum). The sample containers and crimp caps were dried at 70 °C for 2 days. The measurements were done at an oven temperature of 170 °C.

Thermogravimetric analysis (TGA) (Table S1 and Fig. S1–S2 in the ESI†) was carried out with a Netzsch TG 209 F3 Tarsus, equipped with Al-crucible using a heating rate of 5 K min^{-1} under inert atmosphere (N_2).

All ion chromatographic measurements (IC) (Table S2 and Fig. S3–S12 in the ESI†) were carried out using a Dionex ICS 1100 instrument with suppressed conductivity detection. The suppressor (AERS 500, Dionex) was regenerated with an external water module. The system was equipped with the analytical column IonPac AS 22 from Dionex (4 × 250 mm) with the corresponding guard column AG 22 (4 × 50 mm), respectively. The instrument was controlled by Chromeleon® software (version 7.1.0.898). The injection volume was 25 μL. The standard eluent used was a 4.5 mmol L^{-1} Na_2CO_3 + 1.0 mmol L^{-1} $NaHCO_3$ mixture with an addition of 30 vol% acetonitrile (ACN).

Viscosities were measured using a Brookfield DV2T viscometer. 0.5 mL of the corresponding TAAIL was dried in high vacuum to a water content below 100 ppm and was then measured from 20 °C to 80 °C in 5 K steps (see Tables S3–S6 in the ESI†).

IR-spectra were recorded on a Bruker Tensor 37 IR with ATR unit in the range of 4000–600 cm^{-1}.

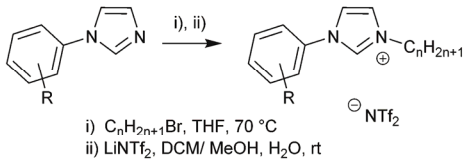
The TEM imaging was performed on a Philips CM20 electron microscopy operated at 200 kV accelerating voltage. Samples were prepared using 200 μm carbon-coated copper grids. 0.05 mL of the NP/IL dispersion was dissolved in 0.5 mL ACN and one drop of the diluted dispersion was placed on the grid. After 30 minutes, the grid was washed with 3 mL ACN and dried in a nitrogen stream. The size distribution was determined manually or with the aid of a digital micrograph from at least 500 individual particles at different position on the TEM grid with the same magnifications.

Examples of selected area electron diffraction (SAED) patterns (Fig. S43–S50 in the ESI†) have been recorded with a Philips CM20 TEM, operated at 200 kV accelerating voltage. For each acquisition, a sample region with a significant amount of material was placed inside the aperture. The objected was illuminated with wide-spread parallel beam obtaining focused diffraction patterns. The diffraction images were calibrated with Debye–Scherrer patterns recorded from a gold reference sample (S106, Plano GmbH, Wetzlar, Germany).

Powder X-ray diffractograms, PXRDs were measured at ambient temperature on a Bruker D2-Phaser using a flat sample holder and Cu-Kα radiation (λ = 1.54182 Å, 35 kV) (Fig. S55 in the ESI†).

Conversion of benzene to cyclohexane was determined by gas chromatography (GC) (PerkinElmer 8500 HSB 6, equipped with a DB-5 film capillary column, 60 m × 0.32 mm, film thickness 25 μm, oven temperature 33 °C, N_2 carrier flow 105 L min^{-1}, 180 °C injection temperature, 75 °C auxiliary gas (Aux) temperature and a flame ionization detector (FID), 250 °C detector temperature).

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019



Scheme 1 The general synthesis of TAAILs with different aryl substitutions and chain lengths.

The electrostatic surface potentials (ESP) of the different IL cations were obtained based on the ground state geometry calculated with Gaussian 16 [46] at the B3LYP/6-311++g(d,p) level of theory.[47–50] All structures were verified as minima by vibrational frequency analysis and the absence of negative eigenvalues. Results have been visualized using GaussView6.[51]

Synthesis of the TAAILs

The synthesis of the TAAILs was a two step synthesis (Scheme 1) starting from substituted aryl imidazoles. The first step was the alkylation of the aryl imidazoles by bromoalkanes to yield the IL-cations with bromide anions. In the second step, the anion (bromide) was exchanged with $LiNTf_2$. The detailed synthesis and characterization of the TAAILs is reported in the ESI.†

M-NP synthesis

Decomposition by microwave heating was carried out under a nitrogen atmosphere. The metal carbonyls were dissolved/suspended (for about 12 h) at room temperature in the TAAILs. Mass of the metal carbonyls was set for 0.5 or 1.0 wt% M-NP in IL dispersion. The mixture was placed in a microwave (CEM, Discover) and irradiated for 10 min at a power of 50 W to an indicated temperature of 230 °C.

Hydrogenation reactions

All catalytic processes were done in a stainless-steel autoclave with glass inlay. In preparation for the hydrogenation reactions, the M-NPs were purified from the excess ILs by washing with 6 mL dry ACN. The purification resulted in a black powder. At the same time, TEM images of these washed M-NPs have shown that the primary particles stay separated, presumably due to a remaining immediately surrounding IL-layer (Fig. S54 in the ESI†). The catalyst and the substrate (benzene) were loaded in the autoclave and purged three times with H_2. The stirring rate was 800 rpm and the heating temperature was 70 °C. After 30 minutes, the autoclave was charged with 10 bars of H_2. The reaction was stopped at maximal conversion and the products were analyzed by headspace GC. The hydrogenation runs were repeated several times.

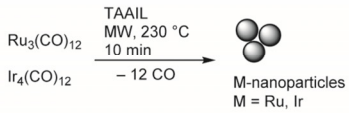
Results and discussion

The general synthesis of TAAILs is shown in Scheme 1 and the structures of the employed TAAIL cations used are depicted in Fig. 1. The corresponding ILs **2a** to **4e** can be obtained in large gram scale and the synthesis route tolerates a variety of aryl substitutions as well as alkyl chains (see details in ESI†).

The ILs were characterized by NMR, ion chromatography, Karl Fischer titration and elemental analysis (details are given in the ESI†). The anion purity was determined by ion chromatography to be above 98.8 wt% (Table S2 and Fig. S3–S12 in the ESI†).[52] Thermogravimetric analysis (TGA) revealed that all TAAILs decompose at temperatures higher than 340 °C and are therefore suitable for microwave irradiation at 230 °C (Table S1 and Fig. S1 in the ESI†).

The synthesis of M-NPs from metal carbonyls in ILs is well known.[15,16,39,43] Ruthenium or iridium carbonyl ($Ru_3(CO)_{12}$ or $Ir_4(CO)_{12}$) were suspended in the IL. Precursor decomposition by microwave irradiation in ILs was achieved within 10 minutes using a power of 50 W to give a temperature of about 230 °C in the reaction mixture (Scheme 2). A black NP dispersion was reproducibly obtained by repeated decompositions of the precursors in the TAAILs.

Small M-NPs with an average size below 4 nm and small size dispersions of mostly ±0.1–0.3 nm were readily obtained, according to TEM analysis (Table 1). The small particle size is explained by the microwave assisted synthesis. Rapid heating



Scheme 2 Synthesis scheme of ruthenium- and iridium-nanoparticles from $Ru_3(CO)_{12}$ or $Ir_4(CO)_{12}$ by microwave (MW) assisted thermal decomposition in TAAILs.

Table 1 M-NP size determination in TAAILs[a]

TAAIL	Identity[b]	TEM ∅[c,d], (nm)
1-Butyl-3-methyl imidazolium IL		
$[BMIm]NTf_2$ (**1**)	Ru	2.7 ± 0.1
	Ir	1.7 ± 0.1
2-Methylphenyl-substituted TAAIL		
$[Ph_{2\text{-}Me}_Im_C4]NTf_2$ (**2a**)	Ru	3.9 ± 0.1
$[Ph_{2\text{-}Me}_Im_C5]NTf_2$ (**2b**)	Ru[e]	3.5 ± 0.3
	Ir	2.3 ± 0.1
$[Ph_{2\text{-}Me}_Im_C9]NTf_2$ (**2d**)	Ir[e]	1.4 ± 0.1
$[Ph_{2\text{-}Me}_Im_C11]NTf_2$ (**2e**)	Ir	1.8 ± 0.1
4-Methoxy-substituted TAAIL		
$[Ph_{4\text{-}OMe}_Im_C5]NTf_2$ (**3b**)	Ru	3.9 ± 0.3
$[Ph_{4\text{-}OMe}_Im_C8]NTf_2$ (**3c**)	Ru[e]	2.2 ± 0.1
$[Ph_{4\text{-}OMe}_Im_C11]NTf_2$ (**3e**)	Ir	1.5 ± 0.1
2,4-Dimethylphenyl-substituted TAAIL		
$[Ph_{2,4\text{-}Me}_Im_C5]NTf_2$ (**4b**)	Ru	3.3 ± 0.1
	Ir	1.5 ± 0.1
$[Ph_{2,4\text{-}Me}_Im_C9]NTf_2$ (**4d**)	Ir	1.6 ± 0.1
$[Ph_{2,4\text{-}Me}_Im_C11]NTf_2$ (**4e**)	Ir[e]	1.5 ± 0.1

[a] 0.5/1.0 wt% M-NP/TAAIL dispersions obtained by microwave-assisted heating for 10 min at 230 °C. [b] The identity of the NPs was determined by ATR-IR and SAED. [c] Average diameter (∅). [d] See Experimental section for TEM measurement conditions; at least 500 particles were used for the size analysis. [e] Amorphous.

to above 230 °C within ~2 min by microwave irradiation leads to a rapid decomposition of the carbonyl precursors, hence a high rate for the formation of the nucleation sites. The large number of seeds thus formed, can only grow until the available starting material has been used up. Because ILs show a high dissipation factor (tan δ) for the conversion of microwave energy into heat[29,53] this leads to localized superheating. As soon as metal particles have formed, they will also absorb the microwave radiation, thereby creating 'hot spots' where the temperature will be even higher than the average temperature reading for the whole sample. Further, the small size is evidence that the growing NPs are effectively stabilized by the IL already in the early growth stages.[54] We also note that the solid metal carbonyls were and had to be finely dispersed in the IL by stirring for several hours. Upon immediate microwave irradiation of little-dispersed metal carbonyl in IL hot spots are formed at the solid particles which melt the glass of the vial.

The crystalline parts of the M-NPs were phase pure face centered cubic (fcc) Ru or fcc Ir metal as seen from selected area electron diffraction (SAED) (Fig. S43–S50 in the ESI†). Each sample was analyzed on a large scale and TEM images were taken from different positions on the grid to ensure the representative nature of the depicted aggregation. Complete decomposition of the metal carbonyl was ascertained by the disappearance of the characteristic carbonyl stretches between 2057–1982 cm^{-1} by attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR) (Fig. 2 and Fig. S13–S26 in the ESI†).

Ru-NPs in TAAILs

Fig. 3 shows representative TEM pictures of the Ru-NPs obtained from the decomposition of $Ru_3(CO)_{12}$ in different TAAILs. The average particle size is between 2.2 and 3.9 nm with size distributions as standard deviation (σ) usually between ±0.1–0.3 nm (Table 1). The 2-methylphenyl-substituted TAAILs **2a** and **2b** lead to an aggregation of the primary NPs.

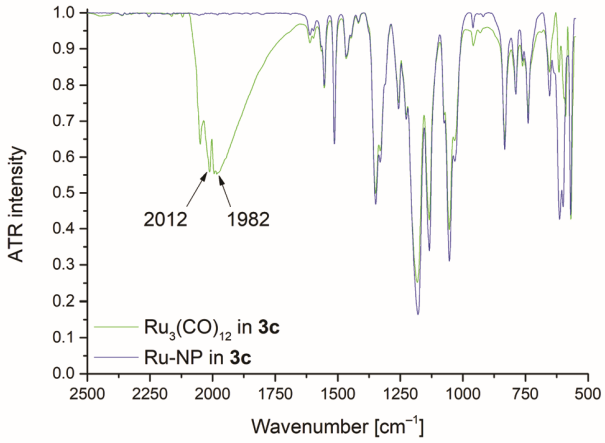


Fig. 2 ATR-IR spectra of $Ru_3(CO)_{12}$/TAAIL **3c** dispersion (green) with the metal-bound carbonyl stretches at 2012 cm^{-1} and 1982 cm^{-1} for the terminal and bridging CO ligands and the resulting Ru-NP/TAAIL **3c** dispersion (blue) after microwave irradiation. See Fig. S13–S16 in ESI† for the analogous ATR-IR spectra of $Ir_4(CO)_{12}$/TAAIL.

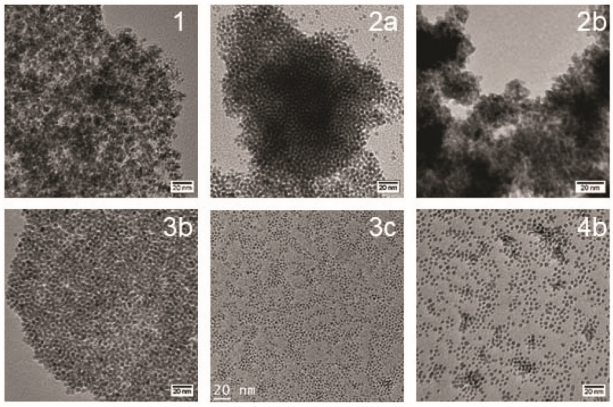


Fig. 3 TEM pictures of Ru-NPs from $Ru_3(CO)_{12}$ in different TAAILs at uniform magnifications with scale bars of 20 nm: [BMIm]NTf_2 (**1**) ([$Ph_{2\text{-Me}}$_Im_C4]NTf_2 (**2a**), [$Ph_{2\text{-Me}}$_Im_C5]NTf_2 (**2b**), [$Ph_{4\text{-OMe}}$_Im_C5]NTf_2 (**3b**), [$Ph_{4\text{-OMe}}$_Im_C8]NTf_2 (**3c**) and [$Ph_{2,4\text{-Me}}$_Im_C5]NTf_2 (**4b**). See the Fig. S27–S40 in the ESI† for further TEM images and histograms of the particle size distributions.

The primary Ru-NPs which were obtained in the 4-methoxyphenyl- or 2,4-dimethylphenyl-substituted TAAILs **3b**, **3c** and **4b** were well separated. The Ru-NPs in 3-pentyl-1-(4-methoxyphenyl)-1*H*-imidazolium IL (**3b**) form a close-packed array when brought onto the TEM grid (Fig. 3). Each NP is surrounded mostly by six, occasionally also five or seven other NPs.

To determine whether TAAILs provide a better separation compared to "common" 1,3-dialkylimidazolium ILs, Ru-NPs were synthesized in [BMIm]NTf_2 (**1**) following the same synthesis route. The NPs are clearly more aggregated than the NPs in the TAAILs **3b**, **3c** and **4b**.

Ir-NP in TAAILs

Fig. 4 shows representative TEM pictures of the iridium-nanoparticles (Ir-NPs) obtained from the decomposition of $Ir_4(CO)_{12}$ in different TAAILs. The average particle size is between 1.3 and 2.4 nm with size distributions as standard deviation (σ) usually between ±0.1–0.2 nm (Table 1). The Ir-NPs are consistently slightly smaller than the Ru-NPs (Table 1). This can be explained by either a faster decomposition rate for $Ir_4(CO)_{12}$ over $Ru_3(CO)_{12}$, hence more rapid nucleation for Ir over Ru, or a slower growth rate for Ir over Ru. Thermogravimetry shows an earlier onset for $Ru_3(CO)_{12}$ than $Ir_4(CO)_{12}$ decomposition (Fig. S2†). Yet, this difference in thermodynamic stability does not reflect the reaction kinetics for decomposition, cluster nucleation and growth when the reaction energy is available. With a limited amount of precursor, a faster nucleation rate will lead to smaller particles. The same is true for slower nucleation together with a much slower growth rate.

The 2-methylphenyl-substituted TAAILs **2b** and **2e** lead again to an aggregation of the primary Ir-NPs. The degree of aggregation in the 2-methylphenyl-TAAIL **2d** and in the 4-methoxyphenyl-TAAIL **3e** is less, albeit the NPs arranged in partially ordered two-dimensional layers, as seen before for

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

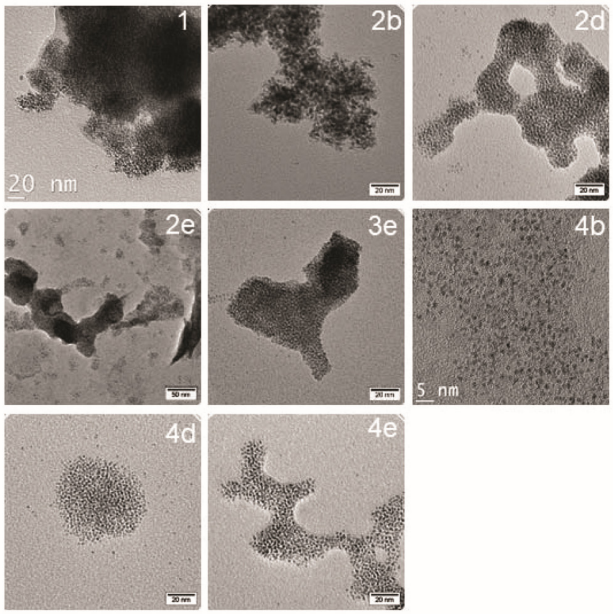


Fig. 4 TEM pictures of Ir-NP from $Ir_4(CO)_{12}$ in different TAAILs at uniform magnifications with scale bars of 20 nm, except **4b**: $[BMIm]NTf_2$ (**1**), $([Ph_{2\text{-}Me}_Im_C5]NTf_2$ (**2b**), $[Ph_{2\text{-}Me}_Im_C9]NTf_2$ (**2d**), $[Ph_{2\text{-}Me}_Im_C11]NTf_2$ (**2e**), $[Ph_{4\text{-}OMe}_Im_C11]NTf_2$ (**3e**), $[Ph_{2,4\text{-}Me}_Im_C5]NTf_2$ (**4b**), $[Ph_{2,4\text{-}Me}_Im_C9]NTf_2$ (**4d**), and $[Ph_{2,4\text{-}Me}_Im_C11]NTf_2$ (**4e**). See the Fig. S27–S40 in the ESI† for further TEM images and histograms of the particle size distributions.

Ru-NPs with the IL **3b**. Only the primary Ir-NPs, which were obtained in the 2,4-dimethylphenyl-substituted TAAILs **4b**, **4d** and **4e**, were rather well separated (Fig. 4). Ir-NPs which were synthesized in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**1**) were again clearly more aggregated than the NPs in the TAAILs **2d**, **4b**, **4d** and **4e**.

In view of the very small size range of both the Ru- and Ir-NPs, respectively, a possible influence of the 3-alkyl chain length of the imidazolium cation in the TAAIL on the particles size is not evident (Fig. S41 in the ESI†). In the literature, longer alkyl chain lengths are reported to cause either an increase[55,56] or decrease[57] in NP size. For Ru-NPs, the interaction energy of imidazolium cations with long alkyl chain lengths ($C > 6$) was found to be higher than the interaction energy with short alkyl chain lengths ($C = 4$).[58] Other sources state a non-existing influence between alkyl chain length and particle size.[17]

Analysis of NP aggregation in TAAILs

All used TAAILs are suitable for the microwave-induced synthesis of Ru- and Ir-NPs, but they induce different separation or aggregation effects of the NPs.

In summary, good NP segregation was largely observed for the 4-methoxyphenyl-substituted TAAILs **3** (for Ru) and for the 2,4-dimethylphenyl-substituted TAAILs **4** (for both Ru and Ir, Fig. 5). Whereas for 2-methylphenyl-substituted TAAILs **2** (for both Ru and Ir, Fig. 5), a significant aggregation was found.

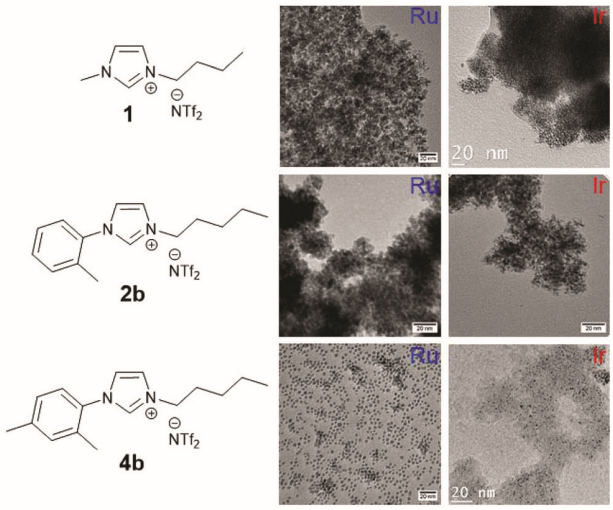


Fig. 5 Exemplary correlation of the aryl substitution of the TAAIL cation (left) and different aggregation pattern from TEM images of Ru-NP (middle) and Ir-NP (right) for 1-butyl-3-methyl imidazolium (**1**), 2-methyl- (*e.g.* **2b**) and 2,4-dimethyl (*e.g.* **4b**) substituted aryl rings.

Especially, the strong influence of the 4-methylphenyl substituent on the aryl ring, which prevents NP aggregation, is surprising. We therefore attempted to evaluate the substitution effect by calculating the electrostatic surface potentials (ESP). Fig. 6 shows the ESP plots of the imidazolium cations of the ILs **2b**, **3b** and **4b**. The calculations suggest that both the oxygen atom of the 4-methoxy (**3b**) and the 4-methyl (**4b**) group assume a negative electrostatic potential, which seems to be crucial for low NP aggregation. The 2-methylphenyl-substituent in the TAAILs **2** and **4** has no negative electrostatic potential on the *ortho* position. We note that the highly negative electrostatic potential at the terminal methyl group of the alkyl chain does not seem to contribute to the segregation or aggregation effect of the TAAILs.

We also investigated the viscosity and density of the TAAILs (Table 2 and Tables S3–S6 in the ESI†). The viscosity measurements indicate that all TAAILs have an intermediate viscosity

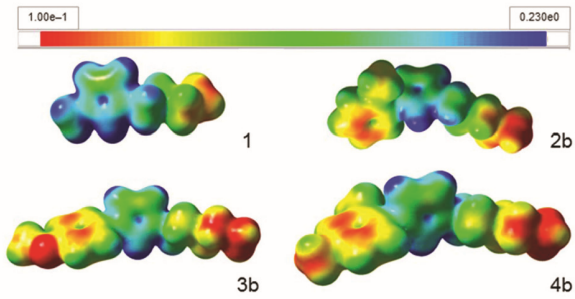


Fig. 6 Electrostatic surface potential plots of butyl-methylimidazolium **1** and the three different substituted aryl rings in the TAAILs cations, exemplified by **2b** (for 2-methyl), **3b** (for 4-methoxy) and **4b** (for 2,4-dimethyl).

Table 2 Viscosity and densities of different TAAILs measured at 20 °C

TAAIL	Viscosity (cP)[a]	Density (g cm^{-3})
[$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C4]NTf_2 (**2a**)	419 ± 9	—
[$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C5]NTf_2 (**2b**)	437 ± 9	1.396
[$Ph_{4\text{-}OMe}$_Im_C5]NTf_2 (**3b**)	591 ± 9	1.399
[$Ph_{2,4\text{-}Me}$_Im_C5]NTf_2 (**4b**)	690 ± 9	1.349

[a] Measured at room temperature.

between 419 and 690 cP. As viscosity decreases in a logarithmic function with temperature, these differences become almost negligible at the reaction temperature of 230 °C. Therefore, there is no effect of the viscosity on the formation of the M-NPs. Also, the viscosity range of the ILs at 20 °C between 419 to 690 cP is not large enough to rationalize the observed aggregation differences. The differences of the densities of the TAAILs are also too small to be taken as the basis of any change in the aggregation of the NPs.

NP–NP aggregation is not mediated by IL–solvent interactions

It might be possible that the aggregation of the NPs is an artefact of the TEM grid preparation. The TEM samples have been prepared by diluting 0.05 mL of the NP/IL dispersion with 0.5 mL ACN. One drop of this dispersion was placed on the TEM grid and dried in a nitrogen stream. After 30 minutes, the grid was carefully washed with 3 mL ACN and dried again. The interactions of the ILs with the solvents upon washing might hinder or enhance the self-interactions of the M-NPs; this solvent-mediated effect might explain the aggregation/separation behaviour of the M-NPs observed in the TEM. Thus, to rule out a possible artefact of the TEM images through the washing procedure of the sample preparation, a possible correlation between the solubility of the TAAILs in the washing agents (*i.e.* the solvents) and the aggregation of the M-NPs was investigated. The four TAAILs **2b**, **3b**, **3e** and **4b** have been considered as they cause different M-NP aggregation effects.

Therefore, an IL solubility screening in different solvents (water, *n*-hexane, and in the two washing agents dichloromethane (DCM) and ACN was performed by means of thermodynamic model predictions. In this work, ε-ePC-SAFT equation of state was used for that purpose. ε-ePC-SAFT is a new model for systems containing ILs. It was successfully used for the modelling of solubility in systems containing ILs[59] and is an extension to the original ePC-SAFT.[60–63] For further information on the method and its application, see section 8 in the ESI.† To exclude solvent-mediated interactions of the washing agents on the aggregation/separation behaviour of the M-NPs, qualitative statement on the solubility predictions with ε-ePC-SAFT is summarized in Table 3.

All mixtures of ACN + IL and DCM + IL were predicted to be completely miscible. Thus, this phase behaviour is independent of the kind of IL; this is a first hint for the fact that solvent-IL interactions are not responsible for aggregation effects. The modelling was performed without using binary interaction parameters and thus, the predicted miscibility had to be additionally verified two-fold. First, 1 : 1 (v : v) mixtures of ACN + IL and DCM + IL were prepared, and a single stable liquid phase was observed for every mixture, *i.e.* phase separation did not occur within a period of one week. Second, to further confirm the predictions, the solubility of the ILs in water and in *n*-hexane was predicted with ε-ePC-SAFT. The calculated numerical results can be found in Table S12 in the ESI.† To summarize these findings, inhomogeneity was predicted with ε-ePC-SAFT for all mixtures water + IL, and for all mixtures *n*-hexane + IL. The only exception was the mixture *n*-hexane + IL **4b**, for which ε-ePC-SAFT did not predict the coexistence of two different phases; this result has a minor impact on the general findings. As to be expected, the solubility of the considered ILs in water decrease with increasing hydrophobic tail, and *vice versa* for the IL solubility in *n*-hexane. To make the statement more quantitative, the exact values of the activity coefficients were investigated for IL–ACN and IL–DCM mixtures. This was verified by a comparison of the activity coefficients of all ILs under investigation in the mixtures. Activity coefficients lower than unity indicate that the IL is attracted to the solvent resulting in homogenous mixtures. These ε-ePC-SAFT predicted results are shown in Fig. 7. It can be observed that all activity coefficients are significantly lower than unity (0.05–0.25) and comparable in an absolute scale. The interactions between IL–ACN are very similar to the interaction IL–DCM, suggesting that both solvents have a comparable influence on the grid preparation.

However, there are huge differences in activity coefficients within a homologous series. For increasing chain length the activity coefficients of the ILs decrease significantly, which indicates the strong dependency of the cation chain length on IL–solvent interactions. However, a dependency between aggre-

Table 3 Overview on the miscibility of different solvents with the investigated ILs

Solvent Ionic liquid	Water[a]	*n*-Hexane[a]	ACN[b]	DCM[b]
2b	LLE	LLE	Completely miscible*	Completely miscible*
3b	LLE	LLE	Completely miscible*	Completely miscible*
3d	LLE	LLE	Completely miscible*	Completely miscible*
4b	LLE	Completely miscible	Completely miscible*	Completely miscible*

[a] LLE = liquid–liquid equilibria. [b] Calculated miscibility is in agreement with IL-solvent mixing experiments which show no phase separation over one week.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

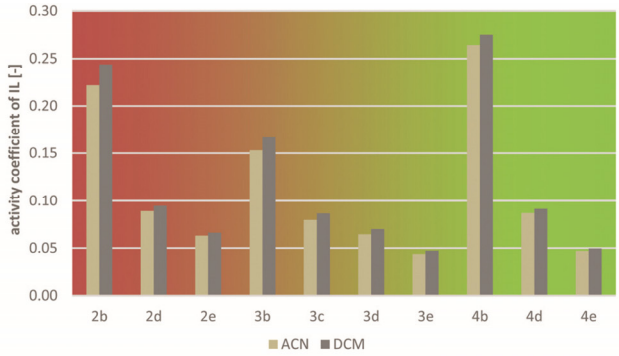


Fig. 7 Activity coefficients of the investigated ILs in the washing agents ACN or DCM predicted with ε-ePC-SAFT using the parameters listed in Table S8.† Conditions: p = 1 bar, T = 298.15 K, x_{IL} = 0.5 mol mol^{-1}. High NP aggregation on the left hand side (orange) and good NP separation on the right side (green).

gation and alkyl chain length of the cation was not observed experimentally.

Additionally, Fig. 7 allows comparing IL–solvent interactions for ILs that cause very different experimental aggregation behaviour. The four TAAILs **2b**, **3b**, **3e** and **4b** were classified into causing NP separation (**3b**, **3e**, **4b**) and NP aggregation (**2b**). It can be seen in Fig. 7 that the activity coefficients of **2b** and of **4b** are practically identical. Based on these ε-ePC-SAFT results, it can be concluded that IL–solvent interactions do not cause NP–NP aggregation. Thus, it is confirmed that the use of ACN or DCM as washing agents did not cause the observed aggregation effects. An artefact-like effect on the aggregation through differences in the IL–solvent interaction can thus be excluded.

Hydrogenation of benzene with Ru-NP produced in TAAILs

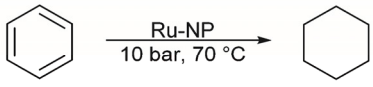
Ru-NPs with different degree of aggregation in the TAAILs **2b** (agglomerated) and **4b** (separated) (Fig. 3) were tested for their catalytic activity in the hydrogenation of benzene to cyclohexane (Scheme 3).

The hydrogenation of benzene to cyclohexane has been studied extensively[64–67] and is of great interest in the petroleum industry and for the industrial production of cyclohexane. In Diesel fuel the aromatic content needs to be removed by hydrogenation to fulfill environmental regulations.[68,69] Cyclohexane is important for the synthesis of fine chemicals[70] and is used, for example, as a precursor for the production of nylon-6 and nylon-66.[71]

Freshly synthesized Ru-NPs were used in a Büchi high-pressure, stainless-steel autoclave under IL- and organic solvent-free conditions. The autoclave was charged with the Ru-NPs (4 mg) and the substrate (0.9 g). The autoclave was purged with H_2 at least three times and was heated to 70 °C. After reaching the reaction temperature, the autoclave was pressurized with 10 bar of H_2. The reaction was stopped at maximal conversion and the product was analyzed by headspace gas chromatography. The hydrogenation runs were repeated with catalyst recycling by removing the volatile product (and possibly remaining substrate) through the gas phase in vacuum and charging the autoclave with fresh substrate under inert conditions. At the end, the Ru-NPs were checked by TEM, SAED and PXRD for differences to the pre-catalysis state (Fig. S54 and S55 in the ESI†). Also the TOF values were calculated for 95% conversion because the reaction rate decreases with the decrease in benzene substrate concentration (Fig. 8, Table 4).

It could be observed that the activity of the Ru/**4b** catalyst increased up to the eighth run to reach a TOF of 760 h^{-1}. The conversion was nearly quantitative for all hydrogenation runs. The increase in activity could result from surface cleaning of adsorbed and deactivating solvent, carbon or oxygen species, or an initially present CO cover of active sites, which has to be removed first. After ten runs the Ru-NPs grew from 3 to 4 nm and began to agglomerate (Fig. S54 in the ESI†), even if there was no significant loss of catalytic activity. Also, after ten runs, the nanoparticles had assumed a slime-like texture, which did not even solidify with several washing steps.

Even before catalysis, the crystallinity of the Ru-NPs was very low, as evidenced by the broad reflection between 40–50° 2theta (Fig. S55, ESI†). For an effective catalysis, the amount of Ru-NPs was kept as small as possible. These small amounts of Ru-NPs, which were subsequently available for PXRD analysis, did not allow obtaining a meaningful diffraction diagram (Fig. S55, ESI†). Alternatively, SAEDs were measured on TEM images of the nanoparticles (Fig. S54, ESI†), showing the fcc phase for the Ru-NPs before and after catalysis (Fig. 9).



Scheme 3 Hydrogenation of benzene to cyclohexane with Ru-NPs produced in TAAILs.

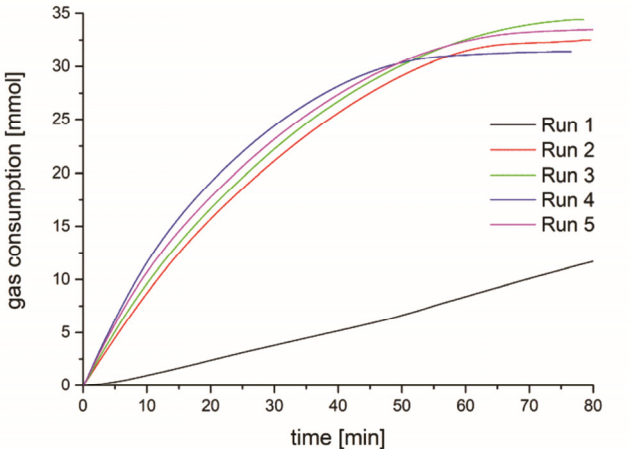


Fig. 8 H_2-uptake over time for the hydrogenation of benzene (0.91 g, 1.0 mL, 11.7 mmol) with Ru/**4b** (5.1 mg, 5.05 × 10^{-2} mmol), 70 °C and 10 bar H_2. For clarity, the runs 6–10 are given in Fig. S52 in the in the ESI.†

Table 4 Hydrogenation of benzene to cyclohexane with Ru-NPs produced in **4b**[a]

Catalyst	Conversion[b,c] (%)	Time[d] (min)	TOF[e] (h^{-1})	$TOF_{surface}$[f] (h^{-1})
Ru/**4b**	>99	278	49	122
2nd run	>99	77	218	529
3rd run	>99	75	214	521
4th run	>99	71	256	623
5th run	>99	78	222	542
6th run	97	63	249	606
7th run	>99	61	306	746
8th run	>99	51	312	760
9th run	>99	52	303	738
10th run	97	69	217	529
Ru/**4b**/CS_2[g]	0	240	0	0
Ru/**2b**	33	242	19	64
2nd run	42	241	23	79
3rd run	37	242	18	61

[a] Hydrogenation reaction at 70 °C, 10 bar H_2 using Ru-NPs produced in **4b**. [b] Calculated based on the H_2-consumption. [c] Controlled by headspace GC. [d] Time needed for the given maximum conversion. [e] Turnover frequency = activity as (mol cyclohexane) (mol Ru)$^{-1}$ h^{-1} based on total quantity of Ru present in the nanomaterial. [f] Turnover frequency = activity as (mol cyclohexane) (mol Ru)$^{-1}$ h^{-1} based on the estimated mol (Ru) at the NP surface; see ESI for estimation of surface atoms. [g] CS_2 (0.02 mmol) was dissolved in benzene. The mixture was added to the Ru-NPs before pressurizing the reactor. No conversion could be detected by headspace GC.

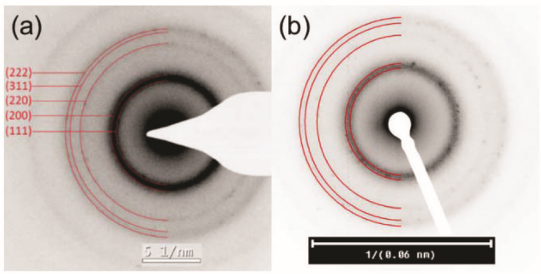


Fig. 9 SAEDs of 1.0 wt% Ru-NPs in **4b** from $Ru_3(CO)_{12}$ before (a) and after catalysis (b) (Ru reference peaks in red from COD 1534914, face centered cubic (fcc) structure with space group $Fm\bar{3}m$).

The catalysis was repeated with the strongly agglomerated Ru-NPs produced in **2b** to compare these results with the separated Ru-NPs produced in **4b** (Table 4, Fig. S53 in the ESI†). The activity of Ru/**2b** was much lower than the activity of Ru/**4b** with a maximal TOF of 79 h^{-1} in the second hydrogenation run. We suggest that the strong aggregation blanks the surface of the Ru-NPs.

As stated in previous works, Ru-NPs can act as reservoirs of active Ru clusters, atoms, or ions, in a mechanism that leaches from the Ru-NPs to act as homogeneous catalysts.[39,72] To test whether the Ru catalyst is homogenous or heterogeneous we added a well-known ruthenium catalyst poison, CS_2. Finke *et al.*[73,74] described this method before. In a heterogeneous catalyst, only a fraction of metal-particle is found on the surface and is catalytically active, so it is possible to poison the catalyst completely with less than 1 equiv. CS_2.[75] For a molecular, homogeneous catalyst ≥1 equiv. CS_2 is needed to poison the catalyst. To poison the catalyst Ru/**4b** 0.41 equiv. CS_2 (corresponding to the surface atoms of Ru/**4b**) were added to the substrate. Even after 4 h, no benzene hydrogenation could be detected (Table 4) which is a strong evidence for a heterogeneous catalyst.

Conclusions

The microwave-assisted thermal decomposition of exemplifying ruthenium and iridium carbonyls indicates a good stabilization of very small M-NPs by TAAILs. The phase purity and absence of carbonyl groups were proven by selected area electron diffraction and attenuated total reflection infrared spectroscopy. Among the different aryl substitution patterns and in comparison to 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**1**) strong aggregation effects of the primary NPs are evident for **1** and the 2-methylphenyl-substituted ILs (**2**) while the 4-methoxyphenyl- (**3**) and 2,4-dimethylphenyl-substituted ILs (**4**) lead to well separated particles. This aggregation difference could be traced to the differences in the electron density of the substituents on the phenyl group, such that the 4-methoxy and 4-methyl groups assume a higher negative electrostatic potential. The 2-methyl substituent on the phenyl ring in **2** (and **4**) and also the 3-methyl group on the imidazolium core in **1** possesses less electron density. This work shows that the implementation of an electron donating *para*-substituent on the phenyl ring in the phenylimidazolium cation is an easy measure to achieve well-separated M-NPs if aggregation is a problem and is desired to be avoided.

Aggregation effects induced by interactions of the washing agents with the ILs in the TEM preparation could be ruled out by ε-ePC-SAFT modelling of activity coefficients and IL solubility in the solvents.

Separated Ru-NPs produced in **4b** were re-usable catalysts for the hydrogenation of benzene. The hydrogenation was successful with turnover frequencies up to 760 h^{-1} over ten catalysis runs, whereas agglomerated Ru-NPs produced in **2b** show low activity up to 79 h^{-1}. Further investigation can focus on supplemental separation of high agglomerated M-NPs like magnetic cobalt or iron nanoparticles.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work has been supported by the German Science Foundation (DFG) within the priority program SPP 1708 "*Material Synthesis Near Room Temperature*" (grant STR 526/20-1/2 for TS, grant HE 7165/7-1 for CH and grant JA 466/31-1/2 for CJ). We acknowledge the Ernst Ruska-Centre (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany) and

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

Dr Juri Barthel for access to the TEM facility and technical support under project number ER-C A-060. We thank Mr Volker Kree (Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf, Germany) for part of the TEM and SAED measurements.

Notes and references

1 M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss and A. P. Alivisatos, *Science*, 1998, **281**, 2013–2016.
2 K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li and V. M. Rotello, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 2739–2779.
3 J. H. Li and J. Z. Zhang, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 3015–3041.
4 W. L. Barnes, A. Dereux and T. W. Ebbesen, *Nature*, 2003, **424**, 824–830.
5 P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J. M. Tarascon, *Nature*, 2000, **407**, 496–499.
6 L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini and E. Tondello, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 487–505.
7 J. D. Scholten, B. C. Leal and J. Dupont, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 184–200.
8 D. Astruc, F. Lu and J. R. Aranzaes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7852–7872.
9 P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang and D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **287**, 114–136.
10 J. M. Walker and J. M. Zaleski, *Nanoscale*, 2016, **8**, 1535–1544.
11 A. Gual, C. Godard, S. Castillón and C. Claver, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 11499–11512.
12 J. Aguilera, I. Favier, M. Sans, A. Mor, A. Álvarez-Larena, O. Illa, M. Gómez and R. M. Ortuño, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 810–819.
13 Y. Huang, Y. Mao, Y. Cheng, L. Wang and X. Li, *Appl. Catal., A*, 2015, **495**, 124–130.
14 L. Foppa, L. Luza, A. Gua, D. E. Weibel, D. Eberhardt, S. R. Texeira and J. Dupont, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 2827–2834.
15 D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann, P. Steurer, R. Mülhaupt, E. Redel and C. Janiak, *Carbon*, 2011, **49**, 1326–1332.
16 R. Marcos Esteban, K. Schütte, D. Marquardt, J. Barthel, F. Beckert, R. Müllhaupt and C. Janiak, *Nano-Struct. Nano-Objects*, 2015, **2**, 28–34.
17 S. Wegner, C. Rutz, K. Schütte, J. Barthel, A. Bushmelev, A. Schmidt, K. Dilchert, R. A. Fischer and C. Janiak, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 6330–6340.
18 W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, 1901, **37**, 385.
19 W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, Engelmann, Leipzig, 1896.
20 C. Janiak, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, 2013, **68**, 1059–1089.
21 C. Vollmer and C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2039–2057.
22 P. S. Campbell, M. H. G. Prechtl, C. C. Santini and P.-H. Haumesser, *Curr. Org. Chem.*, 2013, **17**, 414–429.
23 D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff and C. Feldmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 11050–11060.
24 E. Ahmed, J. Breternitz, M. F. Groh and M. Ruck, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 4874–4885.
25 H. Kaper, F. Endres, I. Djerdj, M. Antonietti, B. M. Smarsly, J. Maier and Y.-S. Hu, *Small*, 2007, **3**, 1753–1763.
26 M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly and Y. Zhou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 4988–4922.
27 D. Marquardt and C. Janiak, *Nachr. Chem.*, 2013, **61**, 754–757.
28 J. Dupont and J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1780–1804.
29 P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3772–3789.
30 J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, **15**, 341–350.
31 E. Redel, M. Walter, R. Thomann, C. Vollmer, L. Hussein, H. Scherer, M. Krüger and C. Janiak, *Chem. – Eur. J.*, 2009, **15**, 10047–10059.
32 E. Redel, R. Thomann and C. Janiak, *Chem. Commun.*, 2008, 1789–1791.
33 E. Redel, R. Thomann and C. Janiak, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 14–16.
34 T. Strassner and S. Ahrens, *EP* 2254871B1, 2008.
35 S. Ahrens, A. Peritz and T. Strassner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 7908–7910.
36 T. Strassner, T. Schulz, G. Bernhard, J. Raff and F. Lehmann, *EP* 2739572B1, 2013.
37 F. Schroeter, S. Lerch, M. Kaliner and T. Strassner, *Org. Lett.*, 2018, **20**, 6215–6219.
38 C. Vollmer, R. Thomann and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 9722–9727.
39 C. Vollmer, E. Redel, K. Abu-Shandi, R. Thomann, H. Manyar, C. Hardacre and C. Janiak, *Chem. – Eur. J.*, 2010, **16**, 3849–3858.
40 T. Gutel, J. Garcia-Anton, K. Pelzer, K. Philippot, C. C. Santini, Y. Chauvin, B. Chaudret and J.-M. Basset, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3290–3292.
41 E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, R. F. P. Fichtner and J. Dupont, *Chem. – Eur. J.*, 2004, **10**, 3734–3740.
42 K. Pelzer, O. Vidoni, K. Philippot, B. Chaudret and V. Collière, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**, 118–126.
43 J. Krämer, E. Redel, R. Thomann and C. Janiak, *Organometallics*, 2008, **27**, 1976–1978.
44 E. Redel, J. Krämer, R. Thomann and C. Janiak, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 1069–1075.
45 G. S. Fonseca, G. Machado, S. R. Teixeira, G. H. Fecher, J. Morais, M. C. M. Alves and J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **301**, 193–204.
46 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov,

J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

47 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.

48 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785–789.

49 P. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11623–11627.

50 S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200–1211.

51 R. Dennington, T. A. Keith and J. M. Millam, *GaussView, Version 6*, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.

52 C. Rutz, L. Schmolke, V. Gvilava and C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, **643**, 130–135.

53 M. Larhed, C. Moberg and A. Hallberg, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 717–727.

54 E. Redel, M. Walter, R. Thomann, L. Hussein, M. Krüger and C. Janiak, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 1159–1161.

55 M. Yang, P. S. Campbell, C. C. Santini and A. V. Mudring, *Nanoscale*, 2014, **6**, 3367–3375.

56 Y. Hatakeyama, M. Okamoto, T. Torimoto, S. Kuwabata and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 3917–3922.

57 P. Migowski, G. Machado, S. R. Texeira, M. C. M. Alves, J. Morais, A. Traverse and J. Dupont, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4814–4821.

58 A. Podgorsek, A. Pensado, C. Santini, M. Gomes and A. Padua, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 3537–3547.

59 M. Bülow, X. Ji and C. Held, *Fluid Phase Equilib.*, 2019, submitted.

60 K. Klauke, D. H. Zaitsau, M. Bülow, L. He, M. Klopotowski, T.-O. Knedel, J. Barthel, C. Held, S. P. Verevkin and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 5083–5097.

61 X. Ji, C. Held and G. Sadowski, *Fluid Phase Equilib.*, 2012, **335**, 64–73.

62 X. Ji, C. Held and G. Sadowski, *Fluid Phase Equilib.*, 2014, **363**, 59–65.

63 C. Held, T. Reschke, S. Mohammad, A. Luza and G. Sadowski, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2014, **92**, 2884–2897.

64 H. Bi, X. Tan, R. Dou, Y. Pei, M. Qiao, B. Sun and B. Zong, *Green Chem.*, 2016, **18**, 2216–2221.

65 Y. Wan, C. Chen, W. Xiao, L. Jian and N. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **171**, 9–13.

66 K. B. Sidhpuria, H. A. Patel, P. A. Parikh, P. Bahadur, H. C. Bajaj and R. V. Jasra, *Appl. Clay Sci.*, 2009, **42**, 386–390.

67 E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner and J. Dupont, *Chem. – Eur. J.*, 2004, **10**, 3734–3740.

68 S. K. Sharma, K. B. Sidhpuria and R. V. Jasra, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2011, **335**, 65–70.

69 A. Stanislaus and B. H. Cooper, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1994, **36**, 75–123.

70 K. Weissermel and H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

71 J.-F. Le Page, *Applied Heterogeneous Catalysis: Design, Manufacture, Use of Solid Catalysts*, Technip, Paris, 1987.

72 L. Durán Pachón and G. Rothenberg, *Appl. Organomet. Chem.*, 2008, **22**, 288–299.

73 B. J. Hornstein, J. D. Aikon III and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 1625–1638.

74 Y. Lin and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 4891–4910.

75 J. A. Widegren, M. A. Bennett and R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 10301–10310.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

Electronic Supplementary Material (ESI) for Nanoscale.
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

Aggregation control of Ru and Ir nanoparticles by tunable aryl alkyl imidazolium ionic liquids

Laura Schmolke,[a] Swantje Lerch,[b] Mark Bülow,[c] Marvin Siebels,[a] Alexa Schmitz,[a] Jörg Thomas,[d] Gerhard Dehm,[d] Christoph Held,[c] Thomas Strassner,*[b] and Christoph Janiak,*[a]

Address: [a] Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany. Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286.

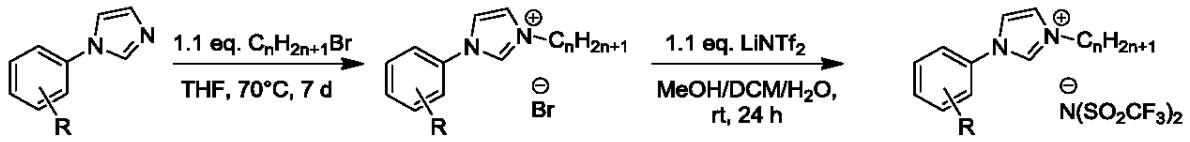
Email: janiak@uni-duesseldorf.de

[b] Professur für Physikalische Organische Chemie, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden

[c] Laboratory of Thermodynamics, Technische Universität Dortmund, Emil-Figge-Str 70, 44227 Dortmund, Germany. Email: Christoph.Held@tu-dortmund.de

[d] Department Structure and Nano- / Micromechanics of Materials, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 40237 Düsseldorf, Germany.

1 Synthesis of TAAILs



Scheme S1 General synthesis of TAAILs with different aryl substitutions and chain lengths.

The synthesis of the tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAILs) was a two step synthesis (Scheme S1). The first step was the alkylation of the aryl imidazoles by bromoalkanes to build the IL-cations. In the second step the anion (bromide) was exchanged with $LiNTf_2$.

NMR spectra were recorded on a Bruker-AC-300P NMR spectrometer operating at 300.13 MHz for ^1H, 75.48 MHz for ^{13}C and 282.4 MHz for ^{19}F. $CDCl_3$ was used as solvent. Chemical shifts were reported relative to $Si(CH_3)_4$ (0 ppm) for ^1H- and ^{13}C-NMR. Elemental analysis was performed on a EUROVEKTOR Hekatech EA3000. Dichloromethane was distilled prior to use. All other chemicals were used as received without further purification.

1.1 Synthesis of Bromide-ILs

General procedure: In a round-bottom flask equipped with a pressure release valve 1 equiv. of aryl imidazole is dissolved in THF. 1.1 equiv. of the corresponding bromoalkane are added and the reaction mixture is heated to 70°C for 7 days. The solvent is removed under reduced pressure. The crude product is washed with ethyl acetate and pentane.

1-(2-methylphenyl)-3-pentyl-1H-imidazolium bromide

The product was obtained as a highly viscous oil (219 g, 693 mmol, 100 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 10.64 (s, 1 H, NC*H*N), 7.64 - 7.71 (s, 1 H, NC*H*CHN), 7.30 - 7.50 (m, 5 H, NC*H*CHN, H_{ar}), 4.69 (t, *J*=7.46 Hz, 2 H, NCH_2), 2.30 (s, 3 H, CH_3), 1.94 - 2.05 (m, 2 H, CH_2), 1.27 - 1.45 (m, 4 H, CH_2), 0.84 - 0.95 (m, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 125.75 MHz): δ 137.5 (N*C*HN), 133.7 (NC_{ar}), 133.2 (CH_3C_{ar}), 132.0 (C_{ar}H), 131.0 (C_{ar}H), 127.7 (C_{ar}H), 126.2 (C_{ar}H), 123.1 (N*C*HCHN), 122.5 (N*C*HCHN), 50.4 (NCH_2), 30.1 (CH_2), 28.2 (CH_2), 22.1 (CH_2), 17.9 ($CH_{3,ar}$), 13.8 (CH_3). Elemental analysis: calc. for $C_{15}H_{21}BrN_2$: C: 58.26%, H: 6.84%, N: 9.06%, found: C: 57.91%, H: 6.88%, N: 9.28%.

1-(4-methoxyphenyl)-3-pentyl-1H-imidazolium bromide

The product was obtained as a light brown solid (26.5 g, 81 mmol, 95 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 10.98 (s, 1 H, NC*H*N), 7.72 (d, *J*=9.06 Hz 2 H, H_{ar}), 7.64 (m, 1 H, NC*H*CHN), 7.53 (m, 1 H, NC*H*CHN), 7.03 (d, *J*=8.88 Hz, 2 H, H_{ar}), 4.56 (t, *J*=7.46 Hz, 2 H, NCH_2), 3.83 (s, 3 H, OCH_3), 1.92 - 2.04 (m, 2 H, CH_2), 1.31 - 1.42 (m, 4 H, CH_2), 0.83 - 0.95 (m, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.48 MHz): 160.7 (NC_{ar}), 135.9 (N*C*HN), 127.4 (OC_{ar}), 123.3 (C_{ar}H), 122.4 (N*C*HCHN), 120.7 (N*C*HCHN), 115.5 (C_{ar}H), 55.7 (OCH_3), 50.4 (NCH_2), 30.0 (CH_2), 28.2 (CH_2), 22.1 (CH_2), 13.8 (CH_3). Elemental analysis: calc. for $C_{15}H_{21}BrN_2O$: C: 55.39%, H: 6.51%, N: 8.61%, found: C: 55.03%, H: 6.60%, N: 8.75%.

1-(4-methoxyphenyl)-3-octyl-1H-imidazolium bromide

The product was obtained as an ivory solid (24.0 g, 65 mmol, 76 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 11.23 (s, 1 H, NC*H*N), 7.72 (d, *J*=8.88 Hz, 2 H, H_{ar}), 7.52 (s, 1 H, NC*H*CHN), 7.39 (s, 1 H, NC*H*CHN), 7.05 (d, *J*=9.06 Hz, 2 H, H_{ar}), 4.57 (t, *J*=7.46 Hz, 2 H, NCH_2), 3.85 (s, 3 H, OCH_3), 1.93 - 2.06 (m, 2 H, CH_2), 1.36 - 1.25 (m, 10 H, CH_2), 0.82 - 0.89 (m, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.48 MHz): 160.6 (NC_{ar}), 135.7 (N*C*HN), 127.4 (OC_{ar}), 123.2 (C_{ar}H), 122.6 (N*C*HCHN), 120.8 (N*C*HCHN), 115.4 (C_{ar}H), 55.7 (OCH_3), 50.4 (NCH_2), 31.6 30.3 (CH_2), 28.9 (CH_2), 28.9 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.5 (CH_2), 14.0 (CH_3). Elemental analysis: calc. for $C_{18}H_{27}BrN_2O$: C: 58.86%, H: 7.41%, N: 7.63%, found: C: 59.15%, H: 7.79%, N: 8.15%.

1-(2,4-dimethylphenyl)-3-pentyl-1H-imidazolium bromide

The product was obtained as a yellow solid (225 g, 696 mmol, 100 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 10.61 (t, *J*=1.51 Hz, 1 H, NC*H*N), 7.61 (t, *J*=1.70 Hz, 1 H, NC*H*CHN), 7.30 (t, *J*=1.70 Hz, 1 H, NC*H*CHN), 7.27 (s,1 H, H_{ar}), 7.08 - 7.21 (m, 2 H, H_{ar}), 4.69 (t, *J*=7.37 Hz, 2 H, NCH_2), 2.38 (s, 3 H, C$H_{3,ar}$), 2.25 (s, 3 H, C$H_{3,ar}$), 1.91 - 2.07 (m, 2 H, CH_2), 1.30 - 1.47 (m, 4 H, CH_2), 0.85 - 0.98 (m, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.48 MHz): 141.5 (NC_{ar}), 137.9 (NCHN), 132.7 (CH_3C_{ar}), 132.6 (C_{ar}H), 131.2 (CH_3C_{ar}), 128.3 (C_{ar}H), 125.9 (C_{ar}H), 123.0 (NCHCHN), 122.0 (NCHCHN), 50.4 (NCH_2), 30.1 (CH_2), 28.2 (CH_2), 22.1 (CH_2), 21.1 ($CH_{3,ar}$), 17.8 ($CH_{3,ar}$), 13.8 (CH_3). Elemental analysis: calc. for $C_{16}H_{23}BrN_2$: C: 59.45%, H: 7.17%, N: 8.67%, found: C: 59.41%, H: 7.55%, N: 8.58%.

1-(2,4-dimethylphenyl)-3-nonyl-1H-imidazolium bromide

The product was obtained as a yellow solid (346 g, 912 mmol, 100 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 10.46 (s, 1 H, NC*H*N), 7.52 - 7.63 (m, 1 H, NC*H*CHN), 7.27 - 7.36 (m, 2 H, H_{ar}), 7.10 - 7.22 (m, 2 H, H_{ar}, NC*H*CHN), 4.66 (t, J=7.37 Hz, 2 H, NCH_2), 2.39 (s, 3 H, C$H_{3,ar}$), 2.25 (s, 3 H, C$H_{3,ar}$), 1.91 - 2.08 (m, 2 H, CH_2), 1.36 - 1.13 (m, 12 H, CH_2), 0.87 (t, *J*=6.42 Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.48 MHz): 141.5 (NC_{ar}), 137.7 (NCHN), 132.8 (CH_3C_{ar}), 132.6 (C_{ar}H), 131.3 (CH_3C_{ar}), 128.3 (C_{ar}H), 125.9 (C_{ar}H), 123.1 (NCHCHN), 122.1 (NCHCHN), 50.5 (NCH_2), 31.7 (CH_2), 30.4 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.0 (CH_2), 26.2 (CH_2), 22.6 (CH_2), 21.1 ($CH_{3,ar}$), 17.8 ($CH_{3,ar}$), 14.0 (CH_3). Elemental analysis: calc. for $C_{20}H_{31}BrN_2$: C: 62.32%, H: 8.24%, N: 7.09%, found: C: 62.19%, H: 8.59%, N: 7.11%.

1.2 Synthesis of Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-ILs

General procedure: In a round bottom flask, the corresponding bromide salt[1-3] (1 equiv.) was dissolved in methanol. 1.1 equiv. of $LiNTf_2$ (70% aq. solution) and additional water were added to the reaction mixture. The two phase system was diluted with dichloromethane and stirred at room temperature for 24 h. The organic phase was extracted two times with DCM, washed with water twice and dried over magnesium sulphate. The solvent was removed *in vacuo* to yield the liquid product. Characterization was done by ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{19}F-NMR and elemental analysis.

*1-(2-methylphenyl)-3-butyl-1H-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**2a**)*

The product was obtained as a yellow oil (31.9 g, 64.5 mmol, 95 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 8.86 (s, 1 H, NC*H*N), 7.45 - 7.57 (m, 2 H, NC*H*CHN + H_{ar}), 7.32 - 7.45 (m, 4 H, NC*H*CHN + H_{ar}), 4.36 (t, *J*=7.46 Hz, 2 H, NCH_2), 2.21 (s, 3 H, C$H_{3,ar}$) 1.94 (quin, *J*=7.60 Hz, 2 H, CH_2), 1.34 - 1.50 (m, 2 H, CH_2), 0.99 (t, *J*=7.37 Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.48 MHz): δ 136.0 (NCHN), 133.4 (NC_{ar}), 133.2 ($C_{ar}CH_3$), 132.0 (C_{ar}H), 131.4 (C_{ar}H), 127.8 (C_{ar}H), 126.3 (C_{ar}H), 123.7 (NCHCHN), 122.6 (NCHCHN), 119.7 (q, *J*=321.3 Hz, CF_3), 50.4 (CH_2), 31.9 (CH_2), 19.4 (CH_2), 17.2 ($CH_{3,ar}$), 13.3 (CH_3). ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 282.4 MHz): δ – 79.7. Calc. for $C_{16}H_{19}F_6N_3O_4S_2$: C: 38.79%, H: 3.87%, N: 8.48%, S: 12.94%, Found: C: 38.40%, H: 3.94%, N: 8.78%, S: 12.60%.

*1-(2-methylphenyl)-3-pentyl-1H-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**2b**)*

The product was obtained as a light green oil (278 g, 546 mmol, 88 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 8.87 (br. s., 1 H, NC*H*N), 7.45 - 7.56 (m, 2 H, NC*H*CHN + H_{ar}) 7.32 - 7.45 (m, 4 H, NC*H*CHN + H_{ar}), 4.36 (t, *J*=7.37 Hz, 2 H, NCH_2), 2.22 (s, 3 H, C$H_{3,ar}$), 1.91 - 2.02 (m, 2 H, CH_2), 1.31 - 1.45 (m, 4 H, CH_2), 0.89 - 0.96 (m, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.48 MHz): δ 136.0 (N*C*HN), 133.4 (NC_{ar}), 133.2 ($C_{ar}CH_3$), 132.0 (C_{ar}H), 131.4 (C_{ar}H), 127.8 (C_{ar}H), 126.2 (C_{ar}H), 123.8 (N*C*HCHN), 122.6 (N*C*HCHN), 119.7 (q, *J*=321.3 Hz, *C*F_3), 50.6 (*C*H_2), 29.7 (*C*H_2), 28.1 (*C*H_2), 21.9 (*C*H_2), 17.2 (*C*$H_{3,ar}$), 13.7 (*C*H_3). ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 282.4 MHz): δ – 79.6. Calc. for $C_{17}H_{21}F_6N_3O_4S_2$: C: 40.08%, H: 4.15%, N: 8.25%, S: 12.59%; Found: C: 39.71%, H: 4.15%, N: 8.56%, S: 12.51%.

*1-(2-methylphenyl)-3-nonyl-1H-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**2d**)*

The product was obtained as a brown liquid (557 g, 980 mmol, 86 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 8.86 (s, 1 H, NC*H*N), 7.46 - 7.55 (m, 2 H, H_{ar}), 7.33 - 7.44 (m, 4 H, H_{ar}, NC*H*CHN), 4.35 (t, *J*= 7.55 Hz, 2 H, NCH_2), 2.22 (s, 3 H, C$H_{3(ar)}$), 1.89 - 2.01 (m, 2 H, CH_2), 1.24 - 1.36 (m, 12 H CH_2), 0.87 (4, *J*= 6.80 Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.475 MHz): δ 136.0 (N*C*HN), 133.5 (N-C_{ar}), 133.2 (C_{ar}), 132.0 (C_{ar}H), 131.4 (C_{ar}H), 127.9 (C_{ar}H), 126.3 (C_{ar}H), 123.7 (N*C*HCHN), 122.5 (N*C*HCHN), 121.0 (q, *J* = 321.3 Hz, *C*F_3), 50.7 (NCH_2), 31.7 (*C*H_2), 30.0 (*C*H_2), 29.2 (*C*H_2), 29.1 (*C*H_2), 28.8 (*C*H_2), 26.1 (*C*H_2), 22.6 (*C*H_2), 17.2 (*C*$H_{3(ar)}$), 14.0 (*C*H_3). ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 282.4 MHz): δ – 79.5. Calc. for $C_{21}H_{29}F_6N_3O_4S_2$: C: 44.6%, H: 5.17%, N: 7.43%, S: 11.34%. Found: C: 44.47%, H: 5.38%, N: 7.29%, S: 11.07%.

*1-(2-methylphenyl)-3-undecyl-1H-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**2e**)*

The product was obtained as a brown liquid (589 g, 992 mmol, 95 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 8.87 (s, 1 H, NC*H*N), 7.46 - 7.56 (m, 2 H, H_{ar}), 7.32 - 7.46 (m, 4 H, NC*H*CHN + H_{ar}), 4.36 (t, *J*=7.46 Hz, 2 H, NCH_2), 2.22 (s, 3 H, C$H_{3,ar}$), 1.97 (d, *J*=6.61 Hz, 2 H, CH_2), 1.57 (d, *J*=8.88 Hz, 2 H, CH_2), 1.23 - 1.37 (m, 14 H, CH_2), 0.84 - 0.91 (m, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.475 MHz): δ 136.1 (N*C*HN), 133.4 (NC_{ar}), 133.2 (C_{ar}), 132.0 (C_{ar}H), 131.4 (C_{ar}H), 127.9 (C_{ar}H), 126.3 (C_{ar}H), 123.7 (N*C*HCHN), 122.5 (N*C*HCHN), 119.7 (q, *J* = 321.3 Hz, *C*F_3), 50.7 (NCH_2), 31.9 (*C*H_2), 30.1 (*C*H_2), 29.5 (*C*H_2), 29.4 (*C*H_2), 29.3 (*C*H_2), 29.3 (*C*H_2), 28.9 (*C*H_2), 26.1 (*C*H_2), 22.6 (*C*H_2), 17.2 (*C*$H_{3,ar}$), 14.1 (*C*H_3). ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 282.4 MHz): δ – 79.6. Calc. for $C_{23}H_{33}F_6N_3O_4S_2$: C: 46.53%, H: 5.60%, N: 7.08%, S: 10.80%; Found: C: 46.58%, H: 5.77%, N: 7.38%, S: 10.74%.

*1-(4-methoxyphenyl)-3-pentyl-1H-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**3b**)*

The product was obtained as a brown oil (68.5 g, 130 mmol, 92 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 9.01 (s, 1 H, NC*H*N), 7.54 (s, 1 H, NC*H*CHN), 7.44 - 7.52 (m, 3 H, NC*H*CHN + H_{ar}), 7.05 (d, *J*=8.69 Hz, 2 H, H_{ar}), 4.30 (t, *J*=7.37 Hz, 2 H, NCH_2) 3.83 - 3.90 (m, 3 H, OCH_3), 1.87 - 2.01 (m, 2 H, CH_2), 1.33 - 1.44 (m, 4 H, CH_2), 0.91 (t, *J*=6.61 Hz, 3 H,

C*H*$_3$). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.48 MHz): δ 161.1 (N*C*$_{ar}$), 134.1 (N*C*HN), 127.2 (*C*$_{ar}$OCH$_3$), 123.7 (*C*$_{ar}$H), 122.9 (N*C*HCHN), 121.9 (N*C*HCHN), 119.8 (q, *J*=320.2 Hz, *C*F$_3$), 115.6 (*C*$_{ar}$H), 55.8 (O*C*H$_3$), 50.6 (N*C*H$_2$), 29.8 (*C*H$_2$), 28.2 (*C*H$_2$), 21.9 (*C*H$_2$), 13.7 (*C*H$_3$). ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 282.4 MHz): δ – 79.5. Calc. for $C_{17}H_{21}F_6N_3O_5S_2$: C: 38.86%, H: 4.03%, N: 8.00%, S: 12.20%; Found: C: 38.68%, H: 4.12%, N: 8.30%, S: 12.35%.

*1-(4-methoxyphenyl)-3-octyl-1H-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**3c**)*

The product was obtained as a brown oil (10.8 g, 19.0 mmol, 95 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 9.00 (s, 1 H, NC*H*N), 7.57 (t, *J*=1.70 Hz, 1 H NC*H*CHN), 7.46 - 7.53 (m, 3 H, NC*H*CHN + H$_{ar}$), 7.00 - 7.08 (m, 2 H, H$_{ar}$), 4.28 (t, *J*=7.55 Hz, 2 H, NC*H*$_2$), 3.85 (s, 3 H, OC*H*$_3$), 1.92 (t, *J*=6.99 Hz, 2 H, C*H*$_2$), 1.24 - 1.37 (m, 10 H, C*H*$_2$), 0.83 - 0.90 (m, 3 H, C*H*$_3$). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.48 MHz): δ 161.1 (N*C*$_{ar}$), 133.9 (N*C*HN), 127.2 (*C*$_{ar}$OCH$_3$), 123.7 (*C*$_{ar}$H), 122.9 (N*C*HCHN), 121.9 (N*C*HCHN), 119.9 (q, *J*=346.1 Hz, *C*F$_3$), 115.6 (*C*$_{ar}$H), 55.7 (O*C*H$_3$), 50.6 (N*C*H$_2$), 31.6 (*C*H$_2$), 30.1 (*C*H$_2$), 28.9 (*C*H$_2$), 28.8 (*C*H$_2$), 26.1 (*C*H$_2$), 22.5 (*C*H$_2$), 14.0 (*C*H$_3$). ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 282.4 MHz): δ – 79.6. Calc. for $C_{20}H_{27}F_6N_3O_5S_2$: C: 42.32%, H: 4.79%, N: 7.40%, S: 11.30%; Found: C: 42.60%, H: 4.97%, N: 7.54%, S: 11.19%.

*1-(4-methoxyphenyl)-3-nonyl-1H-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**3d**)*

The product was obtained as a brown oil (81.7 g, 141 mmol, 91 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 9.02 (s, 1 H, NC*H*N), 7.54 (s, 1 H, NC*H*CHN), 7.49 (d, *J*=8.66 Hz, 2 H, H$_{ar}$), 7.46 (s, 1 H, NC*H*CHN), 7.05 (d, *J*=8.66 Hz, 2 H, H$_{ar}$), 4.27 - 4.33 (m, 2 H, NC*H*$_2$), 3.86 (s, 3 H, OC*H*$_3$), 1.90 - 1.96 (m, 2 H, C*H*$_2$), 1.23 - 1.38 (m, 12 H, C*H*$_2$), 0.86 - 0.89 (m, 3 H, C*H*$_3$). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 151 MHz): δ 161.2 (N*C*$_{ar}$), 134.2 (N*C*HN), 127.2 (*C*$_{ar}$OCH$_3$), 123.8 (*C*$_{ar}$H), 122.8 (N*C*HCHN), 121.9 (N*C*HCHN), 119.8 (q, *J*=321.4 Hz, *C*F$_3$), 115.6 (*C*$_{ar}$H), 55.8 (O*C*H$_3$), 50.7 (N*C*H$_2$), 31.7 (*C*H$_2$), 30.1 (*C*H$_2$), 29.2 (*C*H$_2$), 29.1 (*C*H$_2$), 28.9 (*C*H$_2$), 26.2 (*C*H$_2$), 22.6 (*C*H$_2$), 14.0 (*C*H$_3$). ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 282.4 MHz): δ – 79.5. Calc. for $C_{21}H_{29}F_6N_3O_5S_2$: C: 43.37%, H: 5.03%, N: 7.22%, S: 11.03%; Found: C: 43.73%, H: 5.14%, N: 7.23%, S: 10.65%.

*1-(4-methoxyphenyl)-3-undecyl-1H-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**3e**)*

The product was obtained as a brown oil (85.6 g, 140 mmol, 91 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 9.02 (s, 1 H, NC*H*N), 7.54 (s, 1 H, NC*H*CHN), 7.43 - 7.52 (m, 3 H, NC*H*CHN + H$_{ar}$), 7.00 - 7.09 (m, 2 H, H$_{ar}$), 4.30 (t, *J*=7.55 Hz, 2 H, NC*H*$_2$) 3.86 (s, 3 H, OC*H*$_3$), 1.86 - 1.99 (m, 2 H, C*H*$_2$), 1.21 - 1.36 (m, 16 H, C*H*$_2$), 0.84 - 0.89 (m, 3 H, C*H*$_3$). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.48 MHz): δ 161.2 (N*C*$_{ar}$), 134.1 (N*C*HN), 127.2 (*C*$_{ar}$OCH$_3$), 123.7 (*C*$_{ar}$H), 122.8 (N*C*HCHN), 121.9 (N*C*HCHN), 119.8 (q, *J*=320.8 Hz, *C*F$_3$), 115.6 (*C*$_{ar}$H), 55.8 (O*C*H$_3$), 50.6 (N*C*H$_2$), 31.8 (*C*H$_2$), 30.1 (*C*H$_2$), 29.5 (*C*H$_2$), 29.4 (*C*H$_2$), 29.3 (*C*H$_2$), 29.3 (*C*H$_2$), 28.9 (*C*H$_2$), 26.2 (*C*H$_2$), 22.6 (*C*H$_2$), 14.1 (*C*H$_3$). ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 282.4 MHz): δ – 79.5. Calc. for $C_{23}H_{33}F_6N_3O_5S_2$: 45.31 %, H: 5.46%, N: 6.89%, S: 10.52%; Found: C: 45.69%, H: 5.76%, 7.08%, S: 10.41%.

*1-(2,4-dimethylphenyl)-3-pentyl-1H-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**4b**)*

The product was obtained as an orange liquid (345 g, 659m mol, 87 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 8.78 (s, 1 H, NC*H*N), 7.52 - 7.57 (m, 1 H, NC*H*CH), 7.33 (t, *J*=1.79 Hz, 1 H, NC*H*CH), 7.10 - 7.25 (m, 3 H, H_{ar}), 4.32 (t, *J*=7.46 Hz, 2 H, NCH_2), 2.39 (s, 3 H, C$H_{3,ar}$), 2.16 (s, 3 H, C$H_{3,ar}$), 1.94 (quin, *J*=7.46 Hz, 2 H, CH_2), 1.30 - 1.41 (m, 4 H, CH_2), 0.91 (t, *J*=6.80 Hz, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.475 MHz): δ 141.8 (NC_{ar}), 135.8 (N*C*HN), 132.8 (C_{ar}), 132.5 (C_{ar}H), 131.0 (C_{ar}), 128.3 (C_{ar}H), 125.9 (C_{ar}H), 123.9 (N*C*HCHN), 122.6 (N*C*HCHN), 119.7 (q, *J*=321.3 Hz, *C*F_3), 50.5 (N*C*H_2), 29.7 (*C*H_2), 28.11 (*C*H_2), 26.1 (*C*H_2), 21.9 (*C*H_2), 21.1 (*C*$H_{3,ar}$), 17.1 (*C*$H_{3,ar}$), 13.7 (*C*H_3). ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 282.4 MHz): δ – 79.6. Calc. for $C_{18}H_{23}F_6N_3O_4S_2$: C: 41.30%, H: 4.43%, N: 8.03%, S: 12.25%; Found: C: 41.27%, H: 4.30%, N: 8.30%, S: 12.60%.

*1-(2,4-dimethylphenyl)-3-nonyl-1H-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**4d**)*

The product was obtained as an orange liquid (528 g, 911 mmol, 95 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 8.81 (s, 1 H, NC*H*N), 7.50 (s, 1 H, NC*H*CHN), 7.32 (s, 1 H, NC*H*CHN), 7.12 - 7.25 (m, 3 H, H_{ar}), 4.30 - 4.40 (m, 2 H, NCH_2), 2.40 (s, 3 H, C$H_{3,ar}$), 2.17 (s, 3 H, C$H_{3,ar}$), 1.94 (t, *J*=6.70 Hz, 2 H, CH_2), 1.37 - 1.20 (m, 12 H, CH_2), 0.86 - 0.90 (m, 3 H, CH_2). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.475 MHz): δ 141.8 (NC_{ar}), 136.1 (N*C*HN), 132.8 (C_{ar}), 132.5 (C_{ar}H), 131.0 (C_{ar}), 128.4 (C_{ar}H), 126.0 (C_{ar}H), 123.8 (N*C*HCHN), 122.4 (N*C*HCHN), 119.8 (q, *J*=321.3 Hz, *C*F_3), 50.7 (N*C*H_2), 31.7 (*C*H_2), 30.1 (*C*H_2), 29.2 (*C*H_2), 29.1 (*C*H_2), 28.8 (*C*H_2), 26.1 (*C*H_2), 22.6 (*C*H_2), 21.1 (*C*$H_{3,ar}$), 17.1 (*C*$H_{3,ar}$), 14.0 (*C*H_3). ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 282.4 MHz): δ – 79.6. Calc. for $C_{22}H_{31}F_6N_3O_4S_2$: C: 45.59%, H: 5.39%, N: 7.25%, S: 11.06%; found: C: 45.78%, H: 5.43%, N: 7.43%, S: 10.71%.

*1-(2,4-dimethylphenyl)-3-undecyl-1H-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (**4e**)*

The product was obtained as a brown liquid (629 g, 1.04 mol, 94 %).

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300.13 MHz): δ 8.84 (s, 1 H, NC*H*N), 7.47 (s, 1 H, NC*H*CHN), 7.32 (s, 1 H, NC*H*CHN), 7.15 - 7.25 (m, 3 H, H_{ar}), 4.36 (t, *J*=7.46 Hz, 2 H, NCH_2), 2.41 (s, 3 H, C$H_{3,ar}$), 2.17 (s, 3 H, C$H_{3,ar}$), 1.95 (t, *J*=6.04 Hz, 2 H, CH_2), 1.29 - 1.40 (m, 6 H, CH_2), 1.26 (s, 10 H, CH_2), 0.85 - 0.90 (m, 3 H, CH_3). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.475 MHz): δ 141.8 (NC_{ar}), 136.0 (N*C*HN), 132.8 (C_{ar}), 132.5 (C_{ar}H), 131.0 (C_{ar}), 128.4 (C_{ar}H), 126.0 (C_{ar}H), 123.9 (N*C*HCHN), 121.9 (N*C*HCHN), 119.7 (q, *J*=321.3 Hz, *C*F_3), 50.6 (N*C*H_2), 31.9 (*C*H_2), 30.1 (*C*H_2), 29.5 (*C*H_2), 29.4 (*C*H_2), 29.3 (*C*H_2), 29.3 (*C*H_2), 28.9 (*C*H_2), 26.1 (*C*H_2), 22.6 (*C*H_2), 21.1 (*C*$H_{3,ar}$), 17.1 (*C*$H_{3,ar}$), 14.1 (*C*H_3). ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 282.4 MHz): δ – Calc. for $C_{24}H_{35}F_6N_3O_4S_2$: C: 47.44%, H: 5.81%, N: 6.91%, S: 10.55%.; Found: C: 47.50%, H: 6.11%, N: 6.94%, S: 10.59%.

2 TG curves

The TAAILs and metal precursors have to suitable for the microwave irradiation at 230 °C. The decomposition temperatures were controlled by TGA (Table S1 and Fig. S1–S2).

Table S1 Thermogravimetric analysis of the TAAILs.[a]

Ionic Liquid	decomposition temperature [°C]
[BMIm]NTf_2 (**1**)	424
[$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C4]NTf_2 (**2a**)	402
[$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C5]NTf_2 (**2b**)	411
[$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C9]NTf_2 (**2d**)	405
[$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C11]NTf_2 (**2e**)	399
[$Ph_{4\text{-}OMe}$_Im_C5]NTf_2 (**3b**)	426
[$Ph_{4\text{-}OMe}$_Im_C8]NTf_2 (**3c**)	415
[$Ph_{4\text{-}OMe}$_Im_C9]NTf_2 (**3d**)	414
[$Ph_{4\text{-}OMe}$_Im_C11]NTf_2 (**3e**)	410
[$Ph_{2,4\text{-}Me}$_Im_C5]NTf_2 (**4b**)	411
[$Ph_{2,4\text{-}Me}$_Im_C9]NTf_2 (**4d**)	410
[$Ph_{2,4\text{-}Me}$_Im_C11]NTf_2 (**4e**)	407

[a] See thermogravimetric diagrams in Fig. S1 in Supp. Info.

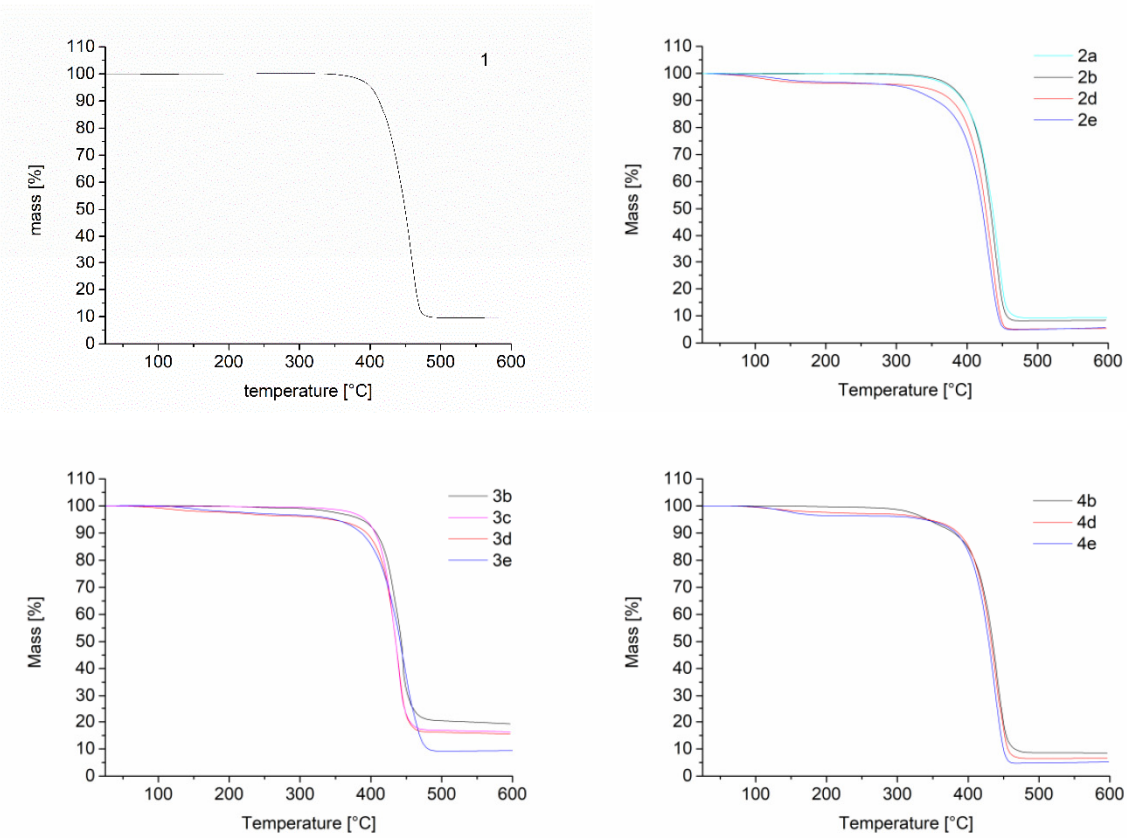


Fig. S1 TG curves of [BMIm]NTf_2 and the different TAAILs 2–4. 25–600 °C, heating rate 5 K/min.

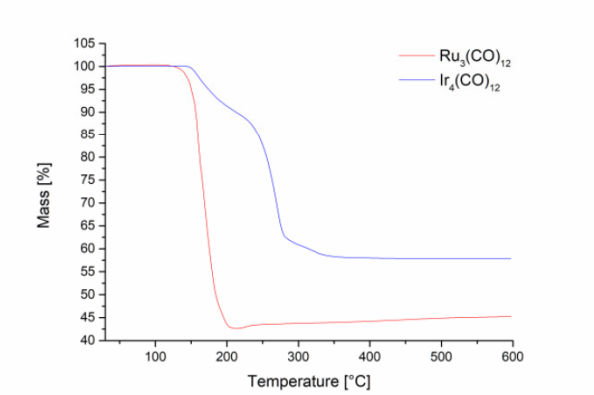


Fig. S2 TG curves of $Ru_3(CO)_{12}$ and $Ir_4(CO)_{12}$. 30–600 °C, heating rate 5 K/min.

3 Purity of the TAAILs

The anion purity and water content were determined by ion chromatography and *Karl Fischer titration* to be above 98.8 wt.-% (Table S2 and Fig. S3-S12).

Table S2 Purity of [BMIm]NTf_2 and the TAAILs.

Functionalized IL	IC [%] [a, b]	KFT [ppm] [c, d]
[BMIm]NTf_2 (**1**)	99.9 (101% o. th.)	<10
[$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C4]NTf_2 (**2a**)	99.9 (100% o. th.)	1648 ± 20
[$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C5]NTf_2 (**2b**)	99.9 (97% o. th.)	770 ± 18
[$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C9]NTf_2 (**2d**)	98.8 (96% o. th.)	117 ± 55
[$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C11]NTf_2 (**2e**)	98.8 (97% o. th.)	313 ± 101
[$Ph_{4\text{-}OMe}$_Im_C5]NTf_2 (**3b**)	99.4 (101% o. th.)	2289 ± 38
[$Ph_{4\text{-}OMe}$_Im_C9]NTf_2 (**3d**)	99.3 (98% o. th.)	651 ± 21
[$Ph_{4\text{-}OMe}$_Im_C11]NTf_2 (**3e**)	98.8 (99% o. th.)	764 ± 48
[$Ph_{2,4\text{-}Me}$_Im_C5]NTf_2 (**4b**)	99.6 (90% o. th.)	1780 ± 35
[$Ph_{2,4\text{-}Me}$_Im_C9]NTf_2 (**4d**)	98.8 (103% o. th.)	56 ± 56
[$Ph_{2,4\text{-}Me}$_Im_C11]NTf_2 (**4e**)	98.8 (97% o. th.)	48 ± 48

[a] Average bis(trifluoromethylsulfonyl)imide content and standard deviation (σ). [b] Sample preparation by dissolving a defined mass of IL in a defined volume of eluent. [c] Average water content and standard deviation (σ). [d] Measurement by using *Karl Fischer titration* with headspacemodule, 170 °C.

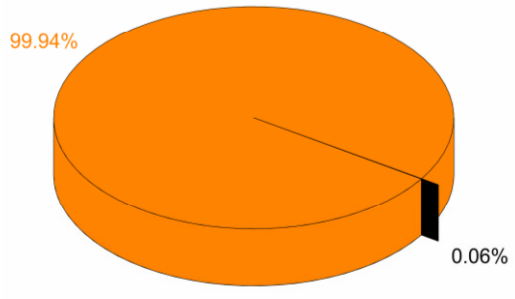


Fig. S3 Weight percent of anion in **2a**. Black: F^-, orange: NTf_2^-.

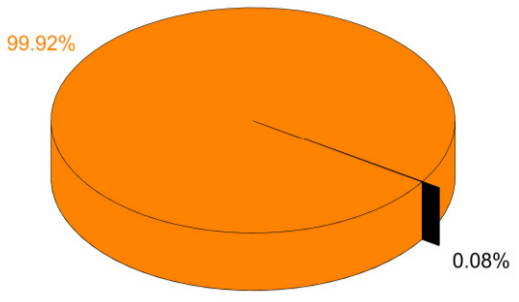


Fig. S4 Weight percent of anion in **2b**. Black: F^-, red: Cl^-, orange: NTf_2^-.

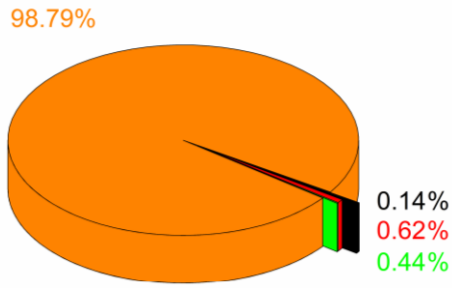


Fig. S5 Weight percent of anion in **2d**. Black: F^-, red: Cl^-, green: Br^-, orange: NTf_2^-.

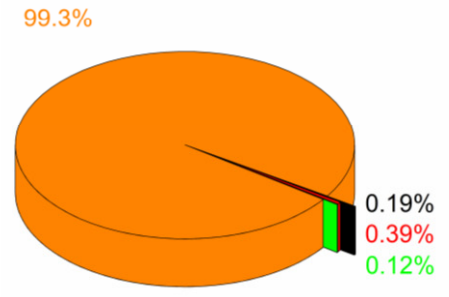


Fig. S6 Weight percent of anion in **2e**. Black: F^-, red: Cl^-, green: Br^-, orange: NTf_2^-.

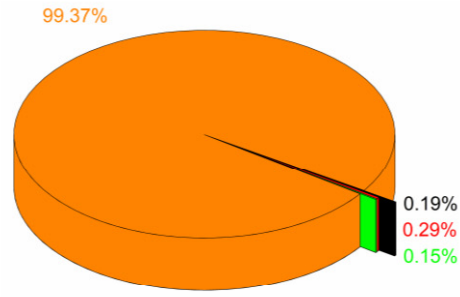


Fig. S7 Weight percent of anion in **3b**. Black: F^-, red: Cl^-, green: Br^-, orange: NTf_2^-.

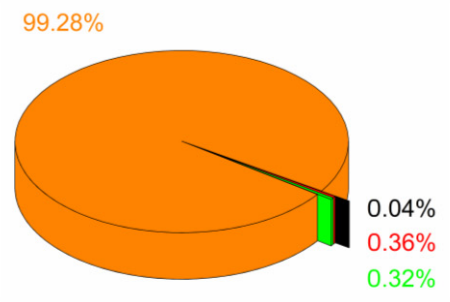


Fig. S8 Weight percent of anion in **3d**. Black: F^-, red: Cl^-, green: Br^-, orange: NTf_2^-.

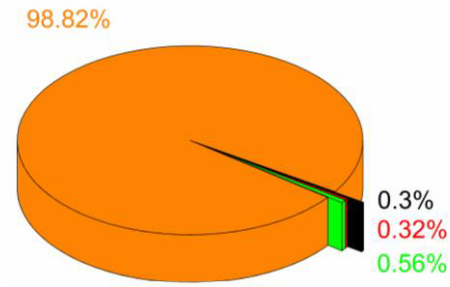


Fig. S9 Weight percent of anion in **3e**. Black: F^-, red: Cl^-, green: Br^-, orange: NTf_2^-.

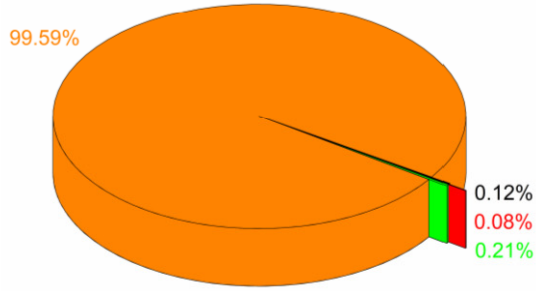


Fig. S10 Weight percent of anion in **4b**. Red: Cl^-, green: Br^-, orange: NTf_2^-.

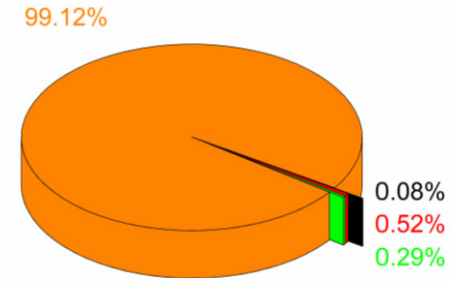


Fig. S11 Weight percent of anion in **4d**. Black: F^-, red: Cl^-, green: Br^-, orange: NTf_2^-.

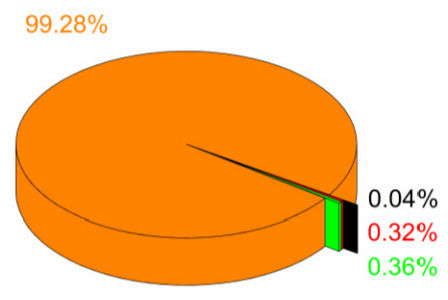


Fig. S12 Weight percent of anion in **4e**. Black: F^-, red: Cl^-, green: Br^- orange: NTf_2^-.

4 Viscosity measurements

We investigate the viscosity of the TAAILs as a separation property for M-NPs (Table S3–S6).

Table S3 Viscosity measurements of [$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C4]NTf_2 (**2a**) from 20 °C to 80 °C.

T (°C)	Viscosity (cP)
20.2	418.6
25.2	305.1
30.2	222.3
35.2	162.8
40.1	122.8
45.2	89.07
50.2	72.55
55.3	57.9
60.1	47.44
65.3	38.14
70.2	32.56
75.2	27.21
79.8	23.49

Table S4 Viscosity measurements of [$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C5]NTf_2 (**2b**) from 20 °C to 80 °C.

T (°C)	Viscosity (cP)
20.2	437.2
24.9	320
30.3	222.3
35.1	163.7
40.3	119.1
45.2	94.88
50.2	74.42
55.3	60
59.6	48.83
65.1	39.3
69.8	33.02
75.1	27.67
80	23.49

Table S5 Viscosity measurements of [$Ph_{4\text{-}OMe}$_Im_C5]NTf_2 (**3b**) from 20 °C to 80 °C.

T (°C)	Viscosity (cP)
19.9	590.7
24.9	409.3
30.5	273.5
35.1	206.5
40	155.3
44.9	113.5
50.1	85.58
55.2	67.67
59.9	54.42
65.1	43.72
70.4	36.04
75	29.77
80.2	25.35

Table S6 Viscosity measurements of [$Ph_{2,4\text{-}Me}$_Im_C5]NTf_2 (**4b**) from 20 °C to 80 °C.

T (°C)	Viscosity (cP)
20.7	690.2
25.1	474.4
30.1	338.6
35.2	244.6
40.1	175.8
45.5	129.3
49.9	98.6
55.2	80.69
60.3	60.46
65.1	49.53
70.3	40.23
75.2	33.72
80.3	27.91

4.1 Xyz coordinates of optimized geometries of TAAIL cations

[BMIm]NTf_2 (**1**)

C	-2.31433900	1.14169400	-0.33051100
C	-1.03436200	1.39005300	0.06016500
C	-1.42014800	-0.76144800	0.33364300
N	-2.53767700	-0.21036500	-0.15305400
H	-3.07501300	1.80345200	-0.70876800
H	-0.47514900	2.30978600	0.08251000
H	-1.29122900	-1.80319500	0.57655800
C	-3.79485000	-0.91773200	-0.43962600
H	-4.59256000	-0.50626600	0.17804300
H	-4.04224800	-0.80465300	-1.49462500
H	-3.66691900	-1.97346200	-0.20942700
C	0.89917800	-0.02031400	0.94499600
H	0.91222200	-0.97575400	1.47211800
H	1.10641600	0.76193000	1.67770100
C	1.91618900	-0.00253700	-0.19798700
H	1.85789800	0.95587100	-0.72549300
H	1.65678900	-0.78066700	-0.92444700
C	3.34624100	-0.22251600	0.31494400
H	3.39799700	-1.17925700	0.84718700
H	3.59197400	0.55314400	1.04914300
C	4.38135000	-0.20722200	-0.81311900
H	4.38090000	0.75063700	-1.34082300
H	5.38645800	-0.36704800	-0.41821100
H	4.18365400	-0.99481200	-1.54565500
N	-0.49185800	0.18899700	0.47436300

[$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C5]NTf_2 (**2b**)

C	-0.48011700	-1.40855200	1.19268200
C	0.82938300	-1.09467400	1.38920100
C	0.17407600	-0.15273800	-0.49685900
N	-0.87175300	-0.81225300	0.00783300
H	-1.15700700	-1.99772300	1.78747100
H	1.50720200	-1.35103400	2.18495800
H	0.18353000	0.40891700	-1.41612800
C	-2.23404300	-0.85344200	-0.57527700
H	-2.13691800	-0.56275000	-1.62263700
H	-2.55817200	-1.89566500	-0.55198100
C	-3.21839000	0.05573000	0.16339200
H	-2.84273100	1.08473500	0.14284100
H	-3.27100400	-0.24149500	1.21645700
C	-4.61883500	-0.00284800	-0.46079100
H	-4.56127500	0.28985600	-1.51650100
H	-4.98228700	-1.03775200	-0.44724200
C	-5.62992000	0.89837100	0.25961200
H	-5.26442700	1.93183600	0.24733100
H	-5.68656000	0.60503900	1.31436400
N	1.22351900	-0.30695100	0.32164600
C	2.53974000	0.27380800	0.11604700
C	3.58129200	-0.53270100	-0.36220700
C	2.70408600	1.62529700	0.41235400
C	4.82184600	0.09200200	-0.53361900
C	3.95034100	2.21447300	0.22832900
H	1.86818500	2.20239000	0.79074800
C	5.00837300	1.44127600	-0.24416100
H	5.65335900	-0.49465900	-0.90706700
H	4.09158400	3.26374800	0.45538800
C	-7.02688500	0.84147200	-0.36359900
H	-7.43453800	-0.17322700	-0.33385900
H	-7.72133300	1.49267000	0.17166700
H	-7.00950900	1.16365000	-1.40889200
C	3.39939400	-1.99623500	-0.68033100
H	3.32182800	-2.60056800	0.22896400
H	2.50001000	-2.18052200	-1.27385700
H	4.25209900	-2.37065800	-1.24648700
H	5.98354500	1.89020400	-0.39052900

[$Ph_{4\text{-}OMe}$_Im_C5]NTf_2 (**3b**)

C	-1.27975400	1.92506300	-0.58901100
C	0.04872200	1.80318200	-0.85860800
C	-0.50383800	0.23270400	0.59141000
N	-1.60763200	0.93434800	0.31676300
H	-2.01004200	2.62118700	-0.96448300
H	0.69169500	2.36007400	-1.51770200
H	-0.43510300	-0.58981100	1.28308100
C	-2.96022900	0.66691300	0.85927300
H	-2.82574400	0.06140100	1.75714500
H	-3.37384600	1.62806000	1.17046700
C	-3.87193100	-0.03402800	-0.15026700
H	-3.40865900	-0.97765200	-0.45895500
H	-3.96288500	0.58341300	-1.05052500
C	-5.26420400	-0.30158900	0.43630500
H	-5.16827000	-0.91476900	1.34089800
H	-5.71577400	0.64650700	0.75326300
C	-6.20291400	-1.00357800	-0.55334400
H	-5.74946800	-1.94971300	-0.87105200
H	-6.29812400	-0.39001900	-1.45675300
N	0.52057800	0.73669700	-0.11167500
C	1.87649500	0.24335500	-0.08828300
C	2.91649600	1.11006200	0.22714600
C	2.12821800	-1.09863400	-0.38683000
C	4.22684900	0.64087400	0.24716900
C	3.42794100	-1.56992700	-0.35688300
H	1.31718900	-1.76321700	-0.66168500
C	4.49095900	-0.70580300	-0.04160900
H	5.02584100	1.32405500	0.49802100
H	3.65211700	-2.60313200	-0.58937500
C	-7.59151400	-1.27210700	0.03221400
H	-8.08559200	-0.34160100	0.32662400
H	-8.23402200	-1.77157300	-0.69615300
H	-7.53291900	-1.91307700	0.91675800
H	2.71311000	2.14559200	0.47430200
O	5.71472900	-1.26317700	-0.04638000
C	6.86038200	-0.45700500	0.25068900
H	6.80125200	-0.05144300	1.26455900
H	7.71355000	-1.12662900	0.17634400
H	6.96717000	0.35356500	-0.47558000

[$Ph_{2,4\text{-}Me}$_Im_C5]NTf_2 (**4b**)

C	0.97810700	1.52584900	1.16430300
C	-0.34474700	1.29354700	1.38380300
C	0.23374700	0.25372200	-0.47492400
N	1.32153900	0.86887500	-0.00334000
H	1.69425200	2.09517300	1.73179400
H	-0.99827500	1.61478500	2.17629700
H	0.18152800	-0.33709900	-1.37420400
C	2.67642900	0.81326700	-0.60118700
H	2.55047100	0.49503500	-1.63742800
H	3.05978900	1.83538100	-0.61560700
C	3.61698000	-0.12632100	0.15629000
H	3.18367300	-1.13247200	0.17310000
H	3.69906700	0.20075200	1.19856500
C	5.01073100	-0.16707200	-0.48401300
H	4.92375000	-0.48870600	-1.52925500
H	5.43217200	0.84544400	-0.50725100
C	5.97825800	-1.10138300	0.25377300
H	5.55507200	-2.11238400	0.27793000
H	6.06424700	-0.77932900	1.29811100
N	-0.79564500	0.49436300	0.34774700
C	-2.14491700	-0.01481400	0.17397100
C	-3.14178300	0.82302100	-0.34183400
C	-2.39620800	-1.33708700	0.53167100
C	-4.41571900	0.26505600	-0.48229900
C	-3.67547000	-1.85479500	0.37540100
H	-1.59835900	-1.95130600	0.93362200
C	-4.70823600	-1.05731600	-0.13128700
H	-5.20646000	0.88737900	-0.88796100
H	-3.87110800	-2.88467300	0.65083500
C	7.36848000	-1.14300000	-0.38555300
H	7.83292200	-0.15257000	-0.39209400
H	8.03176700	-1.81569100	0.16253000
H	7.32010000	-1.49567900	-1.41997900
C	-2.87676800	2.25564400	-0.73477400
H	-2.72895700	2.89463400	0.14148300
H	-1.98729700	2.35203100	-1.36344500
H	-3.72121200	2.66004100	-1.29260500
C	-6.10572000	-1.60230300	-0.27467100
H	-6.66018100	-1.48391200	0.66214900
H	-6.66191400	-1.07868200	-1.05389800
H	-6.09527700	-2.66690800	-0.51555700

5 IR spectra

Complete decomposition of the metal carbonyl was ascertained by the disappearance of the characteristic carbonyl stretches between 2057–1982 cm^{-1} by attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR) (Fig. S13-S26 in the ESI).

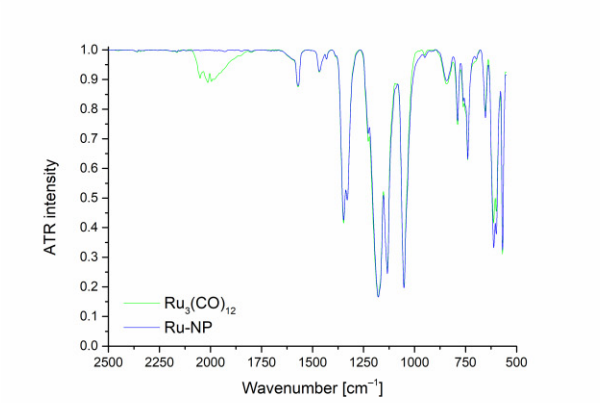


Fig. S13 ATR-IR spectra of $Ru_3(CO)_{12}$/ IL **1** (green) and the resulting Ru-NP/ IL **1** dispersion (blue) after microwave irradiation.

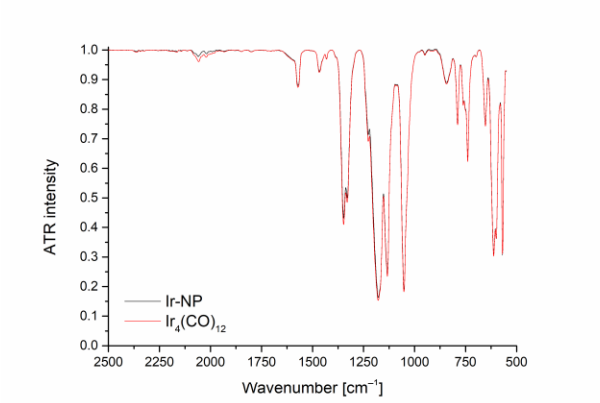


Fig. S14 ATR-IR spectra of $Ir_4(CO)_{12}$/ IL **1** (red) and the resulting Ir-NP/ IL **1** dispersion (black) after microwave irradiation.

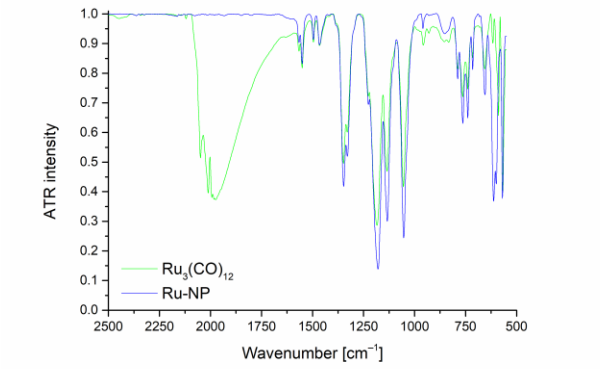


Fig. S15 ATR-IR spectra of $Ru_3(CO)_{12}$/ TAAIL **2b** (green) and the resulting Ru-NP/ TAAIL **2b** dispersion (blue) after microwave irradiation.

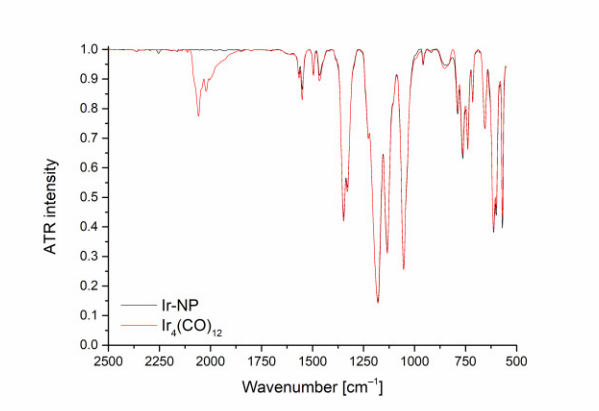


Fig. S16 ATR-IR spectra of $Ir_4(CO)_{12}$/ TAAIL **2b** (red) and the resulting Ir-NP/ TAAIL **2b** dispersion (black) after microwave irradiation.

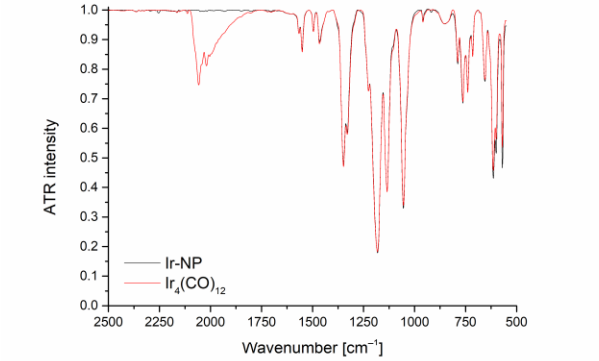


Figure S17 ATR-IR spectra of $Ir_4(CO)_{12}$/ TAAIL **2d** (red) and the resulting Ir-NP/ TAAIL **2d** dispersion (black) after microwave irradiation.

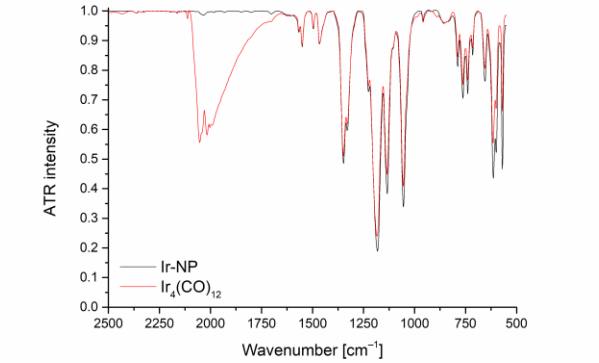


Fig. S18 ATR-IR spectra of $Ir_4(CO)_{12}$/ TAAIL **2e** (red) and the resulting Ir-NP/ TAAIL **2e** dispersion (black) after microwave irradiation.

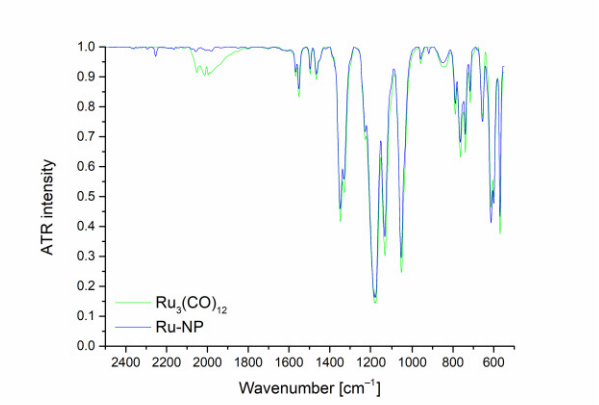


Fig. S19 ATR-IR spectra of $Ru_3(CO)_{12}$/ TAAIL **2e** (green) and the resulting Ru-NP/ TAAIL **2e** dispersion (blue) after microwave irradiation.

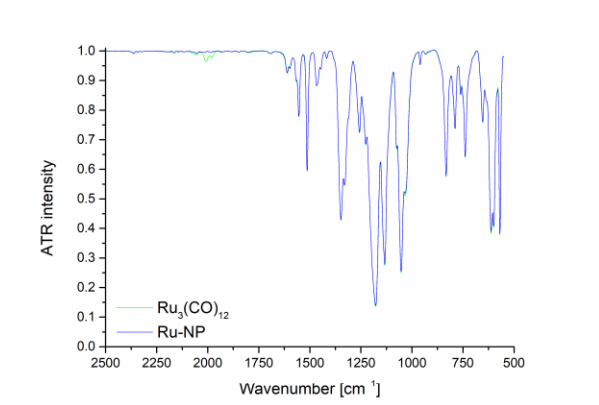


Fig. S20 ATR-IR spectra of $Ru_3(CO)_{12}$/ TAAIL **3b** (green) and the resulting Ru-NP/ TAAIL **3b** dispersion (blue) after microwave irradiation.

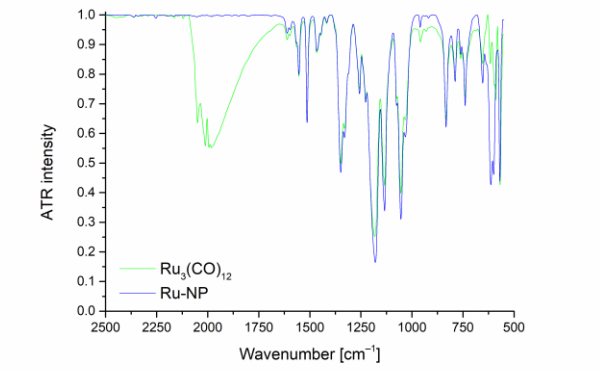


Fig. S21 ATR-IR spectra of $Ru_3(CO)_{12}$/ TAAIL **3c** (green) and the resulting Ru-NP/ TAAIL **3c** dispersion (blue) after microwave irradiation.

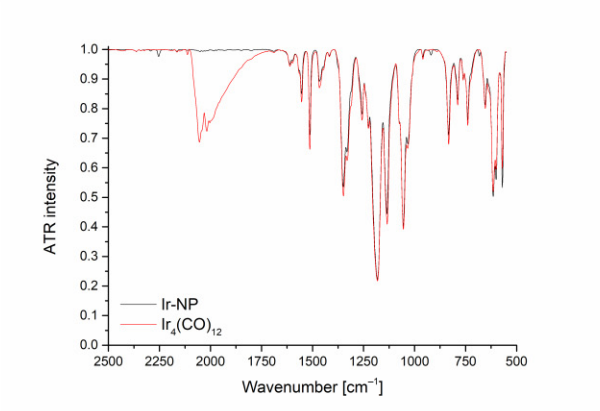


Fig. S22 ATR-IR spectra of $Ir_4(CO)_{12}$/ TAAIL **3e** (red) and the resulting Ir-NP/ TAAIL **3e** dispersion (black) after microwave irradiation.

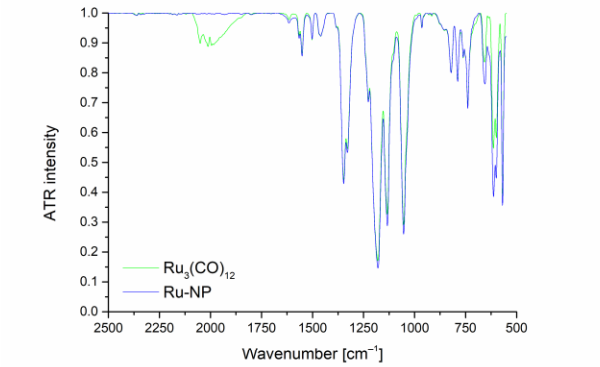


Fig. S23 ATR-IR spectra of $Ru_3(CO)_{12}$/ TAAIL **4b** (green) and the resulting Ru-NP/ TAAIL **4b** dispersion (blue) after microwave irradiation.

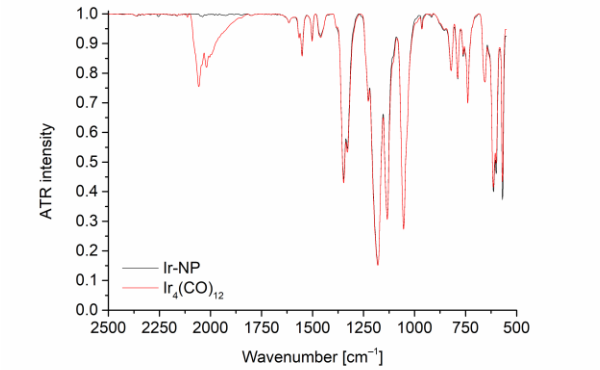


Fig. S24 ATR-IR spectra of $Ir_4(CO)_{12}$/ TAAIL **4b** (red) and the resulting Ir-NP/ TAAIL **4b** dispersion (black) after microwave irradiation.

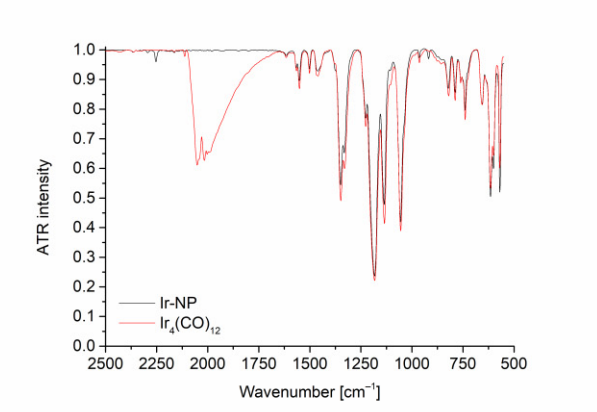


Fig. S25 ATR-IR spectra of $Ir_4(CO)_{12}$/ TAAIL **4d** (red) and the resulting Ir-NP/ TAAIL **4d** dispersion (black) after microwave irradiation.

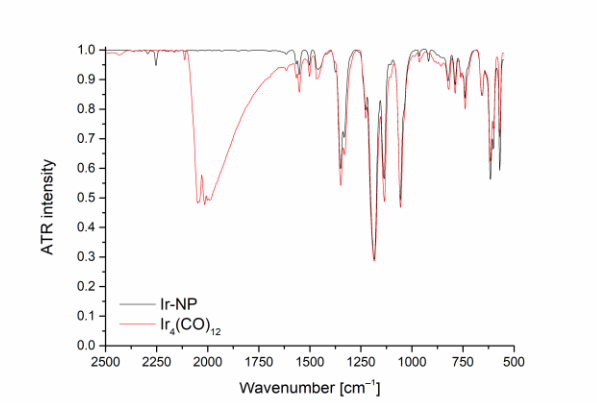


Fig. S26 ATR-IR spectra of $Ir_4(CO)_{12}$/ TAAIL **4e** (red) and the resulting Ir-NP/ TAAIL **4e** dispersion (black) after microwave irradiation.

6 TEM images

TEM images and histograms of the particle size for all M-NPs in TAAILs are shown in the following section (Fig. S27–S43).

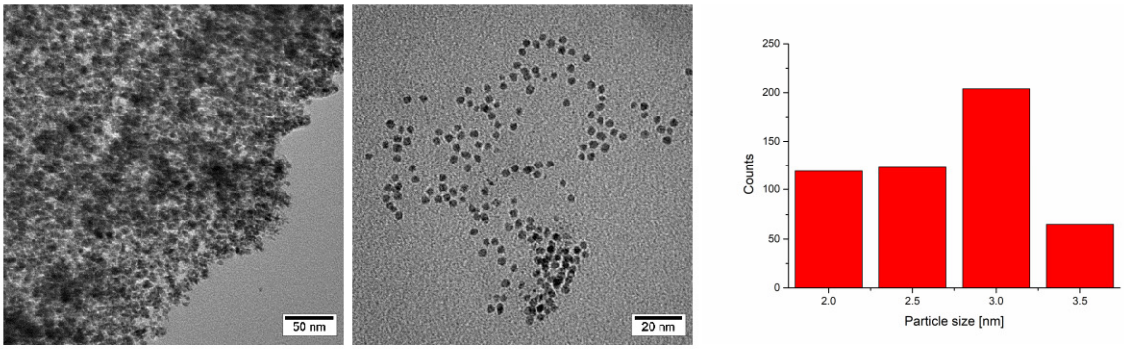


Fig. S27 Left, middle: TEM images of 1wt.-% Ru-NP in **1**; right: particle size histogram of Ru-NP in **1**.

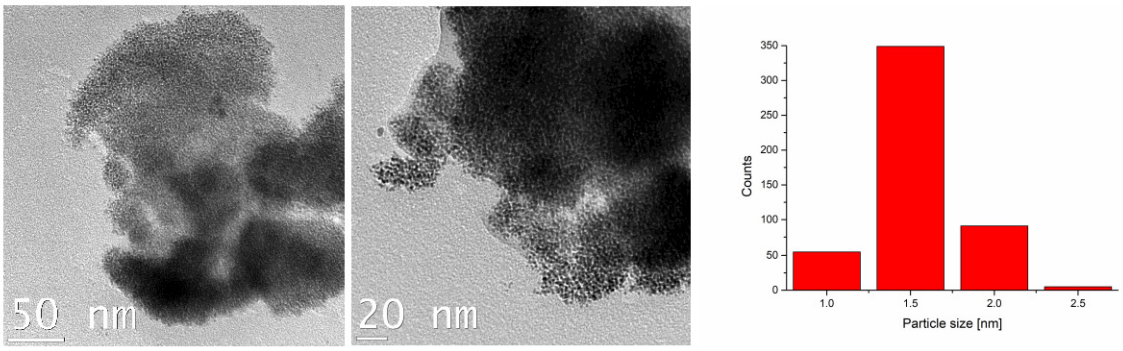


Fig. S28 Left, middle: TEM images of 0.5wt.-% Ir-NP in **1**; right: particle size histogram of Ir-NP in 1.

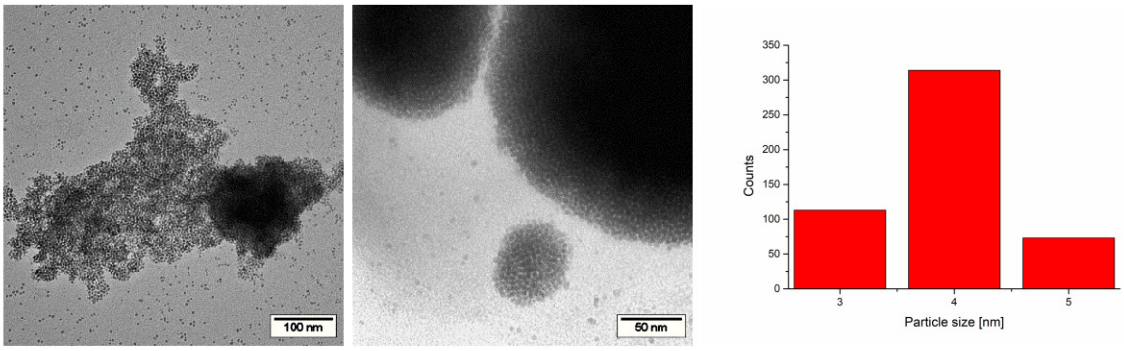


Fig. S29 Left, middle: TEM images of 1wt.-% Ru-NP in **2a**; right: particle size histogram of Ru-NP in **2a**.

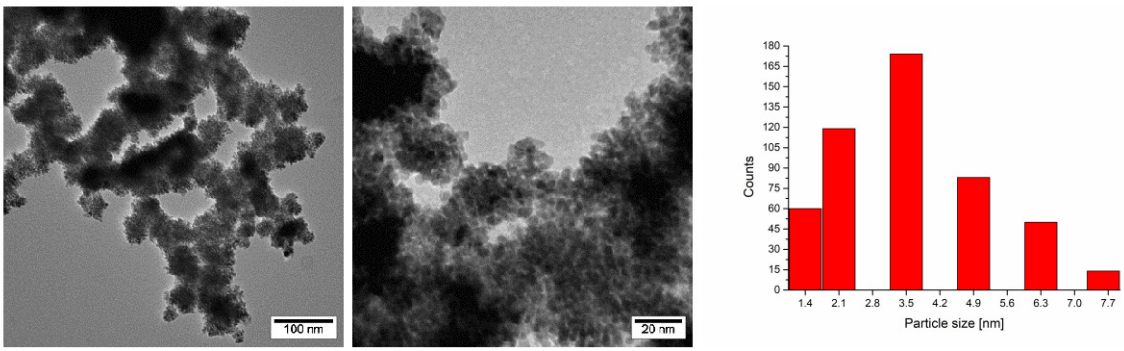


Fig. S30 Left, middle: TEM images of 1wt.-% Ru-NP in **2b**; right: particle size histogram of Ru-NP in **2b**.

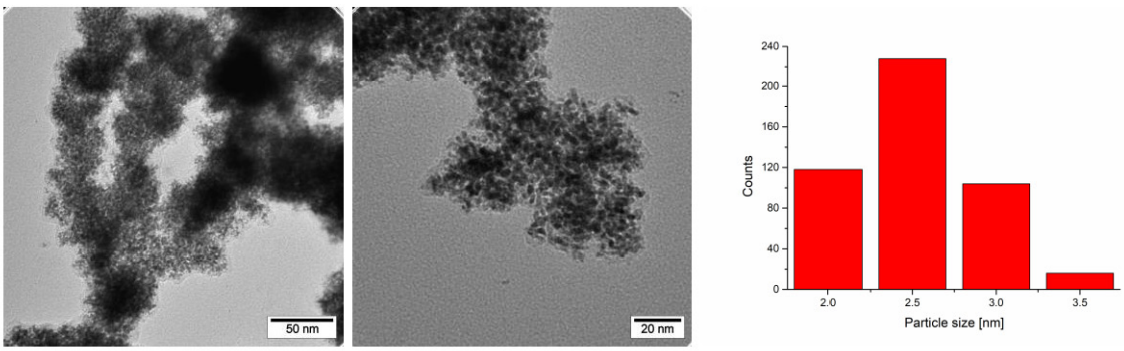


Fig. S31 Left, middle: TEM images of 1wt.-% Ir-NP in **2b**; right: particle size histogram of Ir-NP in **2b**.

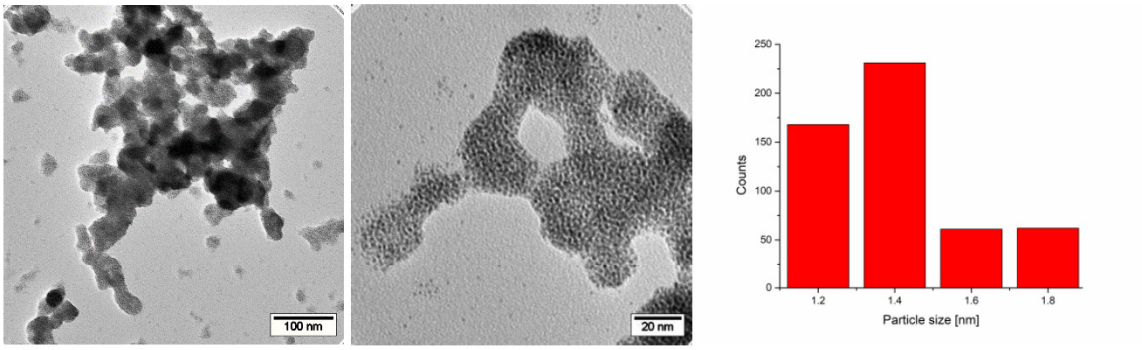


Fig. S32 Left, middle: TEM images of 1wt.-% Ir-NP in **2d**; right: particle size histogram of Ir-NP in **2d**.

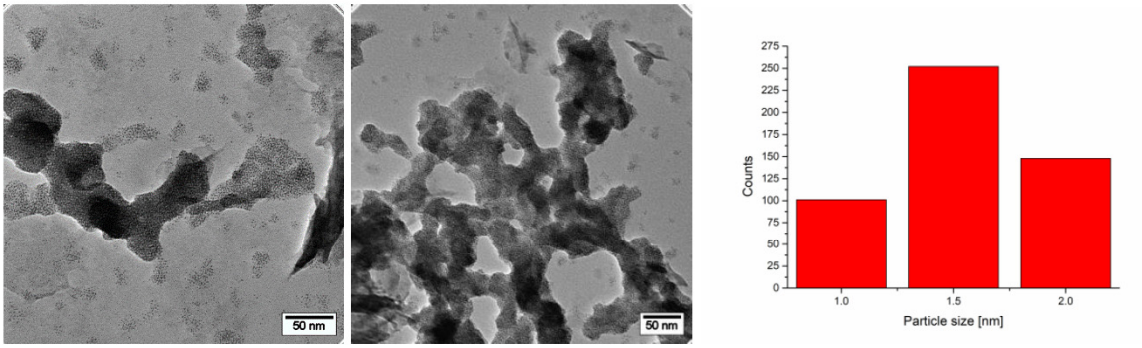


Fig. S33 TEM images of 1wt.-% Ir-NP in **2e**. right: particle size histogram of Ir-NP in **2e**.

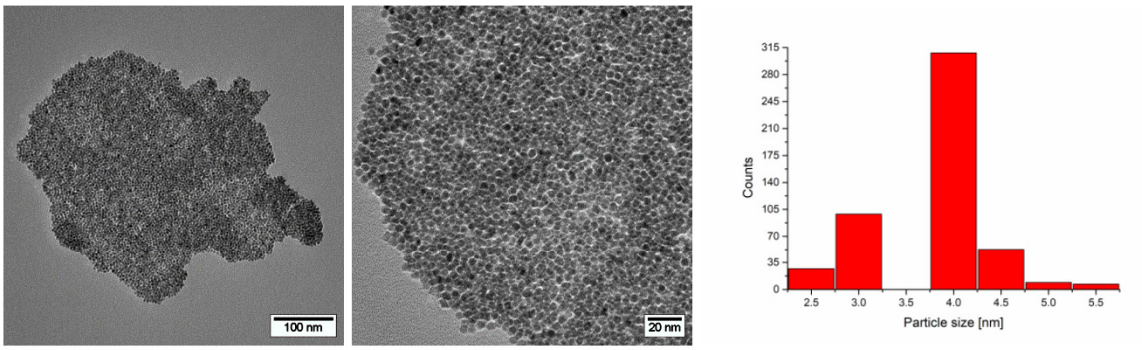


Fig. S34 Left, middle: TEM images of 1wt.-% Ru-NP in **3b**; right: particle size histogram of Ru-NP in **3b**.

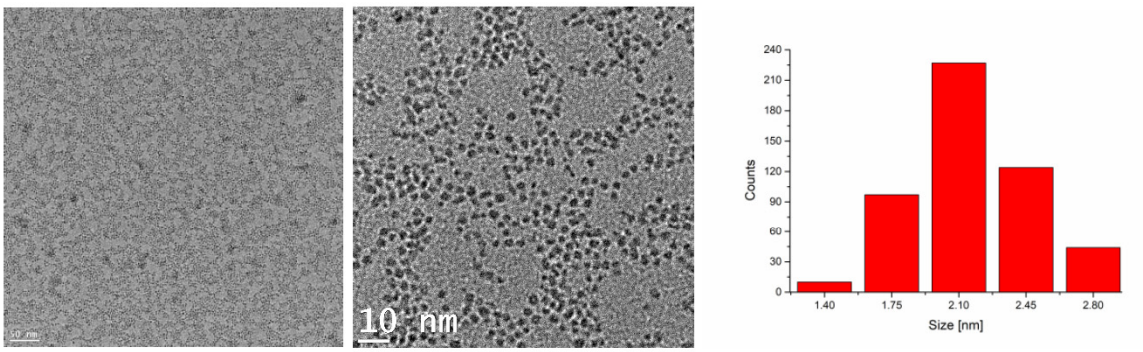


Fig. S35 Left, middle: TEM images of 1wt.-% Ru-NP in **3c**; right: particle size histogram of Ru-NP in **3c**.

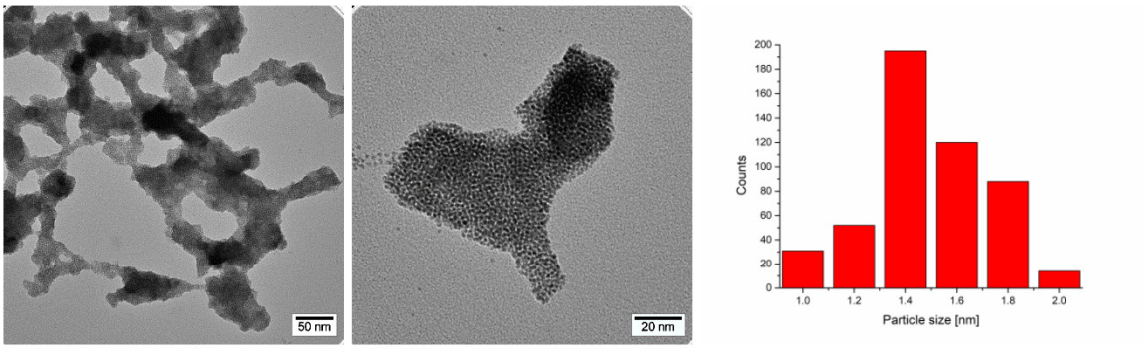


Fig. S36 Left, middle: TEM images of 1wt.-% Ir-NP in **3e**; right: particle size histogram of Ir-NP in **3e**.

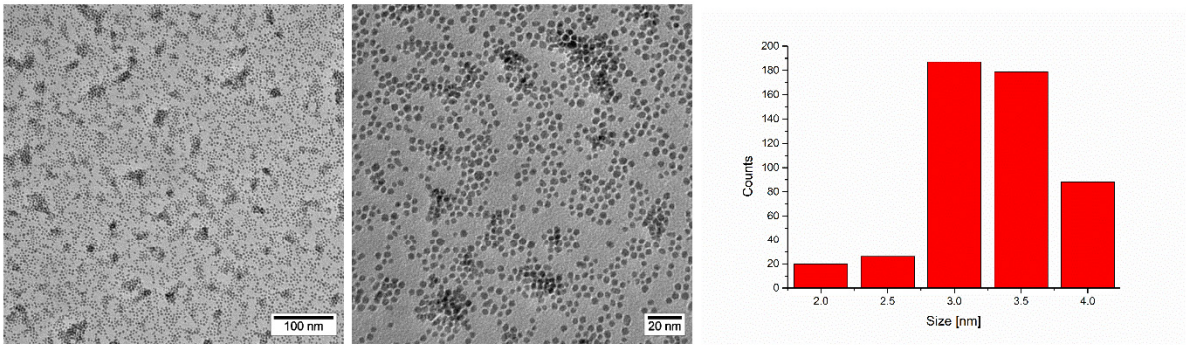


Fig. S37 Left, middle: TEM images of 1wt.-% Ru-NP in **4b**; right: particle size histogram of Ru-NP in **4b**.

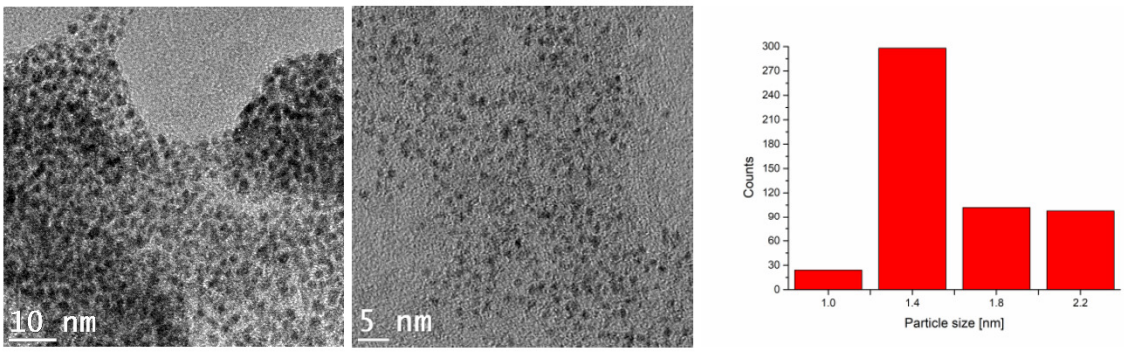


Fig. S38 Left, middle: TEM images of 1wt.-% Ir-NP in **4b**; right: particle size histogram of Ir-NP in **4d**.

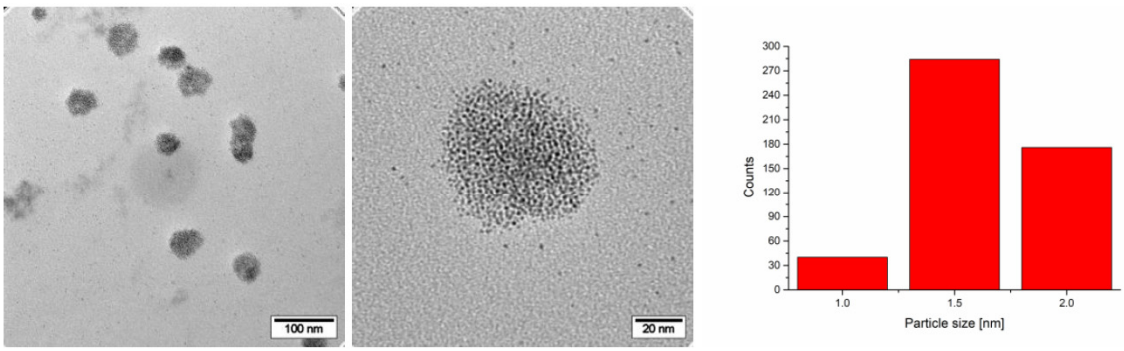


Fig. S39 Left, middle: TEM images of 1wt.-% Ir-NP in **4d**; right: particle size histogram of Ir-NP in **4d**.

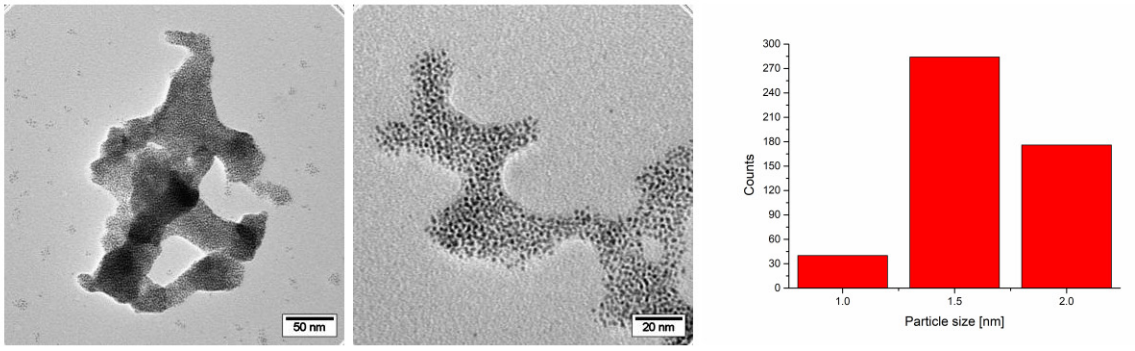


Fig. S40 Left, middle: TEM images of 1wt.-% Ir-NP in **4e**; right: particle size histogram of Ir-NP in **4e**.

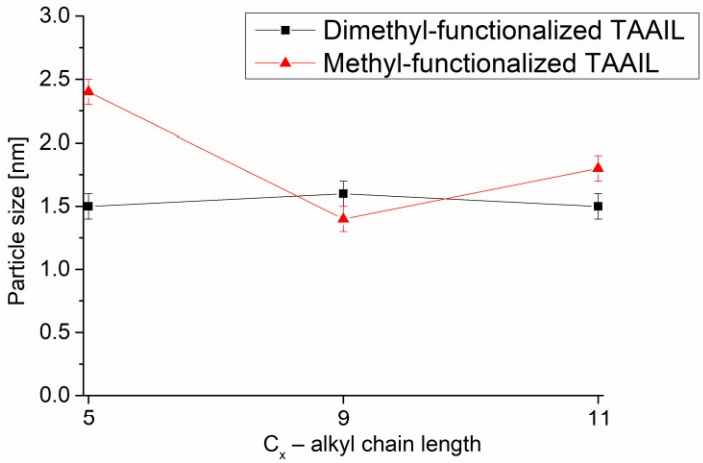


Fig. S41 Correlation between Ir-NP size and the alkyl chain length of the TAAILs methyl-functionalized TAAILs **2b**, **2d**, **2e** (red) and dimethyl-functionalized TAAILs **4b**, **4d**, **4e** (black). Errors bars indicate the standard deviation.

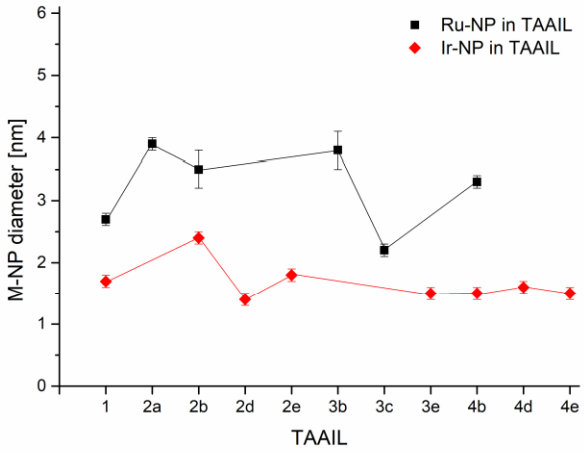


Fig. S42 Correlation between Ru-NP (black)/ Ir-NP (red) size and the different TAAILs. Errors bars indicate the standard deviation.

7 Selected area electron diffractions (SAED)

A face centred cubic phase could be obtained for all crystalline Ru- (COD: 1534914) and Ir- (COD: 1534947) NPs by SAED (Fig. S43–S50). The diffraction rings with the hkl indices (111), (200), (220), (311), (222) from inside to outside are shown exemplary in Fig. S49.

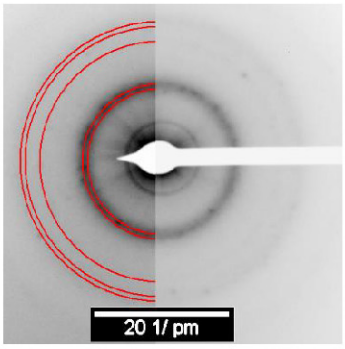


Fig. S43 SAED image of Ru-NP in **1**.

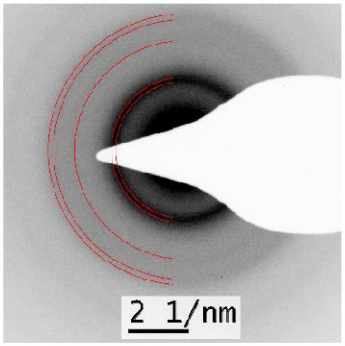


Fig. S44 SAED image of Ir-NP in **1**.

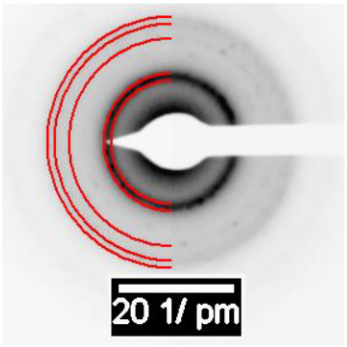


Fig. S45 SAED image of Ru-NP in **2a**.

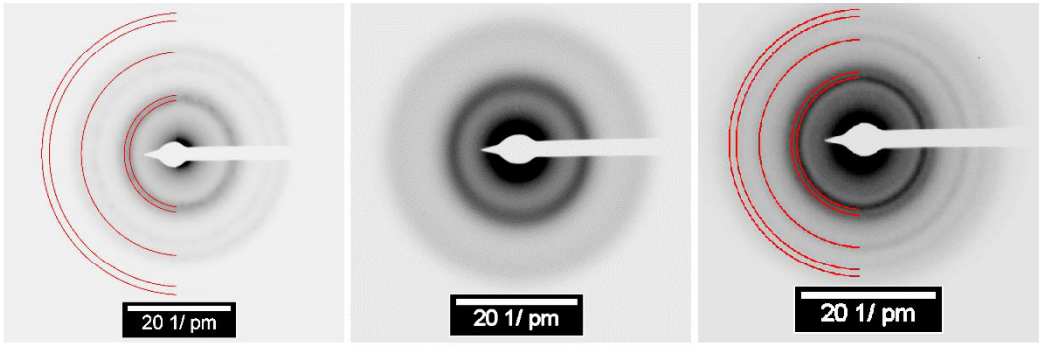


Fig. S46 SAED image of Ir-NP in **2b, 2d, 2e**.

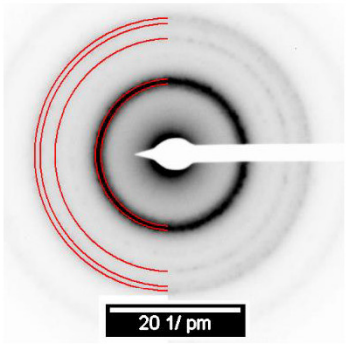


Fig. S47 SAED image of Ru-NP in **3b**.

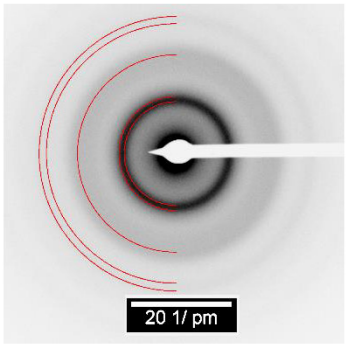


Fig. S48 SAED image of Ir-NP in **3e**.

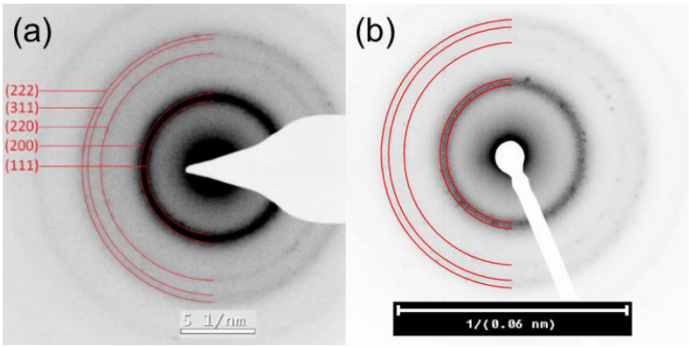


Fig. S49 SAED images of Ru-NP in **4b** before (a) and after (b) catalysis.

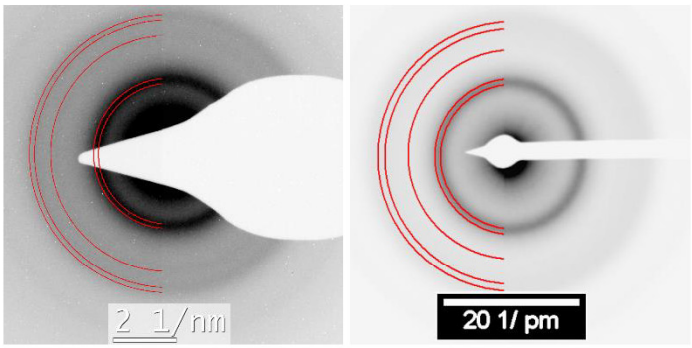


Fig. S50 SAED image of Ir-NP in **4b**, **4d**.

8 ε-ePC-SAFT

8.1 Density measurements of pure ILs

The liquid density of pure components or mixtures is an approved property for gaining pure-component parameters for the here used new equation of state in the electrolyte perturbed-chain statistical association fluid theory framework, ε-ePC-SAFT, incorporating a concentration-dependent dielectric constant. The model is utilized to validate the relationship between IL-solvent interactions and the already discussed agglomeration/aggregation effect of the synthesized NPs in different ILs. For the investigation, the four ILs **1b**, **3b**, **3e** and **4b** have been considered as they lead to different aggregation effects. The density plot for these ILs is shown in Fig. S51 in the next section. For general applicability to other structurally related ILs (see next section) also the density for the other ILs has been measured. Temperature-dependent density data can be found in Table S7–Table S9.

Table S7 Measured and modelled liquid density of 2-methyl TAAILs. All densities were measured at 1 bar and modelled with ε-ePC-SAFT.

T[K]	**2b**		**2d**		**2e**	
	ρ^{exp}	ρ^{m}	ρ^{exp}	ρ^{m}	ρ^{exp}	ρ^{m}
293.15	1396.2	1392.98	1276.3	1283.75	1247.1	1246.1
295.65	1393.9	1390.3	1274.2	1280.81	1245	1242.7
298.15	1391.5	1387.64	1272	1277.94	1243	1239.41
300.65	-	-	-	-	1240.7	1236.23
303.15	1386.8	1382.42	1267.7	1272.36	1238.8	1233.14
308.15	1382.1	1377.33	1263.3	1267.02	1234.6	1227.24
ARD%	0.2855		0.4463		0.3642	

Table S8 Measured and modelled liquid density of 4-methoxy TAAILs. All densities were measured at 1 bar and modelled with ε-ePC-SAFT.

T[K]	3b		3c		3c		3e	
	ρ^{exp}	ρ^{m}	ρ^{exp}	ρ^{m}	ρ^{exp}	ρ^{m}	ρ^{exp}	ρ^{m}
293.15	1398.5	1399.57	1324.1	1321.2	1303.7	1301.22	1266.5	1268.92
295.65	1396.2	1396.76	1321.9	1318.31	1301.5	1298.29	1264.3	1265.71
298.15	1393.8	1394.02	1319.7	1315.51	1299.4	1295.42	1262.2	1262.58
300.65	-	-	-	-	1297.2	1292.61	-	-
303.15	1391.5	1391.33	1315.2	1310.05	1295	1289.86	1257.9	1256.56
308.15	1389.2	1388.64	1310.8	1304.77	1290.6	1284.46	1253.6	1250.8
310.65	1384.5	1383.39	-	-	1288.5	1281.83	-	-
313.15	-	-	-	-	1286.3	1279.26	-	-
ARD%	0.04409		0.3321		0.3792		0.1326	

Table S9 Measured and modelled liquid density of 2,4-dimethyl TAAILs. All densities were measured at 1 bar and modelled with ε-ePC-SAFT.

T[K]	4b		4d		4e	
	ρ^{exp}	ρ^{m}	ρ^{exp}	ρ^{m}	ρ^{exp}	ρ^{m}
288.15	1348.5	1350.44	-	-	-	-
293.15	1343.9	1344.92	1263.4	1264.02	1230.4	1232.16
295.65	-	-	1261.2	1261.28	1228.3	1229.31
298.15	1339.4	1339.55	1259.2	1258.57	1226.2	1226.51
303.15	1334.8	1334.31	1257	1255.92	1222	1221.06
308.15	1330.2	1329.17	1254.8	1253.31	1217.9	1215.8
313.15	1325.7	1324.15	1250.5	1248.2	-	-
ARD%	0.07694		0.08237		0.09987	

8.2 Modelling with ε-ePC-SAFT

The new model ε-ePC-SAFT, a variation to the original ePC-SAFT[4], was invented to account for the special properties of ILs. In the model, the Debye-Hückel term, accounting for the electrolyte contribution, was revised. The dielectric constant used to model the ion-ion interaction in a solvent, is here varied with the concentration of the electrolyte/IL. For further information, the reader may refer to recently published work.[5] Following the modelling strategy proposed in a previous work[6-8], ion-specific pure-component parameters for the ILs are obtained from straight fitting to directly measurable thermodynamic properties. For ILs, the use of pure-component liquid densities has been established as a reliable source for modelling. Briefly, ILs are described by three pure-component parameters for each IL-ion. These parameters are the segment number m^{seg}, the segment diameter σ_i as well as the dispersion-energy parameter u/k_B, with the Boltzmann constant k_B. These parameters allow ε-ePC-SAFT to explicitly account for interactions caused by hard-chain repulsion, van-der-Waals attraction and electrostatics. In accordance with previous work, where also the parameters of the NTf_2-anion have been obtained, the cations are fitted with respect to a linear molecular weight-

dependent ($M_{w,IL}$) equation for the three pure-component parameters (eq. S1). For this purpose, at least two ILs of a similar kind need to be modelled in order to receive a weight-dependent equation. This allows for characterizing structurally related cations, e.g. cations with changing alkyl chain length only.

$x = aM_w + b$	(eq. S1)

The variables a and b in equation S1 are listed in Table S10 for each IL species and the corresponding pure-component parameters. The density measured and modelled are displayed in Table S7 to Table S9 with the respective ARD%.

For the ILs under investigation, the influence of the IL-solvent interactions on the agglomeration effect (**1b, 3b, 3e** and **4b**) and the fitted ε-ePC-SAFT parameters are listed in Table S11. The respective density plot is shown in Fig. S51.

Table S10 ePC-SAFT pure-component parameters for IL-ions of the ILs considered in this work. Parameters were fitted to pure liquid density data at 1 bar over a temperature range of 288.15 to 313.15 K.

IL–ion	a	b
	Segment number m_{seg}	
1	0.0470	-18.7970
3	0.0516	-21.2270
4	0.0425	-15.7450
	Segment diameter σ_i	
1	0.0005	3.5041
3	0.0000	3.6480
4	0.0010	3.0519
	Dispersion energy u/k_B	
1	0.8338	194.9700
3	0.8081	128.6500
4	0.8890	29.0730

Table S11 ePC-SAFT pure-component parameters for IL-ions of the TAAILs considered in this work.

IL–ion	M_W [g mol^{-1}]	m_{seg} [-]	σ [Å]	u/k_B [K]
Cation				
1b$^+$	229.34890	5.17267	3.75949	619.77165
3b$^+$	245.34830	5.88967	3.65001	553.31131
3e$^+$	301.44750	8.78456	3.65022	598.64665
4b$^+$	243.37570	6.46465	3.60288	495.58437
Anion				
$[NTf_2]^-$ [a]	280.145	6.0103	3.7469	375.6529

[a] taken from reference 7, $ARD = 100 \cdot \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \left| 1 - \frac{\rho^{calc}}{\rho^{exp}} \right|$.

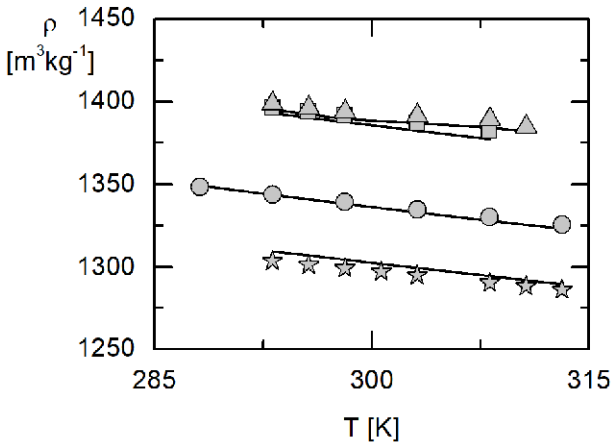


Fig. S51 Temperature-dependent density of the pure ILs considered for modelling in this work. Symbols: experimental data; Lines: ε-ePC-SAFT modelling results. Squares: [$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C5] (**2b**), Stars: [$Ph_{4\text{-}OMe}$_Im_C5] (**3b**), Triangles: [$Ph_{4\text{-}OMe}$_Im_C11] (**3e**), Circles: [$Ph_{2,4\text{-}Me}$_Im_C5] (**4b**).

With the obtained parameters, a solubility screening in different solvents was performed to give further inside into the structure-related hydrophobicity that could give hints on nanoparticle agglomeration. The screening included four solvents, namely water, acetonitrile (ACN), dichloromethane (DCM), and *n*-hexane. Their pure component parameters are available from literature and summarized in Table S12. As water is an associating compound, association energy and association volume are additionally needed. In ε-ePC-SAFT, the association is connected to an association scheme (2B for water), the location where the association originates.

Table S12 ε-ePC-SAFT pure-component parameters for solvents considered in this work.

Solvent	m_{seg} [-]	σ [Å]	u/k_B [K]	ε^{AiBj} [K]	κ^{AiBj} [-]	REF
Water	1.2047	2.7927	353.9449	2425.6714	0.04509	9
ACN	3.3290	3.1898	311.31	-	-	10
DCM	2.2632	3.3380	274.20	-	-	11
Hexane	3.0577	3.7983	236.7691	-	-	12

In ε-ePC-SAFT, the mutual solubility of the IL and a solvent is calculated iteratively according to the isofugacity criterion following equation (eq. S2). Here, the product of the fugacity coefficient φ_i and the mole fraction x_i in phase I has to be equal to the product in the second phase II.

$$x_i^I \cdot \varphi_i^I = x_i^{II} \cdot \varphi_i^{II} \quad \text{(eq. S2)}$$

In the iteration, the mole fraction is varied for both phases and is used as an input to ε-ePC-SAFT to allow calculating φ_i. The solubility is calculated when the isofugacity criterion is met. For the systems where immiscibility appeared, the mutual solubility of IL and solvent was quantified with ε-ePC-SAFT. The solubility of water in the IL was brought into order from high to low solubility. The series is: **3e** > **3b** > **1b** > **4b.** The order of *n*-hexane solubility for the ILs was found to be: **4b** < **1b** < **3b** < **3e**, the reversed order compared to the water solubility.

9 Catalysis

Based on the number of moles of the metal used, the turnover frequency (TOF) can be calculated as a measure of catalyst activity even though only the surface atoms of the Ru-NPs can be catalytically active. Even the TOF based on surface atoms will still be an understatement of the true activity of the active site because only a fraction of the surface atoms will be catalytically active, such as corners, edges, or defect sites.[13] From TEM, we obtained an average Ru-NPs diameter of 3 nm for Ru/**4b** and 4 nm for Ru/**2b**. From these average diameters D the total number of metal atoms (N_T) in the nanocrystal can be calculated according to equation S3:[13-16]

$$N_T = \frac{N_A \rho V}{A_r} \; and \; V = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 \quad \text{(eq. S3)}$$

with N_A=Avogadro's number ($6.022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}), ρ = metal density, A_r = relative atom mass [g·mol^{-1}]. N_T = 1042 atoms for Ru/**4b** and N_T = 2470, for Ru/**2b**.

Assuming that Ru clusters with more than 147 atoms have a cuboctahedral shell structure,[17] it is possible to provide the number of shells (m) which can be derived from the total number of atoms (N_T).

The total average atom number N_T = 1042 is between the total atom number of N_m = 923 for a cuboctahedron with m = 7 shells and N_m = 1415 for a cuboctahedron with m = 8 shells according to $N_m = (1/3)(2m–1)(5m^2–5m+3)$.[17]

The number of shells can then be used to calculate the number of surface atoms (N_S) using eq. S4.[18]

$N_S = 10m^2 - 20m + 12$	(eq. S4)

The number of surface atoms for a seven-shell cuboctahedron is N_S = 362 and for an eight-shell cuboctahedron N_S = 492. In our approximation, we take here an average of N_S = 430 for the number of surface atoms for N_T = 1042. This gives a fraction of exposed or surface atoms $N_S/N_T \approx 430/1042 = 0.41$ or 41% on average.

The total average atom number N_T = 2470 is between the total atom number of N_m = 2057 for a cuboctahedron with m = 9 shells and N_m = 2869 for a cuboctahedron with m = 10 shells. The number of surface atoms for a nine-shell cuboctahedron is N_S = 624 and for a ten-shell cuboctahedron N_S = 812. In our approximation, we take here N_S = 720 for the number of surface atoms for N_T = 2470. This gives a fraction of exposed or surface atoms $N_S/N_T \approx 720/2470 = 0.29$ or 29% on average.

The H_2-uptake over time for the hydrogenation of benzene with Ru/**4b** and Ru/**1b** are given in Fig. S52 and Fig. S53.

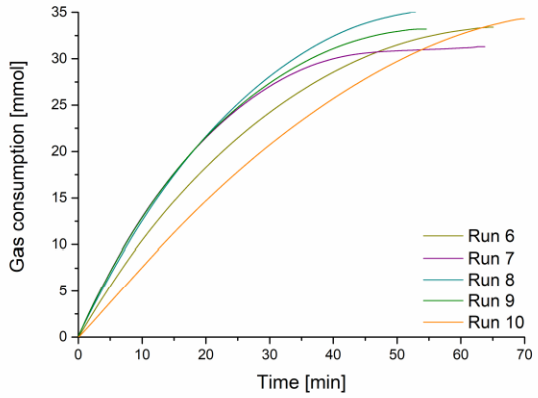


Fig. S52 H_2-uptake over time for the hydrogenation of benzene (0.91 g, 1.0 mL, 11.7 mmol) with Ru/**4b** (5.1 mg, $5.05 \cdot 10^{-2}$ mmol), 70 °C and 10 bar H_2.

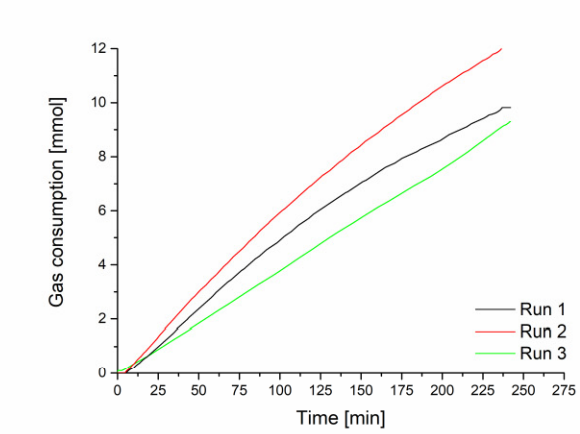


Fig. S53 H_2-uptake over time for the hydrogenation of benzene (0.91 g, 1.0 mL, 11.7 mmol) with Ru/**2b** (4.4 mg, 5.35 · 10^{-2} mmol), 70 °C and 10 bar H_2.

At the end, the Ru-NPs were checked by TEM and PXRD for differences to the pre-catalysis state (Fig. S54-S55).

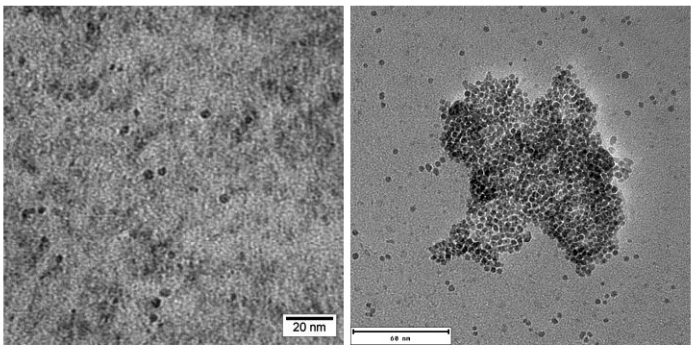


Fig. S54 TEM image of 1wt.-% Ru-NP in **4b** left: before catalysis; right: after 10 runs catalysis.

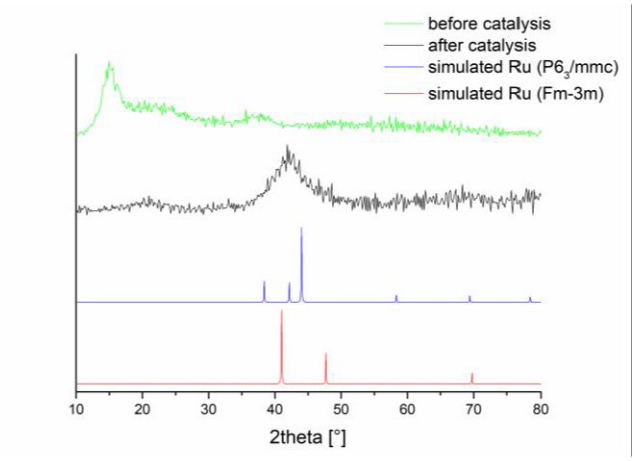


Fig. S55 PXRD of 1.0 wt.-% Ru-NPs in 4b. Black curve: Ru-NPs before catalysis; green curve: very small amount of Ru-NPs after catalysis (the reflection at 15 ° originated from the Si sample holder); blue and red diffractogram: simulation of hcp-Ru ($P6_3/mmc$) from COD: 1932423 and of fcc Ru (Fm-3m) from COD: 1534914, respectively.

References

1 S. Ahrens, A. Peritz, T. Strassner, *Angew. Chem. Int. Ed.,* 2009, **48**, 7908 –7910.

2 M. Kaliner, A. Rupp, I. Krossing, T. Strassner, *Chem. Eur. J.,* 2016, **22**, 10044 – 10049.

3 F. Schroeter, S. Lerch, M. Kaliner, T. Strassner, *Org. Lett.,* 2018, **20**, 6215−6219.

4 C. Held, T. Reschke, S. Mohammad, A. Luza, G. Sadowski, *Chem. Eng. Res. Des.,* 2014, **92**, 2884–2897.

5 M. Bülow, X. Ji, C. Held, *Fluid Phase Equilib.*, 2019, submitted

6 K. Klauke, D. H. Zaitsau, M. Bülow, L. He, M. Klopotowski, T.-O. Knedel, J. Barthel, C. Held, S. P. Verevkin, C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 5083–5097.

7 X. Ji, C. Held, G. Sadowski, *Fluid Phase Equilib.*, 2012, **335**, 64–73.

8 X. Ji, C. Held, G. Sadowski, *Fluid Phase Equilib.*, 2014, **363**, 59–65.

9 C. Held, L. F. Cameretti, G. Sadowski, *Fluid Phase Equilib.,* 2008, **270**, 87–96.

10 M. Antosik, M. Galka, S. K. Malanowski, *J. Chem. Eng. Data*, 2004, **49**, 11–17.

11 DIPPR table of Physical and Thermodynamic properties of pure compounds, AIChE, New York, 1998.

12 K. Ruzicka, V. J. Majer, *Phys. Chem. Ref. Data,* 1994, **23**, 1–27.

13 A. P. Umpierre, E. de Jesffls, J. Dupont, *ChemCatChem,* 2011, **3**, 1413–1418.

14 O. M. Wilson, M. R. Knecht, J. C. Garcia-Martinez, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.,* 2006, **128**, 4510–4511.

15 A. Borodzinski, M. Bonarowska, *Langmuir,* 1997, **13**, 5613–5620.

16 H. Hosseini-Monfared, H. Meyer, C. Janiak, *J. Mol. Catal. A,* 2013, **372**, 72–78.

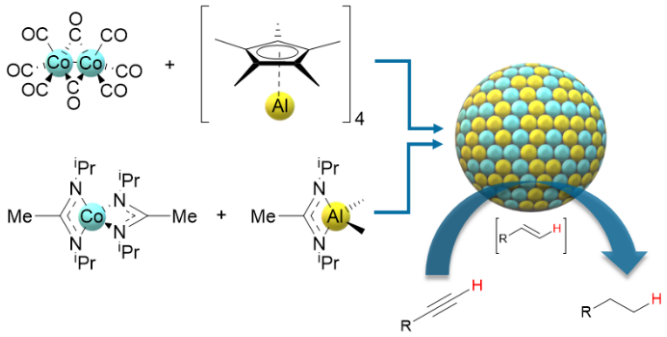
17 W. Zhang, H. Zhao, L. Wang, *J. Phys. Chem. B,* 2004, **108**, 2140–2147.

18 R. E. Benfield, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.,* 1992, **88**, 1107–1110.

3.2. Bimetallic Co/Al nanoparticles in ionic liquid: Synthesis and application to alkyne hydrogenation

Laura Schmolke, Bernhard Gregori, Beatriz Giesen, Alexa Schmitz, Juri Barthel, Lena Staiger, Roland A. Fischer, Axel Jacobi von Wangelin, Christoph Janiak

New J. Chem. **2019**, *submitted*.



Co/Al-NPs wurden in verschiedenen Co/Al-Verhältnissen durch mikrowelleninduzierte thermische Zersetzung von differenten metallorganischen Präkursoren in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([BMIm]NTf_2) synthetisiert. Das dual-source Präkursorsystem aus Dicobaltoctacarbonyl ($Co_2(CO)_8$) und η^5-Pentamethylcyclopentadienylaluminium ([AlCp*]$_4$) in [BMIm]NTf_2 ergab CoAl-NPs mit einem molaren Co/Al-Verhältnis von 1:1. Die mittlere Partikelgröße der CoAl-NPs lag bei 3.0(±0.5) nm.

Zudem wurde ein dual-source Präkursorsystem aus Cobaltamidinat ([$Co(AMD)_2$]) und Aluminiumamidinat ([$Al(AMD)Me_2$]) in einem molaren Co/Al-Verhältnis von 1:1 und 3:1 getestet. Diese ergaben CoAl- und Co_3Al-NPs mit einer mittleren Partikelgröße von 3(±1) und 2.0(±0.2) nm.

Alle synthetisierten Materialien wurden mittels TEM, energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Elektronenbeugung (engl. selected area electron diffraction, SAED), Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM) und (hochauflösende) Röntgenphotoelektronenspektroskopie ((HR-)XPS) untersucht. Dabei konnten durch die nasschemische Nanopartikelsynthese keine phasenreinen Co/Al-NPs ohne gleichzeitige Bildung von Co-NPs und Al_2O_3 erhalten werden.

Die synthetisierten Co/Al-NPs wurden als Katalysator für die Hydrierung von Phenylacetylen unter milden Bedingungen (2 bar H_2, 30 °C in THF) untersucht. Im Vergleich zu analog synthetisierten monometallischen Co-NPs (ausgehend von [$Co(AMD)_2$]) zeigten die Co/Al-NPs eine signifikant höhere katalytische Aktivität für die Hydrierung von terminalen Alkinen. Für das Erzielen von hohen Umsätzen unter möglichst milden Bedingungen war der Einsatz von Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) als Co-Katalysator notwendig. Jedoch waren die Co- und Co/Al-NPs auch ohne Zusatz von DIBAL-H unter harscheren Reaktionsbedingungen (80 bar H_2, 80 °C) katalytisch aktiv.

Eigenanteil an der Publikation:

- Synthese von Co-NPs, CoAl-NPs und Co_3Al-NPs ausgehend von verschiedenen Vorläuferverbindungen sowie die Verschriftlichung und Darstellung der dazugehörigen Ergebnisse.
- Selbstständige Charakterisierung der Co/Al-NPs mittels XPS sowie die Auswertung, Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse.
- Selbstständige Auswertung und Darstellung der TEM, SAED und EDX Ergebnisse.
- Darstellung aller aufgezeigten Präkursoren ($Co_2(CO)_8$, [Co($^iPr_2$-MeAMD)$_2$], [$Me_2Al(^iPr_2$-MeAMD)], [Co(btsa)$_2$] und [Cp*Co(μ-H)(Al(κ^2-(CH_2SiMe_2)$NSiMe_3$)(btsa))]), ausgenommen [(AlCp*)$_4$].
- Synthese und Charakterisierung der ionischen Flüssigkeit [BMIm]NTf_2 mittels IC, KFT, ^{1}H-, ^{13}C- und ^{19}F-NMR sowie die Auswertung und Darstellung der dazugehörigen Ergebnisse.
- Eigenständige Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge, in Form einer wissenschaftlichen Publikation sowie umfassende und Literaturrecherche. Kontinuierliche Überarbeitung des Manuskripts.
- Kommunikation und finale Abstimmung des Manuskripts mit den externen Kooperationspartnern Herrn Prof. Dr. *Axel Jacobi von Wangelin* und Herrn *Bernhard Gregori* von der Universität Hamburg, Herrn *Dr. Juri Barthel* vom Ernst-Ruska-Zentrum in Jülich sowie Herrn Prof. Dr. *Roland A. Fischer* und Frau *Swantje Lerch* von der Technischen Universität München.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „New Journal of Chemistry“ und die finale Abstimmung des Manuskripts erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*.
- Überarbeitung des Manuskriptes nach der Durchsicht der Gutachter sowie die Anfertigung des Revisionsscheins.

ARTICLE

Bimetallic Co/Al nanoparticles in ionic liquid: Synthesis and application to alkyne hydrogenation†

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

Laura Schmolke,[a] Bernhard Gregori,[b] Beatriz Giesen,[a] Alexa Schmitz,[a] Juri Barthel,[c] Lena Staiger,[d] Roland A. Fischer,[d] Axel Jacobi von Wangelin[b,*] and Christoph Janiak[a,*]

Microwave-induced decomposition of various organometallic cobalt and aluminum precursors in the ionic liquid (IL) 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm]NTf_2) resulted in Co/Al nanoalloys with different molar Co/Al ratios. The dual-source precursor system of dicobalt octacarbonyl ($Co_2(CO)_8$) and pentamethylcyclopentadienyl aluminum ([AlCp*]$_4$) in [BMIm]NTf_2 afforded CoAl nanoparticles (CoAl-NPs) with a molar Co/Al ratio of 1:1. Size and size dispersion were determined by transmission electron microscopy (TEM) to an average diameter of 3.0(± 0.5) nm. Furthermore, the dual-source precursor system of cobalt amidinate ([Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$]) and aluminum amidinate [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)]) in molar ratios 1:1 and 3:1 resulted in CoAl- and Co_3Al-NPs with an average diameter of 3(±1) and 2.0(±0.2) nm. All obtained materials were characterized by TEM, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), selected area electron diffraction (SAED), together with high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) and (high-resolution) X-ray photoelectron spectroscopy ((HR-)XPS). Phase-pure Co/Al-NPs were not obtained as concomitant formation of Co-NPs and Al_2O_3 was operating in this wet-chemical synthesis. The prepared Co/Al nanoalloys were evaluated as catalysts in the hydrogenation of phenylacetylene under mild conditions (2 bar H_2, 30 °C in THF). In comparison to monometallic Co-NPs, Co/Al-NPs showed a significant higher catalytic hydrogenation activity. The Co- and Co/Al-NPs were also active under harsher reaction conditions (80 bar H_2, 80 °C) without the addition of the activating co-catalyst DIBAL-H.

Introduction

Nanoalloys are promising class of catalysts due by their modular composition from the metallic components and surface characteristics, shapes, and sizes.[1–4] One of the first applied bimetallic catalysts was the *Lindlar catalyst* for the semi-hydrogenation of alkynes.[5] The *Lindlar* catalyst consists of 4-6% Pd on calcium carbonate with lead acetate as poison to prevent full hydrogenation.[6,7] The catalyst is still important for industrial processes such as the synthesis of vitamin A.[8] The vast majority of bimetallic catalysts studied in the past decades are combinations of transition metals, typically involving noble metals with non-noble transition or main-group metals (e.g. Pd/Ga,[9] Rh/Co,[10] Cu/Co,[11] Pt/Co,[12] Ru/Co[20]). Non-noble catalysts (e.g. Ni/Ga,[13] Cu/Zn,[14] Fe_4Al_{13}[15]) have attracted considerable interest as low-cost alternatives to noble metal catalysts. The second metal in nanoalloys is generally regarded as promoter which modulates the activity and/or selectivity of the catalytically active metal sites.[16] Promotors can increase the turnover frequency (NiPd/C[17]), modify the selectivity of a certain catalytic reaction (*Lindlar catalyst*[5]) or improve the catalyst stability (Co/Pt-NPs[18]).[23] For example, the alloying of Pt nano catalyst with Sn enables a selective hydrogenation of cinnamic aldehyde to α,β-unsaturated cinnamic alcohol.[19] Bimetallic transition metal Co/M-nanoparticle systems (Co/M = Co/Mn,[20] Co/Re,[20] Co/Ni,[21] Co/Fe[21] and also the previously noted noble-metal/cobalt-nanoalloys) are well known as catalysts of *Fischer-Tropsch* processes.

Nanoalloys of non-noble transition metals with the electropositive main-group metals Al or Ga are far less explored.[22–24] For example, *Cokoja et al.* reported the synthesis of CoAl,[25] NiAl,[26] $CuAl_x$ (x = 1, 2)[27] and CuE_2 (E = Al, Ga)[28] nanoparticles by wet-chemical hydrogenolysis of all-hydrocarbon precursors in organic solvents. *Schütte et al.* prepared NiGa-, Ni_2Ga_3- and Ni_3Ga-NPs as noble-metal-free catalysts for semi-hydrogenations of alkynes.[13] The preparation of well-defined Co/Al-nanoalloys has largely been under-utilized and their catalytic properties are unknown. However, CoAl can be viewed as lighter and inexpensive homologues of the already reported Ni/Ga[13] and Pd/Ga[9] nanoalloys.

The preparation of especially small (<5 nm) nanoalloy particles bears great potential for catalytic application due to their high dispersion in organic solvents and the high surface-to-volume ratio with a potentially high number of active sites. Yet, such small nanoparticles may also undergo rapid agglomeration and aggregation.[29,30] In order to prevent such deactivation, ionic

[a] *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, D-40225 Düsseldorf, Germany. Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286. Email: janiak@uni-duesseldorf.de*
[b] *Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, 20146 Hamburg, Germany. Email: axel.jacobi@chemie.uni-hamburg.de*
[c] *Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen (ER-C 2), Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, Germany.*
[d] *Department of Chemistry, Technische Universität München, D-85748 Garching, Germany.*

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: IL and precursor analysis TEM images with particle size histograms, SAEDs, EDX and XPS analysis, details of the hydrogenation reactions. See DOI: 10.1039/x0xx00000x

liquids (ILs) have been employed as appropriate solvents and stabilizing reagents in the synthesis and catalytic application of metal nanoparticles (M-NPs).[31–35]

There is a considerable interest in bimetallic nanomaterials in ionic liquids applied in catalysis.[36] For example, bimetallic Pd/Au-NPs in imidazolium ionic liquids showed a higher activity for hydrogenation reactions of different substrates than mono-metallic Pd-NPs.[37]

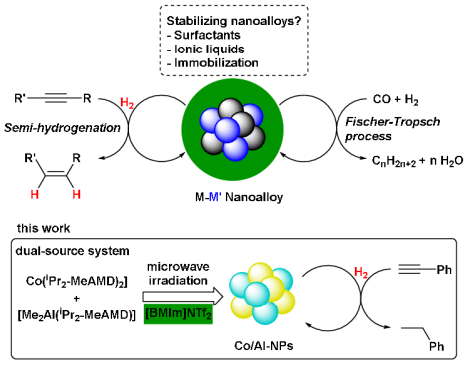
Electrostatic and steric interactions of ILs, which are otherwise only weakly-coordinating, stabilize M-NPs with little change in surface properties.[38–41] Furthermore, the high ionic charge, polarity and dielectric constant of ILs results in excellent microwave absorption efficiencies which enable effective heating by microwave irradiation.[42–44]

Metal amidinates and metal carbonyls are well established as (organometallic) precursors in the soft, wet-chemical synthesis of M-NPs.[45–51] They exhibit decomposition temperatures below 200 °C and the gaseous decomposition products are easily removed so that product contamination is minimized.[52–57]

Monometallic Co-NPs have been applied in catalytic hydrogenation reactions[58] of various substrates like nitriles,[59] ketones and aldehydes,[60,61] alkynes[62,63] and alkenes,[64] albeit their activity is low in comparison with e.g. Ni-NPs under similar conditions.[65] Moreover, Fe-NPs are known photoactive catalysts for the hydrogenation of alkynes and alkenes.[66]

Metallic Co/Al-NPs appear to be unknown in catalytic hydrogenation reactions. *Wang et al.* reported $CoAlO_x$-NPs for the catalytic hydrogenation of CO_2 to ethanol.[67]

Herein we investigate the possibilities to prepare Co/Al-NPs by a wet-chemical synthesis through microwave-assisted thermal decomposition of various organometallic cobalt and aluminum complexes in an ionic liquid. The aim of this study is to derive at a controllable synthesis route to Co/Al-NPs, which are still difficult to obtain, and to examine the catalytic properties regarding alkyne hydrogenation reactions (Scheme 1).



Scheme 1 Wet-chemical synthesis of Co/Al-NPs in $[BMIm]NTf_2$ and their application in alkyne hydrogenation reactions.

Experimental Section

Materials

All synthetic experiments were carried out under nitrogen or argon atmosphere using Schlenk techniques, since the organometallic precursors and Co/Al-NPs are hygroscopic and air sensitive. Solvents were dried using an MBRAUN Solvent Purification System and stored over molecular sieves. The final water contents were checked by Karl Fischer titration and did not exceed 5 ppm. 1-chlorobutane (>99%) and 1-methylimidazole (>99%) were obtained from Sigma Aldrich and purified by fractional distillation, then dried over 4 Å molecular sieves for several days. Cobalt(II) chloride hexahydrate (98%) was obtained from Sigma Aldrich and purified by recrystallization in water and dried under high vacuum (10^{-3} mbar) at 140 °C for serval days to receive cobalt (II) chloride anhydrous. 1,3-diisopropylcarbodiimide (>99%), methyllithium solution (1.6 M in diethyl ether) and dicobalt octacarbonyl (>90% Co, moistened with hexane) were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (99%) was purchased from abcr and used without further purification. The low valent cobalt(II) bis(trimethylsilyl)amide ($[Co(btsa)_2]$) was prepared according to a literature procedure.[68] Furthermore, $[(AlCp^*)_4]$ was prepared according to literature.[69]

Instrumentation

Coulometric *Karl Fischer* titration was performed with an ECH/ANALYTIK JENA AQUA 40.00 *Karl Fischer* titrator. The measurements were done with the headspace module with dried sample container and crimp caps (Ø = 20 mm, with PTFE septum). The sample containers and crimp caps were dried at 70 °C for 2 days. The measurements were done at an oven temperature of 170 °C.

All *ion chromatographic measurements* (IC) were carried out using a Dionex ICS 1100 instrument with suppressed conductivity detection. The suppressor (AERS 500, Dionex) was regenerated with an external water module. The system was equipped with the analytical column IonPac AS 22 from Dionex (4 x 250 mm) with the corresponding guard column AG 22 (4 x 50 mm), respectively. The instrument was controlled by Chromeleon® software (version 7.1.0.898). The injection volume was 25 µL. The standard eluent used was a 4.5 mmol·L^{-1} Na_2CO_3 + 1.0 mmol·L^{-1} $NaHCO_3$ mixture with an addition of 30 vol.-% acetonitrile (ACN).

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out with a Netzsch TG 209 F3 Tarsus, equipped with Al-crucible using a heating rate of 5 K·min^{-1} under inert atmosphere (N_2).

The *TEM* imaging was performed on a FEI Tecnai G2 F20 electron microscopy operated at 200 kV accelerating voltage.[70] Digital images were recorded by a Gatan UltraScan 1000P detector. Samples were prepared using 200 µm carbon-coated copper grids or gold grids. The size distribution was determined manually or with the aid of the Gatan DigitalMicrograph software from at least 100 individual particles.

TEM–EDX spectroscopy was also performed on the FEI Tecnai G2 F20 with a high angle energy dispersive X-ray detector providing a resolution of 136 eV or better for Mn K-alpha radiation. The exposure time of individual EDX spectra was 3 min.

Examples of *Selected area electron diffraction* (SAED) patterns have been recorded with a FEI Titan 80-300 TEM,[71] operated at 300 kV accelerating voltage. The area selection was achieved

This journal is © The Royal Society of Chemistry 20xx

with a round aperture placed in the first intermediate image plane with a corresponding diameter of 0.64 µm in the object plane. For each acquisition, a sample region with a significant amount of material was placed inside the aperture. The object was illuminated with wide-spread parallel beam obtaining focused diffraction patterns. The diffraction images were calibrated with Debye-Scherrer patterns recorded from a gold reference sample (S106, Plano GmbH, Wetzlar, Germany).

High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) micrographs were taken at room temperature with a FEI Tecnai G2 F20 TEM operated at 200 kV accelerating voltage. Samples were deposited on 50 µm carbon-coated gold or copper grids.

X-ray photoelectron spectroscopy, XPS–(ESCA–) measurements were performed with a Fisons/VG Scientific ESCALAB 200X xp–spectrometer, operating at 70–80 °C at a pressure of 7.0 x 10^{-9} mbar and a sample angle of 33°. Spectra were recorded using polychromatic Al-K_α excitation (11 kV, 20 mA) at an emission angle of 0° and were referenced to the carbon 1s orbital with a binding energy of 284.8 eV. Calibration of the XPS was carried out by recording spectra with Al-K_α X-rays from clean samples of copper, silver and gold at 50 eV and 10 eV pass energies and comparison with reference values. Fitting of the experimental XP spectra was done with the program CasaXPS, version 2.3.19PR1.0, copyright 1999-2018 Casa Software Ltd. A short air contact during sample transfer into the XPS instrument cannot be avoided and may lead to surface oxidation.

Autoclaves for hydrogenation reactions: A high-pressure reactor (Parr®), which was loaded in a glovebox, was used for hydrogenation reactions. Hydrogen gas was purchased from Praxair (99.9992%).

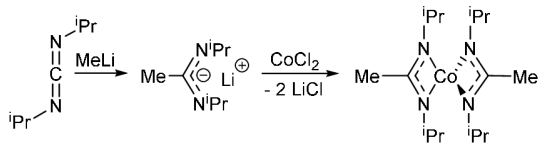
Gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID): A HP6890 GC-system with an injector 7683B and an Agilent 7820A system was used for GC-FID analysis. A split-less mode was used for the injection. Column: HP-5, 19091J-413 (30 m x 320 µm x 0.25 µm). Carrier gas: Nitrogen. Internal standard: n-Pentadecane.

Gas chromatography with mass spectrometry detector (GC-MS): An Agilent 6890 N Network GC-system with a mass detector 5975 MS was used for GC-MS analysis. A split mode was used for the injection. Column: SGE-BPX5 (30 m x 250 µm x 0.25 µm). Carrier gas: Hydrogen.

Ionic liquid synthesis

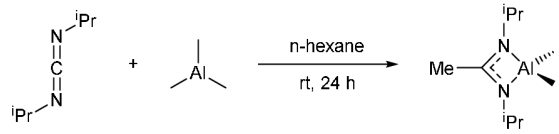
The ionic liquid [BMIm]NTf_2 was synthesized by reacting 1-methylimidazole with 1-chlorobutane to yield [BMIm]Cl. The [BMIm]Cl and $LiNTf_2$ reacted to [BMIm]NTf_2.[78] Following the washing procedure with water the IL was dried under ultra-high vacuum (10^{-7} mbar) at 60 °C for one day. The characterization was carried out by ^{1}H-, ^{13}C- and ^{19}F-NMR. IL purity was assessed by ion chromatography (Dionex ICS-1100, with IonPac® AS22, 4x250 mm column) to be >99.9% for the IL (Fig. S1, ESI†). Water content by coulometric Karl Fischer titration was less than 10 ppm. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K): δ/ppm = 0.95 (t, ^{3}JHH = 7.3 Hz, –CH_3, 3H), 1.36 (h, ^{3}JHH = 7.3 Hz –CH_2, 2H), 1.84 (q, ^{3}JHH = 7.5 Hz, –CH_2, 2H), 3.93 (s, –CH_3, 3H), 4.16 (t, ^{3}JHH = 7.5 Hz, –CH_2, 2H), 7.3 (q, ^{3}JHH = 2.0 Hz, 2x -CH, 2H), 8.72 (s, -CH_3, 1H). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K): δ/ppm = 13.32 (s, C-CH_3), 19.45 (s, C-CH_2-C), 32.04 (s, C-CH_2-C), 36.45 (s, N-CH_3), 50.08 (s, N-CH_2-C), 119.92 (q, CF_3), 122.37 (s, CH=C) 123.80 (s, CH=C), 136.19 (s, N-CH-N). ^{19}F-NMR (without solvent, 41 MHz, 298 K) δ/ppm = -78.4.

Metal precursor synthesis



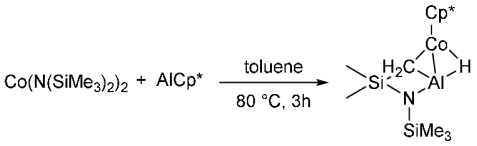
Scheme 2 Synthesis scheme of [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] from 1,3-diisopropylcarbodiimide, methyllithium and cobalt (II) chloride.

Lithium amidinate was synthesized by deprotonation and methylation of 1,3-diisopropylcarbodiimide with methyllithium (1.6 mol/L in diethyl ether). The resulting lithium amidinate was reacted in a salt metathesis reaction with the purified cobalt(II) chloride anhydrous according to the literature.[53,72] ^{1}H-NMR (C_6D_6, 500.13 MHz, 297 K): δ/ppm = -69 (br, 24H), 301 (br, 6H), 320 (br, 4H).



Scheme 3 Synthesis scheme of [Me_2Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] from 1,3-diisopropylcarbodiimide and trimethylaluminum.

The aluminum amidinate was synthesized by the reaction of 1,3-diisopropylcarbodiimide with trimethylaluminum (2.0 M in hexane) according to the literature.[73] ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 297 K) δ/ppm = 3.48 (sept, 2H, $^3J_{HH}$ =6.3 Hz), 1.85 (s, 3H), 0.97 (d, 12H, $^3J_{HH}$ =6.1 Hz), –0.88 (s, 6H). ^{13}C-NMR: ($CDCl_3$, 300 MHz, 297 K) δ/ppm = 171.16 (s, CMe), 44.42 (s, $CHMe_2$), 24.63 (s, $CHMe_2$), 10.35 (s, CMe), -10.65 (br, $AlMe_2$).



Scheme 4 Synthesis scheme of [Cp*Co(µ-H)(Al(κ^2-(CH_2SiMe_2)$NSiMe_3$)(btsa))] from [Co(btsa)$_2$] and [AlCp*]$_4$.

[Co(btsa)$_2$] (0.301 g, 0.8 mmol) and [AlCp*]$_4$ (0.129 g, 0.8 mmol) were suspended in 10 mL toluene and heated to 80 °C for 3 h. All volatiles were removed under reduced pressure. The product was recrystallized in *n*-hexane.[74] ^{1}H-NMR (C_6D_6, rt): δ/ppm = 81.03 (br, s, Cp*), 1.21 (s, btsa), 0.49 (s, btsa), –0.58 (s, btsa). ^{13}C-NMR (C_6D_6, rt): δ/ppm = 9.60–4.34 (overlapping multiplets, btsa).

Metal nanoparticle (M-NP) synthesis

Decomposition by microwave heating was carried out under argon atmosphere. Masses of the organometallic precursors

were set to yield 0.5 or 1.0 wt.-% Co/Al-NPs in IL dispersion. The parameters of the microwave induced M-NP synthesis were modified from the literature procedures.[13,34,45–47,75] All analytics (TEM, STEM, EDX, SAED and XPS) were performed with purified M-NPs. At the chosen temperature of 230 °C, no IL decomposition was seen by TGA, ^{1}H- and ^{19}F-NMR even by holding the temperature for 8 h (Fig. S3, ESI†).

Preparation of CoAl-NPs (NP1). In a microwave vessel, 9 mg (0.055 mmol) [(AlCp*)$_4$] and 10 mg (0.058 mmol) $Co_2(CO)_8$ were dispersed in 1.00 g [BMIm]NTf_2 (to yield 1 wt.-% Co/Al in the IL dispersion) in the glove box. The yellow dispersion was heated to 65 °C for 5 h and became dark red. After cooling to room temperature, the red dispersion was stirred overnight and then decomposed in the microwave (CEM, Discover) for 30 min at 230 °C (50 W). The dispersion became black, was washed with acetonitrile (3 x 2 mL) and centrifuged. The resulting material was dried under high vacuum until a black powder could be obtained.

Preparation of CoAl-NPs (NP2). Samples of 56 mg (0.163 mmol) [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and 32 mg (0.163 mmol) [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] were combined in a microwave vessel in 1.45 g [BMIm]NTf_2 (to yield 1 wt.-% Co/Al in the IL dispersion) in the glove box. The mixture was stirred for 18 h at room temperature and the resulting black dispersion was decomposed in the microwave (CEM, Discover) for 30 min at 230 °C (50 W). The dispersion became black, was washed with acetonitrile (3 x 2 mL) and centrifuged. The resulting material was dried under high vacuum until a black powder could be obtained.

Preparation of Co_3Al-NPs (NP3). Samples of 71 mg (0.208 mmol) [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and 13 mg (0.066 mmol) [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] were combined in a microwave vessel in 1.42 g [BMIm]NTf_2 (to yield 1 wt.-% Co/Al in the IL dispersion) in the glove box. The mixture was stirred for 18 h at room temperature and the resulting dark dispersion was decomposed in the microwave (CEM, Discover) for 30 min at 230 °C (50 W). The dispersion became black, was washed with acetonitrile (3 x 2 mL) and centrifuged. The resulting material was dried under high vacuum until a black powder could be obtained.

Preparation of CoAl/ Co_3Al-NPs (NP4). Samples of 61 mg (0.178 mmol) [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and 26 mg (0.131 mmol) [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] were combined in a microwave vessel in 1.35 g [BMIm]NTf_2 (to yield 1 wt.-% Co/Al in the IL dispersion) in the glove box. The mixture was stirred for 16 h at room temperature and the resulting dark dispersion was decomposed in the microwave (CEM, Discover) for 30 min at 230 °C (50 W). The dispersion became black, was washed with acetonitrile (3 x 2 mL) and centrifuged. The resulting material was dried under high vacuum until a black powder could be obtained.

Preparation of Co-NPs (NP5). Samples of 27 mg (0.077 mmol) [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and 14 mg (0.087 mmol) [(AlCp*)$_4$] were combined in a microwave vessel in 1.37 g [BMIm]NTf_2 (to yield 0.5 wt.-% Co/Al in the IL dispersion) in the glove box. The mixture was stirred overnight at room temperature and the resulting dark dispersion was decomposed in the microwave (CEM, Discover) for 30 min at 230 °C (50 W). The dispersion became black, was washed with acetonitrile (3 x 2 mL) and centrifuged. The resulting material was dried under high vacuum until a black powder could be obtained.

Preparation of Co-NPs (NP6). 9 mg (0.029 mmol) [Cp*Co(μ-H)(Al(κ^2-(CH$_2$SiMe$_2$)NSiMe$_3$)(btsa))] were suspended in a microwave vessel in 0.49 g [BMIm]NTf_2 (to yield 0.5 wt.-% Co/Al in the IL dispersion) in the glove box. The mixture was stirred overnight at room temperature and the resulting dark dispersion was decomposed in the microwave (CEM, Discover) for 30 min at 230 °C (50 W). The dispersion became black, was washed with acetonitrile (3 x 2 mL) and centrifuged. The resulting material was dried under high vacuum until a black powder could be obtained.

Preparation of Co-NPs (NP7). 236 mg (0.690 mmol) [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] (to yield 1 wt.-% Co/Al in the IL dispersion) were suspended in a microwave vessel in 2.01 g [BMIm]NTf_2 in the glove box. The mixture was stirred overnight at room temperature and the resulting dark dispersion was decomposed in the microwave (CEM, Discover) for 30 min at 230 °C (50 W). The dispersion became black, was washed with acetonitrile (3 x 2 mL) and centrifuged. The resulting material was dried under high vacuum until a black powder could be obtained.

General procedure of catalytic hydrogenations with [Co]-NPs.

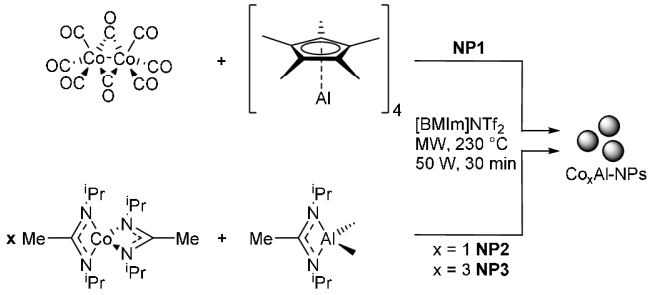
Under an atmosphere of argon (Schlenk technique or glove box), an oven-dried 4 mL vial with a stirring bar was charged with the alkyne (0.2 mmol) and *n*-pentadecane as internal GC reference (0.2 mmol, 42.5 mg). The catalyst (5-10 mol% [Co]-NP, 10-20 mol% DIBAL-H) and 0.4 mL THF were added and the vial was closed with a septum. The septum was punctured with a short needle and the vial transferred to a pressure-resistant reactor equipped with a gas inlet. The reactor was purged with H_2 for 1 min while stirring the reaction vial. After three short cycles of purging with H_2 by pressurizing and depressurizing (2.0 bar, 5 sec, 1.3 bar), the H_2 pressure and temperature were set (2 bar H_2, 30 °C). After 5-16 h, the reactor was cooled and the pressure released. The vials were retrieved, and saturated aqueous $NaHCO_3$ (1.5 mL) and ethyl acetate (1.5 mL) were added to extract the metal catalyst into the aqueous phase for protection of the GC. The resulting suspension was stirred for 20 min, after which the organic phase was separated and filtered through a short SiO_2 plug. Yields were determined from quantitative GC and NMR analyses vs. internal references.

Results and discussion

The metal precursors $Co_2(CO)_8$ and [(AlCp*)$_4$], [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] or [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [(AlCp*)$_4$] were suspended in the dried IL [BMIm]NTf_2, for at least 24 h under argon atmosphere to achieve a fine dispersion. Furthermore, the single-source precursor [Cp*Co(*μ*-H)(Al(*κ*^{2}-(CH$_2$SiMe$_2$)NSiMe$_3$)(btsa))] with a specific metal ratio and a Co-Al bond was suspended in [BMIm]NTf_2 overnight. The NP synthesis in IL was achieved by microwave irradiation using a power of 50 W to give an approximate temperature of 230 °C in the reaction mixture for 30 min (Scheme 5). A black NP dispersion was reproducibly obtained by decomposition of the organometallic precursors in the IL. Thermogravimetric analysis

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 20xx

(TGA) revealed full decomposition of the organometallic precursors at temperatures between 83 °C and 95 °C (Table S1 and Fig. S6, ESI†). Whereas the IL [BMIm]NTf_2 decomposes at temperature higher 424 °C (Fig. S2, ESI†). Based on the TGA measurements, a temperature of 230 °C was selected for all microwave-assisted thermal NP syntheses to achieve complete decomposition of the precursors and keep the formation of by-products as low as possible. At 230 °C, no IL decomposition was seen by TGA, ^{1}H and ^{19} F NMR even by holding the temperature for 8 h (Fig. S3–S5, ESI†)



Scheme 5 Synthesis of Co/Al-NPs, from $Co_2(CO)_8$ and [(AlCp*)$_4$] (NP1) or from [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] in different molar ratio (NP2, NP3) by microwave (MW) assisted thermal decomposition in [BMIm]NTf_2.

The morphology, crystalline phase, size and size dispersion of the purified Co/Al-nanoalloys were analyzed by TEM and SAED, together with HAADF-STEM and (HR-)XPS. The characterization was completed by EDX (in combination with TEM or EDX mapping with STEM) for the qualitative metal composition. Each sample was analyzed on a large scale and TEM images were taken from different positions on the grid to ensure the representative nature of the chosen particle ensemble. Small Co/Al-NPs with an average size between 2 nm (NP3) and 5 nm (NP4) and small size dispersions ±0.2–1 nm were readily obtained, according to TEM analysis (Table 1).

The decomposition of [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [(AlCp*)$_4$] in [BMIm]NTf_2 (NP5) results in monometallic Co-NPs with average size of 10(±3) nm besides ill-defined amorphous Al (Figure S21–S23, ESI†). The formation of Al-fluorides or -oxyfluorides could be ruled out by XPS (see below). Also for the synthesized single-source precursor [Cp*Co(μ-H)(Al(κ^2-(CH_2SiMe_2)$NSiMe_3$)(btsa))] in [BMIm]NTf_2 (NP6) only monometallic Co-NPs with average size of 26(±6) nm could be observed (Table S4 and Fig. S24–S26, ESI†). Pure Co-NPs (NP7) were synthesized from [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] in [BMIm]NTf_2 for the investigation of the influence of aluminum on the catalytic activity of the Co/Al-NPs (NP2 and NP3). Further information are given in the supporting information (Fig. S12–S17, ESI†).

Thermal decomposition of $Co_2(CO)_8$ and [(AlCp*)$_4$]

For the synthesis of CoAl-NPs (NP1), small NPs with an average size of 3.0(±0.5) nm could be obtained. Most of the NPs are immobilized on an amorphous background (Fig. 1). The only crystalline phase in the NPs was identified by SAED as face-centered cubic (fcc) CoAl (Fig. S9, ESI†). The SAEDs were measured at different positions on the TEM grid to ensure crystalline phase identity within the sample.

Table 1 M-NP size determination for Co/Al-NPs. [a]

Batch	Precursor	Co:Al [b]	Crystalline phase [c]	TEM Ø [nm] [d,e]
NP1	$Co_2(CO)_8$ [(AlCp*)$_4$]	1:1	CoAl	3.0 ±0.5
NP2	[Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)]	1:1	CoAl	3 ±1
NP3	[Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)]	3:1	Co_3Al	2.0 ±0.2
NP4	[Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)]	1.5:1	CoAl/ Co_3Al	5 ±1
NP5	[Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] [(AlCp*)$_4$]	1:1	Co	10 ±3
NP6	[Cp*Co(μ-H)(Al(κ^2-(CH_2SiMe_2)$NSiMe_3$)(btsa))]	-	Co	26 ±6
NP7	[Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$]	-	Co	3 ±1

[a] 0.5/1.0 wt.-% M-NP/IL dispersions obtained by microwave-assisted heating for 30 min at 230 °C. [b] Applied molar ratio of precursors in dual-source precursor systems. [c] The crystalline phase of the NPs was determined by SAED. Non-crystalline phases are not identified by this technique. [d] Average diameter (Ø). [e] See experimental section for TEM measurement conditions; at least 100 particles were used for the size analysis.

EDX mapping in STEM indicates the presence of aluminum in the background but also in the areas of the NPs, whereas the cobalt is only localized in the large NPs (orange window in Fig. 1). CoAl-NPs of 3 nm are not clearly visible in the EDX map (map size ~50 nm). The map shows obviously 20 nm large Co particles. The sampling of the map is too coarse to clearly image small NPs. Thus, small CoAl NPs appear as diffuse background surrounding the large Co particles. Furthermore, EDX spectra were measured in TEM modus to determine the element composition over a larger segment (Fig. S10, ESI†). The TEM-EDX analysis suggests a significant compositional variation of Co:Al molar ratios ranging between 1:1 and 1:2 (±10 at.% rel. error) at four different places on the TEM grid.

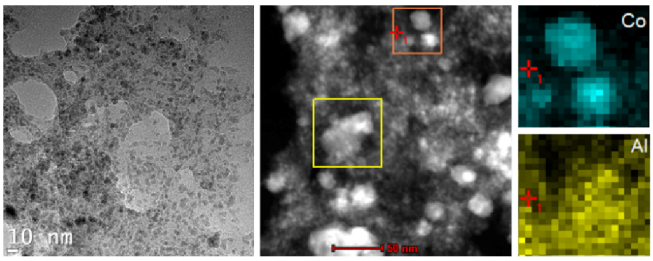


Fig. 1 TEM image (left), HAADF-STEM image (middle) and EDX-mapping (right) of cobalt (blue) and aluminum (yellow) in NP1 obtained by thermal decomposition of $Co_2(CO)_8$ and [(AlCp*)$_4$] in [BMIm]NTf_2. The orange window in the HAADF-STEM image displays the area of EDX mapping. The yellow window displays the reference window, to see a possible movement of the sample during the EDX mapping. See Fig. S8, ESI† for further TEM images and histogram of the particle size distribution.

Additionally, signals of oxygen and sulfur in all EDX spectra indicate the presence of residual IL. XPS analysis of NP1 was carried out for further element composition investigations (Fig. 2, Table 2). The survey spectrum identified aluminum, carbon, nitrogen, oxygen, fluorine, and cobalt (Fig. S11, ESI†). Nitrogen and fluorine indicate the presence of residual [BMIm]NTf_2 at the

nanoparticle surface. HR-XPS were measured from aluminum, oxygen, fluorine and cobalt. The HR-XP spectra of the F 1s peak identified, as assumed before, organic fluorine from the IL at 690 eV but also small amounts of inorganic fluoride, presumably cobalt fluoride at 686 eV (Table 2, Fig. 2).[76] Thus, the IL can also take part in the metal precursor decomposition by serving as a fluoride source. According to ion chromatography (IC), the IL contains only a very small amount of fluoride ions (<1 ppm). Hence, only the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (triflimide) anion can be the fluoride source.[77,78] An analysis of the IL by NMR after the NP synthesis, with only traces of metal fluoride formed, gave no indication for its decomposition because of the trace amounts.[75] The O 1s orbital indicates two different oxygen species (Table 2, Fig. 2). The first species at 532 eV can ascribed to the Al_2O_3 and the second species at 533 eV to organic C–O.[79] The oxidation of the aluminum can be approved by the Al 2p orbital. The binding energy at 75 eV indicates an Al^{+III} species.[80] AlF_3 would be at higher binding energies, around 78 eV.[81] Whereas Al_2O_3 and $Al(OH)_3$ are localized around 74 eV.[80] A short air contact during sample transfer into the XPS instrument cannot be avoided and may lead to surface oxidation. The oxidation of Co and Al will be discussed later with regard to a possible passivation by aluminum. The quantification of cobalt and aluminum over the entire sample gives a Co:Al molar ratio of 1:1.

Altogether the sample NP1 shows the presence of crystalline CoAl-NPs on an amorphous alumina (Al_2O_3) background together with amorphous Co-oxide nanoparticles. The XPS-elucidated formation of alumina and Co-oxide is most likely due to oxidation of metal species as described in the literature and will be discussed later by XPS.[25,82] Thus, we interpret the reaction product as a mixture of CoAl, Co and Al nanoparticles, with the latter being easily and rapidly oxidized. The synthesis of phase-pure Co/Al-NPs, that is, without simultaneous formation of Co-NPs and Al_2O_3 may be difficult to achieve by this wet-chemical synthesis route.

Table 2 Comparison of XPS binding energies in sample NP1 in $[BMIm]NTf_2$.[a]

XPS signal	NP1 deconvoluted bands	Characteristic regions [76,79,80,81,83,84]
Co $2p^3/_2$ [eV]	778.5 (23%)	Co^0 778.1–783.1
	781.1–788.0 (77%)	CoO 780.0–786.0
		Co_3O_4 779.6–789.5
		CoF2 780.9
F 1s [eV]	686.0 (57%)	F^{-I} 684–685.5
	689.6 (43%)	F^0 688–689
O 1s [eV]	531.8 (44%)	O^{-II} 529–530
	532.9 (56%)	O^{-II} in $Co^{+II/+III}$-oxide 530–532.9
		O^0 531.5–533
Al 2p [eV]	73.6 (6%)	Al^0 72.7
	74.9 (94%)	Al_2O_3 74.1
		$AlOF_x$ 75.9
		AlF_3 78.1

[a] XPS was performed with purified M-NPs. The NP-IL dispersion was washed several times with 2 mL acetonitrile each to remove the IL. The resulting material was dried under high vacuum until a black powder could be obtained.

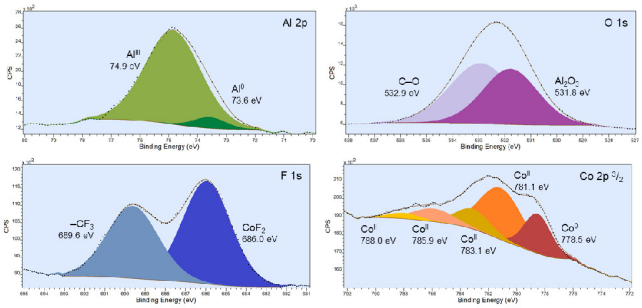


Fig. 2 HR-XPS of sample NP1 (0.5 wt.-% CoAl-NPs in $[BMIm]NTf_2$ from $Co_2(CO)_8$ and $[(AlCp^*)_4]$). HR-spectra of Al 2p, O 1s, F 1s and Co $2p^3/_2$.

Thermal decomposition of $[Co(^iPr_2\text{-MeAMD})_2]$ and $[Me_2Al(^iPr_2\text{-MeAMD})]$

The thermal decomposition of $[Co(^iPr_2\text{-MeAMD})_2]$ and $[Me_2Al(^iPr_2\text{-MeAMD})]$ in various molar ratios in the IL $[BMIm]NTf_2$ at 230 °C using a power of 50 W for 30 min lead to the formation of small CoAl-NPs (NP2) and Co_3Al-NPs (NP3) with an average size of 2.0(±0.2) nm and 3(±1) nm. As can be seen for the sample of NP4, the molar ratios of the precursors must be exactly 1:1 or 3:1 for the synthesis of CoAl- or Co_3Al-NPs. At a ratio of Co:Al precursor or 1.5:1 a mixture of CoAl and Co_3Al-NPs is obtained (Table 1 and Figure S18–S20, ESI†).

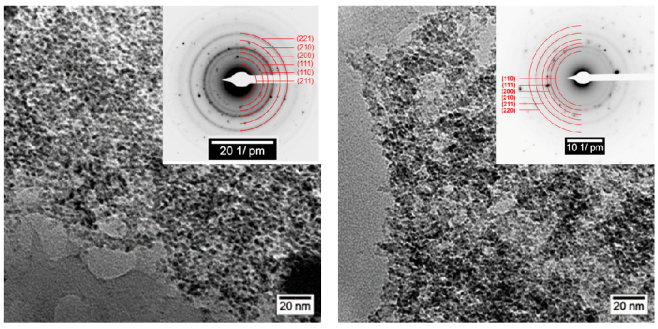


Fig. 3 HR-TEM images and SAEDs of fcc CoAl (NP2) and fcc Co_3Al (NP3) from $[Co(^iPr_2\text{-MeAMD})_2]$ and $[Me_2Al(^iPr_2\text{-MeAMD})]$ in $[BMIm]NTf_2$ (CoAl[85] (left) and Co_3Al[86] (right) reference reflexes in red, face-centered cubic (fcc) structures with space groups Pm-3m).

A high degree of agglomeration is observed for both composites. Furthermore, impurities by an amorphous background can be observed. SAEDs indicate the formation of crystalline fcc CoAl for NP2 and fcc Co_3Al for NP3. We note that Co_3Al as nanoparticles were hitherto unknown. The SAEDs were measured at different positions on the TEM grid to ensure crystalline phase identity within the sample.

The element compositions were determined by EDX (in combination with TEM) at three different positions. The TEM-EDX analysis suggests an excess of aluminum for NP2 (1:2; 2:3; 1:3). This aluminum excess derives from the presence of aluminum in the amorphous background as described for NP1. For NP3 the TEM-EDX spectra indicate an excess of cobalt (5:1; 5:1; 3:1) and point to cobalt is presence in the amorphous impurities. In both samples NP2 and NP3 impurities of sulfur, carbon and oxygen from the IL are identifiable. It was not possible to identify the amorphous background. The TEM-EDX

This journal is © The Royal Society of Chemistry 20xx

only indicates the presence of aluminum in the background. So different Co_xAl_y or Al phases are conceivable. However, it was not possible to synthesize Co/Al-NPs without this background irrespective which precursors were used (Table 1). Again, it is evident that the synthesis of phase-pure Co/Al-NPs by a wet-chemical synthesis route remains a challenge.

XPS analysis should verify the element compositions of the samples (Table 3, Fig. 4, Fig. 5). Both samples show a partial oxidation of cobalt (13% Co^0 for NP2 and 9% Co^0 for NP3) and aluminum caused by the contact with air during the sample preparation. The quantification of cobalt and aluminum over the entire sample gives a Co:Al molar ratio of 1:1 for NP2 and 3:1 for NP3. HR-XPS of Al 2p indicates the oxidation of Al^0 to Al^{III}. Particularly Al_2O_3 is a possibility while the presence of AlF_3 and $AlOF_x$ can be excluded (Table 3, Fig. 4, Fig. 5). The XPS results indicate a correlation between the oxidation state of cobalt and the molar ratio of cobalt to aluminum in the NPs (Fig. 6).

Table 3 Comparison of XPS binding energies in samples NP2 and NP3 in $[BMIm]NTf_2$.[a]

XPS signal	NP2 deconvoluted bands	NP3 deconvoluted bands	Characteristic regions [76,79,80,81,83]
Co $2p^3/_2$ [eV]	778.0 (13%) 780.7–787.2 (87%)	779.4 (9%) 780.9–787.3 (91%)	Co^0 778.1–783.1 CoO 780.0–786.0 Co_3O_4 779.6–789.5
F 1s [eV]	685.1 (86%) 688.2 (14%)	/	F^{-I} 684–685.5 F^0 688–689
O 1s [eV]	531.1 (100%)	530.0 (45%) 531.6 (55%)	O^{-II} 529–530 $Co^{+II/+III}$ 530–532.9 O^0 531.5–533
Al 2p [eV]	73.3 (16%) 73.9 (84%)	71.2 (6%) 73.0 (94%)	Al^0 72.7 $Al_2O_3$74.1 AlF_3 78.1

[a] XPS was performed with purified M-NPs. The NP-IL dispersion was washed several times with 2 mL acetonitrile each to remove the IL. The resulting material was dried under high vacuum until a black powder could be obtained.

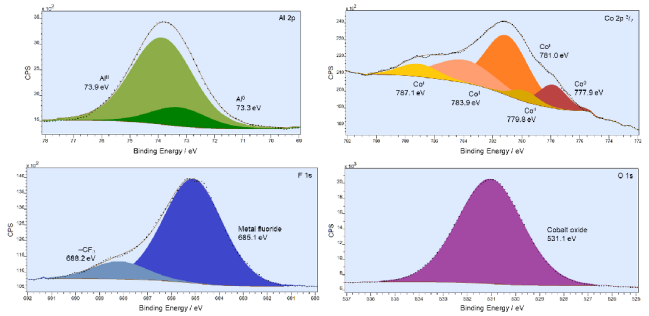


Fig. 4 HR-XPS of sample NP2 (1.0 wt.-% CoAl-NPs from $[Co(^iPr_2\text{-MeAMD})_2]$ and $[Me_2Al(^iPr_2\text{-MeAMD})]$ in $[BMIm]NTf_2$). HR-spectra of Al 2p, Co $2p^3/_2$, F 1s and O 1s.

A binding energy for the Co $2p^3/_2$ orbital of around 779 eV is indicative of a Co^0 species. Co^{+II}/Co^{+III} species occur at binding energies of 780–782 eV. A differentiation between CoO and Co_3O_4 is not possible because there is no significant difference in the binding energies between CoO, $Co(OH)_2$, Co_3O_4 and $CoAl_2O_4$ of Co $2p^3/_2$.[87] The relative amount of Co^0 seems to decrease when going from CoAl species (in samples NP1 and NP2) over Co_3Al (sample NP3) to neat Co (sample NP7). The latter has almost no signal intensity around 779 eV. It is evident that samples NP1 to NP3 show a significant oxidation of cobalt caused by the unavoidable contact with air during the sample preparation for XPS.[88]

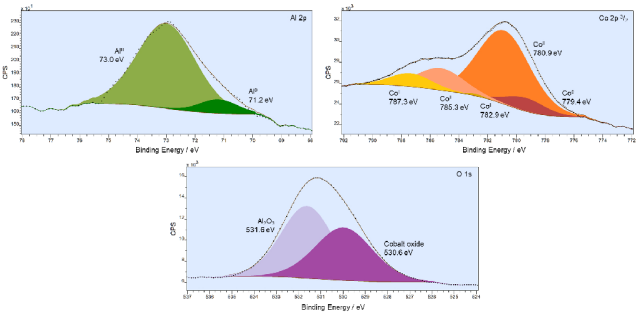


Fig. 5 HR-XPS of sample NP3 (1.0 wt.-% Co_3Al-NPs from $[Co(^iPr_2\text{-MeAMD})_2]$ and $[Me_2Al(^iPr_2\text{-MeAMD})]$ in $[BMIm]NTf_2$). HR-spectra of Al 2p, Co $2p^3/_2$, F 1s and O 1s.

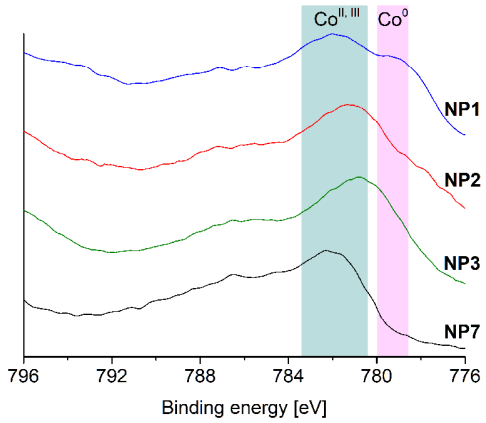


Fig. 6 Comparison of the HR-spectra of Co $2p^3/_2$ of NP1 (blue), NP2 (red), NP3 (green) and NP7 (black) from 776 eV to 794 eV.

The striking difference is the full oxidation of what should have been pure Co-NPs in sample NP7. This suggests a protection or oxygen scavenger effect of the easier to oxidize aluminum content in samples NP1 to NP3 upon a short air contact during sample transfer into the XP spectrometer.[25] Further, comparing the "CoAl" samples NP1 and NP2 with the "Co_3Al" sample NP3 there is also a larger relative Co^0 proportion in the former. This supports the aluminum scavenger effect as samples NP1 and NP2 also contain an equimolar amount aluminum, whereas NP3 has only one Al for three Co equivalents.

Hydrogenation reaction with Co-, CoAl- and Co_3Al-NPs

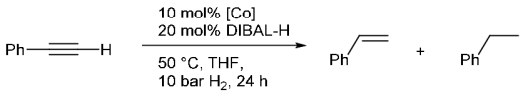
Cobalt based catalysts are well known in catalytic hydrogenation reactions.[62–64] Several reactions can be catalyzed, such as the hydrogenation of C=O[58,89–92], C=N[58,90–95] and C=C[58,91,92,96–98]. For example, *Beller* and co-workers reported N-graphitic modified Co-NPs in the selective semi-hydrogenation of alkynes (1 mol% Co-catalyst, 30 bar H_2, 120 °C in acetonitrile).[63] Herein, we applied the prepared Co- and Co/Al-NP samples NP7 (Co), NP2 (CoAl), and NP3 (Co_3Al) to the hydrogenation of alkenes and alkynes. NP7 in IL showed low

catalytic activity in the hydrogenation of the model substrate phenylacetylene (Tables 4 and S5, S7, ESI†). Therefore, the NPs were applied under IL-free conditions by washing the freshly prepared NP@IL several times with acetonitrile in order to remove [BMIm]NTf_2, followed by high-vacuum solvent evaporation. Yet, even with extensive washing it is often difficult to remove the directly adhering IL (monolayer) on the NP surface. The signals in the EDX spectra for sulfur and fluorine and in the XPS for CF_3 confirm residual IL. SAEDs indicate the formation of crystalline fcc CoAl for NP2 and fcc Co_3Al for NP3 (Fig. 3). Powder X-ray diffraction yielded no diffractograms probabyl due to the small nanoparticle sizes. The aluminum-free Co-NPs (NP7) were inactive even under harsh conditions (80 bar H_2, 80 °C, Table 4, entry 2), whereas the CoAl- and Co_3Al-NPs gave under these same conditions complete conversions albeit with low chemoselectivities (Table 4, entries 5, 10). To apply milder reaction conditions, diisobutylaluminium hydride (DIBAL-H) was used as co-catalyst to enhance the catalytic activity of the Co-NPs, most likely as a consequence of cobalt oxide reduction to cobalt(0) on the surface of the nanoparticles.[58,90,94,99–102]

DIBAL-H itself, showed no significant catalytic activity under equal conditions. (Tab. 4, entry 15)

Upon addition of 10 mol% DIBAL-H, NP7 was converted to an active hydrogenation catalyst of phenylacetylene that afforded styrene (34%) and ethyl benzene (4%) at 50 °C and 10 bar H_2. Traces of the [2+2+2]-cyclotrimerization products were also formed.[103–108] A similar activation by the hydride reagent DIBAL-H was observed with NP2 and NP3 (Table 4, entries 6-8, 11-13). While conversion of phenylacetylene was low with catalytic NP2 and NP3 at 50 °C, 10 bar H_2 without DIBAL-H, near quantitative amounts of alkane were formed after NP activation with DIBAL-H under the same conditions. Both hydrogenations could also be performed at very mild conditions (2 bar H_2, 30 °C, Table 4, entries 7-8, 12-13).

Table 4 Catalyst screening of NP7 (Co), NP2 (CoAl), NP3 (Co_3Al) and NP7-IL (Co-NP in IL).



Entry	Catalyst	Additive	T [h]	Conditions [a]	Conversion [%]	Styrene [%]	Ethyl benzene [%]
1		--	24	A	0	0	0
2	10 mol% NP7	--	24	B	<5	1	0
3		20 mol% DIBAL-H	24	A	46 [b]	34	4
4		--	24	A	<5	2	0
5	10 mol% NP2	--	24	B	>99	56	43
6		20 mol% DIBAL-H	24	A	>99	2	96
7	5 mol% NP2	10 mol% DIBAL-H	24	C	>99	4	91
8			6	C	63	55	6
9		--	24	A	<5	3	0
10	10 mol% NP3	--	24	B	>99	85	15
11		20 mol% DIBAL-H	24	A	>99	6	96
12	5 mol% NP3	10 mol% DIBAL-H	24	C	>99	2	97
13			6	C	83	72	9
14	0.1 mL NP7 in IL	--	24	D	0	0	0
15	--	10 mol% DIBAL-H	6	C	<5	1	0

General: The NP-IL dispersion had been washed several times with 2 mL acetonitrile each to remove the IL. The resulting material was dried under high vacuum until a black powder could be obtained which was used as the (pre-)catalyst.

[a] Conditions: 0.2 mmol alkyne in 0.5 mL THF. [A] 50 °C, 10 bar H_2, THF. [B] 80 °C, 80 bar H_2, THF. [C] 30 °C, 2 bar H_2, THF. [D] 50 °C, 20 bar H_2, hexane.

[b] Trimerization as side reaction.

Samples which were drawn after 6 h from the reaction showed the semi-hydrogenation product styrene as the major component compared to the final alkane ethylbenzene (Table 4, entries 8 and 13). It is likely that the hydrogenation is a two-step process with the semi-hydrogenation product styrene formed first and presumably in a faster reaction step. Styrene is then independently hydrogenated to ethylbenzene which takes a longer time to run to completion.

A series of alternative reductants were tested as co-catalysts (Table S6 and S10, ESI†). $LiAlH_4$ showed comparable reactivity to DIBAL-H; BH_3·THF and NaH gave lower conversions. Lower amounts of DIBAL-H resulted in lower catalytic activities (Table S10, ESI†). In summary, the highest catalytic activity for the hydrogenation of phenylacetylene was achieved with combinations of DIBAL-H and NP2 or NP3, respectively, in THF (Table 4, entries 7-8, 12-13).

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 20xx

Subsequently, we explored the scope of this hydrogenation protocol with NP3 (Fig. 7). The observed chemoselectivities were strongly dependent on the functional groups present in the substrates and the reaction times. Phenylacetylene, 3-methylphenylacetylene and 1-octyne cleanly afforded the corresponding alkanes. 4-Chlorophenylacetylene gave the alkene (alkene/alkane = 8:1), but underwent no competing hydrodehalogenation. Substrates with methoxy, carbonyl and amine moieties showed significant lower conversion (Fig. 7). The internal alkyne phenylpropyne afforded 29% hydrogenation products, with 1-*Z*-phenyl-1-propene as the major product. The alkene α-methylstyrene showed very low conversion, which might be relevant in the context of chemoselective hydrogenations of alkynes over (sterically hindered) 1,1-substituted alkenes. Nitriles, ketones or nitro compounds showed no conversion to hydrogenated products, probably due to irreversible catalyst oxidation by the reduction-sensitive functional groups.

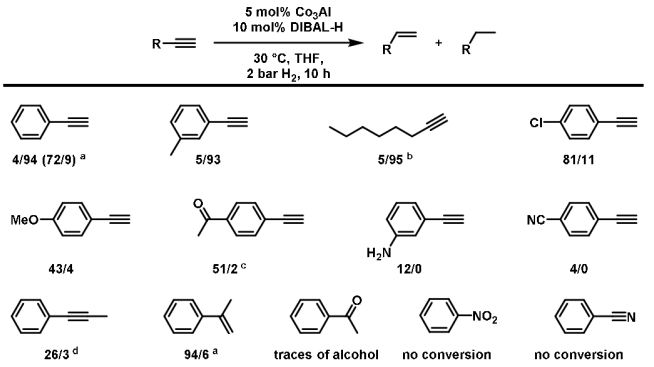


Fig. 7 Hydrogenation of alkynes, nitriles, ketones and nitro compounds with Co_3Al-NPs. The NP-IL dispersion was washed several times with 2 mL acetonitrile each to remove the IL. The resulting material was dried under high vacuum until a black powder could be obtained. Standard conditions: 5 mol% NP3 (Co_3Al), 10 mol% DIBAL-H, 200 µmol substrate in 0.5 mL THF, 30 °C, 2 bar H_2, 10 h. Yield of alkene/ yield of alkane. [a] 6 h reaction time. [b] Mixture of alkenes. [c] 5% of ketone reduction. [d] 6 h reaction time, 24% Z-alkene + 2% E-alkene.

Conclusions

The synthesis of the Co/Al nanoalloys CoAl and the previously unknown Co_3Al in nanoparticular form yields NP diameters of less than 10 nm by microwave-assisted thermal decomposition in an ionic liquid. The dual-source precursor systems of various organometallic cobalt and aluminum complexes in the ionic liquid [BMIm]NTf_2 were used for Co/Al-NPs in different ratios. The metal precursors $Co_2(CO)_8$ and [(AlCp*)$_4$] or [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [$Me_2Al(^iPr_2$-MeAMD)] proved to be successful for the synthesis of Co/Al nanoalloys. Whereas, the dual-source system of [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [(AlCp*)$_4$] and also the single-source precursor [Cp*Co(μ-H)(Al(κ^2-(CH_2SiMe_2)$NSiMe_3$)(btsa))] lead to the formation of monometallic Co-NPs. However, all products showed impurities of amorphous aluminum species in the background of the Co/Al- or Co-NPs. Thus, we have to admit that the phase-pure synthesis of Co/Al-NPs from a dual- or even a single-source precursors in a wet-chemical synthesis route in an unresolved problem. It is still a challenge to avoid the concomitant formation of Co-NPs and Al_2O_3. Thereby we note that in the only other two reports on Co/Al-NPs oxide byproducts (Al_2O_3)[28] or even fully oxidized $CoAlO_x$-NP were formed.[67] The presence of dioxygen impurities seems very difficult to avoid which together with the high oxophilicity of Co and Al metal then leads to substantial oxidation products. This oxidation may not necessarily occur during synthesis but during the necessary subsequent handling for analysis where often an even short air-contact is unavoidable. For future work in this direction other single-source precursors, synthesis conditions with reducing agents (which also act as oxygen scavengers), more stringent inert conditions also for analysis, protections of the Co/Al-NPs by stabilizing capping agents (which may also block access of O_2) may be routes to follow.

We examined the catalytic properties of the here formed Co/Al-NPs in hydrogenation reactions. Both CoAl- (NP2) and Co_3Al-NPs (NP3) were effective catalysts of alkyne-to-alkane hydrogenation in the presence of DIBAL-H as co-catalyst at mild conditions (2 bar H_2, 30 °C).

Further investigation can also focus on the synthesis of further Co/E nanoalloys (E = Ga, In) and the examination of their catalytic properties.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work has been supported by the German Science Foundation (DFG) within the priority program SPP 1708 "*Material Synthesis Near Room Temperature*" (grant Fi502/32-1/2 for RAF and grant JA 466/31-1/2 for CJ). The authors gratefully acknowledge technical assistance by the Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf for TEM measurements.

Notes and references

1 F. Tao, S. Zhang, L. Nguyen and X. Zhang, *Chem. Soc. Rev.,* 2012, **41**, 7980–7993.
2 M. Fatmi, M. A. Ghebouli, T. Chihi, S. Boucetta and Z. K. Heiba, *Rom. J. Phys.*, 2011, **56**, 935–951.
3 J. Zhang, G. Chen, D. Guay, M. Chaker and D. Ma, *Nanoscale*, 2014, **6**, 2125–2130.

4 I. Favier, E. Teuma and M. Gomez, *Nanocatalysis in Ionic Liquids*, Wiley-VCH, Weinheim, 2017. (Editor: M. H. G. Prechtl)
5 H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 446–450.
6 M. García-Mota, J. Gómez-Díaz, G. Novell-Leruth, C. Vargas-Fuentes, L. Bellarosa, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez and N. Lópet, *Theor. Chem. Acc.*, 2011, **128**, 663–673.
7 G. Vilé, N. Almora-Barrios, S. Mitchell, N. López and J. Pérez-Ramírez, *Chem. Eur. J.,* 2014, **20**, 5926–5937.
8 S. Nishimura, *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*, Wiley, New York 2001, 148.
9 M. Ambrüster, G. Wowsnick, M. Friedrich, M. Heggen and R. Cardoso-Gil, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 9112–9118.
10 W.-C. Liu, G. Melaet, W. T. Ralston, S. Alayoglu, Y. Horowitz, R. Ye, T. Hurlburt, B. Mao, E. Crumlin, M. Salmeron and G. A. Somorjai, *Catal. Lett.,* 2016, **146**, 1574–1580.
11 S. Alayoglu, S. K. Beaumont, G. Melaet, A. E. Lindeman, N. Musselwhite, C. J. Brooks, M. A. Marcus, J. Guo, Z. Liu, N. Kruse and G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 21803–21809.
12 S. Alayoglu, S. K. Beaumont, F. Zheng, V. V. Pushkarev, H. Zheng, V. Iablokov, Z. Liu, J. Guo, N. Kruse and G. A. Somorjai, *Top. Catal.,* 2011, **54**, 778–785.
13 K. Schütte, A. Doddi, C. Kroll, H. Meyer, C. Wiktor, C. Gemel, G. van Tendeloo, R. A. Fischer and C. Janiak, *Nanoscale,* 2014, **6**, 5532–5544.
14 K. Schütte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R. A. Fischer and C. Janiak, *Nanoscale,* 2014, **6**, 3116–3126.
15 M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Hahne, P. Gille, L. Szentmiklósi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girgsdies, D. Rosenthal, R. Schlögl and Y. Grin, *Nat. Mater.,* 2012, **11**, 690–693.
16 G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth and J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Chichester, 2008.
17 P. Xi, Y. Cao, F. Yang, C. Ma, F. Chen, S. Yu, S. Wang, Z. Zeng and X. Zhang, *Nanoscale,* 2013, **5**, 6124–6130.
18 D. O. Silva, L. Luza, A. Gual, D. L. Baptista, F. Bernardi, M. J. M. Zapata, J. Morais and J.Dupont, *Nanoscale*, 2014, **6**, 9085–9092.
19 C. Dietrich, G. Uzunidis, Y. Träutlein and S. Behrens, *J. Vis. Exp.*, 2018, **138**, e58058.
20 W. T. Ralston, W.-C. Liu, S. Alayoglu and G. Melaet, *Top. Catal.,* 2018, **61**, 1002–1015.
21 M. M. van Schooneveld, C. Campos-Cuerva, J. Pet, J. D. Meeldijk, A. Meijerink, B. H. Erné and M. F. de Groot, *J. Nanoparticle Res.,* 2012, **14**, 991–1003.
22 M. Sankar, N. Dimitratos, P. J. Miedziak, P. P. Wells, C. J. Kiely and G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.,* 2012, **41**, 8099–8139.
23 D. Martin Alonso, S. G. Wettstein and J. A. Dumesic, *Chem. Soc. Rev.,* 2012, **41**, 8075–8098.
24 R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston, *Chem. Rev.,* 2008, **108**, 847–910.
25 M. Cokoja, H. Parala, A. Birkner, R. A. Fischer, O. Margeat, D. Ciuculescu, C. Amiens, B. Chaudret, A. Falqui and P. Lecante, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 2010, **11**, 1599–1603.
26 M. Cokoja, H. Parala, A. Birkner, O. Shekhah, M. W. E. van Berg and R. A. Fischer, *Chem. Mater.,* 2007, **19**, 5721-5733.
27 M. Cokoja, H. Parala, M. K. Schröter, A. Birkner, M. W. E. van den Berg, W. Grünert and R. A. Fischer, *Chem. Mater.,* 2006, **18**, 1634-1642.
28 M. Cokoja, B. J. Jagirdar, H. Parala, A. Birkner and R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem*., 2008, **21**, 3330–3339.
29 W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.,* 1901, **37**, 385.
30 W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, Engelmann, Leipzig, 1896.
31 P. S. Campbell, M. H. G. Prechtl, C. C. Santini and P.-H. Haumesser, *Curr. Org. Chem.,* 2013, **17**, 414–429.
32 D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff and C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.,* 2011, **50**, 11050–11060.
33 E. Ahmed, J. Breternitz, M. F. Groh and M. Ruck, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 4874–4885.
34 L. Schmolke, S. Lerch, M. Bülow, M. Siebels, A. Schmitz, J. Thomas, G. Dehm, C. Held, T. Strassner and C. Janiak, *Nanoscale,* 2019, **11**, 4073–4082.
35 J. D. Scholten, B. C. Leal and J. Dupont, *ACS Catal.,* 2012, **21**, 184–200.
36 T. Dang-Bao, D. Pla, I. Favier and M. Gómez, *Catalysts*, 2017, **7**, 207–240.
37 P. Dash, N. A. Dehm and R. W. J. Scott, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, **286**, 114–119.
38 C. Vollmer and C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.,* 2011, **255**, 2039–2057.
39 H. Kaper, F. Endres, I. Djerdj, M. Antonietti, B. M. Smarsly, J. Maier and Y.-S. Hu, *Small,* 2007, **3**, 1753–1763.
40 M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly and Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.,* 2004, **43**, 4988–4922.
41 D. Marquardt and C. Janiak, *Nachr. Chemie,* 2013, **61**, 754–757.
42 J. Dupont and J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.,* 2010, **39**, 1780–1804.
43 P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.,* 2000, **39**, 3772–3789.
44 J. Dupont, *J. Braz., Chem. Soc.*, 2004, **15**, 341–350.
45 K. Schütte, J. Barthel, M. Endres, M. Siebels, B. Smarsly, J. Yue and C. Janiak, *ChemistryOpen*, 2017, **6**, 137-148.
46 A. Schmitz, K. Schütte, V. Ilievski, J. Barthel, L. Burk, R. Mülhaupt, J. Yue, B. Smarsly and C. Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.,* 2017, **8**, 2474–2483.
47 M. Siebels, L. Mai, L. Schmolke, K. Schütte, J. Barthel, J. Yue, J. Thomas, B. M. Smarsly, A. Devi, R. A. Fischer and C. Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.,* 2018, **9**, 1881–1894.
48 C. Vollmer, R. Thomann and C. Janiak, *Dalton Trans.* 2012, **41**, 9722–9727.
49 C. Vollmer, E. Redel, K. Abu-Shandi, R. Thomann, H. Manyar, C. Hardacre and C. Janiak, *Chem. Eur. J.,* 2010, **16**, 3849–3858.
50 D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann, P. Steurer, R. Mülhaupt, E. Redel and C. Janiak, *Carbon*, 2011, **49**, 1326–1332.
51 R. Marcos Esteban, K. Schütte, D. Marquardt, J. Barthel, F. Beckert, R. Müllhaupt and C. Janiak, *Nano-Struct. Nano-Objects,* 2015, **2**, 28–34.
52 S. Schmidt, S. Schulz and M. Bolte, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* 2009, **635**, 2210–2213.
53 B. S. Lim, A. Rahtu, J.-S. Park and R. G. Gordon, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 7951–7958.
54 H. Li, D. B. Farmer, R. G. Gordon, Y. Lin and J. Vlassak, *J. Electrochem. Soc.,* 2007, **154**, 642–647.
55 J. P. Coyle, W. H. Monillas, G. P. Yap and S. T. Barry, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 683–689.
56 J. Krämer, E. Redel, R. Thomann and C. Janiak, *Organometallics,* 2008, **27**, 1976–1978
57 E. Redel, J. Krämer, R. Thomann and C. Janiak, *J. Organomet. Chem.,* 2009, **694**, 1069–1075.
58 S. Sandl, F. Schwarzhuber, S. Pöllath, J. Zweck and A. Jacobi von Wangelin, *Chem. Eur. J.,* 2018, **24**, 3403–3407.
59 R. Ferraccioli, D. Borovika, A.-E. Surkus, C. Kreyenschulte, C. Topf and M. Beller, *Catal. Sci. Technol.,* 2018, **8**, 499–507
60 F. Michalek, A. Lagunas,a C. Jimeno and M. A. Pericàs, *J. Mater. Chem.,* 2008, **18**, 4692–4697.
61 P. Jiang, X. Li, W. Gao, X. Wang, Y. Tang, K. Lan, B. Wang and R. Li, *Catal. Commun.,* 2018, **111**, 6–9.
62 C. Chen, Y. Huang, Z. Zhang, X.-Q. Dong and X. Zhang, *Chem. Commun.,* 2017, **53**, 4612–4615.
63 F. Chen, C. Kreyenschulte, J. Radnik, H. Lund, A.-E. Surkus, K. Junge and M. Beller, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 1526–1532.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 20xx

64 P. Büschelberger, E. Reyes-Rodriguez, C. Schöttle, J. Treptow, C. Feldmann, A. Jacobi von Wangelin and R. Wolf, *Catal. Sci. Technol.,* 2018, **8**, 2648–2653.
65 R. Xu, T. Xie, Y. Zhang and Y. Li, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 055602–055606.
66 R. B. N. Baig, S. Verma, R. S. Varma and N. Nadagouda, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 1661–1664.
67 L. Wang, L. Wang, J. Zhang, X. Liu, H. Wang, W. Zhang, Q. Yang, J. Ma, X. Dong, S. J. Yoo, J.-G- Kim, X. Meng and F.-S. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, **57**, 6104–6108.
68 H. Bürger and U. Wannagat, *Monatsh. Chem.,* 1963, **94**, 1007−1012.
69 C. Ganesamoorthy, S. Loerke, C. Gemel, M. Winter, P. Jerabek, G. Frenking and R. A. Fischer, *Chem. Commun.,* 2013, **49**, 2858–2860.
70 M. Luysberg, M. Heggen and K. Tillmann, *Journal of large-scale research facilities*, 2016, **2**, 138.
71 A. Thust, J. Barthel, K. Tillmann, *Journal of large-scale research facilities* 2016, 41.
72 S. Schmidt, S. Schulz, D. Blaeser, R. Boese and M. Bolte, *Organometallics*, 2010, **29**, 6097–6103.
73 M. P. Coles, D. C. Swenson and R. F. Jordan, *Organometallics*, 1997, **16**, 5183–5194.
74 J. Weßing, C. Göbel, B. Weber, C. Gemel and R. A. Fischer, *Inorg. Chem.,* 2017, **56**, 3517−3525.
75 S. Wegner, C. Rutz, K. Schütte, J. Barthel, A. Bushmelev, A. Schmidt, K. Dilchert, R. A. Fischer and C. Janiak, *Chem. Eur. J.,* 2017, **23**, 6330–6340.
76 Z.-W. Fu, C.-L. Li, J. Ma, Y. Wang and Q.-Z. Qin, *J. Electrochem. Soc.,* 2015, **152**, E50–E55.
77 M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, I. M. Marrucho, J. A. P. Coutinho and A. M. Fernandes, *J. Phys. Chem. A,* 2010, **114**, 3744–3749.
78 C. Rutz, L. Schmolke, V. Gvilava and C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* 2017, **643**, 130−135.
79 G. Beamson and D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers – The Scienta ESCA300 Database Wiley Interscience*, Chichester, 1992.
80 B. R. Strohmeier, *Surf. Interface Anal.*, 1990, **15**, 51–56.
81 O. Böse, E. Kemnitz, A. Lippitz and W. E. S. Unger, *Appl. Surf. Sci.,* 1997, **120**, 181–190.
82 T. Liu, Y. Pang, H. Kikuchi, Y. Kamada, S. Takahashi, *J. Mater. Chem. C.*, 2015, **3**, 6232–6239.
83 R. Ramos, G. Cunge, P. Pelissier and O. Joubert, *Plasma Sources Sci. Technol.,* 2007, **16**, 711–715.
84 M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. St. C Smart, *Appl. Surf. Sci.,* 2011, **257**, 2717–2730.
85 S. N Hosseini, T. Mousavi, F. Karimzadeh and M. H. Enayati, J. *Mater. Sci. Technol.,* 2011, **27**, 601–606.
86 M. Ellner, S. Kek and B. Predel, *J. Alloys Compd.,* 1992, **189**, 245–248.
87 A. A. Khassin, T. M. Yurieva, V. V. Kaichev, V. I. Bukhtiyarov, A. A. Budneca, E. A. Paushtis and V. N. Parmon, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **175**, 189–204.
88 H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Walföfner, N. Palina and H. Modrow, *Inorganica Chimica Acta,* 2003, **350**, 617–624.
89 S. Rösler, J. Obenauf and R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 7998–8001.
90 F. Chen, C. Topf, J. Radnik, C. Kreyenschulte, H. Lund, M. Schneider, A.-E. Surkus, L. He, K. Junge and M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.,* 2016, **138**, 8781–8788.
91 G. Zhang, B. L. Scott and S. K. Hanson, *Angew. Chem. Int. Ed.,* 2012, **51**, 12102–12106.
92 D. Gärtner, A. Welther, B. R. Rad, R. Wolf and A. Jacobi von Wangelin, *Angew. Chem. Int. Ed.,* 2014, **53**, 3722–3726.
93 F. Chen, A.-E. Surkus, L. He, M.-M. Pohl, J. Radnik, C. Topf, K. Junge and M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.,* 2015, **137**, 11718–11724.
94 Z. Wie, Y. Chen, J. Wang, D. Su, M. Tang, S. Mao and Y. Wang, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 5816–5822.
95 R. Adam, J. R. Cabrero-Antonino, A. Spannenberg, K. Junge, R. Jackstell and M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.,* 2017, **56**, 3216–3220.
96 K. Tokmic, C. R. Markus, L. Zhu and A. R. Fout, *J. Am. Chem. Soc.,* 2016, **138**, 11907–11913.
97 R. P. Yu, J. M. Darmon, C. Milsmann, G. W. Margulieux, S. C. E. Stieber, S. DeBeer and P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.,* 2013, **135**, 13168–13184.
98 P. Büschelberger, D. Gärtner, E. Reyes-Rodriguez, F. Kreyenschmidt, K. Koszinowski, A. Jacobi von Wangelin and R. Wolf, *Chem. Eur. J.,* 2017, **23**, 3139–3151.
99 J. Osuna, D. de Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J.-M. Broto and A. Fert, *J. Phys. Chem.,* 1996, **100**, 14571–14574.
100 F. K. Schmidt, Y. Titova, L. B. Belykh, V. A. Umanets and S. S. Khutsishvili, *Russ. J. Gen. Chem.,* 2012, **82**, 1334–1341.
101 T. Schwob and R. Kempe, *Angew. Chem. Int. Ed.,* 2016, **55**, 15175–15179.
102 R. V. Jagadeesh, K. Murugesan, A. S. Alshammari, H. Neumann, M.-M. Pohl, J. Radnik and M. Beller, *Science,* 2017, **358**, 326–332.
103 G. Domínguez and J. Pérez-Castells, *Chem. Eur. J.,* 2016, **22**, 6720–6739.
104 P. R. Chopade and J. Louie, *Adv. Synth. Catal.,* 2006, **348**, 2307–2327.
105 N. Saino, D. Kogure and S. Okamoto, *Org. Lett.,* 2005, **14**, 3065–3067.
106 S. Saito and Y. Yamamoto, *Chem. Rev.,* 2000, **100**, 2901–2915.
107 M. Lautens, W. Klute and W. Tam, *Chem. Rev.,* 1996, **96**, 49–92.
108 N. Agenet, V. Gandon, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria and C. Aubert, *J. Am. Chem. Soc.,* 2007, **129**, 8860–8871.

Electronic Supplementary Material (ESI)

Bimetallic Co/Al nanoparticles in ionic liquid: Synthesis and application to alkyne hydrogenation

Laura Schmolke,[a] Bernhard Gregori,[b] Beatriz Giesen,[a] Alexa Schmitz,[a] Juri Barthel,[c] Lena Staiger,[d] Roland A. Fischer,[d] Axel Jacobi von Wangelin,*[b] and Christoph Janiak*[a]

[a] *Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany. Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286. Email: janiak@uni-duesseldorf.de*

[b] *Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, 20146 Hamburg, Germany.*

[c] *–Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen (ER-C 2), Forschungszentrum Jülich GmbH, D-52425 Jülich, Germany.*

[d] *Department of Chemistry, Technische Universität München, 85748 Garching, Germany.*

Additional emails:
Laura.schmolke@hhu.de, bernhard.gregori@chemie.uni-hamburg.de, beatriz.giesen@hhu.de, alexa.schmitz@hhu.de, ju.barthel@fz-juelich.de, lena.staiger@tum.de, roland.fischer@tum.de, axel.jacobi@chemie.uni-hamburg.de

Content

1 Ionic liquid
2 Precursor
3 Nanoparticles
4 Hydrogenation reactions Co-, CoAl- and Co_3Al-NPs

Ionic liquid

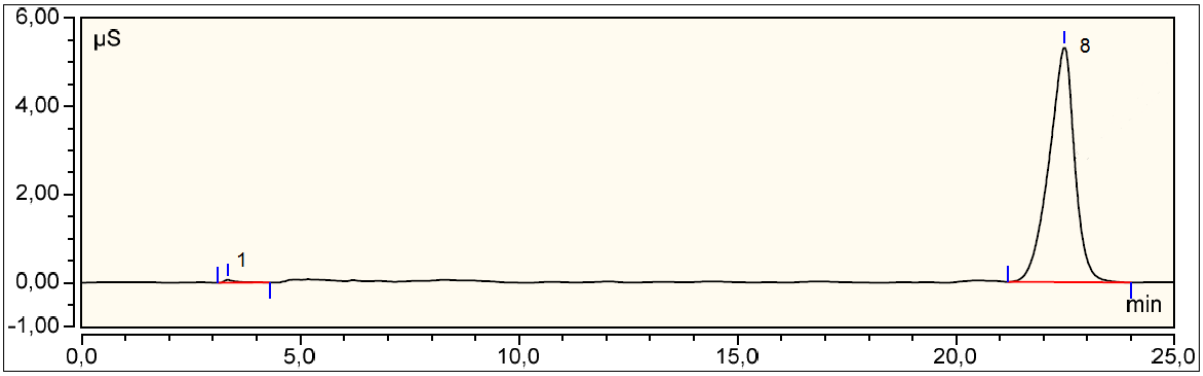


Fig. S1 Chromatogram of [BMIm]NTf_2. Column: AG 22/ AS 22, flowrate: 1.20 mL/min; eluent: 4.5 mmol·L^{-1} Na_2CO_3 und 1.4 mmol·L^{-1} $NaHCO_3$ and 30 vol.-% acetonitrile, run time: 25 min. 1 H_2O, 8 NTf_2^-.

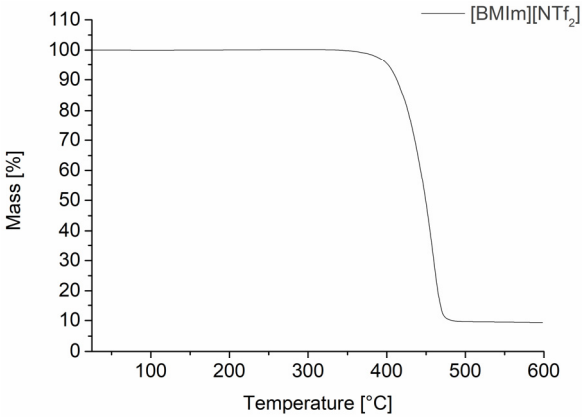


Fig. S2 TG curve of [BMIm]NTf_2. 25–600 °C, heating rate 5 K/min.

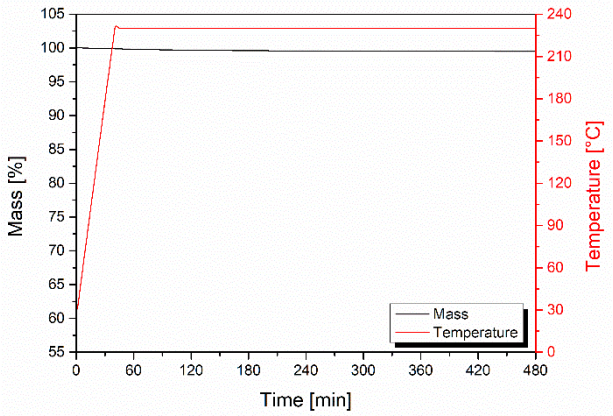


Fig. S3 TG curve of [BMIm]NTf_2. 25-230 °C, heating rate 5 K/min, isothermal step at 230 °C for 8 h (black: mass loss, red: temperature profile).

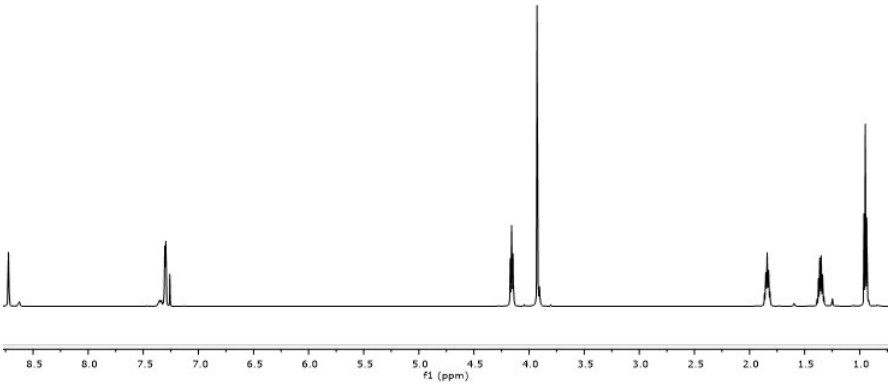


Fig. S4 ^{1}H-NMR of [BMIm]NTf$_2$ in CDCl$_3$ (7.26 ppm) after microwave irradiation to 230 °C for 30 min.

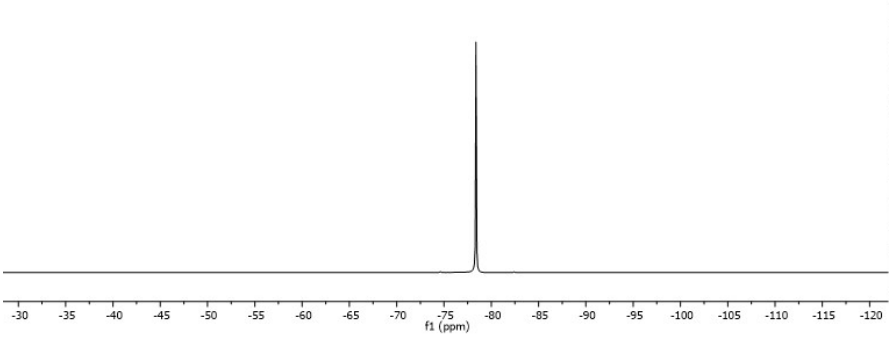


Fig. S5 ^{19}F-NMR of [BMIm]NTf$_2$ without solvent after microwave irradiation to 230 °C for 30 min.

Precursor

Table S1 Thermogravimetric analysis of [AlCp*]$_4$, Co$_2$(CO)$_8$, [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] and [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$].[a]

Precursor	Decomposition temperature [°C]
[AlCp*]$_4$	113
Co$_2$(CO)$_8$	75; 136
[Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)]	95
[Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$]	83; 173

[a] See thermogravimetric diagrams in Fig. S6 below.

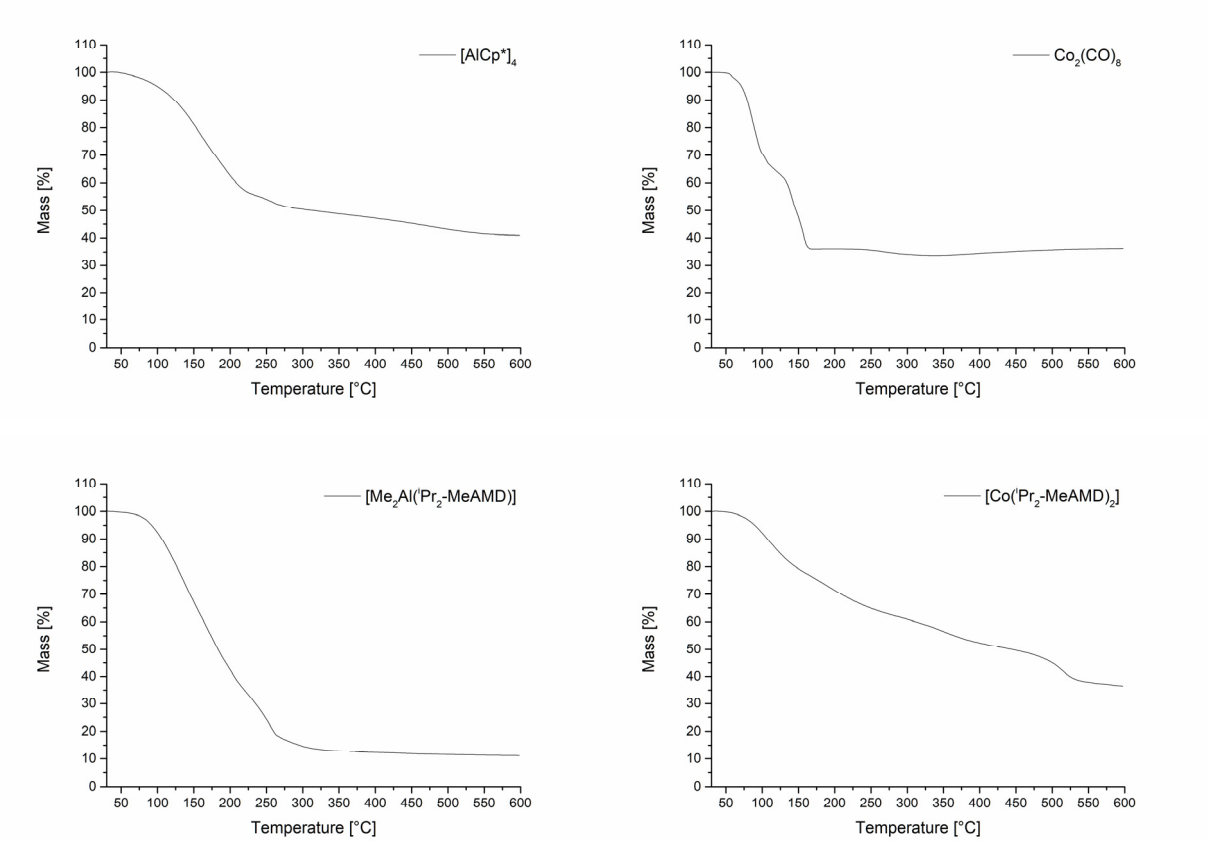
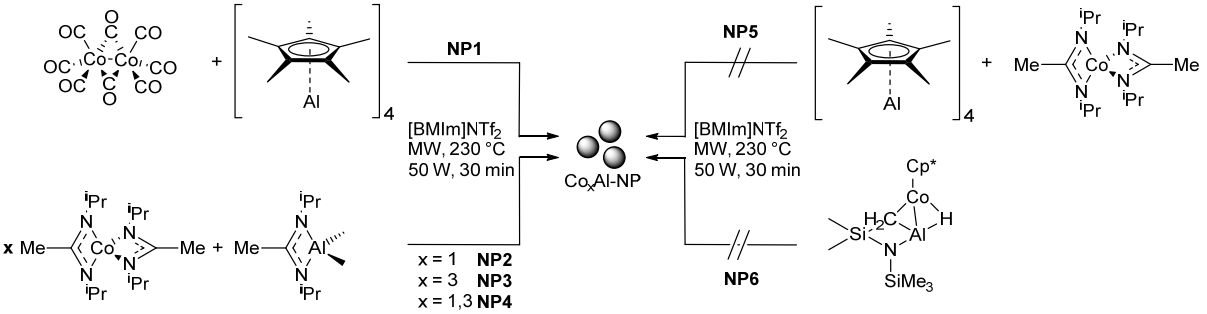


Fig. S6 TG curves of the precursors $[AlCp^*]_4$, $Co_2(CO)_8$, $[Me_2Al(^iPr_2\text{-MeAMD})]$ and $[Co(^iPr_2\text{-MeAMD})_2]$.

Nanoparticles



Scheme 1 Synthesis of Co/Al-NPs, from $Co_2(CO)_8$ and $[(AlCp^*)_4]$ (NP1), $[Co(^iPr_2\text{-MeAMD})_2]$ and $[Me_2Al(^iPr_2\text{-MeAMD})]$ in different molar ratio (NP2, NP3, NP4), $[Co(^iPr_2\text{-MeAMD})_2]$ and $[(AlCp^*)_4]$ (NP5) and $[Cp^*Co(\mu\text{-H})(Al(\kappa^2\text{-}(CH_2SiMe_2)NSiMe_3)(btsa))]$ (NP6) by microwave (MW) assisted thermal decomposition in $[BMIm]NTf_2$.

Table S2 Quantification cobalt against aluminum by EDX analysis.[a]

	EDX 1 Co:Al [at.-%]	EDX 2 Co:Al [at.-%]	EDX 3 Co:Al [at.-%]	EDX 4 Co:Al [at.-%]
CoAl (NP1)	45:55	33:67	50:50	58:42
CoAl (NP2)	30:70	39:61	25:75	--
Co_3Al (NP3)	85:15	84:16	77:23	--
CoAl/ Co_3Al (NP4)	57:43	--	--	--
Co@Al (NP5)	--	--	--	--
Co@Al (NP6)	39:61	88:12	1:99	--

[a] Quantification of $Co_{K\alpha1}$ and $Al_{K\alpha1}$.

Table S3 Quantification cobalt against aluminum by XPS analysis.

		Area	ASF[a,b]	at.-%
NP1	Cobalt[b,c]	23939.3	10003.9	41
	Aluminum[d,e]	3433.7	14673.9	59
NP2	Cobalt[b,c]	28258.6	11808.9	43
	Aluminum[d,e]	3607.7	15417.4	57
NP3	Cobalt[b,c]	51452.9	21501.4	75
	Aluminum[d,e]	1704.3	7283.21	25
NP4	Cobalt[b,c]	20598.3	8607.73	50
	Aluminum[d,e]	2029.5	8673.08	50

[a] The atomic sensitivity factor (F_{ASF}) is element specific.; $ASF = \frac{Area}{F_{ASF}}$. [b] The Co $2p^3/_2$ orbital were used for calculations. [c] F_{ASF} = 2.393. [d] The Al 2p orbital were used for calculations. [e] F_{ASF} = 0.234.

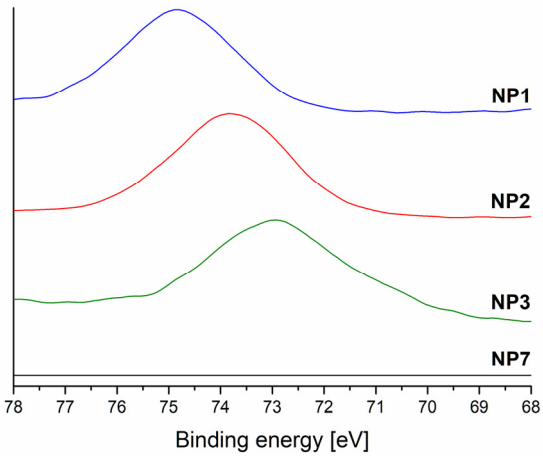


Fig. S7 Comparison of the HR-spectra of Al 2p of NP1 (blue), NP2 (red), NP3 (green) and Co-NPs (NP7) from 68 eV to 78 eV.

CoAl-NP (NP1)

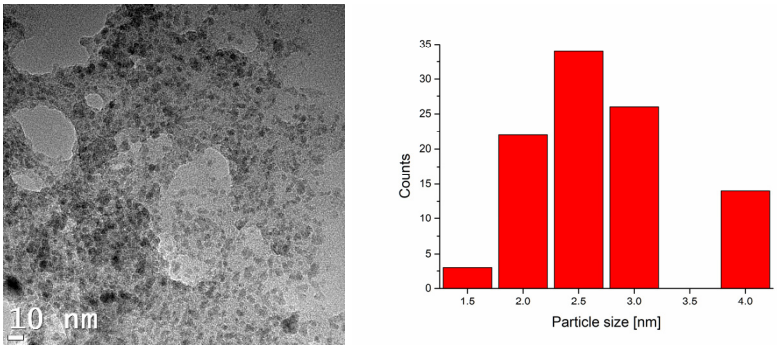


Fig. S8 Left, middle: TEM images of 0.5 wt.-% CoAl-NPs (NP1) from $Co_2(CO)_8$ and $[AlCp^*]_4$ in $[BMIm]NTf_2$; right: particle size histogram of NP1 in $[BMIm]NTf_2$.

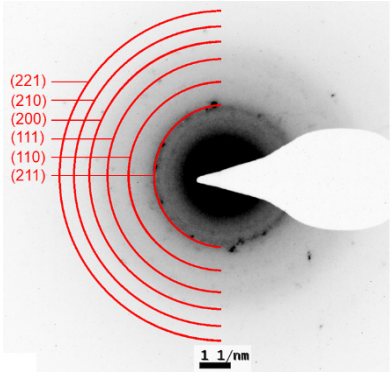


Fig. S9 SAED of 0.5 wt.-% CoAl-NPs (NP1) in $[BMIm]NTf_2$ from $Co_2(CO)_8$ and $[AlCp^*]_4$ (CoAl reference reflexes[1] in red, face centered cubic (fcc) structure with space group $Pm\bar{3}m$). Additional diffraction rings in the lower angle regime indicate an oxide species.

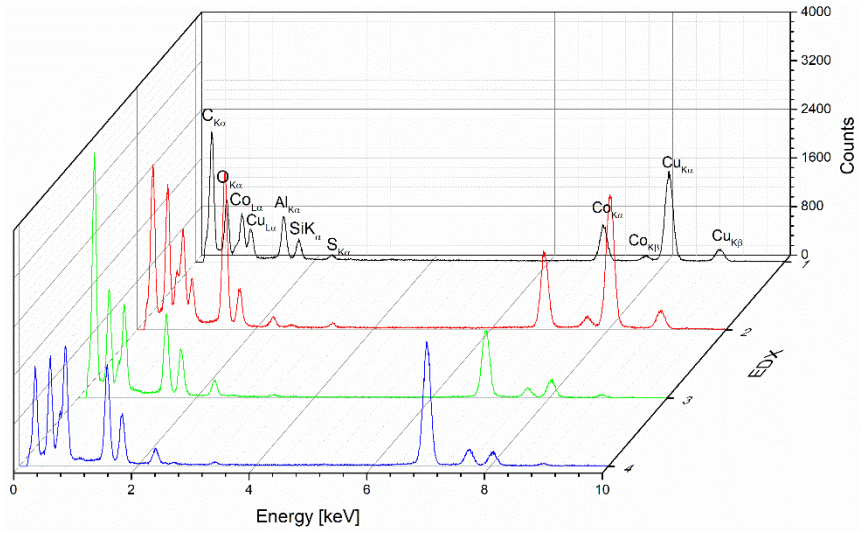


Fig. S10 EDX of 0.5 wt.-% CoAl-NPs (NP1) in $[BMIm]NTf_2$ from $Co_2(CO)_8$ and $[AlCp^*]_4$.

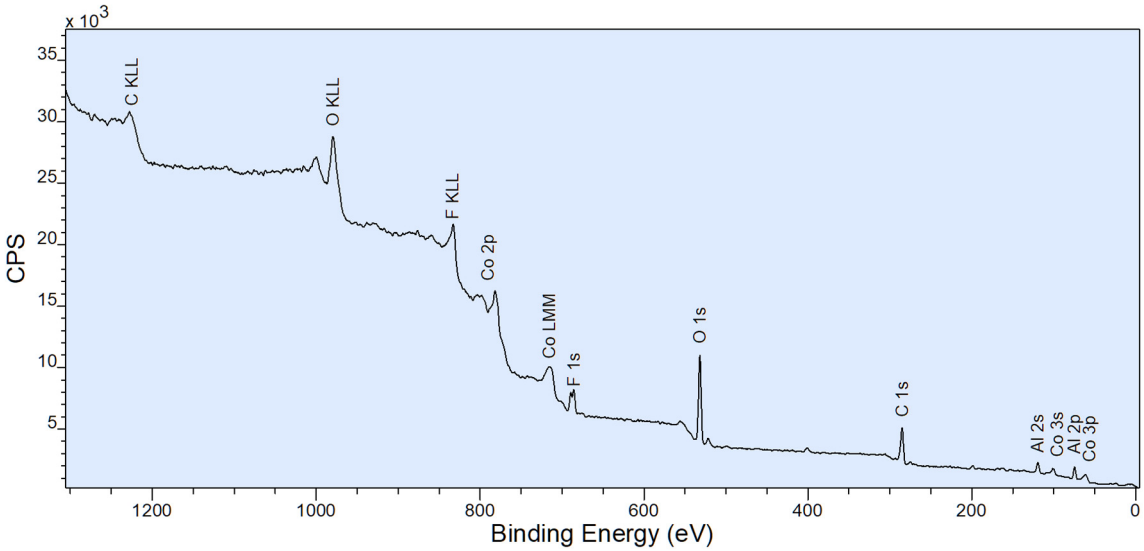


Fig. S11 XPS survey spectrum of 0.5 wt.-% CoAl-NPs (NP1) in $[BMIm]NTf_2$ from $Co_2(CO)_8$ and $[(AlCp^*)_4]$.

CoAl-NP (NP2)

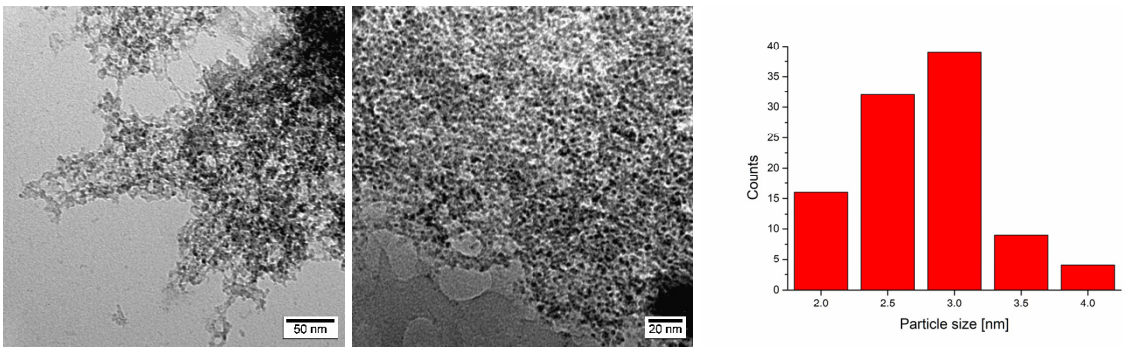


Fig. S12 Left, middle: TEM images of 1.0 wt.-% CoAl-NPs (NP2) from $[Co(^iPr_2\text{-MeAMD})_2]$ and $[Me_2Al(^iPr_2\text{-MeAMD})]$ in $[BMIm]NTf_2$; right: particle size histogram of NP2 in $[BMIm]NTf_2$.

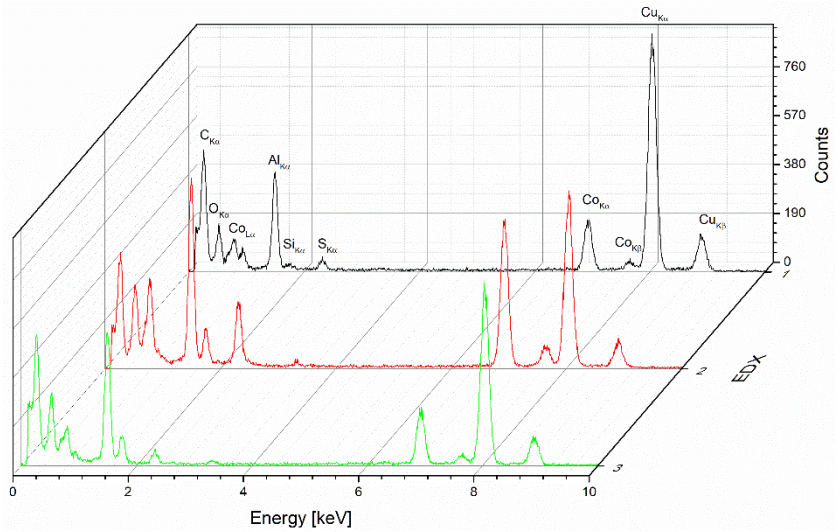


Fig. S13 EDX of 1.0 wt.-% CoAl-NPs (NP2) from $[Co(^iPr_2\text{-MeAMD})_2]$ and $[Me_2Al(^iPr_2\text{-MeAMD})]$ in $[BMIm]NTf_2$.

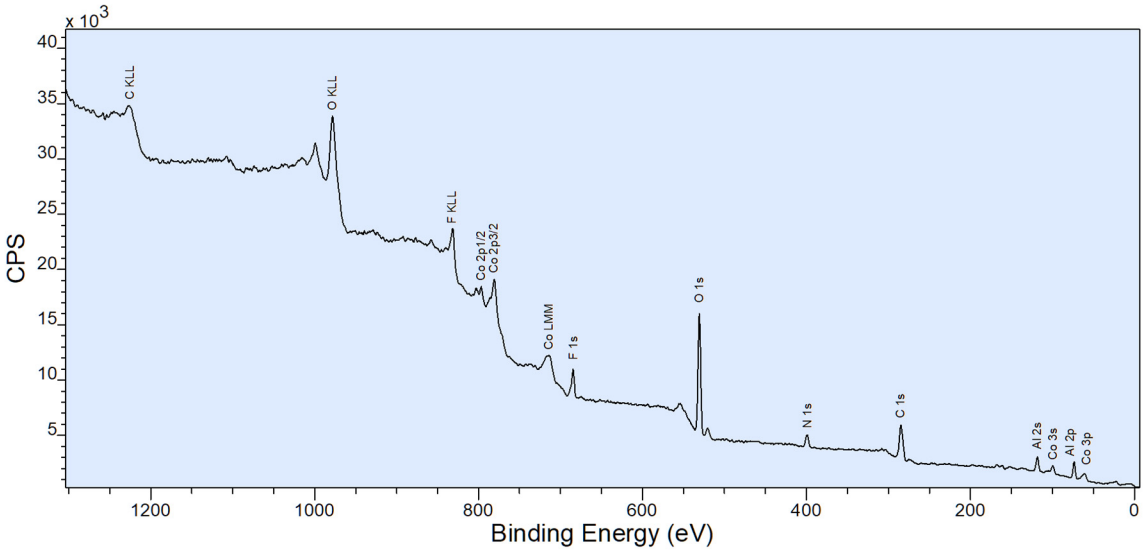


Fig. S14 XPS survey spectrum of 1.0 wt.-% CoAl-NPs (NP2) from [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] in [BMIm]NTf$_2$.

Co$_3$Al-NP (NP3)

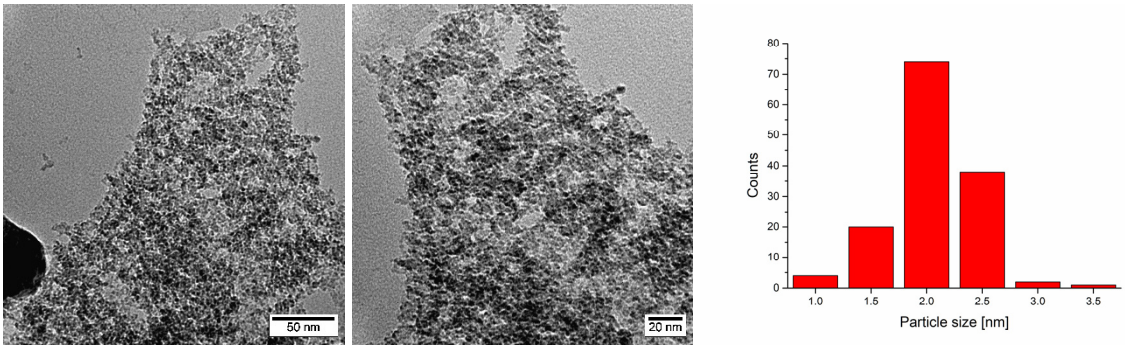


Fig. S15 Left, middle: TEM images of 1.0 wt.-% Co$_3$Al-NPs (NP3) from [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] in [BMIm]NTf$_2$; right: particle size histogram of NP3 in [BMIm]NTf$_2$.

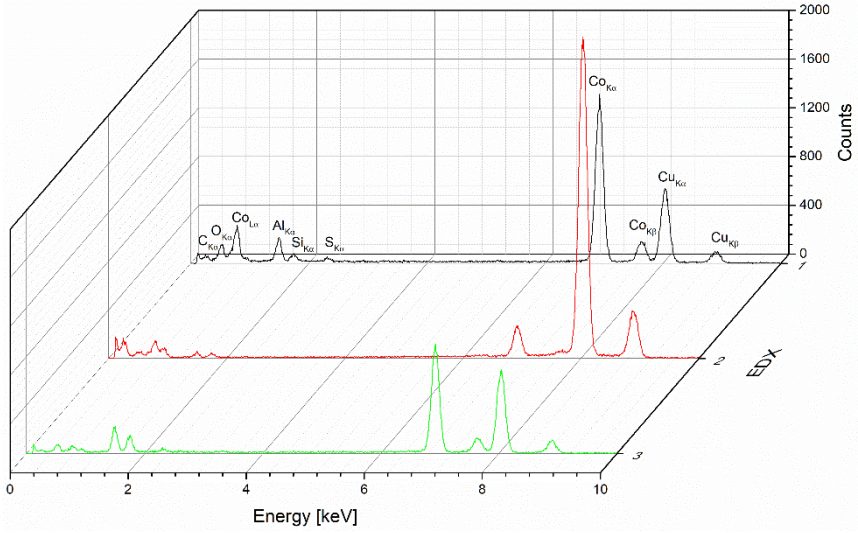


Fig. S16 EDX of 1.0 wt.-% Co$_3$Al-NPs (NP3) from [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] in [BMIm]NTf$_2$.

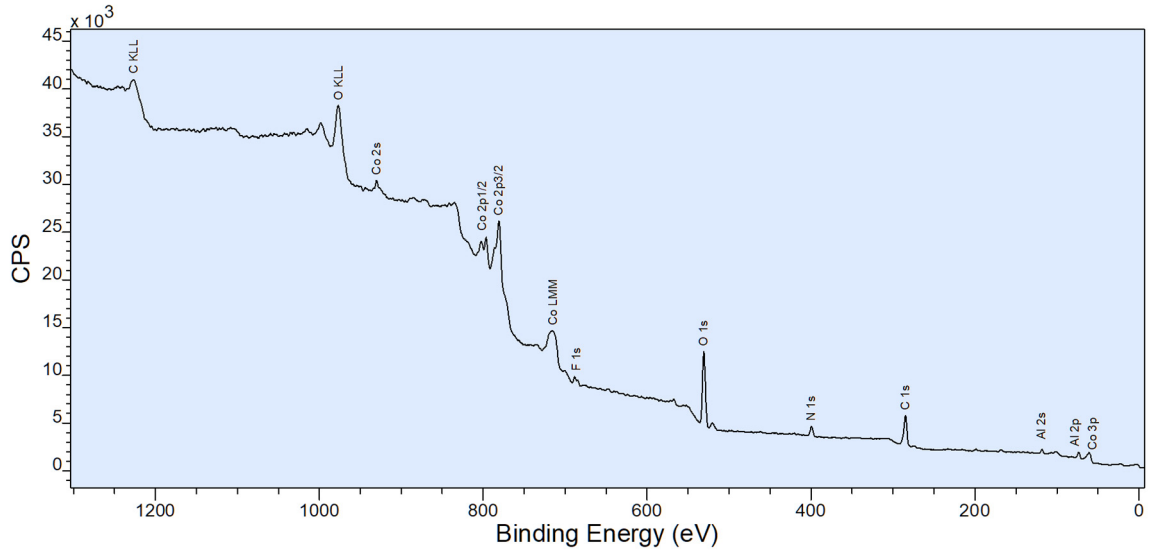


Fig. S17 XPS survey spectrum of 1.0 wt.-% Co_3Al-NPs (NP3) from [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] in [BMIm]NTf$_2$.

CoAl/ Co_3Al-NP (NP4)

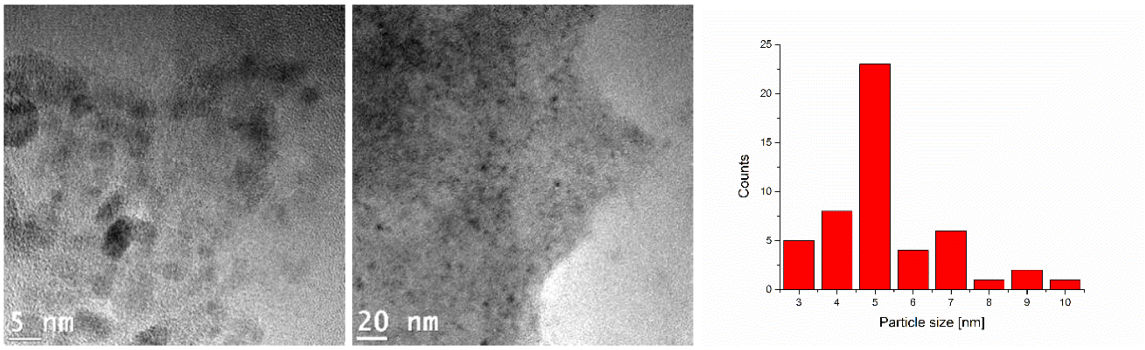


Fig. S18 Left, middle: TEM images of 0.5 wt.-% CoAl/ Co_3Al-NPs (NP4) from [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] in [BMIm]NTf$_2$; right: particle size histogram of NP4 in [BMIm]NTf$_2$.

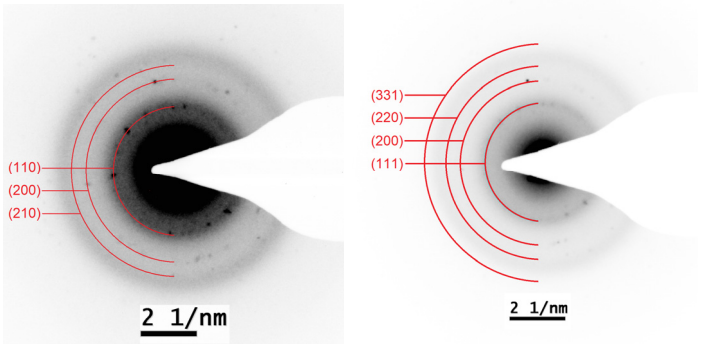


Fig. S19 SAED of 0.5 wt.-% CoAl/ Co_3Al-NPs (NP4) from [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] in [BMIm]NTf$_2$; left: Co_3Al (Co_3Al reference reflexes[2] in red, face centered cubic (fcc) structure with space group $Pm\bar{3}m$); right: CoAl (CoAl reference reflexes[1] in red, face centered cubic (fcc) structure with space group $Pm\bar{3}m$).

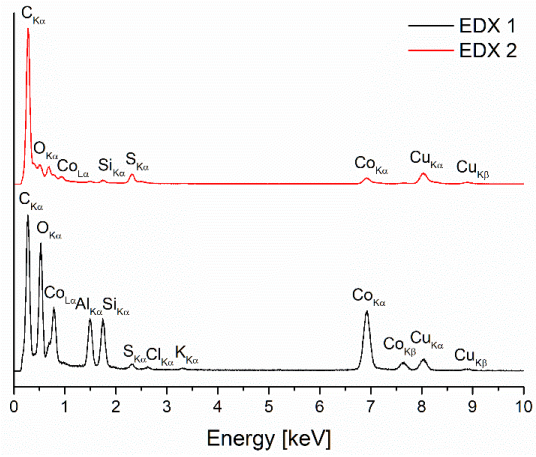


Fig. S20 EDX of 0.5 wt.-% CoAl/ Co_3Al-NPs (NP4) in [BMIm]NTf_2 from [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] in [BMIm]NTf_2.

Co-NP@Al (NP5)

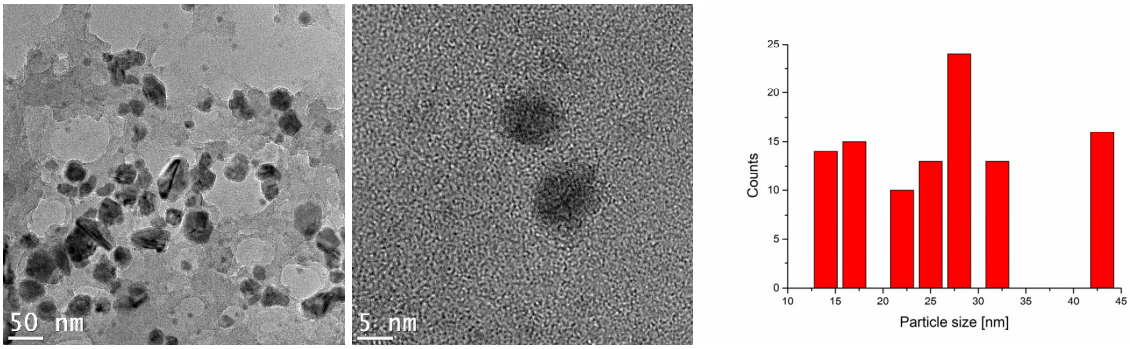


Fig. S21 Left, middle: TEM images of 0.5 wt.-% Co-NPs@Al (NP5) from [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [AlCp*]$_4$ in [BMIm]NTf_2; right: particle size histogram of NP5 in [BMIm]NTf_2.

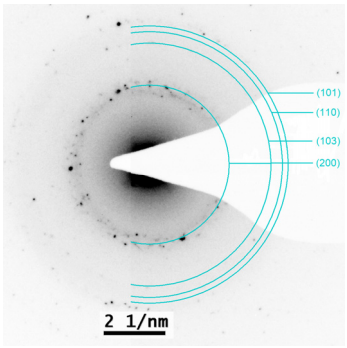


Fig. S22 SAED of 0.5 wt.-% Co-NPs@Al (NP5) from [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [AlCp*]$_4$ in [BMIm]NTf_2 (Co reference reflexes in blue from COD 9008492, hexagonal close packed (hcp) structure with space group $P6_3/mmc$).

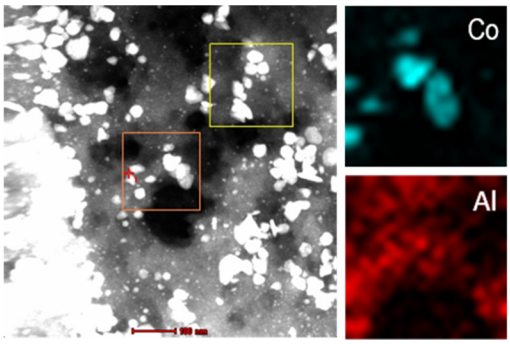


Fig. 23 HAADF-STEM image (middle) and EDX-mapping (right) of cobalt (blue) and aluminum (red) of NP5 obtained by thermal decomposition of [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] and [(AlCp*)$_4$] in [BMIm]NTf$_2$. The orange window in the HAADF-STEM image displays the area of EDX mapping.

Co-NP (NP6)

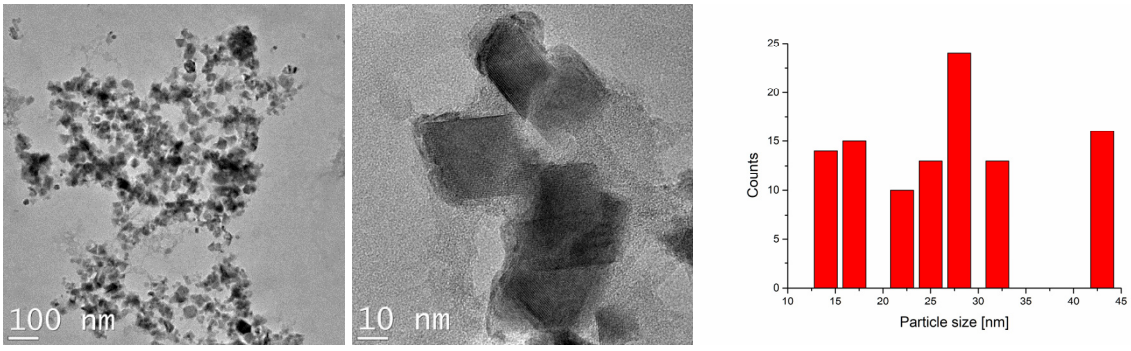


Fig. S24 Left, middle: TEM images of Co-NPs@Al (NP6) from [Cp*Co(μ-H)(Al(κ^2-(CH$_2$SiMe$_2$)NSiMe$_3$)(btsa))] in [BMIm]NTf$_2$; right: particle size histogram of NP6 in [BMIm]NTf$_2$.

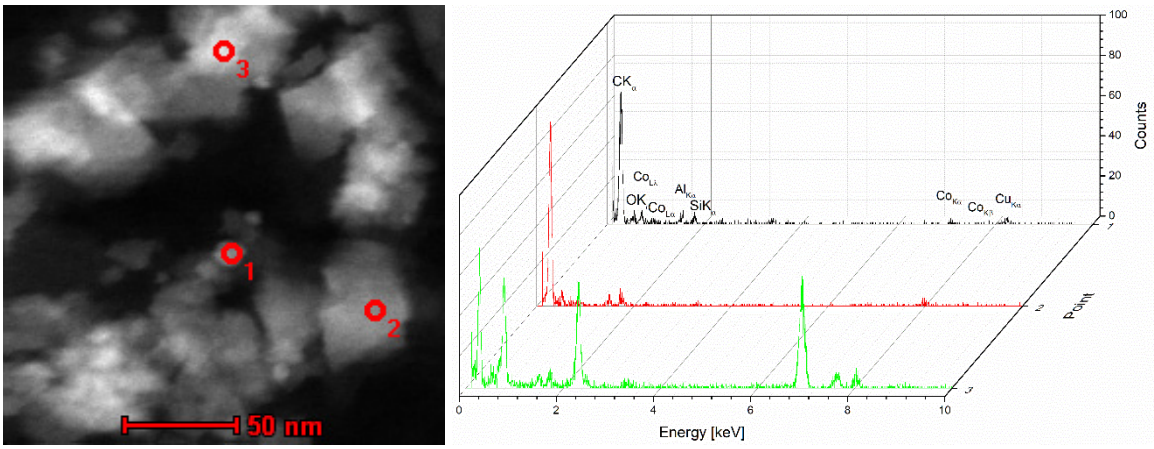


Fig. S25 HAADF-STEM image and point-EDX of 0.5 wt.-% Co-NP@Al (NP6) from [Cp*Co(μ-H)(Al(κ^2-(CH$_2$SiMe$_2$)NSiMe$_3$)(btsa))] in [BMIm]NTf$_2$.

Table S4 Quantification cobalt against aluminum by point-EDX (HAADF-STEM) analysis for Co-NP@Al (NP6).[a]

Point	Co [at.-%]	Al [at.-%]
1	100	0
2	100	0
3	97	3

[a] Quantification of Co$_{Kα1}$ and Al$_{Kα1}$.

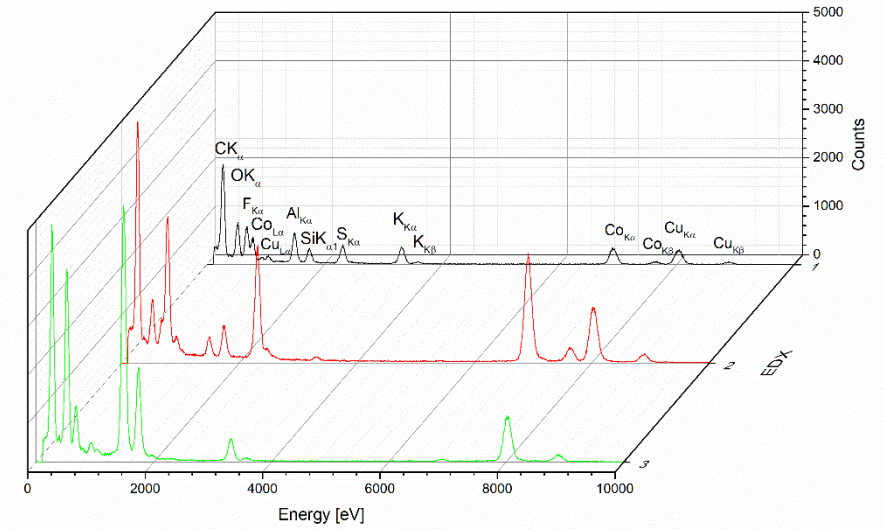


Fig. S26 EDX (TEM) of Co-NP@Al (NP6) from [Cp*Co(μ-H)(Al(κ^2-(CH$_2$SiMe$_2$)NSiMe$_3$)(btsa))] in [BMIm]NTf$_2$.

Co-NP (NP7)

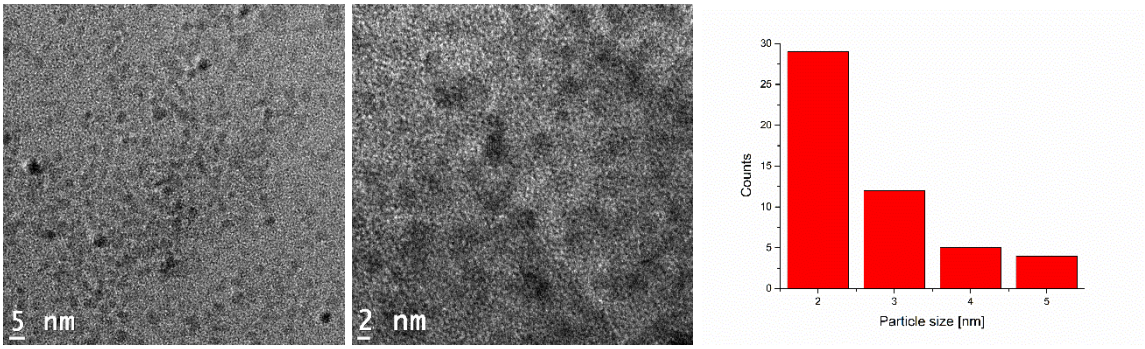


Fig. S27 Left, middle: TEM images of 1.0 wt.-% Co-NPs (NP7) from [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] in [BMIm]NTf$_2$; right: particle size histogram of NP7 in [BMIm]NTf$_2$.

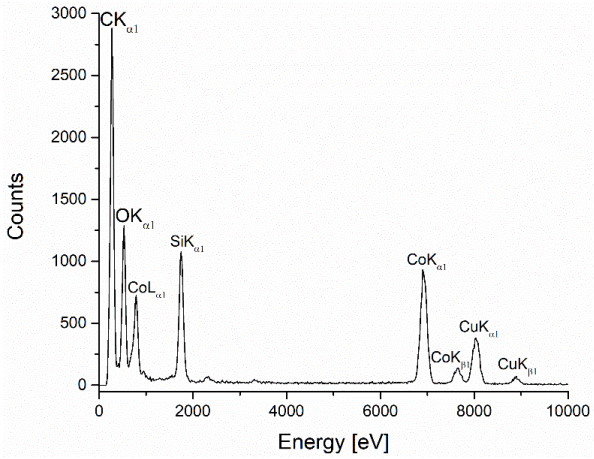
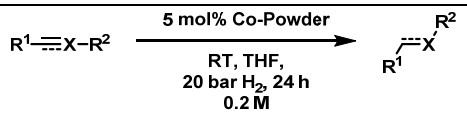
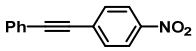


Fig. S28 EDX of Co-NPs (NP7) from [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] in [BMIm]NTf$_2$.

Hydrogenation reactions Co-, CoAl- and Co_3Al-NPs

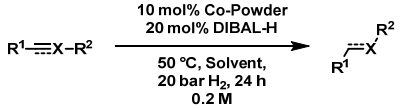
Table S5 First screening.



Entry	Substrate	Conversion [%]	Selectivity
1		0	-
2 [a]		0	-
3		0	-
4		0	-
5		0	-
6		0	-
7		0	-
8 [b,c]		0	-
9 [b]		0	-
10 [b,d]		0	-

Conditions: 0.1 mmol alkyne in 0.5 mL THF. Conversion determined/estimated by GC-MS. [a] Pre-activation with 5 mol% $PhSiH_3$; [b] Stirred without H_2 in glovebox for 24 h; [c] Solvent mixture: 0.3 mL THF and 0.2 mL 2-pentanol; [d] 100 mol% $PhSiH_3$.

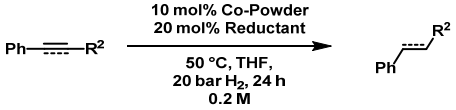
Table S6 Reduction with DIBAL-H. Reaction screening.



Entry	Solvent	Catalyst	Substrate	Conversion [%]
1	THF	Co-powder 20 mol% DIBAL-H		<5
2				<5
3				20[a]
4				<5[a]
5				20[b] (5[c])
6	Hexane	Co-powder 20 mol% DIBAL-H		<5
7				<5
8				20[a]
9				<5[a]
10				<5
11	0.1 mL hexane	0.1 mL Co-NP-IL		0
12				0
13				0
14				0[d]
15				0

Conditions: 0.1 mmol alkyne in 0.5 mL Solvent. Yield and isomer ratio determined/estimated by GC-MS. [a] Reduction with DIBAL-H [b] Alkene; [c] Alkane; [d] Hydrolysis during work up.

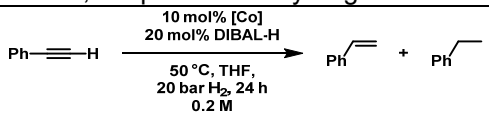
Table S7 Reduction with different reductants. Hydrogenation screening.



Entry	Substrate	Reductant	Conversion [%]
1		NaH	<5
2		$LiAlH_4$	<1
3		DIBAL-H	10
4		NaH	<1
5		$LiAlH_4$	0
6		$NaCNBH_3$	0

Conditions: 0.1 mmol alkyne in 0.5 mL solvent. Yield and isomer ratio determined/estimated by GC-MS.

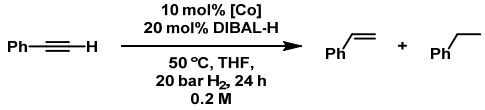
Table S8 Reduction with DIBAL-H, Co-powder/IL. Hydrogenation screening.



Entry	Catalyst system	Conversion [%]	Selectivity
1	Co-powder, 0.5 mL THF, DIBAL-H	20[a]	Hydrogenation
2	Co-powder, 0.5 mL hexane, DIBAL-H	15[a]	Hydrogenation
3	0.1 mL Co-IL, 0.4 mL hexane	0	-
4	0.1 mL Co-IL, 0.4 mL hexane, DIBAL-H	20	Hydrogenation + Trimerization

Conditions: 0.1 mmol alkyne in 0.5 mL solvent. Yield and isomer ratio determined/estimated by GC-MS. [a] Also alkane.

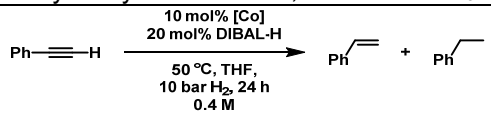
Table S9 Hydrogenation phenylacetylene with Co-powder.



Entry	Reaction	Yield Product [%]	Selectivity
1	Hydrogenation	27 (alkene)	(3% alkane) (8% trimerization)
2[a]		<1 (alkene)	(no trimerization)
3[b]		4 (alkene)	(23% trimerization)
4[c]		12 (alkene)	(no trimerization)
5[d]	Isomerization	63 / 19 / 2 (9% alkane)	-
6	Trimerization	9 (alkene)	no trimerization
7[a]		-	no trimerization
8[b]		29 (trimerization)	29/1 (ratio of isomers)
9[c]		16 (alkene)	no trimerization

Conditions: 0.1 mmol alkyne in 0.5 mL solvent. Yield and isomer ratio determined/estimated by GC-MS. [a] 0.1 mL Co-NP-IL + 0.3 mL Hexane; [b] 0.1 mL Co-NP-IL + 0.3 mL hexane + 50 µL 1M DIBAL-H; [c] 0.4 mL hexane + 50 µL 1M DIBAL-H; [d] Isomerization of allylbenzene: SM/E/Z. Trimerization Yield with regard to starting material.

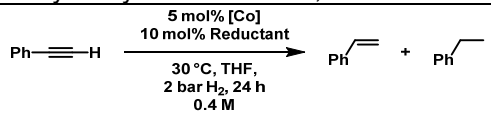
Table S10 Hydrogenation phenylacetylene with Co-, CoAl- and Co_3Al-NPs.



Entry	[Co]	Reductant	Yield product [%]	Selectivity
1	Co	DIBAL-H	34% alkene + 4% alkane + SM	(8% Trimerization)
2	CoAl		2% alkene + 96% alkane	Hydrogenation Trimerization <1%
3	Co_3Al		3% alkene + 96% alkane	Hydrogenation Trimerization <1%
4	CoAl	-	2% alkene + SM	Hydrogenation
5	Co_3Al		3% alkene + SM	Hydrogenation

Conditions: 0.2 mmol alkyne in 0.5 mL solvent. Yield and isomer ratio determined/estimated by GC-FID.

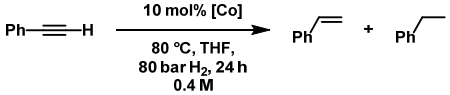
Table S11 Hydrogenation phenylacetylene with CoAl-, Co_3Al-NPs and different reductant.



Entry	[Co]	Reductant	Yield product [%]	Selectivity
1	CoAl	DIBAL-H	4% alkene + 91% alkane	Hydrogenation Trimerization <2%
2	Co_3Al		2% alkene + 97% alkane	Hydrogenation
3	CoAl	$LiAlH_4$	1% alkene + 70% alkane	Hydrogenation
4	Co_3Al		1% alkene + 63 % alkane	Hydrogenation
5	CoAl	BH_3·THF	5% alkene + <1% alkane	Hydrogenation
6	Co_3Al		7% alkene + <1% alkane	Hydrogenation
7	CoAl	NaH	<1% alkene + <1% alkane	Hydrogenation
8	Co_3Al		<1% alkene + <1% alkane	Hydrogenation

Conditions: 0.2 mmol alkyne in 0.5 mL solvent. Yield and isomer ratio determined/estimated by GC-FID.

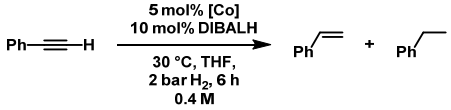
Table S12 Hydrogenation phenylacetylene with CoAl- and Co_3Al-NPs (without DIBAL-H).



Entry	[Co]	Yield product [%]	Selectivity
1	Co	1% alkene	-
2	CoAl	56% alkene + 43% alkane	Hydrogenation
3	Co_3Al	85% alkene + 15% alkane	Hydrogenation

Conditions: 0.2 mmol alkyne in 0.5 mL solvent. Yield and isomer ratio determined/estimated by GC-FID.

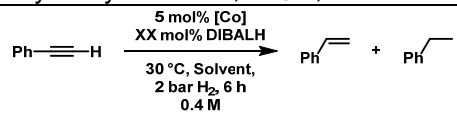
Table S13 Hydrogenation substrates with CoAl-, Co_3Al-NPs and reductant.



Entry	[Co]	Substrate	Yield product [%]	Selectivity
1	CoAl	Ph-CC-H	55% alkene + 6% alkane	Hydrogenation
2	Co_3Al		72% alkene + 9% alkane	Hydrogenation
3	CoAl	Ph-CC-Me	19% *Z*-alkene + 2% *E*-alkene + 2% alkane	Hydrogenation
4	Co_3Al		24% *Z*-alkene + 2% *E*-alkene + 3% alkane	Hydrogenation
5	CoAl	Ph-(CH_3)C=CH_2	3% alkane	Hydrogenation
6	Co_3Al		6% alkane	Hydrogenation
7	CoAl	Ph-N=CH-Ph	Decomposition	Hydrogenation
8	Co_3Al		Decomposition	Hydrogenation
9[a]	CoAl	Ph-CC-H	33% alkene+ 3% alkane	Hydrogenation
10[a]	Co_3Al		80% alkene + 14% alkane	Hydrogenation

Conditions: 0.2 mmol alkyne in 0.5 mL solvent. Yield and isomer ratio determined/estimated by GC-FID. [a] [BMIm]NTf_2/THF (0.2 mL/0.5 mL) as solvent.

Table S14 Hydrogenation phenylacetylene CoAl, Co_3Al, reductant amount, solvent screening.



Entry	[Co]	Solvent	DIBAL-H [mol%]	Yield product [%]	Selectivity
1	CoAl	THF	10	25% alkene + 3% alkane	Hydrogenation
2	Co_3Al		10	56% alkene + 7% alkane	Hydrogenation
3	CoAl		5	10% alkene + 1% alkane	Hydrogenation
4	Co_3Al		5	8% alkene + 1% alkane	Hydrogenation
5	CoAl		1	1% alkene	Hydrogenation
6	Co_3Al		1	1% alkene	Hydrogenation
7	CoAl	Toluene	10	11% alkene+ 1% alkane	Hydrogenation
8	Co_3Al			12% alkene + 1% alkane	Hydrogenation
9	CoAl	MTBE	10	63% alkene + 9% alkane	Hydrogenation
10	Co_3Al			79% alkene + 14% alkane	Hydrogenation

Conditions: 0.2 mmol alkyne in 0.5 mL solvent. Yield and isomer ratio determined/estimated by GC-FID.

References

1 S. N Hosseini, T. Mousavi, F. Karimzadeh and M. H. Enayati, J. Mater. Sci. Technol., 2011, **27**, 601–606.

2 M. Ellner, S. Kek and B. Predel, *J. Alloys Compd.,* 1992, **189**, 245–248.

3.3. Weitere Veröffentlichungen

Im Folgenden werden in die Veröffentlichungen mit Eigenanteilen dargestellt. Gezeigt werden eine kurze Zusammenfassung und eine Beschreibung des Beitrags. Die Publikationen werden chronologisch aufgezeigt.

Anion Analysis of Ionic Liquids and Ionic Liquid Purity Assessment by Ion Chromatography

Christina Rutz, Laura Schmolke, Vasily Gvilava, Christoph Janiak
Z. Anorg. Allg. Chem. **2017**, *643*, 130–135.
DOI: 10.1002/zaac.201600437, Referenz [225]

Anteile an der Publikation:

- Methodenentwicklung und erste Messungen von ionischen Flüssigkeiten unter der Anleitung von Frau Dr. *Christina Meyer (*geb. *Rutz*) im Rahmen der Bachelorarbeit.
- Korrektur und Anpassung des von Frau Dr. *Christina Meyer (*geb. *Rutz*) vorangefertigten Manuskripts.
- Korrekte Formanpassung oder Erneuerung der von Frau Dr. *Christina Meyer (*geb. *Rutz*) bereitgestellten Abbildungen und Tabellen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

Die Ionenchromatographie ist eine relativ einfache und schnelle Methode zur Bestimmung verschiedenster Anionen. Die entwickelte Methode ermöglicht die simultane Bestimmung von Halogenid-Verunreinigungen (Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid) sowie den Anionen der ionischen Flüssigkeit (Tetrafluoroborat (BF_4^-), Hexafluorophosphat (PF_6^-), Triflatimid (NTf_2^-)) mittels Ionenchromatographie. Dazu wurde ein Eluentsystem aus 4.5 mmol/L Natriumcarbonat, 1.4 mmol/L Natriumhydrogencarbonat und 30 Vol.-% Acetonitril verwendet.
Für die Methodenentwicklung wurden zwei Trennsäulen (AS14, AS22) und verschiedene Eluentsysteme (Na_2CO_3/$NaHCO_3$, $Na_2B_4O_7$ und Na_2CO_3) getestet. Mit der AS14 Trennsäule war lediglich BF_4^- detektierbar, wobei ein hohes Maß der Asymmetrie unabhängig von dem gewählten Eluentsystem zu erkennen war (Abb. 10). Durch Erhöhung der Eluentkonzentrationen konnte nur die Retentionszeit verkürzt werden.

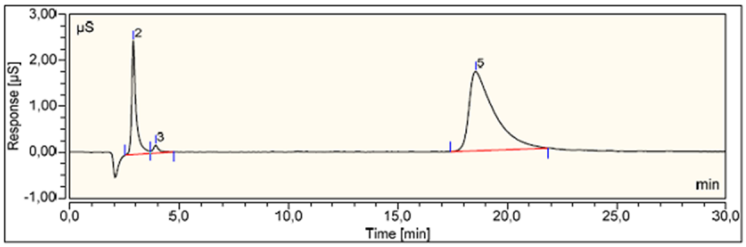


Abb. 10 Beispiel Chromatogramm von Kaliumtetrafluoroborat. AS14 Trennsäule, Fließrate: 1.20 mL·min^{-1}, Eluent: 2.5 mmol·L^{-1} Na_2CO_3 und 2.5 mmol·L^{-1} $NaHCO_3$. Die Abbildung wurde Referenz 225 entnommen (© 2017 mit Erlaubnis von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

Erst mit der Verwendung der AS22 Trennsäule konnte die Peakform für BF_4^- im Na_2CO_3/ $NaHCO_3$ Eluenten weiter verbessert werden, wohingegen die hydrophoberen Anionen PF_6^- und NTf_2^- nicht anwendbar detektiert werden konnten (Abb. 11).

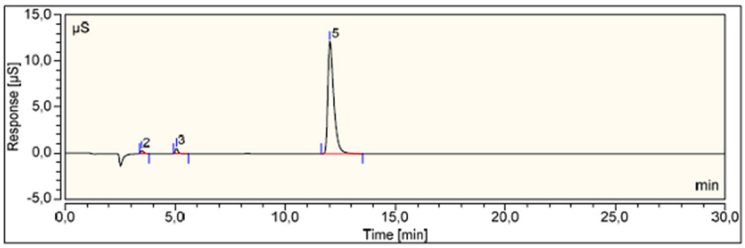


Abb. 11 Beispiel Chromatogramm von Kaliumtetrafluoroborat. AS22 Trennsäule, Fließrate: 1.00 mL·min^{-1}, Eluent 4.5 mmol·L^{-1} Na_2CO_3 und 1.4 mmol·L^{-1} $NaHCO_3$. Peakzuordnung: 2 F^-, 3 Cl^-, 5 BF_4^-. Die Abbildung wurde Referenz 225 entnommen (© 2017 mit Erlaubnis von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

Die Zugabe eines organischen Lösungsmittels in den Eluenten ermöglichte eine Trennung aller Anionen bei einer annehmbaren Laufzeit (Abb. 12).

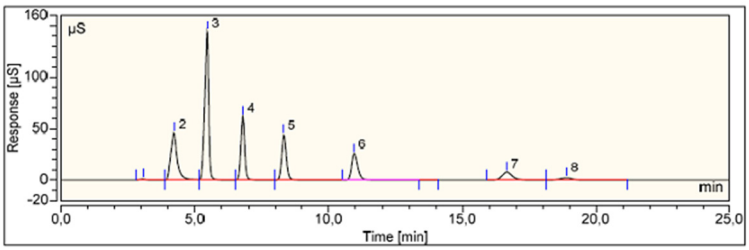


Abb. 12 Chromtagramm von NaF, NaCl, KBr, KBF_4, KBr, KI, NH_4PF_6 und $LiNTf_2$. AS22 Trennsäule, Fließrate: 0.9 mL·min^{-1}, Eluent 4.5 mmol·L^{-1} Na_2CO_3 und 1.4 mmol·L^{-1} $NaHCO_3$ und 30 Vol.-% Acetonitril. Peakzuordnung: 2 F^-, 3 Cl^-, 4 Br^-, 5 BF_4^-, 6 I^-, 7 PF_6^-, 8 NTf_2^-. Die Abbildung wurde Referenz 225 entnommen (© 2017 mit Erlaubnis von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

Die Detektion der IL-Anionen ermöglichte eine weitere Aussage über die Reinheit der IL im Hinblick auf Verunreinigungen durch die eingesetzten Salze des Anionenaustauschs (z.B. $LiNTf_2$). Bei der Verwendung des schwerlöslichen KBF_4 für den Anionenaustausch zeigte sich ein deutlicher Überschuss von BF_4^- in den ionischen Flüssigkeiten.

Die Untersuchung verschiedenster ionischer Flüssigkeiten, unabhängig vom gewählten Kation war möglich.

Silver, Gold, Palladium, and Platinum N-heterocyclic Carbene Complexes Containing a Selenoether-Functionalized Imidazol-2-ylidene Moiety

Karsten Klauke, Irina Gruber, Tim-Oliver Knedel, Laura Schmolke, Juri Barthel, Hergen Breitzke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak

Organometallics **2018**, *37*, 298–308.

DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00678, Referenz [226]

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben an der XPS.
- Auswertung und Interpretation der Ergebnisse mit dem Programm CasaXPS sowie die bildliche Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

Ausgehend von dem selenoether-funktionalisierten Imidazoliumsalz *N*-Methyl-*N'*-[(phenylseleno)methylene]imidazoliumchlorid konnten die Silber-, Gold-, Palladium- und Platin-Carbenkomplexe hergestellt werden. Die mikrowellenunterstützte Zersetzung der Carbenkomplexe des Patins und Palladiums in der ionischen Flüssigkeit [BMIm]NTf_2 oder in Propylencarbonat führte zur Bildung von Pt-Clustern bzw. Pd/Se-NPs.

Für die vollständige Charakterisierung der $Pd_{17}Se_{15}$- und der Pt-NPs wurden XPS Messungen durchgeführt. Um die Bildung von Pd(0) neben den kristallinen $Pd_{17}Se_{15}$-NPs auszuschließen, wurde ein hochaufgelöstes Spektrum des Pd 3d Orbitals aufgenommen (Abb. 13). Die Bindungsenergien des Pd $3d^5/_2$ (336.3 eV) und des Pd $3d^3/_2$ (341.7 eV) stimmen gut mit den Werten der Literatur für Pd_7Se_{15} überein. Dennoch kann die Entstehung kleinster Mengen Pd(0) aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht endgültig ausgeschlossen werden.

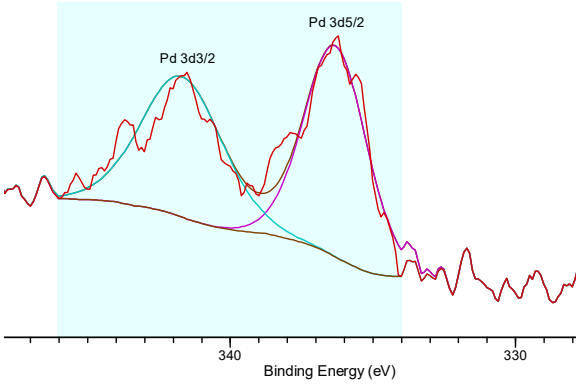


Abb. 13 HR-XP Spektrum der Pd/Se-NPs ($Pd_{17}Se_{15}$) ausgehend vom Pd/Se-Carbenkomplex in [BMIm]NTf_2. Nachdruck mit Genehmigung aus *Organometallics* **2018**, *37*, 298–308 (© 2018 American Chemical Society).

Die XPS-Messungen der Pt-NPs aus Propylencarbonat und [BMIm]NTf_2 sollten zeigen ob noch weitere Oxidationsstufen des Pt (z.B. eine amorphe Pt/Se Phase) vorhanden sind (Abb. 14).

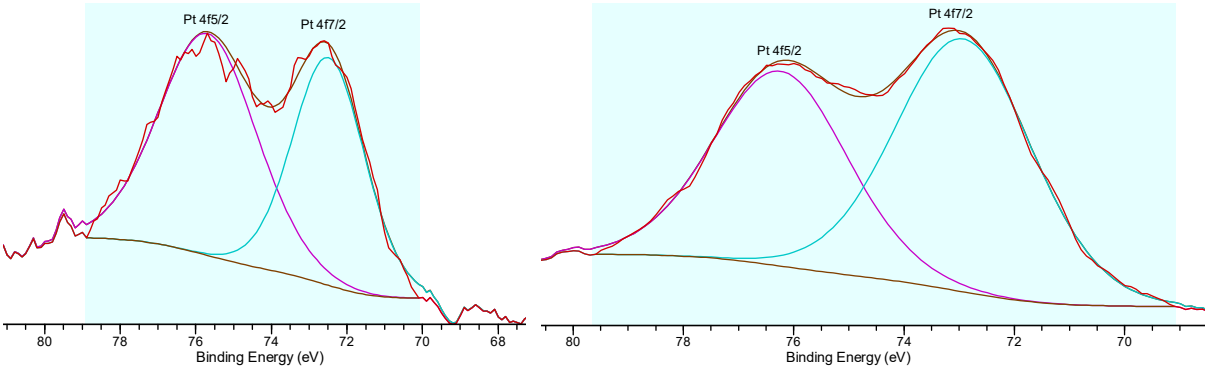


Abb. 14 HR-XP Spektrum der Pt-NPs ausgehend vom Pt/Se Carbenkomplex in Propylencarbonat (links) und in [BMIm]NTf_2 (rechts). Nachdruck mit Genehmigung aus *Organometallics* **2018**, *37*, 298–308 (© 2018 American Chemical Society).

Die hochauflösenden Messungen ergaben Bindungsenergie von 73.6 und 76.8 eV für die Pt-NPs aus Propylencarbonat und 72.5 und 75.7 eV für die Probe aus [BMIm]NTf_2. Diese Bindungsenergien sind zu groß für Pt(0) aber zu klein für $PtSe_2$. Die Verschiebung des Signals konnte auf den Oberflächeneffekt von Stabilisierungsreagenzien zugeführt werden, wie zum Beispiel den Charge Transfer von Pt an der Oberfläche von Selen. Jedoch gilt zu berücksichtigen, dass bei sehr kleinen NPs die Oberflächenatome dominieren. Eine eindeutige Identifizierung der Pt-NPs ist daher nicht möglich.

Synthesis of rare-earth metal-fluoride nanoparticles in ionic liquids and propylene carbonate

Marvin Siebels, Lukas Mai, Laura Schmolke, Kai Schütte, Juri Barthel, Junpei Yue, Jörg Thomas, Bernd M. Smarsly, Anjana Devi, Roland A. Fischer, Christoph Janiak

Beilstein J. Nanotechnol. **2018**, *9*, 1881–1894.

DOI: 10.3762/bjnano.9.180, Referenz [20]

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben mittels XPS sowie Hilfestellung bei der Interpretation.
- Hilfestellung bei den IC und KFT Messungen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

Ausgehend der Seltenerdmetallamidinate (Pr, Gd, Er) und Europium(III) Tris(2,2,6,6-Tetramethyl-heptan-3,5-dionat) wurden in Abhängigkeit des Reaktionsmediums phasenreine Seltenerd-metallfluorid-Nanopartikel und oxidfreien Seltenerdmetall-Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten und Propylencarbonat hergestellt.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung und Oxidationsstufen der Seltenerdmetallfluorid-Nanopartikel und der oxidfreie Seltenerdmetall-Nanopartikel wurden XPS Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Folgenden exemplarisch nur für ErF_3 diskutiert (Abb. 15).

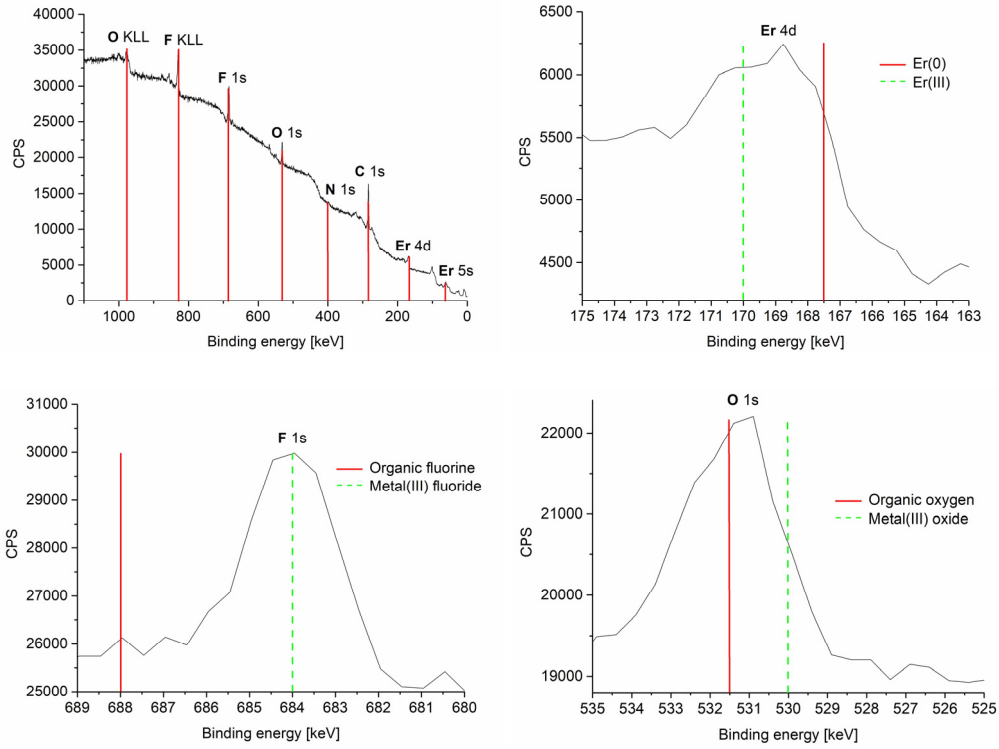


Abb. 15 XPS von 1 Gew.-% ErF_3-NPs in $[BMIm]BF_4$ von $Er(amd)_3$. Die roten und grünen Banden dienen zur Orientierung an der x-Achse. Nachdruck aus *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 1881–1894.

Die XPS Messungen zeigten eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse zu den Referenzen von ErF_3. Die Bildung von Er(0) konnte über das Er 4d und das O 1s Signal ausgeschlossen werden. Der Sauerstoff konnte vollständig organischem Sauerstoff zugeordnet werden.
Zusätzliche Messungen von PrF_3-NPs aus $[BMIm]BF_4$, ErF_3-NPs aus $[BMIm]BF_4$ von $Er(dpm)_3$, GdF_3-NPs aus $[BMIm]BF_4$, Er(0)-NPs aus $[BMIm]NTf_2$ und Propylencarbonat, Pr(0)-NPs aus Propylencarbonat sowie Gd(0)-NPs aus Propylencarbonat und $[BMIm]NTf_2$ können der Publikation entnommen werden.

Für diese Publikation wurden lediglich die XPS-Messungen durchgeführt. Die Auswertung, Darstellung und Verschriftlichung der XPS Ergebnisse erfolgten durch Herrn Dr. *Marvin Siebels*.

Mil-100(Fe) nanoparticles supported on urchin like Bi_2S_3 structure for improving photocatalytic degradation of rhodamine-B dye under visible light irradiation

Soheil Abdpour, Elaheh Kowsari, Mohammad Reza Alavi Moghaddam, Laura Schmolke, Christoph Janiak

J. Solid State Chem. **2018**, *266*, 54–62.

DOI: 10.1016/j.jssc.2018.07.006, Referenz [227]

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben an der XPS.
- Auswertung der Ergebnisse mit dem Programm CasaXPS.

Metallorganische Gerüstverbindungen (MOF) finden immer häufiger Anwendung in der Photokatalyse. In dieser Arbeit wurden neue effektive Hybrid-Photokatalysatoren basierend auf MIL-100(Fe) und Bi_2S_3 hydrothermal synthetisiert. Sie eigenen sich für den photokatalytischen Abbau von Rhodamin B.

Neben weiteren analytischen Methoden wurden XPS Messungen für die Charakterisierung des Hybridmaterials eingesetzt. Das Übersichtsspektrum bestätigt qualitativ die Elemente Eisen, Bismut, Schwefel, Sauerstoff und Kohlenstoff. Gezeigt werden weiterhin die hochaufgelösten XP-Spektren von S 2s, Bi 4f und Fe 2p (Abb. 16). Die hochaufgelösten Spektren von Kohlenstoff und Sauerstoff können der Veröffentlichungen entnommen werden. Die Interpretation der Ergebnisse bestätigt die Anwesenheit von Bi_2S_3 und MIL-100(Fe) im Hybridmaterial.

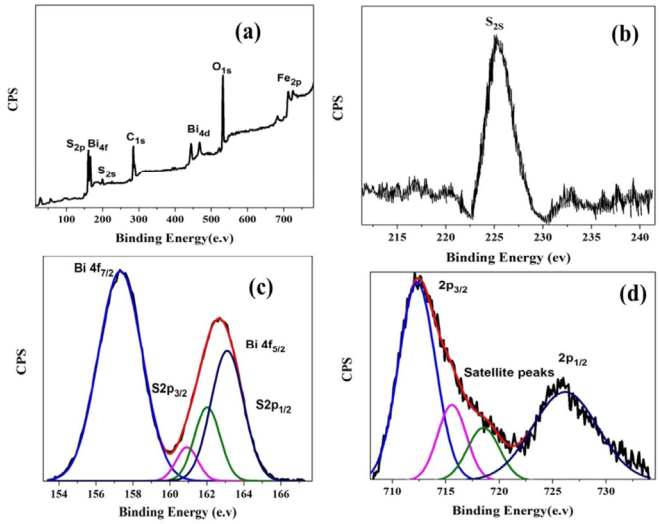


Abb. 16 XP-Spektren des Hybridmaterials, (a) Übersichtsspektrum, (b) HR-Spektrum S 2s, (c) HR-Spektrum Bi 4f und (d) HR-Spektrum Fe 2p. Nachdruck mit Genehmigung aus *J. Solid State Chem.* **2018**, *266*, 54–62 (© 2018 American Chemical Society).

Realizing the Potential of Acetylenedicarboxylate by Functionalization to Halofumarate in Zr^{IV} Metal–Organic Frameworks

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Helge Reinsch, Bastian Moll, Emrah Hastürk, Serkan Gökpinar, Hergen Breitzke, Carsten Schlüsener, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak

Chem. Eur. J. **2018**, *24*, 14048–14053.

DOI: 10.1002/chem.201802838, Referenz [228]

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben an der XPS.
- Auswertung und Interpretation der Ergebnisse mit dem Programm CasaXPS sowie die bildliche Darstellung der Ergebnisse.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

Diese Veröffentlichung beschreibt die erste erfolgreiche Synthese eines MOFs der UiO-Familie mit Acetylendicarboxylat als Linker und Zirkonium(IV) als Metallkation bei milden Temperaturen. Ziel war es ein Analogon von UiO-66 mit kleineren Poren zu synthetisieren, um so die Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidaufnahme zu erhöhen. Dazu wurden zwei neue MOFs, HHU-1 $[Zr_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(ADC)_6]\cdot solv$ und HHU-2 $[Zr_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(Fum\text{-}Cl)_6]\cdot solv$ synthetisiert. HHU-2 wurde durch eine in-situ Linker-Transformation hergestellt. Die Anwesenheit des Chlors in HHU-2 wurde mit Hilfe der XPS bestätigt (Abb. 17).

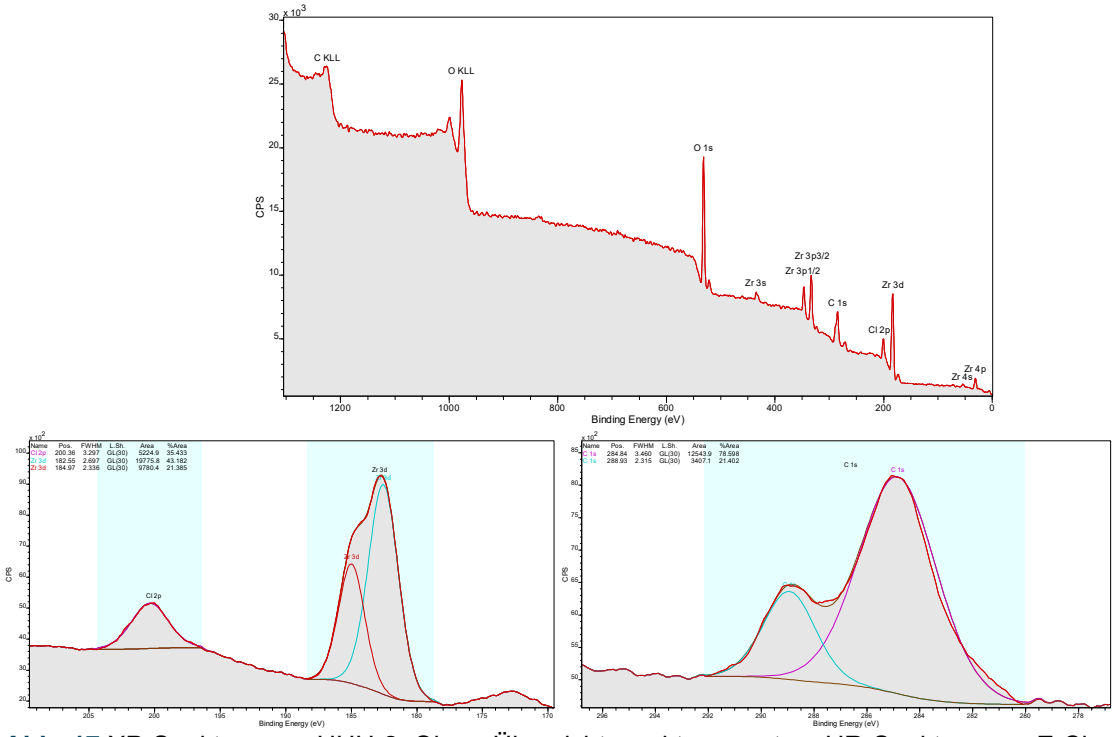


Abb. 17 XP-Spektren von HHU-2. Oben: Übersichtsspektrum, unten: HR-Spektren von ZrCl und C 1s. Das HR-Spektrum von O 1s kann der Veröffentlichung entnommen werden. Nachdruck mit Genehmigung aus *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14048–14053 (© 2018 mit Erlaubnis von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

Facile in-situ Halogen Functionalization via Triple-Bond Hydrohalogenation: Enhancing Sorption Capacities through Halogenation to Halofumarate-based Zr(IV)-Metal-Organic Frameworks

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Hergen Breitzke, Laura Schmolke, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Simon Millan, Niels Tannert, I. El Aita, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak
revised.

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben an der XPS.
- Auswertung und Interpretation der Ergebnisse mit dem Programm CasaXPS sowie die bildliche Darstellung der Ergebnisse.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

In der Publikation wurde die Synthese halogenfunktionalisierter Derivate des Zirkoniumfumarats entwickelt. Die Funktionalisierung geht auf eine in-situ Linker-Transformation durch die *trans*-Addition von HX (X = Cl, Br, I) an die C≡C Dreifachbindung des Acteylendicarboxylates zurück. Die XPS Messungen wurden genutzt um die Addition von HBr, HCl und HI zu bestätigen, was für alle Materialien möglich war. Für alle drei neuen MOF HHU-2-Cl, HHU-2-Br und HHU-2-I konnte die C–X Bindung nachgewiesen werden. Gezeigt ist hier nur die Auswertung des HHU-2-Cl (Abb. 18). Die fehlenden Spektren von HHU-2-Br und HHU-2-I können der Veröffentlichung entnommen werden.

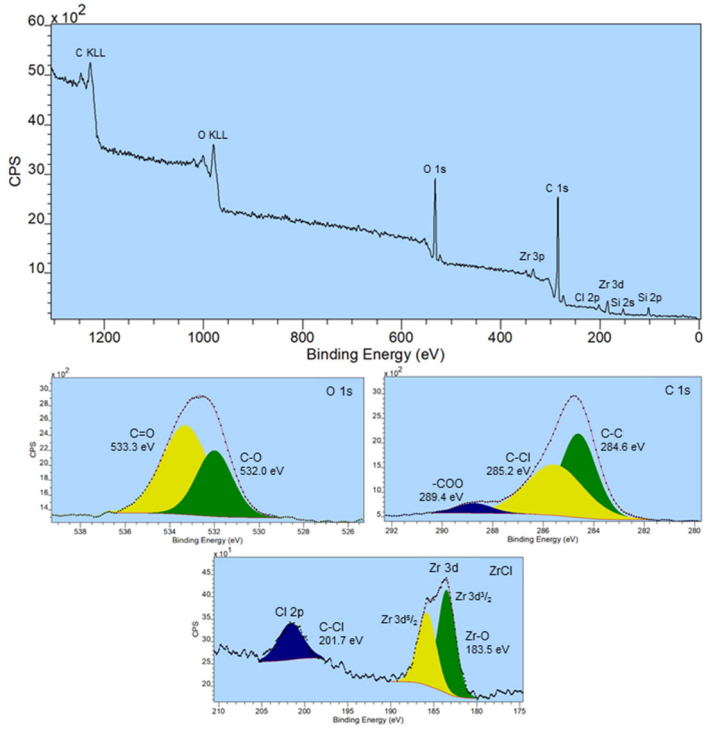


Abb. 18 Oben: Übersichtsspektrum, unten: HR-Spektren von O 1s, C 1s und Zr 3d, Cl 2p von HHU-2-Cl.

Halogen Functionalization of Aluminium Fumarate Metal–Organic Framework via In Situ Hydrochlorination of Acetylenedicarboxylic Acid

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Wei Wu, Hergen Breitzke, Carsten Schlüsener, Bastian Moll, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak

Aus. J. Chem. **2019**, in press.

DOI: 10.1071/CH19221

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben an der XPS.
- Auswertung und Interpretation der Ergebnisse mit dem Programm CasaXPS sowie die bildliche Darstellung der Ergebnisse.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

Das chloro-funktionalisiertes Aluminiumfumarat (MIL-53-Fum-Cl) wurde durch in-situ Hydrochlorierung synthetisiert. Die Chloro-Funktionalität erhöhte die Affinität und Sorptionskapazität von Gasen (CO_2, CH_4, H_2) im Vergleich zum nicht-funktionalisierten MIL-53-Fum. Weiterhin erhöhte die Funktionalität die selektive Adsorption von CO_2 gegenüber CH_4. XPS-Messungen bestätigten die strukturellen Erwartungen des MIL-53-Fum-Cl sowie die Anwesenheit von Defektstellen im MOF. Die Auswertung und Zuordnung der einzelnen Spezies können Abb. 19 entnommen werden.

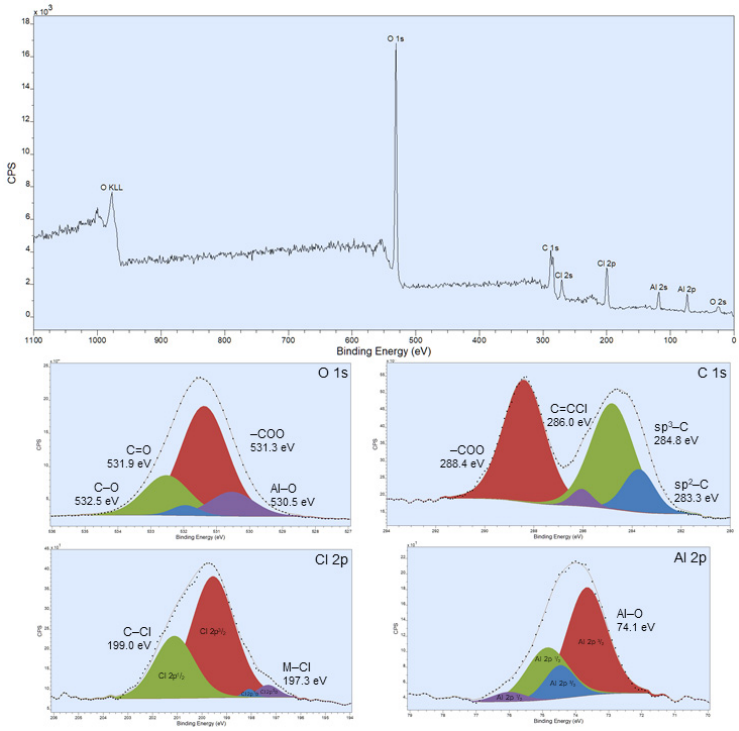


Abb. 19 Oben: Übersichtsspektrum, unten: HR-Spektren von O 1s, C 1s, Cl 2p und Al 2p von MIL-53-Fum-Cl.

Acetylenedicarboxylate and In Situ Generated Chlorofumarate-Based Hafnium(IV)–Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Structure, and Sorption Properties

Tobie J. Matemb Ma Ntep, Helge Reinsch, Carsten Schlüsener, Anna Goldman, Hergen Breitzke, Bastian Moll, Laura Schmolke, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak

Inorg. Chem. **2019**, *58,* 10965–10973.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01408, Referenz [229]

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben an der XPS.
- Auswertung und Interpretation der Ergebnisse mit dem Programm CasaXPS sowie die bildliche Darstellung der Ergebnisse.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

Diese Veröffentlichung beschreibt die Darstellung zweier neuer Hafnium-MOFs mit den idealen Formeln $[Hf_6O_4(OH)_4(ADC)_6]$ (Hf-HHU-1) und $[Hf_6O_4(OH)_4(Fum\text{-}Cl)_6]$ (Hf-HHU-2).
Die XPS Messungen bestätigten die Anwesenheit von Chlor im Material (Abb. 20). Das HR-Spektrum von Cl 2p identifiziert dieses als organisches C–Cl. Dieses Ergebnis beweist die Hydrochlorierung des Acetylendicarboxylates an der C≡C Dreifachbindung.

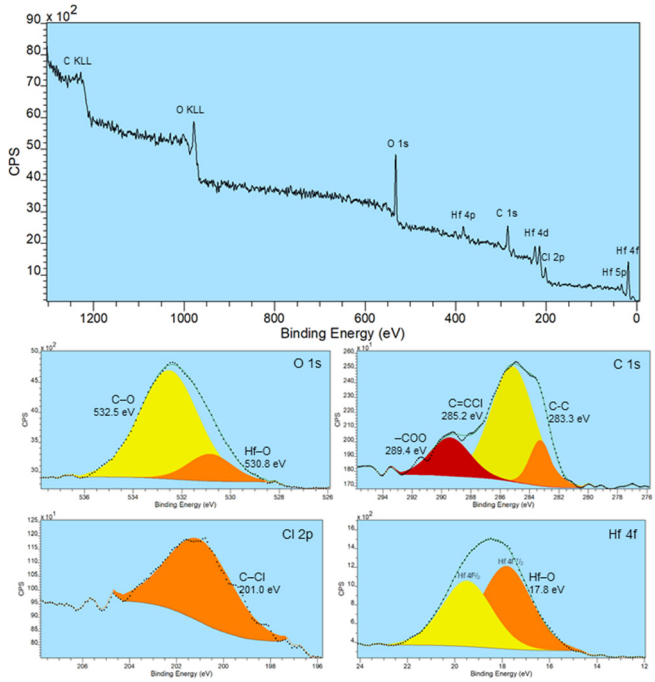


Abb. 20 Oben: Übersichtsspektrum, unten: HR-Spektren O 1s, C 1s, Cl 2p und Al 2p von Hf-HHU-2. Nachdruck mit Genehmigung von *Inorg. Chem.* **2019**, *58,* 10965–10973 (© 2019 American Chemical Society).

Das HR-Spektrum von Hf 4f ergab eine Oxidationsstufen von +4. Die XP-Spektren (in Kombination mit den HR-Spektren von C 1s und O 1s) gaben einen guten Anhaltpunkt für die Bildung des HHU-2.

Investigation of sulfur enriched copper sulfide nanoparticles on enhancing photocatalytic activity of amino-functionalized MIL-101(Cr) under visible light irradiation toward photocatalytic degradation of Rhodamine B

Soheil Abdpour, Elaheh Kowsari, Mohammad Reza Alavi Moghaddam, Behrouz Bazri, Ilka Simon, Laura Schmolke, Dennis Dietrich, Christoph Janiak

submitted.

Anteile an der Publikation:

- Probenvorbereitung und Messung der Proben an der XPS.
- Auswertung und Interpretation der Ergebnisse mit dem Programm CasaXPS sowie die bildliche Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autorin.

In dieser Arbeit wurde die solvothermale Synthese eines neuen Komposit Photokatalysators NH_2-MIL-101(Cr)@CuS_y beschrieben. Der neue Photokatalysator besaß eine hohe Effektivität und eignete sich für den Abbau von Rhodamin B.
Die XPS diente als Oberflächenanalyse des Komposits. Die Elemente Cu, Cr, S, N, C und O konnten nachgewiesen werden (Abb. 21).

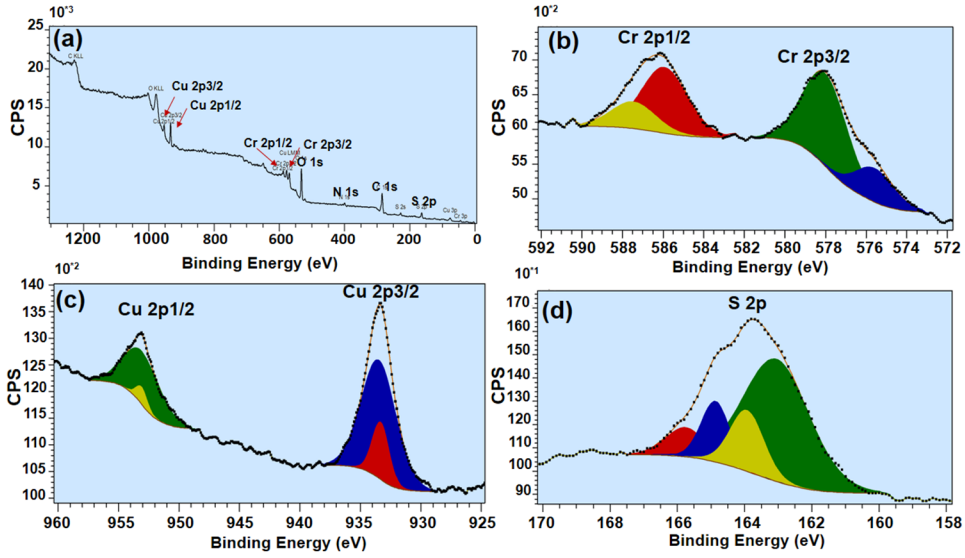


Abb. 21 Übersichtsspektrum (a) und die HR-Spektren (a–c) von Cr, Cu und S des NH_2-MIL-101(Cr)@CuS_y.

Die HR-Spektren des Cr 2p Orbitals ergaben zwei verschieden Cr^{3+} Spezies (Cr–OH_2, Cr–OH). Das Verhältnis dieser beiden Spezies zueinander konnte der trinuklaren Cr_3-Einheit des MIL-101 mit zwei gebunden Wasserliganden und einem Hydroxidliganden zugeordnet werden. Die Cu 2p und S 2p Spektren zeigten die Bildung von CuS-NPs, jedoch waren auch Verunreinigungen von Cu^+ (Cu_2S) zu erkennen. Die HR-Spektren von C 1s und O 1s können der Veröffentlichung entnommen werden.

Unveröffentlichte Ergebnisse

In den nachfolgenden Abschnitten 4.1. bis 4.4. werden die unveröffentlichten Synthesen und Charakterisierungen vorgestellt, die im Rahmen von Kooperationen und Projekten selbständig durchgeführt wurden.

4.1. Ruthenium- und Iridium-Nanopartikel in funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten

Im folgenden Abschnitt werden die Synthesen von Ru-NPs und Ir-NPs in einer Polyethylenglykol-funktionalisierten IL und in einer TAAIL vorgestellt. Die Synthese und Eigenschaften von TAAILs und NPs wurden in der Veröffentlichung „*Aggregation control of Ru and Ir nanoparticles by tunable aryl alkyl imidazolium ionic liquids*“ (Abschnitt 3.1) dargelegt.

Zusätzlich zu den bereits veröffentlichten Nanopartikelsynthesen wurden zwei weitere ILs als Reaktionsmedium und Stabilisierungsreagenz eingesetzt. Die Strukturen der ionischen Flüssigkeiten werden in Abb. 22 gezeigt.

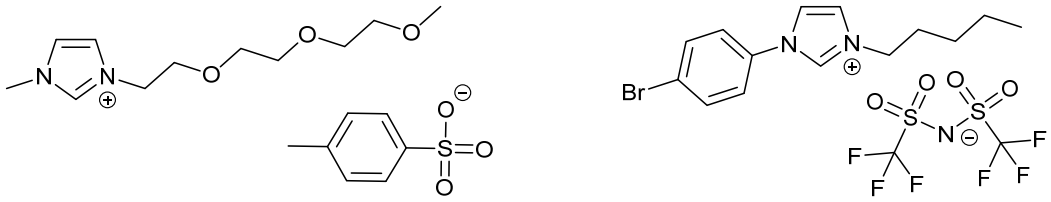


Abb. 22 Von links nach rechts: Struktur von 1-Methyl-3-(Polyethylenglykol)$_3$-Imidazoliumtosylat ([1-Me_Im_3-(PEG)$_3$]Tos) und 3-Pentyl-1-(4-Bromophenyl)-1H- Imidazoliumtriflatimid ([Ph$_{4\text{-Br}}$_Im_C5] NTf$_2$).

Die Synthese und Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten mittels ^{1}H-, ^{13}C- und ^{19}F-NMR erfolgte durch Frau *Swantje Lerch* aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. *Thomas Strassner* von der Technischen Universität Dresden. Die weiterführende Charakterisierung von 3-Pentyl-1-(4-Bromophenyl)-1H-Imidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid mittels Ionenchromatographie (IC) erfolgte selbstständig und ergab eine Anionenreinheit von 99.3% (110% NTf_2^- der Theorie).

Die M-NPs wurden ausgehend von Trirutheniumdodecacarbonyl ($Ru_3(CO)_{12}$) und Tetrairidium-dodecacarbonyl ($Ir_4(CO)_{12}$) als Vorläuferverbindungen durchgeführt. Die Synthese der M-NPs erfolgte nasschemisch durch mikrowellengestützte thermische Zersetzung in der ionischen Flüssigkeit (Abb. 23).

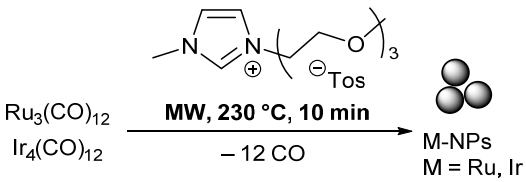


Abb. 23 Mikrowellengestützte Synthese von Ru- und Ir-NPs in [1-Me_Im_3-(PEG)$_3$]Tos ausgehend von $Ru_3(CO)_{12}$ oder $Ir_4(CO)_{12}$.

Die Vorläuferverbindung wurde zunächst über Nacht in der IL [1-Me_Im_3-(PEG)$_3$]Tos suspendiert und anschließend mittels Mikrowellenstrahlung bei 230 °C (50 W) thermisch zersetzt. Die Menge Präkursor wurde so gewählt, dass sich nach der thermischen Zersetzung 1.0 Gew.-% Ru beziehungsweise 0.5 Gew.-% Ir in der NP-IL-Suspension befand. Die vollständige Zersetzung wurde mittels IR untersucht. Dazu wurden IR Spektren der NP-IL-Suspension vor und nach der thermischen Zersetzung aufgenommen (Abb. 24).

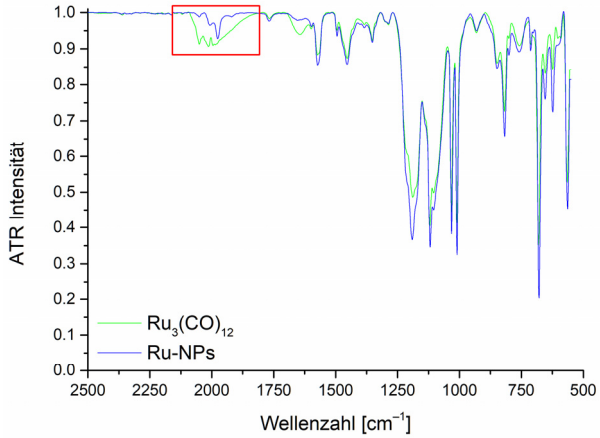


Abb. 24 ATR-IR Spektrum von $Ru_3(CO)_{12}$ in [1-Me_Im_3-(PEG)$_3$]Tos (grün) sowie von den Ru-NPs in [1-Me_Im_3-(PEG)$_3$]Tos (blau) nach der thermischen Zersetzung.

Die für das $Ru_3(CO)_{12}$ charakteristische C–O Bande ist im Bereich von 2095–1790 cm^{-1} zu erkennen. Nach der thermischen Zersetzung sollte diese Bande verschwunden sein, da das CO während der Zersetzung als Gas entweicht. Hier ist die C–O Bande nach der Zersetzung kleiner, jedoch noch zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass Präkursor im Produktgemisch vorhanden waren oder Kohlenstoffmonooxid an der NP-Oberfläche adsorbiert war.

Im nächsten Schritt wurde die Bildung der Ru-NPs sowie deren Aggregation in der ionischen Flüssigkeit untersucht. Dazu wurde die Probe mittels TEM und SAED charakterisiert (Abb. 25). Um die Aggregation besser untersuchen zu können, wurden die NPs direkt aus der IL-Suspension auf das TEM-Grid aufgetragen und anschließend mit Acetonitril mehrmals gewaschen (Abschnitt 6.4.8).

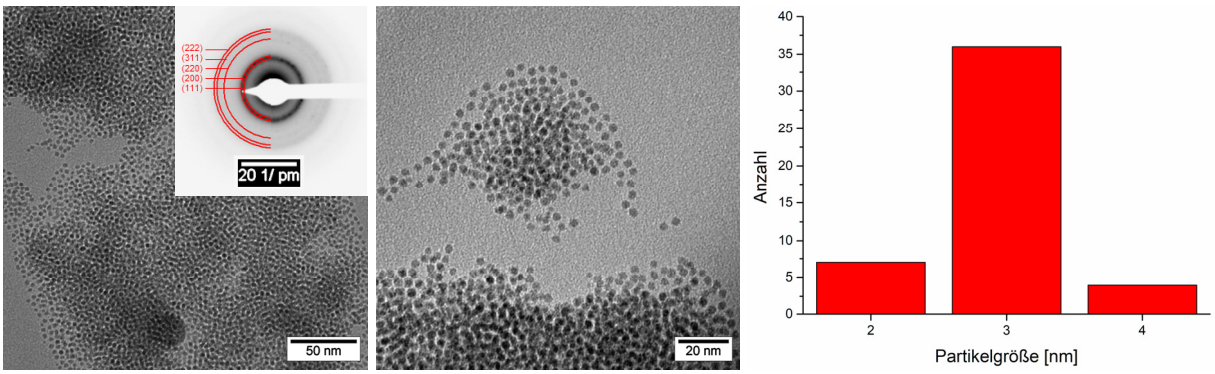


Abb. 25 Links, Mitte: TEM-Aufnahmen der Ru-NPs nach der thermischen Zersetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ in [1-Me_Im_3-(PEG)$_3$]Tos (1 Gew.-% Ruthenium bezogen auf NP-IL-Suspension). Bild in Bild: SAED der Ru-NPs (Referenz Fm$\bar{3}$m Ru in rot, COD: 1534914) Rechts: Größenverteilung der Ru-NPs (Ø = 3.0 ±0.5 nm, 47 Partikel ausgezählt).

Die TEM-Aufnahmen zeigen dichtgepackte, separierte Ru-NPs. Eine Aggregation der Ru-NPs ist nicht zu erkennen. Die kleinen Ru-NPs besitzen eine Größe von 3.0 ±0.5 nm. Mit Hilfe des SAEDs konnten die kristallinen Partikel einer *fcc*-Ru Phase zugeordnet werden. Die Ergebnisse zeigen den stabilisierenden Effekt der PEG-funktionalisierten IL deutlich. Eine Anwendung, beispielsweise in der Hydrierung von Benzol oder Cyclohexan, wäre erstrebenswert.

Analog zu den Ru-NPs wurden Ir-NPs in [1-Me_Im_3-(PEG)$_3$]Tos synthetisiert. Die vollständige Zersetzung wurde wiederum mittels IR untersucht (Abb. 26).

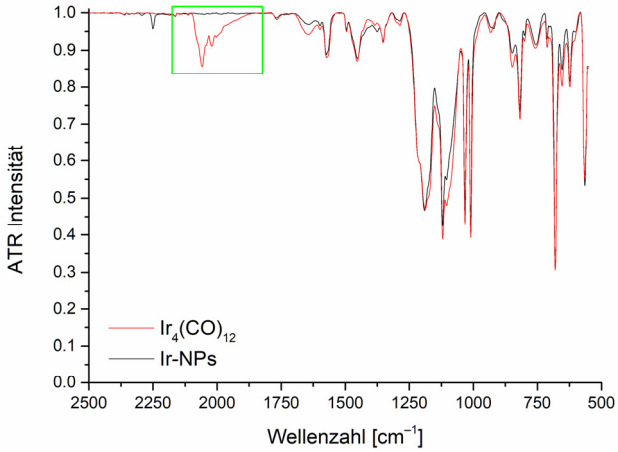


Abb. 26 ATR-IR Spektrum von $Ir_4(CO)_{12}$ in [1-Me_Im_3-(PEG)$_3$]Tos (rot) sowie von den Ir-NPs in [1-Me_Im_3-(PEG)$_3$]Tos (schwarz) nach der thermischen Zersetzung.

Die für das $Ir_4(CO)_{12}$ charakteristische C–O Bande ist im Bereich von 2100–1850 cm^{-1} zu erkennen. Nach der thermischen Zersetzung ist keine C–O Bande zu erkennen. Dies bestätigt den Erfolg der Zersetzung des Präkursors. Zur weiteren Charakterisierung wurden TEM- und SAED-Aufnahmen angefertigt (Abb. 27).

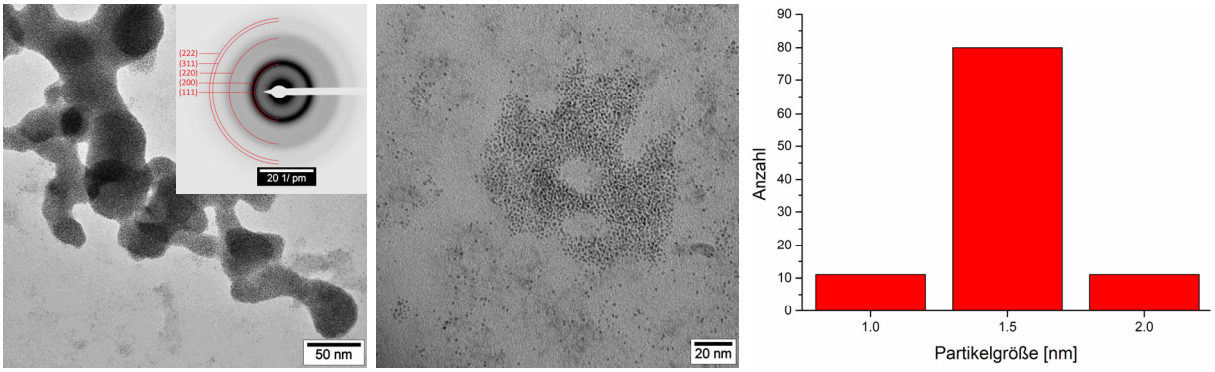


Abb. 27 Links, Mitte: TEM-Aufnahmen der Ir-NPs nach der thermischen Zersetzung von $Ir_4(CO)_{12}$ in [1-Me_Im_3-(PEG)$_3$]Tos (0.5 Gew.-% Iridium bezogen auf NP-IL-Suspension). Bild in Bild: SAED der Ir-NPs (Referenz Fm$\bar{3}$m Ir in rot, COD: 1534947) Rechts: Größenverteilung der Ir-NPs (Ø = 1.5 ±0.2 nm, 102 Partikel ausgezählt).

Im Gegensatz zu den Ru-NPs sind bei den Ir-NPs, trotz geringerer Metallkonzentration, Aggregate im Bereich der IL Reste zu erkennen. Die kleinen sphärischen NPs, mit einer Größe von 1.5 ±0.2 nm, zeigen eine sehr schmale Größenverteilung. Mit Hilfe der Beugungsbilder konnten die kristallinen Ir-NPs einer *fcc* Phase zugeordnet werden. Der Unterschied in der

Aggregation der Ru- und Ir-NPs ist schwerlich zu erklären und wird daher, trotz gewissenhafter Arbeit, Artefakten bei der Probenpräparation zugeordnet.

Ungeachtet dessen erscheint die PEG-funktionalisierte IL [1-Me_Im_3-$(PEG)_3$]Tos gut für die Stabilisierung von M-NPs geeignet. Dies lässt sich auf die starken Donorgruppen der PEG-Kette zurückführen. Zudem handelt es sich um ein sterisch anspruchsvolles Kation, welches die sterischen Effekte der Nanopartikelstabilisierung verstärkt.

Bei der TAAIL, die als Reaktionsmedium und Stabilisierungsreagenz für die mikrowellengestützte M-NPs Synthese getestet wurde, handelt es sich um die bromo-funktionalisierte TAAIL [$Ph_{4\text{-}Br}$_Im_C5]NTf_2. Die Synthese der Ru-NPs erfolgte analog zu den Ru-NPs in [1-Me_Im_3-$(PEG)_3$]Tos ausgehend von $Ru_3(CO)_{12}$ mittels mikrowelleninduzierter thermischer Zersetzung (Abb. 28).

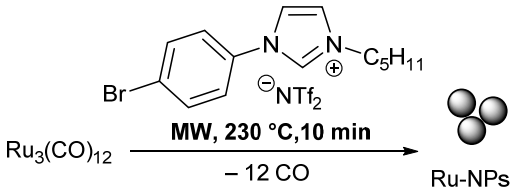


Abb. 28 Mikrowellengestützte Synthese von Ru-NPs in [$Ph_{4\text{-}Br}$_Im_C5]NTf_2 ausgehend von $Ru_3(CO)_{12}$.

$Ru_3(CO)_{12}$ wurde über Nacht in [$Ph_{4\text{-}Br}$_Im_C5]NTf_2 suspendiert und anschließend mittels Mikrowellenstrahlung bei 230 °C (50 W) thermisch zersetzt. Die Menge Präkursor wurde so gewählt, dass sich nach der thermischen Zersetzung 1.0 Gew.-% Ruthenium in der NP-IL-Suspension befand.

Die vollständige Zersetzung konnte mittels IR bestätigt werden (Abb. 29).

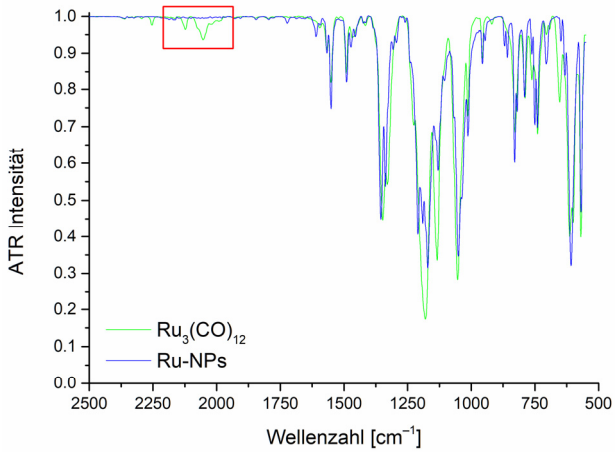


Abb. 29 ATR-IR Spektrum von $Ru_3(CO)_{12}$/ [$Ph_{4\text{-}Br}$_Im_C5]NTf_2 (grün) sowie von den Ru-NPs/ [$Ph_{4\text{-}Br}$_Im_C5]NTf_2 (blau) nach der thermischen Zersetzung.

Weiterhin zeigen die TEM-Aufnahmen stark aggregierte Ru-NPs, mit einer durchschnittlichen Größe von 5.0 ±1.1 nm (Abb. 30).

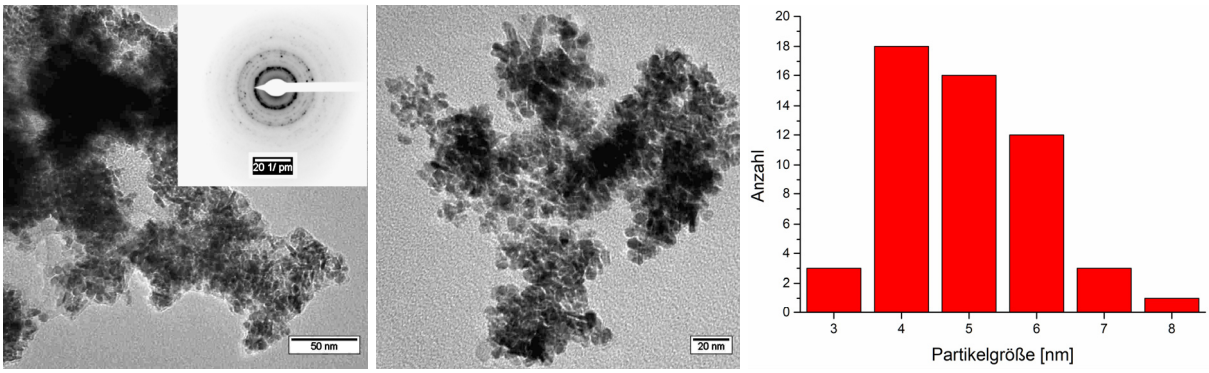


Abb. 30 Links, Mitte: TEM-Aufnahmen der Ir-NPs nach der thermischen Zersetzung von $Ru_3(CO)_{12}$ in [$Ph_{4\text{-}Br}$_Im_C5]NTf_2 (1.0 Gew.-% Ruthenium bezogen auf NP-IL-Suspension). Bild in Bild: SAED der Ru-NPs. Rechts: Größenverteilung der Ru-NPs (Ø = 5.0 ±1.1 nm, 53 Partikel ausgezählt).

Die NPs zeigen eine hohe Kristallinität, jedoch konnten die Beugungsringe im SAED keiner bekannten Ruthenium, Rutheniumoxid oder Rutheniumbromid Phase zugeordnet werden. Daher wurde die NP-IL-Suspension mit Acetonitril gewaschen und getrocknet. Anschließend wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen (Abb. 31).

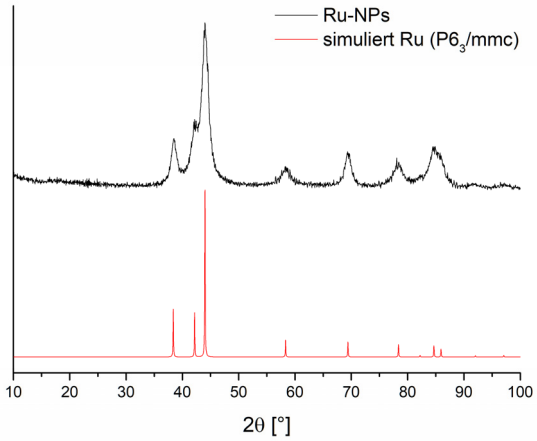


Abb. 31 Pulverdiffraktogramm von Ru-NPs aus [$Ph_{4\text{-}Br}$_Im_C5]NTf_2 (schwarz) sowie simuliertes Diffraktogramm von Ruthenium in einer hexagonal dichtesten Packung (*hdp*), Raumgruppe $P6_3/mmc$ (COD: 1539052).

Die Probe zeigt auch hier eine hohe Kristallinität. Das Diffraktogramm konnte eindeutig der *hdp*-Ru Phase zugeordnet werden.

Zusammenfassend kann der Erfolg der Ru-NPs Synthese festgehalten werden, jedoch zeigen die Ru-NPs ein hohes Maß an Aggregation. Im Vergleich zu der PEG-funktionalisierten IL unterscheiden sich die Ru-NPs stark in Aggregationsgrad und Größe. Weiterhin liegen verschiedene Ru Phasen vor. Was genau diese Effekte begünstigt ist nicht klar und sollte weiter untersucht werden. Ungeachtet dessen kann festgehalten werden, dass sich die TAAIL und die PEG-funktionalisierte IL als neue Klassen von ionischen Flüssigkeiten aufgrund der starken Donor-Gruppen gut für die Stabilisierung von M-NPs eignen (Abschnitt 3.1).

4.2. Synthese von Eisen/Gallium-Nanopartikeln

Im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1708 (kurz SPP 1708) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) *„Materialsynthese nahe Raumtemperatur“* wurde gemeinsam mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. *Roland A. Fischer* von der Technischen Universität München intermetallische NPs als kostengünstige Katalysatoren untersucht. Die Motivation dieser Aufgabenstellung ist der Ersatz von teuren und seltenen Edelmetallen wie Platin.

Neben Nickel und Cobalt soll Eisen in Nanolegierungen mit oxophilen Elementen, wie Fe/Ga, einen möglichen selektiven Katalysator darstellen. Die Synthese der NPs erfolgt selbstständig ausgehend von der single-source Vorläuferverbindung $[(GaCp^*)_2Fe(btsa)_2]$ in $[BMIm]NTf_2$ (Abb. 32). Der Präkursor wurde von der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. *Roland A. Fischer* zur Verfügung gestellt. Die Synthese ist literaturbekannt.[230]

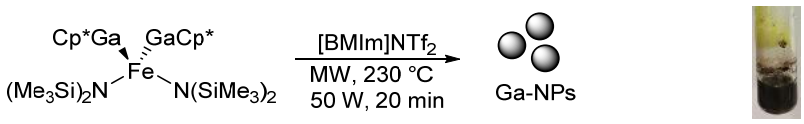


Abb. 32 Mikrowellengestützte Synthese von Ga-NPs in $[BMIm]NTf_2$ aus $[(GaCp^*)_2Fe(btsa)_2]$.

Die Vorläuferverbindung wurde zunächst über Nacht in der IL $[BMIm]NTf_2$ suspendiert und anschließend mittels Mikrowellenstrahlung bei 230 °C (50 W) thermisch zersetzt. Die Menge Präkursor wurde so gewählt, dass sich nach der thermischen Zersetzung 0.5 Gew.-% Fe/Ga in der NP-IL-Suspension befand.

Nach der Synthese konnte die Verfärbung der IL-Suspension zu dunkelbraun sowie die Bildung von gelben Kristallen oberhalb der Suspension im Mikrowellenreaktor beobachtet werden (Abb. 32). Die braune IL-Suspension wurde mittels TEM, HAADF-STEM, Punkt-EDX und SAED untersucht (Abb. 33, Abb. 34).

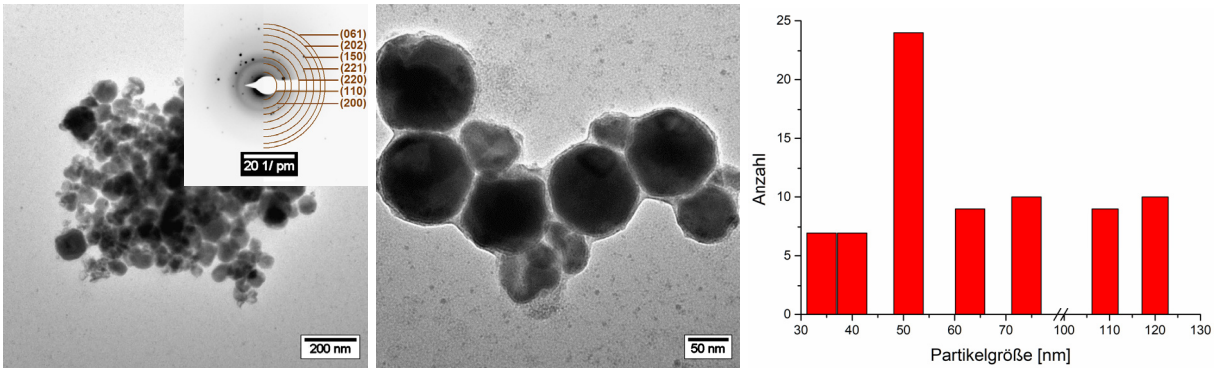


Abb. 33 Links und Mitte: TEM-Aufnahmen der Ga-NPs nach der thermischen Zersetzung von $[(GaCp^*)_2Fe(btsa)_2]$ in $[BMIm]NTf_2$ (0.5 Gew.-% Fe/Ga bezogen auf NP-IL-Suspension). Bild in Bild: SAED der Ga-NPs (Referenz *Cmcm* Ga in braun, COD: 9008563). Rechts: Größenverteilung der Ga-NPs (Ø = 69 ±23 nm, 76 Partikel ausgezählt).

Die Auswertung der TEM-Aufnahmen ergibt die Bildung von stark agglomerierten und kristallinen NPs mit einer durchschnittlichen Größe von 69 ±23 nm.

Aufgrund der Kristallinität der NPs konnten weiterhin Beugungsbilder aufgenommen werden. Die Zuordnung der Phase ergibt eine orthorombische Ga-Phase (*Cmcm*). Elementares Gallium besitzt im Bulkmaterial einen Schmelzpunkt von 29.7 °C.[231] Unter dem Gesichtspunkt der größenabhängigen Schmelzpunkterniedrigung von NPs erscheint die Bildung einer kristallinen Ga-NPs unerwartet.[54] Eine mögliche Erklärung liegt in der Dotierung von Fremdatomen wie Eisen oder Sauerstoff an der Galliumoberfläche.[232–234] Eine kristalline Fe/Ga- oder Fe-Phase konnte nicht nachgewiesen werden. Für eine genauere Betrachtung der NP-Zusammensetzung wurde die Probe mittels Punkt-EDX im HAADF-STEM untersucht (Abb. 34).

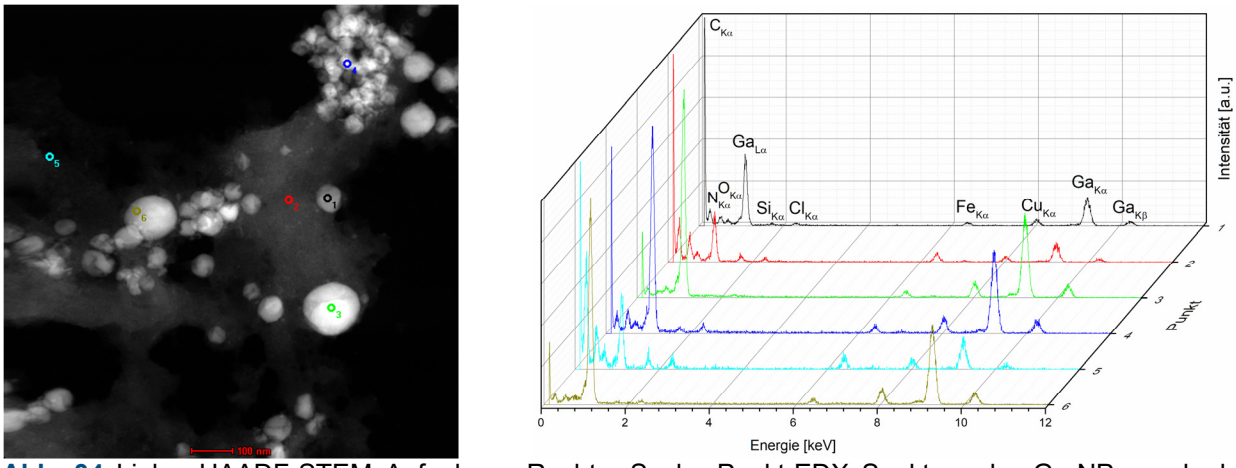


Abb. 34 Links: HAADF-STEM Aufnahme. Rechts: Sechs Punkt-EDX Spektren der Ga-NPs nach der thermischen Zersetzung von $[(GaCp^*)_2Fe(btsa)_2]$ in $[BMIm]NTf_2$ (0.5 Gew.-% Fe/Ga bezogen auf NP-IL-Suspension).

Insgesamt wurden sechs EDX Spektren an verschiedenen Stellen aufgenommen. An den Punkten 2 (rot) und 5 (hellblau) wurden EDX Spektren des Untergrundes aufgenommen. Sie zeigen vorwiegend Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff, welche Hinweise für organische Verunreinigungen, wie IL oder Präkursor, darstellen. In Kombination mit den detektierten Elementen Eisen und Gallium ist dies ein Beweis für Präkursorreste. Die EDX Spektren 1 (schwarz), 3 (grün), 4 (dunkelblau) und 6 (gelb) zeigen die Elementzusammensetzung der Ga-NPs. Neben großen Mengen Gallium werden auch hier die Elemente des Untergrundes in geringen Mengen detektiert. Da sowohl Eisen als auch Sauerstoff identifiziert werden konnten, erscheint das Dotieren von Fremdatomen weiterhin eine mögliche Ursache für die hohe Kristallinität der Ga-NPs. Allgemein wird deutlich, dass weniger Eisen in der NP-IL-Suspension vorhanden ist als eingesetzt wurde. Allgemein sind dafür zwei Ursachen denkbar. Entweder entsteht bei der Zersetzung eine lösliche Eisenverbindung, die beim Waschvorgang entfernt wurde oder das Eisen sublimiert als metallorganische Verbindung aus der IL-Suspension. Ein Indiz dafür sind die gelben Kristalle, die während der mikrowelleninduzierten Zersetzung aus der Suspension sublimierten. Weiterhin beschreiben Weßing *et al.* den Ligandenaustausch für Eisen-bis(trimethylsilyl)amid ($[Fe(btsa)_2]_2$) und $[AlCp^*]_4$ unter der Bildung von Decamethylferrocen bei

60 °C.[230] Es wäre denkbar, dass es sich bei den gelben Kristallen um Decamethylferrocen handelt.

Für die Untersuchung der gelben Kristalle wurde zunächst eine thermogravimetrische Analyse (TGA) des Präkursors $[(GaCp^*)_2Fe(btsa)_2]$ durchgeführt (Abb. 35).

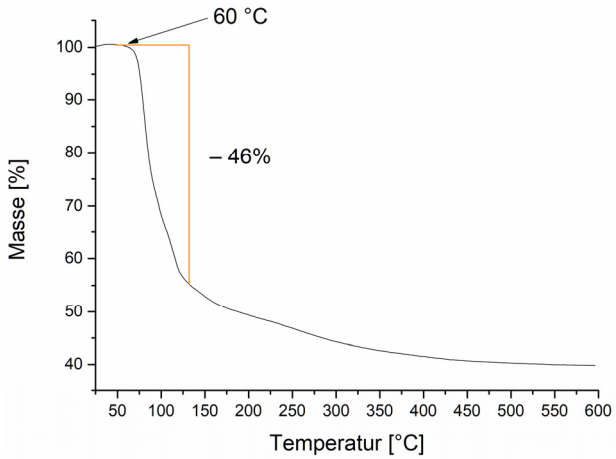


Abb. 35 Thermogravimetrische Analyse von $[(GaCp^*)_2Fe(btsa)_2]$. Heizrate: 5 $K \cdot min^{-1}$.

Die Thermogravimetrie zeigt einen Massenverlust ab 60 °C, welcher aufgrund von Onset-Temperatur und verlorener Masse für die Sublimation von Decamethylferrocen spricht. Die gelben Kristalle wurden anschließend mittels Massenspektrometrie (*Matrix-assisted laser desorption/ ionization*, kurz MALDI und *Electron ionization*, kurz EI-MS) als Decamethylferrocen identifiziert. Die Synthese von bimetallischen Fe/Ga-NPs aus $[(GaCp^*)_2Fe(btsa)_2]$ mittels thermischer Zersetzung erscheint aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich. Für die kontrollierte Zersetzung des Präkursors zu Fe/Ga-NPs sind jedoch andere Methoden denkbar, wie die Hydrierung des Komplexes bei Temperaturen unter 60 °C.

Die Synthese von Fe/Ga-NPs wurde im Rahmen dieser Dissertation nicht weiter untersucht.

4.3. Synthese von Cobalt/Gallium-Nanopartikeln

Bedingt durch die erfolgreiche Synthese der Co/Al-NPs und deren Anwendung als Katalysator in der Hydrierung von terminalen Alkinen (Abschnitt 3.2), wurde weitergehend die Synthese von bimetallischen Co/Ga-NPs im Rahmen des SPP 1708 untersucht. Die Synthese von Co/Ga-NPs ist nach aktuellem Wissensstand weitgehend unbekannt.

4.3.1. Synthese ausgehend von $[(GaCp^*)Co(btsa)_2]$

Ausgehend von der Fe/Ga single-source Vorläuferverbindung $[(GaCp^*)_2Fe(btsa)_2]$ wurde analog die Co/Ga-Vorläuferverbindung $[(GaCp^*)Co(btsa)_2]$ als möglicher single-source Präkursor in der Synthese von Nanolegierungen untersucht. Die Synthese des $[(GaCp^*)Co(btsa)_2]$ erfolgte selbstständig nach der Literatur und ist in Abschnitt 6.4.7 detailliert beschrieben.[230] Da für diese

Klasse der Cobalt-Verbindungen kein Ligandenaustausch in der Literatur beschrieben wurde, erschien dieser Präkursor geeignet für die mikrowelleninduzierte Synthese von Co/Ga-NPs. Ein weiterer Vorteil des single-source Präkursors ist zum einen das stringente Cobalt-zu-Gallium-Verhältnis als auch die intermetallische Co-Ga Bindung. Die Synthese der M-NPs erfolgte nasschemisch durch mikrowellengestützte thermische Zersetzung in der ionischen Flüssigkeit (Abb. 36).

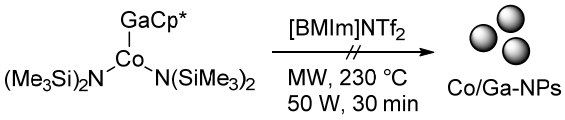


Abb. 36 Untersuchte mikrowellengestützte Synthese von Co/Ga-NPs in $[BMIm]NTf_2$ ausgehend von $[(GaCp^*)Co(btsa)_2]$.

Die Vorläuferverbindung wurde zunächst über Nacht in $[BMIm]NTf_2$ suspendiert und anschließend mittels Mikrowellenstrahlung bei 230 °C (50 W) thermisch zersetzt. Die Menge Präkursor wurde so gewählt, dass sich nach der thermischen Zersetzung 1.0 Gew.-% Co/Ga in der NP-IL-Suspension befand. Die IL-Suspension wurde mittels TEM untersucht (Abb. 37).

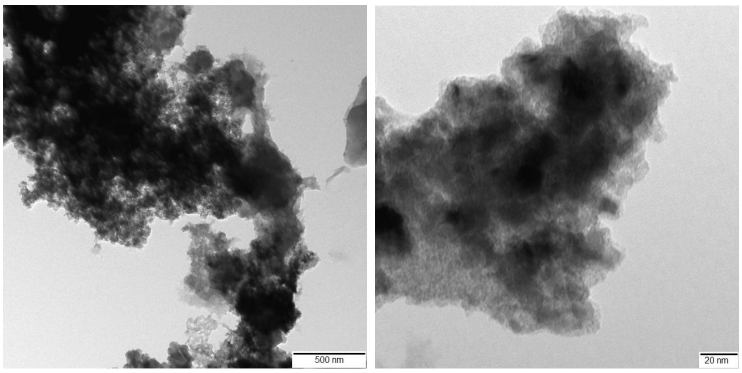


Abb. 37 TEM-Aufnahmen der IL-Suspension nach der thermischen Zersetzung von $[(GaCp^*)Co(btsa)_2]$ in $[BMIm]NTf_2$ (1.0 Gew.-% Co/Ga bezogen auf NP-IL-Suspension).

Die TEM-Aufnahmen zeigen keine Bildung von NPs. Für ein besseres Verständnis wurde eine thermogravimetrische Analyse des single-source Präkursors durchgeführt (Abb. 38).

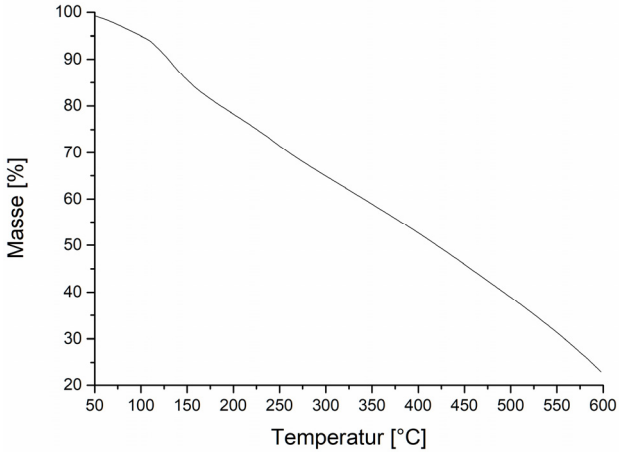


Abb. 38 Thermogravimetrische Analyse von $[(GaCp^*)Co(btsa)_2]$. Heizrate: 5 $K \cdot min^{-1}$.

Zu Beginn der Messung ist bereits ein erster Massenverlust mit einer Massenänderung von –5% zu erkennen. Dieser kann auf eine teilweise Zersetzung des Präkursors zurückgeführt werden, ein kurzer Luftkontakt während der Probenpräparation kann nicht ausgeschlossen werden. Ein zweiter Massenverlust bei 114 °C (–11%) kann auf das Lösungsmittel Toluol zurückgeführt werden. Ein vollständiges Entfernen des Lösungsmittels ist aufgrund der Labilität des Präkursor nicht möglich. Die langsame Zersetzung oder Sublimation des [(GaCp*)Co(btsa)$_2$] beginnt bei 187 °C, sodass die Restmasse des [(GaCp*)Co(btsa)$_2$] bei 600 °C noch 23% beträgt. Bei 230 °C liegt die Restmasse des [(GaCp*)Co(btsa)$_2$] bei 74%.

Aufgrund dieser Ergebnisse sowie der Ergebnisse der Fe/Ga-NPs Synthese erscheinen η^5-Pentamethylcyclopentadienmetall gemeinsam mit Metallbis(trimethylsilyl)amid ungeeignet für die Nanopartikelsynthese durch mikrowellenstützte thermische Zersetzung in ionischen Flüssigkeiten. Alternativ könnten die Hydrierungen der single-source Präkursoren bei milden Temperaturen untersucht werden.

4.3.2. Synthese ausgehend von Metallamidinaten

Basierend auf der Synthese von Co/Al-NPs (Abschnitt 3.2) wurden die entsprechenden Metallamidinate [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] und [Me$_2$Ga(^{i}Pr$_2$-^{t}Bu-AMD)] als Vorläuferverbindungen im dual-source Ansatz für die Co/Ga-NPs Synthese eingesetzt. Die Synthese der Präkursoren erfolgte selbstständig und nach Anleitung aus den entsprechenden Literaturstellen.[26,235,236] Detaillierte Angaben können den Abschnitten 6.4.4 und 6.4.5 entnommen werden. Die Synthese der M-NPs erfolgte nasschemisch durch mikrowellengestützte thermische Zersetzung in der ionischen Flüssigkeit (Abb. 39).

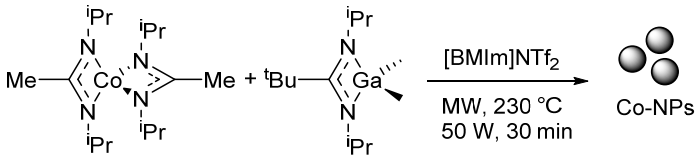


Abb. 39 Mikrowellengestützte Synthese von Co-NPs in [BMIm]NTf$_2$ ausgehend von [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] und [Me$_2$Ga(^{i}Pr$_2$-^{t}Bu-AMD)].

Die Metallamidinate wurden zunächst über Nacht in der IL [BMIm]NTf$_2$ suspendiert und anschließend mittels Mikrowellenstrahlung bei 230 °C (50 W) thermisch zersetzt. Die Menge Präkursoren wurde so gewählt, dass sich nach der thermischen Zersetzung 1.0 Gew.-% Co/Ga in der NP-IL-Suspension befand. Die IL-Suspension wurde mittels TEM, TEM-EDX und SAED untersucht (Abb. 40 und Abb. 41).

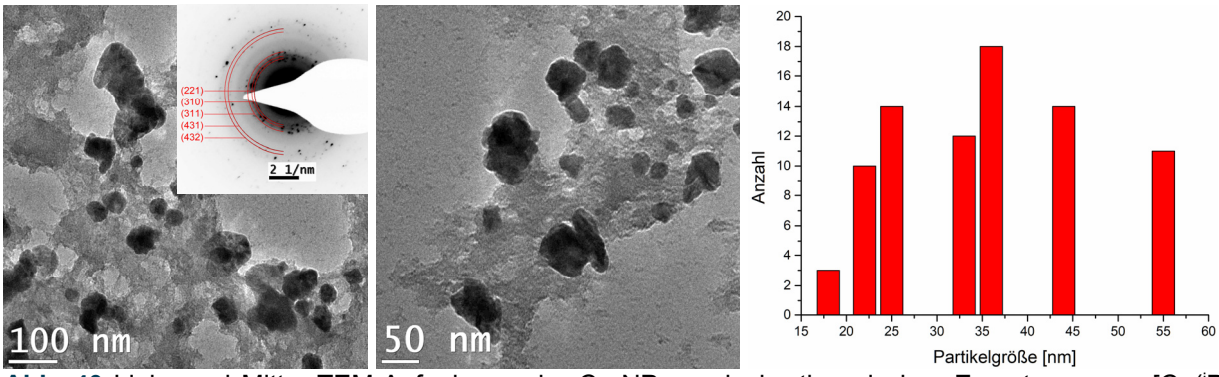


Abb. 40 Links und Mitte: TEM-Aufnahmen der Co-NPs nach der thermischen Zersetzung von [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] und [Me$_2$Ga(^{i}Pr$_2$-^{t}Bu-AMD)] in [BMIm]NTf$_2$ (1.0 Gew.-% Co/Ga bezogen auf NP-IL-Suspension). Bild in Bild: SAED der Co-NPs (Referenz *P4$_1$32* *ε*-Co in rot[237]). Rechts: Größenverteilung der Co-NPs (*Ø* = 35 ±10 nm, 82 Partikel ausgezählt).

Die TEM-Aufnahmen zeigen 35 ±10 nm große Co-NPs, die teilweise auf einem amorphen Untergrund immobilisiert sind. Die kristallinen NPs können einer *ε*-Co Phase zugeordnet werden, die bisher nur für Co-NPs aus $Co_2(CO)_8$ beschrieben ist. Der Übersichtlichkeit halber sind im oben gezeigten SAED nur die fünf intensivsten Beugungsringe dargestellt. Aufgrund des amorphen Charakters des Untergrunds wurden zu dem TEM-EDX Spektren aufgenommen. Insgesamt wurden sechs Spektren an sechs verschiedenen Stellen aufgenommen. Da alle Spektren das gleiche Ergebnis aufzeigen, wird nur ein Spektrum dargestellt (Abb. 41, Tab. 2).

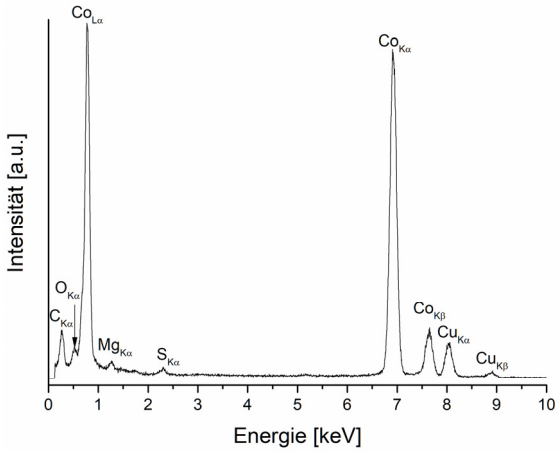


Abb. 41 EDX Spektrum der Co-NPs nach der thermischen Zersetzung von [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] und [Me$_2$Ga(^{i}Pr$_2$-^{t}Bu-AMD)] in [BMIm]NTf$_2$.

Tab. 2 Quantifizierung Co gegen Ga.

EDX	Co [at.-%] [a]	Ga [at.-%] [a]
1	100	0
2	100	0
3	100	0
4	100	0
5	100	0
6	100	0

[a] Quantifizierung über K$_\alpha$ Schale.

Die EDX Spektren bestätigen die Bildung von reinen Co-NPs. Da kein Gallium detektiert wurde, wurden die Rückstände des Galliumamidinates nach der thermischen Zersetzung bei der Aufreinigung entfernt. Bei dem amorphen Untergrund handelt es sich voraussichtlich um Reste der ionischen Flüssigkeit, da unter anderem das Element Schwefel nur dem IL-Anion zugeordnet werden kann. Die minimalen Verunreinigungen von Magnesium stammen aus dem Mikrowellenreaktor.

Insgesamt erscheint das dual-source Präkursorsystem aus [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] und [Me$_2$Ga(^{i}Pr$_2$-^{t}Bu-AMD)] ungeeignet für die Synthese von bimetallischen Co/Ga-NPs.

4.3.3. Synthese ausgehend von Dicobaltoctacarbonyl und η^5-Pentamethylcyclopentadienylgallium

Basierend auf der Synthese von Co/Al-NPs (Abschnitt 3.2) wurden $Co_2(CO)_8$ und η^5-Pentamethylcyclopentadienylgallium (GaCp*) in einem dual-source Ansatz eingesetzt. Die Synthese erfolgte analog zu der Synthese der Co/Al-NPs nasschemisch durch mikrowellengestützte thermische Zersetzung in der ionischen Flüssigkeit (Abb. 42).

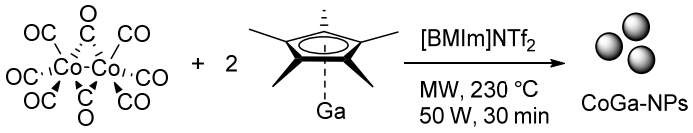


Abb. 42 Mikrowellengestützte Synthese von Co/Ga-NPs in $[BMIm]NTf_2$ ausgehend von $Co_2(CO)_8$ und GaCp*.

Die Präkursoren wurden zunächst über Nacht in der IL $[BMIm]NTf_2$ suspendiert und anschließend durch Mikrowellenstrahlung bei 230 °C (50 W) thermisch zersetzt. Die Menge Präkursoren wurde so gewählt, dass sich nach der thermischen Zersetzung 1.0 Gew.-% Co/Ga in der NP-IL-Suspension befand. Die IL-Suspension wurde mittels TEM und TEM-EDX untersucht (Abb. 43 und Abb. 44).

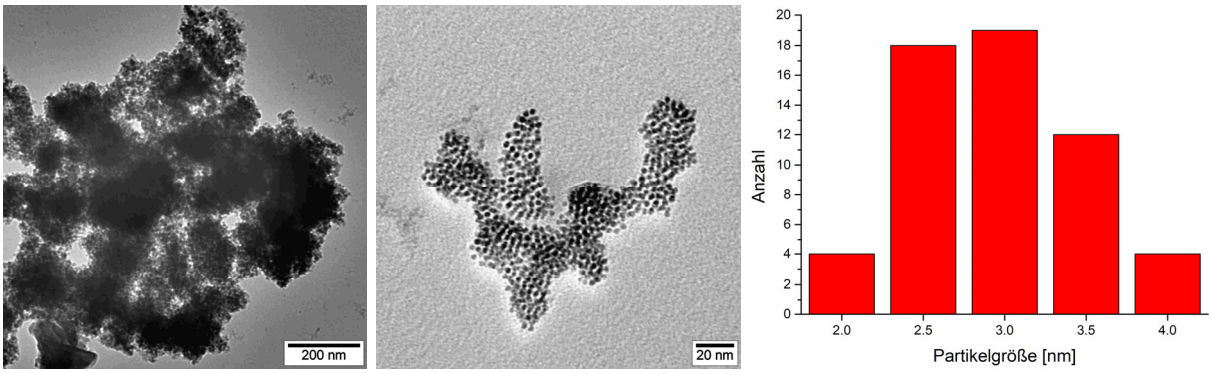


Abb. 43 Links und Mitte: TEM-Aufnahmen der Co/Ga-NPs nach der thermischen Zersetzung $Co_2(CO)_8$ und GaCp* in $[BMIm]NTf_2$ (1.0 Gew.-% Co/Ga bezogen auf NP-IL-Suspension). Rechts: Größenverteilung der Co-NPs (Ø = 2.9 ±0.2 nm, 57 Partikel ausgezählt).

Die TEM Aufnahmen zeigen die Bildung kleiner NPs (Ø = 2.9 ±0.2 nm), die teilweise separiert und sphärisch sind (Abb. 43, mittleres Bild). Daneben sind stark agglomerierte NPs zu erkennen, die wiederrum auf einem Untergrund immobilisiert sind (Abb. 43, linkes Bild). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Probe insgesamt nicht homogen erscheint. Zusätzlich wurden EDX Spektren an drei verschiedenen Stellen auf dem TEM-Grid aufgenommen (Abb. 44, Tab. 3).

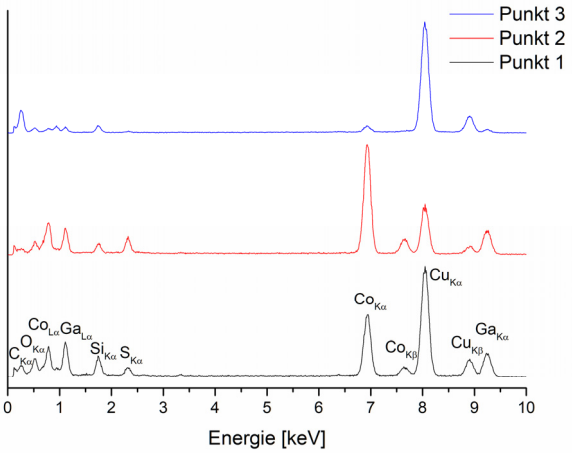


Abb. 44 EDX Spektren von Co/Ga-NPs nach der thermischen Zersetzung $Co_2(CO)_8$ und GaCp* in [BMIm]NTf_2 (1.0 Gew.-% Co/Ga bezogen auf NP-IL-Suspension). Gemessen an drei verschiedenen Punkten.

Tab. 3 Quantifizierung Co gegen Ga.

EDX	Co [at.-%] [a]	Ga [at.-%] [a]
1	67	33
2	78	22
3	62	38

[a] Quantifizierung über K_α Schale.

Die EDX Spektren zeigen neben den zu erwartenden Signalen von Cobalt und Gallium Verunreinigungen von Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel, welche der IL zugeordnet werden können. Eine weitere Verunreinigung durch Silizium kann durch Ablösungen des Glasreaktor entstehen. Die Quantifizierung ergab für alle EDX Spektren einen deutlichen Überschuss an Cobalt, trotz eines eingesetzten molaren Co/Ga-Verhältnisses von 1:1. Dies spricht für eine unvollständige Zersetzung des Galliumamidinats.

Zur genaueren Identifizierung der kristallinen NPs wurden zudem SAEDs ausgenommen (Abb. 45, Tab. 4)

Tab. 4 Gemessen und erwartete Beugungsringe von *hdp*-Co (COD: 9010967) und *hdp*-$Co_{0.92}Ga_{0.08}$ (COD: 1524147).

Gemessen	Co $P6_3/mmc$	$Co_{0.92}Ga_{0.08}$ $P6_3/mmc$
0.213	0.216	0.218
0.205	0.201	0.2048
–	0.1902	0.1927
0.146	0.1471	0.1494
0.124	0.1247	0.1261
–	0.1138	0.1158
–	–	0.1092
0.090	–	–
0.076	–	–

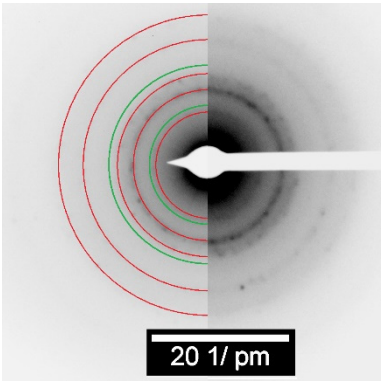


Abb. 45 SAED der Co/Ga-NPs ausgehend von $Co_2(CO)_8$ und GaCp* in [BMIm]NTf_2. Rot: gemessenen Reflexe, grün: fehlende Reflexe.

Eine eindeutige Zuordnung der Beugungsringe war nicht möglich. Am ehesten passen die Beugungsringe der NPs zu einer *hdp*-Co- oder *hdp*-Co/Ga-Phase, allerdings fehlen hier jeweils zwei Beugungsringe, die im SAED nicht identifiziert werden konnten. Alle anderen Co-Phasen,

Ga-Phasen, deren bimetallische Phasen, wie auch die entsprechenden Fluoride, Oxide und Hydroxide passen nicht zu den aufgenommenen SAEDs. Eine Synthese der Co/Ga-NPs analog zu den entsprechenden Co/Al-NPs erscheint nicht gelungen.

Es liegt die Vermutung nahe, dass Metall-Metall-Bindungen (hier Co-Ga-Bindungen) wichtig für die Synthese bimetallischer NPs sind. Ein metallorganischer Komplex, ausgehend von $Co_2(CO)_8$ und GaCp* wurde bereits 1998 von Jutzi *et al.* beschrieben.[238] Analog zu der beschriebenen Synthese wurden die Präkursoren in der IL [BMIm]NTf_2 3 h bei 80 °C gerührt und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt.

Die mikrowellengestützte Zersetzung der Präkursoren unter klassischen Bedingungen (230 °C, 50 W, 30 min) ergab die Bildung von CoGa-NPs. Die Charakterisierung der NPs erfolgte mittels TEM, TEM-EDX und SAED.

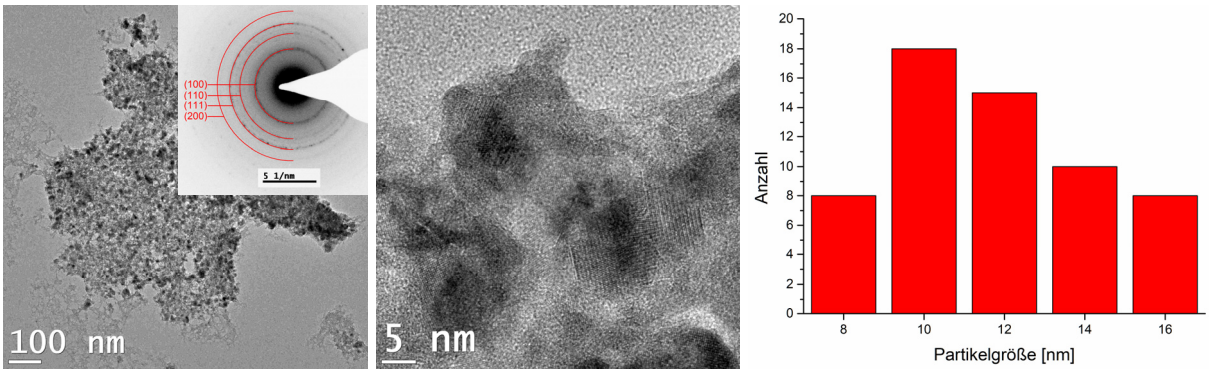


Abb. 46 Links und Mitte: TEM-Aufnahmen der CoGa-NPs nach der thermischen Zersetzung $Co_2(CO)_8$ und GaCp* in [BMIm]NTf_2 (1.0 Gew.-% Co/Ga bezogen auf NP-IL-Suspension). Rechts: Größenverteilung der CoGa-NPs (Ø = 11 ±3 nm, 59 Partikel ausgezählt).

In der HR-TEM-Aufnahme (mittleres Bild), sind die Interferenzebenen der Kristallgitter des NP zu erkennen. Dies deutet auf eine hohe Kristallinität der NPs hin. Die NPs, mit einer Größe von 11 ±3 nm, konnten mittels SAED einer kubisch primitiven (*sc*-) CoGa-Phase zugeordnet werden. Übereinstimmend ergab die Quantifizierung im EDX ein molares Cobalt-zu-Gallium-Verhältnis von 1:1 (Abb. 47).

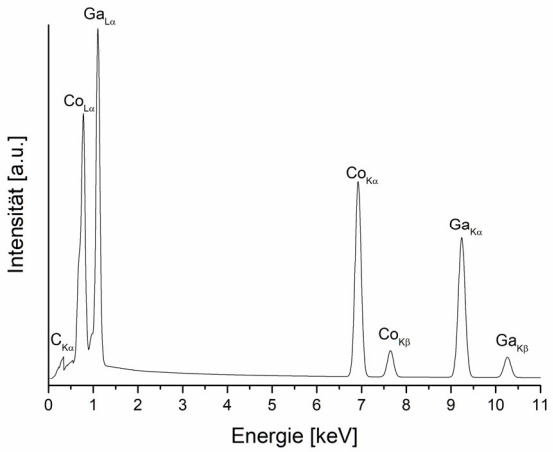


Abb. 47 EDX Spektrum der CoGa-NPs nach der thermischen Zersetzung von $Co_2(CO)_8$ und GaCp* in [BMIm]NTf_2 (1.0 Gew.-% Co/Ga bezogen auf NP-IL-Suspension).

Unter den CoGa-NPs ist ein amorpher Untergrund zu erkennen, jedoch konnten im EDX keine Verunreinigungen der IL oder von Metallfluoriden bzw. Metalloxiden detektiert werden. Die genaue Identifizierung des Untergrundes war somit nicht möglich.
Zusammenfassend wird deutlich, dass die Synthese der CoGa-NPs mit $Co_2(CO)_8$ und GaCp* nach dem Dispergieren bei 80 °C für 3 h in [BMIm]NTf_2 erfolgreich war. Dennoch ist hier, wie auch für die Co/Al-NPs (Abschnitt 3.2), ein amorpher Untergrund zu erkennen.
Die weitere Charakterisierung dieses Untergrundes ist ein wichtiger Punkt für eine mögliche Anwendung als selektiver Katalysator in Hydrierung von Alkinen.

4.4. Hydrierung von Alkinen mit Cobalt-Nanopartikeln

Basierend auf der erfolgreichen Synthese der Co/Al- (Abschnitt 3.2) und Co/Ga-NPs (Abschnitt 4.3) wurden Co-NPs in Hinblick auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht. Im nächsten Schritt sollte die katalytische Aktivität Co-NPs mit der Aktivität der bimetallischen NPs verglichen werden, um den Einfluss des zweiten Metalls in der Legierung zu untersuchen.
Die ausgewählten Cobalt-Vorläuferverbindungen orientieren sich an denen der dual-source-Präkursorsysteme für die Co/Ga- und Co/Al-NP Synthese (Abb. 48). Die mikrowelleninduzierte Zersetzung von Metallcarbonylen und -amidinaten ist literaturbekannt.[17–24]

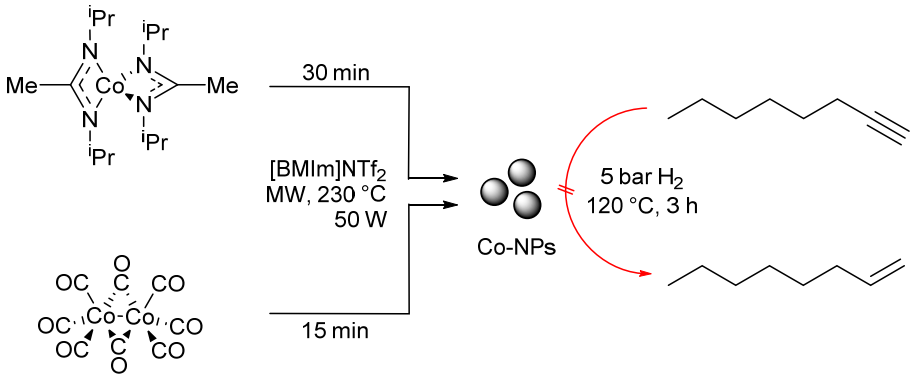


Abb. 48 Mikrowellengestützte Synthese von Co-NPs in [BMIm]NTf_2 ausgehend von $Co_2(CO)_8$ sowie deren Anwendung in der katalytischen Hydrierung von 1-Oktin.

Co-NPs sind literaturbekannte Hydrierkatalysatoren. Sie sind beispielsweise bekannt für die Semihydrierung von Alkinen[186,187] oder die Hydrierung von Carbonylen (C=O)[239–242] und Iminen (C=N).[239–245] Zudem ist Cobalt ein geläufiger Katalysator in der *Fischer-Tropsch-Synthese*.[217,218]
Im Folgenden wird die Semihydrierung von Alkinen auf Grundlage der Arbeiten von Schütte *et al.* zu Ni/Ga-NPs durchgeführt.[118]
Für die NP-Synthese wurden die Vorläuferverbindungen über Nacht in [BMIm]NTf_2 suspendiert und anschließend mittels Mikrowellenstrahlung bei 230 °C (50 W) thermisch zersetzt. Die Zersetzungszeiten variierten je nach eingesetztem Präkursor. Somit wurde [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] für

30 min und $Co_2(CO)_8$ für 15 min zersetzt. Die Menge Präkursor wurde so gewählt, dass sich nach der thermischen Zersetzung 1.0 Gew.-% Co in der NP-IL-Suspension befand.
Nach der Synthese der NPs wurden diese direkt in der Hydrierung von 1-Oktin eingesetzt. Dazu wurden die NP-IL-Suspension gemeinsam mit dem Substrat in einem *Büchi*-Edelstahlautoklaven mit Glasinlet vorgelegt. Der Autoklav wurde mit Wasserstoff gespült und auf 120 °C (Öltemperatur) erhitzt. Nachdem der Autoklav die gewünschte Temperatur erreicht hatte, wurde dieser mit 5 bar Wasserstoff beschickt. Der Erfolg der katalysierten Hydrierung wurde anhand des zeitabhängigen Wasserstoffverbrauchs beurteilt. Jedoch konnte für beide Nanopartikelansätze kein signifikanter Umsatz detektiert werden.

Zusammenfassung

Das primäre Ziel dieser Dissertation war die Synthese und Stabilisierung von mono- und bimetallischen M-NPs in ionischen Flüssigkeiten sowie die Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften.

Im Rahmen des ersten Forschungsgebiets wurden die Aggregations- und Separationseffekte der TAAILs für Ru-NPs und Ir-NPs untersucht. Die Ergebnisse sind in der Veröffentlichung *„Aggregation control of Ru and Ir nanoparticles by tunable aryl alkyl imidazolium ionic liquids“* zusammengefasst.[156]

Als Vorläuferverbindungen wurden die Metallcarbonyle $Ru_3(CO)_{12}$ und $Ir_4(CO)_{12}$ verwendet, da diese kommerziell erhältlich sind und in der Literatur bereits umfang als Präkursoren beschrieben wurden.[17–24]

Die verwendeten TAAILs basierten auf 1-Aryl-3-Alkylsubstituierten Imidazoliumkationen mit differenten Substituenten am 1-Arylring, z.B. 2-Methyl, 4-Methoxy und 2,4-Dimethyl, sowie verschiedenen 3-Alkylkettenlängen (C_4H_9, C_5H_{11}, C_8H_{17}, C_9H_{19}, $C_{11}H_{23}$). Alle in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten besaßen Triflatimid als Anion. Die ionischen Flüssigkeiten, ausgenommen 1-Butyl-3-Methylimidazolium Triflatimid (**1**) ([BMIm]NTf_2), wurden von Herrn Prof. Dr. *Thomas Strassner* von der Technischen Universität (TU) Dresden zur Verfügung gestellt.

Die Nanopartikelsynthese durch mikrowelleninduzierte thermische Zersetzung der Metallcarbonyle bei 230 °C für 10 min zeigte eine gute Stabilisierung von sehr kleinen M-NPs (<5 nm) in den TAAILs (Abb. 49).

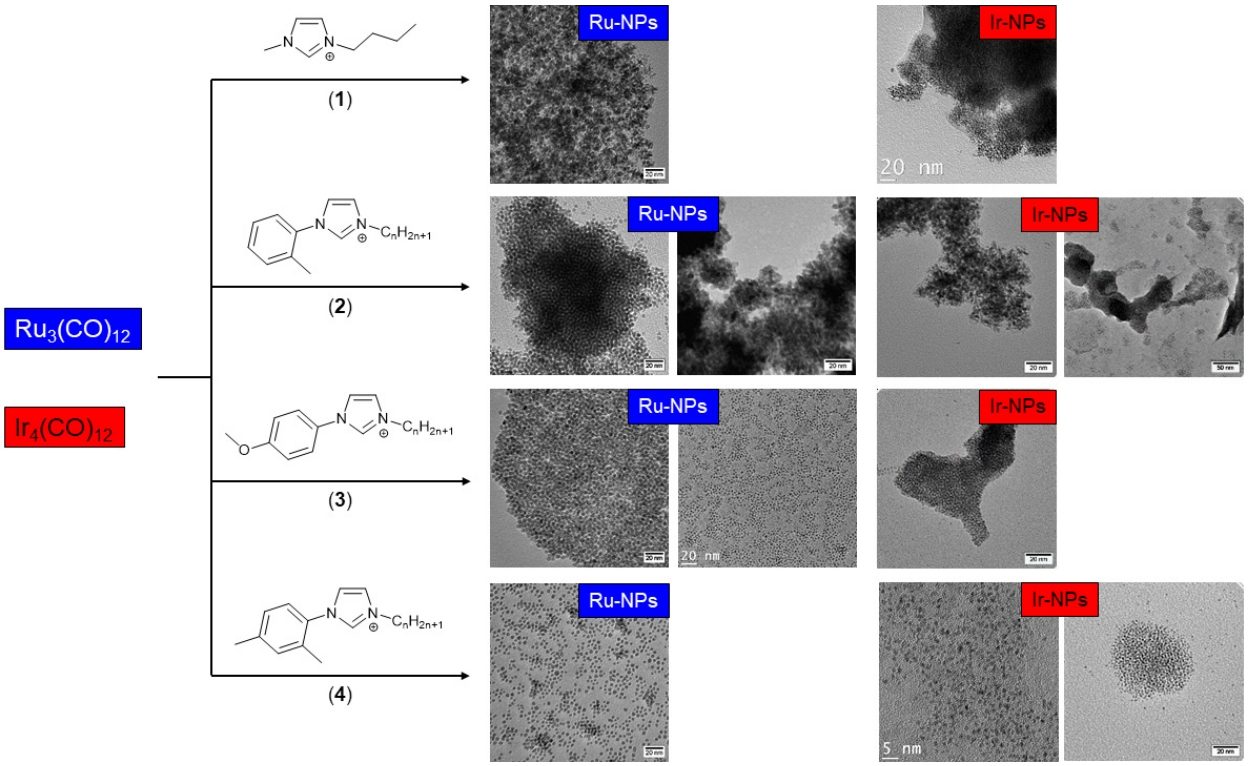
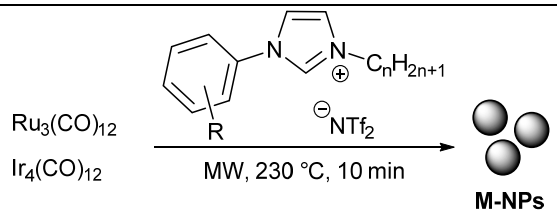


Abb. 49 Synthese der Ru- (blau) und Ir-NPs (rot) in [BMIm]NTf_2 (**1**), sowie in 2-Methylphenyl- (**2**), in 4-Methoxyphenyl- (**3**) und in 2,4-Dimethylphenylsubstituierten TAAILs (**4**).

Für die vollständige Charakterisierung der M-NPs in den TAAILs wurden weitere analytische Methode verwendet. So wurde der Erfolg der Zersetzung mittels IR, durch die Abwesenheit der Carbonylbande, bestätigt. Die Nanopartikelgröße und Größenverteilung wurde mittels TEM sowie die Phase der M-NPs mittels SAED bestimmt. (Tab. 5).

Tab. 5 Übersicht M-NPs in IL. Gegeben sind die identifizierten Phasen sowie die Größe und Größenverteilung der Ru- und Ir-NPs.[a]



TAAIL	Identität[b]	TEM Ø [nm][c,d]
1-Butyl-3-Methylimidazolium IL		
[BMIm]NTf_2 (**1**)	Ru	2.7 ±0.1
	Ir	1.7 ±0.1
2-Methylphenyl-substituierte TAAIL		
[$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C4]NTf_2 (**2a**)	Ru	3.9 ±0.1
[$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C5]NTf_2 (**2b**)	Ru[e]	3.5 ±0.3
	Ir	2.4 ±0.1
[$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C9]NTf_2 (**2d**)	Ir[e]	1.4 ±0.1
[$Ph_{2\text{-}Me}$_Im_C11]NTf_2 (**2e**)	Ir	1.8 ±0.1
4-Methoxy-substituierteTAAIL		
[$Ph_{4\text{-}OMe}$_Im_C5]NTf_2 (**3b**)	Ru	3.8 ±0.3
[$Ph_{4\text{-}OMe}$_Im_C8]NTf_2 (**3c**)	Ru[e]	2.2 ±0.1
[$Ph_{4\text{-}OMe}$_Im_C11]NTf_2 (**3e**)	Ir	1.5 ±0.1
2,4-Dimethylphenyl-substituierte TAAIL		
[$Ph_{2,4\text{-}Me}$_Im_C5]NTf_2 (**4b**)	Ru	3.3 ±0.1
	Ir	1.5 ±0.1
[$Ph_{2,4\text{-}Me}$_Im_C9]NTf_2 (**4d**)	Ir	1.6 ±0.1
[$Ph_{2,4\text{-}Me}$_Im_C11]NTf_2 (**4e**)	Ir[e]	1.5 ±0.1

[a] 0.5/1.0 Gew.-% M-NP/TAAIL Dispersion erhalten durch mikrowelleninduziertes Erhitzen für 10 min auf 230 °C. [b] Die Identität der NPs wurde mittels IR und SAED bestimmt. [c] Durchschnittliche Partikelgröße (Ø). [d] Auszählung von mindestens 500 Partikel. [e] Amorph.

Somit wurde deutlich, dass alle eingesetzten TAAILs für die mikrowelleninduzierte Synthese der Ru- und Ir-NPs geeignet waren. Jedoch induzierten die TAAILs verschiedene Separations- und Aggregationseffekte. Eine signifikante Aggregation der M-NPs wurde in [BMIm]NTf_2 (**1**) und in den verschiedenen 2-Methylphenyl-substituierten ILs (**2**) beobachtet. Wohingegen eine gute NP-Separation mit den 4-Methoxyphenyl- (**3**) und 2,4-Dimethylphenylsubstituierten TAAILs (**4**) erzielt wurde. Ein signifikanter Effekt der 3-Alkylkettenlänge konnte nicht beobachtet werden.

Besonders der starke Einfluss des 4-Methylsubstituenten am Arylring auf die Separationseigenschaften überraschte. Um diesen zu evaluieren wurden die elektrostatischen Oberflächenpotentiale (engl. *electrostatic surface potentials*, kurz: ESP) von Herrn Prof. Dr. *Thomas Strassner* von der TU Dresden berechnet (Abb. 50).

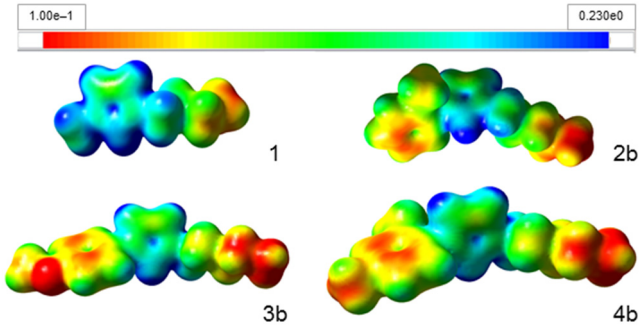


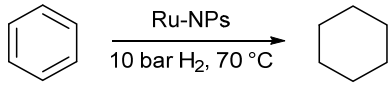
Abb. 50 Elektrostatische Oberflächenpotential-Verteilung von [BMIm] (**1**) und den drei verschieden substituierten Arylringen der TAAIL-Kationen, exemplarisch gezeigt an **2b** (für 2-Methyl), **3b** (für 4-Methoxy) und **4b** (für 2,4-Dimethyl).

Aus den Rechnungen wurde ersichtlich, dass die gute NP-Separation mit dem negativen elektrostatischen Potential in den 4-Methoxyphenyl- (**3b**) und 4-Methylphenylgruppen (**4b**) korrelierte. Zum Vergleich, für die 2-Methylphenylgruppe (**2b**) konnte kein negatives Potential kalkuliert werden. Das stark negative elektrostatische Potential an der terminalen Methylgruppe der Alkylkette trug anscheinend nicht zu den Separations- oder Aggregationseffekten der TAAILs bei. Weiterhin wurden die Viskositäten und Dichten der TAAILs als Effekt der NP-Separation untersucht. Ein direkter Zusammenhang konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Ein weiterer denkbarer Aggregationseffekt waren Effekte, die durch Wechselwirkungen zwischen Waschlösungsmittel und ionischer Flüssigkeit während der TEM Präparation induziert werden. Denn diese Wechselwirkungen zwischen der ionischen Flüssigkeit und dem Waschlösungsmittel (in der Regel Acetonitril oder Dichlormethan) könnten die Selbstorganisation der NPs unterstützen oder stören. Um eine mögliche Korrelation zwischen der Löslichkeit der TAAILs in dem gewählten Waschlösungsmittel und der Aggregation der NPs zu untersuchen wurden *ε*-ePC-SAFT Modellierungen durchgeführt (berechnet von Priv. Doz. Dr. *Christoph Held,* TU Dortmund). Diese ergaben eine vollständige Mischbarkeit der TAAILs, unabhängig vom Aryl-Substituenten und der 3-Alkylkettenlänge, sowohl mit Acetonitril als auch mit Dichlormethan. Eine quantitative Betrachtung über den berechneten Aktivitätskoeffizienten ergab deutliche Unterschiede für die Löslichkeit der verschiedenen TAAILs. Ein direkter Zusammenhang zum Aggregationsgrad der M-NPs konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in der Katalyse wurde der Einfluss des Aggregationsgrads der Ru-NPs auf die katalytische Aktivität untersucht. Dazu wurden agglomerierte (Ru/**2b**) und separierte Ru-NPs (Ru/**4b**) in der Hydrierung von Benzol auf deren katalytische Aktivität getestet (Tab. 6). Die Hydrierung von Benzol ist bereits umfangreich untersucht und von großer Bedeutung in der Erdölindustrie sowie der industriellen Produktion von Cyclohexan.[189–192]

Tab. 6 Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan mit separierten (Ru/**4b**) und agglomerierten Ru-NPs (Ru/**2b**).



Katalysator	Durchlauf	Umsatz [%][a]	Zeit [min][b]	TOF [h^{-1}][c]	$TOF_{Oberfläche}$ [h^{-1}][d]
Ru/**4b**	1	>99	278	49	122
	2	>99	77	218	529
	3	>99	75	214	521
	4	>99	71	256	623
	5	>99	78	222	542
	6	97	63	249	606
	7	>99	61	306	746
	8	>99	51	312	760
	9	>99	52	303	738
	10	97	69	217	529
Ru/**4b**/**CS_2**[e]	1	0	240	0	0
Ru/**2b**	1	33	242	19	64
	2	42	241	23	79
	3	37	242	18	61

[a] Der Umsatz in % wurde mit Hilfe des Wasserstoffverbrauchs bestimmt und mittels GC kontrolliert. [b] Gegeben ist die Zeit die benötigt wurde um den maximalen Umsatz zu erzielen. [c] Turnover frequency (TOF) = Aktivität als (mol Cyclohexan) · (mol Ru)$^{-1}$ · h^{-1} basierend auf die Gesamtmenge Ru im Nanopartikel. [d] Turnover frequency (TOF) = Aktivität als (mol Cyclohexan) · (mol Ru)$^{-1}$ · h^{-1} basierend auf der berechneten Menge Ru an der NP-Oberfläche. [e] CS_2 (0.02 mmol) als Katalysatorgift.

Für die separierten Ru/**4b** NPs konnte ein stetiger Anstieg der katalytischen Aktivität bis zum achten Durchlauf beobachtet werden. Die katalytische Aktivität wurde mit Hilfe der turnover freuquency (kurz TOF) eingeordnet. Ein nahezu quantitativer Umsatz gelang für alle zehn Durchläufe innerhalb circa einer Stunde (maximale TOF 760 h^{-1}). Lediglich der erste Durchlauf dauerte deutlich länger (278 min). Die darauffolgende Zunahme der katalytischen Aktivität wurde auf die Reinigung der Partikeloberfläche zurückgeführt. Zu Beginn der Hydrierung befanden sich adsorbierte Lösungsmittelmoleküle, Kohlenstoff- und Sauerstoffspezies sowie Kohlenstoffmonoxid-Rückstände des Präkursors auf den aktiven Zentren der Ru-NPs, welche zunächst entfernt werden mussten.

Die Hydrierreaktionen wurde mit stark agglomerierten Ru/**2b** NPs wiederholt und mit den Ergebnissen der Ru/**4b** verglichen. Daraus wurde ersichtlich, dass die katalytische Aktivität der Ru/**2b** (maximale TOF 79 h^{-1}) deutlich niedriger ist als die Aktivität der Ru/**4b**. Demzufolge sind die aktiven Zentren und somit die Oberfläche der aggregierten Ru-NPs blockiert.

Im Rahmen der Kooperation wurden zwei weitere funktionalisierte ionische Flüssigkeiten ([1-Me_Im_3-(PEG)$_3$]Tos und [Ph$_{4\text{-Br}}$_Im_C5]NTf$_2$) im Hinblick auf die Stabilisierung von M-NPs untersucht. Diese ionischen Flüssigkeiten zeigten vergleichbare Separations- und Aggregationseffekte wie die zuvor beschrieben TAAILs.
Gemeinsam mit den Arbeitsgruppen von Herrn Prof. Dr. *Thomas Strassner* und Herrn Priv. Doz. Dr. *Christoph Held* konnten TAAILs als neuartige ionischen Flüssigkeiten in der Synthese und Stabilisierung von M-NPs etabliert werden.

Das zweite Forschungsgebiet untersuchte die Darstellung von bimetallischen Co/E-NPs (E = Al, Ga). Die Motivation dieser Aufgabenstellung war der Ersatz von teuren und seltenen Edelmetallkatalysatoren in Hydrierreaktionen. So gelang es bereits Schütte *et al.* Ni/Ga-NPs herzustellen und diese erfolgreich in der Semihydrierung von Alkinen (Umsätze über 90%) einzusetzen.[118]
Co/Al-NPs wurden in verschiedenen Co/Al-Verhältnissen durch mikrowelleninduzierte thermische Zersetzung von verschiedenen metallorganischen Präkursoren in der ionischen Flüssigkeit [BMIm]NTf$_2$ synthetisiert. So gelang die Synthese von CoAl-NPs sowie die Synthese der bisher unbekannten Co$_3$Al-NPs mit einer durchschnittlichen Partikelgröße unter 5 nm (Abb. 51).

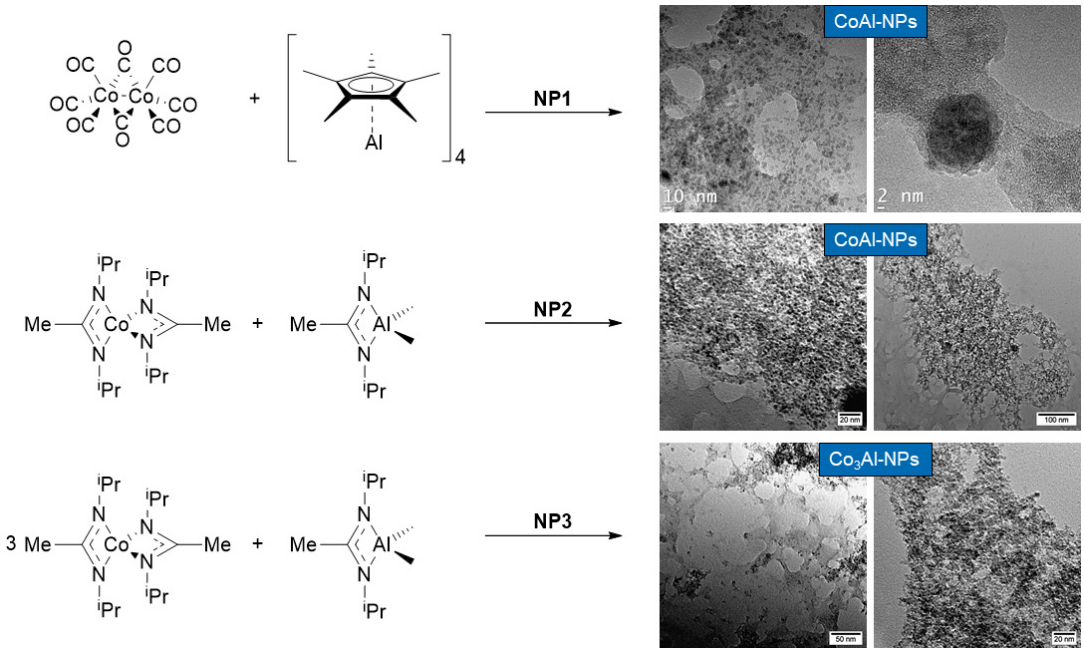


Abb. 51 Synthese von Co/Al-NPs, aus Co$_2$(CO)$_8$ und [(AlCp*)$_4$] (**NP1**), [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] und [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] in verschiedenen molaren Verhältnissen (**NP2**, **NP3**) in [BMIm]NTf$_2$.

Das dual-source Präkursorsystem aus Co$_2$(CO)$_8$ und [AlCp*]$_4$ sowie aus [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] und [Me$_2$Al(^{i}Pr$_2$-MeAMD)] wurde erfolgreich in der Co/Al-Nanopartikelsynthese eingesetzt. Indessen ergaben die Präkursoren [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$] und [AlCp*]$_4$ sowie der single-source Präkursor [Cp*Co(μ-H)(Al(κ^2-(CH$_2$SiMe$_2$)NSiMe$_3$)(btsa))] monometallische Co-NPs.
Die NPs wurden mittels TEM, EDX, SAED, HAADF-STEM und (HR-)XPS untersucht (Tab. 7).

Tab. 7 Charakterisierung der Co/Al-NPs.[a]

NP	Präkursor	Co:Al[b]	kristalline Phase[c]	XPS Co:Al	EDX Co:Al	TEM Ø [nm][d,e]
1	$Co_2(CO)_8$ [(AlCp*)$_4$]	1:1	CoAl	41:59	47:53	3.0 ±0.5
2	[Co{MeC(N^{i}Pr)$_2$}$_2$] [Al{MeC(N^{i}Pr)}Me$_2$]	1:1	CoAl	43:57	31:69	3 ±1
3	[Co{MeC(N^{i}Pr)$_2$}$_2$] [Al{MeC(N^{i}Pr)}Me$_2$]	3:1	Co_3Al	75:25	82:18	2.0 ±0.2
4	[Co{MeC(N^{i}Pr)$_2$}$_2$] [Al{MeC(N^{i}Pr)}Me$_2$]	1.5:1	CoAl/ Co_3Al	50:50	57:43	5 ±1
5	[Co{MeC(N^{i}Pr)$_2$}$_2$] [(AlCp*)$_4$]	1:1	Co	-	-	10 ±3
6	[Cp*Co(μ-H)(Al(κ^2-(CH_2SiMe_2)NSiMe_3)(btsa))]	-	Co	-	43:57	26 ±6
7	[Co{MeC(N^{i}Pr)$_2$}$_2$]	-	Co	100:0	-	3 ±1

[a] 0.5/1.0 Gew.-% M-NP/IL Dispersion erhalten durch mikrowelleninduzierte Zersetzung 30 min bei 230 °C. [b] Eingesetztes molares Verhältnis der Präkursoren in den dual-source Präkursorensystem. [c] Die kristalline Phase der NPs wurde mittels SAED bestimmt. [d] Mittlerer Durchmesser (Ø). [e] Auszählung von mindestens 100 Partikel.

Die Bildung von CoAl (NP1 und NP2) und Co_3Al (NP3) konnte mittels SAED bestätigt werden, jedoch zeigen die Ergebnisse der XP- und EDX-Spektren, dass das eingesetzte Verhältnis von Co/Al nicht immer zu der erhaltenen kristallinen Phase passte. Mit Hilfe von HAADF-STEM der NP1 konnte die Anwesenheit von größeren, reinen Co-NPs bewiesen werden, weiterhin zeigten sich bei allen Ansätzen amorphe Untergründe, die zu einem großen Anteil aus einer nicht identifizierten Aluminiumspezies passten. HR-XP-Spektren ergaben zu dem für NP1 Verunreinigungen durch Al_2O_3 und CoF_2 (Abb. 52).

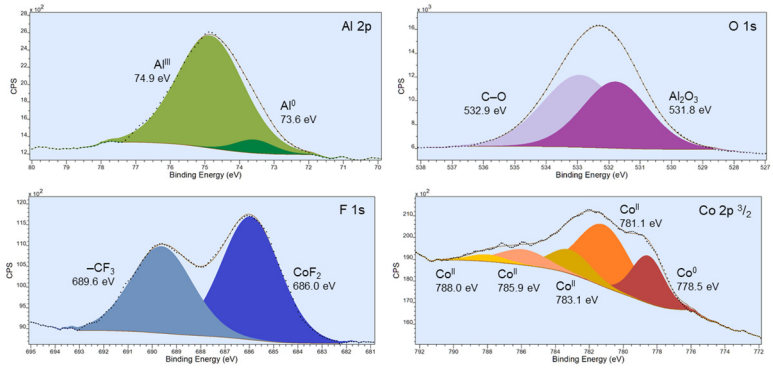


Abb. 52 HR-XPS von NP1 (CoAl-NPs aus [BMIm]NTf_2 von $Co_2(CO)_8$ und [(AlCp*)$_4$]). Gezeigt sind die HR-Spektren von Al 2p (grün), O 1s (violett), F 1s (blau) und Co $2p^3/_2$ (orange).

Der Vergleich des $Co^{II/III}$- und Al^{III}-Gehalts zeigte zudem eine geringere Oxidation des Cobalts mit zunehmenden Aluminium-Anteilen (CoAl und Co_3Al). Dies ist ein Anhaltspunkt für den Schutz des Cobalts durch das leichter zu oxidierende Aluminium.

Alle Co/Al-NPs, nicht nur NP1, zeigten Verunreinigungen von Co-NPs oder von amorphen Aluminiumspezien im Untergrund. Die hohe Oxophilie des Cobalt- und Aluminiummetalls erschwerte die Herstellung phasenreiner Co/Al-NPs deutlich. Dieses Problem wurde zudem, nach unserem Wissensstand, in den einzigen beiden Publikationen durch die Bildung von Aluminiumoxide oder volloxidierten $CoAlO_x$-NPs neben den CoAl-NPs beschrieben.[221,224]

Da die Hydrierung von Alkinen mit Hilfe von Co-NPs selber nicht gelungen ist, untersuchte die Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. *Axel Jacobi von Wangelin* die katalytischen Eigenschaften der Co/Al-NPs in Hydrierreaktionen. Beide CoAl- und Co_3Al-NPs waren effektive Katalysatoren für die Hydrierung von terminalen Alkinen zum Alkan. Für das Erzielen von hohen Umsätzen unter möglichst milden Bedingungen war der Einsatz von DIBAL-H als Co-Katalysator notwendig. Jedoch waren die Co- und Co/Al-NPs auch ohne Zusatz von DIBAL-H unter harscheren Reaktionsbedingungen (80 bar H_2, 80 °C) katalytisch aktiv.

Bedingt durch die erfolgreiche Synthese der Co/Al-NPs und deren Anwendung als Katalysator in der Hydrierung von terminalen Alkinen, wurden weitergehend die Synthesen von bimetallischen Co/Ga-NPs und Fe/Ga-NPs im Rahmen des SPP 1708 untersucht.

Die mikrowelleninduzierte thermische Zersetzung des $[(GaCp^*)_2Fe(btsa)_2]$ in $[BMIm]NTf_2$ führte zu einem Ligandenaustausch zwischen dem Pentamethylcyclopentadien und dem Bis(trimethylsilyl)amid. Es entstanden eisendotierte Ga-NPs, während Decamethylferrocen aus dem Reaktionsmedium sublimierte.

Die Synthese der CoGa-NPs ausgehend von dem single-source Präkursor $[(GaCp^*)Co(btsa)_2]$ sowie dem dual-source Präkursorsystem aus den entsprechenden Metallamindinaten ($[CoAMD_2]$ und $[GaAMDMe_2]$) war nicht erfolgreich. Wohingegen CoGa-NPs gezielt ausgehend von $Co_2(CO)_8$ und GaCp* in $[BMIm]NTf_2$ synthetisiert werden konnten. Dennoch ist hier, wie auch für die Co/Al-NPs, ein amorpher Untergrund zu erkennen. Eine weitere Charakterisierung mittels HAADF-STEM und XPS ist notwendig, bevor die CoGa-NPs vergleichbar zu den Co/Al-NPs als Hydrierkatalysator untersucht werden sollten.

Im Hinblick auf die Anwendung als Katalysator sind hohe Reinheiten der NPs notwendig. Daher sollte die Entstehung des amorphen Untergrundes bei den Co/Al- und auch Co/Ga-NPs untersucht und verhindert werden. Denkbar ist der Einsatz anderer single-source Präkursoren wie $[\mu\text{-}Cp^*Al)_2Co_2(CO)_6]$,[246] oder der Zusatz von Reduktionsmitteln. Weiterhin ist die Stabilisierung der Nanolegierungen über Stabilisierungsreagenzien denkbar, um so eine Oxidation des Metalls zu blockieren.

Experimentalteil

Im folgenden Abschnitt werden die Synthesen und Charakterisierungen der in Abschnitt 4 beschriebenen Ergebnisse dargestellt.

6.1. Spezielle Arbeitstechniken

Alle durchgeführten Reaktionen und Synthesen wurden, falls nicht anders erwähnt, unter inerten Bedingungen, das heißt unter dem strengen Ausschluss von Sauerstoff und Wasser, durchgeführt. Dadurch kann sichergestellt werden, dass kein Sauerstoff und/ oder Wasser aus der Umgebung die Reaktion beeinflussen, stören oder verhindern könnten. Für das Arbeiten unter inerten Bedingungen wird die sogenannte *Schlenk-Technik* angewandt.[247] Als Schutzgase wurden Stickstoff und Argon gewählt.

Die sauberen Glasgeräte wurden zunächst sekuriert. Dazu wurden die Kolben luftdicht verschlossen und abwechselnd dreimal unter Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) und mit Stickstoffgas oder Argongas (je nach Anwendung) belüftet. Bei besonders empfindlichen Substanzen wurden die Glasgeräte im Hochvakuum ausgeheizt, um gebundene Wasserrückstände auf der Glasoberfläche zu entfernen. Bei der Zugabe von Flüssigkeiten wurde der Kolben im Inertgasgegenstrom mit einem Septum verschlossen und die Flüssigkeit mit einer Einwegspritze, die zuvor fünfmal mit Inertgas gespült wurde, dem System zugegeben.

Alle verwendeten Lösungsmittel müssen eine hohe Reinheit haben und frei von Wasser und Luftsauerstoff sein. Dazu wurden die Lösungsmittel, soweit möglich, aus der Trocknungsanlage (*mBraun*, Typ *MB SPS-800*) entnommen. Andere Lösungsmittel wurden frisch destilliert. Die Lagerung der Löungsmittel erfolgte über Molekularsieb unter Inertgas. Zum Entfernen von gelösten Gasen wie Sauerstoff wurden die Lösungsmittel mit der sogenannten *pump and freeze* Methode von gelösten Gasen wie Sauerstoff befreit. Dazu wurden die Lösungsmittel in einem sekurierten Kolben vorgelegt, mit Flüssigstickstoff eingefroren und die Gase im Hochvakuum evakuiert.[248] Anschließend wurde das Lösungsmittel auf Raumtemperatur erwärmt und die gesamte Prozedur wiederholt bis beim Auftauen keine Gasbläschen mehr entstehen. Das Molekularsieb musste vor der Trocknung der Lösemittel aktiviert werden. Hierzu wurde das Molekularsieb in einem Muffelofen bei 400 °C für 1-2 Tage ausgeheizt. Nach kurzem Abkühlen wird das Molekularsieb in einen Einhalskolben überführt und drei Tag bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar evakuiert. Das Molekularsieb wurde in der Handschuhbox unter Argon-Atmosphäre gelagert.

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wie die metallorganischen Vorläuferverbindungen und Ionische Flüssigkeiten wurden in der Glovebox (*mBraun*, Typ *Labmaster 130*) unter Argon-Atmosphäre gelagert und eingewogen.

6.2. Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in der nachstehenden Liste tabellarisch aufgeführt. Sofern nicht anders beschrieben, wurden die aufgeführten Chemikalien ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Chemikalien	Hersteller	Reinheit (%)
Acetonitril[a]	VWR	HPLC grade
Aktivkohle	Merck	-
Aluminiumoxid 150 m^2/g Brockmann Grade 1	Alfa Aesar	-
Ammoniumchlorid	Applichem	>99.5
Benzol-d^6	TCI	99.5
1-Butyl-3-Methylimidazolium Dicyanamid	IoliTec	>98
1-Chlorobutan	Sigma Aldrich	99
Chloroform-d^6	Deutero	99.8
Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat	VWR	>97
Dichlormethan[a]	Sigma Aldrich	p.a.
Dicobaltoctacarbonyl	Acros Organics	95
Diethylether[a]	Fischer Scientific	p.a.
Ethylacetat	Fischer Scientific	p.a.
Gallium(III)chlorid	Abcr	99.999
Kaliumhydrid in Paraffin	Sigma Aldrich	-
Lithiumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid	Abcr	99
Lithium(bistrimethylsilyl)amid	Sigma Aldrich	-
Lithiumaluminiumhydrid	Sigma Aldrich	95
Magnesiumsulfat	Merck	>99.5
Methanol	Fischer Scientific	p.a.
Methyllithium (1.6 M in Diethylether)	Aldrich	-
Methyllithium (2.0 M in Diethylether)	Sigma Aldrich	-
N,N'-Diisopropylcarbodiimid	Fluorochem	99
n-Hexan[a]	Chemsolute	>95
N-Methylimidazol	Fluorochem	99
Silbernitrat	Strem	99.9
tert-Butyllithium (1.7 M in Pentan)	Sigma Aldrich	-
Tetrahydrofuran	Fischer Scientific	HPLC grade
2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon	Fluorochem	96
Toluol	Fischer Scientific	HPLC grade

[a] aus MBraun Lösungsmitteltrocknungsanlage

6.3. Geräte und Parameter

Nachfolgend werden die in dieser Dissertation verwendeten Geräte beschrieben.

6.3.1. Chemische Labormikrowelle

Zur Synthese der M-NPs wurde eine chemische Labormikrowelle, Modelltyp *Discover* (Hersteller *CEM*), verwendet. Die Reaktion wurde in einem verschlossenen Mikrowellenreaktor (10 mL) mit Bördelklappen aus Aluminium (*Ø* = 20 mm, mit PTFE Septum) durchgeführt. Das Erhitzen der Reaktanden erfolgte über die Einstrahlung einer definierten Leistung (W), bis eine definierte Maximaltemperatur und/ oder ein definierter Maximaldruck (10 bar) unter Rühren erreicht wurden. Die Rührgeschwindigkeit musste der Ansatzgröße angepasst werden.

6.3.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Messungen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) wurden jeweils am gleichen Gerät wie die TEM-Analysen durchgeführt. Die Quantifizierung der Elemente erfolgte mit Hilfe des Programms *TIA OFF-LINE*.

6.3.3. Ionenaustauschchromatographie

Die Ionenaustauschchromatogramme (IC) wurden mit dem Chromatographen *ICS 1100* (*Thermo Scientific*), mit den Säulen *IonPac® AG22* (Vorsäule) und *IonPac® AS22*, 4 mm (Trennsäule) durchgeführt. Bei dem Detektor handelte es sich um eine Leitfähigkeitsmesszelle, der ein selbstgenerierender Suppressor (*AERS500*) vorgeschaltet wurde. Das Injektionsvolumen betrug 25 µL. Als Eluent wurde ein Gemisch aus 4.5 mmol·L^{-1} Na_2CO_3 und 1.4 mmol·L^{-1} $NaHCO_3$ und 30 vol.-% Acetonitril verwendet. Aufgrund des organischen Lösungsmittels musste zudem ein Wassermodul für die Regeneration des Suppressors zugeschaltet werden. Die Kalibrierung erfolgte über sieben Punkte pro Anion (Tab. 8).

Tab. 8 Anionenkonzentrationen der verschiedenen Standardlösungen für die Kalibrierung. Gemessene Anionen: Fluorid, Chlorid, Bromid, Tetrafluoroborat, Iodid, Hexafluorophosphat, Triflatimid.[a]

Standard	F^- [mg/L]	Cl^- [mg/L]	Br^- [mg/L]	BF_4^- [mg/L]	I^- [mg/L]	PF_6^- [mg/L]	NTf_2^- [mg/L]
1	0.10	0.10	0.10	5	0.10	5	5
2	0.30	0.50	0.20	10	0.50	10	10
3	0.60	1.00	0.30	20	1.00	20	20
4	1.00	2.00	0.40	30	2.00	30	30
5	1.50	5.00	0.50	50	5.00	50	50
6	2.00	10.00	1.00	75	10.00	75	75
7	5.00	20.00	5.00	100	20.00	100	100

[a] Geräteparameter: Flussrate 1.2 mL·min^{-1}, Eluent: 4.5 mmol·L^{-1} Na_2CO_3 und 1.4 mmol·L^{-1} $NaHCO_3$ und 30 Vol.-% Acetonitril, Laufzeit: 25 min

Für die Kalibrierung wurden Standardlösungen mit bekannter Konzentration der sieben Anionen (Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat und Triflatimid) hergestellt und dreifach vermessen.

6.3.4. Karl-Fischer-Titration

Der Wassergehalt wurde mit dem *Karl-Fischer Titrator AQUA 40.00 mit Headspacemodul*, des Herstellers *Analytik Jena/ECH* bestimmt. Für die Bestimmung des Wassergehaltes der ionischen Flüssigkeit wurde das Headspacemodul mit ausgeheizten Glasgefäßen und Bördelklappen aus Aluminium (Ø = 20 mm, mit PTFE Septum), bei 170 °C, verwendet. Für Lösungsmittel wurde die Direktinjektion verwendet. Dazu wurden zehnmal sekurierte 1 mL Einwegspritzen benutzt.

6.3.5. Magnetresonanzspektroskopie

Die Aufnahmen der ^{1}H- und ^{13}C-NMR Spektren wurden an einem NMR Spektrometer des Herstellers *Bruker*, Typ *Avance III-300* und *Avance III-600*, bei 297 K gemessen. Die Referenzierung erfolgte durch die Restprotonensignale der verwendeten deuterierten Lösemittel: $CDCl_3$ (δ ^{1}H = 7.26 (s), δ ^{13}C = 77.16 (t, J_{CD} = 32 Hz); C_6D_6 (δ ^{1}H = 7.16 (s), δ ^{13}C = 128.06 (t, J_{CD} = 24,3 Hz.); d^6-Aceton (δ ^{1}H = 2.05 (s), δ ^{13}C = 29.84 (s), 206.26 (s))

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

s = singulett, d = dublett, t = triplett, q = quartett, p = pentett, sept = septett, m = multiplett

6.3.6. Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden mit dem *D2 Phaser* (300 W, 30 kV, 10 mA) der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur auf einem *low-background sampleholder* (Si(111)-Kristall). Für die Messung wurde die Cu-K_α Strahlung (λ = 1.5418 Å) mit einem Kupferfilter und einem 10 mm Strahlbegrenzer verwendet. Als Detektor kam ein *Bruker* Lynxeye Detektor mit einem 1 mm Schlitzfilter und einem 2.5° Soller zum Einsatz.

6.3.7. Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Messungen wurden am *GC/MS-System Finnigan Trace DSQ mit Finnigan Trace GC Ulta* (EI) der Firma *Thermo Electron Corp.* und an einem *MALDI-TOF/TOF UltraflXtreme* (MALDI) der Firma *Bruker Daltonik* durchgeführt.

6.3.8. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die XPS-(ESCA-) Messungen wurden mit dem Gerät *ESCALAB Fisons/VG Scientific ESCALAB 200X XP-Spektrometer* bei einem Kammerdruck von $7.0 \cdot 10^{-9}$ mbar sowie einer Kammertemperatur von 70–80 °C durchgeführt. Für die Messung wurde eine polychromatische Al-Kα Quelle (Beschleunigungsspannung 11 kV, Emissionsstrom 20 mA) verwendet.

Die Photoelektronenspektroskopie erlaubt nicht nur den Oxidationszustand einer Probe bzw. dessen qualitative Zusammensetzung zu bestimmen. Es ist weiterhin möglich eine quantitative Aussage über die Probenzusammensetzung zu treffen.
Die Auswertung von XP-Spektren sollte niemals anhand von Übersichtsspektren durchgeführt werden, da diese aufgrund der kurzen Messzeit zu ungenau sind. Mit Hilfe des Programms *CasaXPS* wurden die Auswertungen durchgeführt. Dazu musste das Spektrum zunächst auf ein Signal referenziert werden, damit die Bindungsenergien mit Literaturwerten verglichen werden können. In der vorliegenden Arbeit wird in der Regel auf das C 1s Signal mit einer Bindungsenergie von 284.8 eV referenziert. Über die Fläche unter einem Signal kann der quantitative Anteil bestimmt werden. Dabei müssen die Atomempfindlichkeitsfaktoren (RSF = relative sensitivity factors) berücksichtigt werden. Die Empfindlichkeitsfaktoren berücksichtigen, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auslösen eines Photoelektrons energieabhängig, elementspezifisch und orbitalabhängig ist. Die Quantifizierung zweier Elemente erfolgt nach einer einfachen mathematischen Formel. (Gl. **1**)

$$\text{Element}_1\,(\text{at.-\%}) = \frac{\text{Area } E_1 \,/\, \text{RSF } E_1}{\sum_{i=1} \left(\text{Area } E_x \,/\, \text{RSF } E_x\right)} \qquad (\mathbf{1})$$

6.3.9. Schmelzpunktbestimmung

Für die Schmelzpunktbestimmung wurde der *Büchi Melting Point,* Modell B-540 verwendet. Luftempfindliche Proben wurden in der Handschuhbox in die Glaskapillare gefüllt. Die Glaskapillare wurde vor dem Ausschleusen mit Wachs verschlossen. Jeder Schmelzpunkt wurde dreimal bestimmt.

6.3.10. Selected area electron diffraction

Die Diffraktogramme wurden den gleichen Geräten aufgenommen wie die TEM-Analysen. Die Beugungsbilder wurden mit Hilfe der Software *Digital Micrograph* ausgewertet. Dazu wurde der Durchmesser der Ringe ($Ø_{Ring}$) bestimmt. Mit Hilfe der Pixelzahl kann die *d-spacing* (*d*) berechnet werden (Gl. **2** und Gl. **3**).

$$x = \frac{Ø_{\text{Ring}}\,[\text{Pixel}]}{2}\ U \qquad (\mathbf{2})$$

$$\frac{1}{x} = d\ [\text{nm}] \qquad (\mathbf{3})$$

Der Umrechnungsfaktor U variierte je nach verwendeter Blende. Die berechneten Werte konnten anschließend mit bekannten Phasen verglichen werden.

6.3.11. Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrischen Analysen wurden an einem *TG 209 F3 Tarsus* (Firma *Netzsch*) in Aluminiumtiegeln unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der untersuchte Temperaturbereich war von 299 K bis 823 K mit einer Heizrate von 5 $K \cdot min^{-1}$.

6.3.12. Transmissionselektronenmikroskopie und Rastertransmissions-elektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie und high-angle annular darkfield scanning electron microscopy (HAADF-STEM) wurde mit dem Gerät *TECNAI G2 F20* des Herstellers *FEI* (200 kV Beschleunigungsspannung) am Ernst Ruska Zentrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen in Jülich oder mit dem Gerät *Phillips CM20* (TEM, 200 kV Beschleunigungsspannung) am Max-Planck-Institut für Eisenforschung durchgeführt. Die Probe wurde auf ein 200 *µ*m Kohlenstoff beschichtetes Kupfergrid aufgetragen. Dazu wurde 0.05 mL der NP-IL-Suspension in 0.5 mL Acetonitril suspendiert und ein Tropf auf der Kohlenstoffseite des Grids aufgetragen. Wurden aufgereinigte NPs verwendet, wurde das NP-Pulver in 3 mL Acetonitril dispergiert und eine geringste Menge wiederum in 0.5 ml Acetonitril dispergiert. Nach einer halben Stunde wurde die Ionische Flüssigkeit tropfenweise mit ca. 3 mL Acetonitril abgewaschen. Die durchschnittliche Partikelgröße wurde durch das Vermessen von mindestens 100 Einzelpartikeln bestimmt. (Gl. **4**)

$$\varnothing_{Partikel} = \frac{\sum_{i=1} \text{Partikelgröße} \cdot \text{Partikelanzahl}}{\text{Gesamtzahl Partikel}} \qquad (\mathbf{4})$$

Der Fehler der Partikelgröße wird mit Hilfe der Standardabweichung $\sigma_{Partikel}$ angegeben. (Gl. **5**)

$$\sigma_{Partikel} = \frac{1}{N-1}\sqrt{(\sum_{i=1}(\text{Partikelgröße} - \varnothing_{Partikel}))^2} \qquad (\mathbf{5})$$

6.3.13. Turbomolekularpumpe

Für das Trocknen der Ionischen Flüssigkeiten bis in den unteren ppm-Bereich wurde die Turbomolekularpumpe des Herstellers *Pfeiffer*, Modelltyp *MVP 015 T* verwendet. Dabei handelt es sich um Membranpumpe mit einem Saugvermögen von bis zu 0.7 m^3/h. Der Druck betrug ca. $4.8 \cdot 10^{-6}$ mbar.

6.4. Präparativer Teil

Nachfolgend werden die im Rahmen der unveröffentlichten Ergebnisse durchgeführten Synthese von ionischen Flüssigkeiten, Präkursoren und NPs, sowie die katalytischen Hydrierungen beschrieben. Gegeben sind die Durchführung, Einwaagen, Ausbeuten und Charakterisierungen der erhaltenen Produkte. Sofern die Synthesen entsprechend der Literatur durchgeführt wurden, sind diese gekennzeichnet.

6.4.1. Synthese von 1-Butyl-3-Methylimidazoliumchlorid

Für die Synthese von [BMIm]Cl wurden *N*-Methylimidazol (81 °C, 3.6 mbar) und 1-Chlorobutan (78 °C, 1 bar) fraktioniert, destilliert und über Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Nach der Aufreinigung lag der Wassergehalt des *N*-Methylimidazols bei 9 ppm und der des 1-Chlorobutans bei 2 ppm. Die Synthese wurde nach Vorschrift von De Jesus *et al.* durchgeführt (Abb. 53).[249]

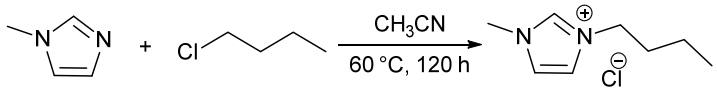


Abb. 53 Klassische Synthese von [BMIm]Cl.

Für die Synthese wurden 85.149 g (82 mL, 1.04 mol) *N*-Methylimidazol und 107.09 g (120 mL, 1.16 mol) 1-Chlorobutan in 56 mL trockenem Acetonitril überführt und 5 Tage bei 60 °C gerührt. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches fiel ein weißer Feststoff aus. Anschließend wurde das erhaltene Produkt umkristallisiert. Dazu wurde das frisch synthetisierte [BMIm]Cl in 200 mL trockenem Acetonitril gelöst. Parallel wurden 500 mL Ethylacetat in einem Dreihalskolben im Eisbad auf 0 °C gekühlt und kräftig gerührt (1200 U/min). Die [BMIm]Cl-Lösung wurde langsam zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe des [BMIm]Cl wurde das überstehende Ethylacetat vorsichtig dekantiert und mehrfach mit eiskaltem Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurde das [BMIm]Cl im Hochvakuum getrocknet. Die Reinheit des erhaltenen Produkts wurde mittels ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR überprüft.

Ausbeute: 144.95 g (0.81 mol) ≙ 78% d. Th.

Analytik: *^{1}H-NMR* ($CDCl_3$, 300 MHz, 297 K) δ/ ppm = 0.80 (t, ^{3}JHH = 6.9 Hz, -CH_3, 3H); 1.23 (m, ^{3}JHH = 7.4 Hz, -CH_2, 2H); 1.76 (m, ^{3}JHH = 6.4 Hz, -CH_2, 2H); 3.98 (s, -CH_3,3H); 4.19 (t, ^{3}JHH = 6.4 Hz, -CH_2, 2H); 7.44 (s, -CH, 1H); 7.62 (s, -CH, 1H); 10.50 (s, -CH_3, 1H).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K): δ/ ppm = 13.30 (s, C-CH_3); 19.31 (s, C-CH_2-C); 32.02 (s, C-CH_2-C); 36.40 (s, N-CH_3); 49.53 (s, N-CH_2-C); 121.92 (s, CH=C); 123.66 (s, CH=C); 136.64 (s, N-CH-N).

In einem nächsten Schritt wurde ein Teil des synthetisierten [BMIm]Cl nach bekannter Vorschrift vervielfältigt (Abb. 54).[250]

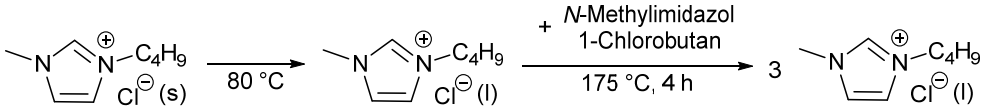


Abb. 54 Vervielfältigung von [BMIm]Cl nach Merck-Patent.

26.101 g (0.15 mol) [BMIm]Cl wurden auf 80 °C erhitzt und kontinuierlich gerührt (1000 U/min). In einem zweiten Kolben wurden 23.69 g (23 mL, 0.29 mol) *N*-Methylimidazol und 28.48 g (32 mL, 0.31 mol) 1-Chlorobutan suspendiert. Nach einer vollständigen Vermischung wurden diese über einen Zeitraum von 4 h langsam in das flüssige [BMIm]Cl getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch langsam bei 175 °C zum Rückfluss erhitzt und 4 h gerührt.

Das hellgelbe Produkt wurde in eiskaltem Ethylacetat umkristallisiert und mehrfach mit Ethylacetat gewaschen, bis ein farbloses Pulver entstand. Das Pulver wurde im Hochvakuum getrocknet. Die Reinheit des erhaltenen Produkts wurde mittels ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR überprüft.

Ausbeute: 47.52 g (0.27 mol) ≙ 94% d. Th.

Analytik: *^{1}H-NMR* ($CDCl_3$, 600 MHz, 297 K) δ/ ppm = 0.91 (t, ^{3}JHH = 6.9 Hz, -CH_3, 3H); 1.34 (m, ^{3}JHH = 7.4 Hz, -CH_2, 2H); 1.87 (m, ^{3}JHH = 6.4 Hz, -CH_2, 2H); 4.10 (s, -CH_3, 3H); 4.33 (t, ^{3}JHH = 6.4 Hz, -CH_2, 2H); 7.52 (s, -CH, 1H); 7.60 (s, -CH, 1H); 10.60 (s, -CH_3, 1H).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K): δ/ ppm = 13.24 (s, C-CH_3); 19.22 (s, C-CH_2-C); 31.96 (s, C-CH_2-C); 36.28 (s, N-CH_3); 49,48 (s, N-CH_2-C); 122,02 (s, CH=C); 123.68 (s, CH=C); 137.43 (s, N-CH-N).

6.4.2. Synthese von 1-Butyl-3-Methylimidazoliumtriflatimid

Die Synthese wurde nach Vorschrift von Rutz *et al.* durchgeführt (Abb. 55).[225] Die Synthese des [BMIm]Cl ist in Abschnitt 6.4.1 beschrieben.

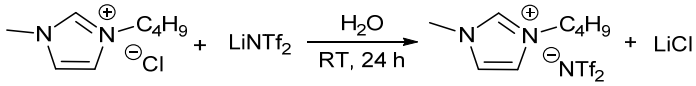


Abb. 55 Klassische Synthese von [BMIm]NTf_2.

24.72 g (0.14 mol) [BMIm]Cl wurde in wenig Millipore Wasser gelöst und 40.72 g (0.14 mol) Lithiumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid hinzugegeben, anschließend wurde die Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemperatur gerührt.
Im Zuge der Aufreinigung wurde das entstandene [BMIm]NTf_2 mit 150 mL trockenem Dichlormethan 60 min gerührt und in einen Scheidetrichter überführt. Die untere Phase wurde gesammelt und die obere wässrige Phase zweimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die unteren organischen Phasen wurden vereint und solange mit Millipore Wasser (etwa 400 mL) gewaschen, bis die Waschwasser pH-neutral und Chlorid frei ($AgNO_3$-Test) waren. Die gewaschene IL wurde mit einer Spatelspitze Aktivkohle über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde die IL über 2 cm saurem Aluminiumoxid gesäult. Das aufgereinigte [BMIm]NTf_2 wurde 9 h bei 80 °C im Hochvakuum und anschließend einen Tag an der Turbomolekularpumpe bei 80 °C getrocknet. Die Reinheit des erhaltenen Produkts wurde mittels ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, IC und KFT überprüft.

Ausbeute: 68.01 g (0.14 mol) ≙ 98% d. Th.

Analytik: *^{1}H-NMR* ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K): δ/ ppm = 0.95 (t, ^{3}JHH = 7.3 Hz, -CH_3, 3H), 1.36 (h, ^{3}JHH = 7.3 Hz, -CH_2, 2H), 1.84 (q, ^{3}JHH = 7.5 Hz, -CH_2, 2H), 3.93 (s, -CH_3, 3H), 4.16 (t, ^{3}JHH = 7.5 Hz, -CH_2, 2H), 7.3 (q, ^{3}JHH = 2.0 Hz, 2x -CH, 2H), 8.72 (s, -CH_3, 1H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K): δ/ ppm =13.32 (s, C-CH_3), 19.45 (s, C-CH_2-C), 32.04 (s, C-CH_2-C), 36.45 (s, N-CH_3), 50.08 (s, N-CH_2-C), 119.92 (q, CF_3), 122.37 (s, CH=C), 123.80 (s, CH=C), 136.19 (s, N-CH-N).

IC: Anionenreinheit >99.9%.

KFT: Wassergehalt <10 ppm.

6.4.3. Synthese η^5-Pentamethylcyclopentadienylkalium

Bei der Synthese von η^5-Pentamethylcyclopentadienylkalium (KCp*) handelte es sich um eine Zweistufensynthese.

1. Schritt: Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien

Beim ersten Schritt handelte es sich um die Methylierung von Tetramethylcyclopent-2-enon (Abb. 56).[251]

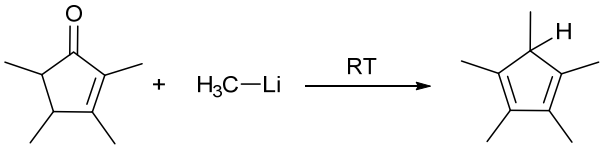


Abb. 56 Synthese von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien.

50 g (0.36 mol) Tetramethylcyclopent-2-enon wurden in einem Kolben vorgelegt. Über einen Zeitraum von mehreren Stunden wurden langsam 227 mL (0.36 mol) Methyllithium (1.6 M in Diethylether) zugetropft. Die gelbe Lösung wurde über Nacht gerührt.

Im Zuge der Aufreinigung wurde der Diethylether im Hochvakuum entfernt. Das 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien wurde im Eisbad auf 0 °C gekühlt und 100 mL eiskaltes Methanol hinzugegeben. Es trat eine starke Gasentwicklung ein und ein weißer Feststoff fiel aus. Zu der Dispersion wurden 500 mL Millipore Wasser zugetropft.

Die wässrige Phase wurde auf 1 L Eiswasser mit 100 g NH_4Cl gegossen und anschließend zweimal mit Diethylether ausgeschüttelt.

Die Etherphasen wurden vereint und dreimal mit 1 mL 6 N Salzsäure versetzt und geschüttelt. Anschließend wurde die Etherphase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt.

Das Produkt wurde fraktioniert destilliert (48 °C und $1.2 \cdot 10^{-1}$ mbar), die Fraktionen mit gleicher Kopftemperatur vereint und auf Molekularsieb (4 Å) getrocknet.

Die Reinheit des erhaltenen Produkts wurde mittels ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR überprüft.

Ausbeute: 21.48 g (0.16 mol) ≙ 44% d. Th.

Analytik: *^{1}H-NMR* ($CDCl_3$, 300 MHz, 297 K): δ/ ppm = 1.08 (d, -CH_3, 3H); 1.84 (s, -CH_3, 6H); 1.89 (s, -CH_3, 6H); 2.55 (s, C-CH-C, 1H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K): δ/ ppm = 11.20 (s, -CH_3); 11.69 (s, -CH_3); 14.21 (s, -CH_3); 51.65 (s, C-CH-C); 134.29 (s, -C=C-); 137.87 (s, -C=C-).

2. Schritt: Darstellung von Kaliumpentamethylcyclopentadien[252]

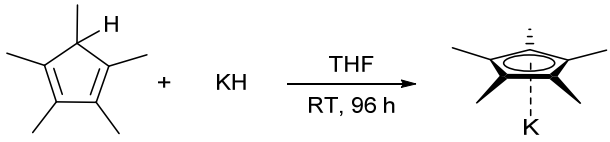


Abb. 57 Synthese von Kaliumpentamethylcyclopentadien.

21.48 g (0.16 mol) Pentamethylcyclopentadien und 6.32 g (0.16 mol) Kaliumhydrid (in Paraffin) wurden in 140 mL THF 96 h bei Raumtemperatur gerührt (Abb. 57). Das entstandene Kalium-pentamethylcyclopentadien wurde über einer Schlenkfritte (Por. 3) filtriert und zweimal mit Tetrahydrofuran gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Hochvakuum getrocknet und das weiße Pulver mittels ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR untersucht.

Ausbeute: 9.96 g (0.06 mol) ≙ 36% d. Th.

Analytik: *^{1}H-NMR* ($CDCl_3$, 300 MHz, 297 K): δ/ ppm = 1.04 (d, -CH_3, 3H); 1.81 (s, -CH_3, 6H); 1.85 (s, -CH_3, 6H); 2.52 (s, C-CH-C, 1H).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, 298 K): δ/ ppm = 11.63 (s, -CH_3); 12.12 (s, -CH_3); 14.63 (s, -CH_3); 52.07 (s, C-CH-C); 134.71 (s, -C=C-); 138.31 (s, -C=C-).

6.4.4. Synthese von Bis(*N,N´*-diisopropylacetamidinato)cobalt(II)

Für die Synthese von Bis(*N,N´*-diisopropylacetamidinat)cobalt ([Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$]) wurde Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat aus Wasser umkristallisiert und im Vakuum bei 140 °C 2 Tage getrocknet. Tetrahydrofuran und Diethylether, frisch destilliert beziehungsweise aus der Trocknungsanlage, wurden über Molekularsieb (4 Å) getrocknet und mittels *freeze and pump* Verfahren entgast.
Die Synthese ist literaturbekannt und wurde nach der Vorschrift von Lim *et al.* durchgeführt (Abb. 58).[26] Aufgrund der Lichtempfindlichkeit des Produktes wurde die Synthese, soweit möglich, unter Lichtausschluss durchgeführt.

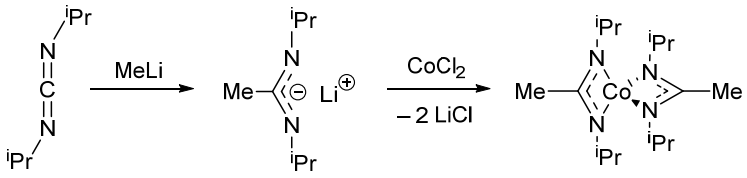


Abb. 58 Synthese von Bis(N,N´-diisopropylacetamidinat)cobalt [Co(^{i}Pr$_2$-MeAMD)$_2$].

10.31 g (13 mL, 0.08 mol) Diisopropylcarbodiimid wurde in 50 mL THF/Et_2O (50:50 Vol.-%) suspendiert und auf –50 °C gekühlt. Anschließend wurde schnell, über einen Zeitraum von 30 min, 1.797 g (50 mL, 0.08 mol) Methyllithium (2 M Lösung in Diethylether) zugetropft und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. In einem zweiten Kolben wurde 7.02 g $CoCl_2$ in 50 mL THF/Et_2O (50:50 Vol.-%) suspendiert. Bei 0 °C wurde die erste Lösung zur Cobalt(II)chlorid-Suspension zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Produkt

getrocknet und aus *n*-Hexan umkristallisiert. Die Reinheit des erhaltenen Produkts wurde mittels ^{1}H-NMR angegeben.

Ausbeute: 3.79 g (0.01 mol) ≙ 13% d. Th.

Analytik: ^{1}H-NMR (C_6D_6, 500 MHz, 297 K): δ/ ppm = –69 (br, 24H), 301 (br, 6H), 320 (br, 4H).

6.4.5. Synthese von (*N,N´*-diisopropyl-2-*tert*-butylamidinat)dimethylgallium

Die verwendeten Lösungsmittel wurden aus der Trocknungsanalage genommen, über 4 Å Molekularsieb getrocknet und mittels *freeze and pump* Verfahren entgast.

Die Synthese von (*N,N´*-diisopropyl-2-*tert*-butylamidinat)-dimethyl-gallium [{^{t}BuC(N^{i}Pr)$_2$}GaMe$_2$] ist eine Zweistufensynthese und literaturbekannt (Abb. 59).[236]

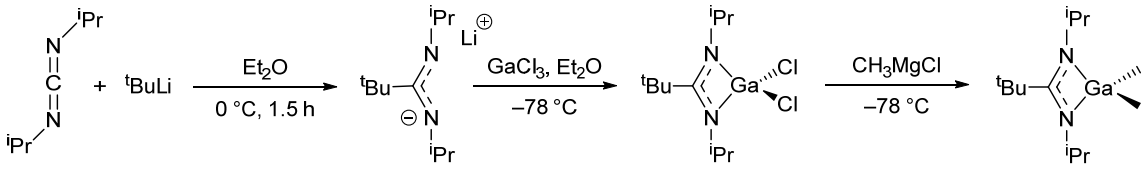


Abb. 59 Synthese von (*N,N´*-diisopropyl-2-*tert*-butylamidinat)-dimethyl-gallium ([{^{t}BuC(N^{i}Pr)$_2$}GaMe$_2$]).

1. Schritt: Darstellung von *N,N´*-diisopropyl-2-*tert*-butylamidinat-lithium

5.00 g (6.2 mL, 0.04 mol) Diisopropylcarbodiimid wurde in 50 mL Diethylether suspendiert, auf 0 °C gekühlt und anschließend über einen Zeitraum von 30 min 2.538 g (23.3 mL, 0.04 mol) *tert*-Butyllithium (1.7 M Lösung in Pentan) in 5 mL Portionen zugegeben. Nach der vollständigen Zugabe wurde die hochviskose Mischung weitere 1.5 h bei 0 °C gerührt. Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet und ergab einen weißen Feststoff.

Das Rohprodukt wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert. Unlösliche Nebenprodukte wurden durch Filtrationen (Por. 3) entfernt und erneut im Hochvakuum getrocknet. Das Lithiumamidinat (Li[^{t}BuC(N^{i}Pr$_2$)]) wurde mittels ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR charakterisiert.

Ausbeute: 6.6106 g (0.035 mol) ≙ 88% d. Th.

Analytik: *^{1}H-NMR* (d^6-Aceton, 300 MHz, 298 K): δ/ ppm = 3.67 (sep, ^{3}JHH = 6.1 Hz, 2H, CHMe$_2$), 1.21 (s, CMe$_3$), 1.10 (s, CMe$_3$), 1.01 (s, CHMe$_2$).

^{13}C-NMR (C_6D_6, 75 MHz, 298 K): δ/ ppm = 47.35 (d, CHMe$_2$), 41.99 (s, CMe$_3$), 24.31 (s, CHMe$_2$), 22.63 (s, CMe$_3$).

2. Schritt: Darstellung von (*N,N´*-diisopropyl-2-*tert*-butylamidinat)-dimethyl-gallium

1.70 g (9.4 mmol) $GaCl_3$ und 1.80 g (9.6 mmol) Li[^{t}BuC(N^{i}Pr$_2$)] wurden in 20 bzw. 80 mL Diethylether gelöst. Beide Lösungen wurden auf –78 °C gekühlt und das $GaCl_3$-Lösung langsam zu der Li[^{t}BuC(N^{i}Pr$_2$)]-Lösung getropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur fiel ein weißer Feststoff aus. Die Dispersion wurde über Nacht gerührt und über eine Kippfritte (Por. 4) filtriert.

Das Filtrat wurde auf –78 °C gekühlt und 1.57 g (7 mL, 21 mmol) der Methylmagnesiumchlorid-Lösung (3 M in Tetrahydrofuran) portionsweise zugegeben. Daraufhin wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nachfolgend wurde die entstandene Dispersion filtriert (Por. 3). Beim Trocknen des Produktes im Hochvakuum fiel ein gelber Feststoff aus. Beim Umkristallisieren aus *n*-Hexan entstanden bei –15 °C farblose Kristalle. Das Produkt wurde mittels ^{1}H- und ^{13}C-NMR charakterisiert.

Ausbeute: 0.72 g (2.6 mol) ≙ 24% d. Th.

Analytik: *^{1}H-NMR* (C_6D_6, 300 MHz, 298 K): δ/ ppm = 3.89 (sep, ^{3}JHH = 6.1 Hz, 2H, $CHMe_2$), 1.44 (s, 9H, CMe_3), 1.28 (d, 12H, $CHMe_2$), 0.26 (s, 6H, $GaMe_2$).
^{13}C-NMR (C_6D_6, 75 MHz, 298 K): δ/ ppm = 178.17 (s, NCN), 45.35 (d, *C*HMe_2), 40.75 (s, CMe_3), 30.57 (q, $CHMe_2$), 27.96 (q, CMe_3).

6.4.6. Synthese von Cobaltbis(trimethylsilyl)amid

Für die Synthese von Cobaltbis(trimethylsilyl)amid ([Co(btsa)$_2$]) wurde Cobalt(II)chlorid-Hexahydrat aus Wasser umkristallisiert und im Vakuum bei 140 °C 2 Tage getrocknet, bis ein hellblaues Pulver entstanden ist. Das Tetrahydrofuran wurde mit Kaliumhydroxid vorgetrocknet, über Natriumdraht destilliert und auf Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Anschließend wurde das Tetrahydrofuran mittels *freeze and pump* Verfahren entgast.
Die Synthese ist literaturbekannt und wurde nach der Vorschrift von Bürger *et al.* durchgeführt (Abb. 60).[253]

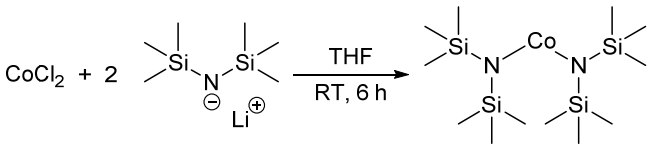


Abb. 60 Synthese von Cobaltbis(trimethylsilyl)amid.

3.92 g (0.03 mol) $CoCl_2$ und 9.95 g (0.06 mol) Lithium(bistrimethylsilyl)amid wurden trocken gemischt und auf –20 °C gekühlt. Nach dem Zutropfen von 40 mL THF verfärbte sich die Lösung blau. Anschließend folgte das langsame Erwärmen auf Raumtemperatur. Die Dispersion wurde 6 h zum Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen über eine Kippfritte (Por. 3) filtriert. Die Lösung wurde im Hochvakuum getrocknet. Der dunkelgrüne Feststoff wurde sublimiert, wobei strahlend grüne Kristalle entstanden, die sich bei Kontakt mit Sauerstoff sofort braun verfärbten.
Die grünen Kristalle wurden mittels IR (in *n*-Hexan) und Schmelzpunktbestimmung analysiert.

Ausbeute: 4.65 g (0.01 mol) ≙ 82% d. Th.

IR in Hexan (cm^{-1}): 1245, 1035, 991, 849, 833, 789, 670, 633, 612.
Schmelzpunkt: 71.7 °C.

6.4.7. Synthese von [(GaCp*)Co(btsa)$_2$]

Vor der Synthese wurde das Toluol über Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Die Synthese des [Co(btsa)$_2$] ist im vorherigen Abschnitt beschrieben. [(GaCp*)Co(btsa)$_2$] wurde nach der Vorschrift von Weßing *et al.* synthetisiert (Abb. 61).[230]

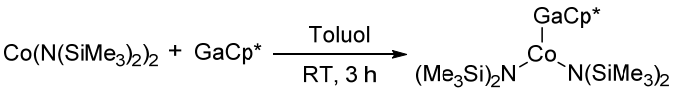


Abb. 61 Synthese von [(GaCp*)Co(btsa)$_2$].

Zu einer Lösung von 0.30 g (0.8 mmol) Co(btsa)$_2$ in 9 mL Toluol wurde tropfenweise 0.16 g (0.8 mmol) GaCp* langsam zugetropft. Die dunkelgrüne Lösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und folgend alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der wachsartige dunkelgrüne Feststoff konnte aufgrund des labilen Charakters nicht weiter aufgereinigt werden und wurde mittels IR (in *n*-Hexan) charakterisiert.

Ausbeute: unbekannt

IR in Hexan (cm^{-1}): 1251, 1181, 1036, 1012, 933, 823, 474.

6.4.8. Nanopartikelsynthese

Die Nanopartikelsynthese erfolgte durch thermische Zersetzung in der Aufschlussmikrowelle. Der Syntheseplan der M-NPs war für alle Ansätze, unabhängig vom Metall, gleich. Im Folgenden wird daher das allgemeine Vorgehen in der Nanopartikelsynthese beschrieben. Die mikrowelleninduzierte Zersetzung wurde in einem verschlossenen Mikrowellenreaktor, sofern nicht anders angegeben, unter Schutzgas durchgeführt. Es wurde jeweils ein bestimmter Metallgehalt in der NP-IL-Dispersion angestrebt. Hierfür wurde der entsprechende Präkursor und die IL, meistens [BMIm]NTf$_2$, in der Handschuhbox eingewogen. Die NP-IL-Dispersionen wurden vor der mikrowelleninduzierten Zersetzung über Nacht gerührt, um eine möglichst feinverteilte Dispersion zu erhalten. Die Zersetzungstemperatur betrug 230 °C bei einer Leistung von 50 W. Die Zersetzungszeiten variierten und sind gemeinsam mit den Einwaagen der Präkursoren und IL in Tab. 9 zusammengefasst.

Für die Charakterisierung der NPs war es nötig diese von den größten Mengen IL zu befreien. Dazu wurde die NP-IL-Dispersion mit 2 mL trockenem und entgastem Acetonitril gewaschen. Bei dem Waschvorgang wurde das Lösungsmittel mit der NP-IL-Dispersion vermischt und anschließend zentrifugiert. Bei diesem Vorgang sedimentieren die NPs, während die in der IL gelösten Präkursor-Reste sowie die IL-Reste im Acetonitril gelöst waren. Die überstehende Waschlösung wurde entfernt und dieser Vorgang solange wiederholt, bis die Waschlösung farblos war. Anschließend wurden die NPs im Hochvakuum getrocknet. In allen Fällen konnte ein schwarzes Pulver erhalten werden. Die getrockneten NPs wurden anschließend für die analytischen Methoden vorbereitet.

Tab. 9 Übersicht der Nanopartikelsynthese in [BMIm]NTf_2.

Metall	Gew.-%	Präkursoren	Einwaage Präkursor [mg]	Einwaage IL [g]	Zersetzungs-zeit [min]
Ru [a,b]	1.0	$Ru_3(CO)_{12}$	64	1.00	15
Ir [a,b]	0.5	$Ir_4(CO)_{12}$	8	0.56	15
Ru [a,c]	1.0	$Ru_3(CO)_{12}$	64	1.00	15
Fe/Ga	0.5	$[(GaCp^*)_2Fe(btsa)_2]$	27	1.43	30
CoGa#1	1.0	$Co_2(CO)_8$ GaCp*	23 15	2.00	30
CoGa#2	0.5	$Co_2(CO)_8$ GaCp*	14 15	1.15	30
CoGa#3	0.5	$[Co(^iPr_2\text{-MeAMD})_2]$ $[\{^tBuC(N^iPr)_2\}GaMe_2]$	13 11	1.00	30
CoGa#4	1.0	$[(GaCp^*)Co(btsa)_2]$	44	1.03	30

[a] unter Luftatmosphäre; [b] IL: [1-Me_Im_3-$(PEG)_3$]Tos; [c] IL: $[Ph_{4\text{-}Br}_Im_C5]NTf_2$.

Massenspektrometrie Fe/Ga

EI-MS (m/z): 119, 163, 326 MALDI (m/z): 326.

6.4.9. Katalytische Hydrierung

Für die katalytische Hydrierung von 1-Oktin wurden zunächst Co-NPs synthetisiert und diese ohne weitere Aufreinigung in der Katalyse eingesetzt (Abb. 62). 1-Oktin wurde fraktioniert destilliert und über Molekularsieb (4 Å) getrocknet.

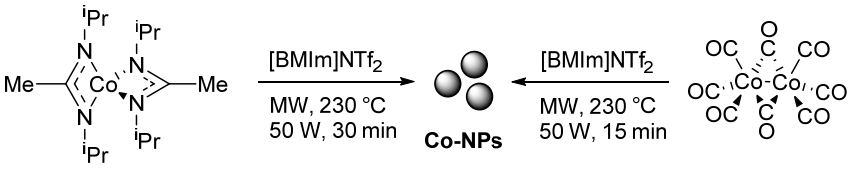


Abb. 62 Synthese von Co-NPs ausgehend von $[Co(^iPr_2\text{-MeAMD})_2]$ und $Co_2(CO)_8$ in [BMIm]NTf_2.

Der Ablauf der Nanopartikelsynthese kann im Abschnitt 6.4.8 entnommen werden. Für die Co-NPs #1 wurden 30 mg $Co_2(CO)_8$ und 1.00 g [BMIm]NTf_2 sowie für die Co-NPs #2 59 mg $[Co(^iPr_2\text{-MeAMD})_2]$ und 1.00 g [BMIm]NTf_2 eingewogen. Nach der thermischen Zersetzung in der Mikrowelle wurden alle flüchtigen Bestandteile aus der NP-IL-Suspension entfernt.

Für die Semihydrierung von 1-Oktin wurden in der Handschuhbox 54 mg der NP-IL-Suspension in ein Glasinlet für Autoklaven eingewogen und 2.7 mL 1-Oktin zugesetzt. Anschließend wurde der Autoklav luftdicht verschlossen und an der Hydrieranlage dreimal mit Wasserstoff (99.999%) gespült. Die Bedingungen für die katalytische Hydrierung wurden analog zu der von Schütte *et al.* beschrieben Hydrierung von 1-Oktin gewählt.[118]

Nach dem Erhitzen des Autoklavs auf 120 °C, wurde dieser mit 5 bar Wasserstoff beladen. Der Wasserstoffverbrauch wurde mit Hilfe des *Büchi bpc pressflow controlers* kontrolliert. Die Katalyse wurde schließlich nach 3 h abgebrochen.

Literaturverzeichnis

1 J. Krämer, E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **2008**, *52*, 400–403.

2 H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1402–1437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1362–1395.

3 R. Zsigmondy, E. Wilke-Dörfurt, A. V. Galecki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 579–582.

4 W. Ostwald, *Colloid Polym. Sci.* **1928**, *45*, 56–82.

5 M. Knoll, E. Ruska, *Z. Phys.* **1932**, *78*, 318–339.

6 K. H. Bennemann, J. Koutecky, *Small Particles in Inorganic Clusters*, Springer-Verlag, Berlin, **1989**.

7 M. D. Morse, *Chem. Rev.* **1986**, *86,* 1049–1109.

8 P. Jena, B. K. Rao, S. N. Khanna, *Physics and Chemistry of Small Clusters*, Plenum, New York, **1986**.

9 A. Henglein, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861–1973.

10 J. R. Groza, *Materials Processing Handbook*, CRC Press, Boca Raton, **2007**.

11 M. Shimomura, T. Sawadaishi, *Curr. Opin. Colloid Interface* **2001**, *6*, 11–16.

12 H. Meyer, M. Meischein, A. Ludwig, *ACS Comb. Sci.* **2018**, *20*, 243–250.

13 H. Gleiter, *Adv. Mat.* **1992**, *4*, 474–481.

14 S. Mende, F. Stenger, W. Peukert, J. Schwedes, *Chem. Ing. Tech* **2002**, *74*, 994–1000.

15 M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chem. Vapor Depos.* **1995**, *1*, 8–23.

16 N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Chem. Commun.* **2001**, *105*, 4065–4067.

17 K. Schütte, J. Barthel, M. Endres, M. Siebels, B. Smarsly, J. Yue, C. Janiak, *ChemistryOpen* **2017**, *6*, 137-148.

18 K. Schütte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R. A. Fischer, C. Janiak, *Nanoscale* **2014**, *6*, 3116–3126.

19 A. Schmitz, K. Schütte, V. Ilievski, J. Barthel, L. Burk, R. Mülhaupt, J. Yue, B. Smarsly C. Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 2474–2483.

20 M. Siebels, L. Mai, L. Schmolke, K. Schütte, J. Barthel, J. Yue, J. Thomas, B. M. Smarsly, A. Devi, R. A. Fischer, C. Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 1881–1894.

21 C. Vollmer, R. Thomann, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9722–9727.

22 C. Vollmer, E. Redel, K. Abu-Shandi, R. Thomann, H. Manyar, C. Hardacre, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3849–3858.

23 D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann, P. Steurer, R. Mülhaupt, E. Redel, C. Janiak, *Carbon* **2011**, *49*, 1326–1332.

24 R. Marcos Esteban, K. Schütte, D. Marquardt, J. Barthel, F. Beckert, R. Müllhaupt, C. Janiak, *Nano-Struct. Nano-Objects* **2015**, *2*, 11–18.

25 S. Schmidt, S. Schulz, M. Bolte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2210–2213.

26 B. S. Lim, A. Rahtu, J.-S. Park, R. G. Gordon, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7951–7958.

27 H. Li, D. B. Farmer, R. G. Gordon, Y. Lin, J. Vlassak, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, 642–647.

28 J. P. Coyle, W. H. Monillas, G. P. Yap, S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 683–689.

29 J. Krämer, E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Organometallics* **2008**, *27*, 1976–1978.

30 E. Redel, J. Krämer, R. Thomann, C. Janiak, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1069–1075.

31 S. Becht, S. Ernst, R. Bappert, C. Feldmann, *Chem. Unserer Zeit* **2010**, *44*, 14–23.

32 G. Schmid, *Nanoparticles,* Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2004**.

33 W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1901**, *37*, 385.

34 W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, Engelmann, Leipzig, **1896**.

35 C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2039–2057.

36 H. Kaper, F. Endres, I. Djerdj, M. Antonietti, B. M. Smarsly, J. Maier, Y.-S. Hu, *Small* **2007**, *3*, 1753−1763.

37 M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988−4992; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5096–5100.

38 D. Marquardt, C. Janiak, *Nachr. Chemie* **2013**, *61*, 754−757.

39 D. P. Stankus, S. E. Lohse, J. E. Hutchison, J. A. Nason, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *45*, 3238–3244.

40 B. Derjaguin, L. Landau, *Acta Phys. Chem. USSR* **1940**, *14*, 1–30.

41 E. J. W. Verwey, J. T. G Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, **1948**.

42 D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2008**.

43 Q. Li, U. Jonas, X. S. Zhao, M. Kappl, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2008***, 3,* 255–268.

44 K. Manojkumar, A. Sivaramakrishna, K. Vijayakrishna, *J. Nanopart. Res.* **2016**, *18*, 103–125.

45 Y. Liang, N. Hilal, P. Langston, V. Starov, *Adv. Col. Interf. Sci.* **2007**, *134–135*, 151–166.

46 B. Sarkar, V. Venugopal, M. Tsianou, P. Alexandridis, *Col. Surf.* **2013**, *422*, 155–164.

47 D. H. Napper, *J. Col. Interf. Sci.* **1977**, *58*, 390–407.

48 I. D. Morrison, S. Ross, *Colloidal Dispersions: Suspensions, Emulsions, and Foams.* Wiley-VCH, New York, **2002**.

49 H. Birol, C. R. Rambo, M. Guiotoku, D. Hotza, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 2873–2884.

50 N. Ichinose, Y. Ozaki, S. Kashu, *Superfine Particle Technology*, Springer-Verlag, London, **1992**.

51 D. T. Thompson, *Nano Today* **2007**, *2*, 40–43.

52 F. Schüth*, Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 92–103.

53 K. J. Klabunde, S. Wineck, *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-VCH, New York, **2001.**

54 J.-P. Borel, *Surf. Sci.* **1981**, *106*, 1–9.

55 H. Althues, J. Henle, S. Kaskel, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1454–1465.

56 E. E. Carpenter, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *225*, 17–20.

57 C. J. O'Connor, J. A. Sims, A. Kumbhar, V. L. Kolesnichenko, W. L. Zhou, J. A. Wiemann, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *226*, 1915–1917.

58 J. Lin, W. Zhou, A. Kumbhar, J. Wiemann, J. Fang, E. E. Carpenter, C. J. O'Brien, *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 26–31.

59 J. Z. Zhang, C. Noguez, *Plasmonics* **2003**, *3*, 127

60 W. J. Parak, L. Manna, F. C. Simmel, S. Gerion, P. Alivisatos, *Quantum Dots in Nanoparticles,* Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

61 O. V. Salata, *J. Nanobiotechnol.* **2004**, *2*, 1–6.

62 M. Guix, C. Carbonell, J. Comenge, L. Garcia-Fernández, A. Alarcón, E. Casals, *Contrib. Sci.* **2008**, *4*, 213–217.

63 W.-G. Zhang, L. Li, S.-W. Yao, G.-Q. Zheng, *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 654–661.

64 Y. Liu, J. Tang, R. Wang, H. Lu, L. Li, Y. Kong, K. Qi, J. Xin, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1071–1078.

65 S. S. Agasti, S. Rana, M.-H. Park, C. K. Kim, C.-C. You, V. M. Rotello, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2010**, *62*, 316–328.

66 R. Zou, C. Li, L. Q. Zhang, D. M. Yue, *Catal. Commun.* **2016**, *81*, 4–9.

67 R. Zou, S. P. Wen, L. Q. Zhang, L. Liu, D. M. Yue, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 99884–99891.

68 J. Deng, P. Ren, D. Deng, X. Bao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2100–2104; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2128–2132.

69 S.-W. Kim, S. U. Son, S. S. Lee, T. Hyeon, Y. K. Chung, *Chem. Commun.* **2001**, 2212–2213.

70 F. Michalek, A. Lagunas, C. Jimeno, M. A. Pericàs, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4692

71 J. P. Stevenson, M. Rutnakornpituk, M. Vadala, A. R. Esker, S. W. Charles S. Wells, J. P. Dailey, J. S. Riffle, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *225*, 47–58.

72 X. C. Sun, A. Gutierrez, M. J. Yacaman, X. L. Dong, S. Jin, *Mat. Sci. Eng. A Struct.* **2000**, *286*, 157–160.

73 X. Ma, Y. Cai, X. Li, S. Wen, *Mat. Sci. Eng. A Struct.* **2003**, *357*, 308–313.

74 J. Stevenson, M. Rutnakornpituk, M. Vadala, A. Esker, S. Charles, S. Wells, J. Dailey, J. Riffle, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *225*, 47–58.

75 J. Connolly, T. Pierre, M. Rutnakornpituk, J. S. Riffle, *J. Phys. D Appl. Phys.* **2004**, *37*, 2475–2482.

76 E. Hornbogen, H. Warlimont, *Metalle: Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen,* 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2016**.

77 Y.-W. Zhang, *Bimetallic Nanostructures: Shape-Controlled Synthesis for Catalysis, Plasmonics, and Sensing Applications*, John Wiley Sons Ltd, Chichester, **2018**.

78 P. Reinglass, *Chemische Technologie der Legierung,* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1926**.

79 I. Favier, E. Teuma, M. Gomez, *Nanocatalysis in Ionic Liquids*, Wiley-VCH, Weinheim, **2017**.

80 R. H. Morriss, L. F. Collins, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3357–3363.

81 J. H. Sinfelt, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 15–20.

82 S. Alayoglu, S. K. Beaumont, F. Zheng, V. V. Pushkarev, H. Zheng, V. Iablokov, Z. Liu, J. Guo, N. Kruse, G. A. Somorjai, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 778–785.

83 X. Liu, X. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3311–3313; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3367–3369.

84 S. Alayoglu, P. Zavalij, B. Eichhorn, Q. Wang, A. I. Frenkel, P. Chupas, *ASC Nano* **2009**, *3*, 3127–3137.

85 K. An, S. Alayoglu, T. Ewers, G. A. Somorjai, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *373*, 1–13.

86 T. A. Geschneidtner, Y. A. Diaz Frenandez, S. Syrenova, F. Westerlund, C. Langhammer, K. Moth-Poulsen, *Langmuir* **2014**, *30*, 3041–3050.

87 Z. K. Zheng, T. Tachikawa, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6870–6873.

88 B. Y. Xia, H. B. Wu, X. Wang, X. W. Lou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13934–13937.

89 S. Alayoglu, S. K. Beaumont, G. Melaet, A. E. Lindeman, N. Musselwhite, C. J. Brooks, M. A. Marcus, J. Guo, Z. Liu, N. Kruse, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21803−21809.

90 M. A. Watzky, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10382-10400.

91 J. Gu, Y. Guo, Y. Y. Jiang, W. Zhu, Y. S. Xu, Z. Q. Zhao, J. X. Liu, W. X. Li, C. H. Jin, C. H. Yan, Y. W. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 17697–17706.

92 B. Rodriguez-Gonzalez, A. Burrows, M. Watanabe, C. J. Kiely, L. M. Liz-Marzán, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1755–1759.

93 S. E. Habas, H. Lee, V. Radmilovic, G. A. Somorjai, P. Yang, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 692–697.

94 B. Lim, H. Kobayashi, T. Yu, J. Wang, M. J. Kim, Z.-Y. Li, M. Rycenga, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**,*132*, 2506–2507.

95 Z. Cao, Q. Chen, J. Zhang, H. Li, Y. Jiang, S. Shen, G. Fu, B. Lu, Z. Xie, L. Zheng, Nat. Commun. **2017**, *8*, 15131–15137.

96 G. Krylova, L. J. Giovanetti, F. G. Requejo, N. M. Dimitrijevic, A. Prakapenka, E. V. Shevchenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4384−4392.

97 R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845–910.

98 G. Sharma, A. Kumar, S. Sharma, M. Naushad, R. Prakash Dwivedi, Z. A. ALOthman, G. Tessema Mola, *J. King Saud Univ. Sci.* **2019**, *31*, 257–269.

99 H. Fang, J. Yang, M. Wen, Q. Wu, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705698–1705707.

100 F. Tao, S. Zhang, L. Nguyen, X. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7980–7993.

101 M. Fatmi, M. A. Ghebouli, T. Chihi, S. Boucetta, Z. K. Heiba, *Rom. J. Phys.* **2011**, *56*, 935–951.

102 J. Zhang, G. Chen, D. Guay, M. Chaker, D. Ma, *Nanoscale* **2014**, *6*, 2125–2130.

103 S. K. Singh, A. K. Singh, K. Aranishi, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19638–19641.

104 D. Wu, M. Wen, C. Gu, Q. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 16103–16108.

105 M. Wen, Y. Z. Sun, X. M. Li, Q. S. Wu, Q. N. Wu, C. X. Wang, *J. Power Sources* **2013**, *243*, 299–305.

106 I. Vassalini, L. Borgese, M. Mariz, S. Polizzi, G. Aquilanti, P. Ghigna, A. Sartorel, V. Amendola, I. Alessandri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6589–6593; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1–6.

107 J. W. Hong, M. Kim, Y. Kim, S. W. Han, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16626–16630.

108 S. Song, R. Liu, Y. Zhang, J. Feng, D. Liu, Y. Xing, F. Zhao, H. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6251–6256.

109 X. Wu, L. Tan, D. Chen, X. Meng, F. Tang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 539–541.

110 S. B. Wang, W. Zhu, J. Ke, M. Lin, Y. W. Zhang, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2298–2306.

111 G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Chichester, **2008**.

112 P. Xi, Y. Cao, F. Yang, C. Ma, F. Chen, S. Yu, S. Wang, Z. Zeng, X. Zhang, *Nanoscale* **2013**, *5*, 6124–6130.

113 H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 446–450.

114 W.-C. Liu, G. Melaet, W. T. Ralston, S. Alayoglu, Y. Horowitz, R. Ye, T. Hurlburt, B. Mao, E. Crumlin, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* **2016**, *146*, 1574–1580.

115 D. Martin Alonso, S. G. Wettstein, J. A. Dumesic, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 8075–8098.

116 M. Armbrüster, G. Wowsnick, M. Friedrich, M. Heggen, R. Cardoso-Gil, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9112–9118.

117 D. O. Silva, L. Luza, A. Gual, D. L. Baptista, F. Bernardi, M. J. M. Zapata, J. Morais, J.Dupont, *Nanoscale* **2014**, *6*, 9085–9092.

118 K. Schütte, A. Doddi, C. Kroll, H. Meyer, C. Wiktor, C. Gemel, G. van Tendeloo, R. A. Fischer, C. Janiak, *Nanoscale* **2014**, *6*, 5532–5544.

119 M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedrich, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Hahne, P. Gille, L. Szentmiklósi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girgsdies, D. Rosenthal, R. Schlögl, Yu. Grin, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 690–693.

120 R. Pöttgen, D. Johrendt, *Intermetallics: Synthesis, Structure, Function*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2014**.

121 G. Sauthoff, *Intermetallics*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.

122 R. Ferro, A. Saccone, *Intermetallic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2008**.

123 H. Dale, L. Vegard, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **1928**, *67*, 148-161.

124 W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.* **1926,** 35, 307.

125 C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH, **2012**.

126 J. B. Newkirk, P. J. Black, A. Damjanovic, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 532–533.

127 M. Ellner, S. Kek, B. Predel, *J. Alloys Compd.* **1992**, *189*, 245–248.

128 A. J. McAlister, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 1989, 10, 646–650.

129 P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis,* Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2007**.

130 P. Wasserscheid, W. Keim, *Adv. Synth. Catal.* **2000**, *112*, 3772–3789.

131 H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008***,* 664–682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670.

132 T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084.

133 P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St Petersburg)* **1914**, *8*, 405–422.

134 S. Sugden, H. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 1291–1298.

135 J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *13*, 965–967.

136 J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341–350.

137 J. Holbrey, K. Seddon, *J. Chem. Soc.* **1999**, *13*, 2133–2140.

138 A. Visser, R. Swatloski, W. Reichert, R. Rogers, *Chem. Commun.* **2001**, *135*, 135–136.

139 T. Welton, *Green Chem.* **2011**, *13*, 225–225.

140 J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508−3576.

141 S. A. Forsyth, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 113−119.

142 Y. Lin, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7913–7915.

143 P. Lodge, *Science* **2008**, *312*, 50–51.

144 H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008***,* 664–682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670.

145 T. Welton, *Biophys. Rev.* **2018**, *10*, 691–706.

146 F. H. Hurley, T. P. Weir, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 203–206.

147 J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1361–1368.

148 P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.

149 K. J. Fraser, D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 309–321.

150 J. H. Davis, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072–1077.

151 T. Strassner, S. Ahrens, EP2254871B1, **2008**.

152 D. H. Zaitsau, M. Kaliner, S. Lerch, T. Strassner, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643,* 114–119.

153 T. Strassner, T. Schulz, G. Bernhard, J. Raff, F. Lehmann, EP2739572B1, **2013**.

154 F. Schroeter, S. Lerch, M. Kaliner, T. Strassner, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6215−6219.

155 S. Ahrens, A. Peritz, T. Strassner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7908–7910; *Angew. Chem.* **2009**, *121,* 8048–8051.

156 L. Schmolke, S. Lerch, M. Bülow, M. Siebels, A. Schmitz, J. Thomas, G. Dehm, C. Held, T. Strassner, C. Janiak, *Nanoscale* **2019**, *11*, 4073–4082.

157 F. Castiglione, E. Ragg, A. Mele, G. B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 153–157.

158 T. Yasuda, M. Watanabe, *MRS Bull.* **2013**, *38*, 560–566.

159 P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1166–1167.

160 E. Katz, I. Willner, *Angew. Chem.Int. Ed.* **2004**, *43*, 6042–6108; *Angew. Chem.* **2004**, *116* ,6166–6235.

161 A. Shipway, E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 18–52.

162 A. Aupoix, B. Pégot, G. Vo-Thanh, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1352–1356.

163 I. Dinarès, C. Garcia de Miguel, A. Ibáñez, N. Mesquida, E. Alcalde, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1507–1510.

164 G. Cravotto, E. C. Gaudino, L. Boffa, J.-M. Lévêque, J. Estager, W. Bonrath, *Molecules* **2008**, *13*, 149–156.

165 M. A. Ab Rani, A. Brant, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 16831–16840.

166 S. Wegner, C. Janiak, *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 65–97.

167 C. W. Scheeren, G. Machado, S. R. Teixeira, J. Morais, J. B. Domingos, J. Dupont, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13011–13020.

168 G. S. Fonseca, G. Machado, S. R. Teixeira, G. H. Fecher, J. Morais, M. C. M. Alves, J. Dupont, *J. Col. Interf. Sci.* **2006**, *301*,193–204.

169 Z. He, P. Alexandridis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 18238–18261.

170 S. W. Kang, K. Char, Y. S. Kang, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1308–1311.

171 K. Richter, A. Birkner, A. V. Mudring, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7105–7110.

172 A. Wittmar, M. Ulbricht, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 8425–8433.

173 X. Kang, X. Sun, B. Han, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1011–1030.

174 Y. Pei, W. Huang, *Bimetallic Nanostructures: shape-controlled synthesis for catalysis, plasmonics, and sensing applications*, Wiley-VCH, Chichester, **2018**, S. 360–424.

175 K. An, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 233–248.

176 D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852–7872; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8062–8083.

177 Y. Zhou, C. Jin, Y. Li, W. Shen, *Nano Today* **2018**, *20*, 101–120.

178 S. Nishimura, *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **2001**.

179 M. García-Mota, J. Gómez-Díaz, G. Novell-Leruth, C. Vargas-Fuentes, L. Bellarosa, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez, N. Lópet, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 663–673.

180 G. Vilé, N. Almora-Barrios, S. Mitchell, N. López, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5926–5937.

181 L. Foppa, J. Dupont, C. W. Scheeren, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 16583-16588.

182 M. Siebels, C. Schlüsener, J. Thomas, Y.-X. Xiao, X.-Y. Yang, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 11934–11943.

183 L. O. Nindakova, N. M. Badyrova, V. V. Smirnov, S. S. Kolesnikov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, *420*, 149–158.

184 Y. Xiao, Y. Wang, W. Zhou, X. H. Peng, *Chem. J. Chin. Univ.* **2016**, *37*, 786–792.

185 S. Wegner, C. Rutz, K. Schütte, J. Barthel, A. Bushmelev, A. Schmidt, K. Dilchert, R. A. Fischer, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6330–6340.

186 C. Chen, Y. Huang, Z. Zhang, X.-Q. Dong, X. Zhang, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4612–4615.

187 F. Chen, C. Kreyenschulte, J. Radnik, H. Lund, A.-E. Surkus, K. Junge, M. Beller, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1526−1532.

188 P. Büschelberger, E. Reyes-Rodriguez, C. Schöttle, J. Treptow, C. Feldmann, A. Jacobi von Wangelin, R. Wolf, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 2648–2653.

189 H. Bi, X. Tan, R. Dou, Y. Pei, M. Qiao, B. Sun, B. Zong, *Green Chem*. **2016**, *18*, 2216–2221.

190 Y. Wan, C. Chen, W. Xiao, L. Jian, N. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *171*, 9–13.

191 K. B. Sidhpuria, H. A. Patel, P. A. Parikh, P. Bahadur, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, *Appl. Clay Sci.,* **2009**, *42*, 386–390.

192 E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734–3740.

193 S. K. Sharma, K. B. Sidhpuria, R. V. Jasra, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *335*, 65–70.

194 A. Stanislaus, B. H. Cooper, *Catal. Rev. Sci. Eng*. **1994**, *36*, 75–123.

195 J.-F. Le Page, *Applied Heterogeneous Catalysis: Design, Manufacture, Use of Solid Catalysts*, CRC Press, Paris, **1987**.

196 J. Struijk, J. J. F. Scholten, *Appl. Catal. A* **1992**, *82*, 277–287.

197 G. Chacón, J. Dupont, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 333–341.

198 https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-amines-market (Stand: 11.09.2019)

199 A. Ricci, *Modern Amination Methods*, Wiley-VCH, New York, **2000**.

200 Y. Liu, S. He, Z. Quan, H. Cai, Y. Zhaoa, B. Wang, *Green Chem.* **2019**, *21*, 830–838.

201 N. Yan, C. Xiao, Y. Kou, *Coord. Chem. Rev.* **2010***, 254,* 1179–1218.

202 A. Cao, R. Luc, G. Vese, *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2010**, *12*, 13499–13510.

203 C. X. Xiao, Z. P. Cai, T. Wang, Y. Kou, N. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47,* 746–749; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 758–761.

204 N. G. Garcia-Pena, R. Redon, A. Herrera-Gomez, A. L. Fernandez-Osorio, M. Bravo-Sanchez, G. Gomez-Sosa, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *340*, 25–34.

205 P. Meric, K. M. K. Yu, A. T. S. Kong, S. C. Tsang, *J. Catal.* **2006**, *237*, 330–336.

206 M. Niu, Y. Wang, W. Li, J. Jiang, Z. Jin, *Catal. Commun.* **2013**, *38*, 77–81.

207 I. L. Simakova, D. Yu. Murzin, *Advanced Nanomaterials for Catalysis,* Elsevier, Amsterdam, **2019**.

208 H. H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente,* S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1999**.

209 R. Ferraccioli, D. Borovika, A.-E. Surkus, C. Kreyenschulte, C. Topf, M. Beller, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 499–507.

210 P. Jiang, X. Li, W. Gao, X. Wang, Y. Tang, K. Lan, B. Wang, R. Li, *Catal. Commun.* **2018**, *111*, 6–9.

211 S. Sandl, F. Schwarzhuber, S. Pöllath, J. Zweck, A. Jacobi von Wangelin, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 3403–3407.

212 R. Xu, T. Xie, Y. Zhang, Y. Li, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 055602–055606.

213 R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch synthesis,* Academic Press, Orlando, **1984**.

214 F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst. Chem.* **1923**, *4*, 276–285.

215 H. H. Scorch, N. Goulombic, R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses,* Wiley-VCH, New York, **1951**.

216 M. E. Dry, *Appl. Catal. A* **1996**, *138,* 319–344.

217 G. L. Bezemer, J. H. Bitter, H. P. C. E. Kuipers, H. Oosterbeek, J. E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijen, A. Jos van Dillen, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3956–3964.

218 J. P. den Breejen, P. B. Radstake, G. L. Bezemer, J. H. Bitter, V. Frøseth, A. Holmen, K. P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7197–7203.

219 W. T. Ralston, W.-C. Liu, S. Alayoglu, G. Melaet, *Top. Catal.* **2018**, *61*, 1002–1015.

220 C. Dietrich, G. Uzunidis, Y. Träutlein, S. Behrens*, J. Vis. Exp.* **2018**, *138*, e58058.

221 L. Wang, L. Wang, J. Zhang, X. Liu, H. Wang, W. Zhang, Q. Yang, J. Ma, X. Dong, S. J. Yoo, J.-G-Kim, X. Meng, F.-S. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6104–6108; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6212–6216.

222 J. Dupont, J. D. Scholten*, Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780–1804.

223 P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945.

224 M. Cokoja, H. Parala, A. Birkner, R. A. Fischer, O. Margeat, D. Ciuculescu, C. Amiens, B. Chaudret, A. Falqui, P. Lecante, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *11*, 1599–1603.

225 C. Rutz, L. Schmolke, V. Gvilava, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 130–135.

226 K. Klauke, I. Gruber, T.-O. Knedel, L. Schmolke, J. Barthel, H. Breitzke, G. Buntkowsky, C. Janiak *Organometallics* **2018**, *37*, 298–308.

227 S. Abdpour, E. Kowsari, M. R. Alavi Moghaddam, L. Schmolke, C. Janiak, *J. Solid State Chem.* **2018**, *266*, 54–62.

228 T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, B. Moll, E. Hastürk, S. Gökpinar, H. Breitzke, C. Schlüsener, L. Schmolke, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14048–14053.

229 T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, C. Schlüsener, A. Goldman, H. Breitzke, B. Moll, L. Schmolke, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Inorg. Chem.* **2019**, *58,* 10965–10973.

230 J. Weßing, C. Göbel, B. Weber, C. Gemel, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3517-3525.

231 E. Aragon, K. Jardet, P. Satre, A. Sebaoun, *J. Therm. Anal. Calorim.* **1998**, *53*, 769–784.

232 K. Maier, M. Kunzer, U. Kaufmann, J. Schneider, B. Monemar, I. Akasaki, H. Amano, Mater. Sci. Forum **1994**, *93*, 143–147.

233 A. Fazzio, J. R. Leite, *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 4710–4720

234 D. W. Covington, J. Comas, P. W. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *37*, 1094–1096.

235 Z. Li, D. Kuen Lee, M. Coulter, L. N. J. Rodriguez, R. G. Gordon, *Dalton Trans.* **2008**, 2592–2597.

236 S. Dagorne, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics* **1999**, *18*, 4619–4623.

237 D. P. Dinega, M. G. Bawendi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1906–1909; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1788–1791.

238 P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, *17,* 1305–1314.

239 S. Rösler, J. Obenauf, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7998–8001.

240 F. Chen, C. Topf, J. Radnik, C. Kreyenschulte, H. Lund, M. Schneider, A.-E. Surkus, L. He, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8781–8788.

241 G. Zhang, B. L. Scott, S. K. Hanson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12102–12106; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12268 –12272.

242 D. Gärtner, A. Welther, B. R. Rad, R. Wolf, A. Jacobi von Wangelin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3722–3726; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3796 –3800.

243 F. Chen, A.-E. Surkus, L. He, M.-M. Pohl, J. Radnik, C. Topf, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11718–11724.

244 Z. Wie, Y. Chen, J. Wang, D. Su, M. Tang, S. Mao, Y. Wang, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5816–5822.

245 R. Adam, J. R. Cabrero-Antonino, A. Spannenberg, K. Junge, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3216–3220; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1–6.

246 C. Üffing, A. Ecker, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **2008**, *17*, 2373–2375.

247 C. M. Davis, K. A. Curran, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 1822–1823.

248 W. L. F. Armarego, C. Li Lin Chai, *Purification of Laboratory Chemicals,* Elsevier, Oxford **2009**.

249 J. C. de Jesus, P. A. R. Pires, R. Mustafa, N. Riaz, O. A. El Seoud, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 15952–15963.

250 P. D. Barthen, W. P. D. Frank, N. D. Ignatyev, K. D. Koppe, DE 102009031022 A1.

251 U. Bürger, A. Delay, F. Mazenod, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *243*, 2106–2111.

252 G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 11–19.

253 H. Bürger, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **1963**, *94*, 1007–1012.