



Ionische Flüssigkeiten: Synthese, Charakterisierung und Verwendung in der Nanopartikelsynthese

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

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

vorgelegt von

Alexa Schmitz

aus Düsseldorf

Düsseldorf, August 2020

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

1. Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. Christoph Janiak
2. Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung:

Eidesstattliche Erklärung

Ich, Frau Alexa Schmitz, versichere an Eides statt, dass die vorliegende 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

Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak für die Möglichkeit diese Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen und die Betreuung während dieser Zeit. Weiter bedanke ich mich für den gewährten wissenschaftlichen Freiraum sowie die Unterstützung bei der Erstellung der Publikationen.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates und die aufmunternde Unterstützung auch in weniger erfolgreichen Momenten.

Dem gesamten Arbeitskreis gilt mein Dank für die Zusammenarbeit und die Unterstützung in jeder Form in den letzten Jahren. Aber auch für jede Feier und Unternehmung außerhalb der Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt dabei folgenden Personen:

Zunächst meinen Nano-Kollegen Beatriz Giesen, Dr. Marvin Siebels, Dr. Karsten Klauke und Dr. Laura Schmolke für die stetige fachliche Diskussion sowie alle Abende und Feiern außerhalb der Uni und den Urlaub auf Mallorca.

Ein weiterer großer Dank geht an Moritz Steinert, danke für den Ruhepol den du mir in den letzten Jahren geboten hast. Für jedes beruhigende Gespräch, für jedes beruhigende Bier und deine Freundschaft. Danke, dass ich meinen Frust immer wieder bei dir loswerden konnte und du mit deiner ruhigen und entspannten Art dafür gesorgt hast, dass ich wieder klar sehen konnte. Danke, dass du auch außerhalb der Arbeit stets für mich da warst. Für jedes informative und lockere Telefonat, ein Hoch auf die Telefonflat.

Bastian Moll danke ich für alle fachlichen Gespräche und besonders seiner Unterstützung bei dem Projekt mit den Gold-Nanopartikeln.

Dr. Carsten Schlüsener danke ich für seine REM-Messungen, aber auch für jeden angenehmen Nachmittag im Stadion und all seinen Rat. Danke auch fürs Korrekturlesen und für deine Freundschaft. Danke für die soziale Interaktion in der Corona Krise.

Dr. Laura Schmolke danke ich für all Ihre Messungen an der IC, KFT oder XPS aber auch für den stetigen fachlichen Austausch während der Promotion sowie für jede Ablenkung außerhalb der Uni vor allem unsere Liebe zur Fortuna.

Dr. Karsten Klauke danke ich für all seine NMR-Messungen aber auch für seinen stetigen fachlichen Rat und jede Diskussion.

Simon Millan danke ich für seine stets aufmunternden Worte, die er doch immer mit viel Ironie verpackt hat, mit denen er mir immer wieder ein Lächeln ins Gesicht zaubern konnte.

Für all die unzähligen TEM-Messungen danke ich Beatriz Giesen, Dr. Juri Barthel, Steffi Bügel, Dr. Marvin Siebels, Marcell Demandt und Marius Otten.

Alex Spieß danke ich für die Hilfe bei den letzten IC- und KFT-Messungen.

Tim-Oliver Knedel danke ich für seine Messungen sämtlicher Einkristalle und die Unterstützung am UV/VIS.

Natürlich danke ich auch den Festangestellten Annette Ricken, Birgit Tommes und Marcell Demandt für ihre Hilfe bei allen Messungen sowie bei technischen Problemen. Ein ganz besonderer Dank gilt dabei Annette für ihre große Hilfe bei den AAS-Messungen für die Revision des Eisen/Aluminium-Manuskriptes. Danke für die unzähligen Stunden der Methodenfindung. Bei allen Kooperationspartnern möchte ich mich für die produktive Zusammenarbeit bedanken. Besonders Mark Bülow und Prof. Dr. Christoph Held von der TU Dortmund für alle Berechnungen und Enzym-Katalysen sowie Dr. Hajo Meyer, Michael Meischein und Prof. Dr. Alfred Ludwig von der Ruhr Universität Bochum für die Zusammenarbeit im Rahmen des Eisen/Aluminium Projektes. Dr. Dzmitry Zaitsau und Herrn Prof. Dr. Sergey Verevkin von der Universität Rostock danke ich für die Zusammenarbeit bei den Dampfdruckmessungen.

Meinen Bachelor Absolventen Vivian Küll, Dana Schmidt und Fabian Junglas danke ich für ihr Interesse und ihre engagierte Arbeit. Besonders Dana Schmidt und Fabian Junglas vielen Dank für die hervorragende Arbeit und Weiterentwicklung zu den Tetrahydrothiophen-basierten ionischen Flüssigkeiten und eure herausragende Unterstützung zur Vervollständigung aller Ergebnisse. Danke für eure unzähligen Stunden im Labor, wenn ich doch wieder auf neue Ideen kam.

Mein größter Dank gilt meiner Familie für ihren Rückhalt während meines gesamten Studiums sowie das Korrekturlesen dieser Dissertation. Danke, dass ihr mich in all den Jahren immer wieder unterstützt und aufgemuntert habt.

Inhaltsverzeichnis

I. Publikationsliste.....	II
II. Kurzfassung	V
III. Abstract.....	VI
IV. Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
1.1 Metall-Nanopartikel	1
1.2 Nanolegierungen.....	4
1.3 Metallkomplexe	9
1.4 Ionische Flüssigkeiten	13
1.5 Graphen.....	16
1.6 Nanopartikel in der Katalyse.....	18
2 Motivation.....	19
3 Kumulativer Teil.....	20
3.1 Synthesis of metal-fluoride nanoparticles supported on thermally reduced graphite oxide	20
3.2 Synthesis of plasmonic Fe/Al nanoparticles in ionic liquids.....	54
3.3 Odd-even effect for efficient bioreactions of chiral alcohols and boosted stability of the enzyme.....	83
3.4 Tetrahydrothiophene-based ionic liquids: Synthesis and thermodynamics characterizations	101
3.5 Co-Autor Veröffentlichungen	171
4 Unveröffentlichte Arbeit	197
4.1 Precursoren.....	197
4.2 Nanopartikelsynthese.....	205
4.3 Hydrierung mit Ruthenium-Nanopartikeln	227
5 Experimentalteil.....	230
5.1. Verwendete Chemikalien.....	230
5.2 Geräte und Messparameter.....	231
5.3 Präparativer Teil.....	234
6 Zusammenfassung.....	244
7 Literaturverzeichnis	253

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2016 bis August 2020 an der Heinrich-Heine-Universität am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christoph Janiak angefertigt.

I. Publikationsliste

Alexa Schmitz, Kai Schütte, Vesko Ilievski, Juri Barthel, Laura Burk, Rolf Mülhaupt, Junpei Yue, Bernd Smarsly, Christoph Janiak: *“Synthesis of metal-fluoride nanoparticles supported on thermally reduced graphite oxide”*

Beilstein J. Nanotechnol. **2017**, 8, 2474–2483. DOI: 10.3762/bjnano.8.247

Simon Millan, Beatriz Gil-Hernandez, Emrah Hastürk, Alexa Schmitz, Christoph Janiak: *„A 2D Zinc Coordination Polymer Built from the Mono-deprotonated 4,4'-Azobis(3,5-dimethyl-1H-pyrazole) Ligand”*

Z. Anorg. Allg. Chem. **2018**, 644, 1311-1316. DOI: 10.1002/zaac.201800286

Francois Eya'ane Meva, Agnes Antoinette Ntomba, Philippe Belle Ebanda Kedi, Edmond Tchoumbi, Alexa Schmitz, Laura Schmolke, Maximilian Klotowski, 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

Emrah Hastürk, Carsten Schlüsener, Julian Quodbach, Alexa Schmitz, Christoph Janiak: *„Shaping of metal-organic frameworks into mechanically stable monoliths with poly(vinyl alcohol) by phase separation technique”*

Microporous Mesoporous Mat. **2019**, 280, 277-287. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.02.011

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

Carsten Schlüsener, Mergime Xhinovci, Sebastian-Johannes Ernst, Alexa Schmitz, Niels Tanert, Christoph Janiak: *“Solid-Solution Mixed-Linker Synthesis of Isorecticular Al-Based MOFs for an Easy Hydrophilicity Tuning in Water-Sorption Heat Transformations”*

Chem. Mater. **2019**, 31, 4051-4062. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00617

Simon Millan, Beatriz Gil-Hernandez, Erik Milles, Serkan Gökpınar, Gamall Makhloufi, [Alexa Schmitz](#), Carsten Schlüsener, Christoph Janiak: „*rtl-M-MOFs (M = Cu, Zn) with a T-shaped bifunctional pyrazole-isophthalate ligand showing flexibility and S-shaped Type F-IV sorption isotherms with high saturation uptakes for M = Cu*”
Dalton Trans. **2019**, 48, 8057-8067. DOI: 10.1039/C9DT01499C

Laura Schmolke, Bernhard Gregori, Beatriz Giesen, [Alexa Schmitz](#), Juri Barthel, Lena Staiger, Roland A. Fischer, Alexander Jacobi von Wangelin, Christoph Janiak: „Bimetallic Co/Al nanoparticles in an ionic liquids: synthesis and application to alkyne hydrogenation”
New. J. Chem. **2019**, 43, 16583-16594. DOI: 10.1039/C9NJ03622A

Serkan Gökpınar, Sebastian-Johannes Ernst, Emrah Hastürk, Marc Möllers, Ilias El Aita, Raphael Wiedey, Niels Tannert, Sandra Nießing, Soheil Abdpour, [Alexa Schmitz](#), Julian Quodbach, Gerrit Földner, Stefan K. Henninger, Christoph Janiak: „Air-Con Metal-Organic Frameworks in Binder Composites for Water Adsorption Heat Transformation Systems”
Ind. Eng. Chem. Res. **2019**, 58, 21493-21503. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b04394

Dzmitry H. Zaitsau, [Alexa Schmitz](#), Christoph Janiak, Sergey Verevkin: „Heat capacities of ionic liquids based on tetrahydrothiophenium cation and NTf₂⁻ anion”
Thermochim. Acta **2020**, 686, 178547. DOI: 10.1016/j.tca.2020.178547

[Alexa Schmitz](#), Hajo Meyer, Michael Meischein, Alba Garzón Manjón, Laura Schmolke, Beatriz Giesen, Carsten Schlüsener, Paul Simon, Yuri Grin, Roland A. Fischer, Christina Scheu, Alfred Ludwig, Christoph Janiak: „Synthesis of plasmonic Fe/Al nanoparticles in ionic liquids”
RSC Adv. **2020**, 10, 12891-12899. DOI: 10.1039/d0ra01111h

Karsten Klauke, [Alexa Schmitz](#), Ann-Christin Swertz, Björn B. Beele, Beatriz Giesen, Carsten Schlüsener, Christoph Janiak, Fabian Mohr: „Acylselenoureate bis(chelates) of lead: Synthesis, structural characterization and microwave-assisted formation of PbSe nano- and microstructures”
New J. Chem. **2020**, 44, 7719-7726. DOI: 10.1039/D0NJ01433H

Carsten Schlüsener, Dustin Nils Jordan, Mergime Xhinovci, Tobie J. Matemb Ma Ntep, [Alexa Schmitz](#), Beatriz Giesen, Christoph Janiak: „Probing the limits of linker substitution in aluminum MOFs through water vapor sorption studies: mixed-MOFs instead of mixed-linker CAU-23 and MIL-160 materials“

Dalton Trans. **2020**, 49, 7373-7383. DOI: 10.1039/D0DT01044H

Mark Bülow und [Alexa Schmitz](#), Termeh Mahmoudi, Dana Schmidt, Fabian Junglas, Christoph Janiak, Christoph Held: „Odd-even effect for efficient bioreactions of chiral alcohols and boosted stability of the enzyme“

RSC Adv. **2020**, 10, 28351-28354. DOI: 10.1039/d0ra05406b

Saskia Menzel, Simon Millan, Simon-Patrick Höfert, Alex Nuhnen, Serkan Gökpınar, [Alexa Schmitz](#), Christoph Janiak: „Increase of network hydrophilicity from sql to lvt supramolecular isomers of Cu-MOFs with the mixed-functional 4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)benzoate linker“

Dalton Trans. **2020**, submitted.

Bastian Moll, Tim Müller, Carsten Schlüsener, [Alexa Schmitz](#), Philipp Brandt, Christoph Janiak: „Modulated synthesis of thiol-functionalized fcu and hcp UiO-66(Zr) for the removal of silver(I) ions from water“

Mater. Adv. **2020**, submitted.

[Alexa Schmitz](#), Mark Bülow, Dana Schmidt, Dzmitry H. Zaitsau, Fabian Junglas, Tim-Oliver Knedel, Sergey P. Verevkin, Christoph Held, Christoph Janiak: „Tetrahydrothiophene-based ionic liquids: Synthesis and thermodynamics characterizations“

ChemistryOpen **2020**, submitted.

II. Kurzfassung

Metall-Nanopartikel (M-NP) zeichnen sich durch Ihre, im Vergleich zum Bulkmaterial, veränderten Eigenschaften besonders aus. Da sie sich jedoch in einem energetisch ungünstigen Zustand befinden kommt es, wenn die Oberfläche nicht geschützt wird, zur Agglomeration. Um die NP zu schützen und dennoch ihre Eigenschaften zu behalten, können ionische Flüssigkeiten (ILs) verwendet werden, welche nur schwach an die Oberfläche koordinieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Bildung von mono- und bimetalischen NP untersucht und neue ILs synthetisiert und charakterisiert. Ergebnisse dieser Arbeiten konnten in vier Publikationen in wissenschaftlichen Fachjournalen veröffentlicht werden.

Zunächst wurde die Synthese von Metallfluorid-NP auf thermisch reduziertem Graphitoxid (TRGO) durchgeführt. Es konnten erfolgreich EuF_3 -, PrF_3 -, und FeF_2 -NP auf vier verschiedenen TRGOs immobilisiert werden. Für CoF_2 -NP gelang die Immobilisierung lediglich auf TRGO-SH. Galvanostatische Lade-/Entladeprofile des FeF_2 @TRGO-400 Materials zeigten eine gute Ratenleistung, z.B Kapazitäten von 220 und 130 mAh/g bei einer Stromdichte von 200 bzw. 500 mA/g, was sie für die Verwendung als Akkumulatoren interessant macht. Weiter wurden bimetalische Fe/Al-NP durch Bottom-Up und Top-Down Verfahren hergestellt. Durch ein Bottom-Up Verfahren konnten FeAl-NP synthetisiert werden, welche jedoch auf einem amorphen Untergrund lagen (für FeCl_2 & LiAlH_4 und $[\text{LiFe}(\text{btsa})_3]$ & LiAlH_4 , btsa = bis(trimethylsilyl)amid); für den Ansatz aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $(\text{AlCp}^*)_4$ konnten vollständig oxidierte FeAl_2O_4 -NP gewonnen werden. Beim Top-Down Verfahren mittels Magnetron Sputtersystem konnten kleine $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ -NP identifiziert werden. Die Partikel in $[\text{OPy}][\text{NTf}_2]$ zeigten eine rote Farbe mit einer Absorptionsbande bei 520 nm ähnlich der Plasmonenresonanz von Au-NP. Somit scheinen die Partikel eine ähnliche elektronische Struktur zu besitzen.

In zwei weiteren Veröffentlichungen wurden zunächst die Salze $[\text{C}_n\text{THT}][\text{I}]$ und $[\text{C}_n\text{THT}][\text{BPh}_4]$ ($n = 4-10$) hergestellt und charakterisiert. Anschließend wurden die ILs $[\text{C}_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ synthetisiert. Es wurden unter anderem die Viskositäten, Dichten und Dampfdrücke experimentell bestimmt und mittels PC-SAFT modelliert. Zum Schluss konnten noch die Löslichkeiten der ILs in Wasser bestimmt werden. Diese ILs mit $n = 4-8$ wurden danach in der ADH katalysierten Reaktion von 4-Methylacetophenon (Me-ACP) zu 1-(4-Methylphenyl)ethanol (Me-PE) untersucht, da sie sich für die Nanopartikelstabilisierung als nicht vielversprechend zeigten. Dabei konnte ein sogenannter odd-even Effekt festgestellt werden. Hierbei zeigten sich für gerade Kettenlängen eine Minderung im Umsatz der Reaktion und für die ungeraden Kettenlängen eine deutliche Steigerung. Ein solcher Effekt trat bei der Katalyse von Acetophenon nicht auf, dort gab es nur einen linearen Verlauf. Dieser odd-even Effekt wurde dabei auf die molekulare Wechselwirkung des methylierten Produktes Me-PE mit dem ungeraden Kation der IL zurückgeführt. Messungen der kritischen Mizellenkonzentrationen (CMC) zeigten, dass durch die Zugabe von Me-PE die Mizellbildung gehemmt wurde.

III. Abstract

Metal nanoparticles (M-NP) are particularly distinguished by their properties, which are different from those of bulk material. However, since they are in an energetically unfavorable state, agglomeration occurs if the surface is not protected. In order to protect the NP and still retain their properties, ionic liquids (ILs) can be used, which only weakly coordinate with the surface. In this work the formation of mono- and bimetallic NP was investigated and new ILs were synthesized and characterized. Results of this work were published in four scientific journals. First, the synthesis of metal-fluoride NP supported on thermally reduced graphite oxide (TRGO) was performed. EuF_3 -, PrF_3 - and FeF_2 -NP were successfully immobilized on four different TRGO types. For CoF_2 -NP the immobilization was only possible on TRGO-SH. Electrostatic charge/discharge profiles of the FeF_2 @TRGO-400 material indicated a good rate performance, e.g. capacities of 220 and 130 mAh/g at current densities of 200 and 500 mA/g, respectively, which makes them interesting for use as accumulators.

Furthermore, bimetallic Fe/Al-NP were produced by bottom-up and top-down processes. With the bottom-up, FeAl-NP could be synthesized but they were on an amorphous background (for FeCl_2 & LiAlH_4 and $[\text{LiFe}(\text{btsa})_3]$ & LiAlH_4 , btsa = bis(trimethylsilyl)amide) and for the preparation from $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $(\text{AlCp}^*)_4$ completely oxidized FeAl_2O_4 -NP could be identified. In the top-down process, using a magnetron sputtering system, small $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ -NP could be identified after thermal and electron-beam annealing. The particles in $[\text{OPy}][\text{NTf}_2]$ showed a red color with an absorption band at 520 nm, similar to the plasmon resonance of Au-NP. Thus, the particles appear to have a similar electronic structure.

In two further publications, the salts $[\text{C}_n\text{THT}][\text{I}]$ and $[\text{C}_n\text{THT}][\text{BPh}_4]$ ($n = 4-10$) were prepared and characterized. Subsequently, the room temperature ILs (RTILs) $[\text{C}_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ were synthesized and extensively characterized. Viscosities, liquid densities and vapor pressures were also determined experimentally and modelled using PC-SAFT. Finally, the solubilities of the ILs in water could be determined.

These RTILs with $n = 4-8$ were then investigated in the ADH catalyzed reaction of 4-methylacetophenone (Me-ACP) to 1-(4-methylphenyl)ethanol (Me-PE), as they did not show any promise for nanoparticle stabilization. An odd-even effect could be found. For even chain lengths, a reduction in the reaction conversion was found and a significant increase for odd chain lengths. Such an effect did not occur in the catalysis of acetophenone, where there was only a linear course. This odd-even effect was attributed to the molecular interaction of the methylated product Me-PE with the odd cation of IL. Critical micelle concentration (CMC) measurements showed that the addition of Me-PE inhibited micelle formation.

IV. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen chemischer Verbindungen

acac	Acetylacetonat
ACN	Acetonitril
ADH	Alkoholdehydrogenase
AMD	Amidinat(e)
ACP	Acetophenon
BDC	1,4-Benzoldicarbonsäure, Terephthalsäure
[BMIm][BF ₄]	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
[BMIm][Cl]	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
btsa	Bis(trimethylsilyl)amid
[BPy][NTf ₂]	1-Butylpyridiniumtriflatimid
[C ₁ MIm][MeSO ₄]	1-Methyl-3-methylimidazoliummethyllsulfat
[C ₄ MIm]	1-Butyl-3-methylimidazolium
[C _n THT] ⁺	Alkyltetrahydrothophenium
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien
DMF	Dimethylformamid
dpm	Tris(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionato)
FDC	2,5-Furandicarboxylat
H ₂ azpa	4,4-Azobis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol)
H ₃ lsa-az-dmpz	5-(4-(3,5-Dimethyl-1H-pyrazolyl)azo)isophthalsäure
HMAc	Mercaptoessigsäure
H ₂ mpba	4-(3,5-Dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)benzoesäure
IPA	Isophthalat
LDA	Lithumdiisopropylamid
Me-ACP	4-Methylacetophenon
MeOH	Methanol
Me-PE	1-(4-Methylphenyl)ethanol
NADH	Nicotinamadenindinukleotid
NTf ₂ ⁻	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid $\triangleq$ Triflatimid
ODC	Octadecen
[OPy][NTf ₂]	1-Octylpyridiniumtriflatimid
PE	1-Phenylethanol
PC	Propylencarbonat
PVA	Poly(vinyl)alkohol
TDC	2,5-Thiophendicarboxylat

TFO ⁻	Trifluoromethylsulfonat
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	Tetramethylethylendiamin
tmpda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,3-propandiamin
THT	Tetrahydrothiophen
THT-ILs	Tetrahydrothiophen-basierte ionische Flüssigkeiten

Physikalische Einheiten

°	Grad
°C	Grad Celsius
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 100 \text{ pm}$, $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$)
A	Ampere
cm	Zentimeter (10^{-2} m)
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
h	Stunde
Hz	(SI-Einheit für Frequenz, $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$)
J	Joule
K	Kelvin
kJ	Kilojoule (10^3 J)
kV	Kilovolt
kg	Kilogramm
L	Liter
m	Meter
mA	Milliampere
mbar	Millibar
MHz	Megahertz (10^6 Hz)
min	Minute (60 s)
µL	Mikroliter (10^{-6} L)
mL	Milliliter (10^{-3} L)
µm	Mikrometer (10^{-6} m)
mm	Millimeter (10^{-3} m)
mmol	Millimol (10^{-3} mol)
mol	Mol (SI-Einheit der Stoffmenge (6.02×10^{23} Teilchen))
nm	Nanometer ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)
ppm	Parts per million (Millionstel)
U	Umdrehung
W	Watt

Sonstige Abkürzungen

Ø	Durchschnitt
% d. Th.	Prozent der theoretischen Ausbeute
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
act.	Aktiviert

AHPs	Adsorptionswärmepumpen
ALD	Atomic layer deposition
a.s	As synthesized, direkt nach der Synthese
at.%	Atomprozent
ATR-IR	Attenuated total reflection Infrarotspektroskopie
bcc	Body centered cubic
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
br	Broad, breit
calc.	Kalkuliert
CAU	Christian-Albrechts-Universität
CDG	Chemically derived graphene
CMC	Critical micelle concentration, Kritische Mizellenkonzentration
COD	Crystallography Open Database
CTF-1	Covalent triazin framework
CVD	Chemical vapor deposition
DC	Direct current, Gleichstrom
deg.	Degased, entgast
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DLVO	Dejaguin-Landau-Verwey-Overbeek
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ePC-SAFT	Electrolyte Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory
eq.	Äquivalente
<i>et al.</i>	Et alii/aliae/alia (und andere)
exp.	Experimental
fcc	Face centered cubic
fcu	Kubisch flächenzentrierten
FFT	Fast Fourier Transformation
gew.%	Gewichtsprozent
GF-AAS	Graphite furnace atomic absorption spectrometry
hcp	Hexagonal dichteste Packung
HR-TEM	Hochauflösende Transmissionselektronenspektroskopie
IC	Ionenchromatographie
ICP-AES/OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-MS	Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ILs	Ionische Flüssigkeiten
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	International Union of Pure & Applied Chemistry

KFT	Karl-Fischer Titration
Lit.	Literatur
LVCC	Laser vaporization-controlled condensation
m	Medium, mittel
MIL	Matériaux de l'Institut Lavoisier
MOF	Metal organic framework, Metallorganische Gerüstverbindung
mp	Melting point, Schmelzpunkt
MW	Mikrowelle
NMR	Nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanzspektroskopie
NP	Nanopartikel
n.v.	Nicht verfügbar
PXRD	Pulverröntgendiffraktometrie
REM/SEM	Rasterelektronenmikroskop, scanning electron microscope
RTILs	Room temperature ionic liquids
s	Strong, stark
SAED	Selected area (electron) diffraction
SBU	Secondary building unit
scd	Nach überkritischer Trocknung
sh	Sharp, scharf
sql	Square lattice
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop, scanning TEM
TAAILs	Tunable Aryl alkyl ionic liquids
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
theo.	Theoretisch
TOF	Turnover Frequency
TRGO	Thermisch reduziertes Graphitoxid
u.a.	Unter anderem
UiO	Universitetet i Oslo
UV/vis	Ultraviolet/visible
w	Weak, schwach
wt. %	Gewichtsprozent
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie, X-ray photoelectron spectroscopy

1 Einleitung

1.1 Metall-Nanopartikel

Das Wort Nanopartikel (NP) leitet sich von dem Wort *nanos* ab; dieses stammt aus dem Griechischen und bedeutet *Zwerg* oder *zwerghaft*.¹ Seitdem NP das erste Mal im 19. Jahrhundert erwähnt wurden, hat das Interesse an ihnen stetig zugenommen.² Mittlerweile finden Nanopartikel in vielen Forschungsgebieten der Biologie, Physik und Chemie Berücksichtigung.³⁻⁷ Laut Definition handelt es sich um NP, wenn ihre Größe zwischen 1 und 100 nm liegt.⁸ In Abbildung 1 ist zum besseren Verständnis der Größenordnung die Einordnung der Nanomaterialien im Vergleich zu einigen Naturstoffen dargestellt.⁹

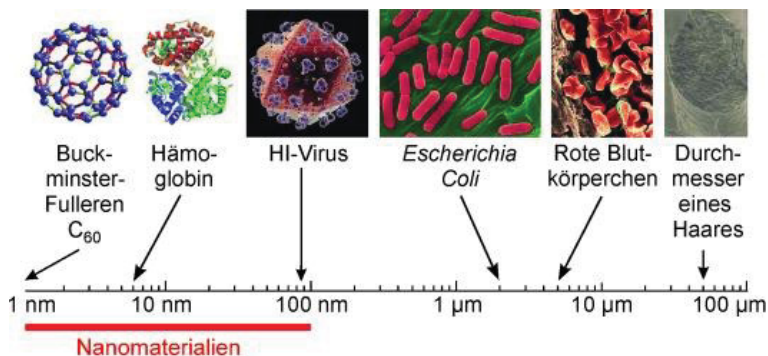


Abbildung 1 Längenskala zur Einordnung von Nanomaterialien. Nachdruck von Ref. 1, mit Genehmigung von © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

In der Nanopartikelsynthese sind zwei gegenläufige Arten von Verfahren bekannt:¹⁰ Im Top-Down Verfahren werden mittels Kugelmøhlen makroskopische Teilchen auf Nanometergröße zerkleinert.^{11,12} Diese, meist kostengünstige, Methode stellt eine einfache Synthesemöglichkeit von NP dar, allerdings sind die geringe Kontrolle über die Partikelgröße und die Größenverteilung Nachteile dieser Methode.¹³ Das zweite Verfahren ist das Bottom-Up Verfahren; bei diesem Verfahren werden mittels chemischer oder physikalischer Prozesse Strukturen aus Atomen oder Molekülen aufgebaut.¹⁴

In Abbildung 2 sind beide Verfahren in vereinfachter Form dargestellt.

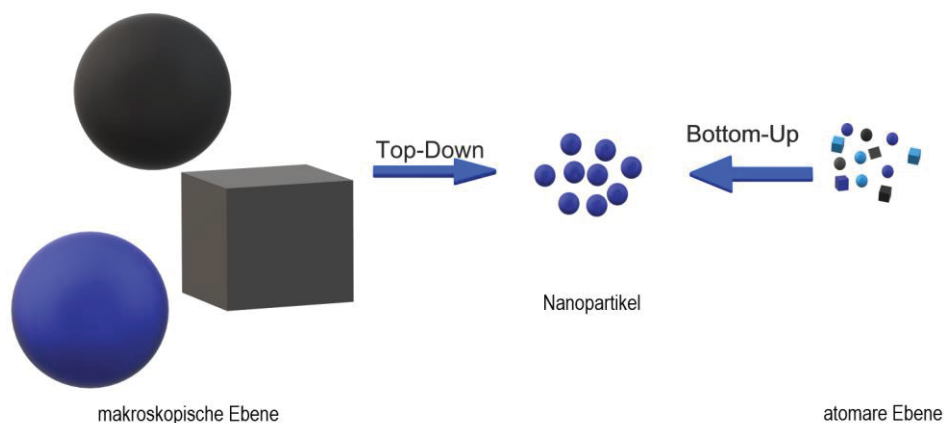


Abbildung 2 Darstellung der zwei Herstellungsprozesse von Nanopartikeln. Wiederdarstellung von Referenz 10.

Bei dem Bottom-Up Verfahren werden am häufigsten Fällungsprozesse verwendet; diese zählen zu den Synthesen in der Flüssigphase.^{15,16} Zu den Fällungsprozessen zählen auch die literaturbekannten mikrowellengestützten Zersetzungen von Vorläuferverbindungen, den sog. Precursoren.¹⁷⁻¹⁹ Die Größe und die Verteilung der Partikel wird in erster Linie durch die Kinetik, jedoch auch durch die Thermodynamik gesteuert.¹⁰ Durch die Wahl von Precursoren, Reduktionsmittel, Reaktionstemperatur und pH-Wert lassen sich Größe, Kristallinität und Form der NP beeinflussen.²⁰ Ein weiterer häufig verwendeter Prozess ist die Synthese in der Gasphase (Chemical Vapor Deposition (CVD)). Hierbei werden die Verbindungen bei Temperaturen um die 1000 °C in die Gasphase gebracht, reagieren um das Werkstück herum und scheiden sich dann dort ab.^{21,22}

Aus der geringen Größe der NP resultieren Eigenschaften, welche sich deutlich von denen des Bulkmaterials abheben.²³ Die Unterschiede umfassen magnetische, optische und elektrische Eigenschaften.^{9,24,25} Einen wichtigen Aspekt in dieser Hinsicht stellt ein deutlich höheres Verhältnis von Oberflächenatomen zu Volumenatomen als im Bulkmaterial dar. So kommt es zu einer Absenkung des Schmelzpunktes mit abnehmendem Partikeldurchmesser.²⁶

Die Atome an der Oberfläche besitzen ungesättigte Bindungen. Dieser Zustand ist energetisch von Nachteil.^{9,27} Er führt bei NP zur Agglomeration^{27,28} dieses Phänomen ist auch unter dem Namen Ostwald-Reifung bekannt.²⁹⁻³¹ Bei der Ostwald-Reifung handelt es sich um einen exothermen Prozess,³² somit ist die Bildung unendlich ausgedehnter Festkörper gegenüber der kleiner Nanopartikel immer bevorzugt.³³ Die Bildung der Keime zur Synthese von NP hingegen ist, dem Modell von La Mer und Dinegar entsprechend, ein endothermer Prozess. Das Aufspalten von Bindungen in der Ausgangsverbindung und die Entfernung von Solvathüllen benötigt Energie (Abbildung 3).³⁴

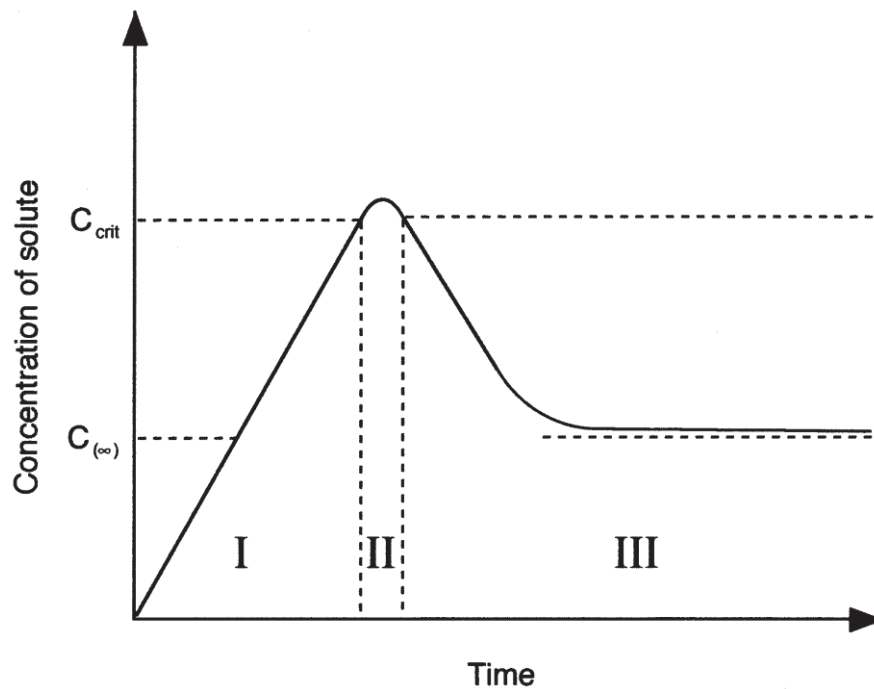


Abbildung 3 Modell von LaMer und Dingear zur Beschreibung der Keimbildung und des Wachstums bei der Synthese von Nanopartikeln. Nachdruck von Ref. 35, mit Genehmigung von © 2000 Elsevier.

Die Ostwald-Reifung kann durch ein Gleichgewicht von anziehenden und abstoßenden Kräften verhindert werden.^{36,37} Dies kann durch sterische und elektrostatische Wechselwirkungen erfolgen. Stabilisatoren, welche sowohl elektrostatischen als auch sterischen Schutz der Partikel gegen Agglomeration bieten, sind Ionische Flüssigkeiten (ILs).³⁸ Nach der Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek Theorie (DLVO-Theorie) kommt es hierbei zur Bildung einer ionischen Doppelschicht aus schwach-koordinierenden Anionen und Kationen, welche sich um die Partikel ausbildet.³⁹ Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung stellt die Immobilisierung auf thermisch reduziertem Graphitoxid (TRGO) dar (Kapitel 1.4).⁴⁰⁻⁴⁵

Verwendung finden die NP in Kosmetikprodukten^{46,47}, in der Photovoltaik^{48,49}, in der Medizin und in der Biotechnologie.^{50,51} Durch den Zusatz von NP in Baustoffen⁵², Farben und Lacken⁵³, Verpackungsmaterialien und Kleidung⁵⁴ lassen sich deren Eigenschaften gezielt verändern und verbessern. Durch ihre diversen Anwendungsmöglichkeiten stellt die Nanotechnologie einen immer wichtigeren Teil der Wissenschaft dar.^{55,56} Weiter sind Metall-NP für die technische Anwendung von großem Interesse.⁵⁷⁻⁶⁴ Sie können als Verbundmaterial,^{65,66} in chemischen Sensoren,⁶⁷ als Elektroden für Brennstoffzellen⁶⁸⁻⁷⁰ oder für die Wasserstoffspeicherung⁷¹ verwendet werden.

Ein weiteres bedeutendes Anwendungsgebiet der NP stellt die Katalyse dar.⁷²⁻⁷⁶ Insbesondere Edelmetall-Katalysatoren finden in industriellen Prozessen Verwendung.^{77,78}

So wurde der Katalyseprozess von Ruthenium-Nanopartikeln in der Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen bereits untersucht.⁷⁹⁻⁸¹

Neben monometallischen NP sind auch bimetallische NP für die Katalyse von großem Interesse, da durch den Zusatz eines weiteren Metalls die Eigenschaften des Katalysators verändert werden können.⁸²⁻⁸⁹ Dabei basieren die meisten Studien auf Katalysatoren aus Kombinationen mit edlen Übergangsmetallen (e.g. Pd/Ga, Cu/Fe, Pt/Fe, Ni/Fe, Pd/Fe).⁹⁰⁻⁹³ Jedoch sind diese Kombinationen aufgrund des Edelmetallanteils sehr teuer, weswegen nach Alternativen mit günstigeren und häufiger vorkommenden Metallen gesucht wird. So konnten Schütte *et al.* hohe Umsätze und Selektivitäten mit NiGa-NP⁹⁴ und CuZn-NP⁹⁵ erreichen. Armbrüster *et al.* zeigten, dass Al₁₃Fe₄-NP als günstige Alternative für Palladium-NP in der heterogenen Katalyse genutzt werden können.⁹⁶

Auch Metallfluorid-NP finden eine breite Anwendung in der Industrie und Forschung. Sie besitzen besondere elektrochemische, optische und magnetische Eigenschaften und werden deshalb als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien, Festkörperlasern oder Flachbildschirmen eingesetzt.^{97,98}

1.2 Nanolegierungen

Eine Legierung bezeichnet ein metallisches Mehrstoffsystem und wird historisch gesehen bereits seit der namensgebenden Bronzezeit (2200 bis 800 v. Chr.) verwendet. Zu den bekanntesten Legierungen gehören Kupferlegierungen, die vor allem als Bronze und Messing bekannt sind. Kupferlegierungen gelten als die ersten Legierungen welche gezielt vom Menschen hergestellt wurden.⁹⁹ Dabei ist die Legierung aus Kupfer und Zink als Messing¹⁰⁰ und die Kombination mit Zinn als Bronze¹⁰¹ bekannt. Ein weiteres sehr bekanntes aber eher untypisches Beispiel für Legierungen ist Stahl; dabei handelt es sich um Eisen mit einem Massenanteil an Kohlenstoff von maximal 2%.¹⁰² Legierungen besitzen im Vergleich zu den einzelnen Stoffen modifizierte Eigenschaften in Bezug auf zum Beispiel Härte und Dehnbarkeit.¹⁰²

Im Gegensatz zu Legierungen, welche keine geordnete Struktur aufweisen,¹⁰³ besitzen intermetallische Phasen eine definierte Zusammensetzung, jedoch ist eine gewisse Phasenbreite (Homogenitätsbereich) zulässig.¹⁰⁴

In der Literatur werden die Begriffe Legierung und intermetallische Phase häufig gleichbedeutend verwendet.

In Abhängigkeit von der Metallkombination bilden sich unterschiedliche intermetallische Phasen aus. Dabei werden die Metalle in drei Typen unterteilt: T₁-, T₂- und B-Metalle. Zu den T₁-Metallen gehören die Alkali- und Erdalkalimetalle. Die T₂-Gruppe beinhaltet die typischen Metalle der Nebengruppen, die Lanthanoide und die Actinoide. Zu der Gruppe der B-Metalle gehören die Elemente der 3. Hauptgruppe und die Elemente Zn, Cd, Hg, Sn, Pb und Bi.¹⁰³ Durch Kombination dieser Metalle lassen sich unterschiedliche intermetallische Phasen bilden (Tabelle 1).

Tabelle 1 Bildung intermetallischer Phasen je nach Metallgruppe.

Metallgruppe	T ₁	T ₂	B
T ₁	Mischkristalle, Überstrukturen, Laves-Phasen		Zintl-Phasen
T ₂			Hume-Rothery-Phasen
B	-	-	Mischkristalle

Laves-Phasen

Laves-Phasen entstehen nach Tabelle 1 durch eine Kombination aus je zwei T₁- oder T₂-Metallen sowie der Kombination aus T₁- und T₂-Metallen. Sie sind die am häufigsten vorkommenden intermetallischen Phasen und besitzen meistens die stöchiometrische Formel MX₂. Dabei wird zwischen drei Strukturtypen unterschieden (MgCu₂, MgZn₂ und MgNi₂).¹⁰⁵ Voraussetzung für die Bildung der Laves-Phasen ist ein Atomradienverhältnis von $\sqrt{3/2}$ und die daraus resultierende dichteste Kugelpackung. Die Phase zeichnet sich aufgrund ihrer heteropolaren Bindung durch eine erhöhte Anziehungskraft zwischen den Atomen und somit einer erhöhten Stabilität aus.¹⁰⁶

Zintl-Phasen

Die Kombination von T₁- und B-Metallen führt aufgrund der stark unterschiedlichen Elektronegativitäten zu der Ausbildung von sogenannten Zintl-Phasen. Die Eigenschaften dieses Typs werden maßgeblich durch den hohen ionischen Charakter der Bindungen bestimmt, die einen hohen Schmelzpunkt und Halbleitereigenschaften bewirken. Mit zunehmender Rechtsverschiebung des B-Metalls im PSE ergibt sich eine steigende Bandlückenenergie.^{105,106}

Hume-Rothery-Phasen

Die am weitesten erforschten Phasen sind die Hume-Rothery-Phasen. Diese entstehen durch Kombination der Übergangsmetalle (T₂) mit der B-Metallgruppe. Allgemein besitzen sie die Formel M_{1-x}M'_x (0 ≤ x ≤ 1).¹⁰⁷ Es gibt strukturell unterschiedliche Phasen (α, β, γ, δ, ε, ζ, η), wobei diese sich im Verhältnis von Valenzelektronen zu Metallatomen unterscheiden und in der Reihe steigen.^{108,109}

Heusler-Phasen

Unter Heusler-Phasen werden Phasen der Zusammensetzung X₂YZ verstanden, wobei X und Y meistens Übergangsmetalle sind und Z ein Element der III.-V.-Hauptgruppe ist. Obwohl die einzelnen Elemente der Heusler-Phase nicht magnetisch sind, sorgt die vollständige Ausrichtung der magnetischen Dipolmomente und damit die antiparallele Ausrichtung der Elektronen der nichtmetallischen Bestandteile für eine ferromagnetische Eigenschaft.¹⁰⁸

Im Vergleich zu Bulk-Legierungen, welche meist bei sehr hohen Temperaturen geschmolzen werden und trotzdem nicht vollständig mischbar sind,¹¹⁰ sorgen Größeneffekte dafür, dass die Metalle auf der Nanoskala mischbar sind.¹¹¹

1.2.1 Eisen/Aluminium Nanolegierungen

Aluminium gehört zu den Leichtmetallen und ist aufgrund seiner Eigenschaften, wie etwa seiner hohen Festigkeit und guten elektrischen sowie thermischen Leitfähigkeit, besonders interessant als Baustoff.¹¹² An der Luft bildet Aluminium eine passivierende Oxidschicht von etwa 0.05 μm aus. Diese relativ dünne Oxidschicht führt wiederum zu einer guten Korrosionsbeständigkeit, sorgt jedoch auch für eine schlechtere Verarbeitbarkeit des Metalls. Zur Umgehung dieser Problematik und der Verbesserung der Eigenschaften werden häufig Legierungen mit Mangan, Nickel, Titan oder Eisen versehen.¹¹³ Im Folgenden soll besonders auf die Kombination mit Eisen eingegangen werden.

Zu diesem Zweck ist zur Übersicht in Abbildung 4 das Phasendiagramm von Eisen und Aluminium abgebildet.^{114,115}

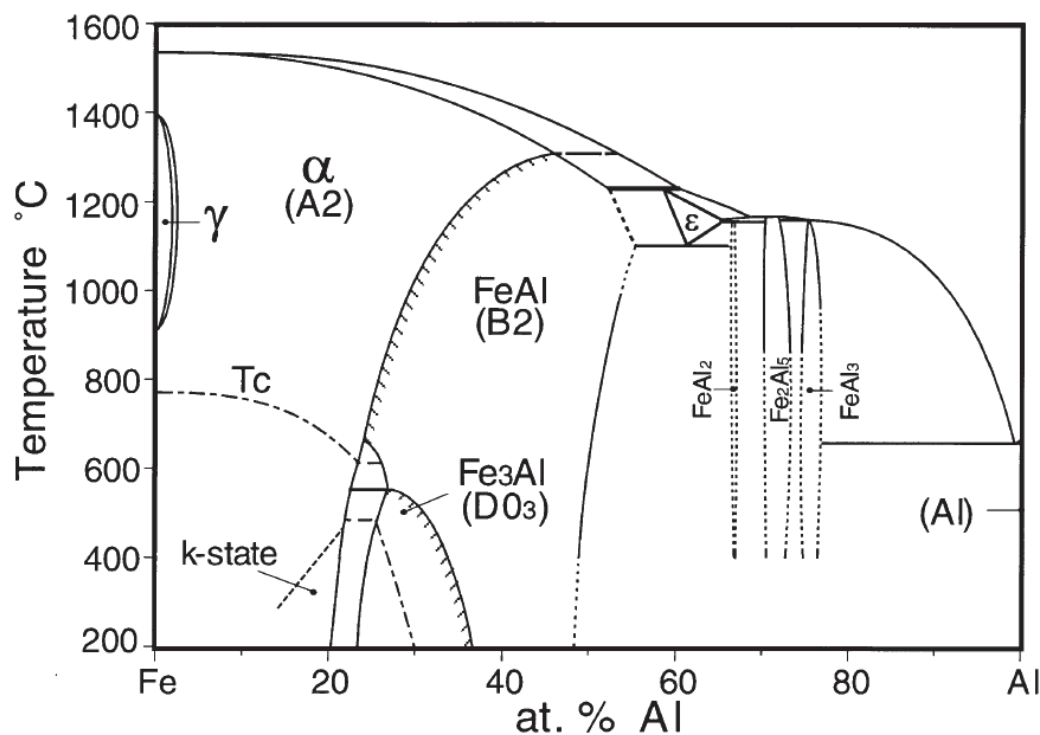


Abbildung 4 Phasendiagramm von Eisenaluminium. Nachdruck von Ref. 115, mit Genehmigung von © 2001 Elsevier.

Anhand des Phasendiagramms wird deutlich, dass das Eisen/Aluminium(Fe/Al)-System, welches zu den Hume-Rothery-Phasen zählt, aus mehreren Gleichgewichtsphasen besteht. So gibt es die FeAl-Schmelze, festes Aluminium in kubisch raumzentriertem (body centered cubic, bcc) Eisen oder festes Eisen in kubisch flächenzentriertem (face centered cubic, fcc)

Aluminium. Zusätzlich gibt es verschiedene Verbindungen mit variierender Stöchiometrie, wie Fe_3Al , FeAl und FeAl_2 , Fe_2Al_5 , FeAl_3 ¹¹⁶ und $\epsilon\text{-Fe}_5\text{Al}_8$. Dabei ist zu beachten, dass die $\epsilon\text{-Fe}_5\text{Al}_8$ -Phase beim Abkühlen wieder in FeAl und FeAl_2 zerfällt. Diese Phasen stellen die stabilsten Vertreter des Systems dar.¹¹⁷ Auffällig dabei ist die sehr große Phasenbreite der FeAl -Phase mit Aluminiumkonzentrationen von 23.3-54.9 at.% (Tabelle 2).¹¹⁸ Somit treten beispielsweise Überschneidungen mit der Fe_3Al -Phase auf. Aufgrund der Phasenbreite der FeAl -Phase und dem damit verbundenen Aluminiumreservoir gilt FeAl , aufgrund der sich bildenden Aluminiumoxidschicht, als die oxidationsbeständigste Legierung.¹¹⁹

Tabelle 2 Kristallstrukturen und Zusammensetzungen von intermetallischen Fe/Al-Verbindungen im Fe/Al-Binärphasendiagramm (Wiederdarstellung aus 118).

Legierung	Pearson Symbol	Raumgruppe	Zusammensetzung mit Al (gew.%)	Zusammensetzung mit Al (at.%)
Fe_3Al	cF16	Fmm	13.0-20.0	23.6-34.1
FeAl	cP8/cP2	Pmm/ $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	12.8-37.0	23.3-54.9
$\epsilon\text{-Fe}_5\text{Al}_8$	cI52	I3m	40.0-47.3	58.0-65.0
FeAl_2	aP18	P1	48.0-49.4	65.6-66.9
Fe_2Al_5	oc24	Cmcm	53.0-57.0	70.0-73.3
FeAl_3	mc102	C2/m	58.5-61.3	74.5-76.6
Fe_2Al_9 (m)	mP22	$\text{P}2_1/\text{c}$	68.5	81.8
FeAl_6 (m)	oc28	$\text{Cmc}2_1$	74.3	85.7

Strukturell betrachtet handelt es sich bei FeAl um ein B2-System (Caesiumchlorid Struktur). Dabei befinden sich die Eisenatome auf den Kantenplätzen und die Aluminiumatome in der Mitte des Kristallgitters (COD ID FeAl : 1541193, Abbildung 5).

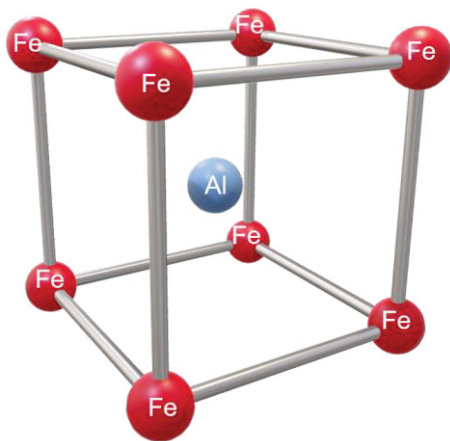


Abbildung 5 Kristallstruktur von FeAl als B2-System.

Bei der Synthese von Fe/Al-NP tritt grundsätzlich das Problem auf, dass schon bei kleinen Mengen Eisen stabile eisenzentrierte Cluster gebildet werden, die die Bildung von kristallinen Partikeln unterdrücken.¹²⁰ Größere Konzentrationen an Eisen führen dabei nur zur Bildung von amorphen nanostrukturierten Materialien.¹²⁰ Diese amorphen Strukturen können wiederum

durch Temperaturen von über 500 °C zur Kristallisation gebracht werden, was Dutta *et al.*¹²¹ und Pithawalla *et al.*¹²² zeigen konnten.

Die Anwendungsmöglichkeiten von Bulk FeAl sind sehr begrenzt, da das Material bei Raumtemperatur sehr hart ist und bei höheren Temperaturen Versprödung auftritt.¹²³ Durch die Verkleinerung auf die Nanometerskala kann dieses Problem umgangen werden. So vereinen Fe/Al-Nanopartikel die Vorteile des Bulkmaterials (hohe elektrische Beständigkeit und Beständigkeit gegen Oxidation und Sulfidierung)^{124,125} mit besserer Festigkeit und Duktilität.^{122,123,125} Die Nanopartikel weisen dabei die gleiche Struktur wie das Bulkmaterial auf, sind jedoch ferromagnetisch.¹²²

Armbrüster *et al.*⁹⁶ konnten bereits zeigen, dass sich Al₁₃Fe₄-NP als heterogener Katalysator eignet.

Kim *et al.*¹²⁶ zeigten, dass sich FeAl-Nanopartikel dazu eignen, positiven Einfluss auf aluminiumreichen Stahl zu nehmen. Die NP führten hierbei zu einer Erhöhung der Duktilität, welche höher als bei den bisher verwendeten Titanlegierungen ist. Eine mögliche Erklärung für die Erhöhung der Duktilität liegt in der Verminderung der Scherebenen aufgrund von Anlagerung sphärischer NP an den Kanten.

1.3 Metallkomplexe

Für die Synthese von Nanopartikeln mittels Bottom-Up Verfahren werden Vorläuferverbindungen (Precursoren) benötigt.¹⁷⁻¹⁹ Bei den meisten Precursoren handelt es sich um schwach kovalent koordinierte Metallkomplexe, aus denen durch Zersetzung Partikel gewonnen werden.¹²⁷ Dabei kann die Zersetzung durch Reduktion¹²¹, sonochemisch^{128,129}, elektrochemisch¹³⁰, photochemisch¹³¹ oder durch Thermolyse^{132,133} erfolgen.

Für die Synthese von bimetallic Nanopartikeln gibt es dabei zwei Möglichkeiten der Reaktionsführung. Bei einem sogenannten Dual-Source Ansatz liegen zwei Precursoren vor, die jeweils ein Metall beinhalten,^{134,135} während ein Single-Source Precursor beide Metalle und nach Möglichkeit bereits eine intermetallische Bindung vorweist.^{127,136} Bei einem Dual-Source Ansatz besteht das Risiko, dass die Precursoren oft Unterschiede in den Zersetzungsbedingungen und ihrer Flüchtigkeit aufweisen.^{137,136} Jedoch erfordert die Darstellung von homogenen Partikeln eine simultane Zersetzung der Precursoren.¹³⁸ Des Weiteren können zwischen den beiden Precursoren störende Nebenreaktionen auftreten¹³⁶ die zu Verunreinigungen und unerwünschtem Partikelwachstum führen können.¹³⁷

Der Single-Source Precursor hat den Vorteil, dass die Metalle gleichzeitig freigesetzt werden.¹³⁴ Zwar treten keine störenden Nebenreaktionen auf,¹²⁷ jedoch gestaltet sich die Synthese der Komplexe oft schwierig.¹³⁹

Als Vorläuferverbindungen eignen sich besonders Komplexe mit niedrigen Zersetzungstemperaturen und leicht abtrennbaren Nebenprodukten, die bei der Zersetzung entstehen, wie z.B. Carbonyle,¹⁴⁰ Amidinate,¹⁴¹ Cyclopentadiene^{136,138} oder Bis(trimethylsilyl)amide bilden^{140,142}. Im Folgenden wird auf die jeweiligen Vertreter genauer eingegangen, welche im Zuge dieser Arbeit verwendet wurden.

1.3.1 Metallocarbonylkomplexe

Metallkomplexe mit Kohlenmonoxid (CO) als Ligand werden als Metallocarbonyle bezeichnet.¹⁴³ Metallocarbonyle sind für viele Metalle kommerziell erhältlich. So werden Ni(CO)_4 und Fe(CO)_5 im Multi-Tonnen Maßstab hergestellt.¹⁴⁴ Der Vorteil der Verwendung von Metallocarbonylen als Precursor für die Synthese von Metallnanopartikeln liegt darin, dass das Metall bereits in der benötigten Oxidationsstufe 0 vorliegt.¹⁴⁵ Die Zersetzung der Metallocarbonyle kann durch thermische Energie erfolgen; dabei wird der CO-Ligand als flüchtiges Nebenprodukt freigesetzt, welches leicht vom metallischen Produkt abtrennbar ist.¹⁴⁵ Durch die thermische Zersetzung von Carbonylen konnten bereits viele Nanopartikel in ILs hergestellt werden.^{132,146-149} Der Vorteil der Zersetzung in der Mikrowelle ist dabei die sehr kurze Reaktionszeit (3 – 15 min). Ebenfalls kann die vollständige Zersetzung mittels Infrarot-Spektroskopie (IR) durch Abwesenheit der Metallocarbonylbanden zwischen 1750 und 2000 cm^{-1} untersucht werden.^{132,150} In den letzten Jahren gab es viele Publikationen, die sich mit der Synthese von Eisen- und Cobalt-

Nanopartikeln aus Carbonylkomplexen beschäftigten, da diese sich aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften für die Anwendung in der Elektronik, Medizin oder Industrie eignen.¹⁵⁰⁻¹⁵⁶

Die Synthese von bimetallic FePt-NP konnte bereits von Sun *et al.*¹⁵⁷ aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (acac = acetylacetonat) gezeigt werden. Über eine analoge Syntheseroute stellten Chen *et al.*^{158,159} FePd- und FeCoPt-NP her. Mittels Metallcarbonylen gelang Bönemann *et al.*^{160,161} sowie Behrens *et al.*¹⁶² die Synthese von FeCo-Nanopartikeln.

Weiteres Potenzial bieten die Carbonyle nicht nur als direkte Precursoren für die Synthese, sondern auch als Edukte für andere Komplexe. Im Jahre 1927 begann Walter Hieber mit seinen Experimenten zu anionischen Carbonylverbindungen.¹⁶³ Sein Fokus lag besonders auf dem Eisenpentacarbonyl¹⁶⁴, da dieses im Vergleich zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ deutlich weniger toxisch ist^{165,166} sowie erhebliche Vorteile unter ökonomischen Gesichtspunkten bietet.¹⁶⁷ Im Jahre 1957 konnte die anionische Struktur von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ bestätigt werden¹⁶⁸, doch die erste Synthese dieses Anions erfolgte bereits 1905 durch Sir James Dewar in Form von $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$.¹⁶⁶ Das Natrium-Analogon der Verbindung wurde unter dem Namen „Collmans-Reagenz“ bekannt und hielt als Übergangsmetall-Grignard-Analogon Einzug in die organische Synthese.¹⁶⁹ Beide Reagenzien finden im Labormaßstab Anwendung als Edukte für die Synthese von Single-Source Precursoren.¹⁷⁰⁻¹⁷² Bei dieser Synthese tritt jedoch das Problem auf, dass sich statt einer intermetallischen Bindungen eine koordinative Bindung an das zweite Metall durch das Sauerstoffanion bildet.¹⁷³ Ungeachtet dessen konnten bereits einige Single-Source Precursoren hergestellt werden.^{170-172,174,175}

1.3.2 Metallamidinate

Die Amidinatianionen $[\text{R}'\text{NC}(\text{R})\text{NR}'']^-$ sind die Stickstoff-Analoga der Carboxylate $[\text{RCO}_2]^-$ und können vier Elektronen an ein Metall abgeben.¹⁷⁶ Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, dass die Amidinate an ihren Stickstoffatomen jeweils einen zusätzlichen Substituenten R' bzw. R'' tragen, über die eine Feinabstimmung der elektronischen und sterischen Eigenschaften möglich ist.¹⁷⁷ Viele Amidinatkomplexe von Übergangsmetallen sind mittlerweile bekannt.^{178,179} In den Metallkomplexen gibt es verschiedene Bindungsmöglichkeiten (Abbildung 6). So können die Metalle monodentat, chelatisierend oder als verbrückender monodentaler vier Elektronendonator an die Einheit gebunden werden.¹⁸⁰

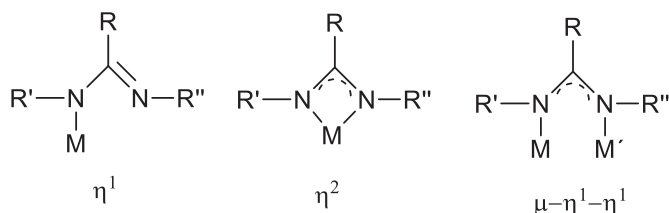


Abbildung 6 Koordinationsformen der anionischen Amidinateinheit.

Die Substituenten an den Kohlenstoff- und Stickstoffatomen des Amidinats beeinflussen in hohem Maße die Koordinationseigenschaften des Liganden. Bei sterisch anspruchsvollen Substituenten wie ^tButyl am Kohlenstoff werden die Substituenten an den Stickstoffatomen stärker in Richtung Metall gedrückt, was zu einer bevorzugten Chelatisierung führt.^{181,182}

Die Synthese der Amidinate erfolgt meistens durch die Reaktion von Carbodiimiden mit Alkyl-lithium-Verbindungen.¹⁸³ Die daraus erhaltenen Lithiumamidinate werden mittels Salzmetathese-reaktion zum entsprechenden Amidinat umgesetzt.¹⁸⁴

Amidinatkomplexe finden in CVD- (Chemical Vapor Deposition) und ALD-Prozessen (Atomic Layer Deposition) als Precursoren Verwendung.^{95,141,185,186}

1.3.3 Cyclopentadienyl-Komplexe

1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (Cp*) ist ein sterisch anspruchsvoller Ligand, der sich als überaus vielseitig erwiesen hat. Er besitzt flexible Bindungsarten und findet als leicht entfernbare Schutzgruppe Anwendung in der Koordinationschemie und erweist sich als isolobal zu der des CO-Liganden. Cp* zeigt sich als besonders guter Stabilisator aufgrund seines starken Donorcharakters. Dadurch bindet Cp* stärker als sein unmethyliertes Derivat an Metalle.¹⁸⁷⁻¹⁸⁹ Seit seiner Entdeckung in den frühen 90er Jahren¹⁹⁰⁻¹⁹³ zeigten sich besonders die monovalenten Gruppe 13 Verbindungen AlCp* und GaCp* als interessante und exotische Liganden in der Koordinationschemie mit Übergangsmetallen, aber auch Hauptgruppenelementen.¹⁹⁴⁻¹⁹⁷

Weßing *et al.*¹⁴² konnten die Reaktivität von AlCp* und GaCp* gegenüber Übergangsmetallamidkomplexen zeigen. Daraus entstand die Idee, dass sich mithilfe von kleinen, gemischten Komplexen aus Übergangsmetallen und Elementen der Gruppe 13, mit den Liganden Bis(trimethylsilyl)amid (btsa) und Cp*, neue Wege für die Synthese von Nanopartikellegierungen ergeben können.

1.3.4 Bis(trimethylsilyl)amide

In den frühen 60er Jahren fanden sperrige Bis(trimethylsilyl)amide (btsa) das erste Mal Verwendung bei der Synthese niedrig koordinierter Übergangsmetallkomplexe.¹⁹⁸⁻²⁰⁰ Ihre Merkmale sind ähnlich wie die der Amidinatliganden; sie besitzen flexible elektronische Eigenschaften, sind sterisch anspruchsvoll und können verbrückend an Übergangsmetalle koordinieren.²⁰⁰ Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Reste sind viele Bis(trimethylsilyl)amide in vielen organischen Lösungsmitteln löslich, reagieren jedoch schon mit sehr schwach protischen Reagenzien.²⁰⁰ Abhängig von dem koordinierenden Übergangsmetall kann es wie bei den Amidinaten zu unterschiedlichen Koordinationszahlen der Metall-btsa-Komplexe kommen.²⁰¹ Bei entsprechender Reaktionsführung sind unterschiedliche polynukleare Komplexe oder auch Addukte mit anderen Metallsalzen oder Lösungsmitteln möglich.²⁰²⁻²⁰⁷

Die Koordination mit Lösungsmittelmolekülen führt zur Ausbildung kleinerer Aggregate bzw. der Stabilisation von Monomeren.²⁰²⁻²⁰⁴ Dies ist in Abbildung 7 anhand von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid verdeutlicht.²⁰⁸

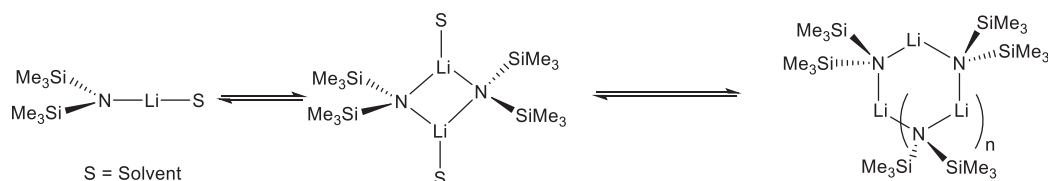


Abbildung 7 Dimerisierung von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid.

Die von Paciorek *et al.*²⁰⁹ und Murray *et al.*²⁰⁵ herausgestellten Vorteile, welche oben beschrieben wurden, machen die Komplexe zu vielversprechenden Precursor-Liganden für die Nanopartikelsynthese.²¹⁰ Die flüchtigen Zersetzungsprodukte, wie z.B. $\text{HN}(\text{Me}_3\text{Si})_2$, bilden nur eine schwach koordinierende Bindung zum Metallatom aus, weshalb sie sich leicht von den Nanopartikeln entfernen lassen.²¹¹

In einer Versuchsreihe von Margeat *et al.*²¹² wurde die Synthese von Eisennanopartikeln aus Eisen-bis(bis(trimethylsilyl)amid) mittels Hydrierung in Gegenwart eines Polymers, von Capping-Liganden sowie ohne Stabilisator miteinander verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass die stabilisierende Wirkung von btsa ausreichend ist, um eine Agglomeration der Nanopartikel zu verhindern.

1.4 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ILs) wurden bereits Anfang des 20. Jahrhunderts in der Literatur beschrieben.^{213,214} Allerdings rückten ILs erst in den 90er Jahren in den Fokus der Forschung.²¹⁵ Allgemein sind ionische Flüssigkeiten Salze, bestehend aus schwach koordinierenden Ionen, die einen Schmelzpunkt unter 100 °C besitzen.²¹⁶⁻²¹⁸ Der niedrige Schmelzpunkt der ILs kommt durch Ladungsdelokalisierung und sterische Effekte zustande. Die Ausbildung stabiler Kristallgitter wird hierdurch verhindert. Somit ist lediglich eine geringe thermische Energie nötig, um die Gitterenergie zu überschreiten.²¹⁹ Liegen die ILs bereits bei Raumtemperatur flüssig vor, so werden sie auch als „room temperature ionic liquids“ (RTILs) bezeichnet.^{39,214,220,221} Zusätzlich wird der Schmelzpunkt durch van-der-Waals-Wechselwirkungen, π - π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst, wodurch langkettige Alkylreste an den Kationen zu einer Schmelzpunktniedrigung führen.^{222,223} Gleichzeitig wird durch Wasserstoffbrückenbindungen ebenfalls die Viskosität beeinflusst. Zusätzlich besitzt eine IL bei gleichem Kation aufgrund eines größeren Anions eine geringere Viskosität.²²⁴ In gleichem Maße lässt sich über die Anionenwahl die Wasserlöslichkeit einstellen (Abbildung 8).²²⁵ So bewirkt eine Verwendung von Bis(trimethylsulfonium)imid (Triflatimid) oder Hexafluorophosphat eine hohe Hydrophobie der hergestellten IL.²²⁶

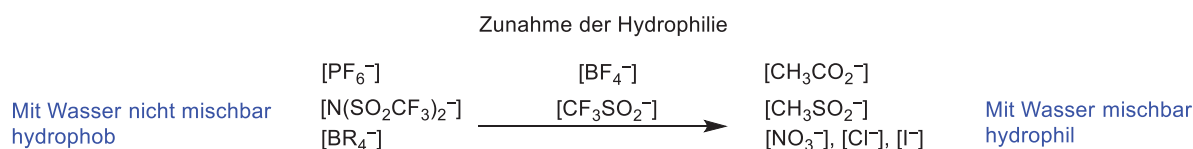


Abbildung 8 Darstellung der häufigsten Anionen von hydrophob (links) bis hydrophil (rechts).

Neben einem niedrigen Schmelzpunkt besitzen ILs ebenfalls eine hohe Leitfähigkeit, einen vernachlässigbaren Dampfdruck und eine elektrochemische und thermische Stabilität.^{145,227-229} Ein großer Vorteil von ILs ist ihr modularer Aufbau. Durch die Wahl der jeweiligen Kationen und Anionen sowie der Kettenlänge lassen sich die Eigenschaften der ILs, wie oben beschrieben, beeinflussen.²²⁴ Infolgedessen werden ILs auch als „Designer Solvents“ bezeichnet.^{55,230,231} Die häufigsten Kationen sind in Abbildung 9 dargestellt.^{226,232,233}

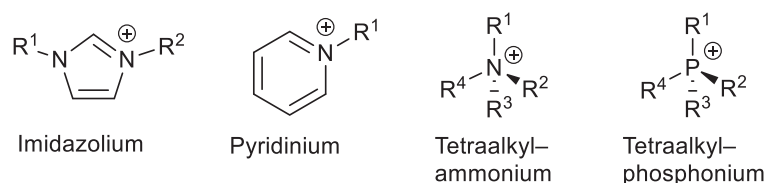


Abbildung 9 Strukturformeln der am häufigsten verwendeten Kationen.

Aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften finden ILs in zahlreichen Gebieten Verwendung, z.B. in der Katalyse,²³⁴⁻²³⁷ elektronischen Geräten,²³⁸ der organischen Synthese,^{239,240} der Photovoltaik,²⁴¹⁻²⁴⁵ Kondensatoren,²⁴⁶⁻²⁴⁸ Brennstoffzellen,²⁴⁹ Aktoren,²⁵⁰ Schmiermitteln, Hydraulik-Flüssigkeit, Batterien und Akkus^{251,252} sowie Solar-Zellen.²⁵³

Strukturell betrachtet sind ILs als selbstorganisierende Mesophasen, ähnlich wie Flüssigkristalle, zu verstehen. Durch Wasserstoffbrückenbindungen sowie schwach koordinierende und elektrostatische Wechselwirkungen bilden sie ein selbstorganisierendes, supramolekulares Netzwerk aus (Abbildung 10).²⁵⁴⁻²⁵⁷

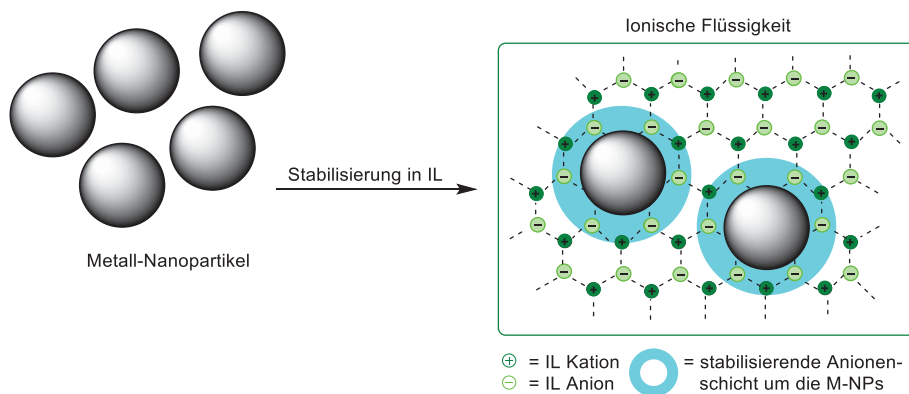


Abbildung 10 Schematische Darstellung der Stabilisierung der Nanopartikel durch ILs. (Wiederdarstellung von 55)

Der Vorteil dieses supramolekularen Netzwerkes liegt darin, dass die Nanopartikel nur durch elektrostatische Wechselwirkungen stabilisiert werden.²⁵⁸ Dadurch bleiben die Oberflächeneigenschaften erhalten und die Agglomeration wird unterbunden,²⁵⁹⁻²⁶² im Unterschied zu oberflächenaktiven Substanzen wie Aminen, langkettigen Thiolen, Carbonsäuren oder Polymeren.²⁶³ Diese sogenannten Capping Liganden koordinieren durch eine direkte Bindung an die Partikeloberfläche und verändern somit die Oberflächeneigenschaften der hergestellten NP. Dies führt zu niedrigeren Aktivitäten in katalytischen Prozessen.²⁶⁴

Aufgrund ihres starken Dipolmoments sind ILs sensitiv für Mikrowellenstrahlung und eignen sich hervorragend als Reaktionsmedium in der Nanopartikelsynthese.²⁶⁵ Neben der reinen Verwendung als Reaktionsmedium können ionische Flüssigkeiten auch als Reaktant für die Darstellung von fluoridhaltigen oder selenhaltigen Nanopartikel verwendet werden.^{3,266,267}

1.4.1 Tetrahydrothiophen-basierte ionische Flüssigkeiten

Auch wenn ILs heutzutage von großem Interesse sind, so sind ILs basierend auf Sulfoniumkationen noch weitestgehend unerforscht.²⁶⁸⁻²⁷⁰ Ein häufiges Problem von ionischen Flüssigkeiten, die als funktionelle Gruppen NH_2 ,²⁷¹ SH ,²⁷² OH ,²⁷³ COOH ²⁷⁴ oder CN ²⁷⁵ enthalten, ist die hohe Viskosität im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln. Aufgrund dessen sind seit einigen Jahren ILs basierend auf Trialkylsulfonium-Kationen in den Fokus gerückt.

Die ersten ILs auf Sulfoniumbasis waren Trialkylsulfoniumhalogenide,²⁷⁶ welche allerdings luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Matsumoto *et al.*^{277,278} beschrieben, dass symmetrische Trialkylsulfoniumkationen mit verschiedenen Anionen (z.B. Bis(trimethylsulfonium)imid $[\text{NTf}_2]^-$), eine niedrige Viskosität, hohe Leitfähigkeit und hohe elektrochemische Stabilität besitzen.

Orita *et al.*²⁷⁹ berichteten über die physikalischen Eigenschaften verschiedener Sulfonium-, Thiophenium- oder Thioxonium-basierter ILs und eine damit einhergehende mögliche Verwendung in elektrischen Doppelschichtkondensatoren, wobei die resultierenden Sulfoniumsalze im Vergleich zu den jeweiligen Imidazoliumsalzen weniger stabil sind.²⁸⁰ So liegt z.B. die Zersetzungstemperatur von zyklischen RTILs auf Sulfoniumbasis zwischen 272 und 285 °C und damit niedriger als die der Imidazolium-basierten.²⁶⁹ Viele zyklische Sulfonium ILs besitzen eine starke Hydrophilie, weswegen sie nicht als Elektrolyte in Frage kommen.²⁶⁹ Guo *et al.*²⁸¹ berichteten über zyklische Sulfoniumkationen mit $[\text{NTf}_2]^-$ als Anionen. Diese sind hydrophob und konnten in Solarzellen verwendet werden.

Häufig finden ILs Verwendung in der Biokatalyse.^{282,283} Die erste Studie zu diesem Verwendungszweck beruht auf Magnuson *et al.*²⁸⁴ aus dem Jahre 1984. Kaftzik *et al.*²⁸⁵ verwendeten die IL $[\text{C}_1\text{MIm}][\text{MeSO}_4]$ für die β -Galactosidase-Reaktion, um eine Verschiebung zu höheren Umsätzen zu erhalten und andere organische Lösungsmittel zu ersetzen. Voges *et al.*²⁸⁶ untersuchten die bekannten Imidazolium-basierten ILs (z.B. $[\text{C}_4\text{MIm}]$) mit verschiedenen Anionen (z.B. Chlorid, $[\text{TFO}]^-$ und $[\text{NTf}_2]^-$) als Additive für biokatalysierte Reaktionen.

Als Reaktionsmedium in der Nanopartikelsynthese sind diese ILs noch weitestgehend unbekannt.²⁸⁷

1.5 Graphen

Graphen ist eine Form von Nanokohlenstoff und stellt die Stammverbindung aller graphitischen Kohlenstoffformen dar.²⁸⁸ Neben der hohen mechanischen Beständigkeit besitzt Graphen eine große spezifische Oberfläche, die elektrisch und thermisch leitend ist. Die IUPAC („International Union of Pure and Applied Chemistry“) definiert Graphen als eine zweidimensionale isolierte Monoschicht, die aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen besteht. Graphen breitet sich als Wabenstruktur aus, die aus Sechsringen besteht.²⁸⁹ Liegen mehr als zehn aufeinander liegende Monoschichten vor, wird von Graphit gesprochen.²⁸⁸

Die wichtigste Methode zur Herstellung von Graphen besteht in der chemischen Reduktion von Graphitoxid. Graphitoxid besteht aus vielen Kohlenstoffebenen, die Epoxy- und Hydroxylgruppen sowie oxidierte Bereiche besitzen. Ihre Kanten sind mit Keto- und Carbonylgruppen versehen (Abbildung 11).⁴⁵ Die am meisten verwendete Synthese von Graphen beruht auf *Hummers und Offeman*, die 1958 veröffentlicht wurde.²⁹⁰ Ihr Vorteil gegenüber anderen Synthesen besteht in der guten Skalierbarkeit der Methode; als weiterer Vorteil sind die ungiftigen Nebenprodukte zu nennen. Allerdings müssen die verwendeten Sulfationen durch aufwendiges Waschen wieder entfernt werden. Durch thermische Reduktion wird das Graphitoxid anschließend zu thermisch reduziertem Graphitoxid (TRGO) oder „chemically derived graphene“ (CDG). Durch diese Reduktion kommt es zum Verlust von Sauerstofffunktionalitäten. Es gilt der Zusammenhang, je höher die Temperatur, desto höher der Sauerstoffverlust.²⁹¹ Dabei wird die verwendete Temperatur durch Anhängen der Grad Celsiuszahl angegeben.

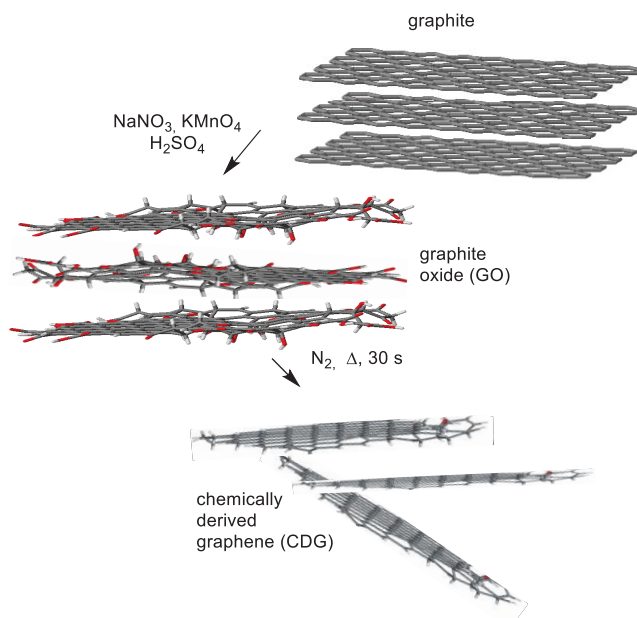


Abbildung 11 Schematische Darstellung von TRGO. (Wiederdarstellung von 45)

Eine anschließende Modifizierung des TRGOs kann sowohl über kovalente²⁹² als auch über nichtkovalente Wechselwirkungen²⁹³⁻²⁹⁵ erfolgen. Weiterführend lässt sich das TRGO funktionalisieren um zum Beispiel SH-Gruppen einzubringen (Abbildung 12).²⁹¹

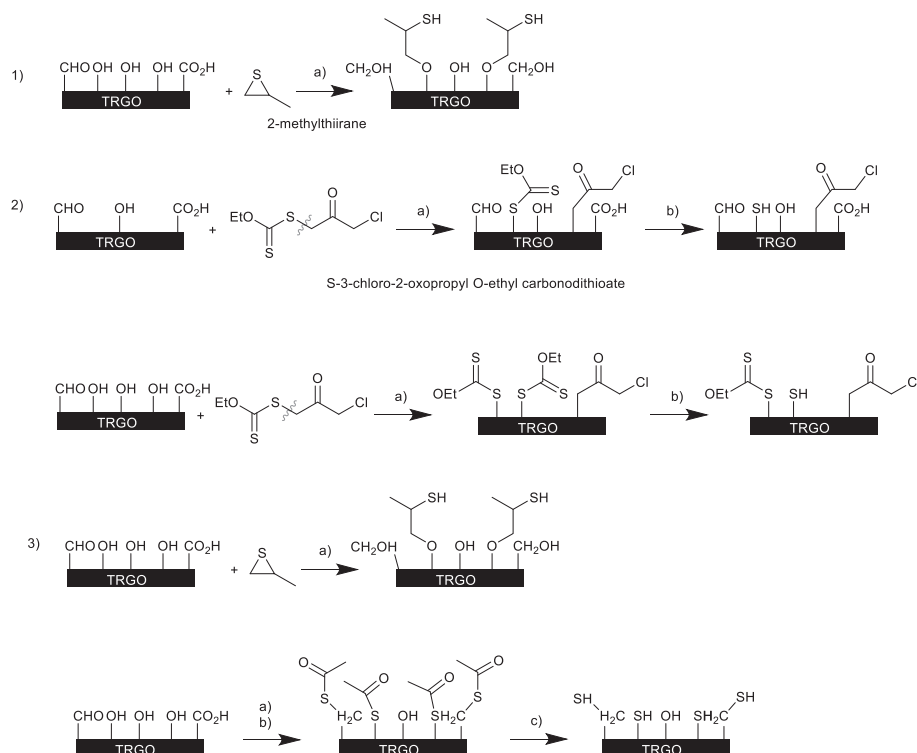


Abbildung 12 Mögliche Synthesewege von TRGO-SH aus TRGO-400. (Wiederdarstellung von 291)

Angesichts der verbliebenen Sauerstofffunktionen, funktionellen Gruppen und sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen stellt TRGO ein attraktives Trägermaterial dar.⁴¹⁻⁴⁴ Die ersten Nanopartikel wurden 2009 auf Graphitoxid hergestellt, indem Pt-, Ru- und Pd-Komplexe unter Stickstoffatmosphäre erhitzt wurden.⁴⁰ Dabei zeigten sich die Pd-NP auf TRGO als hervorragende Katalysatoren für die Suzuki-Miyaura-Kopplung.²⁹⁶ Marquardt *et al.* konnten 2011 eine einfache Synthese publizieren, indem Metallcarbonyle in einer Dispersion mit TRGO und IL in der Mikrowelle zersetzt wurden. Auch diese Partikel zeigten eine katalytische Aktivität.⁴⁵ Zwei Jahre später wurden Silber- und Cadmiumselenid-NP über eine nicht mikrowellengestützte Synthese auf TRGO-SH immobilisiert.²⁹⁷ Ein weiteres Jahr später konnte gezeigt werden, dass Pt-NP besonders gut auf TRGO-SH immobilisiert werden.²⁹¹ Um die Partikel für Anwendungen attraktiv zu gestalten, ist es notwendig, diese unter Beibehaltung ihrer spezifischen Eigenschaften von der IL zu trennen. Hierbei erweist sich die Immobilisierung auf TRGO als Vorteil, da es als stabilisierendes Templat dient.^{298,299} Durch Ladungstransfer-Prozesse an der Nanopartikel-Graphen-Schnittstelle³⁰⁰ werden die NP zu idealen Kandidaten für Zwischenschichten oder Elektrodenmaterial in der Elektrokatalyse oder Photovoltaik.^{301,302}

Bereits heute bekannte Metalle sind: Eisen-Cobalt,³⁰³ Kupfer,⁵⁷ Silber^{65,304}, Gold^{58,304}, Platin,^{61,304} Ruthenium^{61,304} und Palladium⁴¹.

1.6 Nanopartikel in der Katalyse

Eine katalytische Reaktion wird von einer Vielzahl an Faktoren bestimmt, insbesondere durch die Art des Katalysators und dessen Oberfläche. In den letzten Jahren wurde daher vorwiegend die größenabhängige Reaktivität untersucht.³⁰⁵ Für die Katalyse ist wichtig, dass die Oberfläche des Katalysators aus koordinativ und elektronisch stark ungesättigten Atomen besteht; dies ist besonders bei Nanopartikeln gegeben.^{306,307} Im Allgemeinen wird zwischen heterogenen und homogenen Katalysatoren unterschieden. Nanopartikel als Katalysator bewegen sich dabei an der Grenze zwischen beiden Bereichen und werden als „semi-heterogene“ Katalysatoren bezeichnet.³⁰⁸⁻³¹⁰ Heer *et al.* konnten zeigen, dass das Ionisierungspotenzial von Nanopartikeln bei abnehmender Größe steigt.³¹¹ Somit ist es möglich, den Katalysator durch Veränderung der Partikelgröße optimal auf eine Reaktion einzustellen.³²

Insbesondere nanopartikuläre Edelmetall-Katalysatoren finden in industriellen Prozessen Verwendung,^{77,78} da sie an der Luft stabil sind und nicht mit wässrigen Lösungen reagieren.³¹² Jedoch sind Edelmetall-Katalysatoren aus Platin oder Gold sehr teuer aufgrund begrenzter Verfügbarkeit.

Eine Alternative wären Ruthenium-Nanopartikel. Diese zählen auch zu den Edelmetall-Katalysatoren, sind jedoch kostengünstiger.³¹³ Die Darstellung erfolgt dabei aus Rutheniumcarbonyl¹³² und zudem wurde ihre Anwendung in Hydrierprozessen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen bereits ausführlich untersucht.^{79,81,314} Da Ruthenium-Nanopartikel bereits in der Literatur ausreichend untersucht wurden, eignen sie sich als Vergleichsmaterialien für neue ionische Flüssigkeiten.

Eine bessere Alternative sind Übergangsmetalle, da diese deutlich günstiger sind. Dabei werden stabilisierte Dispersionen von Übergangsmetallen in ILs (z.B. Fe, Co, Ni)¹⁸⁶ auf Metalloxiden (Si, Al, Ti, Ca Mg, Zn, Zr) oder kohlenstoffbasierten Trägermaterialien^{45,296,315} immobilisiert. Diese werden als Zweiphasenkatalysatoren (flüssig-flüssig oder fest-flüssig) in Hydrierungsreaktionen^{79,132,150,316}, Kreuzkupplungsreaktionen³¹⁷⁻³²⁰ und Transmetallierungsreaktionen³²¹⁻³²³ eingesetzt.

Um die katalytischen Eigenschaften von Nanopartikeln weiter zu beeinflussen besteht die Möglichkeit mehrere Metalle zu kombinieren.³²⁴ Hierbei bietet dieser Ansatz die Möglichkeit die Oberflächeneigenschaften und die elektrische sowie die geometrische Struktur durch das Einbringen des zweiten Metalls gezielt zu verändern.³²⁵ Aus Kostengründen sind besonders Kombinationen ausschließlich aus Nicht-Edelmetallen von besonderem Interesse.

2 Motivation

Das Ziel dieser Dissertation kann in zwei Gebiete eingeteilt werden. Auf der einen Seite sollten neue mono- und bimetallische Nanopartikel synthetisiert werden und auf der anderen Seite die Darstellung von neuen ionischen Flüssigkeiten erfolgen. Diese sollen umfassend charakterisiert und auf mögliche Verwendungen getestet werden

In Bezug auf den ersten Themenschwerpunkt sollten zunächst Metallfluorid-Nanopartikel aus den entsprechenden Metallamidinaten als Vorläuferverbindungen hergestellt und auf thermisch reduziertem Graphitoxid (TRGO) immobilisiert werden. Dabei wurde die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborat [BMIm][BF₄] als Reaktionsmedium gewählt. Die Immobilisierung erfolgt dabei, um die Nanopartikel als potenzielles Kathodenmaterial für Akkumulatoren besser zugänglich zu machen.

Neben der Synthese und Immobilisierung von Metallfluorid-Nanopartikeln sollte die Bildung von bimetallischen Nanopartikeln aus Aluminium und Eisen untersucht werden, welche unter anderem eine interessante Alternative zu Edelmetallkatalysatoren darstellen. Es wurde sowohl ein nasschemischer Ansatz mittels Mikrowellenbestrahlung (Bottom-Up) als auch ein Ansatz über Magnetron Sputtern (Top-Down) verfolgt. Den beiden gewählten Ansätzen gemein ist, dass ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium bzw. zur Stabilisierung sich bildender Nanopartikel eingesetzt wurden.

Im zweiten Teil sollten wie beschrieben neue ionische Flüssigkeiten synthetisiert und charakterisiert werden. Hierzu wurden ionische Flüssigkeiten basierend auf Tetrahydrothiophen gewählt und die Kettenlänge der Alkylkette zwischen Butyl und Decyl variiert. Zunächst wurden Salze mit Iodid als Gegenion hergestellt und dieses anschließend gegen Bis(trifluorsulfonyl)imid [NTf₂]⁻ und Tetraphenylborat [BPh₄]⁻ ausgetauscht.

Diese room temperature ionic liquids mit Bis(trifluorsulfonyl)imid sollten anschließend auf ihre Verwendungsmöglichkeiten untersucht werden. Sie sollten für die Synthese und Stabilisierung von Nanopartikeln, hierbei besonders für Ruthenium, getestet werden. Ruthenium wurde durch seine hohe Affinität zu Schwefel ausgewählt. Die synthetisierten Ruthenium-Nanopartikel wurden anschließend auf ihre Verwendung in der Katalyse untersucht.

Weiterhin sollte die Möglichkeit untersucht werden, in wie weit sich die ionischen Flüssigkeiten als Additive für die enzymatische Reaktion von 4-Methylacetophenon zu 1-(4-Methylphenyl)ethanol durch Alkoholdehydrogenase eignen.

3 Kumulativer Teil

Die folgenden Kapitel 3.1 bis 3.4 beinhalten die Ergebnisse der Dissertation die in Form von Publikationen mit einer Erstautorenschaft in internationalen Journalen veröffentlicht bzw. eingereicht wurden. Die Publikationen werden in chronologischer Reihenfolge aufgeführt, beginnend mit der ersten Veröffentlichung als Erstautor. Jede Publikation steht mit eigenem Literaturverzeichnis für sich. Abbildungen, Schemata und Tabellen folgen nicht der Nummerierung des Haupttextes, sondern der Nummerierung der Publikation selbst. Jede Publikation wird durch ein kurzes Profil eingeleitet, das den Titel, den Namen der Autoren und des Journals sowie eine Kurzfassung und die Eigenanteile des Autors an den Publikationen beinhaltet.

3.1 Synthesis of metal-fluoride nanoparticles supported on thermally reduced graphite oxide

Alexa Schmitz, Kai Schütte, Vesko Ilievski, Juri Barthel, Laura Burk, Rolf Mülhaupt, Junpei Yue, Bernd Smarsly, Christoph Janiak

Beilstein J. Nanotechnol. **2017**, 8, 2474–2483.

DOI: 10.3762/bjnano.8.247, Nachdruck mit Genehmigung von Ref. 266, © 2017 Beilstein Journal of Nanotechnology.

Kurzfassung:

Metallfluorid-Nanopartikel ($\text{MF}_x\text{-NP}$) mit $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Pr}, \text{Eu}$, immobilisiert auf verschiedene Arten von thermisch reduziertem Graphitoxid (TRGO), wurden durch mikrowellenunterstützte thermische Zersetzung von Übergangsmetallamidinaten $[\text{M}\{\text{MeC}(\text{N}^i\text{Pr})_2\}_n]$ $[\text{M}(\text{AMD})_n]$; $\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Pr}(\text{III})$] und Tris(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionato)-europium(III), $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ in der ionischen Flüssigkeit 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat ($[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$) gewonnen. Die so gewonnenen Materialien wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie, energiedispersiver Röntgen- sowie Röntgenphotoelektronenspektroskopie charakterisiert. Diese verweisen auf Partikel der gewünschten Zusammensetzung mit einer Größenverteilung zwischen $6(\pm 2)$ und $102(\pm 41)$ nm. Elektrochemische Untersuchungen der $\text{FeF}_2\text{-NP@TRGO}$ als Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien wurden als galvanostische Lade-/Entladeprofile ausgewertet. Die Ergebnisse zeigten, dass die $\text{FeF}_2\text{-NP@TRGO}$ eine spezifische Kapazität von 500 mAh/g bei einer Stromdichte von 50 mA/hg, einschließlich eines signifikanten Grenzflächenspeicherbeitrags, aufweisen. Ebenfalls weisen die Nanomaterialien eine gute Geschwindigkeitskapazität (22 mAh/g und 130 mAh/g) bei einer Stromdichte von 200 bzw. 500 mA/hg auf.

Anteile an der Publikation:

- Synthese der Metallfluorid-Nanopartikel FeF_2 , CoF_2 , PrF_3 , immobilisiert auf TRGO-300, -400, -750 und -SH und selbständige Charakterisierung über PXRD sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse.
- Synthese und Charakterisierung (^1H - und ^{13}C -NMR) der ionischen Flüssigkeiten $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ sowie Auswertung der Ergebnisse.
- Eigenständige Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge in Form einer wissenschaftlichen Publikation. Eigenständige Literaturrecherche. Kontinuierliche Überarbeitung des Manuskripts, auch nach der Durchsicht der Gutachter (Revision). Verfassung des Revisionsscheins.
- Kommunikation und finale Abstimmung des Manuskripts mit den externen Kooperationspartnern Herrn Prof. Dr. Bernd M. Smarsly und Herrn Dr. Junpei Yue von der Justus-Liebig-Universität Gießen, Herrn Dr. Juri Barthel vom Ernst-Ruska-Zentrum in Jülich sowie Herrn Dr. Rolf Mülhaupt und Frau Laura Burk von der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg.
- Elektrochemischen Messungen, Auswertung und Verschriftlichung durch Herrn Prof. Dr. Bernd Smarsly und Herrn Dr. Junpei Yue.
- Unterstützung bei den TEM Messungen durch Herrn Dr. Juri Barthel und Messungen durch Herrn Dr. Kai Schütte. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte eigenständig.
- Synthetisierung der EuF_3 -Nanopartikel auf vier TRGOs im Rahmen eines Forschungspraktikums durch Herrn Vesko Ilievski. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte eigenständig.
- Bereitstellung und Charakterisierung der TRGOs über CHN-Analyse und BET-Oberfläche durch Frau Laura Burk. XPS-Messungen durch Herrn Dr. Kai Schütte. Die Auswertung dieser Messungen verlief eigenständig.
- XPS-Messungen der Nanopartikel durch Herrn Dr. Kai Schütte, die Auswertung und Darstellung der Ergebnisse erfolgte eigenständig.
- Korrektur und konstruktive Durchsicht des Manuskripts durch Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.
- Einreichung in dem internationalen Journal „Beilstein Journal of Nanotechnology“ und finale Abstimmung des Manuskripts in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.



Synthesis of metal-fluoride nanoparticles supported on thermally reduced graphite oxide

Alexa Schmitz¹, Kai Schütte¹, Vesko Ilievski¹, Juri Barthel², Laura Burk³, Rolf Mülhaupt³, Junpei Yue⁴, Bernd Smarsly⁴ and Christoph Janiak^{*1,§}

Full Research Paper

[Open Access](#)**Address:**

¹Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany, ²Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie RWTH-Aachen, Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, D-52425 Jülich, Germany, ³Freiburg Materials Research Center and Institute for Macromolecular Chemistry, Albert-Ludwigs-University Freiburg, 79104 Freiburg, Germany and ⁴Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, 35392 Gießen, Germany

Email:

Christoph Janiak^{*} - janiak@uni-duesseldorf.de

^{*} Corresponding author

§ Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286

Keywords:

ionic liquids; material synthesis; metal-fluoride nanoparticles; microwave irradiation; thermally reduced graphite oxide

Beilstein J. Nanotechnol. **2017**, *8*, 2474–2483.

doi:10.3762/bjnano.8.247

Received: 08 August 2017

Accepted: 20 October 2017

Published: 22 November 2017

Associate Editor: A. Götzhäuser

© 2017 Schmitz et al.; licensee Beilstein-Institut.

License and terms: see end of document.

Abstract

Metal-fluoride nanoparticles, (MF_x-NPs) with M = Fe, Co, Pr, Eu, supported on different types of thermally reduced graphite oxide (TRGO) were obtained by microwave-assisted thermal decomposition of transition-metal amidinates, (M{MeC[N(iPr)]₂})_n or [M(AMD)]_n with M = Fe(II), Co(II), Pr(III), and tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)europium, Eu(dpm)₃, in the presence of TRGO in the ionic liquid (IL) 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIm][BF₄]). The crystalline phases of the metal fluorides synthesized in [BMIm][BF₄] were identified by powder X-ray diffraction (PXRD) to be MF₂ for M = Fe, Co and MF₃ for M = Eu, Pr. The diameters and size distributions of MF_x@TRGO were from (6 ± 2) to (102 ± 41) nm. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used for further characterization of the MF_x-NPs. Electrochemical investigations of the FeF₂-NPs@TRGO as cathode material for lithium-ion batteries were evaluated by galvanostatic charge/discharge profiles. The results indicate that the FeF₂-NPs@TRGO as cathode material can present a specific capacity of 500 mAh/g at a current density of 50 mA/g, including a significant interfacial charge storage contribution. The obtained nanomaterials show a good rate capacity as well (220 mAh/g and 130 mAh/g) at a current density of 200 and 500 mA/g, respectively.

Introduction

Graphene is the parent compound of all graphitic carbon forms and a form of nanocarbon [1]. It has a large specific surface, is electrically and thermally conductive and has a high mechanical resistance [2]. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) defines graphene as an isolated two-dimensional monolayer of sp^2 -hybridized carbon atoms [3], extended in a honeycomb-type structure that consist of six-membered rings [3]. Functionalized graphene is obtained from graphite by graphite oxidation followed by thermal reduction. During the thermal reduction of graphite oxide by flash pyrolysis, the decomposition of epoxy, carbonyl and carboxyl groups accounts for a build-up of pressure that exfoliates functionalized graphene [4].

In 1958, Hummers and Offeman reported on a "graphene" synthesis by oxidation of graphite with sodium nitrate, potassium permanganate and sulfuric acid followed by thermal reduction through rapid heating under nitrogen to 300–1000 °C [5], yielding thermally reduced graphite oxide (TRGO) as a graphene-type material (Scheme S1, Supporting Information File 1) [6]. The thermal reduction results in the loss of most of the oxygen functionalities on the surface. This can be controlled by varying the reduction temperature, yielding different types of TRGO characterized by decreasing oxygen functionality with increasing temperature [7]. Due to its remaining oxygen functionalities and its porosity TRGO is an attractive carrier material for the immobilization of very small nanoparticles [8–12].

In 2009, the first nanoparticles@TRGO were synthesized by heating graphite oxide with Pt, Ru or Pd complexes under a nitrogen atmosphere [13]. Alternatively, salts of palladium and other metals are readily immobilized on graphene oxide by means of cation exchange with carboxylic acid groups, followed by thermal reduction to produce metal nanoparticles supported on functionalized graphene. Such palladium nanoparticles supported on graphene were used as highly active catalysts for the Suzuki–Miyaura coupling reaction [14]. In 2011, metal carbonyls in dispersion with TRGO and ionic liquid (IL) were exposed to short low-energy microwave irradiation. The resulting Ru@TRGO and Rh@TRGO particles had high catalytic hydrogenation activity [12]. Metallic nanoparticles on graphene have important technical applications [15–22]. They can be used as composite materials [23,24], in chemical sensors [25], electrodes for fuel cells [26–28], for catalysis [29–32] or for hydrogen storage [33].

Because of their high ionic charge, polarity and dielectric constant, ILs are an ideal media for microwave reactions and for the stabilization of M-NPs [34–37]. Soft wet-chemical synthe-

sis in organic solvents from metal-organic complexes is an essential method to obtain metal or metal alloy nanoparticles [38–50].

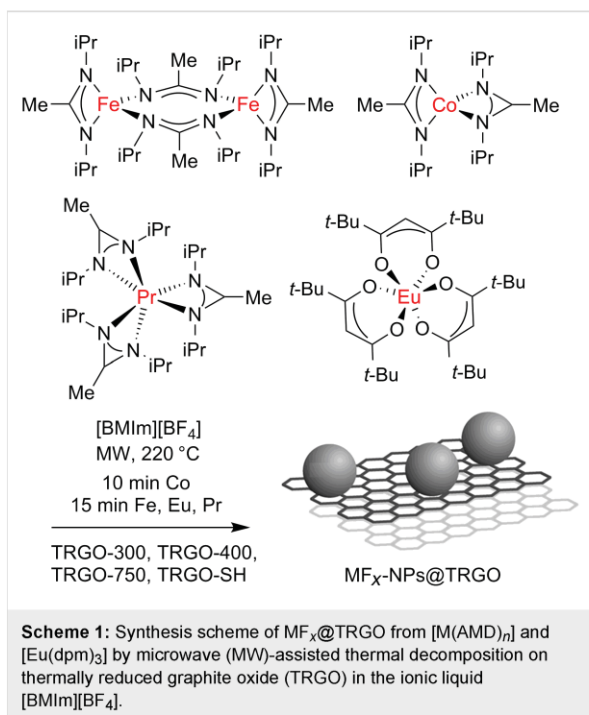
The synthesis of inorganic nanomaterials is thoroughly investigated but still requires well-established, simple protocols with inexpensive and non-toxic chemicals for many of the important inorganic nanoparticles [51,52]. Metal-fluoride nanoparticles, MF_x -NPs are important in materials science and modern chemistry [53,54]. Nanoscale main-group metal fluorides can be obtained from a fluorolytic sol–gel route by the reaction of the metal alkoxide or acetate with anhydrous HF in a suitable organic solvent. Strong Lewis-acidic main-group metal fluorides such as AlF_3 or MgF_2 represent a new class of heterogeneous nanocatalysts [55,56]. Transition-metal-fluoride nanoparticles are applied, for example, as cathode materials in lithium-ion batteries for vehicles and other mobile devices [57]. In this field, the modification of lithium–transition-metal electrodes is a very important issue to improve the performance of lithium-ion batteries [58–61].

Herein, we report on the utilization of metal amidinates ($M\{MeC[N(iPr)]_2\}_n$ or $M(AMD)_n$) of iron, cobalt and praseodymium and of tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)europium, $Eu(dpm)_3$ as precursors with different types of TRGO for the synthesis of nanocomposite materials in ionic liquids (ILs) to yield selectively phase-pure metal-fluoride nanoparticles (MF_x -NPs) supported on the TRGO as stable colloids (Scheme 1). The used TRGO starting materials differed in the temperatures at which they were reduced (300, 400 or 750 °C) and in the presence of sulfur functionalities.

Results and Discussion

Transition-metal amidinates $[M(AMD)_n; M = Fe(II), Co(II), Pr(III)]$ as well as $Eu(dpm)_3$ were dissolved or suspended under nitrogen atmosphere in the dried and deoxygenated ionic liquid together with the selected type of thermally reduced graphene oxide (TRGO). Complete decomposition by microwave irradiation of the precursors in IL was achieved after only 10 min for Co(II) and 15 min for Fe(II), Eu(III) and Pr(III) using a low power of 50 W to give a temperature of 220 °C in the reaction mixture (Scheme 1). Black dispersions of nanocomposite materials were reproducibly obtained by repeated decompositions of the precursors/TRGO.

Different types of TRGO were employed for the deposition of the metal-fluoride nanoparticles. The number value of the suffix at TRGO specifies the temperature (in degree Celsius) that was used to reduce the graphite oxide to TRGO (Scheme S1 and Scheme S2 in Supporting Information File 1). Thiol-functionali-



zed TRGO-SH [62] was additionally used to support metal-fluoride nanoparticles.

The morphology, crystalline phase ($\text{MF}_x\text{-NPs}$), size and size dispersion of the nanoparticles was analyzed by powder X-ray diffraction (PXRD) and transmission electron microscopy (TEM). X-ray photo electron spectroscopy (XPS) was used to determine the metal/fluoride ratio, as well as the metal oxidation state. The crystalline phase analysis was based on positively matching the experimental powder X-ray diffractograms (PXRDs) to metal-fluoride structures deposited in the crystallographic open database (COD) (Figures S4–S19, Supporting Information File 1). For example, for PrF_3 the PXRD matches the hexagonal close-packed (hcp) structure of praseodymium metal trifluoride with space group $P6_3/mcm$ (Figure 1).

The formation of metal fluorides instead of metal nanoparticles in the IL $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ must be rationalized from the fluoride content of the IL tetrafluoroborate anion. It is known that the $[\text{BF}_4]^-$ anion hydrolyzes or decomposes to fluoride, F^- , in the presence of small amounts of residual water in the IL, which is very difficult to remove from hydrophilic $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ [63]. Water is used in IL synthesis during the washing process following the anion exchange from typically chloride to tetrafluoroborate. Anion analyses by ion chromatography of the purified ILs yielded fluoride contents of 0.1 to 0.4 wt % for $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ILs [64]. Heating the ILs for the amidinate decomposition may lead to further hydrolysis of $[\text{BF}_4]^-$ and fluo-

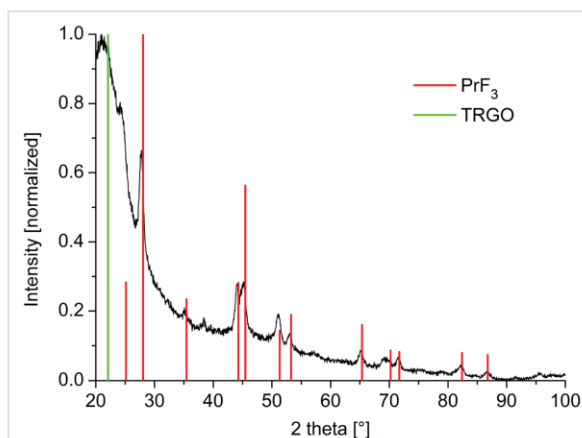


Figure 1: Example PXRD of 0.5 wt % $\text{PrF}_3\text{@TRGO-SH}$ in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ synthesized from $[\text{Pr}(\text{AMD})_3]$. PrF_3 reference reflections in red from COD 1010984. For the diffractogram with indexed reflections see Figure S18 in Supporting Information File 1. The PXRDs for the other samples are given in Figures S4–S19 in Supporting Information File 1.

ride formation with the residual water. Fluoride ions can then lead to the formation of metal fluorides [65]. Alternatively, reactive metal atoms or metal clusters may also abstract fluoride from $[\text{BF}_4]^-$ anions.

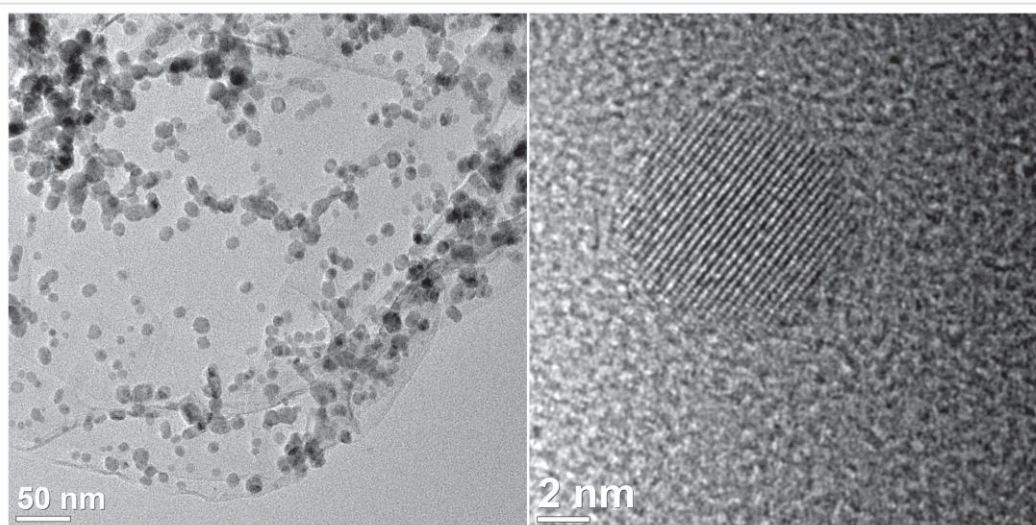
ILs are already recognized as solvents and as reactants. In the synthesis of nanoparticles of the fluoridosilicates A_2SiF_6 ($\text{A} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) the IL $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ was used both as solvent and fluoride source in an ionothermally assisted microwave synthesis [66]. Decomposition of transition-metal amidinates in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ yielded metal fluoride nanoparticles for Mn, Fe and Co [63]. The reaction of metal acetate (hydrate) precursors in ethylene glycol and an excess of $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ gave fluoride nanoparticles [67]. Mesoporous carbon/iron carbide hybrids were synthesized using mesoporous silica as template and the ionic liquid $[\text{BMIm}][\text{FeCl}_4]$ as carbon and iron source [68]. CuCl nanoplatelets were obtained from mixtures of a Cu-containing ionic liquid crystal and 6-O-palmitoyl ascorbic acid [69].

Analysis of the $\text{MF}_x\text{@TRGO}$ nanocomposite materials by (high-resolution) transmission electron microscopy ((HR-)TEM) (Figure 1, Figures S4–S19 in Supporting Information File 1) indicated the formation of MF_x nanoparticles with typical diameters between 4 and 30 nm supported on the TRGO. The sizes and size dispersions of the metal-fluoride nanoparticles are summarized in Table 1. The diameters of the MF_x nanoparticles were derived from evaluation of as many reflections as possible in the powder X-ray diffractograms by using the Scherrer equation. Further, sizes and size dispersion were obtained from measuring at least 50 particles in the TEM images (Figure 2 and Supporting Information File 1). High-

Table 1: Determined sizes of MF_x-NPs in MF_x@TRGO samples.^a

precursor	identified phase of MF _x -NPs ^b on TRGO	NP diameter from PXRD [nm] ^c	particle diameter from TEM [nm] ^{d,e}	particle diameter without TRGO from TEM [nm] ^d
TRGO-300				
Fe(AMD) ₂	FeF ₂	8–30	26 ± 7 102 ± 41 ^f	65 ± 18 ^g
Co(AMD) ₂	— ^h	16–31	— ^h	43 ± 11 ^g
Pr(AMD) ₃	PrF ₃	9–17	15 ± 4	11 ± 6 ^g
Eu(dpm) ₃	EuF ₃	15–21	14 ± 6	21 ± 7 ⁱ
TRGO-400				
Fe(AMD) ₂	FeF ₂	9–20	30 ± 10	65 ± 18 ^g
Co(AMD) ₂	— ^h	16–31	— ^h	43 ± 11 ^g
Pr(AMD) ₃	PrF ₃	10–14	10 ± 3	11 ± 6 ^g
Eu(dpm) ₃	EuF ₃	13–21	14 ± 4	21 ± 7 ⁱ
TRGO-750				
Fe(AMD) ₂	FeF ₂	10–26	6 ± 2	65 ± 18 ^g
Co(AMD) ₂	— ^h	21–38	— ^h	43 ± 11 ^g
Pr(AMD) ₃	PrF ₃	8–16	17 ± 4	11 ± 6 ^g
Eu(dpm) ₃	EuF ₃	14–22	18 ± 4	21 ± 7 ⁱ
TRGO-SH				
Fe(AMD) ₂	FeF ₂	16–28	6 ± 2	65 ± 18 ^g
Co(AMD) ₂	CoF ₂	— ^j	9 ± 2	43 ± 11 ^g
Pr(AMD) ₃	PrF ₃	14–21	6 ± 2	11 ± 6 ^g
Eu(dpm) ₃	EuF ₃	13–23	15 ± 5	21 ± 7 ⁱ

^a0.5 wt % MF_x-NP/[BMIm][BF₄] dispersions obtained by microwave-assisted heating for 10 min for Co, 15 min for Fe, Pr and Eu precursors; ^bthe phases of the nanoparticles were identified from PXRD; ^cdiameter calculated from Scherrer equation, Scherrer factor = 1; anisotropic defects were not considered; a range is given for diameter values derived from different reflections; ^daverage diameter and standard deviation σ ; ^esee Experimental section for TEM measurement conditions; at least 50 particles were used for the analysis; ^fwidth and length of the rods; ^gdata from [63]; ^hno separated nanoparticles; ⁱdata from [76]; ^jno reflections in PXRD.

**Figure 2:** TEM images of PrF₃@TRGO-400 dispersions from [Pr(AMD)₃] in [BMIm][BF₄].

resolution TEM images frequently showed interference patterns (lattice planes), which is an indication of crystallinity. For the iron difluoride nanoparticles nanorods were obtained besides nanoparticles (Figures S4, S8, S12 and S16 in Supporting Information File 1). For praseodymium trifluoride, spherical crystalline nanoparticles were found with clear interference patterns within the particles (Figure 2 and Figure S6, S10, S14, S18 in Supporting Information File 1). $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ gave crystalline faceted particles that laid partly next to the TRGO (Figures S7, S11 and S19 in Supporting Information File 1). After the reaction of cobalt amidinate on TRGO-300 to TRGO-750 rather aggregated metal assemblies were obtained under the used reaction conditions so that individual particles were difficult to discern and no clear sizes could be derived (Figures S9 and S13 in Supporting Information File 1). TRGO-SH was derived from TRGO-400 by reaction with lithium diisopropylamide (LDA) and propylene sulfide. Subsequently, the TRGO-SH carries sulfur functionalities on the surface that were intended to increase the interactions with the nanoparticles (see Scheme S2, Supporting Information File 1) [7]. Also, from cobalt amidinate individual CoF_2 nanoparticles could be deposited on TRGO-SH, showing interference patterns within the particles (Figure S17, Supporting Information File 1).

From various mineral studies the substitution of F^- with OH^- is well known [70–75]. Hence, it is possible that the fluoride ions in the metal fluoride nanoparticles can be partially substituted by hydroxide ions from traces of residual water. At the level of analysis that is possible with the MF_x nanoparticles we cannot, however, quantify any oxygen content in the metal-fluoride nanoparticles. In comparison to earlier works on the formation of metal-fluoride nanoparticles in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ the MF_x particles had a different size when deposited on TRGO, however, with no clear trend concerning an increase or a decrease of size [63–76].

XPS measurements (Figure 3, Figures S6–S10 and S12–S15 in Supporting Information File 1) can be used to further support the formation of metal fluorides. The measured electron binding energies of the metals agree with those of the metals in the ox-

idation states +2 (Fe, Co) or +3 (Pr, Eu) and significantly higher than those of the state M^0 . The F 1s binding energy agrees with those found for metal fluorides, which is 2–5 keV lower than for organic fluorides (Table 2, Tables S9–S11 in Supporting Information File 1).

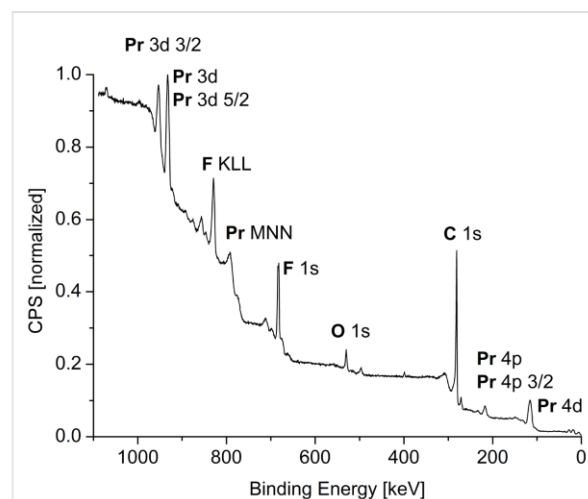


Figure 3: XPS of PrF_3 @TRGO-400 dispersions from $[\text{Pr}(\text{AMD})_3]$ in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$.

TRGO still possesses oxygen functionalities on the surface. The presence of oxygen functionalities at the graphene surface provides reactive sites for the nucleation and growth of metal nanoparticles. The nucleation and growth mechanism depends on the degree of oxygen functionalization at the graphene surface sheets, such that no nanoparticles are obtained at totally reduced graphene surfaces [7,79]. TRGO is generally regarded as a good base material for obtaining highly loaded nanoparticle-graphene hybrid materials, because of its surface functionalization [80]. A distinct possibility is the formation of hydrogen bonds between the metal-fluoride nanoparticles and the hydroxyl groups at the TRGO surface.

Batteries based on nanosized materials would yield, for example, short charging time, long lifetime and high capacity

Table 2: Comparison of XPS binding energies.^a

PrF ₃ @TRGO-400 binding energies [keV]			
element	measured	Pr ⁰ metal	Pr ³⁺ oxidation state [77,78]
Pr 3d 5/2	934.3	932	933–933.5
element	measured	metal fluorides	organic fluorides [77,78]
F 1s	686.3	684–685.5	688–689

^acharge calibration: C 1s 284.8 eV; comparison of XPS binding energies in other MF_x @TRGO samples is given in Tables S9–S11 in Supporting Information File 1.

[81,82]. Li et al. showed that the use of FeF_2 NPs, instead of macroscopic LiFeF_3 , led to a significant improvement in the performance of the batteries [83]. The IL $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ was described as the fluoride source for the formation of FeF_3 NPs and their stabilization medium [84]. Iron fluorides were recognized as promising cathode materials for lithium-ion batteries due to the higher energy density compared to current cathode materials. Iron fluorides can undergo a conversion reaction delivering a theoretical capacity of 712 mAh/g for FeF_3 and 571 mAh/g for FeF_2 [85–87]. Here, the electrochemical performance of the obtained $\text{FeF}_2@\text{TRGO}$ as cathode materials were evaluated by galvanostatic charge/discharge profiles as shown in Figure 4.

In the first charge/discharge profiles, there is a dip before the plateau, which is normally observed in pure FeF_2 electrodes [88,89]. This feature corresponds to the conversion reaction of FeF_2 to Fe^0 and LiF . The plateau potential is around 1.3 V, far lower than the equilibrium potential of 2.6 V, which can be due to the restricted process kinetics. At the following discharging curves, the plateau potential increases to 1.8 V due to improved process kinetics caused by the reduced particle size during the cycling [88,89]. The region before the plateau is corresponding to the reduction reaction from Fe^{3+} to Fe^{2+} , while the part following the plateau is probably caused by the interfacial charge storage at the interface between nanosized Fe and the electrolyte LiF , analogous to the phenomena in RuO_2 proposed by Maier et al. [90]. The capacity is around 800 mAh/g. During the charging process, there are several oxidation processes, which can be ascribed to the reaction of Fe^0 to Fe^{2+} (at a potential lower than 3.5 V) and Fe^{2+} to Fe^{3+} (at a potential higher than 3.5 V) [88]. The large voltage hysteresis between discharging and charging process can be attributed to sluggish process kinetics, including, for example, phase evolution and

the spatial distribution of immediate phases [88–91]. At the first discharge and charge process, the very high capacity may be caused by the formation of a solid–electrolyte interface. After several cycles at 50 mA/g, the capacity stabilizes to around 500 mAh/g and decreases to 220 and 130 mAh/g with the current density increasing to 200 and 500 mA/g, respectively. The results indicate the good rate performance of $\text{FeF}_2@\text{TRGO}$ -400.

Conclusion

We were able to confirm the successful decomposition of transition-metal amidinates $[\text{M}\{\text{MeC}[\text{N}(\text{iPr})_2]_2\}_n]$ $[\text{M}(\text{AMD})_n]$; $\text{M} = \text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Pr}(\text{III})$] as well as tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)europium, $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, to metal-fluoride nanoparticles in the ionic liquid $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$. We describe a simple method for the support of largely isolated metal-fluoride nanoparticles on different types of TRGO, differing in the reduction temperatures (300, 400 or 750 °C) from graphite oxide and in the presence of sulfur functionalities. The nanoparticles exhibited mostly diameters of less than 30 nm. For cobalt it was only possible to support non-aggregated CoF_2 particles on TRGO-SH. The results support the advantages of the metal-organic precursor concept based on metal amidinates together with non-conventional solvents and microwave-assisted pyrolysis [92–94]. Galvanostatic charge/discharge profiles of $\text{FeF}_2@\text{TRGO}$ -400 indicate a good rate performance of the composite material, e.g., capacities of 220 and 130 mAh/g at current densities of 200 and 500 mA/g, respectively.

Experimental

All syntheses were carried out under nitrogen or argon using Schlenk techniques, since the amidinates are hygroscopic and air sensitive. 1,3-Diisopropylcarbodiimide (>99%), iron(II)

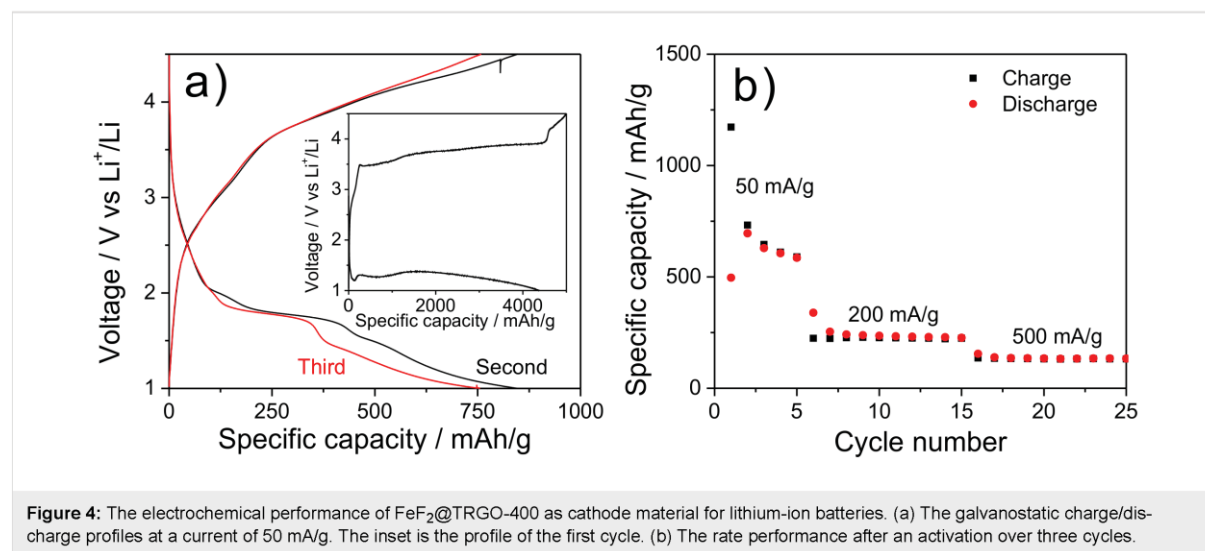


Figure 4: The electrochemical performance of $\text{FeF}_2@\text{TRGO}$ -400 as cathode material for lithium-ion batteries. (a) The galvanostatic charge/discharge profiles at a current of 50 mA/g. The inset is the profile of the first cycle. (b) The rate performance after an activation over three cycles.

chloride (>98%), cobalt(II) chloride (>99%), methyllithium, 1-chlorobutane (>99%) and 1-methylimidazole (>99%), were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)-europium(III) (>99 %) was obtained from Alfa Aesar and was dried under high vacuum (10^{-3} mbar) for several days. Lithium amidinate was synthesized by deprotonation and methylation of 1,3-diisopropylcarbodiimide with methyllithium and subsequently reaction with metal halides according to literature procedures [95,96].

The ionic liquid [BMIm][BF₄] was synthesized by reacting 1-methylimidazole with 1-chlorobutane to yield [BMIm][Cl]. [BMIm][Cl] reacted with HBF₄ to give [BMIm][BF₄] [64]. Following the washing procedure with water the IL was dried under ultra-high vacuum (10^{-7} mbar) at 60 °C for several days.

Thermally reduced graphene oxide (TRGO) was prepared in a two-step oxidation/thermal reduction process using natural graphite (type KFL 99.5 from AMG Mining AG, former Kropfmühl AG, Passau, Germany) as raw material. The graphite oxidation procedure of Hummers and Offeman [6] was employed. All TRGOs, differing in the reduction temperatures (300, 400 or 750 °C) from graphite oxide and in the presence of sulfur functionalities, were obtained from the group of Prof. Rolf Mülhaupt, University of Freiburg. For the TRGO analyses see Supporting Information File 1 (Figures S1–S3, Tables S1–S7).

X-ray photoelectron spectroscopy, XPS-(ESCA), measurements were performed with a Fisons/VG Scientific ESCALAB 200X spectrometer, operating at room temperature at a pressure of 1.0×10^{-8} bar and a sample angle of 30°. Spectra were recorded using polychromatic Al K α excitation (14 kV, 20 mA) at an emission angle of 0°. Calibration was carried out by recording spectra with Al K α X-rays from clean samples of copper, silver and gold at 20 eV and 10 eV pass energies and comparison with reference values.

Powder X-ray diffractograms, PXRDs, were measured at ambient temperature on a Bruker D2 Phaser using a flat sample holder and Cu K α radiation ($\lambda = 1.54182$ Å, 35 kV). The samples had been precipitated with acetonitrile from the NP/IL dispersion and washed several times with acetonitrile. PXRDs were measured for 1 h. Small shifts in PXRD patterns are not uncommon for nanoparticles. A number of effects can be considered for such shifts including a range of stoichiometric composition, partly inhomogeneous element distribution, defects such as stacking and twin faults and nanosized crystalline domains being much smaller than the bulk reference ma-

terial causing lattice contraction or expansion and strain [97–101].

The HR-TEM imaging was performed on a FEI Tecnai G2 F20 electron microscopy operated at 200 kV accelerating voltage [102]. Digital images were recorded by a Gatan UltraScan 1000P detector. Samples were prepared using 200 μ m 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 50 individual particles.

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

Metal-fluoride nanoparticles were prepared in a nitrogen atmosphere. 10 mg of the TRGO and the weighted amount of metal-amidinate powder or [Eu(dpm)₃] were suspended at room temperature in the dried ionic liquid in a microwave vial in a glove box. The vial was closed with a cramp cap in the glove box before being taken out. The mass of the metal precursor was set for a 0.5 wt % M-NP dispersion in IL. The vial with the reaction mixture was placed in a microwave (CEM, Discover) and irradiated for 10 min (Co) or 15 min (Fe, Pr, Eu) at a power of 50 W to a temperature of 220 °C.

Examples of selected area electron diffraction (SAED) patterns (Figures S4 and S6 in Supporting Information File 1) have been recorded with an FEI Titan 80–300 TEM [103], operated at 300 kV accelerating voltage. The area selection was achieved with a round aperture placed in the first intermediate image plane with a corresponding diameter of 0.64 μ m 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).

For the electrochemical measurements, the working electrodes were prepared by coating a slurry composed of 75 wt % FeF₂-TRGO, 15 wt % active carbon and 10 wt % PVDF in NMP on an aluminum foil. A half-cell was assembled in Ar-filled glovebox with lithium foil as counter electrode and 1 M LiFeF₆ in ethylene carbonate/ethylmethyl carbonate (50:50) as electrolyte. The galvanostatic charge/discharge profiles were collected on a Maccor battery cycler with cut-off potentials of 4.5 and 1.0 V vs Li⁺/Li.

Supporting Information

Information about the synthesis of TRGO and TRGO-SH, the analysis of TRGO-300, -400, -750 and -SH, and an overview of all samples.

Supporting Information File 1

Additional experimental data.

[<http://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/supplementary/2190-4286-8-247-S1.pdf>]

Acknowledgements

Authors are thankful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support in the priority project SPP 1708 through grant Ja466/31-1, followed by grant Ja466/31-2 and in the core-facilities program through grant MA 1280/40-1. The authors also gratefully acknowledge financial support of research on functionalized graphene research by the European Community as part of the EU Graphene Flagship (GAN 696656). We thank Mr. Manuel Endres for the synthesis of some of the metal amidinate precursors during his lab work for the Bachelor Thesis.

ORCID® iDs

Alexa Schmitz - <https://orcid.org/0000-0002-1075-4194>

Bernd Smarsly - <https://orcid.org/0000-0001-8452-2663>

Christoph Janiak - <https://orcid.org/0000-0002-6288-9605>

References

- Rao, C. N. R.; Sood, A. K.; Subrahmanyam, K. S.; Govindaraj, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7752–7777. doi:10.1002/anie.200901678
- Ke, Q.; Wang, J. *J. Mater. Chem.* **2016**, *2*, 37–54. doi:10.1016/j.jmat.2016.01.001
- Fitzer, E.; Kochling, K.-H.; Boehm, H. P.; Marsh, H. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 473–506. doi:10.1351/pac199567030473
- Dolbin, A. V.; Khlistyuk, M. V.; Esel'son, V. B.; Gavrilko, V. G.; Vinnikov, N. A.; Basnukaeva, R. M.; Maluenda, I.; Maser, W. K.; Benito, A. M. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *361*, 213–220. doi:10.1016/j.apsusc.2015.11.167
- Appel, A.-K. Funktionalisierte Graphene aus Graphit und Kohlenstoffhybride für Polyurethan-Nanocomposite. Ph.D. Thesis, University Freiburg, Germany, 2013.
- Hummers, W. S., Jr.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339. doi:10.1021/ja01539a017
- Marquardt, D.; Beckert, F.; Pennetreau, F.; Tölle, F.; Mülhaupt, R.; Raint, O.; Hermans, S.; Barthel, J.; Janiak, C. *Carbon* **2014**, *66*, 285–294. doi:10.1016/j.carbon.2013.09.002
- Zhou, X.; Wu, T.; Ding, K.; Hu, B.; Hou, M.; Han, B. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 386–388. doi:10.1039/B914763B
- Nuvoli, D.; Valentini, L.; Alzari, V.; Scognamiglio, S.; Bittolo, B. S.; Piccinini, M.; Illescas, J.; Mariani, A. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3428–3431. doi:10.1039/C0JM02461A
- Zhang, B.; Ning, W.; Zhang, J.; Qiao, X.; Zhang, J.; He, J.; Liu, C.-Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5401–5403. doi:10.1039/c0jm01029d
- Wang, X.; Fulvio, P. F.; Baker, G. A.; Veith, G. M.; Unocic, R. R.; Mahurin, S. M.; Chi, M.; Dai, S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4487–4489. doi:10.1039/c0cc00799d
- Marquardt, D.; Vollmer, C.; Thomann, R.; Steurer, P.; Mülhaupt, R.; Redel, E.; Janiak, C. *Carbon* **2011**, *49*, 1326–1332. doi:10.1016/j.carbon.2010.09.066
- Gotoh, K.; Kawabata, K.; Fuji, E.; Morishige, K.; Kinumoto, T.; Miyazaki, Y.; Ishida, H. *Carbon* **2009**, *47*, 2120–2124. doi:10.1016/j.carbon.2009.03.052
- Scheuermann, G. M.; Rumi, L.; Steurer, P.; Bannwarth, W.; Mülhaupt, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8262–8270. doi:10.1021/ja901105a
- Li, H. B.; Kang, W. J.; Xi, B. J.; Yin, Y.; Bi, H. Y.; Zuh, Y. C.; Qian, Y. *Carbon* **2010**, *48*, 464–469. doi:10.1016/j.carbon.2009.09.063
- Park, H.; Kim, J.-S.; Choi, B. G.; Jo, S. M.; Kim, D. Y.; Hong, W. H.; Jang, S.-Y. *Carbon* **2010**, *48*, 1325–1330. doi:10.1016/j.carbon.2009.11.054
- Ventura, D. N.; Stone, R. A.; Chen, K.-S.; Hariri, H. H.; Riddle, K. A.; Fellers, J.; Yun, C. S.; Strouse, G. F.; Kroto, H. W.; Acquah, S. F. A. *Carbon* **2010**, *48*, 987–994. doi:10.1016/j.carbon.2009.11.016
- Kudo, S.; Maki, T.; Miura, K.; Mae, K. *Carbon* **2010**, *48*, 1186–1195. doi:10.1016/j.carbon.2009.11.042
- Scholz, K.; Scholz, J.; McQuilla, A. J.; Wagner, G.; Klepel, O. *Carbon* **2010**, *48*, 1788–1798. doi:10.1016/j.carbon.2010.01.021
- Kim, Y. H.; Kim, Y.-T.; Kim, S. H.; Lee, D. *Carbon* **2010**, *48*, 2072–2084. doi:10.1016/j.carbon.2010.02.018
- Tzitzios, V.; Georgakilas, V.; Oikonomou, E.; Karakassides, M.; Petridis, D. *Carbon* **2006**, *44*, 848–853. doi:10.1016/j.carbon.2005.10.044
- Jana, A.; Scheer, E.; Polarz, S. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 688–714. doi:10.3762/bjnano.8.74
- Li, J.; Liu, C.-y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1244–1248. doi:10.1002/ejic.200901048
- Galstyan, V.; Comini, E.; Kohlmanov, I.; Ponzoni, A.; Sberveglieri, V.; Poli, N.; Faglia, G.; Sberveglieri, G. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, *7*, 1421–1427. doi:10.3762/bjnano.7.133
- Bui, M.-P. N.; Lee, S.; Han, K. N.; Pham, X.-H.; Li, C. A.; Choo, J.; Seong, G. H. *Chem. Commun.* **2009**, 5549–5551. doi:10.1039/b906939a
- Li, W.; Waje, M.; Chen, Z.; Larsen, P.; Yan, Y. *Carbon* **2010**, *48*, 995–1003. doi:10.1016/j.carbon.2009.11.017
- Lee, G.; Shim, J. H.; Kang, H.; Nam, K. M.; Song, H.; Park, J. T. *Chem. Commun.* **2009**, 5036–5038. doi:10.1039/b911068b
- Seeger, B.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7990–7995. doi:10.1021/jp900360k
- Dong, L.; Gari, R. R. S.; Li, Z.; Craig, M. M.; Hou, S. *Carbon* **2010**, *48*, 781–787. doi:10.1016/j.carbon.2009.10.027
- Karimi, B.; Kabiri, E. F. *Chem. Commun.* **2009**, 5555–5557. doi:10.1039/b908964k
- Sun, M.; Zhang, J.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Wan, H. *Chem. Commun.* **2009**, 5174–5176. doi:10.1039/b910317a
- Armellao, L.; Dell'Amico, D. B.; Braglia, R.; Calderazzo, F.; Garbassi, F.; Marra, G.; Mergio, A. *Dalton Trans.* **2009**, 5559–5566. doi:10.1039/b903655e
- Lightcap, I. V.; Kosel, T. H.; Kamat, P. V. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 577–583. doi:10.1021/nl9035109
- Dupont, J.; Scholten, J. D. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780–1804. doi:10.1039/b822551f

35. Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341–350. doi:10.1590/S0103-50532004000300002
36. Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Loh, W.; da Silva, L. H. M.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4341–4349. doi:10.1021/jp0452709
37. Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789. doi:10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5
38. Kim, M. R.; Xu, Z.; Chen, G.; Ma, D. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 11256–11275. doi:10.1002/chem.201402277
39. Zan, X.; Bai, H.; Wang, C.; Zhao, F.; Duan, H. *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22*, 5204–5210. doi:10.1002/chem.201504454
40. Lara, P.; Rivada-Wheelaghan, O.; Conejero, S.; Poteau, R.; Philippot, K.; Chaudret, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12080–12084. doi:10.1002/anie.201106348
41. Golindano, T. C.; Martinez, S. I.; Delgado, O. Z.; Rivas, G. P. Synthesis of Nickel Nanoparticles by Reduction of a Organometallic Precursor with Hydrogen. *Technical Proceedings of the 2005 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show*; 2005; Vol. 2, pp 634–637. <http://www.nsti.org/procs/Nanotech2005v2/10/T73.01>
42. Cordente, N.; Amiens, C.; Chaudret, B.; Respaud, M.; Senocq, F.; Casanove, M.-J. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6358–6365. doi:10.1063/1.1621081
43. Li, Y.; Liu, J.; Wang, Y.; Wang, Z. L. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1008–1014. doi:10.1021/cm000787s
44. Cormary, B.; Dumestre, F.; Liakakos, N.; Soulantica, K.; Chaudret, B. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12546–12553. doi:10.1039/c3dt50870f
45. Kovalenko, M. V.; Coperet, C. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12520. doi:10.1039/c3dt90116e
46. Metin, Ö.; Sun, X.; Sun, S. *Nanoscale* **2013**, *5*, 910–912. doi:10.1039/C2NR33637E
47. Kumara, C.; Dass, A. *Nanoscale* **2012**, *4*, 4084–4086. doi:10.1039/c2nr11781a
48. Zhang, Z.-C.; Hui, J.-F.; Guo, Z.-G.; Yu, Q.-Y.; Xu, B.; Zhang, X.; Liu, Z.-C.; Xu, C.-M.; Gao, J.-S.; Wang, X. *Nanoscale* **2012**, *4*, 2633–2639. doi:10.1039/c2nr12135b
49. Kumara, C.; Dass, A. *Nanoscale* **2011**, *3*, 3064–3067. doi:10.1039/c1nr10429b
50. Marcos Esteban, R.; Schütte, K.; Marquardt, D.; Barthel, J.; Beckert, F.; Mülhaupt, R.; Janiak, C. *Nano-Struct. Nano-Objects* **2015**, *2*, 28–34. doi:10.1016/j.nanoso.2015.07.002
51. Rao, C. N. R.; Vivekchand, S. R. C.; Biswas, K.; Govindaraj, A. *Dalton Trans.* **2007**, 3728–3749. doi:10.1039/b708342d
52. Rao, C. N. R.; Ramakrishna Matte, H. S. S.; Voggu, R.; Govindaraj, A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5089–5120. doi:10.1039/c2dt12266a
53. Taubert, A. *Acta Chim. Slov.* **2005**, *52*, 168–170.
54. Waltz, F.; Swider, A. M.; Hoyer, P.; Hassel, T.; Erne, M.; Möhwald, K.; Adlung, M.; Feldhoff, A.; Wickleder, C.; Bach, F.-W.; Behrens, P. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 176–183. doi:10.1007/s10853-011-5785-0
55. Kemnitz, E. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 786–806. doi:10.1039/C4CY01397B
56. Coman, S. M.; Verziu, M.; Tirsoaga, A.; Jurca, B.; Teodorescu, C.; Kuncser, V.; Parvulescu, V. I.; Scholz, G.; Kemnitz, E. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3013–3026. doi:10.1021/acscatal.5b00282
57. Antipov, E. V.; Khasanova, N. R.; Fedotov, S. S. *IUCrJ* **2015**, *2*, 85–94. doi:10.1107/S205225251402329X
58. Poizat, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J.-M. *Nature* **2000**, *407*, 496–499. doi:10.1038/35035045
59. Yamakawa, N.; Jiang, M.; Key, B.; Grey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10525–10536. doi:10.1021/ja902639w
60. Tarascon, J.-M.; Armand, M. *Nature* **2001**, *414*, 359–367. doi:10.1038/35104644
61. Breitung, B.; Reddy, M. A.; Chakravadhanula, V. S. K.; Engel, M.; Kübel, C.; Powell, A. K.; Hahn, H.; Fichtner, M. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2013**, *4*, 705–713. doi:10.3762/bjnano.4.80
62. Beckert, F.; Friedrich, C.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7083–7090. doi:10.1021/ma301379z
63. Schütte, K.; Barthel, J.; Endres, M.; Siebels, M.; Smarsly, B. M.; Yue, J.; Janiak, C. *ChemistryOpen* **2017**, *6*, 137–148. doi:10.1002/open.201600105
64. Rutz, C.; Schmolke, L.; Gvilava, V.; Janiak, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 130–135. doi:10.1002/zaac.201600437
65. Archer, D. G.; Widegren, J. A.; Kirklin, D. R.; Magee, J. W. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 1484. doi:10.1021/je050136i
66. Olchowka, J.; Suta, M.; Wickleder, C. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 12092–12095. doi:10.1002/chem.201702375
67. Lorbeer, C.; Behrends, F.; Cybinska, J.; Eckert, H.; Mudring, A.-V. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9439–9450. doi:10.1039/C4TC01214C
68. Göbel, R.; Xie, Z.-L.; Neumann, M.; Günter, C.; Löbbicke, R.; Kubo, S.; Titirici, M.-M.; Giordano, C.; Taubert, A. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4946–4951. doi:10.1039/c2ce25064k
69. Taubert, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5380–5382. doi:10.1002/anie.200460846
70. Cibin, G.; Mottana, A.; Marcelli, A.; Brigatti, M. F. *Mineral. Petrol.* **2005**, *85*, 67–87. doi:10.1007/s00710-005-0099-z
71. Burns, P. C.; Novak, M.; Hawthorne, F. C. *Can. Mineral.* **1995**, *33*, 1205–1213.
72. Enami, M.; Suzuki, K.; Liou, J. G.; Bird, D. K. *Eur. J. Mineral.* **1993**, *5*, 219–231. doi:10.1127/ejm/5/2/0219
73. Robert, J.-L.; Beny, J.-M.; Della, V. G.; Hardy, M. *Eur. J. Mineral.* **1993**, *5*, 7–18. doi:10.1127/ejm/5/1/0007
74. Abercrombie, H. J.; Skippen, G. B.; Marshall, D. D. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1987**, *97*, 305–312. doi:10.1007/BF00371994
75. Robert, J.-L.; Della, V. G.; Thauvin, J.-L. *Eur. J. Mineral.* **1989**, *1*, 203–211. doi:10.1127/ejm/1/2/0203
76. Schütte, K. Synthese und Untersuchung von mono- und bimetalischen Nanopartikeln, Immobilisierung auf funktionsierten Graphenoberflächen und Katalyse. Ph.D. Thesis, Heinrich-Heine-Universität, Düsseldorf, Germany, 2015.
77. Thermo Scientific XPS: Knowledge Base. <http://xpsimplified.com/periodictable.php> (accessed Jan 15, 2017).
78. Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation: Eden-Prairie, MN, U.S.A., 1992.
79. Goncalves, G.; Marques, P. A. A. P.; Granadeiro, C. M.; Nogueira, H. I. S.; Singh, M. K.; Grácio, J. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4796–4802. doi:10.1021/cm901052s
80. Pham, C. V.; Eck, M.; Krueger, M. *Chem. Eng. J.* **2013**, *231*, 146–154. doi:10.1016/j.cej.2013.07.007
81. Borchard-Tuch, C. *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 436–437. doi:10.1002/ciuz.200390091
82. Di Carlo, L.; Conte, D. E.; Kemnitz, E.; Pinna, N. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 460–462. doi:10.1039/c3cc47413e
83. Li, C.; Gu, L.; Tsukimoto, S.; van Aken, P. A.; Maier, J. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3650–3654. doi:10.1002/adma.201000535
84. Li, C.; Gu, L.; Tong, J.; Maier, J. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2930–2938. doi:10.1021/nn1035608

85. Badway, F.; Cosandey, F.; Pereira, N.; Amatucci, G. G. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1318–A1327. doi:10.1149/1.1602454
86. Zhou, J.; Zhang, D.; Zhang, X.; Song, H.; Chen, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 21223–21229. doi:10.1021/am506236n
87. Reddy, M. A.; Breitung, B.; Chakravadhanula, V. S. K.; Wall, C.; Engel, M.; Kübel, C.; Powell, A. K.; Hahn, H.; Fichtner, M. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 308–313. doi:10.1002/aenm.201200788
88. Wang, F.; Robert, R.; Chernova, N. A.; Pereira, N.; Omenya, F.; Badway, F.; Hua, X.; Ruotolo, M.; Zhang, R.; Wu, L.; Volkov, V.; Su, D.; Key, B.; Whittingham, M. S.; Grey, C. P.; Amatucci, G. G.; Zhu, Y.; Graetz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18828–18836. doi:10.1021/ja206268a
89. Wang, F.; Kim, S.-W.; Seo, D.-H.; Kang, K.; Wang, L.; Su, D.; Vajo, J. J.; Wang, J.; Graetz, J. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6668. doi:10.1038/ncomms7668
90. Balaya, P.; Li, H.; Kienle, L.; Maier, J. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 621–625. doi:10.1002/adfm.200304406
91. Li, L.; Jacobs, R.; Gao, P.; Gan, L.; Wang, F.; Morgan, D.; Jin, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2838–2848. doi:10.1021/jacs.6b00061
92. Bilecka, I.; Niederberger, M. *Nanoscale* **2010**, *2*, 1358–1374. doi:10.1039/b9nr00377k
93. Chen, W.; Gutmann, B.; Kappe, C. O. *ChemistryOpen* **2012**, *1*, 39–48. doi:10.1002/open.201100013
94. Rodríguez, A. M.; Prieto, P.; de la Hoz, A.; Díaz-Ortiz, A.; Martín, R.; García, J. I. *ChemistryOpen* **2015**, *4*, 308–317. doi:10.1002/open.201402123
95. Lim, B. S.; Rahtu, A.; Park, J.-S.; Gordon, R. G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7951–7958. doi:10.1021/ic0345424
96. Schmidt, S.; Schulz, S.; Bläser, D.; Boese, R.; Bolte, M. *Organometallics* **2010**, *29*, 6097–6103. doi:10.1021/om1008549
97. Makinson, J. D.; Lee, J. S.; Magner, S. H.; De Angelis, R. J.; Weins, W. N.; Hieronymus, A. S. *Adv. X-Ray Anal.* **2000**, *42*, 407.
98. Zhang, F.; Chan, S.-W.; Spanier, J. E.; Apak, E.; Jin, Q.; Robinson, R. D.; Herman, I. P. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 127–129. doi:10.1063/1.1430502
99. Reddy, K. M.; Manorama, S. V.; Reddy, A. R. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *78*, 239. doi:10.1016/S0254-0584(02)00343-7
100. Kurian, M.; Kunjachan, C. *Nano-Struct. Nano-Objects* **2015**, *1*, 15–23. doi:10.1016/j.nanoso.2015.06.002
101. Manhas, M.; Kumar, V.; Sharma, V.; Ntwaeaborwa, O. M.; Swart, H. C. *Nano-Struct. Nano-Objects* **2015**, *3*, 9–16. doi:10.1016/j.nanoso.2015.06.003
102. Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with Electrons. *J. Large-Scale Res. Facil.* **2016**, *2*, A77. doi:10.17815/jlsrf-2-138
103. Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with Electrons. *J. Large-Scale Res. Facil.* **2016**, *2*, A41. doi:10.17815/jlsrf-2-66

License and Terms

This is an Open Access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The license is subject to the *Beilstein Journal of Nanotechnology* terms and conditions: (<http://www.beilstein-journals.org/bjnano>)

The definitive version of this article is the electronic one which can be found at:
[doi:10.3762/bjnano.8.247](https://doi.org/10.3762/bjnano.8.247)

Supporting Information

for

Synthesis of metal-fluoride nanoparticles supported on thermally reduced graphite oxide

Alexa Schmitz¹, Kai Schütte¹, Vesko Ilievski¹, Juri Barthel², Laura Burk³, Rolf Mülhaupt³, Junpei Yue⁴, Bernd Smarsly⁴ and Christoph Janiak^{*,§,1}

Address: ¹Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany; ²Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie RWTH-Aachen, Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, D-52425 Jülich, Germany; ³Freiburg Materials Research Center and Institute for Macromolecular Chemistry, Albert-Ludwigs-University Freiburg, 79104 Freiburg, Germany and ⁴Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, 35392 Gießen, Germany

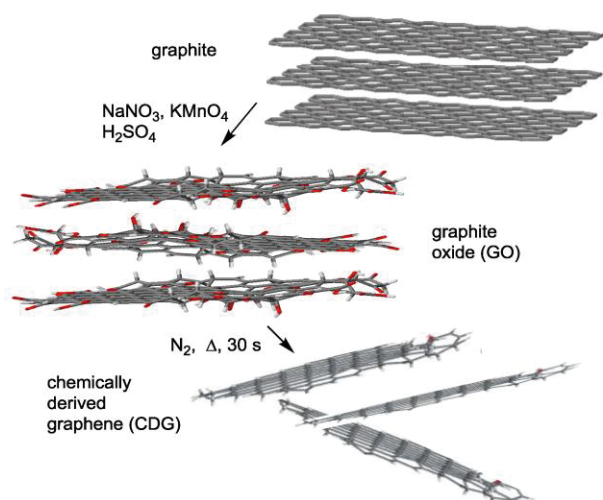
Email: Christoph Janiak* - janiak@uni-duesseldorf.de

* Corresponding author

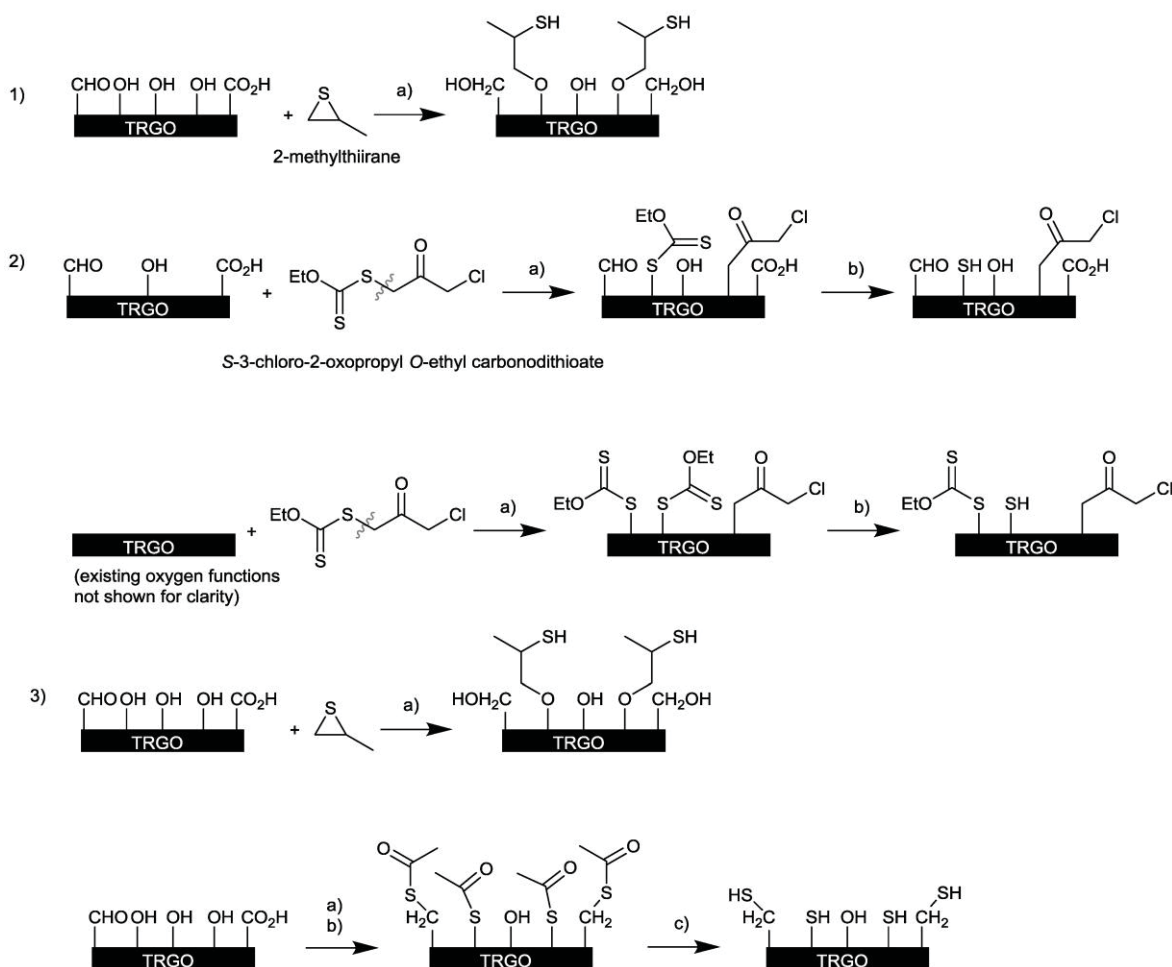
§Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286

Additional experimental data

Synthesis of TRGO and TRGO-SH



Scheme S1: Synthesis of chemically derived graphene (CDG)/ thermally reduced graphite oxide (TRGO) from natural graphite over graphite oxide (adapted from [1]).



Scheme S2: Synthesis of TRGO-SH. Three different routes for the synthesis of TRGO-SH from TRGO-400 (adapted from [2]).

Analysis of TRGO-300, -400, -750 and -SH

TRGO-300

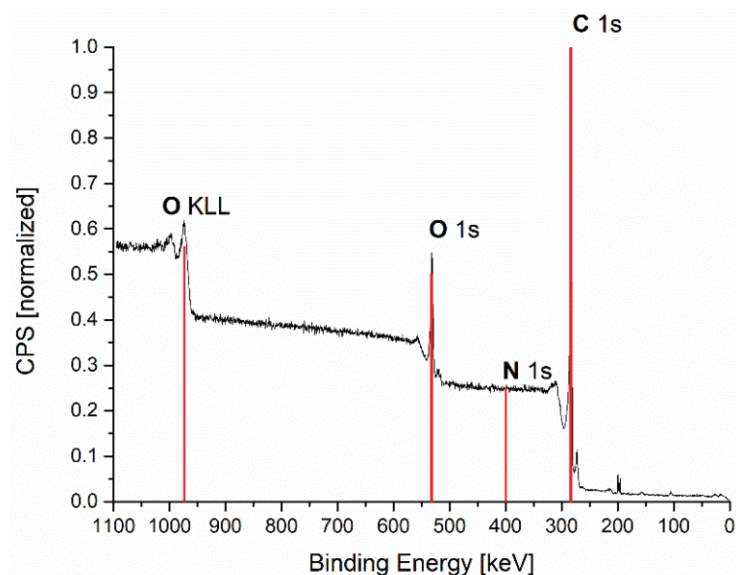


Figure S1: Photoelectron spectrum of TRGO-300. The red bars are a guide to the eye on the binding energy axis.

Table S1: XPS quantification of TRGO-300.

name	position	area	atom %	R.S.F.
O 1s	532	111030	14	2.93
C 1s	283	223791	86	1

In the XP spectra a clear oxygen and carbon signal was seen. Quantification of oxygen against carbon showed that TRGO-300 contains 14 atom % oxygen.

Table S2: CHN analysis of TRGO-300.

Sample	C [wt %]	H [wt %]	S [wt %]
TRGO-300	79.86	0.77	0.55

The sulfur impurity is believed to be derived from graphite.

The BET surface of TRGO-300 was 430 m²/g.

TRGO-400

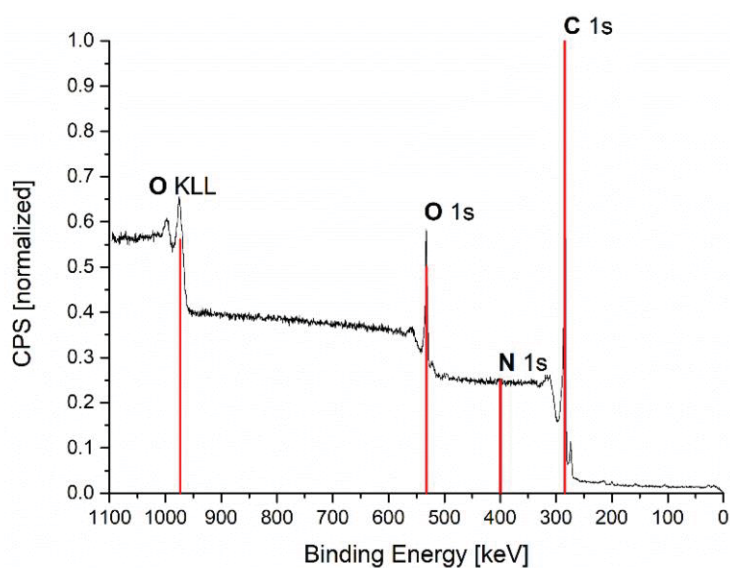


Figure S2: Photoelectron spectrum of TRGO-400. The red bars are a guide to the eye on the binding energy axis.

Table S3: XPS quantification of TRGO-400.

name	position	area	atom %	R.S.F.
O 1s	533	127192	15	2.93
C 1s	284	248465	85	1

In the XP spectra a clear oxygen and carbon signal was seen. Quantification of oxygen against carbon showed that TRGO-300 contains 15 atom % oxygen.

Table S4: CHN analysis of TRGO-400.

sample	C [wt %]	H [wt %]	S [wt %]
TRGO-400	80.93	0.8	0.73

The S impurity is believed to be derived from graphite.

The BET surface of TRGO-400 was 450 m²/g.

TRGO-750

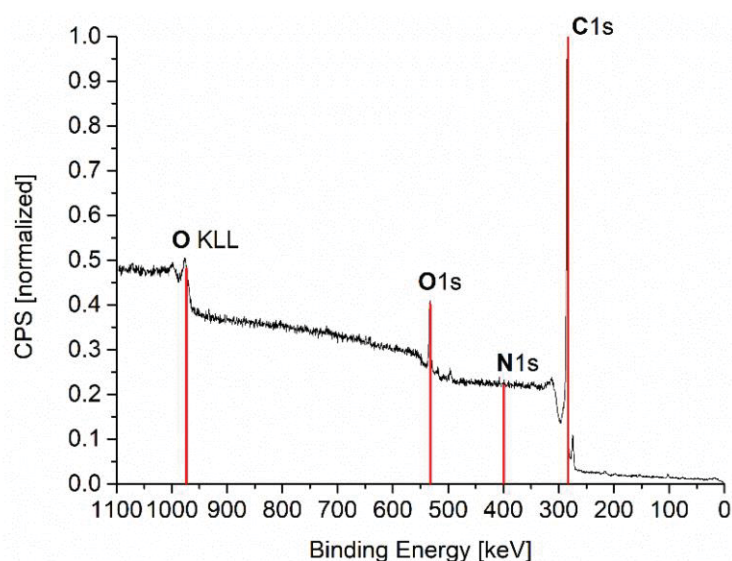


Figure S3: Photoelectron spectrum of TRGO-400. The red bars are a guide to the eye on the binding energy axis.

Table S5: XPS quantification of TRGO-750.

name	position	area	atom %	R.S.F.
O 1s	533	41954	9	2.93
C 1s	284	150049	91	1

In the XP spectra a clear oxygen and carbon signal was seen. Quantification of oxygen against carbon showed that TRGO-300 contains 9 atom % oxygen.

Table S6: CHN analysis of TRGO-750.

sample	C [wt %]	H [wt %]
TRGO-750	82.39	0.81

The BET surface of TRGO-750 was 520 m²/g.

TRGO-SH

Table S7: CHN analysis of TRGO-SH.

sample	C [wt %]	H [wt %]	S [wt %]
TRGO-SH	54.77	1.48	0.96

The BET surface of TRGO-SH was 189 m²/g.

Overview of all samples

MF_x@TRGO-300:

FeF₂@TRGO-300

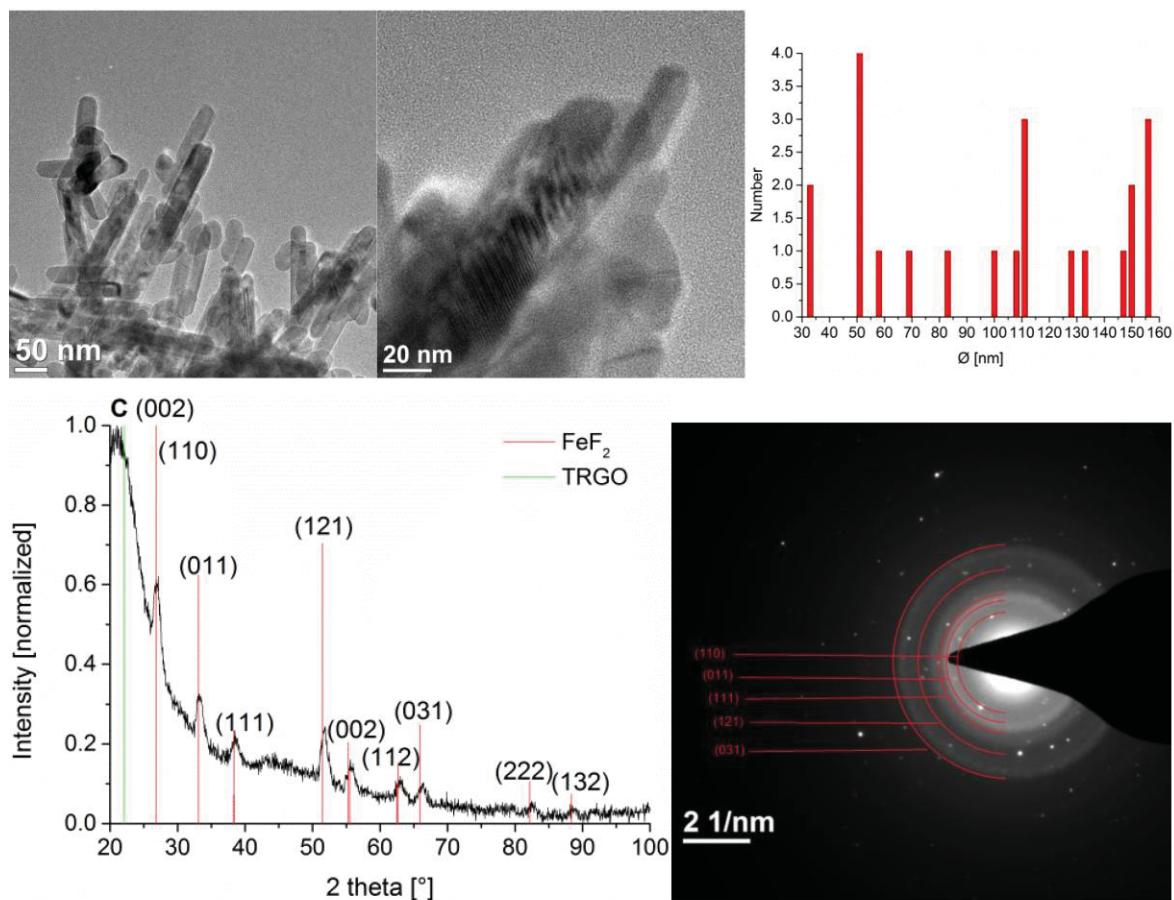


Figure S4: TEM and size distribution (top), PXRD and SAED (bottom, FeF₂-reference reflections in red from COD 9009074) of 0.5 wt % FeF₂-NPs in [BMIm][BF₄]@TRGO-300 from Fe(AMD)₂.

CoF₂@TRGO-300

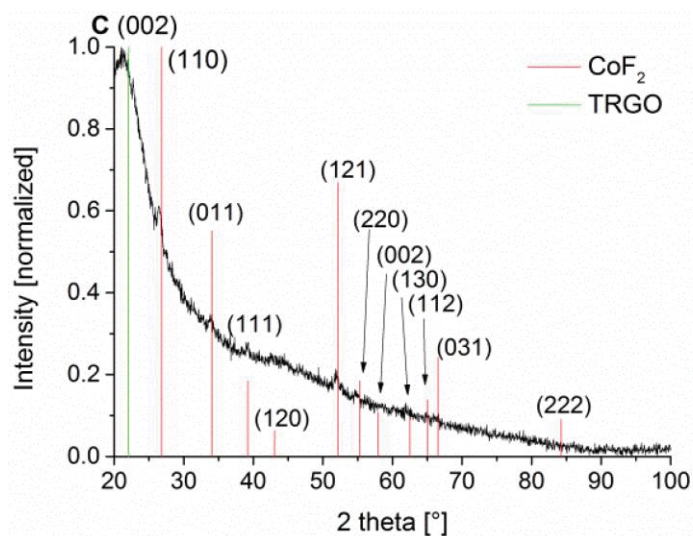
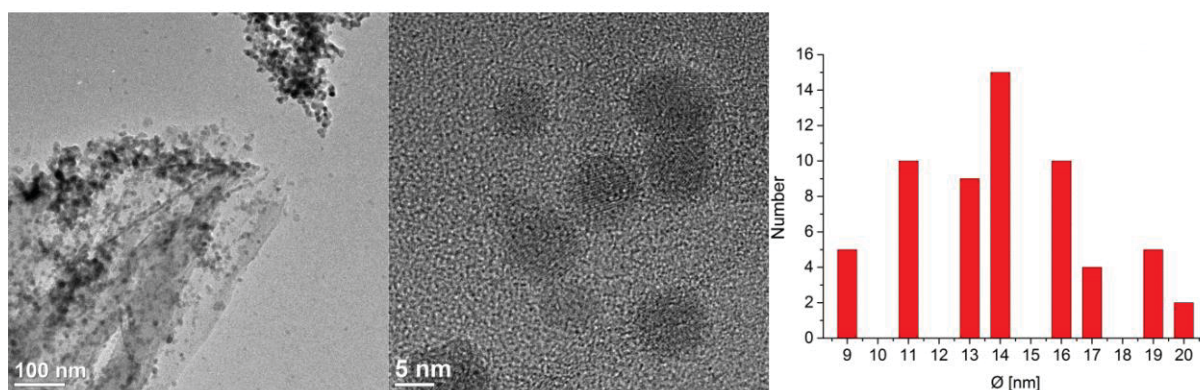


Figure S5: PXRD (CoF₂ – reference reflections in red from COD 9009073) of 0.5 wt % CoF₂-NPs in [BMIm][BF₄]@TRGO-300 from Co(AMD)₂.

PrF₃@TRGO-300



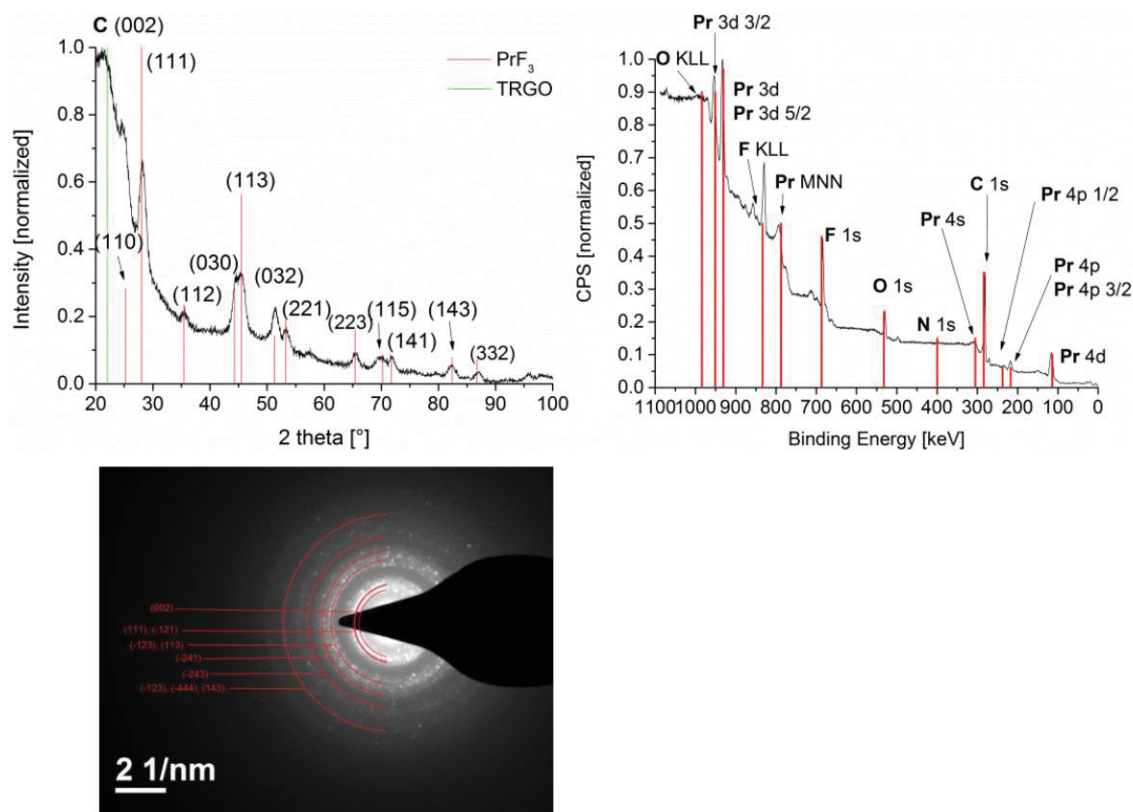
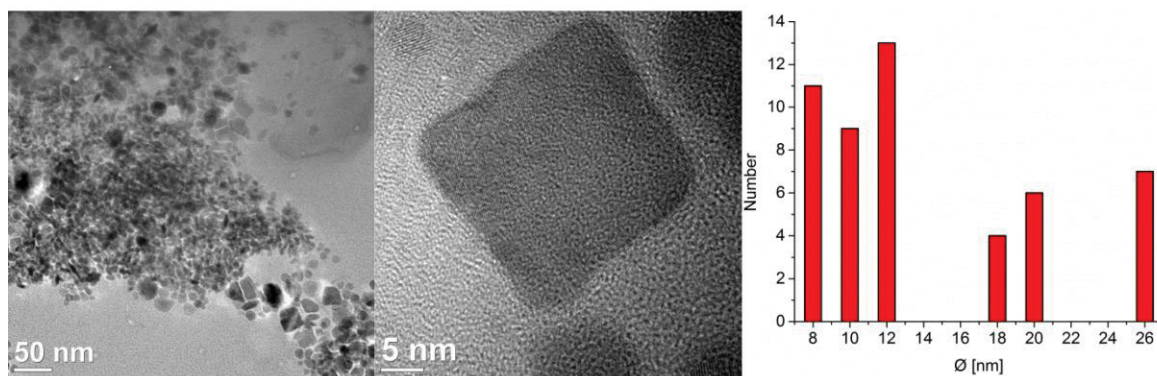


Figure S6: TEM and size distribution (top), PXRD and XPS (middle, PrF_3 - reference reflections in red from COD 1010984) and SAED (bottom) of 0.5 wt % PrF_3 -NPs in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ @TRGO-300 from $\text{Pr}(\text{AMD})_3$. XPS: The red bars are a guide to the eye on the binding energy axis.

EuF_3 @TRGO-300



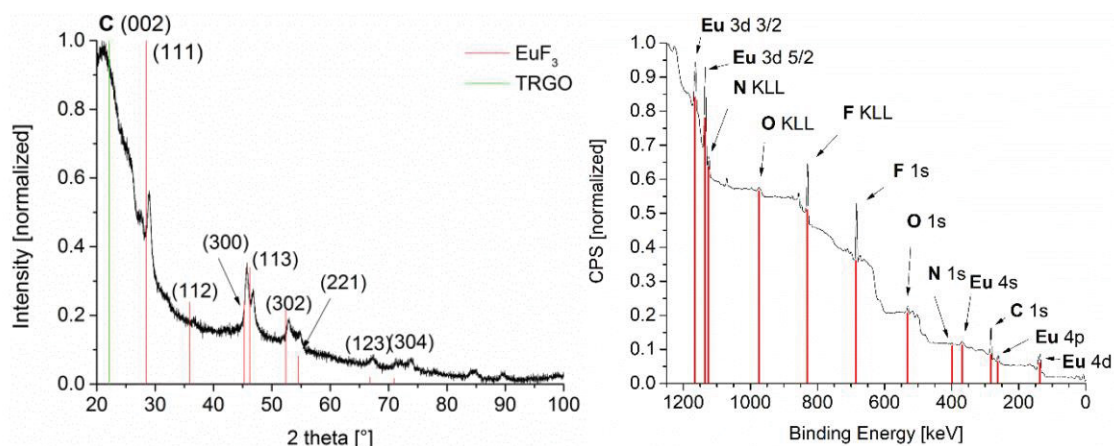


Figure S7: TEM and size distribution (top), PXRD and XPS (bottom, EuF_3 - reference reflections in red from ICDD 33–0373) of 0.5 wt % EuF_3 -NPs in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ @TRGO–300 from $\text{Eu}(\text{dpm})_3$. XPS: The red bars are a guide to the eye on the binding energy axis.

Table S8: d-spacing references for FeF_2 and PrF_3 from the literature compared with the measured d-spacing.

d-spacing reference (hkl) [FeF_2 COD: 9009074]	d-spacing measured	d-spacing reference (hkl) [PrF_3 COD: 1010984]	d-spacing measured
3.32 (110)	3.30	3.61 (002)	3.63
2.70 (011)	2.71	3.17 (111/–121)	3.14
2.34 (111)	2.38	1.99 (–123/113)	1.99
1.77 (121)	1.78	1.71 (–241)	1.70
1.41 (031)	1.42	1.42 (–243)	1.44
		1.16 (–153/ –444/ 143)	1.14

Table S9: Comparison of XPS binding energies.

MF _x @TRGO–300 binding energies [keV]			
metal signals			
element	measured	M(0) metal	M(3+) oxidation state [3,4]
Pr 3d 5/2	934.6	932	933–933.5
Eu 3d 5/2	1135.8	1126	3: 1135
F 1s signal			
	measured	metal fluorides	organic fluorides [3,4]
F (in PrF ₃)	686	684–685.5	688–689
F (in EuF ₃)	684.8		

TRGO-400:

FeF_2 @TRGO-400

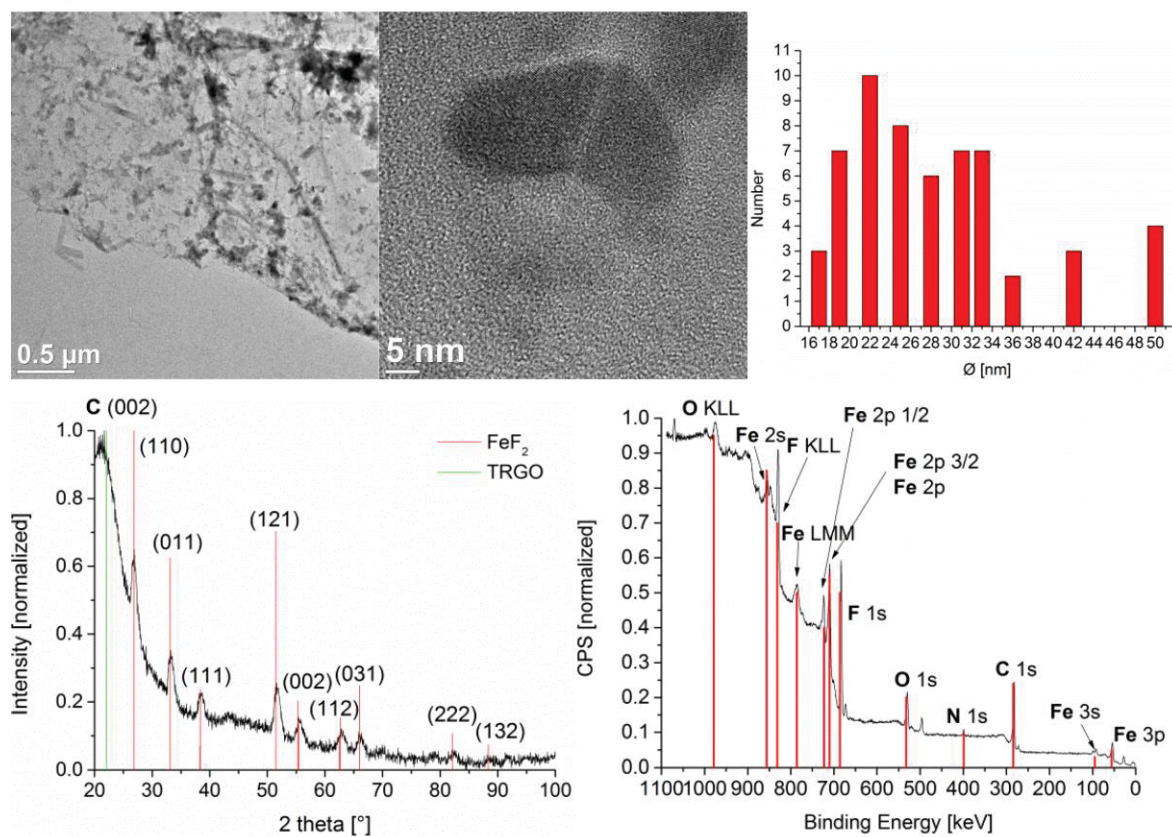
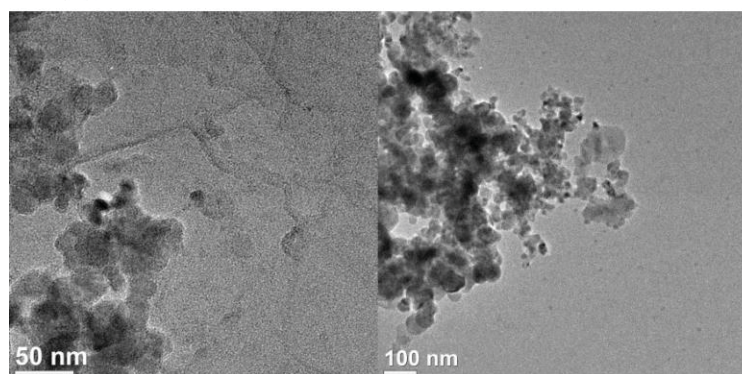


Figure S8: TEM and size distribution (top), PXRD and XPS (bottom, FeF_2 -reference reflections in red from COD 9009074) of 0.5 wt % FeF_2 -NPs in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ @TRGO-400 from $\text{Fe}(\text{AMD})_2$. XPS: The red bars are a guide to the eye on the binding energy axis.

CoF_2 @TRGO-400



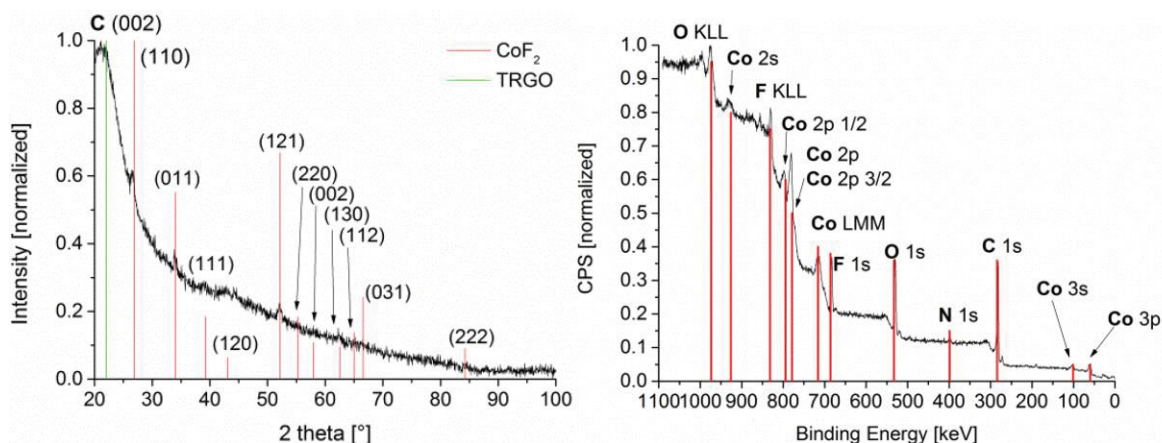


Figure S9: TEM and PXRD (top) CoF₂– reference reflections in red from COD 9009073), XPS (bottom) of 0.5 wt % CoF₂–NPs in [BMIm][BF₄] @TRGO–400 from Co(AMD)₂. XPS: The red bars are a guide to the eye on the binding energy axis.

PrF₃@TRGO-400

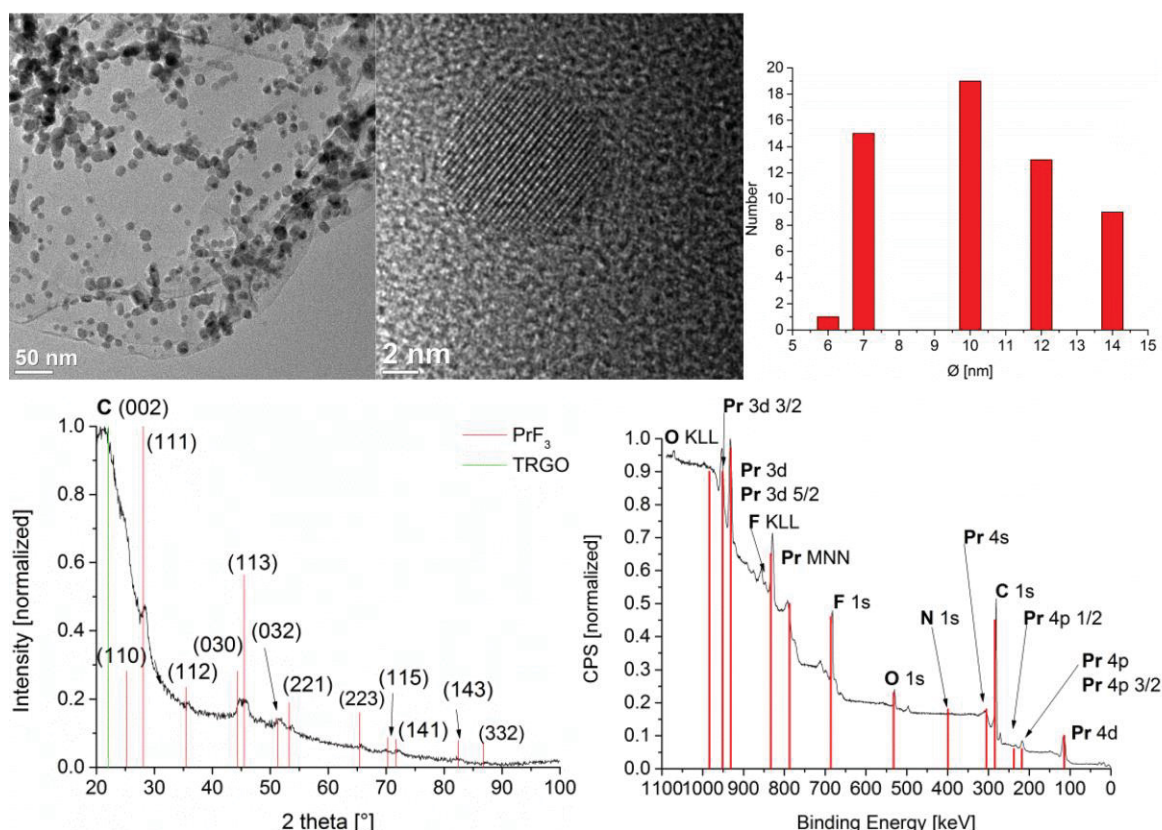


Figure S10: TEM and size distribution (top), PXRD and XPS (bottom, PrF₃–reference reflections in red from COD 1010984) of 0.5 wt % PrF₃–NPs in [BMIm][BF₄] @TRGO–400 from Pr(AMD)₃. XPS: The red bars are a guide to the eye on the binding energy axis.

EuF₃@TRGO-400

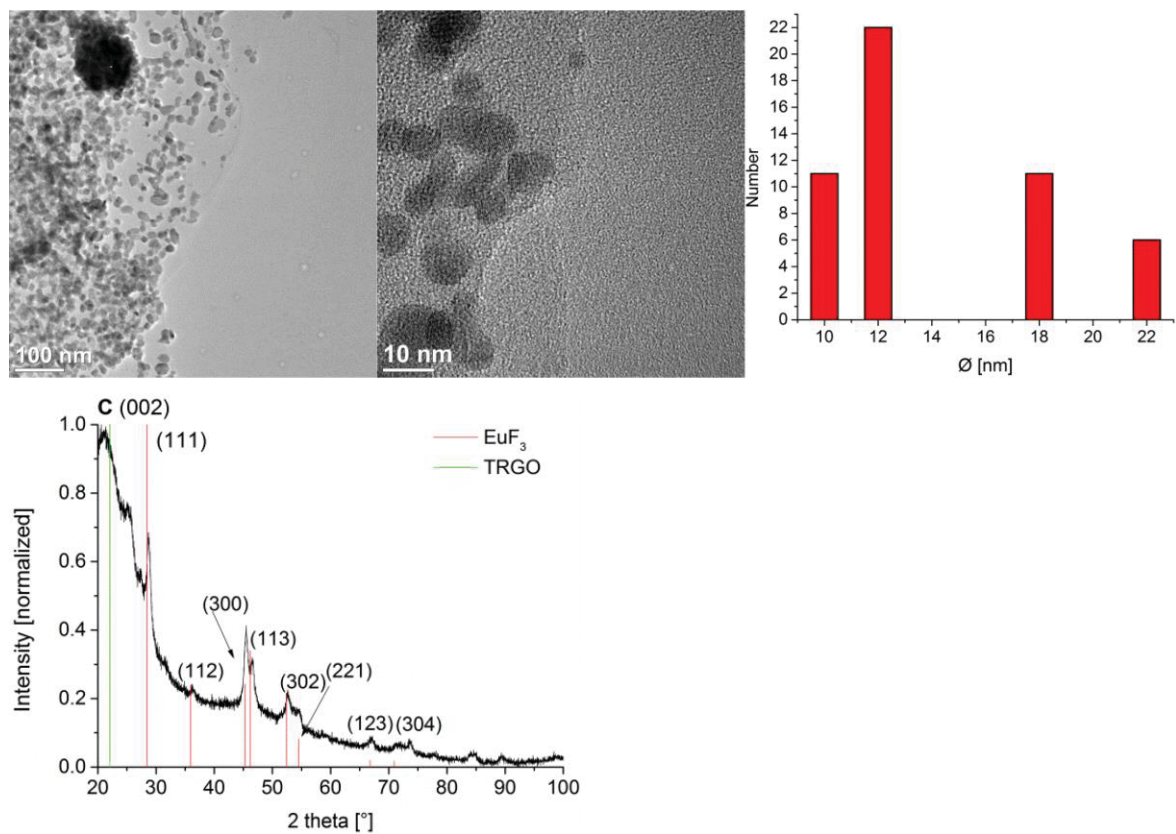


Figure S11: TEM and size distribution (top), PXRD (bottom, EuF₃-reference reflections in red from ICDD 33-0373), of 0.5 wt % EuF₃-NPs in [BMIm][BF₄]@TRGO-400 from Eu(dpm)₃.

Table S10: Comparison of the XPS binding energies.

MF _x @TRGO-400 binding energies [keV]			
metal signals			
element	measured	M(0) metal	M(+2/+3) oxidation state [3,4]
Fe 2p 3/2	712.5	706.7	+2: 710.4
Co 2p 3/2	783	778.2	+2: 779.7
Pr 3d 5/2	934.3	932	+3: 933–933.5
F 1s signal			
	measured	metal fluorides	organic fluoride [3,4]
F (in FeF ₂)	685.6	684–685.5	688–689
F (in CoF ₂)	685.9		
F (in PrF ₃)	686.3		

TRGO-750:

FeF₂@TRGO-750

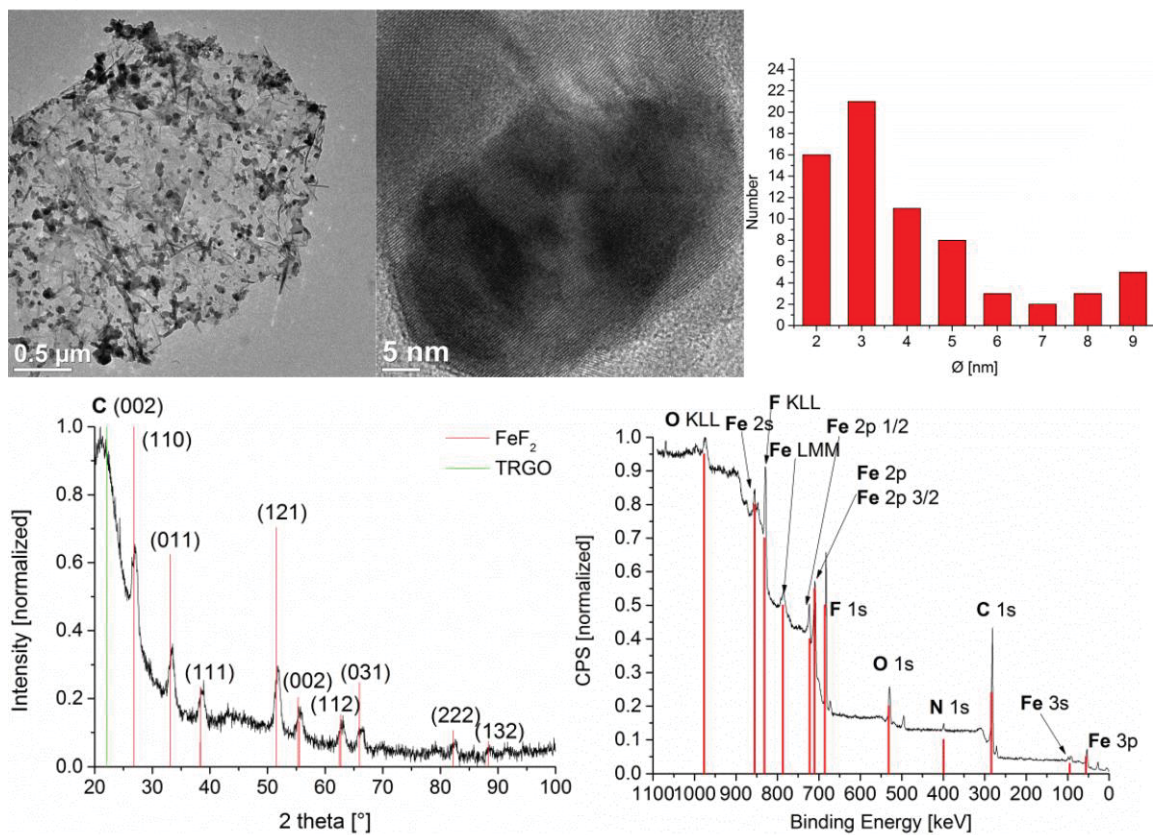
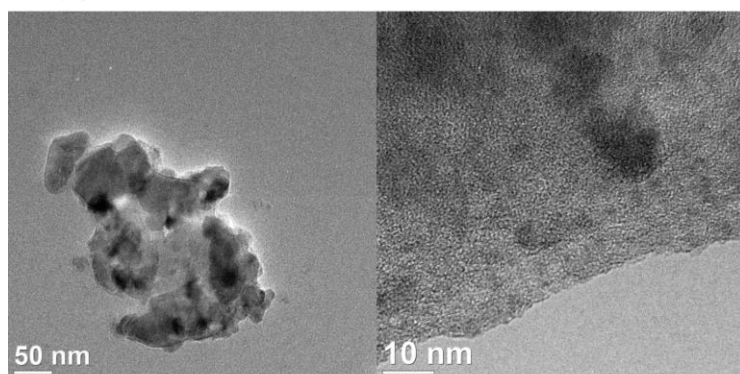


Figure S12: TEM and size distribution (top), PXRD and XPS (bottom, FeF₂-reference reflections in red from COD 9009074) of 0.5 wt % FeF₂-NPs in [BMIm][BF₄]@TRGO-750 from Fe(AMD)₂. XPS: The red bars are a guide to the eye on the binding energy axis.

CoF₂@TRGO-750



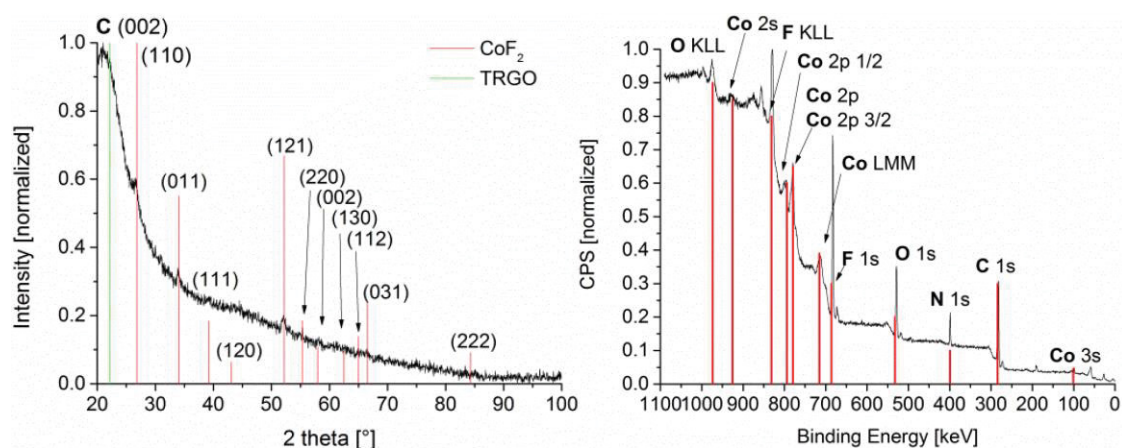
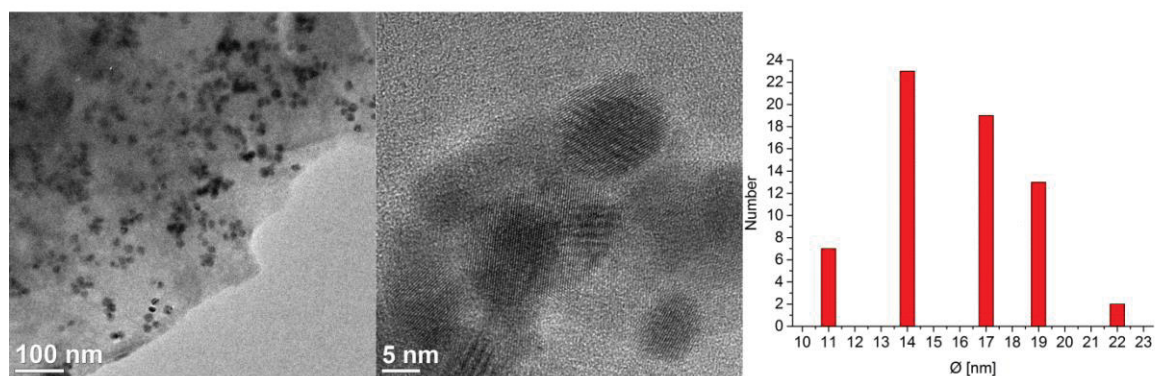


Figure S13: TEM and PXRD (top) CoF₂-reference reflections in red from COD 9009073), XPS (bottom) of 0.5 wt % CoF₂-NPs in [BMIm][BF₄] @TRGO-750 from Co(AMD)₂. XPS: The red bars are a guide to the eye on the binding energy axis.

PrF₃@TRGO-750



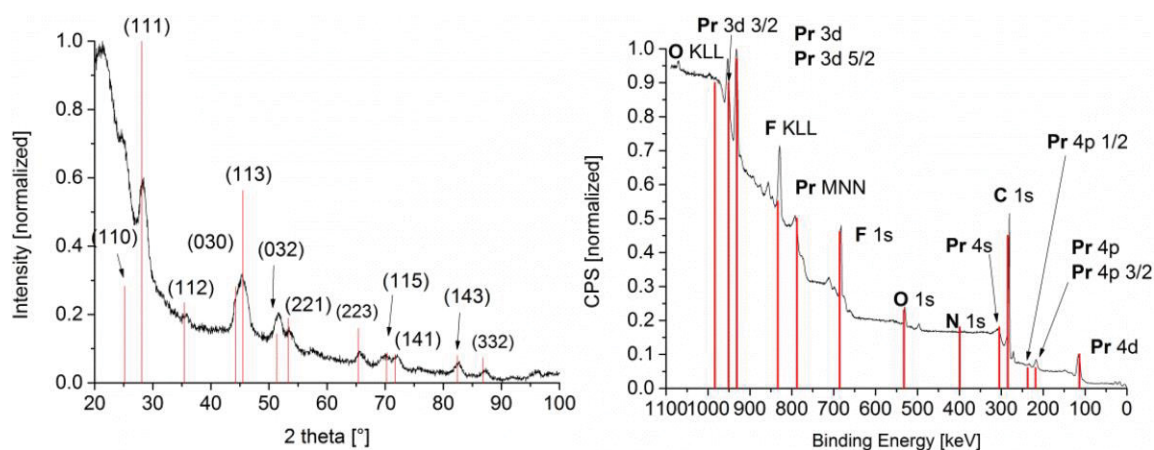
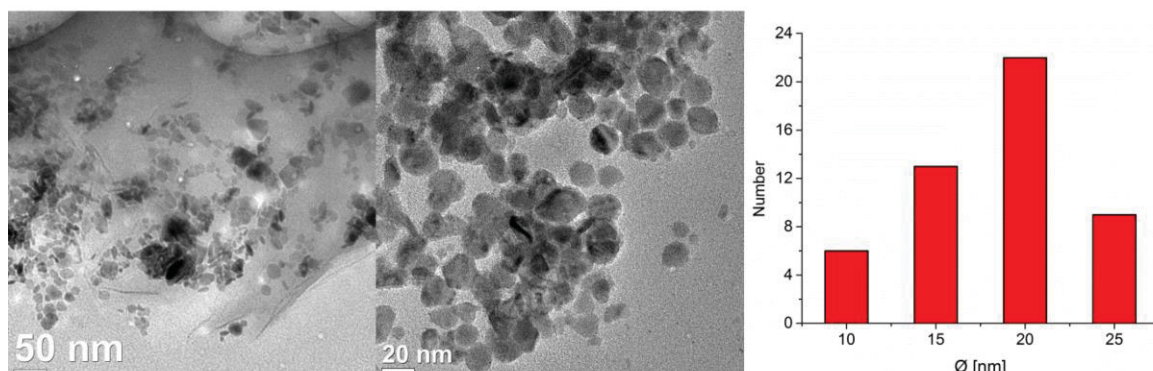


Figure S14: TEM and size distribution (top), PXRD and EDX (middle, PrF_3 -reference reflections in red from COD 1010984), XPS (bottom) of 0.5 wt % PrF_3 -NPs in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ @TRGO-750 from $\text{Pr}(\text{AMD})_3$. XPS: The red bars are a guide to the eye on the binding energy axis.

EuF_3 @TRGO-750



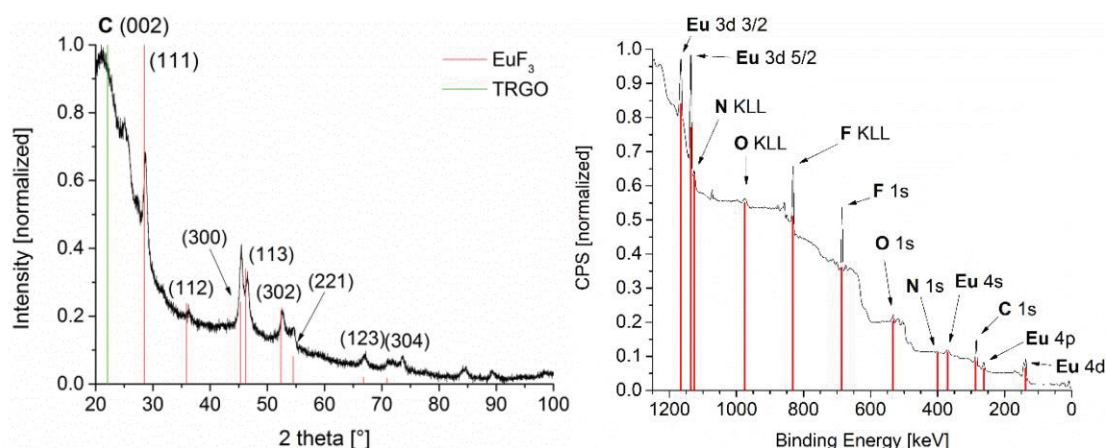


Figure S15: TEM and size distribution (top), PXRD and XPS (bottom, EuF₃-reference reflections in red from ICDD 33–0373) of 0.5 wt % EuF₃-NPs in [BMIm][BF₄] @TRGO–750 from Eu(dpm)₃. XPS: The red bars are a guide to the eye on the binding energy axis.

Table S11: Comparison of the XPS binding energies.

MF _x @TRGO–750 binding energies [keV]			
metal signals			
element	measured	M(0) metal	M(+2/+3) oxidation state [3,4]
Fe 2p 3/2	712.6	706.7	+2: 710.4
Co 2p 3/2	781.7	778.2	+2: 779.7
Pr 3d 5/2	935.5	932	+3: 933–933.5
Eu 3d 5/2	1136.2	1126	+3: 1135
F 1s signal			
	measured	metal fluorides	organic fluorides [3,4]
F (in FeF ₂)	685.5	684–685.5	688–689
F (in CoF ₂)	685.2		
F (in PrF ₃)	686		
F (in EuF ₃)	685.5		

TRGO-SH:

FeF₂@TRGO-SH

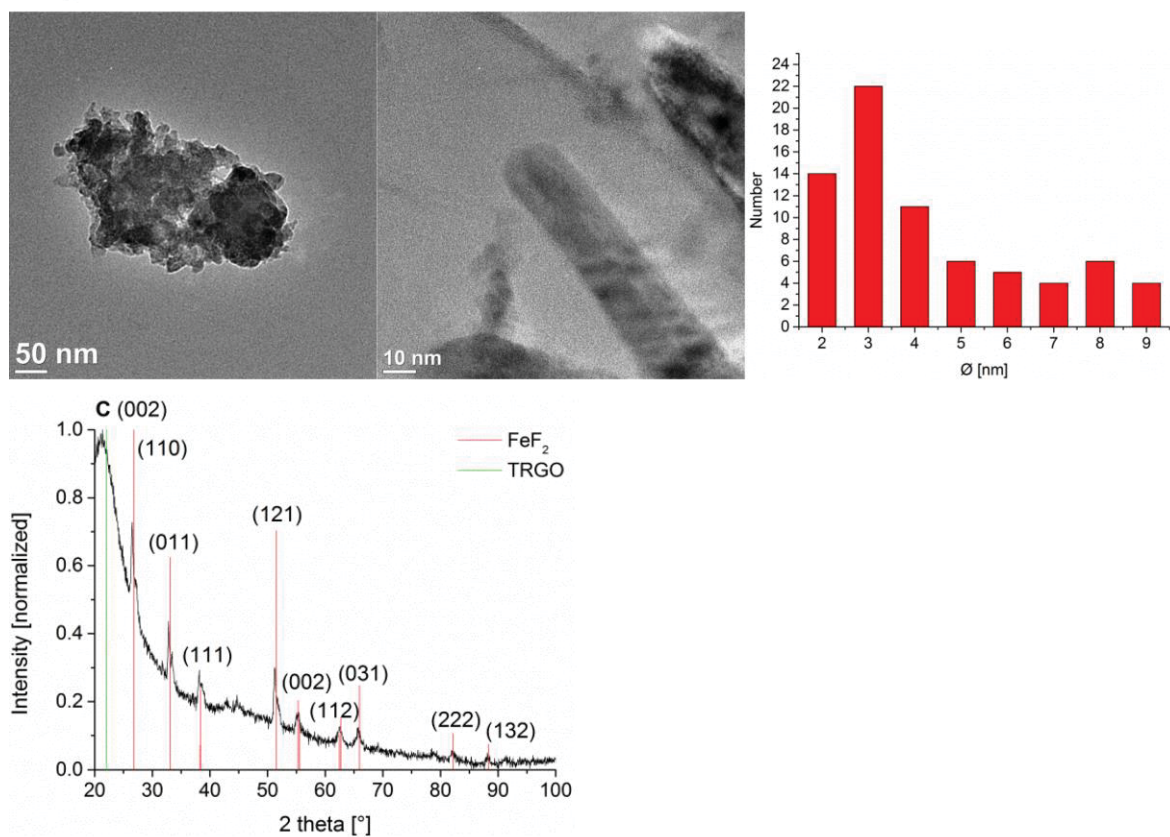
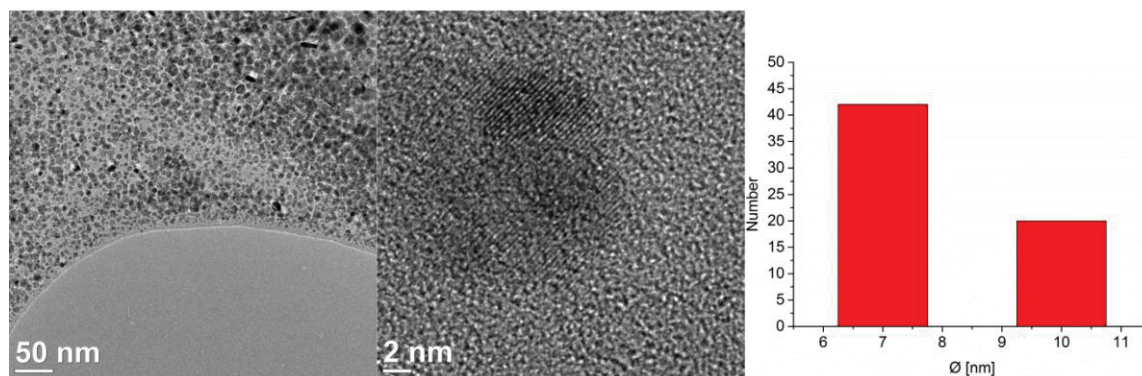


Figure S16: TEM and size distribution (top), PXRD (bottom, FeF₂-reference reflections in red from COD 9009074) of 0.5 wt % FeF₂-NPs in [BMIm][BF₄]@TRGO-SH from Fe(AMD)₂.

CoF₂@TRGO-SH



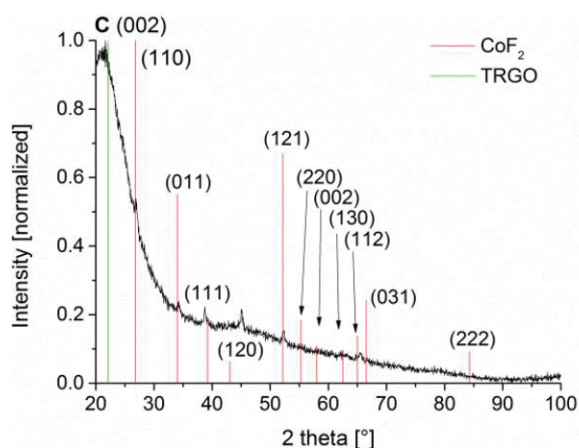


Figure S17: TEM and size distribution (top) PXRD (bottom. CoF₂-reference reflections in red from COD 9009073), of 0.5 wt % CoF₂-NPs in [BMIm][BF₄]@TRGO-SH from Co(AMD)₂.

PrF₃@TRGO-SH

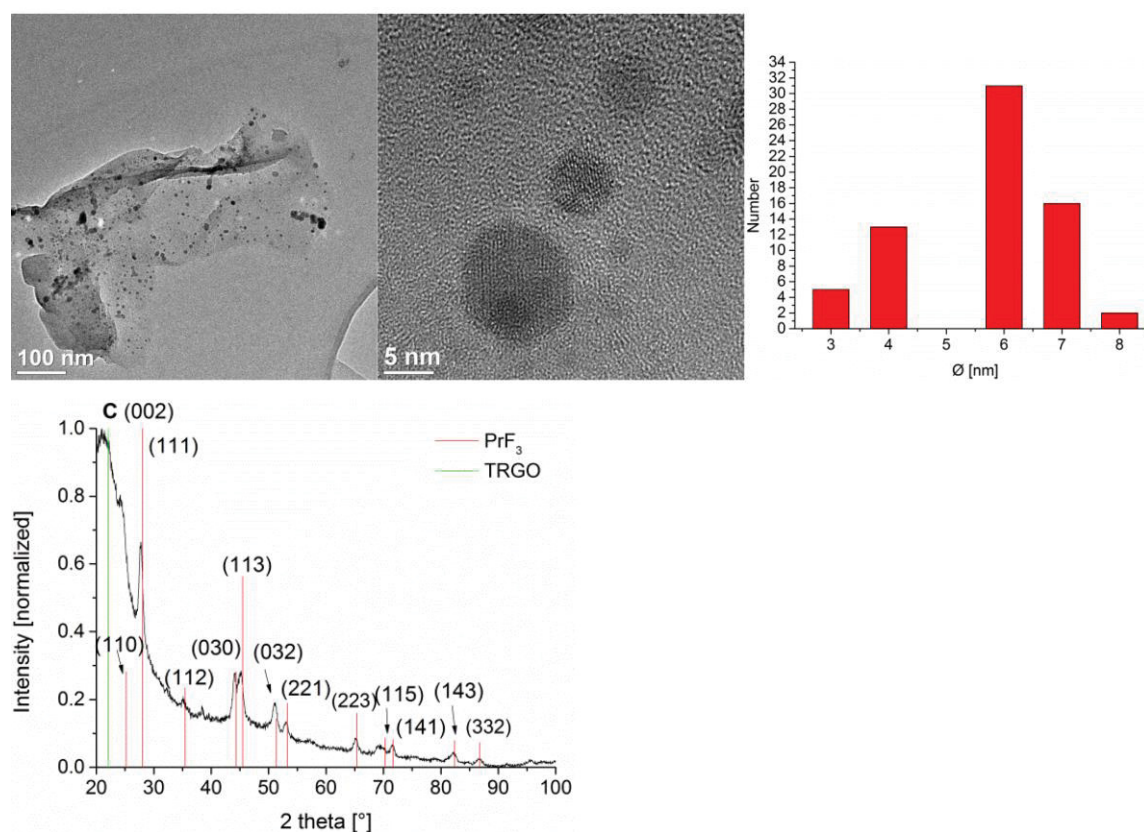


Figure S18: TEM and size distribution (top), PXRD and EDX (bottom, PrF₃-reference reflections in red from COD 1010984), of 0.5 wt % PrF₃-NPs in [BMIm][BF₄]@TRGO-SH from Pr(AMD)₃.

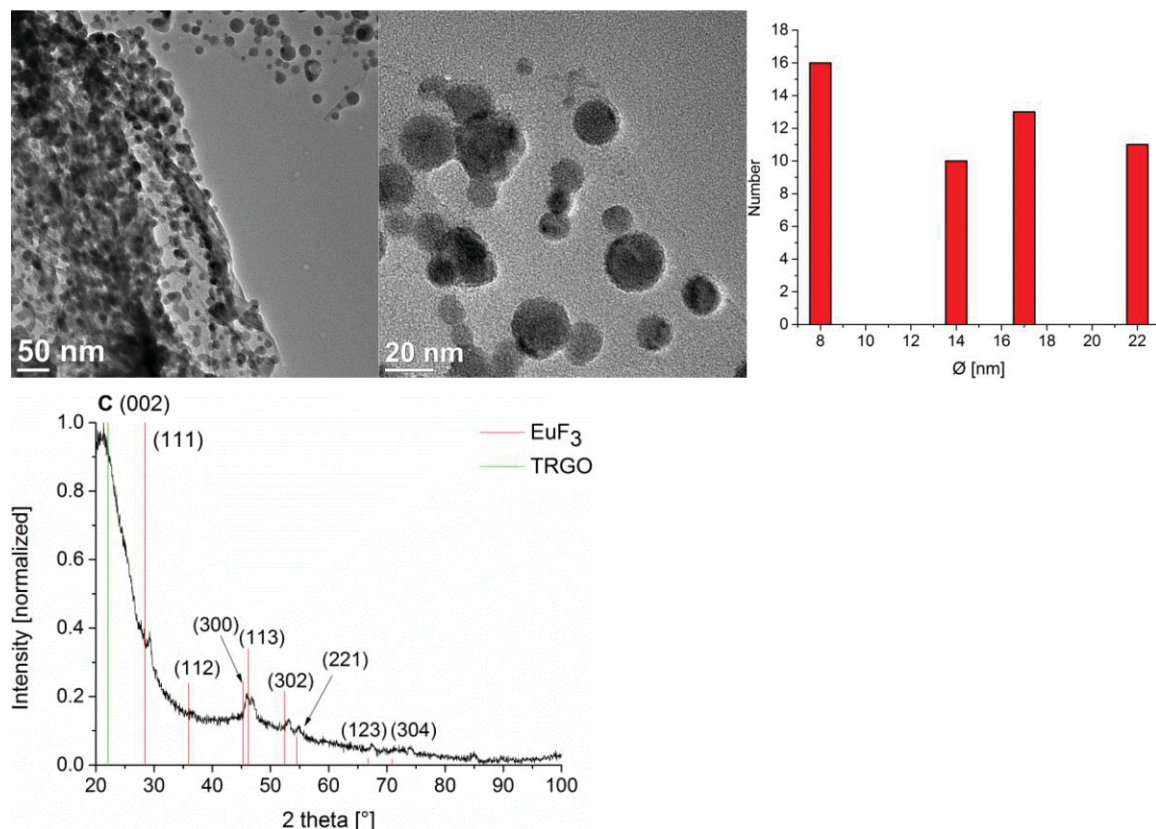


Figure S19: TEM and size distribution (top), PXRD and EDX (bottom, EuF₃-reference reflections in red from ICDD 33–0373), of 0.5 wt % EuF₃-NPs in [BMIm][BF₄]@TRGO–SH from Eu(dpm)₃.

References

1. Marquardt D.; Vollmer C.; Thomann R.; Steurer P.; Mülhaupt R.; Redel E.; Janiak C. *Carbon*, **2011**, 49, 1326-1332.
2. Marquardt D.; Beckert F.; Pennetreau F.; Tölle F.; Mülhaupt R.; Riant O.; Hermans S.; Barthel J.; Janiak C. *Carbon*, **2014**, 66, 285-294.
3. Thermo Scientific XPS, <http://xpssimplified.com/periodictable.php>, (accessed December 2016).
4. Moulder J. F.; Stickie W. F.; Sobol P. E.; Bomben K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Chastain J.; Perkin–Elmer Corporation, Minnesota, 1992.

3.2 Synthesis of plasmonic Fe/Al nanoparticles in ionic liquids

Alexa Schmitz, Hajo Meyer, Michael Meischein, Alba Garzón Manjón, Laura Schmolke, Beatriz Giesen, Carsten Schlüsener, Paul Simon, Yuri Grin, Roland A. Fischer, Christina Scheu, Alfred Ludwig, Christoph Janiak: „Synthesis of plasmonic Fe/Al nanoparticles in ionic liquids“
RSC Adv. **2020**, *10*, 12891-12899.

DOI: 10.1039/d0ra01111h, Nachdruck mit Genehmigung von Ref. 326, © 2020 Royal Society of Chemistry.

Kurzfassung:

Bottom-Up und Top-Down Ansätze werden für die anspruchsvolle Synthese von Fe/Al-NP in ionischen Flüssigkeiten unter milden Bedingungen beschrieben. Die kristalline Phase und Morphologie der Metallnanopartikel, die in drei verschiedenen ionischen Flüssigkeiten synthetisiert werden, wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD), Röntgenelektronenspektroskopie (XPS) und verschiedenen elektronenmikroskopischen Techniken wie etwa energiedispersiver Röntgenspektroskopie (TEM-EDX und REM-EDX), Elektronenbeugung (SAED) und Fast Fourier Transformation (FFT) untersucht. Während die Bottom-Up Ansätze zu kristallinen FeAl-Nanopartikeln führten, welche sich auf und neben einem amorphen Untergrund befanden, ergab die Top-Down Synthese kleine Nanopartikel, welche als $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ identifiziert werden konnten. Im Falle der Top-Down Synthese in der ionischen Flüssigkeit [OPy][NTf₂] konnten zwei Absorptionsbanden bei 475 und 520 nm beobachtet werden, die ein komplementäres rot ergeben, ähnlich zu Gold-Nanopartikeln.

Anteile an der Publikation:

- Eigenständige Konzipierung und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge in Form einer wissenschaftlichen Publikation. Umfassende und eigenständige Literaturrecherche. Kontinuierliche Bearbeitung des Manuskripts und Durchführung weiterer Experimente.
- Erste Synthesen am Magnetron-Sputtersystem und TEM-Messungen durch Herrn Dr. Hajo Meyer. Weitere Synthesen durch Herrn Michael Meischein. Unterstützung von Prof. Dr. Alfred Ludwig.
- Analyse der TEM-Proben mittels Elektronenstrahl und Überarbeitung des Manuskriptes durch Frau Dr. Alba Garzón Marjón in Zusammenarbeit mit Frau Prof. Dr. Christina Scheu.
- Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen durch Frau Laura Schmolke.
- TEM-Messungen der Bottom-Up Ansätze durch Frau Beatriz Giesen.
- REM-Messungen durch Herrn Carsten Schlüsener.
- TEM-Messungen nach der thermischen Nachbehandlung durch Herrn Dr. Paul Simon und Herrn Prof. Dr. Yuri Grin.
- Herr Prof. Dr. Roland Fischer stellte die Precursoren $(\text{AlCp}^*)_4$ und $[(\text{CO})_4\text{FeAlCp}^*]$ zur Verfügung.
- Korrekturen und konstruktive Durchsicht des Manuskripts durch Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.
- Einreichung in dem internationalen Journal „RSC Advances“ und finale Abstimmung des Manuskripts in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.



Cite this: *RSC Adv.*, 2020, 10, 12891

Synthesis of plasmonic Fe/Al nanoparticles in ionic liquids†

Alexa Schmitz,^a Hajo Meyer,^b Michael Meischein,^b Alba Garzón Manjón,^c Laura Schmolke,^a Beatriz Giesen,^a Carsten Schlüsener,^a Paul Simon,^d Yuri Grin,^d Roland A. Fischer,^e Christina Scheu,^c Alfred Ludwig^b and Christoph Janiak^{*,a}

Bottom-up and top-down approaches are described for the challenging synthesis of Fe/Al nanoparticles (NPs) in ionic liquids (ILs) under mild conditions. The crystalline phase and morphology of the metal nanoparticles synthesized in three different ionic liquids were identified by powder X-ray diffractometry (PXRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), selected-area electron diffraction (SAED) and fast Fourier transform (FFT) of high-resolution TEM images. Characterization was completed by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) for the analysis of the element composition of the whole sample consisting of the NPs and the amorphous background. The bottom-up approaches resulted in crystalline FeAl NPs on an amorphous background. The top-down approach revealed small NPs and could be identified as Fe₄Al₁₃ NPs which in the IL [OPY][NTf₂] yield two absorption bands in the green-blue to green spectral region at 475 and 520 nm which give rise to a complementary red color, akin to appropriate Au NPs.

Received 5th February 2020
Accepted 19th March 2020

DOI: 10.1039/d0ra01111h

rsc.li/rsc-advances

Introduction

Bimetallic or alloyed nanoparticles (NPs) have attracted increasing interest for a wide range of applications,^{1–8} especially showing tuneable properties in terms of their catalytic behaviour.⁹ However, most of the studied bimetallic NPs are based on the combination of noble or coinage metals and non-noble transition metals (e.g. Pd/Ga,¹⁰ Cu/Fe,¹¹ Pt/Fe,¹² Ni/Fe,¹³ Pd/Fe¹²). The main disadvantage of these combinations is the high costs associated with the use of the noble metals, leading to a strong scientific and industrial desire towards non-noble metal-based catalysts. Accordingly, Cokoja *et al.* described the synthesis of non-noble bimetallic NPs, e.g. CoAl,¹⁴ NiAl,¹⁵ CuAl_x (*x* = 1, 2)¹⁶ and CuE₂ (*E* = Al, Ga)¹⁷ by the soft wet-chemical hydrogenolysis of organometallic precursors.

Schütte *et al.* reported the synthesis of Ni/Ga¹⁸ and Cu/Zn¹⁹ NPs which were shown to be active catalysts for the semihydrogenation of alkynes and methanol formation, respectively. Recently, Schmolke *et al.* also showed the application of intermetallic Co/Al NPs in alkyne hydrogenation.²⁰ With regard to potentially low-cost nano catalysts, iron aluminide NPs represent a particularly desirable option given that Fe and Al are both cheap and ubiquitous metals. Furthermore, Armbrüster *et al.* have already shown that bulk Fe₄Al₁₃ presents a possible low-cost alternative for Pd in the heterogeneous semihydrogenation of acetylene, referring to high conversion and a very high ethylene-selectivity, which was only 6% lower than that of an industrial benchmark catalyst.²¹

Furthermore, bulk FeAl and Fe₃Al alloys are well known for their good corrosion, sulfidation, carburization resistance,^{22,23} making them a sought-after material for aggressive and corrosive environments.²⁴ The corrosion resistance is caused by an oxide layer on their surface, thus protecting the bimetallic core from oxidation.¹⁴ This amorphous oxide layer mostly consists of alumina and iron oxide.²⁵ Potential applications for Fe/Al alloys include heating elements, insulation, tools, textiles, use as pipe material and hot gas filtration.²⁴ Yet, further applications of Fe/Al materials are very limited as they exhibit a poor room-temperature ductility, low high-temperature strength and strong embrittlement caused by reactions with water vapor.²⁴

Kim *et al.* have shown that FeAl NPs can positively influence the otherwise low ductility of aluminum steel by using them as a second phase in the Al-rich steel when precipitated at grain boundaries and shear bands. As a result, the steel becomes

^aInstitut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany. E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de; Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286

^bMaterials Discovery and Interfaces, Institut für Werkstoffe, Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstr. 150, D-44801 Bochum, Germany

^cMax-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Max-Planck-Straße 1, D-40237 Düsseldorf, Germany

^dMax-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Straße 40, D-01187 Dresden, Germany

^eDepartment of Chemistry, Technische Universität München, D-85748 Garching, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis of ionic liquids, details of bottom-up and top-down synthesis of Fe/Al NPs with their analysis. See DOI: 10.1039/d0ra01111h

stronger because the NPs facilitate shearing akin to a ball bearing.²⁶ Deevi *et al.* have shown that in microstructured alloys with the size of 4–10 μm the mechanical properties of the material can be enhanced in terms of room-temperature ductility and high temperature strength.²⁷ Accordingly, these results as well as catalytic applications of iron aluminides indicate a high interest in the systematic synthesis of well-defined Fe/Al NPs.

In general, NPs can be synthesized either by bottom-up or top-down processes. Bottom-up processes, in which NPs are generated by the reduction or decomposition of metal precursors, allow to achieve a variety of different NPs^{28–32} but are accompanied by the drawback of by-products from the decomposition.³³ In the case of iron aluminide NPs an additional fundamental problem of such a synthetic approach is the formation of stable iron-centered clusters even at low Fe concentration, which suppresses the nucleation process and thus, the growth of crystalline particles.³⁴ Therefore, even larger concentrations of Fe led to amorphous nanomaterials, which may be interesting in terms of catalysis but are much more difficult to analyze.³⁴ Dutta *et al.* and Pithawalla *et al.*, who described the wet-chemical synthesis of FeAl or $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$ nanoparticles by reducing anhydrous iron(II) chloride with lithium aluminum hydride, showed that a subsequent thermal treatment at temperatures of over 500 °C is required for the crystallization of the initial amorphous material.^{35,36}

Therefore, ball-milling, as a top-down process, is the most reported way for the preparation of Fe/Al NPs.^{36,37} This rather time-consuming method, however, leads to a relatively high number of defects and an often very wide particle size distribution in addition to particle impurities.^{22,37} As a result, other synthetic methods have to be used to achieve high quality Fe/Al NPs. An example of this is the laser vaporization-controlled condensation (LVCC) method. Here, a macroscopic Fe/Al alloy is vaporized with a laser and subsequently, the vapor is condensed in a controlled manner in order to achieve a narrow particle size distribution and high purity.^{22,35} For smaller batch sizes on a laboratory scale, the LVCC method is well suited, but not for desired larger industrial scales.³⁶ Hence, the controlled synthesis of defined Fe/Al NPs, possibly even as dispersion in a liquid medium, remains a challenge.

In this work we aimed for the synthesis of Fe/Al NPs *via* bottom-up and top-down processes, whereby the synthesis was performed either by soft wet-chemical reaction of organometallic precursors in ionic liquids (ILs) or by co-sputter deposition from respective metal targets into the ILs. The use of ILs for the stabilization of NPs as dispersion has proven to be promising in numerous cases.^{38–43} ILs offer unique stabilizing properties for NPs due to their high polarity, dielectric constant, thermal stability, relatively low chemical reactivity.^{44–46} Especially since no further additives (ligands, polymers, surfactants) are needed for the stabilization, and their negligible vapor pressure, ILs enable the sputter deposition of multinary NPs.⁴⁷

Experimental section

Materials

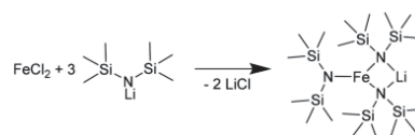
All synthesis experiments were carried out under nitrogen or argon atmosphere using Schlenk techniques, since the

organometallic precursors and the NPs are air and moisture sensitive. Solvents were dried using an MBRAUN solvent purification system and stored over molecular sieves. The acetonitrile (ACN) used for the NP precipitation was dried, degassed and stored under nitrogen. Lithium aluminum hydride (95%), lithium bis(trimethylsilyl)amide, iron(II) chloride (98%) and iron pentacarbonyl were obtained from Sigma Aldrich, diiron nonacarbonyl (99%) from aber chemicals. All commercial chemicals were used without further purification. The precursors $(\text{AlCp}^*)_4$ (ref. 48) and $(\text{CO})_4\text{FeAlCp}^*$ (ref. 49) were prepared according to literature.

Lithium iron(II) bis(trimethylsilyl)amide, $[\text{LiFe}(\text{btsa})_3]$. Lithium bis(trimethylsilyl)amide (1.26 g, 7.5 mmol) and iron(II) chloride (0.48 mg, 3.75 mmol) were reacted in molten lithium bis(trimethylsilyl)amide (mp 83–86 °C) without solvent at 90 °C in argon (Ar) atmosphere for 2 h (Scheme 1). Excess lithium bis(trimethylsilyl)amide was removed from the reaction mixture by sublimation at 60 °C (1×10^{-3} mbar) and subsequently the iron(II) bis(trimethylsilyl)amide was sublimed at 120 °C (1×10^{-3} mbar). ¹H-NMR (C_6D_6 , 300 MHz, 298 K): δ = 0.14 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). ¹³C-NMR (C_6D_6 , 75 MHz, 298 K): δ = 2.38 (Fe–N($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)₂–Li), 4.77 (Fe–N($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)₂).

IL synthesis. The ILs were synthesized following established literature procedures. 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ was obtained from the reaction of 1-methylimidazole and 1-chlorobutane to yield $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ followed by anion exchange with LiNTf_2 . 1-Butylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide $[\text{BPy}][\text{NTf}_2]$ and 1-octylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide $[\text{OPy}][\text{NTf}_2]$ were synthesized by reacting pyridine with 1-chlorobutane and 1-chlorooctane to yield $[\text{BPy}][\text{Cl}]$ and $[\text{OPy}][\text{Cl}]$, respectively followed by anion exchange with LiNTf_2 (Scheme S1†).⁵⁰ The syntheses for the chloride intermediates were carried out in a Mars 6 microwave (CEM). For $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ the reaction temperature was 160 °C and for $[\text{OPy}][\text{Cl}]$ and $[\text{BPy}][\text{Cl}]$ 180 °C, which was kept for 1 h.⁵¹ The final NTf_2 -ILs were dried under high vacuum at 80 °C for two days. Anion purity was assessed by ion chromatography (Dionex ICS-1100, with Ion-Pac® AS22, 4 $\times$ 250 mm column) to be >99% following a published procedure.⁵⁰ Water content was measured by coulometric Karl Fischer titration (ECH/ANALYTIK JENA AQUA 40.00) (<10 ppm).

Bottom-up NP synthesis. All precursor decomposition reactions induced by microwave heating were carried out under Ar atmosphere. Amounts of the organometallic precursors were set to yield 1.0 wt% dispersions of Fe/Al NPs in IL (Table 1). The precursor-IL dispersion was stirred for 24 h and then brought to



Scheme 1 Synthesis of $[\text{LiFe}(\text{btsa})_3]$ from lithium bis(trimethylsilyl)amide and iron(II) chloride.





Table 1 Starting amounts of precursors for wet chemical synthesis approaches

Ionic liquid [g]		Fe-Precursor [mg]		Al-Precursor [mg]	
		(Fe ^a [mmol])		(Al ^a [mmol])	
[OPy][NTf ₂]	1.02	FeCl ₂	23 (0.22)	LiAlH ₄	8 (0.18)
[OPy][NTf ₂]	1.01	[LiFe(btsa) ₃]	97 (0.18)	LiAlH ₄	8 (0.18)
[BMIm][NTf ₂]	1.02	Fe(CO) ₅	24 (0.12)	(AlCp*) ₄	21 (0.13)
[BMIm][NTf ₂]	1.1	Fe ₂ (CO) ₉	22 (0.12)	(AlCp*) ₄	21 (0.13)
Ionic liquid [g]		Fe/Al-precursor [mg]			
		(Fe and Al each [mmol])			
[BMIm][NTf ₂]	1.01	(CO) ₄ FeAlCp*		20 (0.06)	

^a Fe and Al [mmol] refer to the metal amount and were set for the intended molar 1 : 1 Fe : Al ratio.

reaction by microwave-induced heating (CEM, Discover microwave, max. 50 W) for 30 min at 170 °C for FeCl₂/LiAlH₄ and for 30 min at 230 °C for the other precursors (Table 1). After the synthesis the NPs were precipitated from the IL dispersion with 3 mL of ACN, separated by centrifugation (Hettich Zentrifuge, 6000 U min⁻¹ for 20 min), washed up to five times or until the washing solution remained colorless with 3 mL each of ACN. The resulting black materials were dried under high vacuum. If the resulting product was still lumpy, the sample was washed again with ACN.

Top-down NP synthesis. The sputter targets were received from EvoChem and each had a purity of 99.99%. The synthesis was performed in a magnetron sputter system (AJA POLARIS-5 chamber) with 1.5-inch diameter cathodes and a direct current (DC) power supply. Ar was used as process gas with a purity of 99.999%.

A multiple cavity holder was applied for sputtering into the ILs with a volume of 35 µL per cavity as described elsewhere.⁴⁷ With special designed covers, between 6 or a maximum of 64 cavities are available (Fig. 1). For cleaning, the holder was ultrasonicated 20 minutes each in technical-grade acetone and

isopropanol. The cavities were filled with the ILs [BMIm][NTf₂], [OPy][NTf₂], [BPy][NTf₂] under Ar atmosphere (Fig. 1). Pieces of a patterned Si/SiO₂ wafer (2 cm × 3 cm), photolithographically structured with a photoresist lift-off cross pattern for film thickness determination, were placed in each quadrant of the cavity holder (Fig. 1).

The as-such prepared cavity-holder was stored in the vacuum chamber overnight under a vacuum of 1.3 × 10⁻⁴ Pa. DC sputter deposition of Fe/Al NPs was performed as follows: After filling with Ar to a pressure of 1.33 Pa and plasma ignition at 20 W for a 2 min precleaning step, the Ar pressure was reduced to 0.5 Pa. A cathode tilt of 12° relative to the normal of the cavity holder was used for deposition (Fig. S1, ESI†). The deposition was performed at 25 W (305 V, 82 mA) for Fe and 46 W (342 V, 134 mA) for Al over a period for 2 h. After sputter deposition, the holder was removed and transported under Ar atmosphere to a glove box. There the NP/IL dispersions were collected and stored under Ar in the glove box.

Methods

Bottom-up samples. High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) imaging of the precipitated, separated and washed bottom-up samples was performed on a FEI Tecnai G2 F20 electron microscope (Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie RWTH-Aachen, Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, Jülich) operated at 200 kV accelerating voltage.⁵² Digital images were recorded by a Gatan UltraScan 1000P detector. Samples were prepared using 200 µm carbon-coated copper or gold grids. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (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-α radiation. The exposure time of individual EDX spectra was 3 min.

Thermal analyses were performed on a NETZSCH TG Tarsus 209 F3 with a heating rate of 5 K min⁻¹ under N₂ atmosphere up to a temperature of 1000 °C.

Atomic absorption spectroscopy (AAS) for metal analysis were performed on a PerkinElmer PinAAcle 900T, equipped with flame and graphite furnace and with automatic sampler for the graphite-furnace mode. This AAS instrument has a transversely heated graphite atomizer with longitudinal Zeeman-effect background correction. Flame-AAS was used for Fe and graphite-furnace AAS for Al. Samples were digested in hot *aqua regia* two times. The residues were re-dissolved in *aqua regia* (8 mL), filtered and brought with water to a total volume of 50 mL. For the iron measurements the samples were diluted 1 : 10 and for aluminum 1 : 100.

Scanning-electron microscope (SEM) images were recorded with a JEOL JSM-6510LV QSEM advanced electron microscope equipped with a LaB₆ cathode. The microscope was equipped with a Bruker Xflash 410 silicon drift detector and Bruker ESPRIT software for EDX analysis. The samples were prepared for SEM microscopy by coating them with gold using a JEOL JFC 1200 fine-coater. The samples were placed on brass sample holders fixed with a carbon tape.

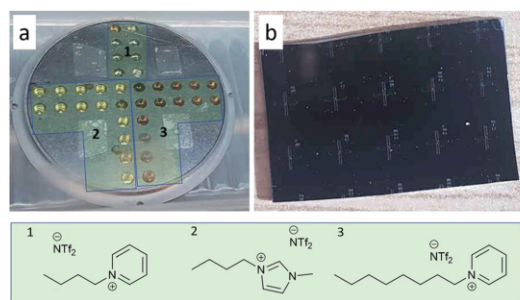


Fig. 1 (a) Cavity holder for the DC-sputter deposition with ILs in cavities, photo taken after Fe/Al sputter deposition into three different ILs (with IL regions marked 1–3). The lighter areas in the four quadrants are regions where the Si/SiO₂ wafer pieces were attached (photo taken after removal). (b) Si/SiO₂ wafer piece also showing the cross-patterned reference regions for film thickness determination.

Powder X-ray diffractometry (PXRD) were measured at ambient temperature on a Bruker D2 Phaser using a flat sample holder and Cu K α radiation ($\lambda = 1.54182$ Å, 35 kV). PXRDs were measured for 30 min.

Top-down samples. The thin film on the Si/SiO₂ wafer was analyzed by EDX (Oxford INCA XAct SiLi detector) in a SEM (JEOL JSM-5800 LV) and revealed a composition of Al 76 at% and Fe 24 at%.

Initial characterization of the NP/IL dispersion from DC sputter deposition was performed with a FEI Tecnai F20 S/TEM (Institut für Werkstoffe, Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum). For these TEM investigations a holey carbon-coated gold grid (200 mesh) was used and 2.5 μ L of the NP/IL sample was dropped on the C-coated side and left for NP adhesion for 2 h. Dried ACN was used to wash the grid dropwise for 1 h under inert conditions. The grid was stored in Ar atmosphere. Further information can be found elsewhere.⁴⁷

The as-deposited NPs in the ILs were crystallized *ex situ* under vacuum (30 Pa) at 100 °C for 2, 5 and 10 h in a silicone oil bath and then cooled down to room temperature in order to verify a possible crystallization.

HR-TEM characterization of the sputter-deposited and heat-treated sample in [OPy][NTf₂] for 10 h was performed in a Titan Themis 60-300 X-FEG (Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf) equipped with an image corrector, operated at 300 kV. TEM images were recorded on a metal-oxide-semiconductor (CMOS) camera with 4k $\times$ 4k pixels. Beam-induced *in situ* crystallization was achieved at 300 kV with a dose rate $\sim 6 \times 10^5$ e nm⁻² s⁻¹, for a total time of 30 min, with a magnification of 490 k $\times$, spot size 3 and a screen current of 9.47 nA.

HR-TEM analysis was also carried out by the FEI Tecnai F30-G2 (Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden) with super-twin and a field emission gun at an acceleration voltage of 300 kV. The point resolution amounted to 2.0 Å, and the information limit amounted to about 1.2 Å. The microscope is equipped with a slow scan CCD camera (MultiScan, 2k $\times$ 2k pixels; Gatan Inc., Pleasanton, CA, USA).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed with an ULVAC-PHI VersaProbe II microfocus X-ray photoelectron spectrometer. The spectra were recorded using a polychromatic aluminum K α X-ray source (1486.8 eV) and referenced to the carbon 1s orbital with a binding energy of 284.8 eV. Fitting of the experimental XP spectra was done with the program CasaXPS (version 2.3.19PR1.0, copyright 1999–2018, Casa Software Ltd).

Results and discussion

The synthesis of iron aluminide alloy NPs was attempted from different Fe and Al starting materials by two methods and in three ILs with an overview given in Table 2. The three ILs [BMIm][NTf₂], [BPy][NTf₂] and [OPy][NTf₂] (Fig. 1, Scheme S1†) were used for the Fe/Al nanoparticle syntheses. The [NTf₂]⁻ anion was chosen because of its hydrophobic character and its hydrothermal stability, since the anion [BF₄]⁻ is well known to form metal-fluoride nanoparticles.^{53,54}

The IL cations can have a profound effect on the stabilization, size and size distribution of the obtained metal nanoparticles.^{55,57} Imidazolium-ILs, in particular with the cation [BMIm]⁺ are well established for the synthesis of small NPs.^{18,19,54,56–60} However, [BMIm]⁺ contains a slightly acidic proton in the C-2 position which can lead to metal-carbene formation.⁶¹ The cation [BPy]⁺ was included here because of the absence of such acidic protons. The cation [OPy]⁺ was used because it is even more hydrophobic than [BPy]⁺ and offers a better steric stabilization of the nanoparticles through its long alkyl chain.¹⁸

Bottom-up approach

Generally, our bottom-up soft wet-chemical syntheses of Fe/Al NPs in ILs yielded crystalline FeAl NPs either agglomerated or only together with an amorphous background.

Following the literature,^{22,24,35,36} first iron(II) chloride and lithium aluminum hydride were suspended in IL and reacted by microwave irradiation (Fig. S2†). According to the TEM images, EDX analyses and PXRD, strongly agglomerated but crystalline FeAl NPs could be found together with amorphous regions (Fig. S3†). The latter probably consist of amorphous aluminum and iron oxides, which is confirmed by a distinct oxygen signal in the EDX spectra. Since it is known that the presence of halide anions (here from FeCl₂) induces the agglomeration of NPs, other synthetic routes were pursued.⁶²

Kelsen *et al.* and Amiens *et al.* were able to produce small pure Fe NPs by hydrogenation of bis[bis(trimethylsilyl)amido] iron(II) [[Fe(btsa)₂]₂].^{63,64} Our reaction of [LiFe(btsa)₃] with LiAlH₄ (Fig. S4†) led to crystalline FeAl NPs on an amorphous background (SAED in Fig. S5, ESI†). We note that the btsa ligand is decomposed by heating to 170 °C to volatile products, which can easily be removed from the reaction mixture.

Given the observed unsatisfactory results from the reduction of Fe(II) salts with LiAlH₄, we decided to follow a fully organometallic approach avoiding the addition of a separate reducing agent. Organometallic precursor compounds with labile ligands, *e.g.* with CO and Cp* (pentamethylcyclopentadienyl) have been frequently used successfully for the synthesis of metal NPs.^{14,15,18,61,65–67} A recent related example was the synthesis of CoAl NPs from Co₂(CO)₈ and AlCp*.²⁰ Therefore, we applied this route to the synthesis of Fe/Al NPs through the reaction of the iron carbonyls [Fe(CO)₅ or Fe₂(CO)₉] and AlCp* (Fig. S6 and S8†). In case of Fe(CO)₅, small FeAl₂O₄ NPs could be identified which are immobilized on an amorphous background material (SAED in Fig. S7, ESI†). From the reaction with Fe₂(CO)₉ only amorphous products could be found according to PXRD, EDX and FFT analyses (Fig. S9, ESI†).

The above dual-source approaches were complemented by a single-source approach using the intermetallic complex (CO)₄FeAlCp* (Fig. S10, ESI†). The formation of bimetallic FeAl NPs should be promoted by the already existing intermetallic Fe–Al bond.^{68,69} Yet, the decomposition of (CO)₄FeAlCp* (ref. 49) yielded only amorphous phases (Fig. S11, ESI†) as seen before in the dual source approach with Fe₂(CO)₉ and AlCp*.

The bottom-up NP/IL samples were also analyzed by TGA, AAS and SEM-EDX for the amount of metal and content of the





Table 2 Overview of Fe/Al NP products from different synthesis routes in this work^a

Method	Ionic liquid	Metal source	Crystalline phase ^b	Size [nm]
Bottom-up	[OPy][NTf ₂]	FeCl ₂ , LiAlH ₄	FeAl	— ^c
		[LiFe(btsa) ₃], LiAlH ₄	FeAl	10 ± 2 ^d
	[BMIm][NTf ₂]	Fe(CO) ₅ , (AlCp*) ₄	FeAl ₂ O ₄	1.0 ± 0.5 ^d
		Fe ₂ (CO) ₉ , (AlCp*) ₄	None	— ^c
		(CO) ₄ FeAlCp*	None	— ^c
Top-down	[OPy][NTf ₂]	Fe, Al target	Fe ₄ Al ₁₃ ^e	2–4 ^f
	[BPy][NTf ₂]		n.a. ^g	2–4 ^f
	[BMIm][NTf ₂]		n.a. ^g	2–4 ^f

^a 1 wt% metal-NP/IL dispersions obtained by microwave-assisted heating for 30 min at 230 °C. ^b The identity of the crystalline fraction of NPs was determined by powder X-ray diffractometry (PXRD), selected area electron diffraction (SAED) or fast Fourier transformation (FFT) in the TEM. ^c No separated particles were found. ^d Average diameter ($\bar{\phi}$). See Experimental section for transmission electron microscopy (TEM) measurement conditions, at least 100 particles were used for the size analysis. ^e Phase determination after 10 h annealing at 100 °C. ^f Range of particle size from various TEM images. ^g n.a. = not available but the same synthesis conditions as for the sample in [OPy][NTf₂] were used, albeit without annealing so that the low crystallinity prevented a phase determination.

adhering IL. This composition analysis showed more than 50 wt% of IL still adhering to the precipitated, separated and washed samples from the NP/IL dispersions. At the same time the Fe : Al ratio deviated from the 1 : 1 expectation (Fig. S12–S15, Table S1 and S2, ESI†).

In summary, the attempted synthesis of the Fe/Al NPs in ILs using a bottom-up method yielded unclear samples with a presumably amorphous metal-oxide background.

Top-down approach

As a top-down method, magnetron co-sputtering using elemental metal targets and Ar as sputter gas enables the synthesis of multinary NPs libraries without limits, e.g. related to the chemical reactivity of the used metal precursors.^{47,70,71} This approach has led to the discovery of noble metal free electrocatalysts.^{71–73}

The synthesis of the Fe/Al NPs was carried out in a commercial co-sputter system with 1.5-inch diameter magnetron sputter cathodes using DC power on the Fe and Al targets. A cavity holder was used for the deposition of metals into ILs (Fig. 1a). Each cavity was filled with 35 μ L of IL. Next to the cavities, photolithographically structured wafer pieces were placed on the cavity holder lid for the thin film analysis (Fig. 1b).

The chemical composition of the thin films on the Si wafer piece was analyzed by SEM-EDX on the patterned reference regions of the Si/SiO₂ wafer to yield a composition of 24 at% Fe and 76 at% Al. However, the composition of the thin film and the NPs can deviate.⁷⁴

XPS analysis of the film on the Si substrate was done for further compositional analysis (Table S3, Fig. S16–S18, ESI†). The XPS survey spectrum (Fig. S16, ESI†) identifies aluminum, carbon, silicon, oxygen and iron in the sputtered sample in [OPy][NTf₂]. The O 1s orbital indicates two different oxygen species (Table S3 and Fig. S18, ESI†). The first species at 530.7 eV can be ascribed to a metal oxide and the second at 532.0 eV to SiO₂.⁷⁵ The Al 2p orbital binding energy of 74.3 eV indicates Al₂O₃ (ref. 75) and at 72.0 eV Al⁰.⁷⁶ For the Fe 2p_{3/2}

orbital the binding energy at 706.2 eV can be assigned to Fe⁰ and the bands between 707.1 eV and 710.1 eV to a mixture of Fe^{II} and Fe^{III}.⁷⁷

A possible partial oxidation of the sample before XPS cannot be excluded. The reason is a contact with air after the synthesis to transfer the samples into the glovebox. Since XPS is very surface-sensitive, it shows an oxidation of the Fe/Al film. The quantification of Fe and Al over the entire substrate gave a Fe : Al molar ratio of 1 : 3 in agreement with the EDX results.

Fig. 2 shows the NPs/IL suspensions directly after the magnetron sputter synthesis. All NPs have a size between 2 and 4 nm as determined from TEM images (Fig. 4a, b, S19 and S23, ESI†).

We exemplarily describe here the analysis of the Fe/Al NPs obtained from the magnetron sputter synthesis in [OPy][NTf₂]. For the characterization of the samples in [BMIm][NTf₂] and [BPy][NTf₂] see ESI (Fig. S19–S23†).

The sputtered Fe/Al NPs in [OPy][NTf₂] showed an unexpected red color, which remained after thermal annealing (*vide infra*) and which was examined by UV-vis spectroscopy (Fig. 2c and 3). The NPs in the [OPy][NTf₂] IL exhibit two absorption bands in the green-blue to green spectral region at 475 and 520 nm which give rise to the complementary red color. This absorption maximum at 520 nm and the resulting red color is akin to the surface plasmon resonance of Au NPs,⁷⁸

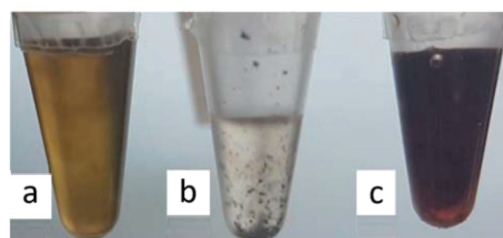


Fig. 2 Magnetron sputter synthesized Fe/Al NPs dispersions, (a) in [BMIm][NTf₂], (b) in [BPy][NTf₂] and (c) in [OPy][NTf₂] in 1.5 mL Eppendorf caps.

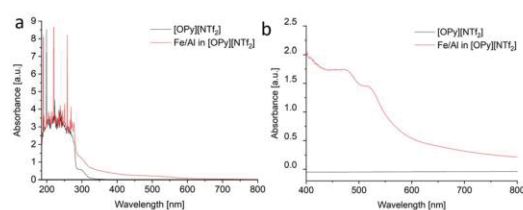


Fig. 3 (a and b) UV-vis spectra from the Fe/Al NP/IL dispersion in [OPy][NTf₂] measured over different wavelength regions.

which suggest that Fe/Al NPs of the right size mimic the electronic surface structure of Au NPs including a similar band gap width.⁷⁹ At present there are limited reports on the electronic band structure of bulk Fe/Al alloys⁸⁰ but none on the nanoscale. Even for Au NPs accurate computational approaches with good agreement to experiments and a correct description of the electronic situation appears still challenging.^{78,81}

The characterization of Fe/Al NPs in [OPy][NTf₂] by TEM indicated the formation of small NPs together with amorphous material (Fig. 4). The elemental analysis from the EDX spectrum of the image region gives a Fe : Al molar ratio of 20 : 80. When sample areas with a large amount of amorphous material were investigated in the TEM, crystalline NPs were spontaneously formed under the electron beam.⁸² In order to promote the crystallization of the NPs outside of the TEM, the Fe/Al@[OPy][NTf₂] sample was heated (annealed) for altogether 10 h at

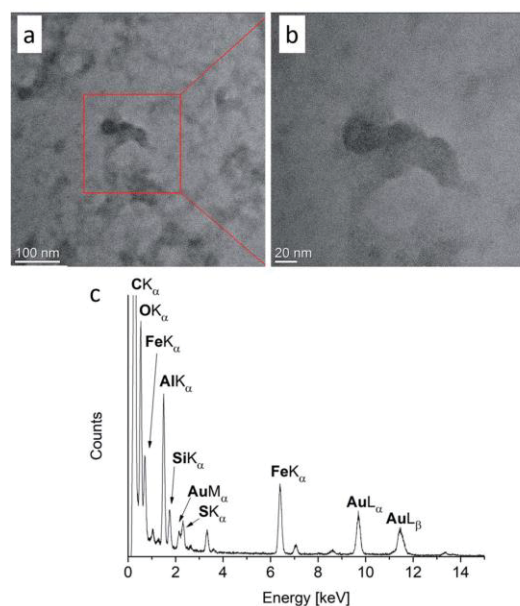


Fig. 4 (a and b) TEM images of Fe/Al NPs sputtered in [OPy][NTf₂] (c) EDX spectrum of the image region of (b). The EDX spectrum shows the remains of adhering IL with the sulfur signal originating from the IL anion. Au and C signals in the EDX are caused by the TEM grid.

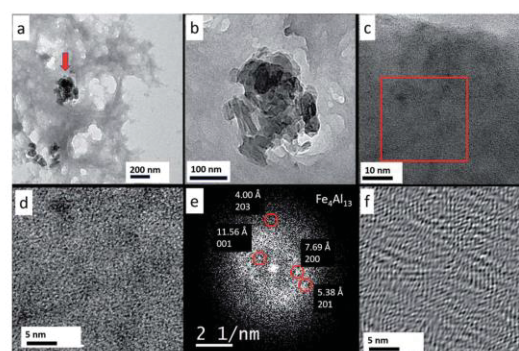


Fig. 5 (a) Overview TEM micrograph of Fe/Al NPs (see red arrow) embedded in the IL [OPy][NTf₂]. (b) Zoom shows that the aggregate consists of NPs. (c) Further enlargement reveals that the NPs consist of an amorphous matrix. (d) At atomic resolution, poor crystallinity is observed. (e) Fast Fourier transform (FFT) of (d) shows weak reflections, which agree to a Fe₄Al₁₃ lattice. (f) FFT filtered image of (d) displaying distorted crystal lattices.

100 °C in vacuum (see ESI for analyses of intermediate annealing times with Fig. S24 and S25†).⁴⁷

After a total annealing time of 10 h, embedded Fe/Al nano-aggregates in the ionic liquid matrix (Fig. 5a and b) were

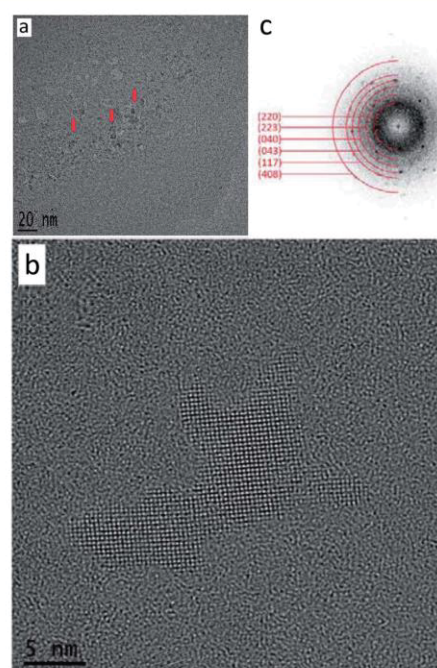


Fig. 6 (a) Overview TEM image of electron beam crystallized Fe/Al NPs (indicated by red arrows) in the IL [OPy][NTf₂]. (b) HRTEM of a single particle. (c) FFT of the NPs and the assignment based on the ICSD 151129 for (bulk) Fe₄Al₁₃.





Table 3 Comparison of the theoretical *d*-spacing values with the measured ones

<i>d</i> -Spacing reference ^a (<i>hkl</i>)	<i>d</i> -Spacing measured
3.54 (220)	3.53
2.46 (223)	2.48
2.01 (040)	2.01
1.79 (043)	1.77
1.59 (117)	1.58
1.25 (408)	1.24

^a For bulk Fe₄Al₁₃ ICSD: 151129.

susceptible to fast Fourier transform (FFT) analysis of the HR-TEM images (Fig. 5e) and gave a clear indication of a Fe₄Al₁₃ phase (see ESI, Fig. S26 and S27† for further HR-TEM images from other sample areas with FFT analysis and Fe₄Al₁₃ phase assignment).

Also, the Fe/Al NPs were continued to be crystallized *in situ* in the HR-TEM at 300 kV and a magnification of 490 kx. Every 10 minutes a picture was taken (Fig. S28, ESI†) and a FFT was generated to verify the crystallinity of the NPs. After 30 min sufficiently crystalline NPs could be obtained (Fig. 6a and b).

From the sample an FFT was generated and the reflexes could be assigned to the Fe₄Al₁₃ phase with the space group C12/m1 (Table 3 and Fig. 6c).

Conclusions

We prepared Fe/Al NPs *via* a bottom-up and a top-down approach. The bottom-up approach yielded FeAl NPs, albeit with an amorphous background from the dual-source approach with FeCl₂ and LiAlH₄ or with [LiFe(btsa)₃] and LiAlH₄. Very small Fe/Al NPs from the dual-source approach with the iron carbonyl Fe(CO)₅ and (AlCp*)₄ were apparently almost completely oxidized and analyzed as FeAl₂O₄ NPs. The top-down synthesis by magnetron co-sputtering using elemental metal targets and Ar yielded very small Fe₄Al₁₃ NPs with a size of 2–4 nm. Unequivocal phase determination was possible after thermal and electron-beam annealing which was exemplarily carried out in the ionic liquid [OPy][NTf₂]. The Fe/Al NPs in [OPy][NTf₂] showed a red color, before and after thermal annealing and the absorption maximum in the visible region at 520 nm is akin to the plasmon resonance of Au NPs, which suggests a similar electronic structure for both Fe/Al and Au NPs. We will continue to investigate the properties of Fe/Al NPs in further studies.

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 JA 466/31-1/2 for C. J., grant Fi502/32-1/2 for R. A. F.) and by the BMBF project NEMEZU. M. M. and A. L. acknowledge DFG funding of the project LU1175/23-1. A. G. M. and C. S. acknowledge DFG funding of the project SCHE 634/21-1. We thank Mr Tim-Oliver Knedel for the UV-vis spectra.

Notes and references

- 1 P. Migowski and J. Dupont, *Chem.-Eur. J.*, 2007, **13**, 32–39.
- 2 J. Conde, G. Doria and P. Baptista, *J. Drug Delivery*, 2012, **2012**, 751075.
- 3 Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones and J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, **36**, R167.
- 4 A. L. Stepanov, in *Glass Nanocomposites*, ed. B. Karmakar, K. Rademann and A. L. Stepanov, William Andrew Publishing, Boston, 2016, pp. 165–179.
- 5 M. Li, S. K. Cushing and N. Wu, *Analyst*, 2014, **140**, 386–406.
- 6 W. Wu, *Nanoscale*, 2017, **9**, 7342–7372.
- 7 J. D. Scholten, B. C. Leal and J. Dupont, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 184–200.
- 8 W. J. Stark, P. R. Stoessel, W. Wohlleben and A. Hafner, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 5793–5805.
- 9 P. M. Humbert and J. G. Chen, *J. Catal.*, 2008, **257**, 297–306.
- 10 M. Armbrüster, G. Wowsnick, M. Friedrich, M. Heggen and R. Cardoso-Gil, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 9112–9118.
- 11 R. Hudson, C.-J. Li and A. Moores, *Green Chem.*, 2012, **14**, 622–624.
- 12 H. L. Ngyuen, L. E. M. Howard, S. R. Giblin, B. K. Tanner, I. Terry, A. K. Hughes, I. M. Ross, A. Serres, H. Bückstümmer and J. S. O. Evans, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 5136–5143.
- 13 Y. Chen, X. Luo, G.-H. Yue, X. Luo and D.-L. Peng, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **113**, 412–416.
- 14 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, 1599–1603.
- 15 M. Cokoja, H. Parala, A. Birkner, O. Shekhah, M. W. E. van Berg and R. A. Fischer, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 5721–5733.
- 16 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.
- 17 M. Cokoja, B. J. Jagirdar, H. Parala, A. Birkner and R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 3330–3339.
- 18 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.
- 19 K. Schütte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R. A. Fischer and C. Janiak, *Nanoscale*, 2014, **6**, 3116–3126.
- 20 L. Schmolke, B. Gregori, B. Giesen, A. Schmitz, J. Barthel, L. Staiger, R. A. Fischer, A. J. von Wangelin and C. Janiak, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 16583–16594.
- 21 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.

- 22 Y. B. Pithawalla, M. S. El Shall and S. C. Deevi, *Intermetallics*, 2000, **8**, 1225–1231.
- 23 C. T. Liu, E. P. George, P. J. Maziasz and J. H. Schneibel, *Mater. Sci. Eng., A*, 1998, **258**, 84–89.
- 24 Y. B. Pithawalla, M. S. El-Shell, S. C. Deevi, V. Ström and K. V. Rao, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 2085–2090.
- 25 T. Liu, Y. Pang, H. Kikuchi, Y. Kamada and S. Takahashi, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 6232–6239.
- 26 S.-H. Kim, H. Kim and N. J. Kim, *Nature*, 2015, **518**, 77–79.
- 27 S. C. Deevi, V. K. Sikka and C. T. Liu, *Prog. Mater. Sci.*, 1997, **42**, 177–192.
- 28 P. Migowski, G. Machado, S. R. Teixeira, M. C. M. Alves, J. Morais, A. Traverse and J. Dupont, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4814–4821.
- 29 C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Machado, S. I. Wolke and J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3298–3299.
- 30 K.-S. Kim, D. Demberelnyamba and H. Lee, *Langmuir*, 2004, **20**, 556–560.
- 31 C. N. R. Rao, H. S. S. Ramakrishna Matte, R. Voggu and A. Govindaraj, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 5089–5120.
- 32 I. S. Helgadottir, P. P. Arquillière, P. Bréa, C. C. Santini, P.-H. Haumesser, K. Richter, A.-V. Mudring and M. Aouine, *Microelectron. Eng.*, 2003, **107**, 229–232.
- 33 T. Torimoto, K.-i. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanak and S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 243117.
- 34 S. Xiao, X. Li, H. Deng, L. Deng and W. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 6511–6522.
- 35 D. P. Dutta, G. Sharma, A. K. Rajarajan, S. M. Yusuf and G. K. Dey, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 1221–1225.
- 36 Y. B. Pithawalla and S. Deevi, *Mater. Res. Bull.*, 2004, **39**, 2303–2316.
- 37 S. Mende, F. Stenger, W. Peukert and J. Schwedes, *Chem. Ing. Tech.*, 2002, **74**, 994–1000.
- 38 P. S. Campbell, M. H. G. Precht, C. C. Santini and P.-H. Haumesser, *Curr. Org. Chem.*, 2013, **17**, 414–429.
- 39 D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff and C. Feldmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 11050–11060.
- 40 E. Ahmed, J. Breternitz, M. F. Groh and M. Ruck, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 4874–4885.
- 41 H. Kaper, F. Endres, I. Djerdj, M. Antonietti, B. M. Smarsly, J. Maier and Y.-S. Hu, *Small*, 2007, **3**, 1753–1763.
- 42 M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly and Y. Zhou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 4988–4992.
- 43 D. Marquardt and C. Janiak, *Nachr. Chem.*, 2013, **61**, 754–757.
- 44 P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 3772–3789.
- 45 J. Dupont and J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1780–1804.
- 46 C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, R. A. Burrow, D. H. Farrar, A. J. Lough, W. Loh, L. H. M. da Silva and J. Dupont, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 4341–4349.
- 47 H. Meyer, M. Meischin and A. Ludwig, *ACS Comb. Sci.*, 2018, **20**, 243–250.
- 48 C. Ganesamoorthy, S. Loerke, C. Gemel, P. Jerabek, M. Winter, G. Frenking and R. A. Fischer, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2858–2860.
- 49 J. Weiss, D. Stetzcamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme and G. Frenking, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1997, **36**, 70–72.
- 50 C. Rutz, L. Schmolke, V. Gvilava and C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, **643**, 130–135.
- 51 M. Deetlefs and K. R. Seddon, *Green Chem.*, 2003, **5**, 181–186.
- 52 Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with Electrons, FEI Tecnai G2 F20, *Journal of large-scale research facilities*, 2016, **2**, A77.
- 53 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.
- 54 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.
- 55 P. Migowski, D. Zanchet, G. Machado, M. A. Gelesky, S. R. Teixeira and J. Dupont, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 6826–6833.
- 56 K. Klauke, I. Gruber, T.-O. Knedel, L. Schmolke, J. Barthel, H. Breitzke, G. Buntkowsky and C. Janiak, *Organometallics*, 2018, **37**, 298–308.
- 57 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.
- 58 K. Schütte, J. Barthel, M. Endres, M. Siebels, B. M. Smarsly, J. Yue and C. Janiak, *ChemistryOpen*, 2017, **6**, 137–148.
- 59 M. Siebels, C. Schlüsener, J. Thomas, Y.-X. Xiao, X.-Y. Yang and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 11934–11943.
- 60 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.
- 61 C. Vollmer and C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2039–2057.
- 62 S. Watanabe, H. Seguchi, K. Yoshida, K. Kifune, T. Tadaki and H. Shiozaki, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 8827–8829.
- 63 V. Kelsen, B. Wendt, S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller and B. Chaudret, *Chem. Commun.*, 2003, **49**, 3416–3418.
- 64 C. Amiens, B. Chaudret, D. Ciuculescu-Pradines, V. Collière, K. Fajerwerg, P. Fau, M. Kahn, A. Maisonnat, K. Soulantica and K. Philippot, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 3374–3401.
- 65 J. Krämer, E. Redel, R. Thomann and C. Janiak, *Organometallics*, 2008, **27**, 1976–1978.
- 66 C. Janiak, in *Ionic Liquids (ILs) in Organometallic Catalysis*, ed. J. Dupont and L. Kollár, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015, pp. 38–42.
- 67 K. Soulantica, A. Maisonnat, M.-C. Fromen, M.-J. Casanove, P. Lecante and B. Chaudret, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 448–451.
- 68 Z. Tshemese, M. D. Khan, S. Mlowe and N. Revaprasadu, *Mater. Sci. Eng., B*, 2018, **227**, 116–121.
- 69 K. Klauke, B. Hahn, K. Schütte, J. Barthel and C. Janiak, *Nano-Struct. Nano-Objects*, 2015, **1**, 24–31.
- 70 D. König, K. Richter, A. Siegel, A.-V. Mudring and A. Ludwig, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 2049–2056.
- 71 T. Löffler, H. Meyer, A. Savan, P. Wilde, A. Garzón Manjón, Y. T. Chen, E. Ventosa, C. Scheu, A. Ludwig and W. Schuhmann, *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**, 1802269.



Paper

- 72 T. Löffler, A. Savan, A. Garzón Manjón, M. Meischein, C. Scheu, A. Ludwig and W. Schuhmann, *ACS Energy Lett.*, 2019, **4**, 1206–1214.
- 73 T. Löffler, A. Savan, H. Meyer, M. Meischein, V. Strottkötter, A. Ludwig and W. Schuhmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**, 5844–5850.
- 74 M. Meischein, A. Garzón-Manjón, T. Frohn, H. Meyer, S. Salomon, C. Scheu and A. Ludwig, *ACS Comb. Sci.*, 2019, **21**, 743–752.
- 75 G. Beamson and D. Briggs, *J. Chem. Educ.*, 1993, **70**, A25.
- 76 B. R. Strohmeier, *Surf. Interface Anal.*, 1990, **15**, 51–56.
- 77 M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. S. T. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 2717–2730.
- 78 V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò and M. A. Iatì, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2017, **29**, 203002.
- 79 V. G. Yarzhemskii, M. A. Kazaryan and E. N. Murav'ev, Electronic structure and optical properties of gold nanoparticles, *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 2012, **39**, 254–256.
- 80 Y. Li, Y. Liu and J. Yang, *Opt. Laser Technol.*, 2020, **122**, 105875.
- 81 J. Zhao, A. O. Pinchuk, J. M. McMahon, S. Li, L. K. Ausman, A. L. Atkinson and G. C. Schatz, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1710–1720.
- 82 A. Garzón-Manjón, H. Meyer, D. Grochla, T. Löffler, W. Schuhmann, A. Ludwig and C. Scheu, *Nanomaterials*, 2018, **8**, 903–914.



Electronic Supplementary Information (ESI)

Synthesis of plasmonic Fe/Al nanoparticles in ionic liquids

Alexa Schmitz,^a Hajo Meyer,^b Michael Meischein,^b Alba Garzón Manjón,^c Laura Schmolke,^a Beatriz Giesen,^a Carsten Schlüsener,^a Paul Simon,^d Yuri Grin,^d Roland A. Fischer,^e Christina Scheu,^c Alfred Ludwig^b and Christoph Janiak^{a,*}

1 Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, D-40204 Düsseldorf, Germany. Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286. E-mail: janjak@uni-duesseldorf.de

2 Materials Discovery and Interfaces, Institut für Werkstoffe, Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstr.150, D-44801 Bochum, Germany

3 Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Max-Planck-Straße 1, D-40237 Düsseldorf, Germany

4 Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Nöthnitzer Straße 40, D-01187 Dresden, Germany

5 Department of Chemistry, Technische Universität München, D-85748 Garching, Germany

Email addresses: alexa.schmitz@hhu.de, hajo.meyer@hhu.de, michael.meischein@rub.de, a.garzon@mpie.de, laura.schmolke@hhu.de, beatriz.giesen@hhu.de, carsten.schluesener@hhu.de, paul.simon@cpfs.mpg.de, juri.grin@cpfs.mpg.de, roland.fischer@tum.de, c.scheu@mpie.de, alfred.ludwig@rub.de

Content

Synthesis of ionic liquids

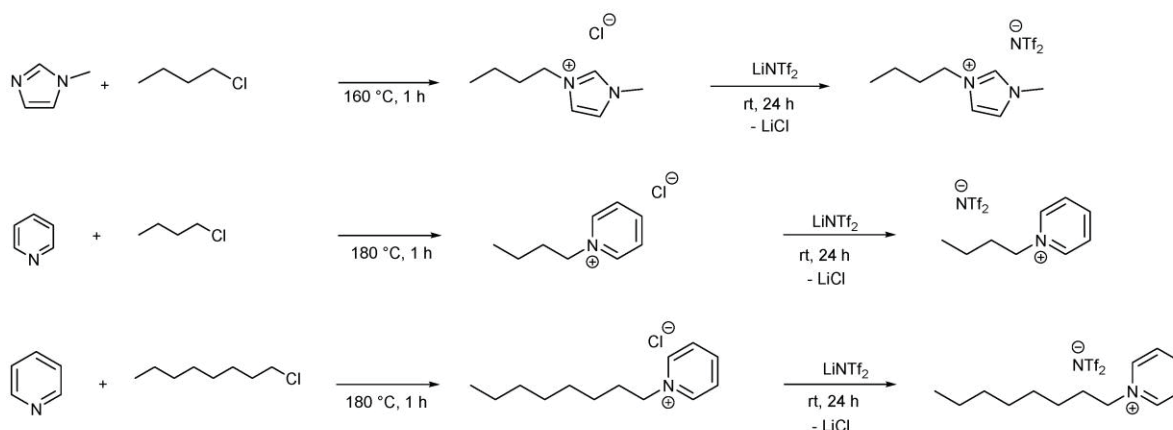
Device construction for the sputter deposition

Bottom-up synthesis of Fe/Al nanoparticles

TGA, AAS and SEM/EDX analysis

Top-down synthesis of Fe/Al nanoparticles by magnetron co-sputtering of Fe and Al into ionic liquids

Synthesis of ionic liquids



Scheme S1 Synthesis scheme of the three used ionic liquids. Top: 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [BMIm][NTf₂], middle: 1-butylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [BPy][NTf₂], bottom: 1-octylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [OPy][NTf₂].

Device construction for the sputter deposition

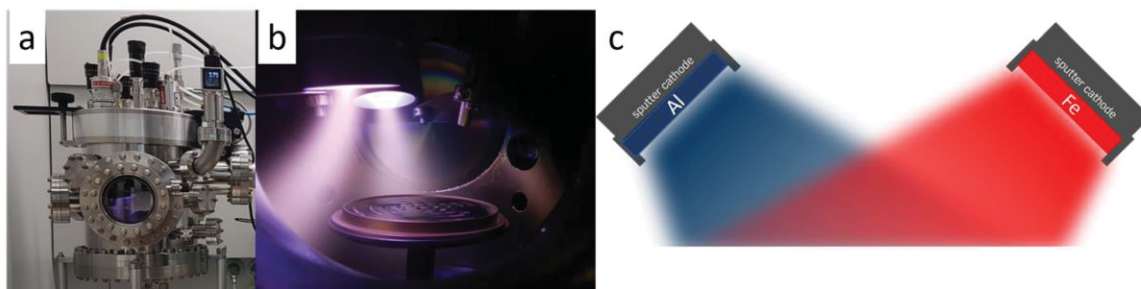


Fig. S1 (a) Sputter chamber from the outside, (b) sputter chamber from the inside, (c) schematic sputter chamber.

Bottom-up synthesis of Fe/Al nanoparticles

Reaction of FeCl₂ and LiAlH₄ in [OPy][NTf₂]

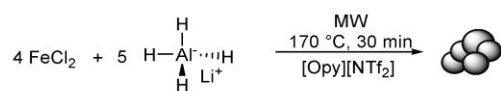


Fig. S2 Synthesis of Fe/Al-NPs from FeCl₂ and LiAlH₄ by microwave-(MW)-assisted heating in [OPy][NTf₂].

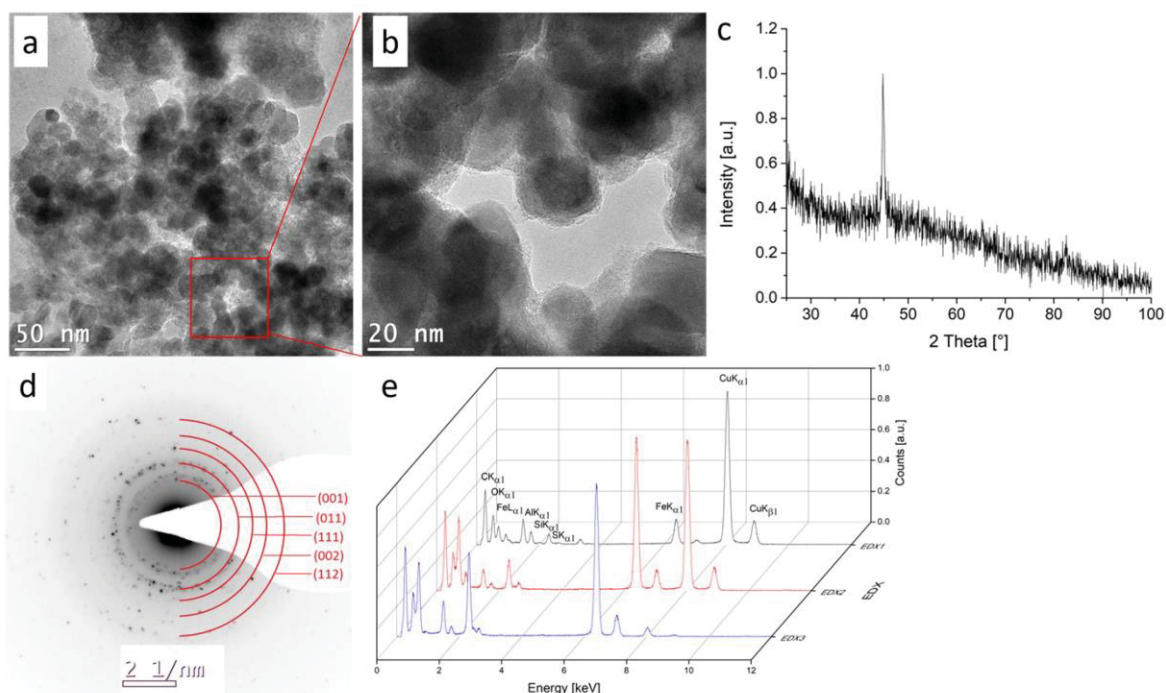


Fig. S3 (a,b) TEM images of the nanoparticles from FeCl₂ and LiAlH₄ in [OPy][NTf₂]. (c) PXRD of the FeAl-NPs from FeCl₂ and LiAlH₄ in [OPy][NTf₂]. (d) SAED of the FeAl-NPs (FeAl reference reflexes in red from COD: 1541193, with cubic space group Pm³_̄m). (e) EDX spectra of three areas of the sample from the reaction of FeCl₂ and LiAlH₄ in [OPy][NTf₂].

Reaction of [LiFe(bt₃a)₃] and LiAlH₄

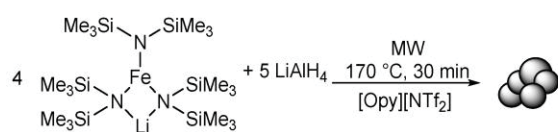


Fig. S4 Synthesis of Fe/Al nanoparticles (NPs) from [LiFe(bt₃a)₃] and LiAlH₄ by microwave-assisted heating in [OPy][NTf₂].

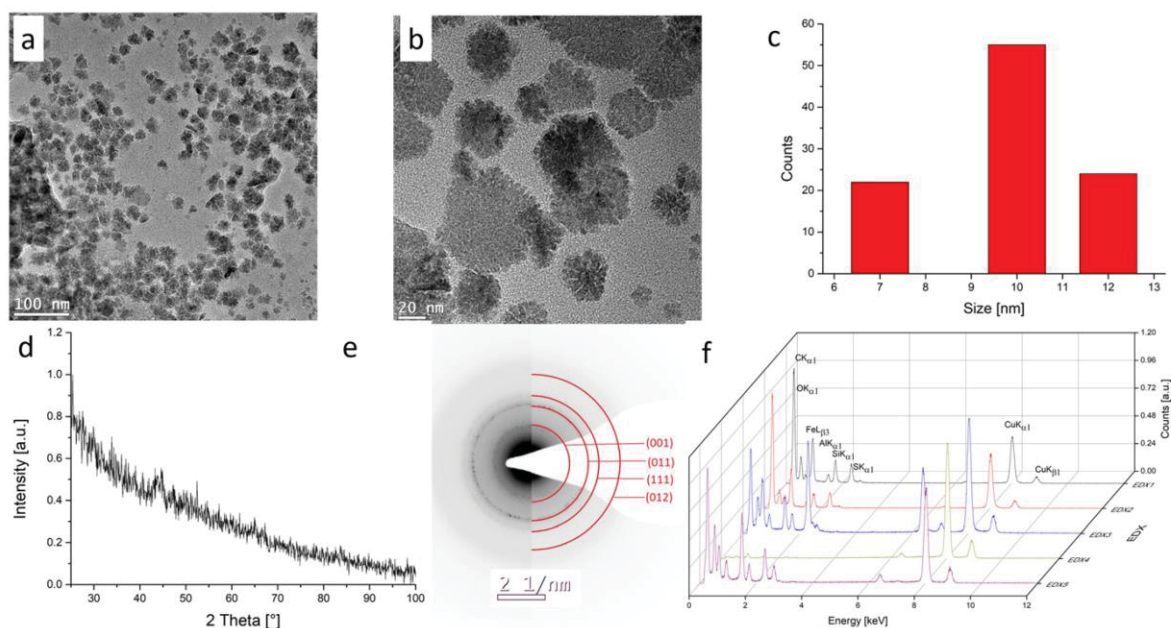


Fig. S5 (a,b) TEM images of 1 wt.-% Fe/Al NPs from [LiFe(bt₃a)₃] and LiAlH₄ in [OPy][NTf₂], (c) particle size histogram. (d) PXRD of the FeAl-NPs from [LiFe(bt₃a)₃] and LiAlH₄ in [OPy][NTf₂]. (e) SAED of the FeAl-NPs (FeAl reference reflexes in red from COD: 1541193, with cubic space group $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$). (f) EDX spectra of four areas of the sample from the reaction of [LiFe(bt₃a)₃] and LiAlH₄ in [OPy][NTf₂].

Decomposition of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $[(\text{AlCp}^*)_4]$

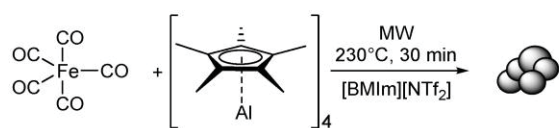


Fig. S6 Synthesis of Fe/Al-NPs from $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $[(\text{AlCp}^*)_4]$ by microwave-assisted heating in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$.

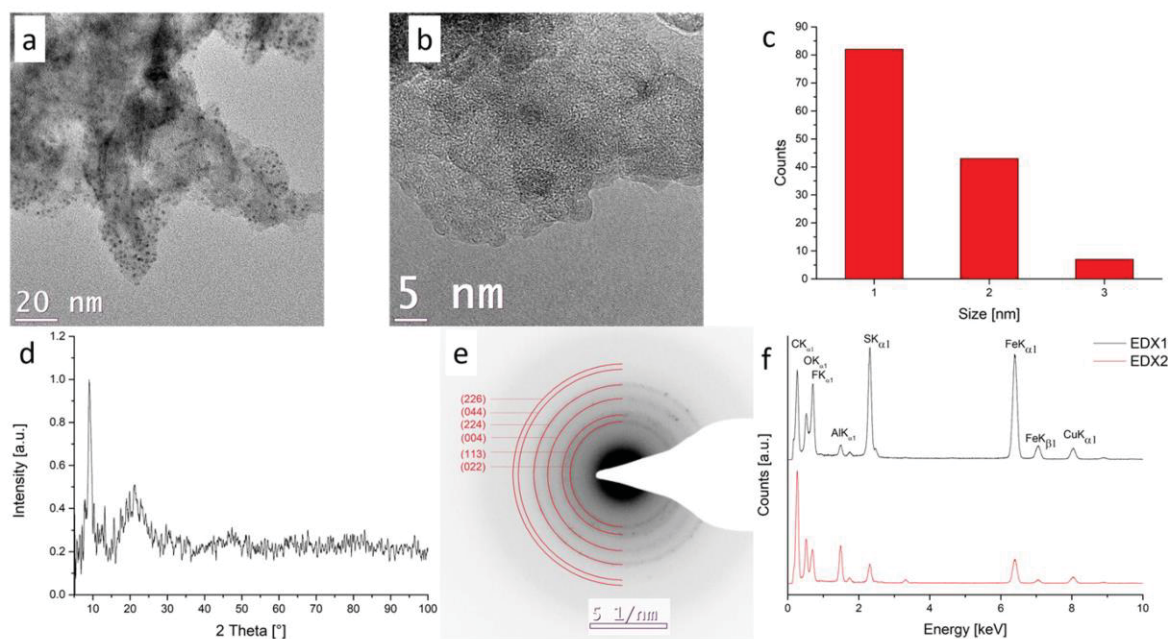


Fig. S7 (a,b) TEM images of 1 wt.-% Fe/Al NPs from $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $[(\text{AlCp}^*)_4]$ in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. (c) particle size histogram. (d) PXRD of the FeAl_2O_4 -NPs from $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $[(\text{AlCp}^*)_4]$ in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. (e) SAED of the FeAl_2O_4 -NPs (FeAl_2O_4 reference reflexes in red from COD: 9012446) with cubic space group $\text{Fd}\bar{3}m$. (f) EDX of the FeAl_2O_4 -NPs from $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $[(\text{AlCp}^*)_4]$ in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$.

Reaction of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ and $[(\text{AlCp}^*)_4]$

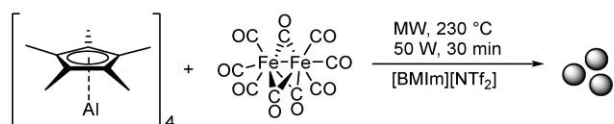


Fig. S8 Attempted synthesis of Fe/Al nanoparticles from $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ and $[(\text{AlCp}^*)_4]$ by microwave-assisted heating in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$.

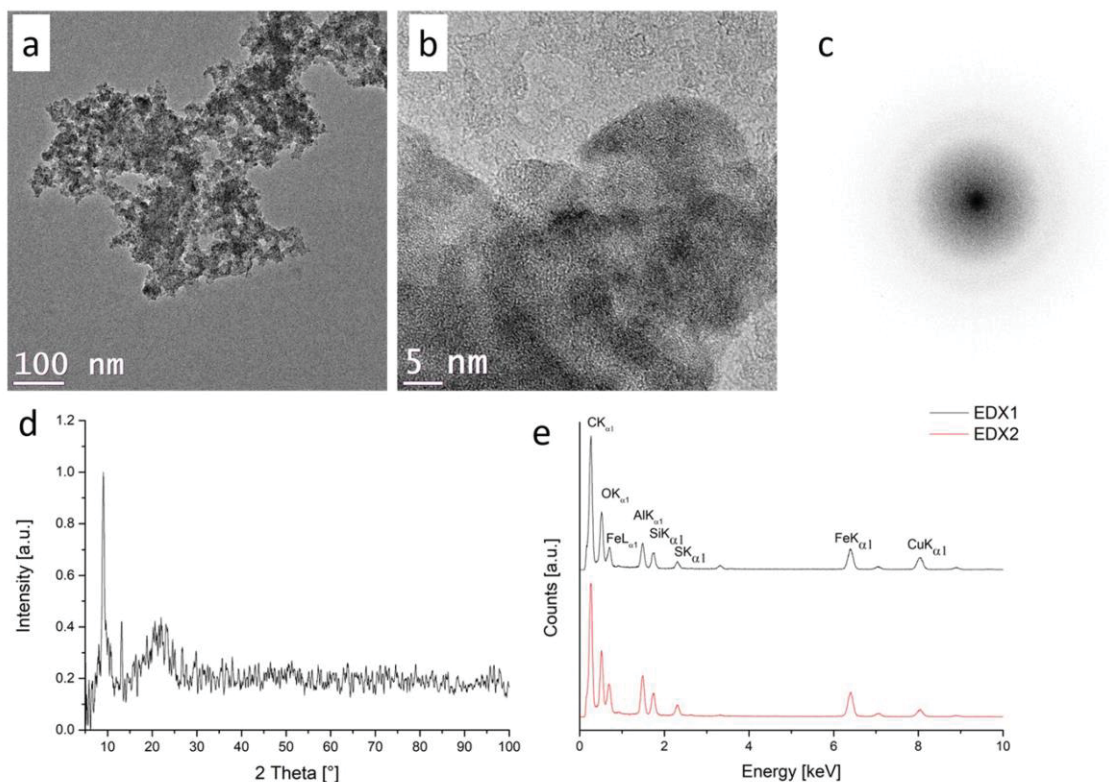


Fig. S9 (a,b)TEM images from the reaction product of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ and $[(\text{AlCp}^*)_4]$. (c) FFT of (b). (d) PXRD from the reaction product of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ and $[(\text{AlCp}^*)_4]$. (e) EDX from reaction product of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ and $[(\text{AlCp}^*)_4]$.

Decomposition of $[(\text{CO})_4\text{FeAlCp}^*]$

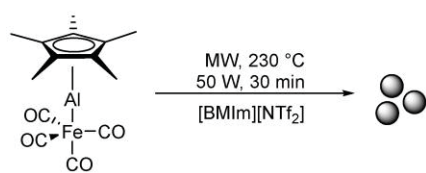


Fig. S10 Attempted synthesis of Fe/Al nanoparticles from $[(\text{CO})_4\text{FeAlCp}^*]$ by microwave-assisted heating in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$.

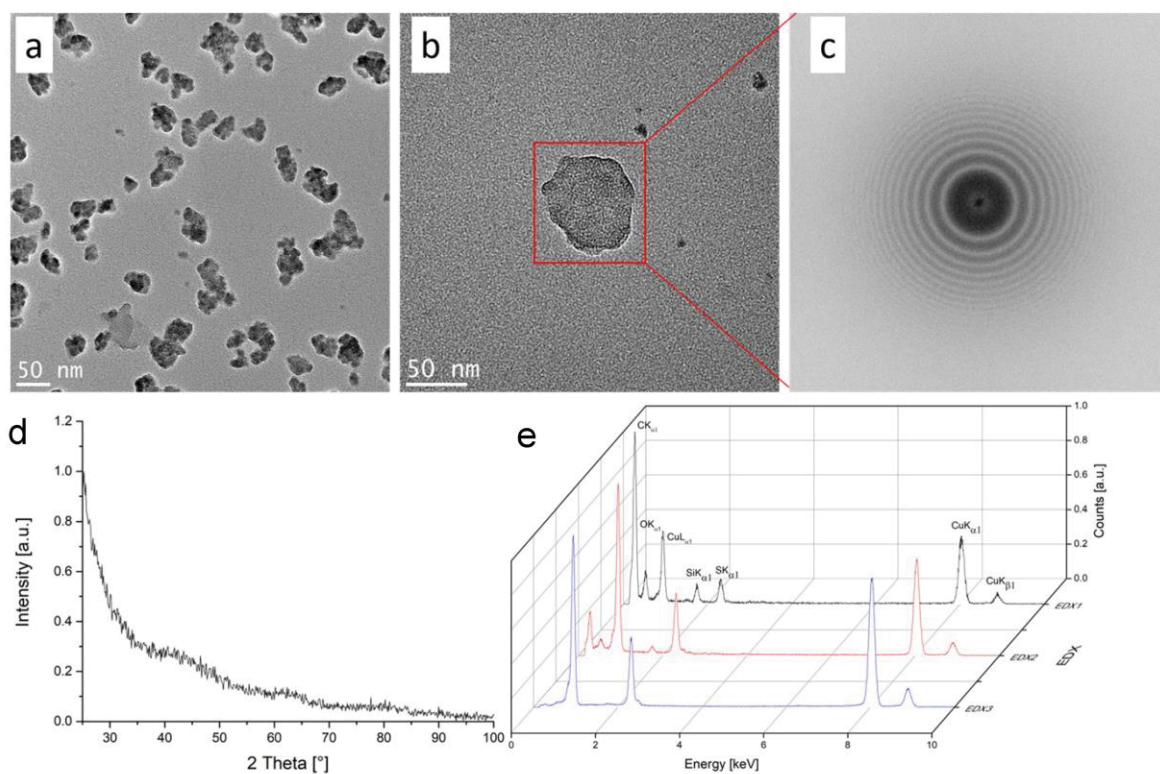


Fig. S11 (a,b) TEM images of the decomposition product of $[(\text{CO})_4\text{FeAlCp}^*]$. (c) FFT of (b). (d) PXRD of the decomposition product of $[(\text{CO})_4\text{FeAlCp}^*]$. (e) EDX of the decomposition product of $[(\text{CO})_4\text{FeAlCp}^*]$.

TGA, AAS and SEM/EDX analysis

The three nanoparticle samples from the decomposition of $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ and FeCl_2 were analyzed by TGA and AAS. The TGA is shown in Fig. S11. For the sample from $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a mass loss of 60% was found up to 1000 °C, for $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ a mass loss of 50% and for FeCl_2 a mass loss of 55%.

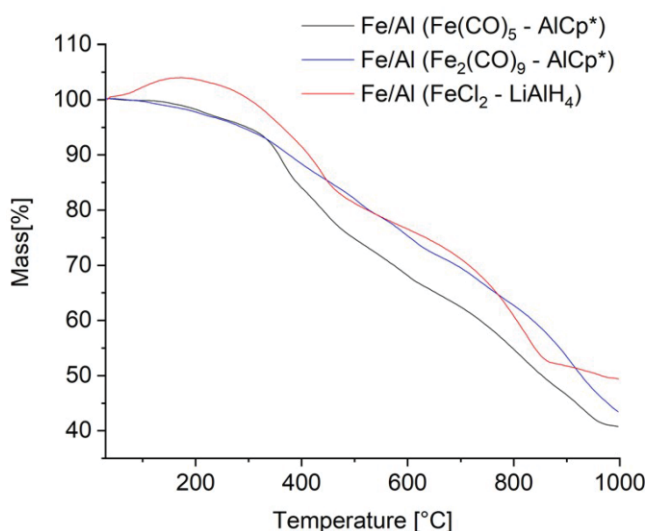


Fig. S12 TGA analysis under nitrogen atmosphere at a heating rate of 5 °C/min. Black curve: Fe/Al NPs from $\text{Fe}(\text{CO})_5/(\text{AlCp}^*)_4$ in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. Blue curve: Fe/Al NPs from $\text{Fe}_2(\text{CO})_9/(\text{AlCp}^*)_4$ in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. Red curve: Fe/Al NPs from $\text{FeCl}_2/\text{LiAlH}_4$ in $[\text{OPy}][\text{NTf}_2]$.

The observed mass loss in the thermogravimetric analysis is assigned to the adhering ionic liquid which could not be removed by the precipitation and washing process.

For the amount of metal, the samples were measured by AAS, namely the precipitated, separated and washed samples from the NP/IL dispersions and the TGA residue. The results are shown in Table S1.

Before discussing the TGA and AAS results we must note that measuring aluminum by AAS proved difficult. The readily available method for Al determination on the Perkin-Elmer PinAAcle 900T was based on using graphite-furnace AAS (GF-AAS). The calibration curve was linear in the region 15-200 µg/L. (Flame-AAS would have required the use of nitrous oxide (N_2O) as oxidant which was not available.)

The AAS instrument construction required a solution also for the graphite-furnace mode, which had to be injected by the automatic sampler. A manual application of the sample into the graphite tube was not possible. Such a manual would have allowed the direct insertion of the solid probe. We note that also ICP-MS or ICP-AES/OES mostly work with solution samples. Solid samples can only be analyzed through ICP when a laser-ablation is available for vaporization.

Table S1 Iron and aluminum AAS results of bottom-up NP/IL samples.^a

Sample NPs from ... ^b	Weight sample [mg]	Weight Fe [mg]	Fe [wt.%]	Weight Al [mg]	Al [wt.%]
FeCl ₂ , LiAlH ₄	4.2	0.4	10(1)	0.9	21(4)
FeCl ₂ , LiAlH ₄ TGA residue	1.8	0.5	28(3)	0.6	38(8)
Fe(CO) ₅ , (AlCp*) ₄	4.9	1.0	20(2)	0.3	6(1)
Fe(CO) ₅ , (AlCp*) ₄ TGA residue	1.4	1.2	86(9)	0.2	14(3)
Fe ₂ (CO) ₉ , (AlCp*) ₄	1.3	0.7	54(5)	0.2	15(3)
Fe ₂ (CO) ₉ , (AlCp*) ₄ TGA residue	1.6	0.7	44(4)	0.8	50(10)

^a A minimum error of 10% for Fe and 20% for Al was assumed based on the weighing accuracy, the sample preparation procedure with dissolution by aqua regia digestion and filtration and for Al the variation in the replicate measurements (see text). The blind values for Fe and Al from the aqua regia had been deducted. ^b The samples were measured as precipitated, separated and washed NP/IL dispersions and as TGA residue. Solutions for AAS were obtained by digesting in hot aqua regia for two times. The residues were re-dissolved in aqua regia (8 mL), filtered and brought with water to a total volume of 50 mL. For the iron measurements the samples were diluted 1:10 and the aluminum 1:100.

GF-AAS is one of only a few routine sensitive techniques to measure Al. Still, the matrix requires special attention and possibly tailored additives in the case of Al according to the Perkin-Elmer application note.

A method for aluminum GF-AAS determination suggested the addition of magnesium nitrate as a modifier to reduce the volatility. Magnesium is a first-class modifier, forming oxides in the graphite furnace during heat pre-treatment.¹ Mg and Al form Mg-Al oxides. Yet, with our samples, also from the TGA residue, a double peak was observed, hence, Mg(NO₃)₂ was not added. Furthermore, the addition of Mg(NO₃)₂ also decreased the measured Al content in the samples.

When the Al-samples from the same probe were injected three times to replicate the measurement large deviations of about 10% in the concentration values were obtained. For the iron measurements these deviations were only 1%.

In the Perkin-Elmer application note and deposited method for Al determination by GF-AAS a temperature program was given consisting of drying at 120 °C for 1/10 sec (ramp/hold time), drying at 140 °C for 5/10 sec, drying at 200 °C for 5/5 sec, pyrolysis at 1200 °C for 5/15 sec, atomization at 2300 °C for 0/5 sec and clean-out at 2450 °C for 1/3 sec. This temperature program was also modified by variation of drying and pyrolysis time and atomization temperature in order to improve the reproducibility of the replicate measurements and the peak form, with and without modifier.

In summary, for aluminum analyses by GF-AAS the temperature program, matrix and added modifying reagents prove highly crucial. The principle problem with Al determinations by GF-AAS appear to be the volatilization as a stable oxide which only partially dissociates if the temperature is too low. Volatilization must be delayed until the gas phase has reached a higher, steady-state temperature to increase the atomization efficiency. Despite many attempts satisfying Al measurements could not be reached.

The AAS results for the samples from $\text{FeCl}_2/\text{LiAlH}_4$ and $\text{Fe}(\text{CO})_5/(\text{AlCp}^*)_4$ can be brought into agreement with the TGA results. These samples had a total (Fe+Al) metal content from AAS below the mass loss seen in TGA. At the same time, the samples of the TGA residues from $\text{Fe}(\text{CO})_5/(\text{AlCp}^*)_4$ and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9/(\text{AlCp}^*)_4$ showed 100 wt.% total (Fe+Al) metal, in agreement with the quantitative removal of adhering IL up to 1000 °C. For the $\text{FeCl}_2/\text{LiAlH}_4$ sample of the TGA residue with ~70 wt.% total metal we assume the presence of residual Fe-chloride species.

In view of the apparent problems with the AAS metal determinations we have also analyzed the element content of the three bottom-up samples by SEM-EDX. The EDX-derived content of iron, aluminum and fluoride is given in Table S2.

Table S 2 Content of iron, aluminium and fluoride from SEM-EDX.^a

Sample NPs from ... ^b	Fe [%]	Al [%]	F [%]
FeCl_2 , LiAlH_4	26	28	46
	17	24	59
	19	30	52
	18	25	57
$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $(\text{AlCp}^*)_4$	67	15	18
	64	13	23
	58	13	29
	63	15	22
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $(\text{AlCp}^*)_4$	47	39	14
	44	39	18
	44	41	15
	44	33	23

^a The samples were measured as precipitated, separated and washed NP/IL dispersions. The samples also contain C, O, N, S, Au (from sputtering) etc. The at.% values for Fe:Al:F were normalized to 100% for better comparison.

The EDX results showed the same trend in the Fe:Al ratio as the AAS results (cf. Table S1 and S2). There is more aluminum than iron for the sample from $\text{FeCl}_2/\text{LiAlH}_4$, a higher content of iron for the sample from $\text{Fe}(\text{CO})_5/(\text{AlCp}^*)_4$ and an about equal Fe:Al ratio for the sample from $\text{Fe}_2(\text{CO})_9/(\text{AlCp}^*)_4$. Thus, SEM-EDX supports the AAS results. The fluoride content from SEM-EDX shows the adhering IL to the metal nanoparticles.

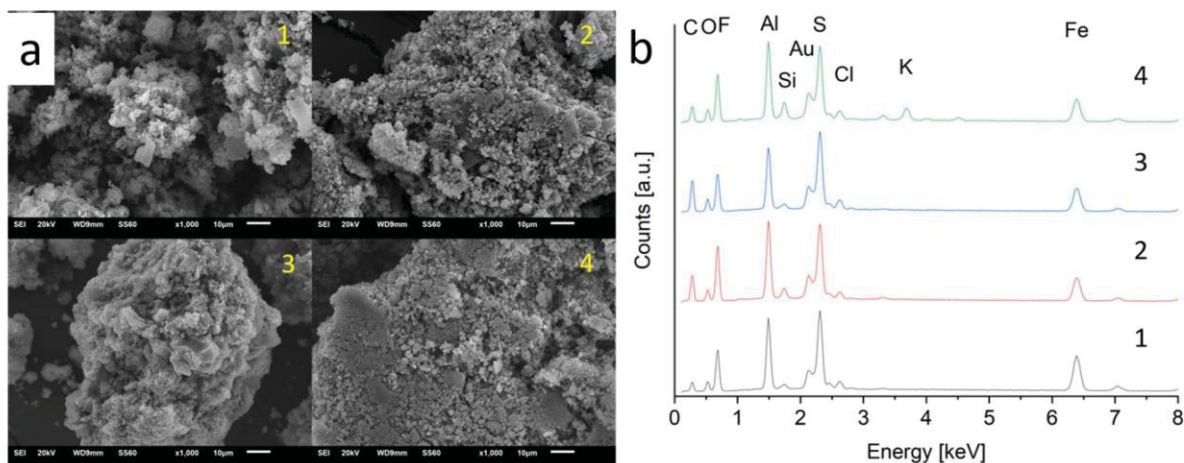


Fig. S13 (a) SEM images for the four EDX spectra and associated (b) EDX spectra for the precipitated, separated and washed NP/IL dispersion from $\text{FeCl}_2/\text{LiAlH}_4$.

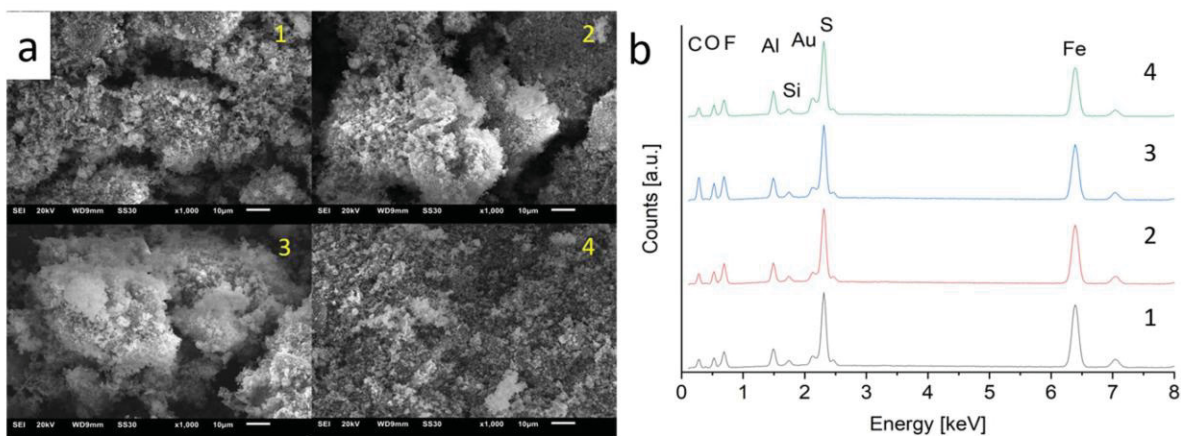


Fig. S14 (a) SEM images for the four EDX spectra and associated (b) EDX spectra for the precipitated, separated and washed NP/IL dispersion from $\text{Fe}(\text{CO})_5/(\text{AlCp}^*)_4$.

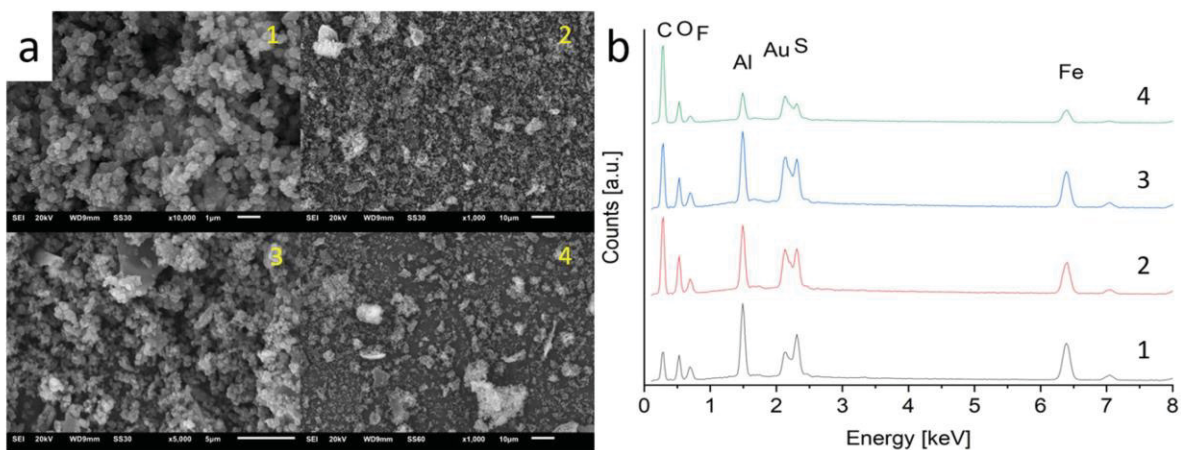


Fig. S15 (a) SEM images for the four EDX spectra and associated (b) EDX spectra for the precipitated, separated and washed NP/IL dispersion from $\text{Fe}_2(\text{CO})_9/(\text{AlCp}^*)_4$.

Top-down synthesis of Fe/Al nanoparticles by magnetron co-sputtering of Fe and Al into ionic liquids

XPS of the co-sputtered Fe/Al in [OPy][NTf₂]

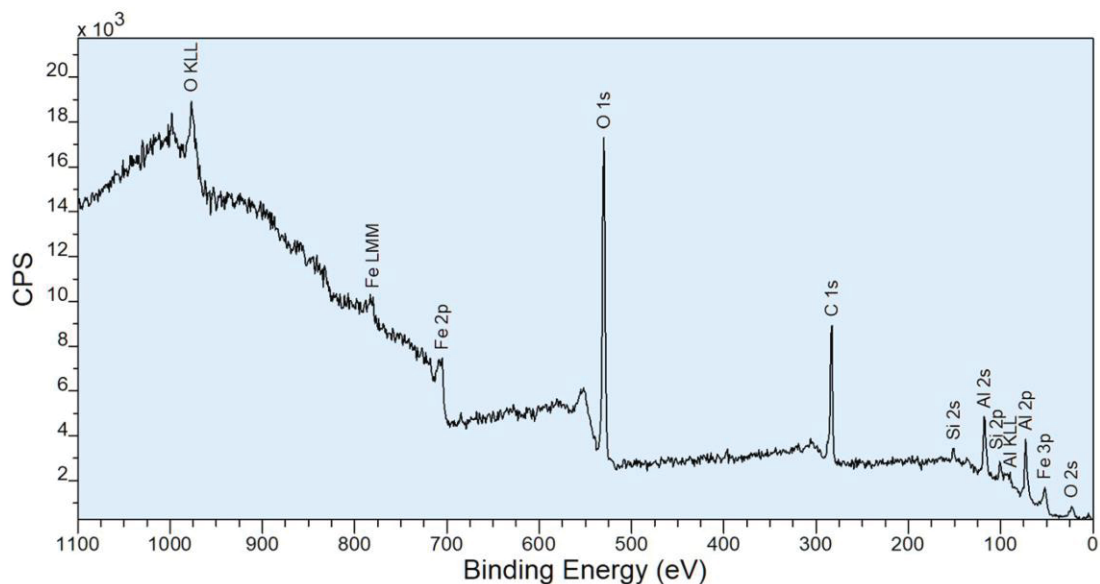


Fig. S16 XPS survey spectrum of the co-sputtered Fe/Al on the silicon wafer.

Table S3 Comparison of XPS binding energies from the co-sputtered Fe/Al wafer.

XPS signal	Fe/Al wafer	References ²⁻³
Al 2p	72.0	Al ⁰ 72.7
[eV]	74.3	Al ₂ O ₃ 74.1
Fe 2p ^{3/2}	706.2	Fe ⁰
[eV]	707.1-710.1	Fe ^{II} /Fe ^{III}
O 1s	530.7	M-Ox
[eV]	532.0	SiO ₂

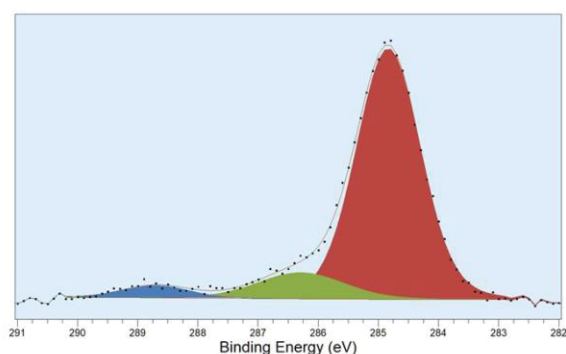


Fig. S17 HR XPS spectrum of C 1s.

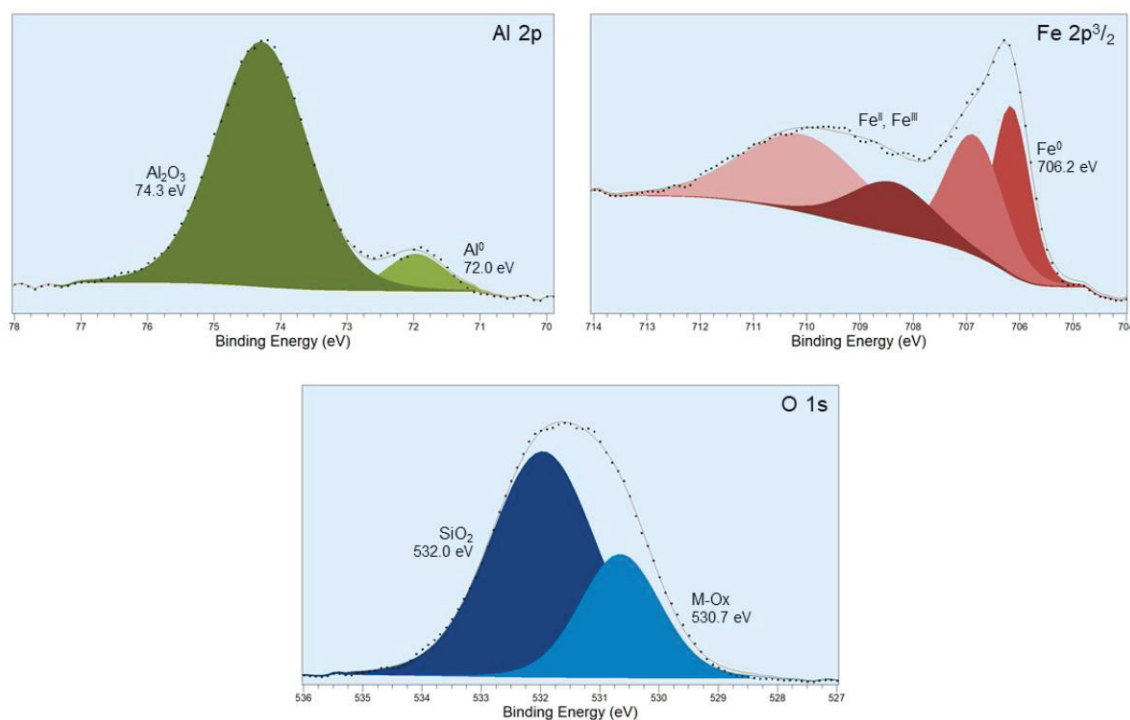


Fig. S18 XPS of the co-sputtered Fe/Al on the silicon wafer. Top: HR-spectra of Al 2p and Fe 2p $^{3/2}$, bottom: HR-spectrum of O 1s.

Analysis of co-sputtered Fe/Al in [BMIm][NTf₂]

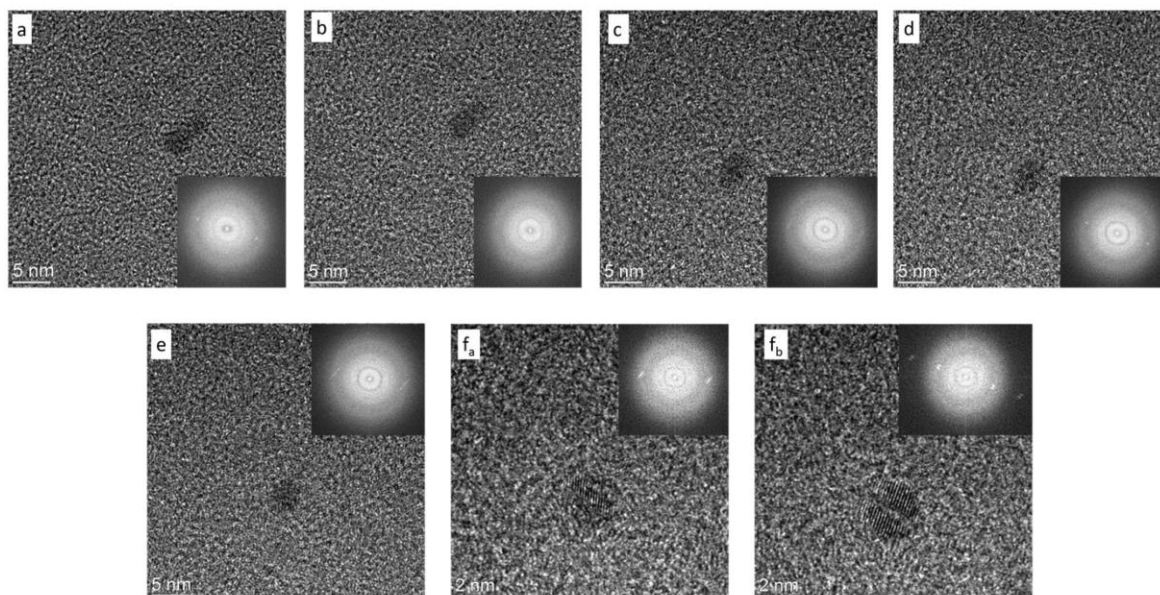


Fig. S19 TEM images of the co-sputtered Fe/Al nanoparticles in [BMIm][NTf₂] a) $t = 0$ min, b) $t = 5$ min, c) $t = 10$ min d) $t = 12$ min and e/f) $t = 15$ min

The samples in [BMIm][NTf₂] show a large amount of material, which is only partly crystalline. There are individual crystalline nanoparticles to recognize. Under the influence of the energy of the electron beam, (amorphous) particles are induced to (re-)crystallize and adjacent

particles are induced to merge over time (Fig. S19). In Fig. S19a two individual particles are visible, which have merged (grown together) after 5 min (Fig. S19b). Depending on the focal plane, different lattice planes can be recognized in the coalesced particle (Fig. S19f_a and f_b).

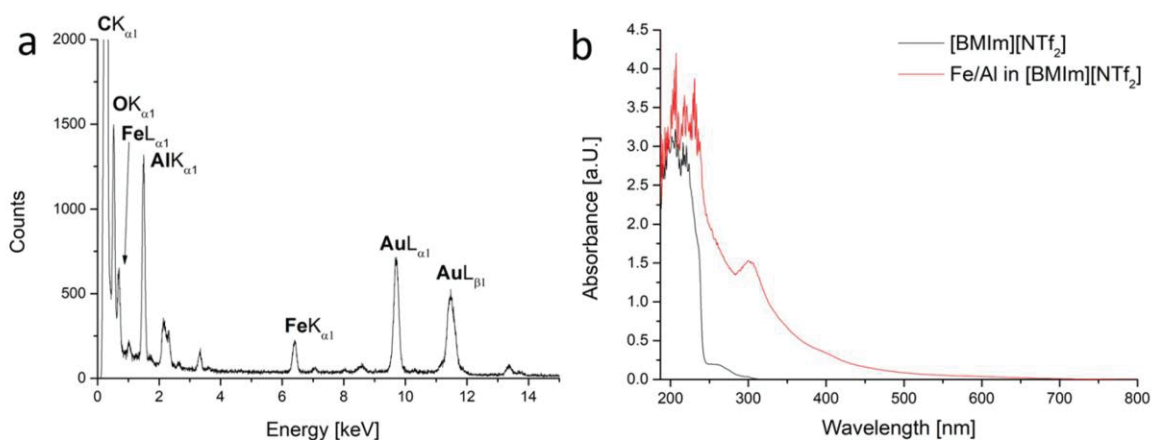


Fig. S20 (a) EDX of the co-sputtered Fe/Al nanoparticles in [BMIm][NTf₂]. (b) UV/VIS spectrum of the co-sputtered Fe/Al nanoparticles in [BMIm][NTf₂].

The co-sputtered Fe/Al sample was also heated for 2 h and 5 h at 100 °C (Fig. S21 and Fig. S22).

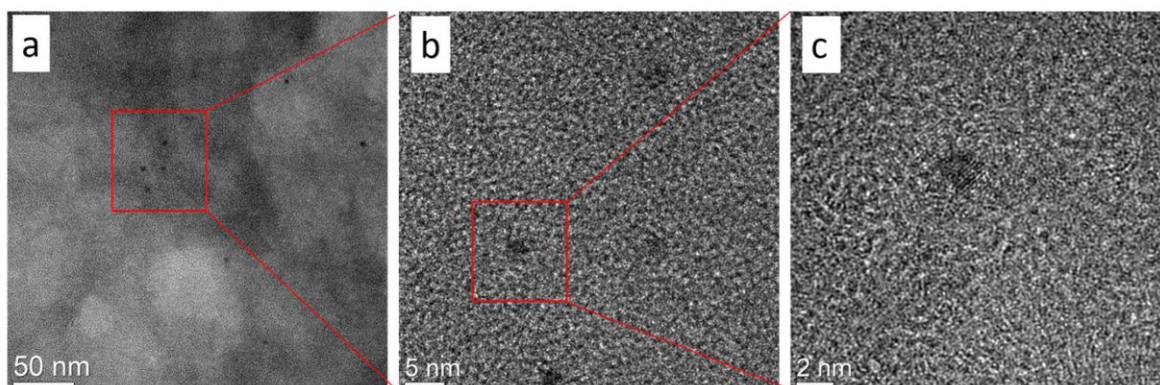


Fig. S21 (a-c) TEM images of the heated sample of the co-sputtered Fe/Al nanoparticles in [BMIm][NTf₂] after 2 h.

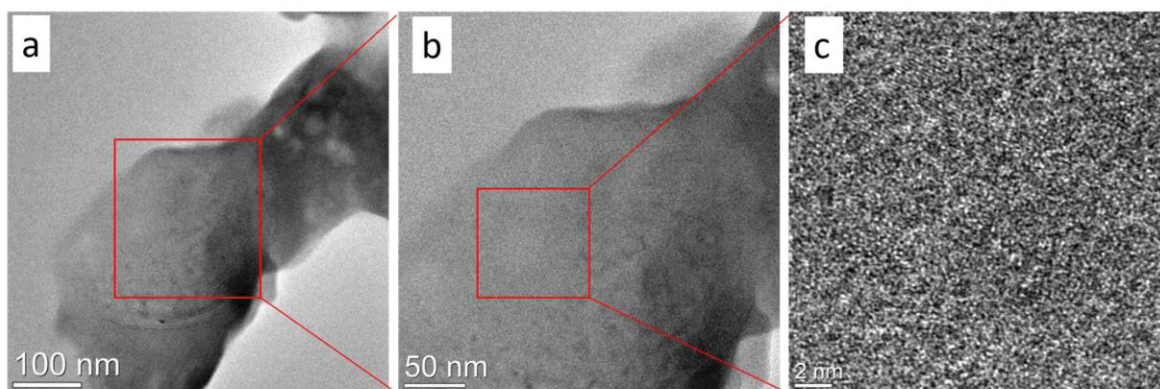


Fig. S22 (a-c) TEM images of the heated sample of the co-sputtered Fe/Al nanoparticles in [BMIm][NTf₂] after 5 h.

Analysis of co-sputtered Fe/Al in [BPy][NTf₂]

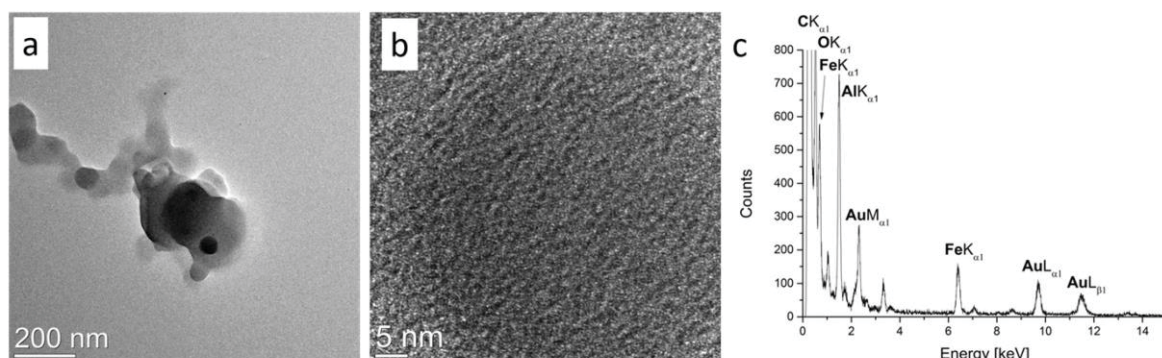


Fig. S23 (a,b) TEM-Images of the particles of the co-sputtered Fe/Al nanoparticles in [BPy][NTf₂]. (c) EDX spectrum.

The TEM images showed that there is little material in the sample. This can be attributed to the observed unstable dispersion of the material in the IL. The material precipitated directly after the synthesis. The sample showed accumulations of material which are not crystalline and occasionally particles which are crystalline (Fig. S23). The EDX of the sample demonstrated that there is more aluminium in the sample than iron.

Annealing of co-sputtered Fe/Al in [OPy][NTf₂]

In order to promote the crystallization of the NPs outside of the TEM, the Fe/Al@[OPy][NTf₂] sample was at first heated (annealed) for 2 h at 100 °C in vacuum. The TEM images of the annealed Fe/Al@[OPy][NTf₂] sample in Fig. S24 show that the NPs become more crystalline upon annealing. Still, only a low number of crystalline NPs could be found. The EDX spectrum (Fig. S24c) shows the remains of adhering IL with the sulfur signal originating from the IL anion. The Fe:Al molar ratio of 20:80 at.% did not change with annealing.

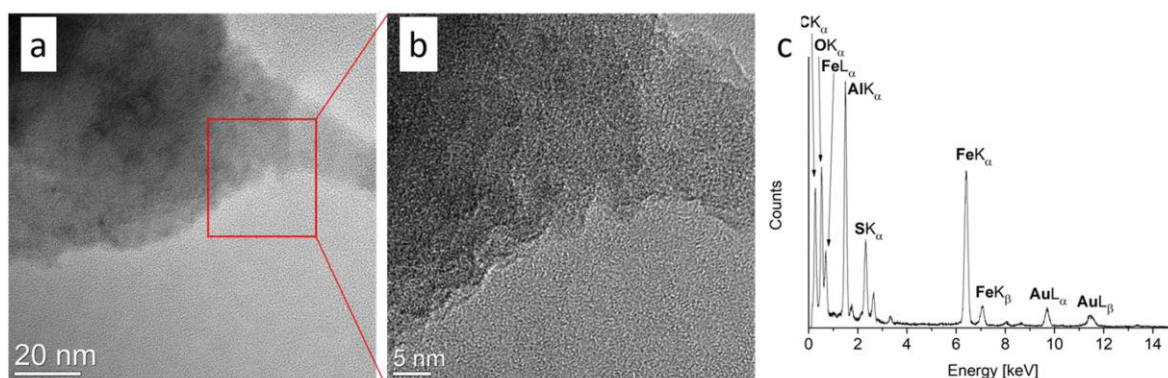


Fig. S24 (a, b) TEM-Images of the co-sputtered Fe/Al NPs in [OPy][NTf₂] after annealing for 2 h at 100 °C (c) EDX spectrum of the image region. The Au and C signals in the EDX are caused by the TEM grid.

In order to continue the crystallization, the sample was heated three more hours in vacuum. TEM images after annealing for then altogether 5 h are shown in Fig. S25.

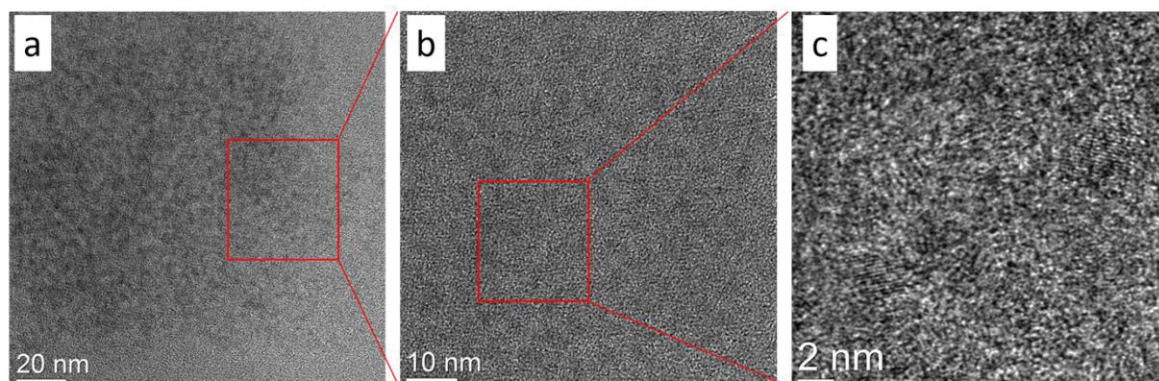


Fig. S25 TEM-Images of the Fe/Al NPs sputtered in [OPy][NTf₂] after annealing for altogether 5 h at 100 °C.

Even though more crystalline particles could be found, it was still not possible to measure a diffraction pattern because of the small size of the nanoparticles. A measured fast Fourier transform (FFT) analysis gave only two reflexes so that a phase analysis was not possible. The sample was heated again for another 5 h at 100 °C, then prepared for the TEM measurement so that more crystalline particles should be found. After a total annealing time of 10 h, embedded Fe/Al nanoaggregates in the ionic liquid matrix (Fig. 5a,b, main text) FFT analysis of the HR-TEM images (Fig. 5e, main text) gave a clear indication of a Fe₄Al₁₃ phase (see main text).

Fig. S26a shows another area where dark spots of Fe/Al NPs are observed at a size of about 2-3 nm in diameter. The enlargement of Fig. S26b gives only a weak indication of existing crystal lattices, thus, FFT filtering was applied. Also, in the filtered image the lattice is hardly visualized and appears full of defects (Fig. S26c). Nevertheless, in the FFT image the lattice spacings typical for Fe₄Al₁₃ could be identified (Fig. S26d). Additionally, massive patches of the ionic liquid were detected, see e.g. Fig. S27a,b. The filtered high-resolution image (Fig. S27c) reveals a nicely crystallized 10 nm large nanoparticle composed of Fe₄Al₁₃ as evidenced by the analysis of the FFT image (Fig. S27d).

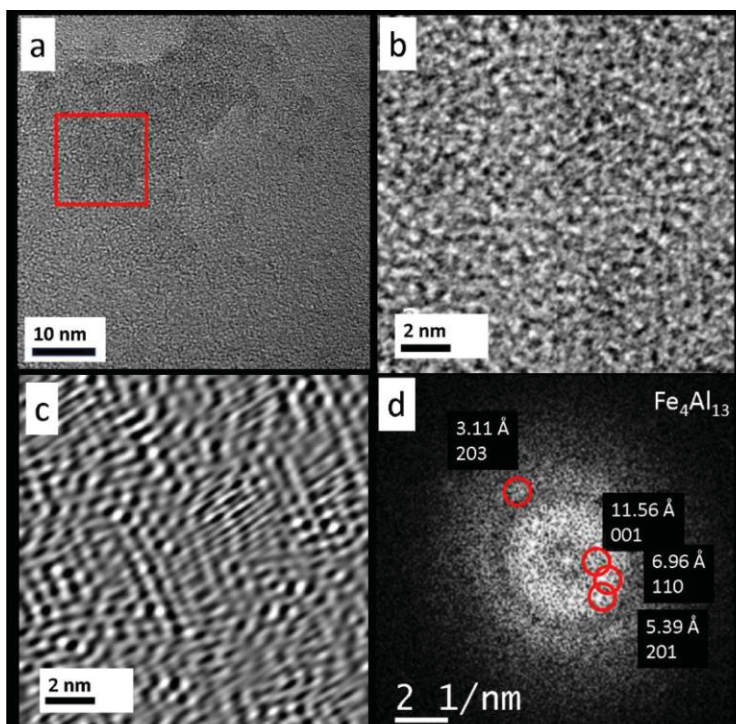


Fig. S26 (a) TEM image of co-sputtered Fe/Al NPs embedded in the IL [OPy][NTf₂]. (b) High-resolution of red frame area in (a) displays NPs, which are hardly discernible. (c) FFT filtered image of (b) reveals poor crystal lattice with indications for the positions of the NPs (d) Fast Fourier transform (FFT) of (b) with marked reflections of Fe₄Al₁₃.

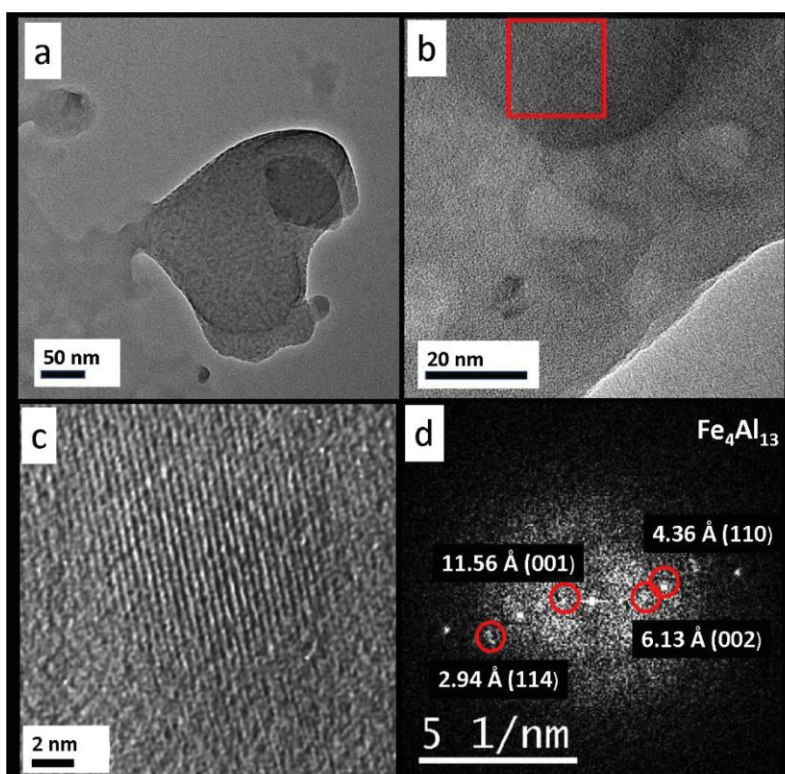


Fig. S27 (a) TEM image of a patch of the IL ([OPy][NTf₂]) matrix. (b) Zoomed area of (a). (c) Amorphous background filtered high-resolution image of red frame area in (b) reveals crystal lattices within an Fe/Al nanoparticle. (d) FFT of (c) with marked reflections of Fe₄Al₁₃.

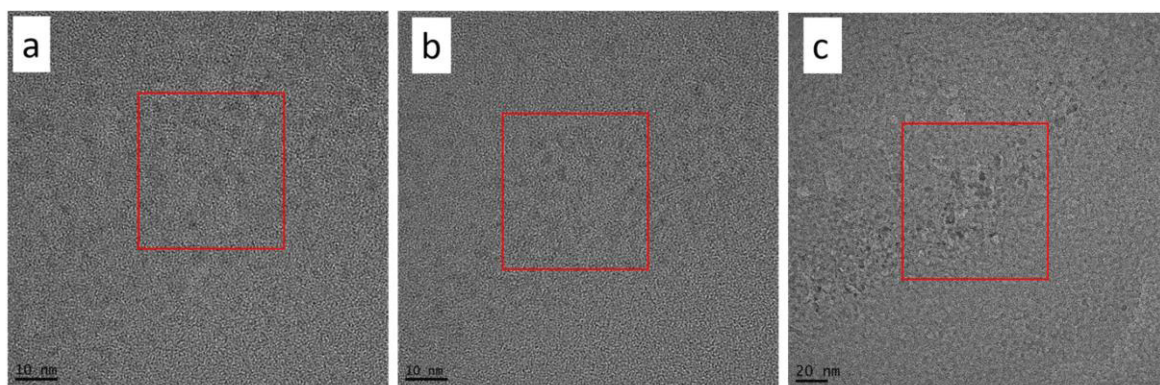


Fig. S28 TEM images of the co-sputtered Fe/Al nanoparticles in [OPy][NTf₂] after 10 h heating at 100 °C followed by the in-situ crystallization process through the electron beam in the TEM at 300 kV and a magnification of 490 kx. Every 10 minutes a picture was taken: (a) 0 min; (b) 10 min; (c) 20 min.

- 1 L. H. J. Lajunen and P. Peramaki, in *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2004, pp. 142-144.
- 2 G. Beamson and D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers – The Scienta ESCA300 Database Wiley Interscience*, Chichester, 1992.
- 3 M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson and R. St. C. Smart, *Appl. Surf. Science*, 2011, **257**, 2717-2730.

3.3 Odd-even effect for efficient bioreactions of chiral alcohols and boosted stability of the enzyme

Mark Bülow und Alexa Schmitz, Termeh Mahmoudi, Dana Schmidt, Fabian Junglas, Christoph Janiak, Christoph Held: „Odd-even effect for efficient bioreactions of chiral alcohols and boosted stability of the enzyme“

RSC Adv. **2020**, *10*, 28351-28354.

DOI: 10.1039/d0ra05406b, Nachdruck mit Genehmigung von Ref. 327 © 2020 Royal Society of Chemistry.

Kurzfassung:

Es wird ein ganzheitlicher Ansatz zur Erzielung einer nahezu quantitativen Umsetzung für eine enzymatische Reaktion bei gleichzeitiger Erhöhung der Langzeitstabilität des Enzyms beschrieben. Der Ansatz lieferte chemische Kontrolle von Bioreaktionen durch die Verwendung neu synthetisierter ionischer Flüssigkeiten auf Tetrahydrothiophenbasis (THT-ILs). Durch die Verwendung von THT-ILs als Additive in niedriger Konzentration (nur 10 mmol/L) in der Alkoholdehydrogenase (ADH)-katalysierten Synthese von methyliertem 1-Phenylethanol (Me-PE) konnte die Leistungsfähigkeit unter Beweis gestellt werden. Dabei wurde ein „ungeradzahliger“ Effekt der IL-Kationen-Kettenlänge entdeckt: Me-PE zeigte vorteilhafte Wechselwirkungen mit ungerade kettigen THT-ILs und schädliche Interaktion mit gerade kettigen THT-ILs. Eine intermolekulare thermodynamische Simulation der Bulkphase und kritische Mizellenkonzentrationsuntersuchungen der lokalen Umgebung der THT-ILs bewiesen das Auftreten dieser Wechselwirkungen aus verschiedenen Perspektiven. Zusätzlich ermöglichte die Lagerung des ADH-Enzyms in reiner THT-IL bei Raumtemperatur eine erhöhte Langzeitstabilität des Enzyms (500-mal höher als in wässrigem Puffer), ohne dass es eingefroren werden musste.

Anteile an der Publikation:

- Eigenständige Konzipierung und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge in Form einer wissenschaftlichen Publikation. Umfassende und eigenständige Literaturrecherche. Kontinuierliche Bearbeitung des Manuskripts und Durchführung weiterer Experimente.
- Synthese und Charakterisierung der THT-ILs in Zusammenarbeit mit Frau Dana Schmidt im Rahmen ihrer Bachelorarbeit. Die Verschriftlichung der Ergebnisse wurde eigenständig durchgeführt.
- Durchführung enzymatischer Reaktionen und Simulation der intermolekularen thermodynamischen Bulkphase durch Herrn Termeh Mahmoudi und Herrn Mark Bülow.
- CMC-Messungen in Zusammenarbeit mit Herrn Fabian Junglas im Rahmen seiner Bachelorarbeit. Die Verschriftlichung der Ergebnisse wurde eigenständig durchgeführt.
- Korrekturen und konstruktive Durchsicht des Manuskripts durch Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak und Prof. Dr. Christoph Held.
- Einreichung in dem internationalen Journal „RSC Advances“ und die finale Abstimmung des Manuskripts in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. Christoph Held.

Cite this: *RSC Adv.*, 2020, 10, 28351

Odd–even effect for efficient bioreactions of chiral alcohols and boosted stability of the enzyme†

Mark Bülow,^{‡a} Alexa Schmitz,^{‡b} Termeh Mahmoudi,^a Dana Schmidt,^b Fabian Junglas,^b Christoph Janiak^{‡b} and Christoph Held^{‡*a}

We describe a holistic approach for achieving a nearly quantitative conversion for an enzymatic reaction while simultaneously increasing the long-term stability of the enzyme. The approach provided chemical control of bioreactions by utilizing newly synthesized tetrahydrothiophene-based ionic liquids (THT ILs). We showcased its power by using THT-ILs as additives at a low concentration (only 10 mmol L^{−1}) in the alcohol dehydrogenase (ADH)-catalyzed synthesis of methylated 1-phenylethanol (Me-PE). We discovered an “odd–even” effect of the IL-cation chain length: Me-PE displayed beneficial interactions with THT ILs having odd-numbered chain lengths and deleterious interactions with those having even-numbered chain lengths. An intermolecular thermodynamic simulation of the bulk phase and critical micelle concentration investigations of the local surroundings of the THT-ILs proved the occurrence of these interactions, and these two methods confirmed the odd–even effect from different perspectives. Additionally, storing the ADH enzyme in pure THT IL at room temperature allowed for a boosted long-term stability of the enzyme (500 times greater than that in aqueous buffer) without the need for freezing.

Received 12th May 2020
Accepted 2nd July 2020

DOI: 10.1039/d0ra05406b

rsc.li/rsc-advances

There is currently a demand to boost the selectivity and conversion for the reactions of bulk chemicals to fine chemicals. It is known that reactions can be controlled *via* careful choice of the additives.^{1,2} The benefit of such additives is to increase reactant affinity towards the solvent and to help overcome solubility issues of the reactant. Additives can increase chemoselectivity by discriminating against improper functional groups.¹ Additional spatial control is induced by the formation of micelles. Micelles are often applied to reactions involving transitions from organic solvents to aqueous media, forming surface-stable colloidal dispersions with water-insoluble reactants or products.³ In these colloidal dispersions, micelles have been used to concentrate the reactants within their centers, *i.e.*, to locally stabilize the enzyme, reactants, or products.^{4,5} Using micelles can thus allow control of the reaction rate, reaction mechanism, and regioselectivity, as well as stereoselectivity, even for bioreactions.

For enzyme-catalyzed reactions, selectivity is usually not an issue. Of greater concern is the degradation of the enzyme connected to its stability and activity, as well as the need for

a bifunctional solvent that satisfies the needs of, on the one hand, maintaining the high stability of the enzyme (aqueous media) and, on the other hand, providing an environment yielding sufficient solubility of hydrophobic reactants.⁶ Thus, the selection of co-solvent additives involves multidimensional optimization to maximize reactant solubility, stability and activity of the enzyme, and overall conversion and kinetics.

This article focuses on a holistic approach to control enzyme-catalyzed reactions with co-solvents—to improve solubility, conversion and activity without losing specifics such as high enantioselectivity. The co-solvents used in this work were nonvolatile ionic liquids (ILs), known to possibly benefit conversion.^{7,8} As (co)-solvents in (bio)reactions,⁹ ILs have already been used to control the hydrophobicity of the reaction media, with this control effected by choosing the appropriate IL-anion, IL-cation alkyl chain length, polarity, and viscosity.^{10,11} The influence of the IL on the equilibrium conversion was proposed to be due to favorable interactions made by the IL both with reactants and with products.^{10,12,13}

In this work, tetrahydrothiophene-based ILs (THT-ILs, Scheme 1, details in ESI†) were introduced as co-solvents to bioreactions. IL-cations made of cyclic sulfonium were used to weaken the electrostatic forces with the IL-anion, allowing a higher availability of the IL-ions and a characteristically low viscosity.¹⁴

A holistic study of the influence of THT-ILs was performed with the alcohol dehydrogenase (ADH) reaction at room temperature. In the ADH reaction that was carried out, 4-methylacetophenone (Me-ACP) was reacted with 1-(4-

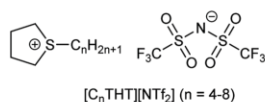
^aLaboratory of Thermodynamics, Technical University Dortmund, 44227 Dortmund, Germany. E-mail: christoph.held@tu-dortmund.de

^bInstitut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany

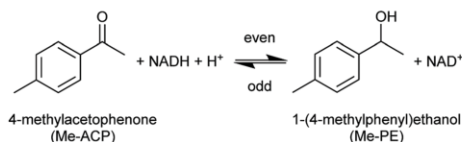
† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis of THT-ILs, ePC-SAFT modelling, IL densities, ADH reaction details, CMC determination. See DOI: 10.1039/d0ra05406b

‡ These authors contributed equally to this work and should be considered co-first authors.





Scheme 1 The chemical structures of the tetrahydrothiophenium ($[C_nTHT]^+$) cation and bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($[NTf_2]^-$) anion.



Scheme 2 Reaction scheme for the alcohol-dehydrogenase-catalyzed reaction of Me-ACP to Me-PE with the mandatory co-factor NADH.

methylphenyl)ethanol (Me-PE) as depicted in Scheme 2. ADH270 was used as the enzyme and the reaction involved consumption of the co-factor nicotinamide adenine dinucleotide (NADH).

Maintaining a suitable stability of an enzyme in the presence of an IL is usually a challenge.¹⁵ Accordingly, as a first step, the influence of the pure THT-IL on the ADH activity was investigated over a time span of 31 days. For comparison, the stability of ADH in an aqueous buffer solution was tested, and here the ADH was found to be active only for 2 h at room temperature. In pure $[C_5THT][NTf_2]$, it was active about 500 times as long (cf. Fig. S4, ESI[†]). Due to its impeding of enzyme degradation, the THT-ILs were found to be generally suitable for enzyme reactions.

The influence of THT-ILs on the percent conversion of the ADH reaction was monitored over time by using UV/Vis spectroscopy at $\lambda = 340$ nm to measure the (decreasing) concentration of NADH. At this wavelength, the ILs did not perturb the

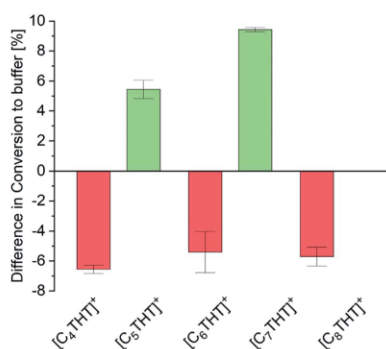


Fig. 1 Differences of the experimental percent conversion of the ADH reaction between that using buffer + IL and that using neat buffer (base line) for the various $[C_nTHT]^+$ -cations tested.

UV signal (Fig. S1, ESI[†]). The equilibrium conversion was reached when the extinction at $\lambda = 340$ nm approached a steady level (Fig. S2 and Table S6, ESI[†]), as reported in previous publications.¹⁶ To allow for an assessment of the impact of IL on the conversion, the IL-anion ($[NTf_2]^-$) was fixed and the overall IL concentration in the mixture was held constant at 10 mmol per liter of aqueous buffered solvent. Reactants and enzyme were added to the aqueous buffer solution at a constant temperature (see Table S5, ESI[†] for starting concentrations). The only variable between the experiments was the alkyl chain length of the IL-cation (C_4 – C_8). All experiments were performed at 25 °C, 1 bar and pH 7. Experimental percent conversion for the reaction in the neat aqueous buffer was 87% (base line in Fig. 1).

The percentage conversion of ADH-catalyzed reactions has been reported to decrease upon addition of the IL 1-butyl-3-methylimidazolium- $[NTf_2]$, $[C_4mim][NTf_2]$, *i.e.*, compared to that of pure buffer solution.⁸ In the presence of THT-ILs with even-numbered chain lengths, that is, with $[C_4$, C_6 - and C_8 -THT]⁺, comparable negative effects on the conversion were observed (Fig. 1). Thus, the percent conversion of the reaction in neat buffer was higher than those of the reactions including 10 mmol L⁻¹ of these ILs. Please note that increasing the concentrations of these even-numbered-chain-length ILs to higher than 10 mmol L⁻¹ did not improve the percent conversion (data not shown).

As seen in Fig. 1, two different effects of the odd-numbered IL-cation chain length on the percent conversion of the ADH reaction were observed. First, the longer the alkyl chain of the IL-cation, the higher the percent conversion. This behavior was probably caused by the increased hydrophobic character of the IL with an increased chain length. The increased hydrophobicity allowed for a greater solubility of the reactant in the buffer + IL solution than in neat buffer. Second and counterintuitively, ILs with odd-numbered THT-cations were observed to be highly beneficial for the conversion. Addition of only 10 mmol L⁻¹ IL to the aqueous buffer led to an increased conversion, *i.e.*, compared to the reaction in neat buffer, with the inclusions of $[C_5THT][NTf_2]$ and $[C_7THT][NTf_2]$ yielding percent conversions of 92% and greater than 96%, respectively. In contrast to the THT-ILs with even-numbered IL-cation chain lengths, those with the odd-numbered ones shifted the reaction equilibrium by about 10% to reach an almost quantitative conversion. The observed effects were not found for nonmethylated ACP and 1-PE (data not shown), indicating the effect to be due to interactions between THT-ILs and Me-PE/Me-ACP.

Such “odd–even” effects have been mainly described for pure components,^{16–20} *e.g.*, involving shifts in melting points for alkanes. And these effects have also been described in the literature for multi-component systems,^{17,18} such as for partition coefficients of a salt in ternary systems including ILs.¹⁹ However, to the best of our knowledge, odd–even effects on a catalytic reaction have not been reported in the literature so far.

For achieving qualitative explanations from an intermolecular viewpoint, the bulk phase in the equilibrated reaction system was investigated by means of the electrolyte perturbed-chain statistical associating fluid theory (ePC-SAFT) equation





of state. ePC-SAFT has already been successfully used to predict the influence of additives, as well as of ILs, on reaction equilibria of enzyme-catalyzed reactions with reasonable accuracy.^{8,13,20} Intermolecular forces, like van der Waals or H-bonding forces, are specifically accounted for. Details of the ePC-SAFT calculations performed in the current work are listed in the ESI. And the required parameters are given in Tables S2 and S3;† these parameters were fitted to IL densities (Table S4†). A key property here is the activity coefficient: the greater the activity coefficient of a compound in a given medium, the greater the repulsive forces between this compound and the medium. ePC-SAFT-predicted activity coefficients at equilibrium conditions of the reaction γ_i^{eq} (in this work $i = \text{Me-ACP}$ (orange bars) or Me-PE (blue bars)) are shown in Fig. 2.

Two effects of the THT-IL on the activity coefficients were deduced. First, $\gamma_{\text{Me-ACP}}^{\text{eq}}$ (blue bars in Fig. 2) was observed to rise monotonically with increasing length of the IL-cation chain, indicating increasing repulsive forces between Me-ACP and the reaction medium. An odd-even effect was not observed for the reactant. In contrast, $\gamma_{\text{Me-PE}}^{\text{eq}}$ showed the alternation, *i.e.*, the same odd-even effect as observed on the percent conversion of the reaction illustrated in Fig. 1. Drastically lower $\gamma_{\text{Me-PE}}^{\text{eq}}$ values were observed for the THT-ILs with the odd-numbered chain lengths than for those with the even-numbered ones, indicative of stronger attractive forces of Me-PE with the reaction medium for the odd-numbered cases; this feature allowed a shift in equilibrium towards the product side.¹⁰ The theoretical studies of the bulk-phase effects of the THT-ILs qualitatively matched the experimental observation on the reaction equilibrium. However, this match did not exclude the occurrence of additional spatial effects. ePC-SAFT does not allow to cover local-composition effects in the surrounding of the THT-ILs.

For further insight into local effects, the critical micelle concentrations (CMCs) of the THT-ILs were measured (Tables S7, S8 and Fig. S3 in the ESI†). Reactions taking place near or above the CMC frequently exhibit increased percent conversions, due to a locally increased solubility of the reactant or/and catalyst in the micelles.⁵ Also, inhibited interactions with the aqueous solution in CMC-supported organic reactions hamper the decomposition of reactants.²¹ Bioreactions most

commonly take place in aqueous media, and CMC effects on such catalytic reactions have not yet been investigated in detail. Nevertheless, bioreactions are often limited by issues regarding the stability of the catalyst or solubility levels of the reactants. To understand the interactions in the surrounding of the THT-ILs, the CMCs were measured in pure water as a reference and in the presence of the reaction product Me-PE—with the CMC defined as the value above which the micelles formed (Table S8, ESI†). The results are illustrated in Fig. 3 as the difference for each IL between the CMC of the IL in Me-PE + water and that in pure water (*i.e.*, without Me-PE). The CMC in pure water was found to be close to 10 mmol L⁻¹, *i.e.*, the IL concentration that was used. Me-PE then perturbed (favored) the micellar formation of odd-numbered (even-numbered) THT-ILs, hence causing an odd-even effect of the CMC induced by Me-PE.

This alternation observed corresponded to the observed odd-even effects on the percent conversion of the ADH reaction (*cf.* Fig. 1). Me-PE prohibited IL-micelle formation due to increased interactions with odd-numbered THT-ILs (*cf.* activity coefficient), which benefited the conversion. In contrast, micelle formation for the even-numbered THT-ILs was shifted towards lower IL concentrations caused by interactions with Me-PE; this feature impeded the ADH reaction. Thus, the enhanced conversion can be considered to be “self-induced” by Me-PE in the presence of THT-ILs with IL-cations with odd-numbered chain lengths. The effect of increasing solubility levels of the reactants/catalysts in micelles described in the literature⁵ was obviously not the reason behind the findings, as local solubilities of reactants/catalysts were ensured in the presence of the very diluted aqueous reactant solutions ($C_{\text{Me-ACP}} < 1 \text{ mmol L}^{-1}$) used in this work (see Table S5 in ESI†). This solubility effect might become more important for increasing reactant concentrations that require increased enzyme concentrations in turn.

In conclusion, the holistic approach covers the design of the control of ADH reactions *via* the addition of specially designed THT-ILs. First, the THT-ILs were shown to be capable of drastically enhancing the temporal activity of the ADH enzyme for at least five weeks even at room temperature. Second, a never-before-reported “self-induced” odd-even effect was taken advantage of to enhance

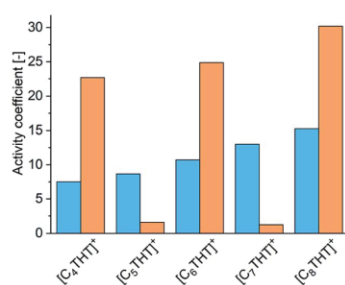


Fig. 2 Activity coefficients of the reactant Me-ACP (blue bars) and the product Me-PE (orange bars) in the reaction medium in the presence of 10 mmol L⁻¹ THT-IL with various alkyl chain lengths of the [C_nTHT]⁺-cation.

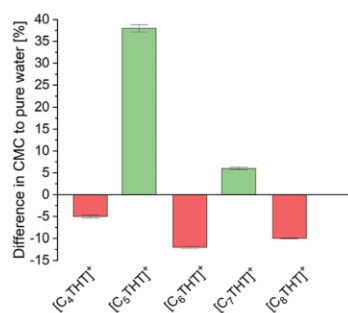


Fig. 3 Difference, for each [C_nTHT]⁺-IL tested, between the CMC of the IL in water + Me-PE and that in pure water (baseline).

the reaction to a nearly quantitative conversion when applying only a low concentration of 10 mmol L⁻¹ of the THT-ILs. This effect was traced to the molecular interaction of the methylated product Me-PE with the odd-numbered [C_nTHT]⁺-cation. CMC measurements revealed corresponding odd-even effects, inhibiting the formation of micelles for odd-numbered THT-ILs due to the formation of strong interactions with the product Me-PE. The holistic approach presented here, involving IL tuning to take advantage of the new odd-even effects for novel THT-ILs, has the potential for process intensification by effecting a spatial-temporal control over the important reaction parameters.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work was supported by the German Research Foundation (DFG) within the priority program SPP 1708 "Material Synthesis Near Room Temperature" (grant HE 7165/7-1 for C. H. and JA 466/31-2 for C. J.).

Notes and references

- 1 K. D. Collins and F. Glorius, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 597–601.
- 2 I. Churcher, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 554–555.
- 3 (a) E. H. Cordes and R. B. Dunlap, *Acc. Chem. Res.*, 1969, **2**, 329–337; (b) L. Maibaum, A. R. Dinner and D. Chandler, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 6778–6781.
- 4 T. Dörs, E. Paetzold and G. Oehme, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7174–7199.
- 5 G. La Sorella, G. Strukul and A. Scarso, *Green Chem.*, 2015, **17**, 644–683.
- 6 K. M. Koeller and C. H. Wong, *Nature*, 2001, **409**, 232–240.
- 7 (a) J. D. Holbrey, M. B. Turner and R. D. Rogers, in *Ionic Liquids as Green Solvents*, ed. R. D. Rogers and K. R. Seddon, American Chemical Society, Washington, DC, 2003, vol. 856, pp. 2–12; (b) M. J. Earle and K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1391–1398; (c) A. Orita, K. Kamijima, M. Yoshida and L. Yang, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 6970–6976.
- 8 P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, John Wiley & Sons, 2008.
- 9 (a) U. Kragl, M. Eckstein and N. Kraftzik, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2002, **2002**, 565–571; (b) R. Madeira Lau, F. van Rantwijk, K. R. Seddon and R. A. Sheldon, *Org. Lett.*, 2000, **2**, 4189–4191.
- 10 M. Voges, C. Fischer, D. Wolff and C. Held, *Org. Process Res. Dev.*, 2017, **21**, 1059–1068.
- 11 N. Kaftzik, P. Wasserscheid and U. Kragl, *Org. Process Res. Dev.*, 2002, **6**, 553–557.
- 12 (a) C. Held and G. Sadowski, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 2016, **7**, 395–414; (b) A. Wangler, D. Böttcher, A. Hüser, G. Sadowski and C. Held, *Chem.-Eur. J.*, 2018, **24**, 16418–16425.
- 13 A. Wangler, R. Canales, C. Held, T. Q. Luong, R. Winter, D. H. Zaitsau, S. P. Verevkin and G. Sadowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 11317–11326.
- 14 (a) L. Guo, X. Pan, C. Zhang, M. Wang, M. Cai, X. Fang and S. Dai, *J. Mol. Liq.*, 2011, **158**, 75–79; (b) Q. Zhang, S. Liu, Z. Li, J. Li, Z. Chen, R. Wang, L. Lu and Y. Deng, *Chem.-Eur. J.*, 2009, **15**, 765–778.
- 15 (a) R. Madeira Lau, M. J. Sorgedraeger, G. Carrea, F. van Rantwijk, F. Secundo and R. A. Sheldon, *Green Chem.*, 2004, **6**, 483–487; (b) A. M. Klivanov, *Nature*, 2001, **409**, 241–246.
- 16 M. Voges, R. Abu, M. T. Gundersen, C. Held, J. M. Woodley and G. Sadowski, *Org. Process Res. Dev.*, 2017, **21**, 976–986.
- 17 S. Marčelja, *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**, 3599–3604.
- 18 H. Uchida, K. Miyata, M. Oba, T. Ishii, T. Suma, K. Itaka, N. Nishiyama and K. Kataoka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 15524–15532.
- 19 D. C. V. Belchior, T. E. Sintra, P. J. Carvalho, M. R. C. Soromenho, J. M. S. S. Esperança, S. P. M. Ventura, R. D. Rogers, J. A. P. Coutinho and M. G. Freire, *J. Chem. Phys.*, 2018, **148**, 193842.
- 20 A. Wangler, R. Loll, T. Greinert, G. Sadowski and C. Held, *J. Chem. Thermodyn.*, 2019, **128**, 275–282.
- 21 K. Bica, P. Gärtner, P. J. Gritsch, A. K. Resmann, C. Schröder and R. Zirbs, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 5013–5015.



SUPPORTING INFORMATION

Odd-even effect for efficient bioreaction of chiral alcohols and boosted stability of the enzyme

Mark Bülow,^{†,‡} Alexa Schmitz,^{#,‡} Termeh Mahmoudi,[†] Dana Schmidt,[#] Fabian Junglas,[#] Christoph Janiak,[#] and Christoph Held^{†*}

AUTHOR ADDRESS.

[†] Laboratory of Thermodynamics, Technical University Dortmund, Emil-Figge-Str 70, 44227 Dortmund, Germany. Fax: +49-231-755-2075; Tel: +49-231-755-2086 E-mail: christoph.held@tu-dortmund.de

[#] Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-University Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany. Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286. E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de

Contents

1. Abbreviations	2
2. Syntheses of tetrahydrothiophene-ILs	2
3. Thermodynamics of reaction equilibria.....	3
4. ePC-SAFT modelling.....	4
5. Density measurements for THT-ILs	6
6. Reaction-equilibrium measurements	7
7. Measuring the critical micelle concentration	8
8. ADH Reaction in neat THT-ILs	10
9. References	11

ABBREVIATIONS

ACP, acetophenone

ADH, alcohol dehydrogenase

CMC, critical micelle concentration

[C₄mim]⁺, 1-butyl-3-methylimidazolium cation

[C_nTHT]⁺, 1-alkyl-tetrahydrothiophene cation

ePC-SAFT, electrolyte Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory

γ_i^{eq} , activity coefficient of component *i* at equilibrium conditions

IL, ionic liquid

Me-PE, 1-(4-methylphenyl)ethanol

Me-ACP, 4-methylacetophenone

NADH, nicotinamide adenine dinucleotide

NAD⁺, oxidized form of NADH

[NTf₂]⁻, bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion

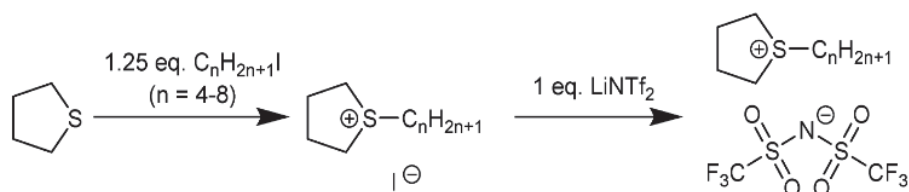
1-PE, 1-phenylethanol

THT, tetrahydrothiophene

UV/Vis, Ultraviolet–visible spectroscopy

SYNTHESES OF TETRAHYDROTHIOPHENE-ILS

The samples of the THT-ILs (1-alkyl-tetrahydrothiophene bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, [C_nTHT][NTf₂] (n = 4 – 8)) were prepared according to literature procedures.¹ The ILs were synthesized in two steps. The first step was the alkylation of tetrahydrothiophene, THT with the *n*-iodoalkane, C_nH_{2n+1}I to yield [C_nTHT]I. The [NTf₂]-ILs were then prepared by an anion exchange with Li[NTf₂] in an aqueous solution (Scheme S1). The anion purity of the THT-ILs was measured by ion chromatography. The purities are given in Table S1.



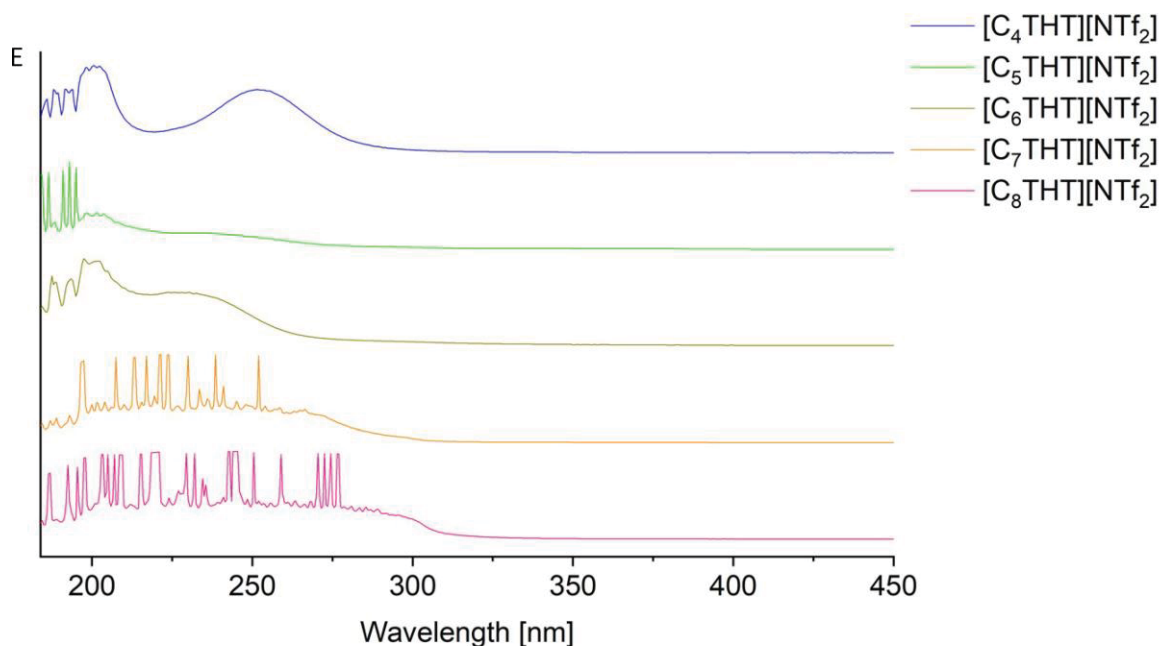
Scheme S1. Synthesis of the tetrahydrothiophene-based ionic liquids.

Table S1. Purity of [C_nTHT][NTf₂] ILs measured by ion chromatography.^a

IL	anion purity, wt-%
[C ₄ THT][NTf ₂]	99.5
[C ₅ THT][NTf ₂]	99.5
[C ₆ THT][NTf ₂]	99.7
[C ₇ THT][NTf ₂]	99.7
[C ₈ THT][NTf ₂]	99.6

^a Sample were prepared by dissolving a defined mass of IL in a defined volume of eluent.

The UV-Vis spectra of the THT-ILs are shown in Figure S1. No absorption was detected for the wavelength used to track the ongoing ADH reaction (*at* $\lambda = 340\text{ nm}$).

**Figure S1.** UV-vis spectra of the pure THT-ILs as extinction vs. wavelength.

THERMODYNAMICS OF REACTION EQUILIBRIA

The general background on thermodynamic equilibria is based on the Gibbs free energy of a reacting system $\Delta^R g$ according to equation (1). The relationship between the free energy and the chemical potential μ_i in terms of a thermodynamic chemical equilibrium constant K_{th} has been discussed in detail numerous before. Equation (2) links this relationship to the activity a_i of the reactants and to K_{th} ,

$$\Delta^R g = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (1)$$

$$K_{th} = K_x \cdot K_\gamma = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i (x_i \cdot \gamma_i)^{\nu_i} \quad (2)$$

where K_γ and K_x are the activity and the mole fraction-based equilibrium constants, respectively, x_i is the mole fraction of reactant i , γ_i the corresponding activity coefficient, and ν_i the stoichiometric factor of component i taking part in the current

reaction. K_{th} only depends on temperature. It has to be noted that the thermodynamic equilibrium constant as used in this work includes the activity of H^+ (equation (3)) due to the application of a Hepes buffer and thus a constant pH-value leading to a constant activity of H^+ .

$$K_{th} = K_{th}^{\circ} \cdot a_{H^+} \quad (3)$$

As a benchmark for the prediction of the influence of the THT-ILs with ePC-SAFT, the conversion related to the substrate Me-ACP was used as described in equation (4).

$$X_{Me-ACP} = \frac{x_{0,Me-ACP} - x_{Me-ACP}^{eq}}{x_{0,Me-ACP}} \quad (4)$$

EPC-SAFT MODELLING

To calculate the activity coefficients for modelling the THT-IL influence on conversion of the ADH reaction, and thus K_{γ} , the ePC-SAFT equation of state is used. The activity coefficients were determined according to equation (5) and are based on the standard state 'pure component':

$$\gamma_i(p, T, x) = \frac{\varphi_i(p, T, x)}{\varphi_{0,i}(x_i = 1)} \quad (5)$$

Both equations are based on the fugacity coefficient φ , which is calculated with equation (6), where Z is the compressibility factor and μ_i^{res} is the chemical potential.

$$\ln \varphi_i = \frac{\mu_i^{res}(T, v)}{kT} - \ln Z \quad (6)$$

The chemical potential, in turn, is calculated from the residual Helmholtz energy a^{res} (equation (7)), which is a sum of four contributions. The first three contributions account for uncharged components; the hard-chain, dispersion and association terms. Charged species additionally need the fourth term a^{ion} , which for ePC-SAFT² is based on the Debye-Hückel theory. In contrast to prior works on enzyme-catalyzed reactions, the term is varied and a concentration-dependent dielectric constant is incorporated according to equation (8). A detailed view on the new approach can be found in the literature.³

$$a^{res} = a^{hc} + a^{disp} + a^{assoc} + a^{ion} \quad (7)$$

$$a^{ion} = -\frac{\kappa(\epsilon(x))}{12\pi k_B T \cdot \epsilon(x)} \sum_j q_j^2 \cdot x_j \cdot \chi_j(\epsilon(x)) \quad (8)$$

To calculate the residual Helmholtz energy, ePC-SAFT requires up to five physically meaningful pure-component parameters for each component. These parameters are the number of segments m_i^{seg} , the segment-diameter σ_i , the dispersion-energy parameter between two segments u_i/k_B , k_B being the Boltzmann constant, and the association-energy parameter ϵ^{AiBi}/k_B and the association-volume parameter k^{AiBi} for an associating component with N association sites. To consider mixtures for binary pairs i and j , combining rules from Berthelot and Lorentz are applied as shown in equations (9) and (10).

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (9)$$

$$u_{ij} = \sqrt{u_i u_j (1 - k_{ij})} \quad (10)$$

For the dispersion energy, k_{ij} is a binary interaction parameter correcting the energy between the pairs, giving a possibility to correlate the ePC-SAFT results to experimental data where necessary.

PARAMETER ESTIMATION FOR THT-ILS

For the parametrization of the THT-ILs, no association is assumed and the IL-ions are modelled individually. Thus, IL-ions are limited to three pure-component parameters. THT-ILs are a new kind of ILs and their IL-cations, in contrast to the [NTf₂]⁻-anion, have not yet been parametrized. Due to the very low vapor pressure of ILs, only their pure liquid density at different temperatures is used for the fitting process. Minimizing the objective function (equation (11)) with a Levenberg-Marquardt algorithm, the pure-component parameters for [C₄THT]⁺ and [C₈THT]⁺ have been fitted. The pure-component parameters for the intermediate IL-cations [C_nTHT]⁺ (n = 5, 6, 7) have then been linearly correlated, following the procedure already used in earlier publications.^{4,5} The fitting was successful when the deviation to experimental data, also for the intermediate IL-cations, was minimal. The pure-component parameters for the IL-cations, as well as for the other reacting agents and solvents, are listed in Table S2.

$$OF_{\rho} = \sum_{j=1}^{NP} \left| 1 - \left(\frac{\rho_i^{mod}}{\rho_i^{exp}} \right)^j \right| \quad (11)$$

PREDICTING THT-IL INFLUENCE ON REACTION EQUILIBRIUM

The effect of IL-additives on reaction equilibrium is predictively available through the thermodynamic equilibrium constant K_{th} as described above. The predication is possible by minimizing the objective function described in equation (12) in an iterative process. In an iteration step i , the equilibrium constant $K_{x,i}$ is calculated from variation of the NADH concentration and mass balance. Thereafter, ePC-SAFT is used to calculate $K_{\gamma,i}$. The steps are repeated until the criterion for the objective function is met.

$$OF_x = \sum_{i=1}^{NP} |K_{th} - K_{x,i} \cdot K_{\gamma,i}| \quad (12)$$

PURE-COMPONENT PARAMETERS FOR EPC-SAFT

Pure-component parameters for the THT-ILs have been fitted to liquid density data measured in this work (see Table S4). The approach used in this work is similar to prior work⁴. Thus only the ILs [C₄THT][NTf₂] and [C₈THT][NTf₂] have been used for fitting and the other IL-cations' pure-component parameters have been interpolated with respect to the molar weight of the respective IL-cation. IL-cation pure-component parameters for [C_nTHT]-ILs are calculated based on the equations (13) to (15). The benefit of this approach is that only few experimental data are needed to actually adjust pure-component parameters for a wide number of ILs. However, to stress the approach, linearly interpolated pure-component parameters for the IL [C₆THT][NTf₂] were used to predict its liquid density. The difference between calculated and measured density was found to be less than 1%.

$$m_i^{seg} = 2.227 \cdot 10^{-2} \cdot M_{w,IL-cation\ i} - 1.411 \quad (13)$$

$$\sigma_i = 3.264 \cdot 10^{-3} \cdot M_{w,IL-cation\ i} + 3.810 \quad (14)$$

$$u_i/k_B = 8.028 \cdot 10^{-1} \cdot M_{w,IL-cation\ i} + 741.43 \quad (15)$$

It should be noted that these correlations are only valid until a maximum value of about $M_{w,IL-cation} = 200$ g/mol as the dispersion energy must not approach infinity but a constant value for ILs with very high cation chain length.

Table S2. ePC-SAFT pure-component parameters for components used in the present work. Segment number m_i^{seg} , segment diameter σ_i , dispersion-energy parameter u_i/k_B , association-energy parameter ε^{AiBi} , association-volume parameter κ^{AiBi} , association sites N_i^{assoc} (donor:acceptor), and valence z .

Component	m_i^{seg} [-]	σ_i [Å]	u_i/k_B [K]	ε^{AiBi} [K]	κ^{AiBi} [-]	N_i^{assoc} [-]	z_i [-]	Ref
Water	1.204	a	353.95	2425.7	0.045	1:1	0	⁶
NADH	27.27	2.2200	260.72	3581.9	0.001	8:8	0	⁷
NAD ⁺	24.93	2.2300	299.04	3557.3	0.001	8:8	0	⁷
Me-ACP	3.067	3.8273	334.61	0	0.045	1:1	0	b
Me-PE	3.665	3.6651	257.38	2932.0	0.038	1:1	0	b
[C ₄ THT] ⁺	1.824	4.2844	858.07	-	-	-	+1	b
[C ₅ THT] ⁺	2.137	4.3302	869.33	-	-	-	+1	b
[C ₆ THT] ⁺	2.450	4.3760	880.59	-	-	-	+1	b
[C ₇ THT] ⁺	2.776	4.4218	891.85	-	-	-	+1	b
[C ₈ THT] ⁺	3.075	4.4675	903.10	-	-	-	+1	b
[NTf ₂] ⁻	6.010	3.7469	375.65	-	-	-	-1	b

a: $\sigma_i = 2.7927 + 10.11 \cdot \exp(-0.01775 \cdot T[K]) - 1.417 \cdot \exp(-0.01146 \cdot T[K])$; b this work

Table S3. Binary interaction parameters k_{ij} between water and reactants. Parameters have been fitted to experimental data, independent of the ADH reaction.

Binary system	k_{ij} [-]	Reference
Water - NADH	-0.0585	⁷
Water - NAD ⁺	-0.0736	⁷
Water - Me-ACP	0.0100	This work
Water - Me-PE	0.0700	This work
Water - [NTf ₂] ⁺	0.1100	³
Me-PE - [C ₄ THT] ⁺	-0.0510	This work
Me-PE - [C ₅ THT] ⁺	-0.1695	This work
Me-PE - [C ₆ THT] ⁺	-0.0413	This work
Me-PE - [C ₇ THT] ⁺	-0.2616	This work
Me-PE - [C ₈ THT] ⁺	-0.08021	This work

DENSITY MEASUREMENTS FOR THT-ILS

IL pure-component parameters have been fitted to pure liquid density data. The density measurements were performed in a u-tube densimeter DMA 4200 (*Anton Paar GmbH*, Graz, Austria) at varying temperatures from 288.15 K to 313.15 K and ambient pressure. The apparatus' uncertainty is $\pm 1.5 \cdot 10^{-6}$ g/cm³. The experimental density data for [C_nTHT][NTf₂] (n = 4, 6, 8) can be found in Table S4. The resulting pure-component parameters are summarized in Table S2.

Table S4. Pure liquid density of the [C_nTHT][NTf₂] (n = 4, 6, 8) ILs at 1 bar.

T [K]	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15
[C ₄ THT][NTf ₂]	1465.4	1460.7	1455.9	1451.1	1446.5	1441.7
[C ₆ THT][NTf ₂]	1398.6	1394	1389.4	1384.9	1380.4	1375.9
[C ₈ THT][NTf ₂]	1345.1	1340.7	1336.3	1332	1327.5	1323.2

REACTION-EQUILIBRIUM MEASUREMENTS

SOLUTION PREPARATION

Solutions were prepared gravimetrically using the analytical scale XS205 DualRange (*Mettler Toledo*, uncertainty 10^{-4} g). Millipore water with Hepes buffer (0.1 mmol/kg) was used as an aqueous basis for the ADH reaction, setting the pH-value to pH = 7 and periodically controlled via a pH-meter (*Mettler Toledo*, accuracy 10^{-2}). The substrates and the IL-additives, according to the required concentration under investigation (Table S5), were placed in 1.5 mL Eppendorf vials and mixed with the aqueous solution. The vials were then placed in a ThermoMixer (*Eppendorf*) at constant reaction conditions (1000 rpm and 298 K). Afterwards, the enzyme ADH was solved and the vial was left in the ThermoMixer for the reaction time.

Table S5: Concentration of the prepared substrates before reaction and exact concentration of the respective THT-IL for the ADH reaction in mmol/L buffer and the uncertainty stemming from balancing.

Component	[C ₄ THT][NTf ₂]		[C ₅ THT][NTf ₂]		[C ₆ THT][NTf ₂]		[C ₇ THT][NTf ₂]		[C ₈ THT][NTf ₂]	
NADH	0.503	±0.004	0.492	±0.001	0.497	±0.001	0.503	±0.002	0.508	±0.001
Me-ACP	0.510	±0.004	0.468	±0.001	0.481	±0.001	0.503	±0.001	0.557	±0.001
THT-IL	9.90	±0.05	11.35	±0.02	10.26	±0.02	10.25	±0.01	9.68	±0.13

REACTION-EQUILIBRIUM MEASUREMENTS

Reaction-equilibrium measurements for the ADH reaction with reactant Me-ACP was carried out by two different methods. First, a prepared solution was measured continuously in an *Eppendorf* Biospectrometer. Therefore, the stock solution was filled in a Cuvette SUPRASIL TYP 114-QS from *Hellma Analytics*. The enzyme was added, and the solution was carefully stirred (with 800 rpm) to ensure good mixing. Then, the cuvette was placed in the Biospectrometer (tempered to 298 K) and the extinction of NADH was measured at a constant wavelength of 340 nm. With ongoing reaction, the extinction of NADH reduces with the production of NAD⁺, thus giving an easily quantifiable approach. The other reactants and the THT-ILs experience no absorption at this wavelength. Second, duplicate measurements were performed in a ThermoMixer (*Eppendorf*) as described above. After the reaction equilibrium was reached, the equilibrium concentration of NADH was measured in the Biospectrometer. In total, the influence of THT-ILs on the ADH reaction was tested three times for every IL and concentration. An extinction over time plots for the reaction is exemplarily shown in Figure S2 for the neat reaction in buffer. All reactant concentrations in equilibrium are available through mass balances according to equations (16) to (18). All concentrations are measured in molarities *c* [mol/L buffer].

$$\Delta c_{NADH} = c_{NADH}^0 - c_{NADH}^{eq} \quad (16)$$

$$c_{Me-ACP}^{eq} = c_{Me-ACP}^0 - c_{NADH}^{eq} \quad (17)$$

$$c_{NAD+}^{eq} = \Delta c_{NADH} = c_{Me-PE}^{eq} \quad (18)$$

VERIFYING REACTION EQUILIBRIA

To state the reach of real reaction equilibrium, two effects have to be discussed and validated. First, there is the possibility of a deactivated enzyme and second, a limitation of the substrate concentration. Both effects lead to a constant extinction level of NADH while the reaction is observed in the Biospectrometer, although the reaction equilibrium was not reached. A deactivation of the enzyme can be tested straight forward by adding new stock solution with solved, active enzyme. If the reaction equilibrium was reached, no further decrease in NADH extinction is observed, except for the extinction due to the addition of stock solution. For the second possibility, substrate should be added accordingly. Since NADH is a substrate itself, the NADH extinction initially increases but eventually reaches about the same value as before the substrate addition. Results for the ADH reactions for the neat reaction in aqueous buffer solution and with the THT-IL additives are shown in Table S6.

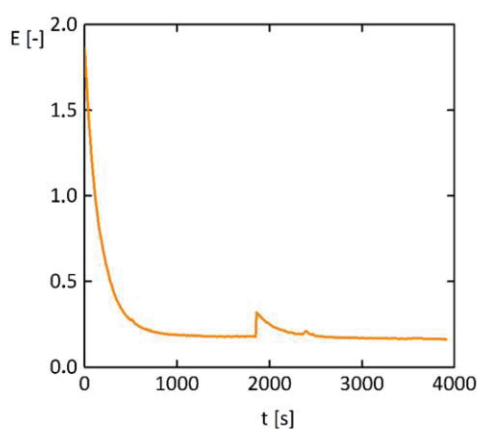


Figure S2. Extinction E over time plot for the ADH reaction in aqueous buffer (neat) at 298 K and at $\lambda = 340$ nm. Verification of equilibrium by addition of new substrate after 1800 s and subsequent reduction of the extinction to the value before substrate addition.

Table S6. Equilibrium conversion for the ADH reaction at 298 K for the neat reaction and for the reaction with 10 mmol/kg THT-ILs as additives.

Medium	conversion	±	uncertainty
Neat buffer	0.86948	±	0.02614
10 mmol/L [C ₄ THT] IL	0.80396	±	0.03906
10 mmol/L [C ₅ THT] IL	0.92392	±	0.07047
10 mmol/L [C ₆ THT] IL	0.81546	±	0.04616
10 mmol/L [C ₇ THT] IL	0.96378	±	0.00152
10 mmol/L [C ₈ THT] IL	0.81243	±	0.00570

MEASURING THE CRITICAL MICELLE CONCENTRATION

For the investigation of the odd-even effect and the local surrounding of the THT-ILs, the concentration-dependent surface tensions (σ) of the THT-ILs were measured with a ring tensiometer in order to determine the respective CMCs. For this purpose, a stock solution of the respective THT-IL in water was prepared and a series of dilutions was performed.

Three measurements for each concentration and accordingly the mean values for the CMC was determined. The measurements were also repeated with the addition of the product Me-PE. The results for both systems are shown in Table S7.

Table S7. Dilution series for the measurements without and with product.

IL-concentration c [mol/L]	log(c)	σ without product [mN/m]	σ with product [mN/m]
[C₄THT][NTf₂]			
4.00·10 ⁻²	-1.4	44.1	42.3
3.00·10 ⁻²	-1.5	43.5	42.2
2.00·10 ⁻²	-1.7	43.6	43.1
1.00·10 ⁻²	-2.0	49.9	49.1
5.00·10 ⁻³	-2.3	56.4	54.6
2.50·10 ⁻³	-2.6	62.4	60.5
1.25·10 ⁻³	-2.9	67.6	62.3
6.25·10 ⁻⁴	-3.2	69.9	62.0
3.13·10 ⁻⁴	-3.5	70.9	62.8
1.56·10 ⁻⁴	-3.8	70.9	66.3
[C₅THT][NTf₂]			
4.00·10 ⁻²	-1.4	44.1	43.3
3.00·10 ⁻²	-1.5	43.5	42.3
2.00·10 ⁻²	-1.7	43.6	42.5
1.00·10 ⁻²	-2.0	49.9	42.5
5.00·10 ⁻³	-2.3	56.4	49.3
2.50·10 ⁻³	-2.6	62.4	54.4
1.25·10 ⁻³	-2.9	67.6	59.1
6.25·10 ⁻⁴	-3.2	69.9	62.1
3.13·10 ⁻⁴	-3.5	70.9	65.8
1.56·10 ⁻⁴	-3.8	70.9	67.2
[C₆THT][NTf₂]			
4.00·10 ⁻²	-1.4	43.4	42.1
3.00·10 ⁻²	-1.5	41.9	41.3
2.00·10 ⁻²	-1.7	42.5	41.3
1.00·10 ⁻²	-2.0	42.6	41.8
5.00·10 ⁻³	-2.3	50.0	48.4
2.50·10 ⁻³	-2.6	56.5	54.0
1.25·10 ⁻³	-2.9	62.3	60.1
6.25·10 ⁻⁴	-3.2	67.8	62.8
3.13·10 ⁻⁴	-3.5	70.2	65.6
1.56·10 ⁻⁴	-3.8	70.8	64.3
[C₇THT][NTf₂]			
4.00·10 ⁻²	-1.4	42.8	42.0
3.00·10 ⁻²	-1.5	42.8	42.2
2.00·10 ⁻²	-1.7	42.8	42.1
1.00·10 ⁻²	-2.0	42.8	42.2
5.00·10 ⁻³	-2.3	49.4	48.5
2.50·10 ⁻³	-2.6	55.5	54.1
1.25·10 ⁻³	-2.9	60.1	58.1
6.25·10 ⁻⁴	-3.2	63.4	60.0
3.13·10 ⁻⁴	-3.5	66.2	61.1
1.56·10 ⁻⁴	-3.8	66.5	61.5
[C₈THT][NTf₂]			
4.00·10 ⁻²	-1.4	42.2	40.5
3.00·10 ⁻²	-1.5	42.6	41.7
2.00·10 ⁻²	-1.7	42.6	41.6
1.00·10 ⁻²	-2.0	43.2	41.7
5.00·10 ⁻³	-2.3	46.5	46.6
2.50·10 ⁻³	-2.6	55.3	53.3
1.25·10 ⁻³	-2.9	59.7	56.2
6.25·10 ⁻⁴	-3.2	63.0	56.9
3.13·10 ⁻⁴	-3.5	65.7	58.4
1.56·10 ⁻⁴	-3.8	67.3	60.8
7.81·10 ⁻⁵	-4.1	66.4	61.0

For the determination of the CMC, the data are plotted and the two value ranges are linearized. The concentrations of the critical micelle formation are given by the intersection. The CMC is obtained by delogarithmization. An exemplary application can be seen in Figure S3. The results are shown in Table S8.

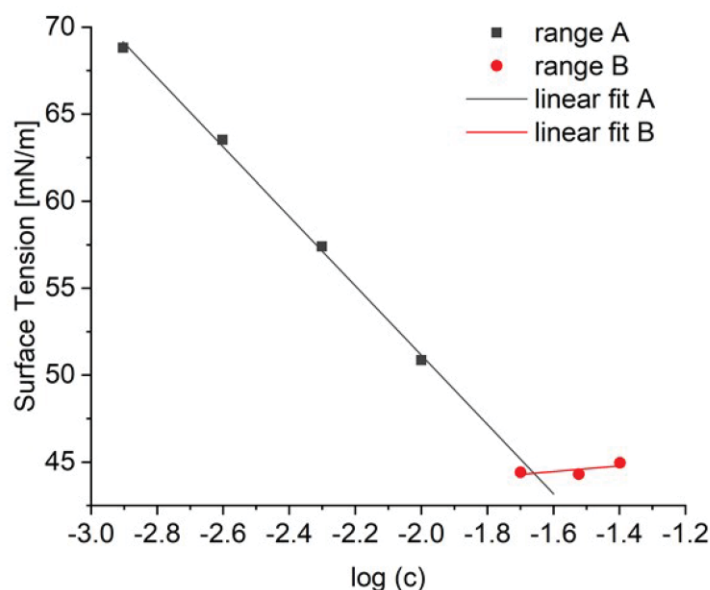


Figure S3. Example application of the measured values and linearization for determination of the intersection (CMC).

Table S8. CMCs with and without product, difference and standard deviation.

IL	CMC without product ^a [mmol/L]	CMC with product ^b [mmol/L]	Difference in the CMC [mmol/L]	Difference in the CMC [%]	Standard deviation for difference in the CMC [%]
[C ₄ THT][NTf ₂]	21.9	20.8	-1.1	-5.2	0.3
[C ₅ THT][NTf ₂]	10.4	14.3	3.9	37.8	0.8
[C ₆ THT][NTf ₂]	12.6	11.0	-1.6	-12.3	0.3
[C ₇ THT][NTf ₂]	12.1	12.9	0.8	6.4	0.3
[C ₈ THT][NTf ₂]	11.9	10.7	-1.2	-10.1	0.1

^a Pure Millipore water. ^b In 1 mmol Me-PE/kg Millipore water.

ADH REACTION IN NEAT THT-ILS

The investigations described until this point address the effect of THT-ILs at rather low concentrations of about 10 mmol/L es per kg water. The question rises whether the reaction can be realized also in pure IL. Thus, the holistic approach in this article was extended to investigations of enzyme stability in the pure THT-ILs. The application of ILs to bioreactions has been successful for different enzymatic reactions and highly benefitted the conversion. However, the stability of the enzyme in presence of ILs at high concentration is usually a challenge,^{8–10} which can be solved only by immobilization of the enzyme.¹¹ Accordingly, the influence of the pure THT-IL on the enzyme activity was investigated over a time span of 31 days (Figure S4).

Periodic sampling of the ADH solution was performed. Therefore, stock reactant solution was introduced to the reaction media and the reaction progress was monitored by UV-Vis detection of NADH. The results in Figure 4 prove that the reaction proceeds, but the kinetics is decreased compared to the reaction water. This is probably caused by transport limitation in the pure IL compared to water. In addition to the enhancement effect of [C₅THT][NTf₂] on conversion, even after more than one

month, the activity of the ADH was unaltered and the enzyme found to be stable. The difference in extinction peak heights is related to the different amount of reactants (Me-ACP and NADH) added to reaction medium at the specified times. For the activity analysis the reactants were added frankly as no quantification was necessary. For comparison, ADH in an aqueous buffer solution was found to be active only for 2 h at room temperature. In pure $[C_5THT][NTf_2]$, the time span of ADH activity was thus extended about 500 times. Usually, the pure enzyme has to be stored under dry conditions at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Storing it in $[C_5THT][NTf_2]$ thus gives advantages, making it easily dispensable for the reaction, while enhancing the activity and conversion.

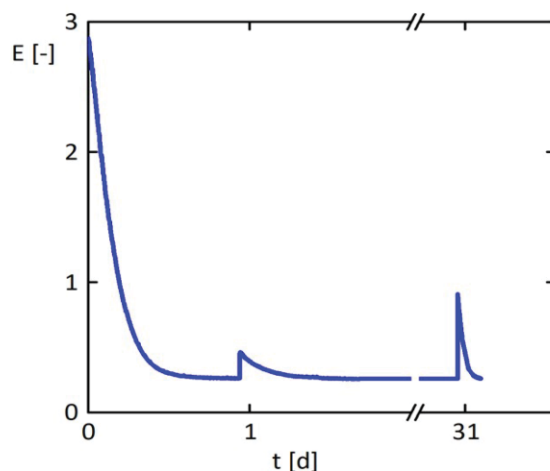


Figure S4. ADH activity (monitored by UV-Vis extinction (E) of NADH at $\lambda = 340\text{ nm}$ over time) towards the investigated synthesis of Me-PE after one day and after 31 days and addition of new reactants NADH and Me-ACP. Reaction reaches equilibrium again within short time. ADH enzyme stored in pure $[C_5THT][NTf_2]$ for 31 days at room temperature.

REFERENCES

- (1) Paulsson, H.; Hagfeldt, A.; Kloo, L. Molten and Solid Trialkylsulfonium Iodides and Their Polyiodides as Electrolytes in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13665–13670.
- (2) Held, C.; Reschke, T.; Mohammad, S.; Luza, A.; Sadowski, G. ePC-SAFT revised. *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, *92*, 2884–2897.
- (3) Bülow, M.; Ji, X.; Held, C. Incorporating a concentration-dependent dielectric constant into ePC-SAFT. An application to binary mixtures containing ionic liquids. *Fluid Phase Equil.* **2019**, *492*, 26–33.
- (4) Ji, X.; Held, C.; Sadowski, G. Modeling imidazolium-based ionic liquids with ePC-SAFT. *Fluid Phase Equil.* **2012**, *335*, 64–73.
- (5) Ji, X.; Held, C.; Sadowski, G. Modeling imidazolium-based ionic liquids with ePC-SAFT. Part II. Application to H₂S and synthesis-gas components. *Fluid Phase Equil.* **2014**, *363*, 59–65.
- (6) Cameretti, L. F.; Sadowski, G. Modeling of aqueous amino acid and polypeptide solutions with PC-SAFT. *Chem. Eng. Process.* **2008**, *47*, 1018–1025.
- (7) Wangler, A.; Loll, R.; Greinert, T.; Sadowski, G.; Held, C. Predicting the high concentration co-solvent influence on the reaction equilibria of the ADH-catalyzed reduction of acetophenone. *J. Chem. Thermodynamics* **2019**, *128*, 275–282.
- (8) Erbdinger, M.; Mesiano, A. J.; Russell, A. J. Enzymatic catalysis of formation of Z-aspartame in ionic liquid - An alternative to enzymatic catalysis in organic solvents. *Biotech. Progress* **2000**, *16*, 1129–1131.
- (9) Madeira Lau, R.; Sorgedragar, M. J.; Carrea, G.; van Rantwijk, F.; Secundo, F.; Sheldon, R. A. Dissolution of *Candida antarctica* lipase B in ionic liquids: effects on structure and activity. *Green Chem.* **2004**, *6*, 483–487.
- (10) Lozano, P.; Diego, T. de; Guegan, J. P.; Vaultier, M.; Iborra, J. Stabilization of $[\alpha]$ -chymotrypsin by ionic liquids in transesterification reactions. *Biotechnol. Bioeng.* **2001**, *75*, 563–569.
- (11) Moniruzzaman, M.; Nakashima, K.; Kamiya, N.; Goto, M. Recent advances of enzymatic reactions in ionic liquids. *Biochem. Eng. J.* **2010**, *48*, 295–314.

3.4 Tetrahydrothiophene-based ionic liquids: Synthesis and thermodynamics characterizations

Alexa Schmitz, Mark Bülow, Dana Schmidt, Dzmitry H. Zaitsau, Fabian Junglas, Tim-Oliver Knedel, Sergey P. Verevkin, Christoph Held, Christoph Janiak: "Tetrahydrothiophene-based ionic liquids: Synthesis and thermodynamics characterizations"

ChemistryOpen **2020**, submitted.

Kurzfassung:

Beschrieben wird die Synthese von S-Alkyltetrahydrothiophen $[C_nTHT]^+$ Bis(trifluorsulfonyl)imid $[NTf_2]^-$ RTILs und Tetraphenylborat $[BPh_4]^-$ Salzen mit einer Kettenlänge von C_4 bis C_{10} . Die ILs und Salze wurden mittels 1H und ^{13}C -Kernspinresonanz (NMR), Elementaranalyse (EA) als auch thermogravimetrischer Analyse (TGA) charakterisiert. Die experimentell bestimmten Dichten und Viskositäten sanken mit zunehmender Temperatur und stimmten mit den durch Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) modellierten gut überein. Die experimentellen Löslichkeiten der $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs in Wasser (75 bis 2.2 mg/L für C_4 bis C_{10}) wurde ebenfalls mit sehr guter Übereinstimmung mittels PC-SAFT modelliert. Die Modellierungen basierten dabei auf den sehr niedrigen Dampfdrücken, die ebenfalls gemessen wurden (4.15 bis $0.037 \cdot 10^7 \times p_{sat}$ für C_4 bis C_{10}). PC-SAFT ist dabei in der Lage verschiedenen thermodynamische Eigenschaften durch Schätzung der Residualen Helmholtz-energie vorherzusagen und zu korrelieren.

Anteile an der Publikation:

- Eigenständige Konzipierung und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge in Form einer wissenschaftlichen Publikation. Umfassende und eigenständige Literaturrecherche. Kontinuierliche Bearbeitung des Manuskripts und Durchführung weiterer Experimente.
- Synthese und Charakterisierung der $[C_nTHT][I]$ und $[C_nTHT][NTf_2]$ Verbindungen in Zusammenarbeit mit Frau Dana Schmidt im Rahmen ihrer Bachelorarbeit. Die Verschriftlichung der Ergebnisse wurde eigenständig durchgeführt.
- Synthese und Charakterisierung der $[C_nTHT][BPh_4]$ Verbindungen in Zusammenarbeit mit Herrn Fabian Junglas im Rahmen seiner Bachelorarbeit. Die Verschriftlichung der Ergebnisse wurde eigenständig durchgeführt.
- Modellierungen der $[C_nTHT][NTf_2]$ ILs mittels PC-SAFT durch Herrn Mark Bülow in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. Christoph Held.
- Durchführung der QCM Messungen durch Herrn Dzmitry H. Zaitsau in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. Sergey P. Verevkin.
- Messungen der Kristallstrukturen durch Herrn Tim-Oliver Knedel, Darstellung der Bilder durch Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.
- Korrekturen und konstruktive Durchsicht des Manuskripts durch Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.
- Einreichung in dem internationalen Journal „Chemistry Open“ und die finale Abstimmung des Manuskripts in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.

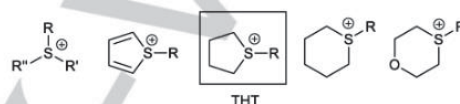
FULL PAPER

Tetrahydrothiophene-based ionic liquids: Synthesis and thermodynamic characterizations

Alexa Schmitz,^[a] Mark Bülow,^[b] Dana Schmidt,^[a] Dzmitry H. Zaitsau,^{[c],[d]} Fabian Junglas,^[a] Tim-Oliver Knedel,^[a] Sergey P. Verevkin,^{[c],[d]} Christoph Held,^[b] and Christoph Janiak^{*[a]}

Abstract: We describe the synthesis of S-alkyltetrahydrothiophenium, $[C_nTHT]^+$ bis(trifluorosulfonyl)imide, $[NTf_2]^-$ room temperature ionic liquids (ILs) and tetraphenylborate, $[BPh_4]^-$ salts with alkyl chain lengths from C_4 to C_{10} . The ILs and salts were characterized by 1H - and ^{13}C -nuclear magnetic resonance (NMR), elemental analysis as well as thermogravimetric analysis (TGA). The experimentally determined density and viscosity decrease with increasing temperature. The experimental solubility of the $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs in water (75 to 2.2 mg/L for C_4 to C_{10}) was modelled with very good agreement by Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT), based on the extremely low vapor pressures for the $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs measured in this work (4.15 to $0.037 \cdot 10^{-7} \text{ x p}_{\text{sat}}$ for C_4 to C_{10}). PC-SAFT is able to predict and correlate different thermodynamic properties by estimating the Helmholtz residual energy.

which are air and moisture sensitive. Matsumoto *et al.* described low viscosity, high conductivity and high electrochemical stability for symmetric trialkylsulfonium cations and various anions (for example bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, $[NTf_2]^-$).^[12,13] Orita *et al.* reported the physical properties of various sulfonium-, thiophenium- or thioxonium-based ILs (for the structure see Scheme 1) and their possible application as electric double-layer capacitors.^[14]



Scheme 1. (From left to right) Sulfonium-, thiophenium-, tetrahydrothiophenium (THT), cyclic sulfonium and thioxonium cations.

Introduction

Novel room temperature ionic liquids (RTILs) are attractive as a replacement for organic solvents due to their chemical and thermal stability, negligible vapor pressure, nonflammability as well as high ionic conductivity and wide electrochemical window.^[1] The common ILs are pyridinium- and imidazolium-based ILs (Figure S1, SI).^[2] Therefore, IL-cations with nitrogen atoms have been extensively investigated.^[3-7] Even if ILs are of interest for several decades by now, studies on sulfonium cations are not very advanced.^[8-10] The first reported sulfonium-based ILs were trialkylsulfonium aluminum halides,^[11]

In general, the resulting sulfonium salts are less stable than their imidazolium salts and therefore got less attention.^[16] Zhang *et al.* reported some cyclic sulfonium RTILs (Scheme 1) which have decomposition temperatures between 272 and 285 °C, lower than for 1,3-dialkylimidazolium-based RTILs.^[9] However, studies on cyclic sulfonium-based ILs are very rare, even if most of the developed cyclic sulfonium-based ILs exhibited strong hydrophilicity, restricting them to be used as electrolytes.^[9] Guo *et al.* reported a novel family of hydrophobic cyclic sulfonium cations with $[NTf_2]^-$, which were applied in dye-sensitized solar cells.^[16] However, their potential use as reaction media for the synthesis of nanomaterials is less explored.^[17] Furthermore, due to the sulfur atom such sulfonium ILs have unique stabilizing abilities for bioenzymatic reactions. The sulfur moiety supports the enzymatic reactivity, leading to higher turnover rates in biocatalytic reactions.^[18]

The solubility of ILs is a key factor for industrial application, e.g. for the utilization of ILs as additives to allow for larger hydrophobicity in aqueous solutions. IL application can thus allow for larger operating windows, effectively reducing consumption of energy and resources. The ability to incorporate solubility knowledge into process intensification or process development through thermodynamic models gives way towards a greener chemistry. Thermodynamic models, like the here used Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) equation of state,^[19] are nowadays integrated as fundamentals in process simulation software.

PC-SAFT, able to predict and correlate various thermodynamic properties through estimating the residual Helmholtz energy, was already successfully applied to model solubilities in ternary mixtures of water, alcohol, and common imidazolium ILs.^[20] Its

[a] Christoph Janiak, Alexa Schmitz, Dana Schmidt, Fabian Junglas, Tim-Oliver Knedel
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie,
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
40204 Düsseldorf

E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de

[b] Christoph Held, Mark Bülow
Laboratory of Thermodynamics
Technische Universität Dortmund
44227 Dortmund

[c] Sergey P. Verevkin, Dzmitry H. Zaitsau
Department of Physical Chemistry
University of Rostock
18059 Rostock

[d] Sergey P. Verevkin, Dzmitry H. Zaitsau
Competence Centre CALOR
Faculty of Interdisciplinary Research
University of Rostock
18059 Rostock

Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

FULL PAPER

electrolyte counterpart, ePC-SAFT,^[21] was used to screen the solubility of the most common ILs and TAILs (Tunable Aryl-Alkyl ILs) in binary and ternary aqueous systems.^[22, 23] Solubility predictions with ePC-SAFT was used to ensure interactions of TAILs with various washing agents did not interfere the aggregation processes in catalytic nanoparticle synthesis.^[24] Aqueous solutions are still the primary reaction medium in the bio- and chemical industry. Thus, PC-SAFT is here again used to model the THT-IL solubility in water for future use in process intensification and development.

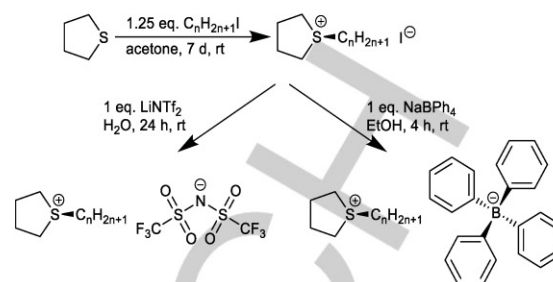
First of all, absolute vapor pressures are required as input for the PC-SAFT parameterization. However, these data are per se important for science and practical applications. One of the key advantages that are often highlighted for ILs is that they are considered non-volatile at ambient temperatures. However, as the temperature increases, the volatility of an IL also gradually increases. Consequently, at practically relevant and elevated temperatures typically used in industrial applications (e.g. for catalysis with Supported Ionic Liquid Phase (SILP)^[25] and Supported Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL))^[26], the IL volatility could already be significant. The volatility is directly related to the vapor pressure. Hence, the vapor pressure of the IL at a certain temperature is therefore decisive for the IL mass loss from the catalyst. The comparison of the volatility of differently structured ILs enables an appropriate selection of suitable ILs for every practical purpose.

This work introduces S-alkyltetrahydrothiophenium, $[C_nTHT]^+$ bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, $[NTf_2]^-$ room temperature ionic liquids and tetraphenylborate, $[BPh_4]^-$ salts with alkyl chain lengths from C_4 to C_{10} . A detailed characterization was performed, including solid-state structures, density, viscosity and vapor pressure measurements. Additionally, PC-SAFT was applied to model the solubility in water for $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs based on parametrization including the extremely low vapor pressures measured in this work.

Results and Discussion

Synthesis

Seven S-alkyl tetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ILs, $[C_nTHT][NTf_2]$ and the corresponding tetraphenylborate salts, $[C_nTHT][BPh_4]$ were synthesized in two steps. The S-alkyl chains varied from n-butyl (C_4) to n-decyl (C_{10}) (Scheme 1). First, the $[C_nTHT]^+$ iodide intermediates were prepared from tetrahydrothiophene, THT and iodoalkanes, based on the synthesis of Zhang *et al.*^[27] The second step involved the iodide anion exchange with either $Li[NTf_2]$ or $Na[BPh_4]$ (for further information see experimental section).



Scheme 2. Synthesis of S-alkyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide $[NTf_2]^-$ -ILs and tetraphenylborate salts.

White crystalline products and yellow/orange oils were obtained for the S-alkyl tetrahydrothiophenium iodides, $[C_nTHT][I]$ salts in yields between 35% and 90% and verified by 1H - and ^{13}C -nuclear magnetic resonance (NMR) as well as thermogravimetric analysis (TGA). The iodides still contained significant amounts of iodoalkane residues (by NMR, Figure S2 – Figure S15), up to 40% for octyl/nonyl/decyl which could not be removed in high vacuum (10^{-7} mbar) for pentyl- or longer alkyl chains because of the high boiling points ($157^\circ C$ for $C_5H_{11}I$ to $245^\circ C$ for $C_9H_{19}I$). The iodoalkanes could also not be removed from a solution of $[C_nTHT][I]$ in CH_2Cl_2 by extraction with heptane (as was successful for the purification of the $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs (see below)).

The compound 1-nonyltetrahydrothiophenium iodide could be grown as colorless crystals from methanol. The molecular structure shows the nonyl group to be arranged in a straight, non-folded chain (Figure 1). The C-S-C angles at the pyramidal sulfur (from 94.1° in the ring to $\sim 102^\circ$ for $C_{alkyl}-S-C_{ring}$, the angle sum 298.3°). The crystal packing is dominated by the van der Waals interactions of the parallel-arranged nonyl chains together with the Coulomb interactions (Figure S54, SI). The shortest distance between sulfur and iodide is 3.66 Å. None of the other $[THT]^+$ iodides could be crystallized.

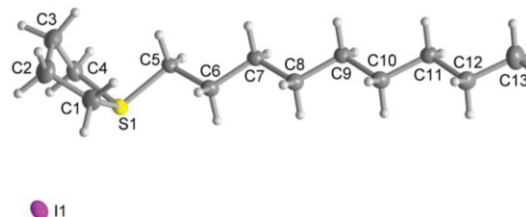


Figure 1. Molecular structure of an ion pair of 1-nonyltetrahydrothiophenium iodide, $[C_9THT][I]$ (50% thermal ellipsoids). See Figure S54 (SI) for the packing diagram. Selected bond distances and angles are listed in Table S6, SI.

Subsequently, the iodide anion was exchanged with tetraphenylborate $[BPh_4]^-$ in ethanolic solution to improve the

FULL PAPER

crystallization of the $[C_nTHT]^+$ -cations. The tetraphenylborate salts were obtained in quantitative yield and verified by 1H - and ^{13}C -NMR (Figure S16 – Figure S29, SI), elemental analysis as well as thermogravimetric analysis (TGA). Calculated and found CHS values were in excellent agreement (Table S3, SI). The compounds $[C_nTHT][BPh_4]$ could be grown as colorless crystals from dichloromethane and ethanol for $n = 4, 5$, and 8 (Figure 2, Figure 3 and Figure 4).

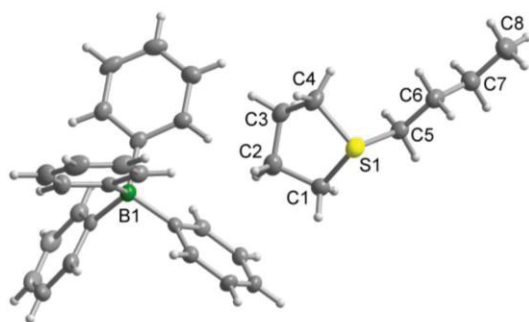


Figure 2. Molecular structure of one of the two symmetry-independent ion pairs in the asymmetric unit in the crystal structure of $[C_4THT][BPh_4]$ (50% thermal ellipsoids). Selected bond distances and angles are listed in Table S8, SI.

The crystal packing in the compounds $[C_nTHT][BPh_4]$ is organized by Coulombic forces and CH- π interactions. There were no significant π - π -stacking interactions (Fig. S56-S58, SI).

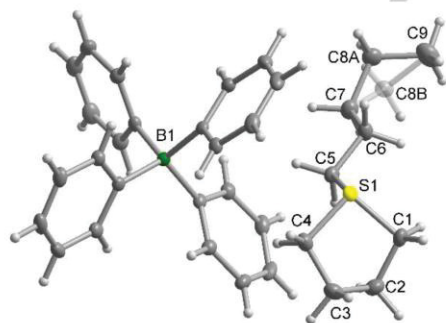


Figure 3. Molecular structure of one of the two symmetry-independent ion pairs in the asymmetric unit in the crystal structure of $[C_5THT][BPh_4]$ (50% thermal ellipsoids). A slight disorder for atom C8A with 90% versus C8B with 10% occupancy is indicated. Selected bond distances and angles are listed in Table S9, SI.

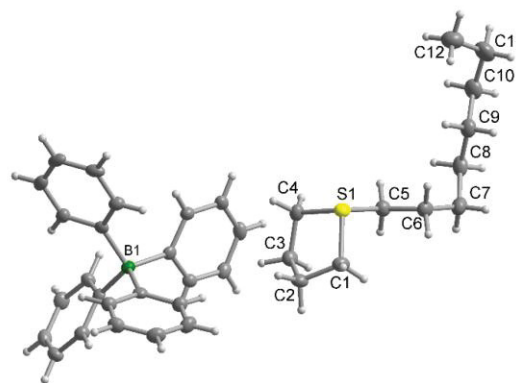


Figure 4. Molecular structure of an ion pair of $[C_8THT][BPh_4]$ (50% thermal ellipsoids). Selected bond distances and angles are listed in Table S10, SI.

In comparison to the corresponding S-alkyl tetrahydrothiophenium, $[C_nTHT]^+$ iodide and tetraphenylborate salts, the hydrophobic bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, $[NTf_2]^-$ anion renders the ion pairs as RTILs. These NTf_2 -ILs were prepared by an I^- to $[NTf_2]^-$ anion exchange of $[C_nTHT]I$ with $Li[NTf_2]$ in an aqueous solution (Scheme 2). After anion exchange, the ILs were extracted from the aqueous phase with dichloromethane and washed iodide-free with water and by stirring with activated charcoal. After filtration over acidic aluminum oxide, the ILs were extracted with heptane to remove iodoalkane impurities. In the 1H -NMR spectra of $[C_nTHT][NTf_2]$ (Figure S30 – Figure S43) no signals for iodoalkane impurities could be observed anymore. In the ^{13}C -NMR an additional quartet is observed at 119.7 ppm with $^1J_{C,F} = 321$ Hz for the CF_3 group in NTf_2^- (Figure S30 – Figure S43).

The water content was measured by coulometric Karl-Fischer Titration for all ILs and was below 10 ppm, except for $[C_4THT][NTf_2]$ (<100 ppm). All ILs were obtained with an anion purity of over 99% and an overall IL purity^[24,28,29] of >97%, typically >99% (Table S1 and Figure S44 – Figure S50). In addition, calculated and found CHNS elemental analysis values for $[C_4THT][NTf_2]$ were in very good agreement to each other (Table S4).

From thermogravimetric analyses (Figure S51 – Figure S53) the $[C_nTHT]^+$ triflimide ILs exhibit the highest thermal stability of up to 270 °C, the iodides showed a decomposition temperature of 170 °C and tetraphenylborate salts had the lowest stability of only about 100 °C. (Table S2).

Ambient pressure liquid density and viscosity of $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs

The temperature-dependent liquid density and viscosity are two important parameters for the design of processes. In the respective unit operations, the viscosity defines mass- and heat-transfer rates and influences the flow behaviour in tubing and reactors. For a possible application of ILs in the CO_2 separation, the viscosity is one of the most important physical properties. The dynamic viscosity of $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs has been measured in the temperature range of 293.15 to 323.15 K at ambient pressure,

FULL PAPER

summarized in Table 1. The viscosity increases with increasing alkyl chain length and decreases with rising temperatures.

Table 1. Measured dynamic viscosity of $[C_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ ($n = 4 - 10$) at ambient pressures for the temperature range of 293.15 to 323.15 K.

T [K]	Dynamic viscosity [mPa · s]						
	[C ₄]	[C ₅]	[C ₆]	[C ₇]	[C ₈]	[C ₉]	[C ₁₀]
293.15	112.70	132.50	152.90	180.10	201.10	231.20	294.50
298.15	87.67	102.00	116.90	138.40	152.30	173.00	220.10
303.15	69.32	79.98	91.00	103.90	116.40	131.90	164.00
308.15	56.07	63.75	72.18	81.72	91.10	102.70	127.20
313.15	45.82	51.74	58.30	65.56	72.37	80.99	99.00
318.15	37.92	42.52	47.64	54.81	58.69	64.95	78.31
323.15	31.85	35.40	39.41	44.48	48.00	53.08	63.49

Likewise, the liquid density provides fundamentals in decision making for extraction and general application to processes. Furthermore, liquid densities give easy access to the parametrization procedure of thermodynamic models like equation of states. The liquid density of the $[C_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ -ILs was measured in the temperature range of 293.15 to 323.15 K at ambient pressure, summarized in Table 2. The liquid density decreases with increasing alkyl chain length of the $[C_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ -ILs. Likewise, the expectable temperature dependency for ILs with decreasing density at higher temperatures is valid for $[C_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ -ILs.

Table 2. Measured liquid density of $[C_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ ($n = 4 - 10$) at ambient pressures for the temperature range of 293.15 to 323.15 K.

T [K]	Liquid density [g · cm ⁻³]						
	[C ₄]	[C ₅]	[C ₆]	[C ₇]	[C ₈]	[C ₉]	[C ₁₀]
293.15	1.4585	1.4311	1.3925	1.3700	1.3422	1.3163	1.2932
298.15	1.4536	1.4265	1.3878	1.3652	1.3369	1.3118	1.2885
303.15	1.4486	1.4218	1.3829	1.3630	1.3342	1.3072	1.2837
308.15	1.4436	1.4172	1.3780	1.3586	1.3298	1.3034	1.2787
313.15	1.4384	1.4127	1.3748	1.3541	1.3252	1.2987	1.2735
318.15	1.4359	1.4079	1.3692	1.3498	1.3206	1.2942	1.2691
323.15	1.4312	1.4033	1.3658	1.3432	1.3159	1.2904	1.2644

Absolute vapor pressures of ILs

Knowledge of vapor pressures is indispensable for practical applications of ILs, e.g. as thermofluids or catalysts. The frequency changes rates (df/dr) measured by the quartz-crystal microbalance (QCM) were used for calculation of the absolute vapor pressures p_{sat} of ILs according to Eq. 2 (see Table S14) with

help of the empirical constant K' evaluated for our experimental setup recently.^[30] The temperatures 373 K and 473 K seem to be of reasonable choice for many practical applications and extremely low values of vapor pressures of the $[C_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ -ILs at these temperatures (see Table 3, Figure 5) indicate that the negligible mass uptake of the IL in different catalytic or separation applications can be expected even at elevated temperatures.

Table 3. Absolute vapor pressures of ionic liquids $[C_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ at 373 K and at 473 K.

IL	$10^{-7} \times p_{\text{sat}}$ [Pa]	$10^{-3} \times p_{\text{sat}}$ [Pa]
	373 K	473 K
$[C_4\text{THT}][\text{NTf}_2]$	4.15	558
$[C_5\text{THT}][\text{NTf}_2]$	2.59	560
$[C_6\text{THT}][\text{NTf}_2]$	1.82	633
$[C_7\text{THT}][\text{NTf}_2]$	1.0	742
$[C_8\text{THT}][\text{NTf}_2]$	0.39	608
$[C_9\text{THT}][\text{NTf}_2]$	0.23	627
$[C_{10}\text{THT}][\text{NTf}_2]$	0.037	244
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}][\text{NTf}_2]$	52.5	881

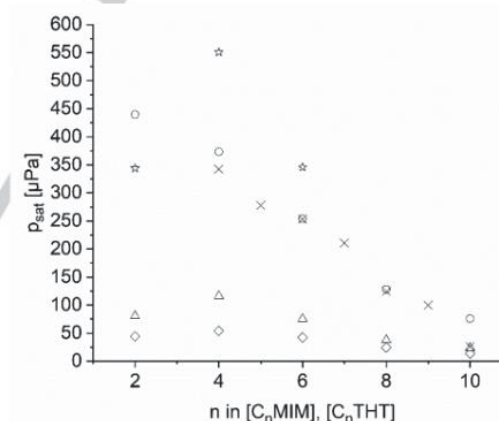


Figure 5. Chain-length dependence of absolute vapor pressures scaled with k at $T = 423.15$ K for the homologous series $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ ($\circ$) from ref. [31] ($k = 1/3$), $[C_n\text{MIM}][\text{PF}_6]$ ($\diamond$) from ref. [30] ($k = 3$), $[C_n\text{MIM}][\text{BF}_4]$ (Δ) from ref. 30 ($k = 3$), $[C_n\text{MIM}][\text{FAP}]$ ($\star$) from ref. [32] ($k = 1/3$), $[C_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ ($\times$) this work ($k = 1/3$) ($C_n\text{MIM} = 1\text{-alkyl-3-methyl-imidazolium}$, $\text{FAP} = \text{tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate}$). For illustrative reason the absolute vapor pressures of ILs were scaled with the coefficients k given in parenthesis.

Standard molar vaporization enthalpies from vapor pressure measurements

FULL PAPER

The standard molar enthalpies of vaporization derived from the temperature dependence of the vapor pressures measured with the QCM (see Table 4, column 5) are referenced to the average temperature T_{av} (see Table 4, column 4), which is the middle of the temperature range under study.

Absolute vapor pressures and vaporization enthalpies of the $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs have been measured for the first time. According to thermochemical praxis, the measured enthalpies of vaporization $\Delta_l^0 H_m^0(T_{av})$ have to be adjusted to the reference temperature 298.15 K, for the sake of the understanding of the structure-property relations. The vaporization enthalpy $\Delta_l^0 H_m^0(298.15\text{ K})$ at the reference temperature is calculated according to Eq. 4. The $\Delta_l^0 C_{p,m}^0$ -values were calculated with an empirical equation:^[31]

$$\Delta_l^0 C_{p,m}^0 = C_{p,m}^0(l, 298.15\text{ K}) - (0.26 \pm 0.05) + (68.7 \pm 37.0) \quad (5)$$

which is based on the experimental data on $C_{p,m}^0(l, 298.15\text{ K})$ of the $[C_nTHT][NTf_2]$. The $C_{p,m}^0(l, 298.15\text{ K})$ and the $\Delta_l^0 C_{p,m}^0$ -values required for the temperature adjustments of vaporization enthalpies according to Eq. 5 are compiled in Table S15.

Table 4. Thermodynamics of vaporization of the $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs derived from QCM measurements.

Cation	T-range	T_{av}	$\Delta_l^0 H_m^0(T_{av})$	$\Delta_l^0 C_{p,m}^0(T_{av})$ ^[a]	$\Delta_l^0 C_{p,m}^0$ ^[b]	$\Delta_l^0 H_m^0(298.15\text{ K})$ ^[c]
		K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	2		4	5	6	7
[C ₄]	364-411	387.2	135.3±1.0	76.6±1.5	-86	143.0±1.8
[C ₅]	369-416	392.7	137.7±1.0	76.0±1.5	-94	146.6±2.0
[C ₆]	369-419	393.5	140.6±1.0	76.5±1.5	-99	150.0±2.1
[C ₇]	369-423	394.8	143.4±1.0	77.4±1.5	-109	153.9±2.3
[C ₈]	374-423	398.5	146.4±1.0	78.3±1.5	-118	158.2±2.6
[C ₉]	374-424	399.1	149.5±1.0	79.2±1.5	-124	162.0±2.7
[C ₁₀]	382-431	406.0	153.8±1.0	81.4±1.5	-134	168.2±3.1
[(C ₂ H ₅) ₃ S]	357-405	380.1	120.6±1.0	71.5±1.5	-70	126.4±1.5

^[a] The standard Gibbs energies of vaporization were evaluated using the calibration coefficient developed in our recent work.^[30] ^[b] From Table S15. ^[c] Adjusted to 298.15 K using the $\Delta_l^0 C_{p,m}^0$ -values from column 6. Uncertainties in the temperature adjustment of vaporization enthalpies from T_{av} to the reference temperature are estimated to account with 20% to the total adjustment.

Chain length dependence of vaporization enthalpies

A monotonic increase of vaporization enthalpies in a homologous series with the growing chain length is well-established phenomena. This behaviour is common for molecular as well as

for ionic compounds.^[31] For example, the $\Delta_l^0 H_m^0(298.15\text{ K})$ -values in a homologous series of imidazolium based ionic liquids $[C_n\text{mim}][NTf_2]$ increases with the number of carbon atoms, (N_C), in the alkyl chain (from 2 to 18) according to Eq. 6:^[31]

$$\Delta_l^0 H_m^0(298.15\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 3.9 \times (N_C) + 115.7 \quad (\text{with } R^2 = 0.999) \quad (6)$$

The enthalpy of vaporization in the homologous series $[C_nTHT][NTf_2]$ studied in this work also correlates linearly with the chain length as follows:

$$\Delta_l^0 H_m^0(298.15\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 4.1 \times (N_C) + 125.9 \quad (\text{with } R^2 = 0.992) \quad (7)$$

The linear trends have been also observed (see Table S16) for the imidazolium-based ILs with the fluorinated cations $[NTf_2]^+$, $[PF_6]^+$, $[BF_4]^+$, $[FAP]^+$. It is apparent from Table S16 that slopes of all considered linear dependencies are very close and they are generally representing the very similar "additive" contribution of the CH_2 -group to the vaporization enthalpy $\Delta_l^0 H_m^0(298.15\text{ K})$ independent on the structure of the IL-cation and IL-anion. This observation indicates the general consistency of the experimental data on vaporization enthalpies measured in this work.

Comparison of vaporization enthalpies of cyclic and non-cyclic ionic and molecular compounds

Structure-property relationships is important quantitative and qualitative way to rationalize experimental results. Indeed, in the frame of this work we studied ionic liquids with the cyclic S-containing cations of general formula $[C_nTHT]^+$, as well as the ionic liquid with non-cyclic cation $[(C_2H_5)_3S]$. It is interesting now to reveal an impact of cyclisation on the vaporization enthalpy. For this purpose we need to compare enthalpy vaporization of $[(C_2H_5)_3S][NTf_2]$ with those of $[C_2THT][NTf_2]$ which has the same molecular formula. The latter value $\Delta_l^0 H_m^0(298.15\text{ K})$, $[C_2THT][NTf_2] = 134.1 \pm 3.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ was calculated according to Eq. 7. This value is somewhat larger in comparison to the value $\Delta_l^0 H_m^0(298.15\text{ K})$, $[(C_2H_5)_3S][NTf_2] = 126.4 \pm 1.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (see Table 2). It is apparent, that cyclisation of the IL-cation in *ionic compounds* increases vaporization enthalpy, because the cyclic molecules are arranged in the liquid phase more compact in comparison to the branched $[(C_2H_5)_3S]$ cation. Is this trend the same in molecular compounds? Let us compare enthalpy vaporization of the cyclic amine N-ethyl-pyrrolidine ($\Delta_l^0 H_m^0(298.15\text{ K}) = 37.4 \pm 0.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[33]) with those of open-chained triethylamine $(C_2H_5)_3N$ ($\Delta_l^0 H_m^0(298.15\text{ K}) = 35.0 \pm 0.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[34]) which has the same molecular formula. The value for the cyclic *molecular compound* is somewhat larger in comparison to those for open-chained branched compound. Thus, the regularities observed for the *ionic* and for the *molecular* compounds have shown the same trend. This observation again indicates the general consistency of the experimental data on vaporization enthalpies measured in this work.

PC-SAFT Parametrization of $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs using vapor pressure and liquid density

Thermodynamic models are nowadays important tools for process development, optimization and controlling, such as Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT). Providing the necessary inputs for the here synthesised $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs, pure-component parameters for PC-SAFT have been regressed. PC-SAFT is a vital thermodynamic model for predicting and correlating process properties, including e.g. liquid-liquid equilibria. The pure-component parameters are a

FULL PAPER

physically meaningful abstraction of the actual molecule ($[C_nTHT][NTf_2]$ IL). In total, five pure-component parameters for each $[C_nTHT][NTf_2]$ IL are fitted directly to the measured pure liquid density and the extremely low vapor pressures. This fitting routine is a new development^[35] accessing the unbiased modelling of thermodynamic properties for electrolytes. Handling the very low vapor pressure of $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs is numerically challenging and needs a sophisticated algorithm. Computational details on PC-SAFT modelling are listed in the SI. The pure-component parameters for the $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs are summarized in Table 5. Following previous publications on IL parametrization with electrolyte PC-SAFT,^[36,37] a linear dependency with the chain length of the $[C_nTHT][NTf_2]$ -IL, and thus molecular weight, as depicted by both vapor pressure and liquid density was also assumed for the pure-component parameters of the $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs. Figure 6 exemplarily shows the results of the parameter estimation for $[C_{10}THT][NTf_2]$. Linear equations for the pure-component parameters are listed in the SI.

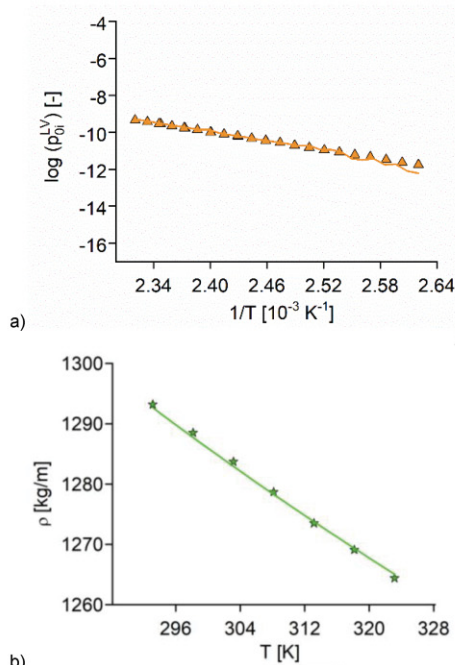


Figure 6. (a) PC-SAFT modelled and experimental vapor pressure for $[C_{10}THT][NTf_2]$. (b) PC-SAFT modelled and experimental liquid density for $[C_{10}THT][NTf_2]$ at ambient pressure.

Table 5. PC-SAFT pure-component parameters for the $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs.^a

Pure-component parameters	$[C_4THT][NTf_2]$	$[C_5THT][NTf_2]$	$[C_6THT][NTf_2]$	$[C_7THT][NTf_2]$	$[C_8THT][NTf_2]$	$[C_9THT][NTf_2]$	$[C_{10}THT][NTf_2]$
Molar Mass [g/mol]	425.4	439.5	453.5	467.5	481.5	495.6	509.6

m_{seg}	5.70	5.65	5.60	5.55	5.51	5.46	5.41
σ_i [Å]	2.67	2.93	3.18	3.44	3.69	3.94	4.20
u_i/kB [K]	752.1	723.1	694.2	665.3	636.4	607.3	578.4
$\epsilon^{\text{AIBI}}/kB$ [K]	2412.	2577.	2740.	2904.	3067.	3232.	3395.
κ^{AIBI}	0.051	0.044	0.037	0.031	0.024	0.017	0.010

^a 2B association scheme, see Supp. Info. Table S18 and S19.

Solubility of ILs

For the use of ILs in aqueous-based applications (e.g. extraction of impurities or as co-solvent in enzymatic reactions) it is important to know their solubility in water. Because these mostly take place in aqueous solutions in which the IL should only be used as an additive. For the solubility three solution of each ionic liquid were prepared above the solubility limit. The content of the IL in the aqueous phase was then determined by ion chromatography, after the solutions were stirred for seven days so that both phases are in an equilibrium. The results are shown in Figure 7.

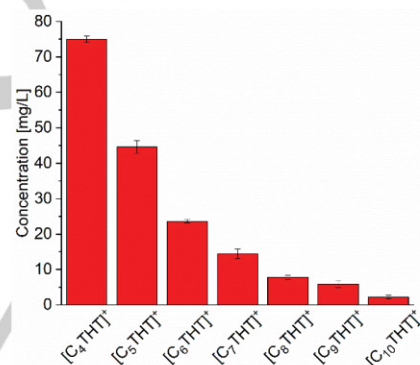


Figure 7. Solubility of the seven ILs in water at room temperature and ambient pressure.

Modelling the solubility of $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs in Water with PC-SAFT

The solubility of $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs in water is a key property for the application in chemical and biochemical processes. $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs are superior additives in enzymatic reactions^[38] and can be used to widen the solubility of hydrophobic compounds. PC-SAFT is used to model the solubility of the $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs in water for 298.15 K, giving easy access to further applications of the $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs. The modelling results are summarized in Table S20 in the SI. The modelling results are presented in Figure 8 and are in good agreement with the experimental data. Using the very small vapor pressures of $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs in the parametrization is complex, however, gives advantages in the modelling process.

FULL PAPER

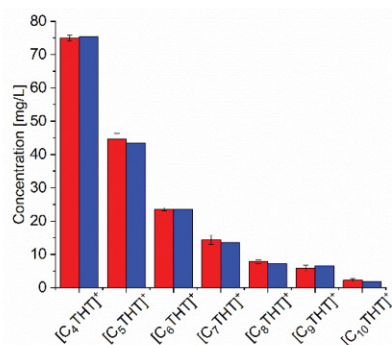


Figure 8. Experimental and modelled solubility of $[C_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ -ILs in water at 298.15 K and 1 bar. PC-SAFT pure-component parameters and binary interaction parameters listed in Table 5 and Table S20.

Conclusions

In conclusion, this work describes the synthesis of seven RTILs $[C_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ starting from tetrahydrothiophene (THT) with the addition of the respective alkyl iodide $C_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$. From the intermediate S-alkyl tetrahydrothiophenium iodides, $[C_n\text{THT}]^+\text{I}^-$ the salt-metathesis iodide anion exchange with $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ or $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ delivered the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ILs and the tetraphenylborate $[C_n\text{THT}][\text{BPh}_4]$ salts. For the latter, three examples (C_4 , C_5 and C_8) could be structurally elucidated by single-crystal X-ray crystallography, showing CH- π packing interactions together with the Coulomb forces.

The RTILs could be obtained as pure compounds with water contents below 10 ppm (except C_4 below 100 ppm) and an anion purity of 99%. Viscosities, liquid densities and vapor pressures were determined experimentally and modelled with PC-SAFT. Viscosities and densities decreased with increasing temperature. Additionally, the viscosities increased with longer alkyl chains whereas the densities decreased with the alkyl chain length. The vapor pressures for the ILs were very small even with higher temperatures. Finally, the solubility of the ILs in water could be successfully modelled with PC-SAFT and verified/measured by ion chromatography. Solubility is as a key property for potential applications of IL in aqueous systems, e.g. for the utilization of ILs as additives to provide for larger hydrophobicity in aqueous solutions.

Experimental Section

General Remarks

All synthetic experiments were carried out under nitrogen or argon using Schlenk techniques, since the iodide ILs are hygroscopic. Just the anion exchanges were carried out under air atmosphere. All products were stored in a glovebox (mBraun Labmaster 130) under argon atmosphere. 1-iodobutane (99%), 1-iodoheptane (98%), 1-iododecane (98%) and tetrahydrothiophene (99%) were purchased from Sigma Aldrich, 1-iodooctane (98%) and 1-iodohexane (98%) from Acros Organics, 1-

iodopentane (98%) from Alfa Aesar, 1-iodononan (98%) from TCI and sodium tetraphenylborate (99.5%) from Merck. Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide was obtained from J&K. All used chemicals were used without further purification. The sample of $[(C_2\text{H}_5)_3\text{S}][\text{NTf}_2]$ was of commercial origin (Iolitech GmbH).

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 ($\varnothing = 20$ mm, with PTFE septum). The measurements were done at a temperature of 170 °C.

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) between 30 °C and 600 °C.

The melting points were measured on a Melting Point B-540 from Büchi.

Ion chromatographic measurements (IC) were carried out using a Dionex ICS 1100 instrument with suppressed conductivity detection. 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 suppressor (AERS 500, Dionex) was regenerated with an external water module. The instrument was controlled by Chromeleon® software (version 7.1.0.898). The injection volume was 25 μL . To the standard eluent (4.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 + 1.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3) 30 vol.-% acetonitrile was mixed.

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

^1H - and ^{13}C -NMR spectra were measured on a Bruker Avance III-600, an Avance III-300 or an Avance DRX 500 NMR-spectrometer at 298 K. The H,H coupling constants are reported as absolute values. The assignment of the $[\text{THT}]^+$ resonances was confirmed by 2D techniques and is consistent with earlier studies by Wenzel and Cameron.^[39] The elemental analyses were measured at a Perkin Elementar Vario EL III analyzer.

The single-crystal X-ray structure data were collected on a Bruker Kappa Duo APEX-II with CCD area-detector, Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å), microfocus tube, multilayer mirror, ω and ϕ -scan scan; data collection with Apex2,^[40] cell refinement and data reduction with SAINT, experimental absorption correction with SADABS.^[41] Structure solution by direct methods using SHELXS-2018; refinement by full-matrix least squares on F^2 using the SHELXL-2018 program suite.^[42,43] All non-hydrogen positions were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms on carbon atoms were positioned geometrically (with, C-H = 0.98 Å for CH_3 , and C-H = 0.99 for CH_2) and refined using riding models (AFIX 137 and 23, respectively) with $\text{Uiso}(\text{H}) = 1.2\text{Ueq}(\text{C})$ and $\text{Uiso}(\text{H}) = 1.5\text{Ueq}(\text{C})$. Graphics were drawn with DIAMOND (Version 4).^[44]

Measurements of Vaporization Enthalpies by the Quartz Crystalline Microbalance (QCM)

Before beginning the heat capacity measurements, the IL samples were kept at 333 K and 10^{-5} Pa for 1 hour to remove possible traces of moisture and residual solvents.

The absolute vapor pressures and the standard molar enthalpies of vaporization of the S-ILs series were determined by using the QCM

FULL PAPER

method.⁴⁵ The vaporization enthalpies were derived from the temperature dependences of the experimentally measured change in the vibrational frequency of the quartz crystal. In the QCM method a sample of an IL is placed in an open cavity (Langmuir evaporation) inside of the thermostatted block and it is exposed to vacuum (10^{-5} Pa) with the whole open surface of the loaded compound. The QCM sensor is placed directly above the measuring cavity containing the sample. During the vaporization into vacuum, a certain amount of sample is deposited on the quartz crystal. The change of the vibrational frequency Δf was directly related to the mass deposition Δm on the crystal according to the Sauerbrey equation:^{46]}

$$\Delta f = -C \cdot P \cdot \Delta m \cdot S_c^{-1} \quad (8)$$

where f is the fundamental frequency of the crystal (6 MHz in this case) with $\Delta f \ll f$, S_c is the surface of the crystal, and C is a constant.³⁰ The measured frequency change rates (df/dr) can be used for calculation of absolute vapor pressures p_s according to equation:

$$p_s = K' \frac{df}{dr} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (9)$$

where the $K' = (9.5 \pm 1.1) \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{Hz}^{-1} \cdot \text{K}^{-1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ is the empirical constant containing all parameters of the Sauerbrey equation as well as parameters specific for the geometry of the experimental setup.^{13q]} The K' -value for our apparatus was evaluated with the help of reliable vapor pressure data on imidazolium and pyridinium based ILs compiled in references 30. Using the experimental vapor pressures p_s measured with the QCM technique the molar enthalpy of vaporization, $\Delta_p^0 H_m^0(T)$ at experimental temperatures is obtained according to the Clarke-Glew equation:^{47]}

$$R \ln(p_s/p^\circ) = -\frac{\Delta_p^0 H_m^0(T_{av})}{T_{av}} + \Delta_p^0 H_m^0(T_{av}) \left(\frac{1}{T_{av}} - \frac{1}{T} \right) + \Delta_p^0 C_{p,m} \left(\frac{T_{av}}{T} - 1 + \ln \left(\frac{T}{T_{av}} \right) \right) \quad (10)$$

where T_{av} is the average temperature interval of the study. The value $\Delta_p^0 C_{p,m} = C_{p,m}^0(\text{g}) - C_{p,m}^0(\text{liq})$ is the difference between the molar heat capacities of the gaseous, $C_{p,m}^0(\text{g})$, and the liquid phase, $C_{p,m}^0(\text{liq})$, respectively. The vaporization enthalpy $\Delta_p^0 H_m^0(298.15 \text{ K})$ at the reference temperature is calculated according to the Kirchhoff's equation:

$$\Delta_p^0 H_m^0(298.15 \text{ K}) = \Delta_p^0 H_m^0(T_{av}) + \Delta_p^0 C_{p,m} (298.15 - T_{av}) \quad (11)$$

where T_{av} is the average temperature of the temperature range of the QCM study. In order to detect and avoid any possible effect of impurities on the measured frequency loss rate (df/dr), a typical experiment was performed in a few consequent series with increasing and decreasing temperature steps. Every series consisted of 7 to 11 temperature points of mass loss rate determination. Several runs have been performed to test the reproducibility of the results. The study was finished when the enthalpy of vaporization, $\Delta_p^0 H_m^0(298.15 \text{ K})$, obtained in the sequential runs by adjusting Eq. 11 to the temperature dependent rates (df/dr) agreed within the assessed experimental uncertainty of about $\pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. In order to confirm the absence of decomposition of IL under the experimental conditions, the residual IL in the crucible and the IL-deposit on QCM were analyzed by ATR-IR spectroscopy. As can be seen in Figure S59 of the Supporting Information no changes in the spectra have been detected for ILs under study. Primary experimental results of the QCM studies are given in Table S1 in the Supporting Information. The final uncertainty of the absolute vapor pressure determination is estimated to be 50% and mostly determined by the uncertainty of K' coefficient.

General synthesis of tetrahydrothiophene ionic liquids

The synthesis of ILs was a two-step synthesis consisting of alkylation of the tetrahydrothiophene and anion exchange with LiNTf₂ or NaBPh₄ (Scheme 2).

In the first step the tetrahydrothiophene was dissolved in dry acetone and 1.25 eq. of the iodoalkane was added. After seven days in the dark the solvent was removed under reduced pressure and the IL was recrystallized several times in diethyl ether.

For the anion exchange, the IL was dissolved in water and 1 eq. of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide was added. The two-phase system was stirred for 24 h at room temperature. The organic phase was extracted two times with dichloromethane and washed with water until the aqueous phase is iodide free. Then the IL was washed with hexane three times. The solvent was removed in vacuum and the IL was dried in vacuum at 80 °C for several hours. The IL was obtained as colorless liquid.

The further characterization and for the spectra see SI.

1-Butyltetrahydrothiophenium iodide

The product was obtained as a white solid (54.6 g, 89%).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K): δ 0.95 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, -CH₃, 3H); 1.53 (h, ³J_{HH} = 7.4 Hz, -CH₂, 2H); 1.78 (q, ³J_{HH} = 7.55 Hz -CH₂, 2H); 2.42–2.50 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.52 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, -CH₂, 2H); 3.56–3.67 (m, (-CH)₂, 2H); 3.76–3.92 (m, (-CH)₂, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K): δ 13.64 (-CH₃); 21.52 (-CH₂); 27.44 (-CH₂); 29.15 ((-CH₂)₂); 42.27 (-CH₂); 44.35 ((-CH₂)₂).

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 123 °C

1-Pentyltetrahydrothiophenium iodide

The product was obtained as a light-yellow oil (50.4 g, 86%).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K): δ 0.37 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, -CH₃, 3H); 0.81–0.99 (m, (-CH₂)₂, 4H); 1.29 (q, ³J_{HH} = 7.5 Hz, -CH₂, 2H); 1.92–2.03 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.08 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, -CH₂, 2H); 3.62–3.69 (m, (-CH)₂, 2H); 3.81–3.93 (m, (-CH)₂, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K): δ 12.32 (-CH₃); 20.56 (-CH₂); 23.68 (-CH₂); 27.64 (-CH₂); 28.56 ((-CH₂)₂); 40.68 (-CH₂); 42.70 ((-CH₂)₂).

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 118 °C

1-Hexyltetrahydrothiophenium iodide

The product was obtained as a light orange oil (52.6 g, 90%).

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, 298 K): δ 0.78 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, -CH₃, 3H); 1.19–1.23 (m, (-CH₂)₂, 4H); 1.42 (p, ³J_{HH} = 7.4 Hz, -CH₂, 2H); 1.71 (p, ³J_{HH} = 7.7 Hz, -CH₂, 2H); 2.37–2.47 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.49 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, -CH₂, 2H); 3.55–3.62 (m, (-CH)₂, 2H); 3.78–3.85 (m, (-CH)₂, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, 298 K): δ 12.30 (-CH₃); 20.51 (-CH₂); 23.77 (-CH₂); 26.02 (-CH₂); 27.47 (-CH₂); 29.32 ((-CH₂)₂); 40.49 (-CH₂); 42.53 ((-CH₂)₂).

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 116 °C

FULL PAPER

1-Heptyltetrahydrothiophenium iodide

The product was obtained as a light-yellow oil (18.66 g, 65%).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K): δ 0.82 (t, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, -CH₃, 3H); 1.20–1.31 (m, (-CH₂)₄, 6H); 1.46 (p, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, -CH₂, 2H); 1.76 (p, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, -CH₂, 2H); 2.41–2.50 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.52 (t, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, -CH₂, 2H); 3.56–3.65 (m, (-CH)₂, 2H); 3.81–3.90 (m, (-CH)₂, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K): δ 13.46 (-CH₃); 21.87 (-CH₂); 25.01 (-CH₂); 27.55 (-CH₂); 28.10 (-CH₂); 28.62 (-CH₂); 30.79 ((-CH₂)₂); 41.83 (-CH₂); 43.74 ((-CH₂)₂).

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 115 °C

1-Octyltetrahydrothiophenium iodide

The product was obtained as a light-yellow oil (22.79 g, 44%).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K): δ 0.82 (t, ³J_{H-H} = 5.7 Hz, -CH₃, 3H); 1.21–1.50 (m, (-CH₂)₅, 10H); 1.76 (p, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, -CH₂, 2H); 2.42–2.52 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.53 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, -CH₂, 2H); 3.57–3.68 (m, (-CH)₂, 2H); 3.81–3.93 (m, (-CH)₂, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K): δ 14.04 (-CH₃); 22.53 (-CH₂); 25.59 (-CH₂); 28.23 (-CH₂); 29.13 (-CH₂); 30.45 (-CH₂); 31.61 (-CH₂); 33.51 ((-CH₂)₂); 42.59 (-CH₂); 44.37 ((-CH₂)₂).

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 106 °C

1-Nonyltetrahydrothiophenium iodide

The product was obtained as a light-yellow oil (43 g, 81%).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ 0.66 (t, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, -CH₃, 3H); 1.05–1.15 (m, (-CH₂)₆, 12H); 1.31 (p, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, -CH₂, 2H); 1.61 (p, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, -CH₂, 2H); 2.27–2.36 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.41 (t, ³J_{H-H} = 8.2 Hz, -CH₂, 2H); 3.47–3.55 (m, (-CH)₂, 2H); 3.66–3.76 (m, (-CH)₂, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 298 K): δ 13.57 (-CH₃); 22.08 (-CH₂); 25.18 (-CH₂); 27.75 (-CH₂); 28.61 (-CH₂); 28.73 (-CH₂); 29.96 (-CH₂); 31.25 (-CH₂); 33.06 ((-CH₂)₂); 42.06 (-CH₂); 43.94 ((-CH₂)₂).

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 148 °C

1-Decyltetrahydrothiophenium iodide

The product was obtained as a light-yellow oil (18.28 g, 38%).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ 0.78 (t, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, -CH₃, 3H); 0.98–1.33 (m, (-CH₂)₇, 14H); 1.42 (p, ³J_{H-H} = 8.4 Hz, -CH₂, 2H); 1.71 (p, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, -CH₂, 2H); 2.19–2.41 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.51 (t, ³J_{H-H} = 8.15 Hz, -CH₂, 2H); 3.56–3.65 (m, (-CH)₂, 2H); 3.78–3.89 (m, (-CH)₂, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 298 K): δ 13.92 (-CH₃); 22.47 (-CH₂); 25.53 (-CH₂); 28.13 (-CH₂); 28.36 (-CH₂); 29.05 (-CH₂); 29.29 (-CH₂); 30.33 (-CH₂); 31.66 (-CH₂); 33.43 ((-CH₂)₂); 42.49 (-CH₂); 44.32 ((-CH₂)₂).

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 166 °C

1-Butyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate

The product was obtained as a white solid (0.79 g, 93%).

¹H-NMR: (500 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 0.95 (t, ³J_{H-H} = 7.35 Hz, -CH₃, 3H); 1.46 (h, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, -CH₂, 2H); 1.75 (p, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, -CH₂, 2H); 2.13–2.29 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.01 (t, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, -CH₂, 2H); 3.17–3.26 (m, (-CH)₂, 2H); 3.36–3.46 (m, (-CH)₂, 2H); 6.85 (t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, (-CH)_{para}, 4H); 7.00 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, (-CH)_{meta}, 8H); 7.22–7.34 (m, (-CH)_{ortho}, 8H).

¹³C-NMR: (125 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 13.60 (-CH₃); 22.11 (-CH₂); 27.72 (-CH₂); 29.27 (-CH₂); 42.72 (-CH₂); 44.18 ((-CH₂)₂); 122.80 (-C_{para}); 126.58 (-C_{meta}); 136.80 (-C_{ortho}); 164.66 (JCB = 49 Hz, -C_{ipso}).

Elemental analysis [%] calc. for C₃₂H₃₇SB: C: 82.74%, H: 8.03%, S: 6.90%; Found: C: 83.01%, H: 7.58%, S: 6.94%.

Melting point: 180 °C

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 234 °C

1-Pentyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate

The product was obtained as a white solid (0.8 g, 93%).

¹H-NMR: (500 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 0.92 (t, ³J_{H-H} = 7.1 Hz, -CH₃, 3H); 1.30–1.45 (m, -CH₂, 4H); 1.70 (p, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, -CH₂, 2H); 2.11–2.27 (m, (-CH₂)₂, 4H); 2.95 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, -CH₂, 2H); 3.10–3.21 (m, (-CH)₂, 2H); 3.29–3.42 (m, (-CH)₂, 2H); 6.86 (t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, (-CH)_{para}, 4H); 7.01 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, (-CH)_{meta}, 8H); 7.20–7.34 (m, (-CH)_{ortho}, 8H).

¹³C-NMR: (125 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 14.00 (-CH₃); 22.69 (-CH₂); 25.51 (-CH₂); 29.27 (-CH₂); 30.87 (-CH₂); 42.94 (-CH₂); 44.15 ((-CH₂)₂); 122.82 (-C_{para}); 126.81 (-C_{meta}); 136.81 (-C_{ortho}); 164.80 (JCB = 49 Hz, -C_{ipso}).

Elemental analysis [%] calc. for C₃₃H₃₉SB: C: 82.83%, H: 8.21%, S: 6.70%; Found: C: 82.91%, H: 8.07%, S: 6.56%.

Melting point: 192 °C

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 230 °C

1-Hexyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate

The product was obtained as a white solid (0.81 g, 95%).

¹H-NMR: (500 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 0.91 (t, ³J_{H-H} = 7.0 Hz, -CH₃, 3H); 1.24–1.47 (m, -CH₂, 6H); 1.69 (p, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, -CH₂, 2H); 2.10–2.27 (m, (-CH₂)₂, 4H); 2.95 (t, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, -CH₂, 2H); 3.11–3.22 (m, (-CH)₂, 2H); 3.30–3.41 (m, (-CH)₂, 2H); 6.85 (t, ³J_{H-H} = 7.1 Hz, (-CH)_{para}, 4H); 7.01 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, (-CH)_{meta}, 8H); 7.20–7.35 (m, (-CH)_{ortho}, 8H).

¹³C-NMR: (125 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 14.23 (-CH₃); 23.03 (-CH₂); 25.76 (-CH₂); 28.45 (-CH₂); 29.27 (-CH₂); 31.71 (-CH₂); 42.95 (-CH₂); 44.15 ((-CH₂)₂); 122.81 (-C_{para}); 126.81 (-C_{meta}); 136.80 (-C_{ortho}); 164.86 (JCB = 49 Hz, -C_{ipso}).

Elemental analysis [%] calc. for C₃₄H₄₁SB: C: 82.91%, H: 8.39%, S: 6.51%; Found: C: 83.02%, H: 8.17%, S: 6.27%.

Melting point: 166 °C

FULL PAPER

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 228 °C

1-Heptyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate

The product was obtained as a white solid (0.78 g, 94%).

¹H-NMR: (500 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 0.91 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, -CH₃, 3H); 1.23–1.45 (m, -CH₂, 8H); 1.68 (p, ³J_{HH} = 7.5 Hz, -CH₂, 2H); 2.07–2.25 (m, (-CH₂)₂, 4H); 2.92 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, -CH₂, 2H); 3.08–3.18 (m, (-CH)₂, 2H); 3.28–3.38 (m, (-CH)₂, 2H); 6.86 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, (-CH)_{para}, 4H); 7.01 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, (-CH)_{meta}, 8H); 7.22–7.34 (m, (-CH)_{ortho}, 8H).

¹³C-NMR: (125 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 14.34 (-CH₃); 23.26 (-CH₂); 25.81 (-CH₂); 28.75 (-CH₂); 29.23 (-CH₂); 29.27 (-CH₂); 32.19 (-CH₂); 42.95 (-CH₂); 44.15 ((-CH₂)₂ (l)); 122.83 (-C_{para}); 126.63 (-C_{meta}); 136.82 (-C_{ortho}); 164.88 (JCB = 49 Hz, -C_{ipso}).

Elemental analysis [%] calc. for C₃₅H₄₅SB: C: 82.98%, H: 8.56%, S: 6.33%; Found: C: 83.23%, H: 8.23%, S: 6.11%.

Melting point: 129 °C

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 228 °C

1-Octyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate

The product was obtained as a white solid (0.76 g, 95%).

¹H-NMR: (500 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 0.90 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, -CH₃, 3H); 1.23–1.46 (m, -CH₂, 10H); 1.71 (p, ³J_{HH} = 7.5 Hz, -CH₂, 2H); 2.13–2.29 (m, (-CH₂)₂, 4H); 2.99 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, -CH₂, 2H); 3.16–3.25 (m, (-CH)₂, 2H); 3.36–3.45 (m, (-CH)₂, 2H); 6.85 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, (-CH)_{para}, 4H); 7.00 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, (-CH)_{meta}, 8H); 7.23–7.30 (m, (-CH)_{ortho}, 8H).

¹³C-NMR: (125 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 14.37 (-CH₃); 23.34 (-CH₂); 25.79 (-CH₂); 28.78 (-CH₂); 29.27 (-CH₂); 29.50 (-CH₂); 29.65 (-CH₂); 32.46 (-CH₂); 42.96 (-CH₂); 44.16 ((-CH₂)₂); 122.80 (-C_{para}); 126.62 (-C_{meta}); 136.80 (-C_{ortho}); 164.86 (JCB = 49 Hz, -C_{ipso}).

Elemental analysis [%] calc. for C₃₆H₄₅SB: C: 83.05%, H: 8.71%, S: 6.16%; Found: C: 83.24%, H: 8.37%, S: 5.93%.

Melting point: 108 °C

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 229 °C

1-Nonyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate

The product was obtained as a white solid (0.75 g, 95%).

¹H-NMR: (500 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 0.93 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, -CH₃, 3H); 1.25–1.458 (m, -CH₂, 12H); 1.74 (p, ³J_{HH} = 7.5 Hz, -CH₂, 2H); 2.17–2.32 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.02 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, -CH₂, 2H); 3.20–3.28 (m, (-CH)₂, 2H); 3.39–3.48 (m, (-CH)₂, 2H); 6.88 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, (-CH)_{para}, 4H); 7.03 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, (-CH)_{meta}, 8H); 7.25–7.34 (m, (-CH)_{ortho}, 8H).

¹³C-NMR: (125 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 14.39 (-CH₃); 23.39 (-CH₂); 25.79 (-CH₂); 28.77 (-CH₂); 29.27 (-CH₂); 29.54 (-CH₂); 29.8 (-CH₂); 29.93 (-CH₂); 32.57 (-CH₂); 42.96 (-CH₂); 44.16 ((-CH₂)₂); 122.79 (-C_{para}); 126.61 (-C_{meta}); 136.80 (-C_{ortho}); 164.85 (JCB = 49 Hz, -C_{ipso}).

Elemental analysis [%] calc. for C₃₇H₄₇SB: C: 83.12%, H: 8.86%, S: 6.00%; Found: C: 83.14%, H: 8.71%, S: 5.81%.

Melting point: 116 °C

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 228 °C

1-Decyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate

The product was obtained as white solid (0.75 g, 96%).

¹H-NMR: (500 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 0.90 (t, ³J_{HH} = 6.2 Hz, -CH₃, 3H); 1.20–1.45 (m, -CH₂, 14H); 1.69 (p, ³J_{HH} = 7.5 Hz, -CH₂, 2H); 2.13–2.27 (m, (-CH₂)₂, 4H); 2.96 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, -CH₂, 2H); 3.13–3.23 (m, (-CH)₂, 2H); 3.32–3.43 (m, (-CH)₂, 2H); 6.85 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, (-CH)_{para}, 4H); 7.00 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, (-CH)_{meta}, 8H); 7.21–7.31 (m, (-CH)_{ortho}, 8H).

¹³C-NMR: (125 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 14.41 (-CH₃); 23.42 (-CH₂); 25.80 (-CH₂); 28.78 (-CH₂); 29.27 (-CH₂); 29.54 (-CH₂); 29.98 (-CH₂); 30.01 (-CH₂); 30.36 (-CH₂); 32.64 ((-CH₂)₂); 42.96 (-CH₂); 44.16 ((-CH₂)₂); 122.81 (-C_{para}); 126.61 (-C_{meta}); 136.80 (-C_{ortho}); 164.86 (JCB = 49 Hz, -C_{ipso}).

Elemental analysis [%] calc. for C₃₈H₄₉SB: C: 83.18%, H: 9.00%, S: 5.84%; Found: C: 83.25%, H: 8.91%, S: 5.53%.

Melting point: 97 °C

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 226 °C

1-Butyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

The product was obtained as a highly viscous colorless liquid (68.2 g, 76%).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ 0.97 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, -CH₃, 3H); 1.51 (h, ³J_{HH} = 7.3 Hz, -CH₂, 2H); 1.76 (p, ³J_{HH} = 7.6 Hz, -CH₂, 2H); 2.31–2.40 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.16 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, -CH₂, 2H); 3.33–3.43 (m, (-CH)₂, 2H); 3.53–3.66 (m, (-CH)₂, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 298 K): δ 12.93 (-CH₃); 21.13 (-CH₂); 26.95 (-CH₂); 28.32 ((-CH₂)₂); 42.17 (-CH₂); 43.18 ((-CH₂)₂); 119.76 (q, (-CF₃)₂).

Elemental analysis [%] calc. for C₁₀H₁₇F₆NO₄S₃: C: 28.2%, H: 4.0%, N: 3.3%, S: 22.6%; Found: C: 28.4%, H: 4.1%, N: 3.2%, S: 22.8%.

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 275 °C

1-Pentyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

The product was obtained as a highly viscous colorless liquid (55.7 g, 72%).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K): δ 0.86 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, -CH₃, 3H); 1.28–1.44 (m, (-CH₂)₂, 4H); 1.72 (p, ³J_{HH} = 7.4 Hz, -CH₂, 2H); 2.22–2.40 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.10 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, -CH₂, 2H); 3.24–3.39 (m, (-CH)₂, 2H); 3.46–3.60 (m, (-CH)₂, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K): δ 13.45 (-CH₃); 21.85 (-CH₂); 24.88 (-CH₂); 28.46 (-CH₂); 29.95 ((-CH₂)₂); 42.50 (-CH₂); 43.25 ((-CH₂)₂); 119.78 (q, (-CF₃)₂).

FULL PAPER

Elemental analysis [%] calc. for $C_{11}H_{19}F_6NO_4S_3$: C: 30.1%, H: 4.4%, N: 3.2%, S: 21.9%; Found: C: 30.4%, H: 4.1%, N: 3.1%, S: 24.4%.

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 274 °C

1-Hexyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

The product was obtained as a highly viscous colorless liquid (51.9 g, 74%).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K): δ 0.80 (t, ³J_{HH} = 7.0, -CH₃, 3H); 1.22–1.43 (m, (-CH₂)₃, 6H); 1.68 (p, ³J_{HH} = 7.5 Hz, -CH₂, 2H); 2.17–2.37 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.07 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, -CH₂, 2H); 3.22–3.35 (m, (-CH)₂, 2H); 3.44–3.57 (m, (-CH)₂, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K): δ 13.55 (-CH₃); 22.03 (-CH₂); 25.04 (-CH₂); 27.50 (-CH₂); 28.34 (-CH₂); 30.73 ((-CH₂)₂); 42.38 (-CH₂); 43.13 ((-CH₂)₂); 119.69 (q, (-CF₃)₂).

Elemental analysis [%] calc. for $C_{12}H_{21}F_6NO_4S_3$: C: 31.8%, H: 4.7%, N: 3.1%, S: 21.2%; Found: C: 32.1%, H: 4.6%, N: 3.1%, S: 22.8%.

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 275 °C

1-Heptyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

The product was obtained as a highly viscous colorless liquid (14.0 g, 71%).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ 0.83 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, -CH₃, 3H); 1.24–1.29 (m, (-CH₂)₃, 6H); 1.41 (p, ³J_{HH} = 6.9 Hz, -CH₂, 2H); 1.72 (p, ³J_{HH} = 7.5 Hz, -CH₂, 2H); 2.26–2.37 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.11 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, -CH₂, 2H); 3.26–3.37 (m, (-CH)₂, 2H); 3.50–3.60 (m, (-CH)₂, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 298 K): δ 13.84 (-CH₃); 22.32 (-CH₂); 25.26 (-CH₂); 27.98 (-CH₂); 28.43 (-CH₂); 28.51 (-CH₂); 31.28 ((-CH₂)₂); 42.67 (-CH₂); 44.38 ((-CH₂)₂); 119.87 (q, (-CF₃)₂).

Elemental analysis [%] calc. for $C_{13}H_{23}F_6NO_4S_3$: C: 33.4%, H: 5.0%, N: 3.0%, S: 20.6%; Found: C: 33.6%, H: 5.2%, N: 2.9%, S: 20.1%.

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 275 °C

1-Octyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

The product was obtained as a highly viscous colorless liquid (41.12 g, 73%).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 298 K): δ 0.84 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, -CH₃, 3H); 1.24–1.45 (m, (-CH₂)₅, 10H); 1.73 (p, ³J_{HH} = 7.85 Hz, -CH₂, 2H); 2.25–2.41 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.12 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, -CH₂, 2H); 3.28–3.40 (m, (-CH)₂, 2H); 3.47–3.69 (m, (-CH)₂, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 298 K): δ 14.01 (-CH₃); 22.55 (-CH₂); 25.33 (-CH₂); 28.06 (-CH₂); 28.56 (-CH₂); 28.81 (-CH₂); 28.83 (-CH₂); 31.58 ((-CH₂)₂); 42.65 (-CH₂); 43.36 ((-CH₂)₂).

Elemental analysis [%] calc. for $C_{14}H_{25}F_6NO_4S_3$: C: 34.9%, H: 5.2%, N: 2.9%, S: 20.0%; Found: C: 35.6%, H: 5.4%, N: 2.5%, S: 19.0%.

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 273 °C

1-Nonyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

The product was obtained as a highly viscous colorless liquid (4.34 g, 70%).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K): δ 0.83 (t, ³J_{HH} = 6.19 Hz, -CH₃, 3H); 1.22–1.43 (m, (-CH₂)₆, 12H); 1.71 (p, ³J_{HH} = 7.58 Hz, -CH₂, 2H); 2.23–2.39 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.11 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, -CH₂, 2H); 3.27–3.37 (m, (-CH)₂, 2H); 3.49–3.60 (m, (-CH)₂, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 298 K): δ 13.97 (-CH₃); 22.54 (-CH₂); 25.25 (-CH₂); 27.99 (-CH₂); 28.48 (-CH₂); 28.79 (-CH₂); 28.99 (-CH₂); 29.08 (-CH₂); 31.69 ((-CH₂)₂); 42.55 (-CH₂); 43.28 ((-CH₂)₂); 119.79 (q, (-CF₃)₂).

Elemental analysis [%] calc. for $C_{15}H_{27}F_6NO_4S_3$: C: 36.5%, H: 5.6%, N: 2.8%, S: 19.4%; Found: C: 36.6%, H: 5.7%, N: 2.8%, S: 19.5%.

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 269 °C

1-Decyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

The product was obtained as a highly viscous colorless liquid (52.74 g, 72%).

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, 298 K): δ 0.84 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, -CH₃, 3H); 1.16–1.33 (m, (-CH₂)₇, 12H); 1.43 (p, ³J_{HH} = 7.3 Hz, -CH₂, 2H); 1.73 (p, ³J_{HH} = 7.7 Hz, -CH₂, 2H); 2.23–2.44 (m, (-CH₂)₂, 4H); 3.13 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, -CH₂, 2H); 3.30–3.38 (m, (-CH)₂, 2H); 3.52–3.62 (m, (-CH)₂, 2H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz, 298 K): δ 14.09 (-CH₃); 22.66 (-CH₂); 25.35 (-CH₂); 28.09 (-CH₂); 28.57 (-CH₂); 28.88 (-CH₂); 29.20 (-CH₂); 29.22 (-CH₂); 29.37 (-CH₂); 31.84 ((-CH₂)₂); 42.67 (-CH₂); 43.38 ((-CH₂)₂); 119.85 (q, (-CF₃)₂).

Elemental analysis [%] calc. for $C_{16}H_{29}F_6NO_4S_3$: C: 37.7%, H: 5.7%, N: 2.8%, S: 18.8%; Found: C: 37.6%, H: 5.6%, N: 2.6%, S: 19.2%.

TGA (5 K·min⁻¹): decomp. (T_{onset}): 275 °C

Keywords: tetrahydrothiophene-based ionic liquids, PC-SAFT, vaporization enthalpies, vapor pressure, solubility

Acknowledgements

This work has been supported by the German Research Foundation (DFG) in the framework of the priority program SPP 1708 "Material Synthesis Near Room Temperature" (grants VE 265-14/1 to SPV, HE 7165/7-1 for CH and JA 466/31-2 to C.J.), as well as of the priority program SPP 1807 "Control of London Dispersion Interactions in Molecular Chemistry". DHZ acknowledges the financial support from DFG, grant ZA 872/3-1, 407078203. We thank Prof. G. Hägele for helpful discussions of the NMR spectra.

- [1] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 0, 965-967.
- [2] L.A. Balanchard, D. Hancu, E.J. Beckman, J.F. Brennecke, *Nature* **1999**, 399, 28-29.
- [3] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168-1178.
- [4] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 16593-16600.
- [5] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4164-4170.
- [6] J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 8858-8864.
- [7] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2196-2212.
- [8] L. Guo, X. Pan, C. Zhang, M. Wang, M. Cai, X. Fang, S. Dai, *J. Mol. Liq.* **2011**, 158, 75-79.
- [9] Q. Zhang, S. Liu, Z. Li, J. Li, Z. Chen, R. Wang, L. Lu, Y. Deng, *Chem. Eur. J.* **2008**, 15, 765-778.
- [10] C. Xi, Y. Cao, Y. Cheng, M. Wang, X. Jing, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 11063-11067.
- [11] M. Ma, K. E. Johnson, *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 593-598.
- [12] H. Matsumoto, T. Matsuda, Y. Miyazaki, *Chem. Lett.* **2000**, 12, 1430-1431.
- [13] H. Matsumoto, H. Sakaebae, K. Tatsumi, *J. Power Sources* **2005**, 146, 45-50.
- [14] A. Orita, K. Kamijima, M. Yoshida, L. Yang, *J. Power Sources* **2010**, 195, 6970-6976.
- [15] D. Zhao, Z. Fei, W. H. Ang, P. J. Dyson, *Int. J. Mol. Sci.* **2007**, 8, 304-315.
- [16] L. Guo, X. Pan, M. Wang, C. Zhang, X. Fang, S. Chen, S. Dai, *Solar Energy* **2011**, 85, 7-11.
- [17] J. Zhang, Y. Maa, F. Shi, L. Liu, Y. Deng, *Microporous Mesoporous Mat.* **2009**, 119, 97-103.
- [18] C. Jacob, G. I. Giles, N. M. Giles, H. Sies, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4890-4907.
- [19] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 1244-1260.
- [20] A. Nann, C. Held, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 18472-18481.
- [21] C. Held, T. Reschke, S. Mohammad, A. Luza, G. Sadowski, *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, 92, 2884-2897.
- [22] M. Bülow, X. Ji, C. Held, *Fluid Phase Equilibria* **2019**, 492, 26-33.
- [23] M. Bülow, A. Danzer, C. Held in *Encyclopedia of Ionic Liquids* (Eds. S. Zhang), Springer, Singapore, **2020**.
- [24] 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.
- [25] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 695-706.
- [26] R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann, *Supported ionic liquids: fundamentals and applications*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2014**.
- [27] H. Zhang, L. Yang, S. Fang, C. Peng, H. Luo, *Sci. Bull.* **2009**, 54, 1322-1327.
- [28] C. Rutz, L. Schmolke, V. Gvilava, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 130-135.
- [29] A. Schmitz, H. Meyer, M. Meischein, A. Garzón Manjón, L. Schmolke, B. Giesen, C. Schlüsener, P. Simon, Y. Grin, R. A. Fischer, C. Scheu, A. Ludwig, C. Janiak, *RSC Adv.* **2020**, 10, 12891-128999.
- [30] D. H. Zaitsau, A. V. Yermalayeu, V. N. Emel'yanenko, S. Butler, T. Schubert, S. P. Verevkin, *J. Phys. Chem. B* **2016**, 120, 7949-7957.
- [31] S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, A. V. Yermalayeu, C. Schick, H. Liu, E. J. Maginn, S. Bulut, I. Krossing, R. Kalb, *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117, 6473-6486.
- [32] D. H. Zaitsau, S. P. Verevkin, *J. Mol. Liq.* **2019**, 287, 110959.
- [33] S. P. Verevkin, *Struct. Chem.* **1998**, 9, 113-118.
- [34] V. Majer, V. Svoboda, H. V. Kehiaian, *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1985**.
- [35] M. Bülow, D. H. Zaitsau, S. P. Verevkin, C. Held, *Chem. Open* **2020**, in preparation.
- [36] X. Ji, C. Held, G. Sadowski, *Fluid Phase Equilibria* **2012**, 335, 64-73.
- [37] X. Ji, C. Held, G. Sadowski, *Fluid Phase Equilibria* **2014**, 363, 59-65.
- [38] M. Bülow, A. Schmitz, T. Mahmoudi, D. Schmidt, F. Junglas, C. Janiak, C. Held, *RSC Adv.* **2020**, 10, 28351-28354.
- [39] T. J. Wenzel, K. Cameron, *Magn. Res. Chem.* **1989**, 27, 734-739.
- [40] Apex2, data collection program for the CCD area-detector system, SAINT, data reduction and frame integration program for the CCD area-detector system, Bruker analytical X-ray.
- [41] G. Sheldrick, *Program SADABS: Area-detector absorption correction*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
- [42] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3-8.
- [43] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3-8.
- [44] DIAMOND 4 for Windows, Crystal Impact Gbr, Bonn, Germany; <http://www.crystalimpact.com/diamond>.
- [45] S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, A. Heintz, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 12889-12895.
- [46] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **1959**, 155, 206-222.
- [47] E. C. W. Clarke, D. N. Glew, *Trans. Faraday Soc.* **1966**, 62, 539-547.

Supplementary Information (SI)

Tetrahydrothiophene-based ionic liquids: Synthesis, characterizations and thermodynamics

Alexa Schmitz,^[a] Mark Bülow,^[b] Dana Schmidt,^[a] Dzmitry H. Zaitsau,^{[c],[d]} Fabian Junglas,^[a] Tim-Oliver Knedel,^[a] Sergey P. Verevkin,^{[c],[d]} Christoph Held,^[b] 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.

^[b] Laboratory of Thermodynamics, Technische Universität Dortmund, Emil-Figge-Str 70, 44227 Dortmund, Germany.

^[c] Department of Physical Chemistry, University of Rostock, 18059 Rostock, Germany

^[d] Competence Centre CALOR, Faculty of Interdisciplinary Research, University Rostock, 18059 Rostock, Germany

Email addresses: alexa.schmitz@hhu.de, Mark.Buelow@tu-dortmund.de, dana.schmidt@hhu.de, zaitsaudz@gmail.com, Fabian.Junglas@hhu.de, Tim-Oliver.Knedel@hhu.de, sergey.verevkin@uni-rostock.de, christoph.held@tu-dortmund.de, janiak@hhu.de

Content

Examples of typical IL cations and anions	2
¹ H-NMR and ¹³ C-NMR of the S-alkyltetrahydrothiophenium iodide salts.....	3
¹ H-NMR and ¹³ C-NMR of the S-alkyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate salts	11
¹ H-NMR and ¹³ C-NMR of the S-alkyltetrahydrothiophenium triflimide ILs.....	18
Ion chromatography (IC) and Karl Fischer titration (KFT) of the S-alkyltetrahydrothiophenium-[NTf ₂]-ILs ...	25
Thermogravimetric analysis (TGA)	28
Elemental analyses (EA).....	30
Single-crystal X-ray crystallography.....	31
Packing analysis for the S-alkyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate compounds	37
Results of the QCM-measurements	41
IR spectra during vapor pressure determination with QCM	50
Modelling of the solubility of [C _n THT][NTf ₂] ILs with PC-SAFT	52

Examples of typical IL cations and anions

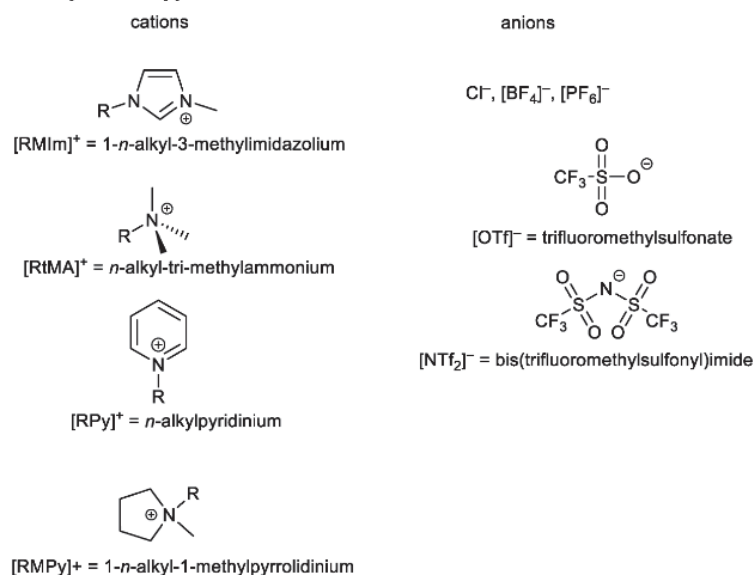


Figure S1. Schematic illustration of typical cations and anions of ILs.

In the last years the research of new kind of ionic liquids (ILs) with special physiochemical characteristics and special applications became an emerging topic.^[1] ILs are inorganic and organic salts with melting points below 100 °C.^[2] Room temperature ionic liquids (RTILs) are a subgroup of ionic liquids which are liquid below 25 °C.^[3] Because of the vast number of possible cation and anion combinations (Figure S1),^[4,5] ILs can easily be customized to satisfy the requirements in different application fields.^[6]

The low melting point of ILs is based on charge delocalization and steric effects. Therefore, no stable crystal lattices can be formed and only a low amount of thermal energy is necessary to exceed the lattice energy.^[7,8] Preliminary studies have demonstrated that *N,N'*-dialkylimidazolium ILs are liquid crystalline mesophases,^[9,10] resulting in their low melting point.

ILs are used as novel electrolytes in various electrochemical devices, for example in fuel cells,^[11] dye sensitized solar cells,^[12] super capacitors^[13] and lithium ion batteries.^[14] An ideal IL should have the following properties: 1. low melting point, ideally <25 °C, 2. high ion conductivity, 3. good electrochemical stability and 4. low viscosity.^[15]

ILs are considered as inert solvents but since 2000 more publications questioned the assumed inertness.^[16-17,18,19,20,21,22,23,24] Typically, the thermal stability of ILs is investigated with thermogravimetric analyses, but these only give an indication of short-term stability.^[21,23]

It was also shown that a large number of reactions of the ILs, such as the formation of carbene complexes, reactions with CO₂, CS₂ or OCS, nucleophilic reactions or the hydrolysis of anions are possible.^[16,20]

^1H -NMR and ^{13}C -NMR of the S-alkyltetrahydrothiophenium iodide salts

The assignment of the $[\text{THT}]^+$ resonances was confirmed by 2D techniques and is consistent with earlier studies by Wenzel and Cameron.^[25]

1-Butyltetrahydrothiophenium iodide

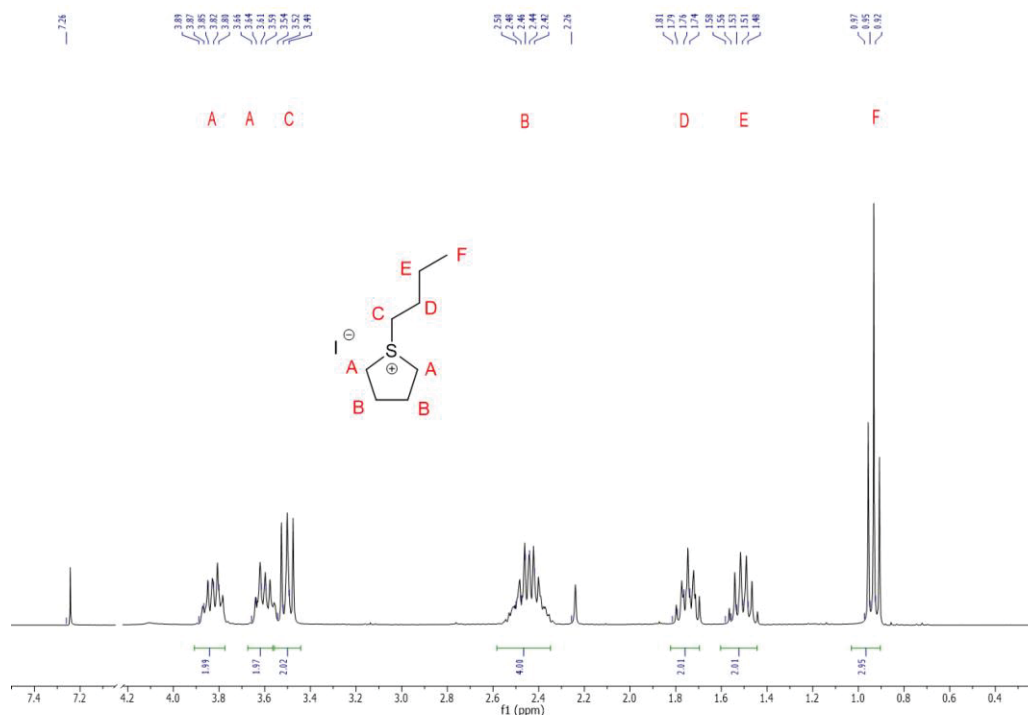


Figure S2. ^1H -NMR spectrum of 1-butyltetrahydrothiophenium iodide.

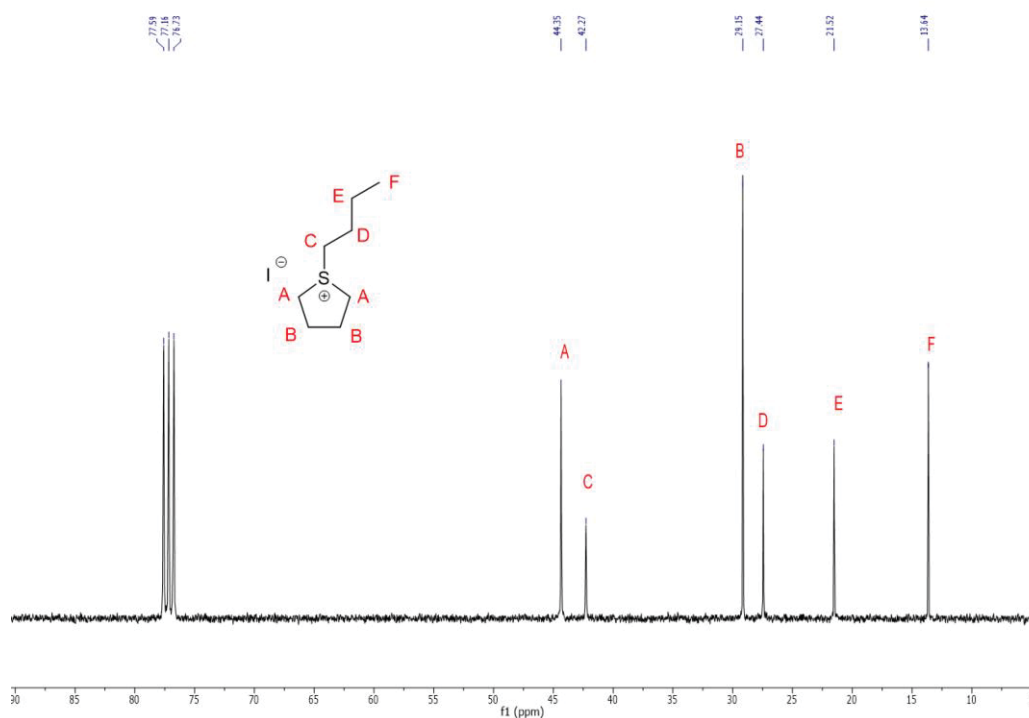


Figure S3. ^{13}C -NMR spectrum of 1-butyltetrahydrothiophenium iodide.

The ^1H -NMR spectra of $[\text{C}_n\text{THT}][\text{I}]$ ($n = 5\text{-}10$) (Figure S4-Figure S15) show an additional triplet at 3-3.1 ppm. The intensity of this triplet increases for longer alkyl chains and is caused by two protons which are in direct proximity to the iodine atom in the iodoalkane, i.e. $\text{I}-\text{CH}_2-\text{C}$. Due to the electron-withdrawing effect of the iodine these two protons are shifted downfield from the typical alkyl region. The remaining signals from the iodoalkane are identical to the alkyl chain of $[\text{C}_n\text{THT}][\text{I}]$. Thus, the integral values of the alkyl chain protons (excluding $\text{S}-\text{CH}_2-$) are higher than expected from the $(\text{CH}_2)_4\text{S}-\text{CH}_2-$ integrals. This higher integral is especially pronounced for C_8 , C_9 , C_{10} in $[\text{C}_n\text{THT}][\text{I}]$.

The amount of iodoalkane impurity was assessed from the integral for $\text{I}-\text{CH}_2-\text{C}$ and the integral for the $\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}$ protons in the alkyl chain, e.g. C for 1-pentylthiophenium iodide in Figure S4.

In the ^{13}C -NMR spectra of the $[\text{C}_n\text{THT}][\text{I}]$ salts additional signals for the respective iodoalkane could be observed which become increasingly visible for C_8 , C_9 , C_{10} .

Chemical Structure: 1-ethyl-2-iodo-2-methylcyclopentane. Protons are labeled as follows: A (cyclopentane CH₂ adjacent to iodine), B (cyclopentane CH₂ adjacent to ethyl), C (CH₂ adjacent to iodine), D (CH₂ adjacent to ethyl), E (CH₂ of ethyl), F (CH₃ of ethyl), G (CH₃ of cyclopentane).

¹H NMR Spectrum (ppm):

- 0.87 (t, 3H, F)
- 1.30 (t, 3H, G)
- 1.33 (t, 3H, G)
- 1.34 (t, 3H, G)
- 1.37 (t, 3H, G)
- 1.43 (t, 3H, G)
- 1.44 (t, 3H, G)
- 1.46 (t, 3H, G)
- 1.74 (t, 3H, E)
- 1.77 (t, 3H, E)
- 1.79 (t, 3H, E)
- 1.80 (t, 3H, E)
- 2.44 (t, 2H, D)
- 2.46 (t, 2H, D)
- 2.48 (t, 2H, D)
- 2.50 (t, 2H, D)
- 2.51 (t, 2H, D)
- 3.11 (s, 1H, C)
- 3.13 (s, 1H, C)
- 3.14 (s, 1H, C)
- 3.54 (s, 1H, A)
- 3.55 (s, 1H, A)
- 3.56 (s, 1H, A)
- 3.62 (s, 1H, A)
- 3.63 (s, 1H, A)
- 3.64 (s, 1H, A)
- 3.67 (s, 1H, A)
- 3.85 (s, 1H, B)
- 3.86 (s, 1H, B)
- 3.88 (s, 1H, B)
- 3.90 (s, 1H, B)

Integration values:

- 0.87: 3.00
- 1.30-1.37: 2.00
- 1.43-1.46: 2.04
- 1.74-1.79: 1.95
- 2.44-2.51: 4.00
- 3.11-3.14: 0.94
- 3.54-3.67: 1.84
- 3.85-3.90: 2.17
- 3.90-4.10: 1.98

Chemical structure of 1-iodo-4-(4-iodobutyl)thiophane is shown. The structure is a thiophene ring with an iodine atom at position 1 and a 4-iodobutyl group at position 4. The protons are labeled A through G: A (thiophene ring protons), B (CH₂ group adjacent to the sulfur), C (CH₂ group adjacent to the iodine), D (CH₂ group in the middle of the butyl chain), E (CH₂ group adjacent to the iodine), F (CH₂ group adjacent to the sulfur), and G (terminal CH₃ group).

The ¹H NMR spectrum (400 MHz, CDCl₃) shows the following peaks (ppm):

- A: 7.75 (d, 2H, thiophene ring protons)
- B: 7.71 (d, 2H, thiophene ring protons)
- C: 7.73 (d, 2H, thiophene ring protons)
- D: 2.85 (t, 2H, CH₂ group adjacent to the sulfur)
- E: 2.74 (t, 2H, CH₂ group adjacent to the iodine)
- F: 2.16 (t, 2H, CH₂ group adjacent to the sulfur)
- G: 1.22 (t, 3H, terminal CH₃ group)

Figure S5. ^{13}C -NMR spectrum of 1-pentyltetrahydrothiophenium iodide.

1-Hexyltetrahydrothiophenium iodide

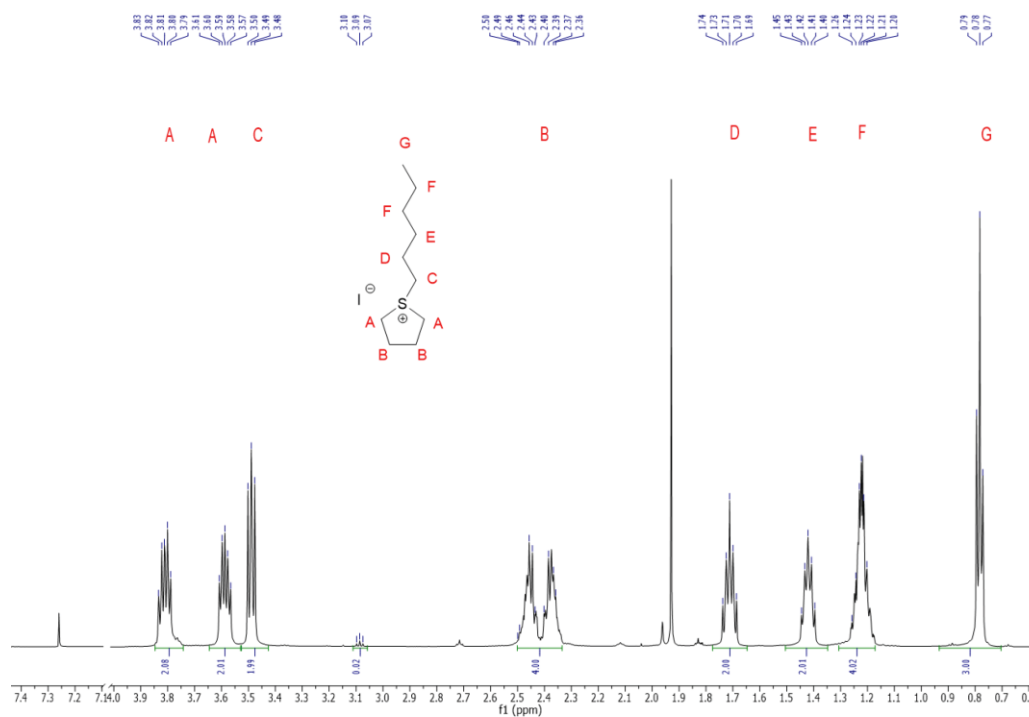


Figure S6. ^1H -NMR spectrum of 1-hexyltetrahydrothiophenium iodide.

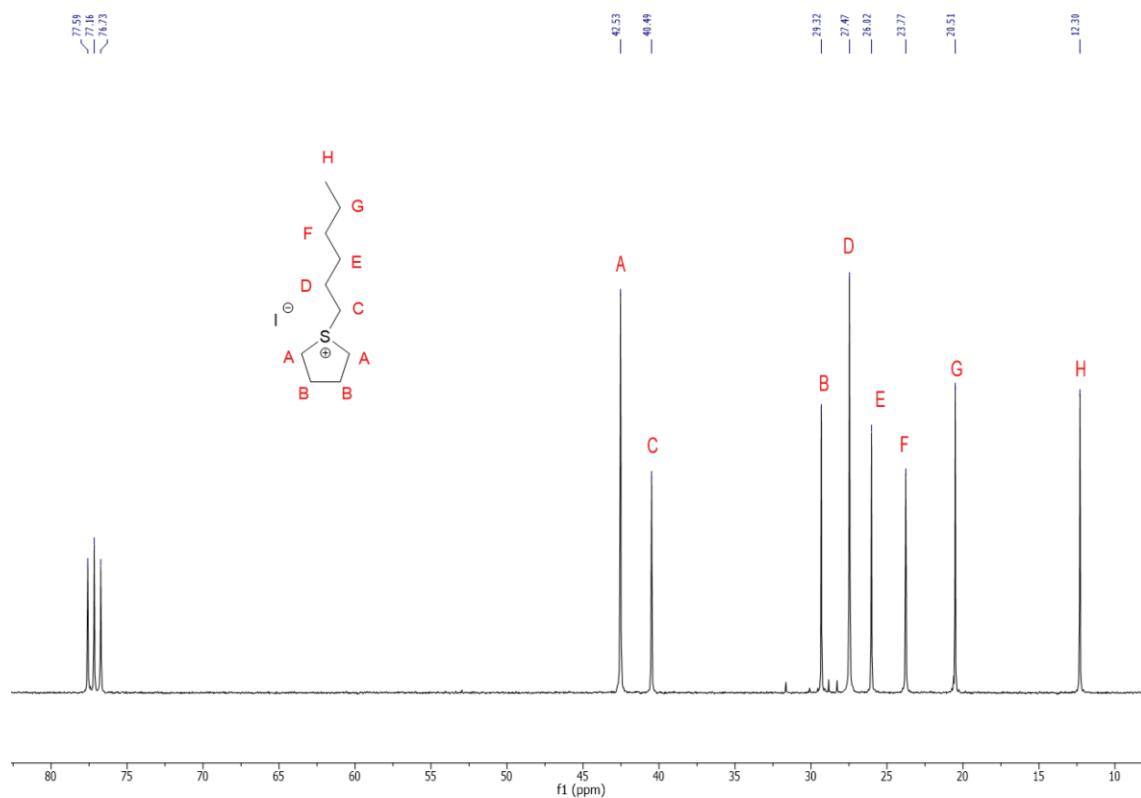
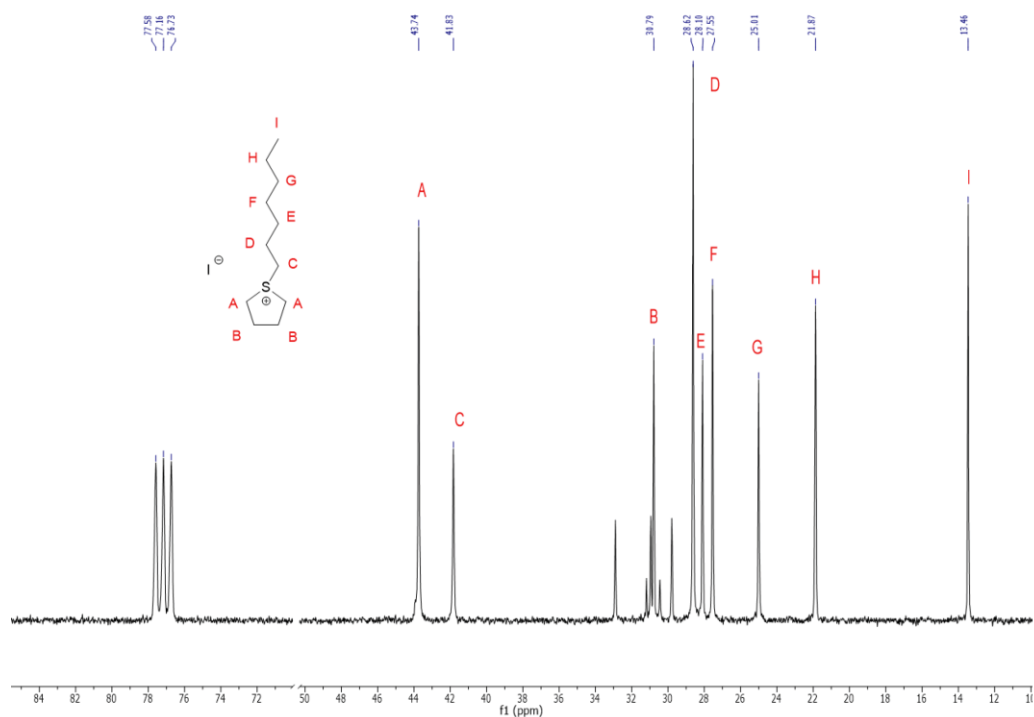
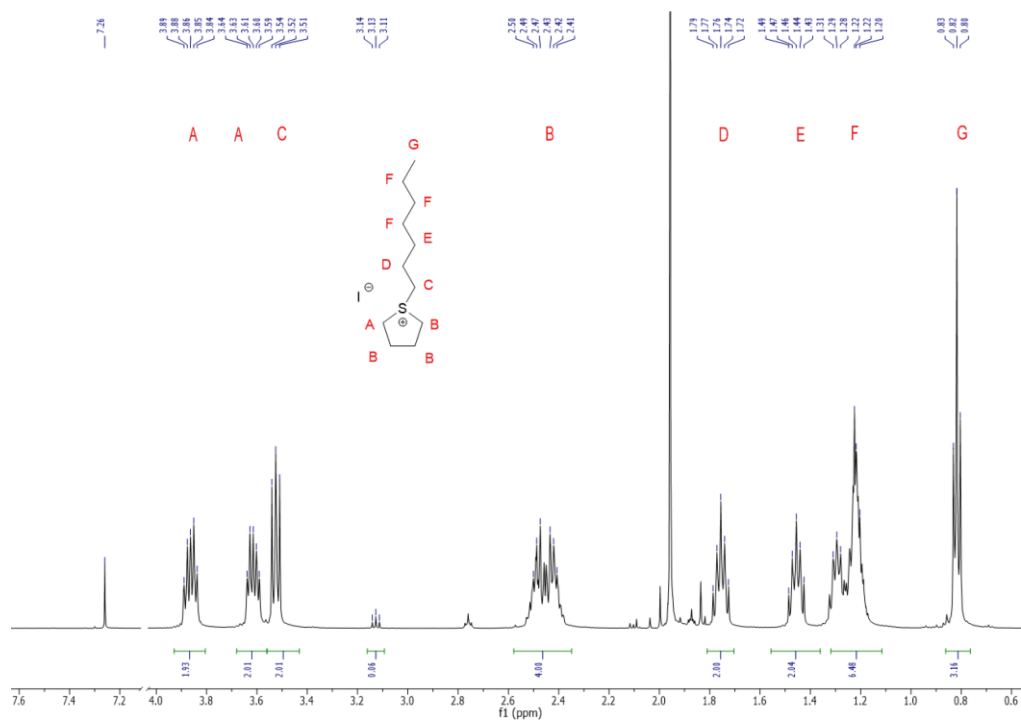


Figure S7. ^{13}C -NMR spectrum of 1-hexyltetrahydrothiophenium iodide.

1-Heptyltetrahydrothiophenium iodide



1-Octyltetrahydrothiophenium iodide

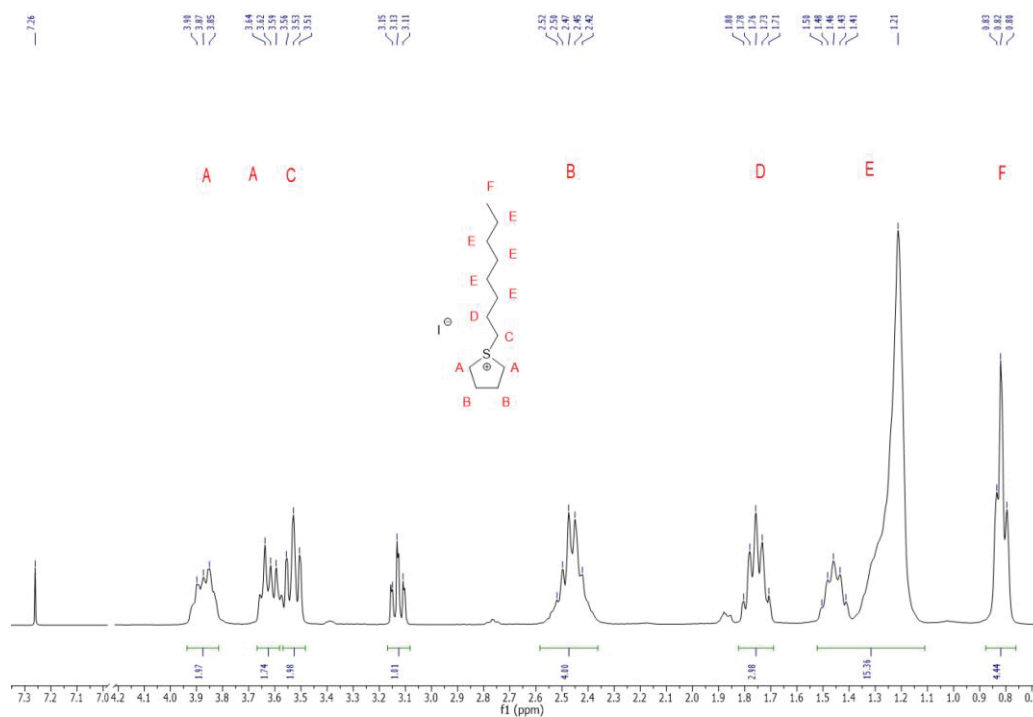


Figure S10. ¹H-NMR spectrum of 1-octyltetrahydrothiophenium iodide.

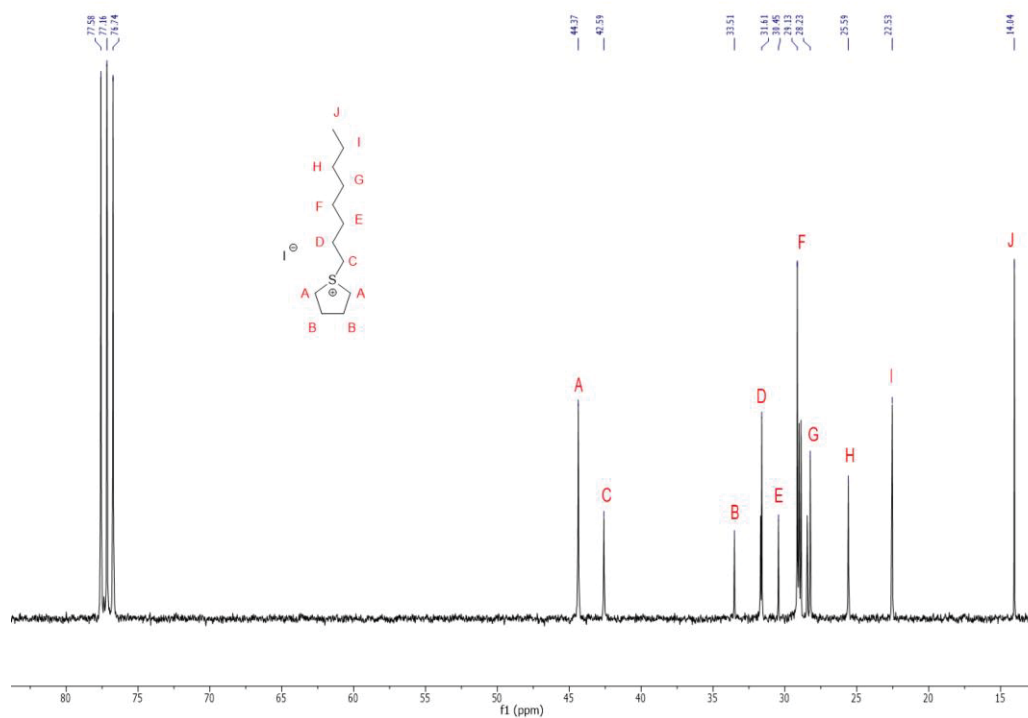


Figure S11. ¹³C-NMR spectrum of 1-octyltetrahydrothiophenium iodide.

1-Nonyltetrahydrothiophenium iodide

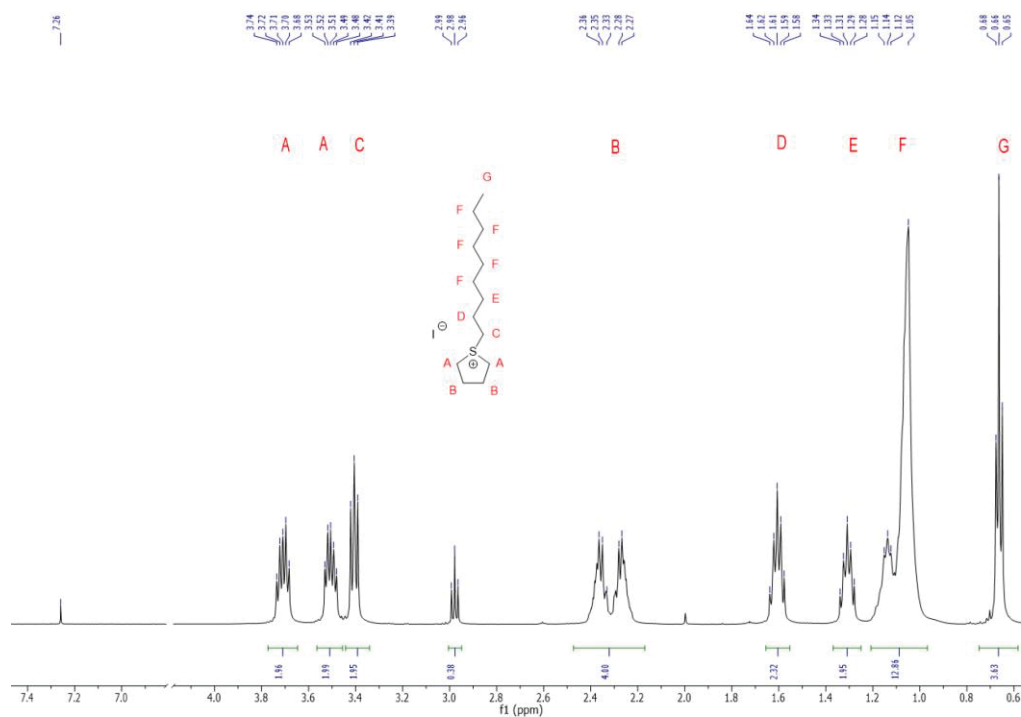


Figure S12. ¹H-NMR spectrum of 1-nonyltetrahydrothiophenium iodide.

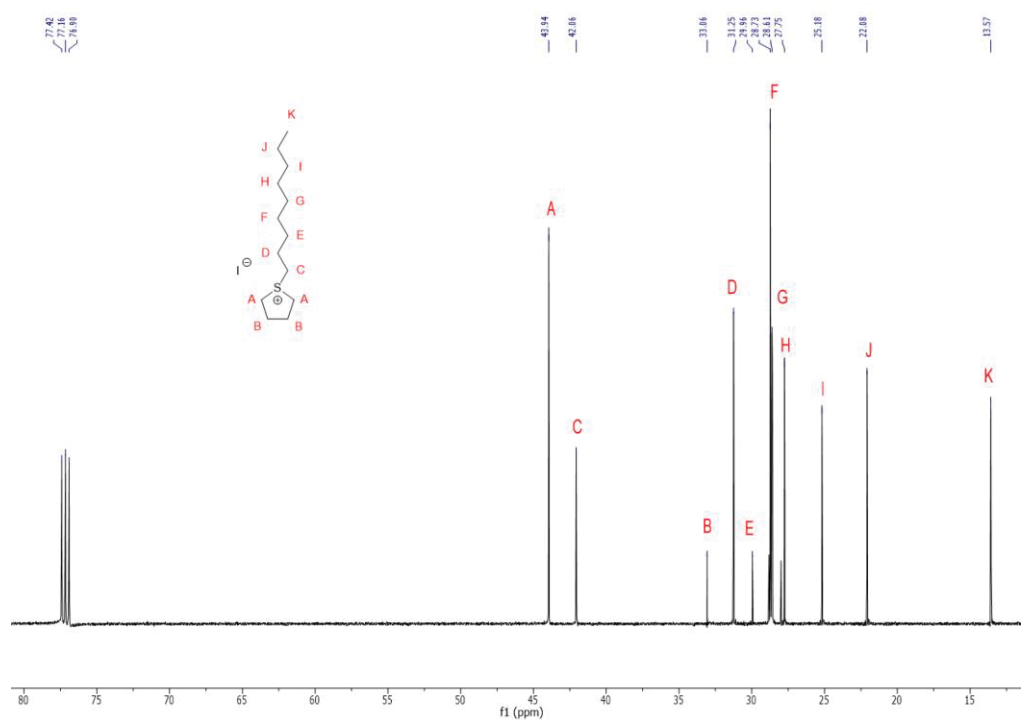


Figure S13. ¹³C-NMR spectrum of 1-nonyltetrahydrothiophenium iodide.

1-Decyltetrahydrothiophenium iodide

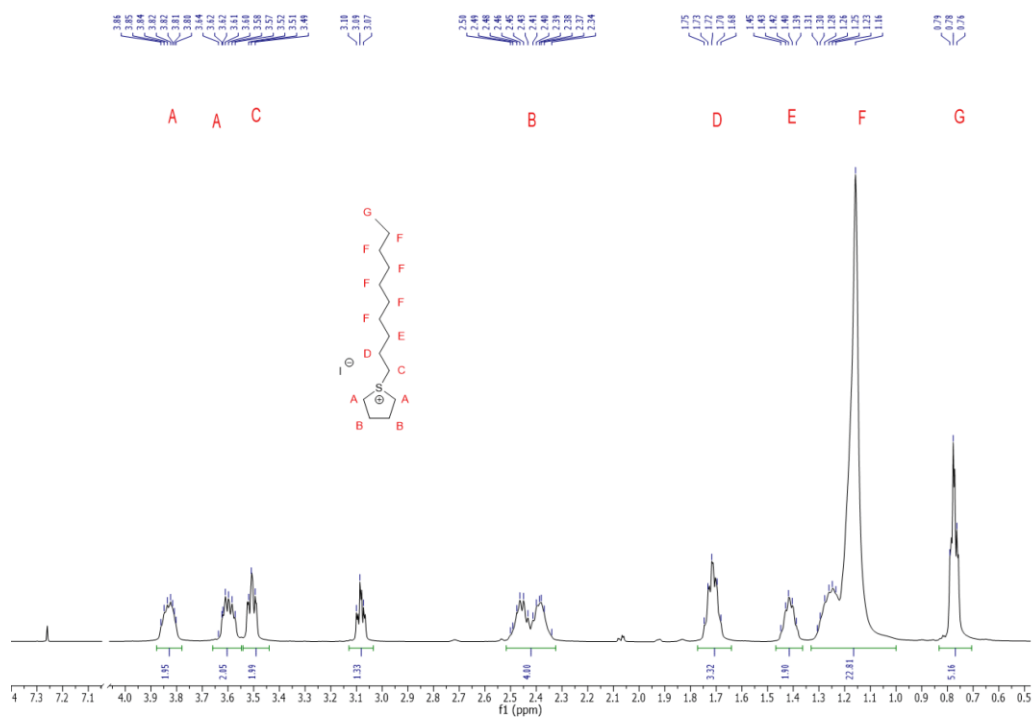


Figure S14. ^1H -NMR spectrum of 1-decyltetrahydrothiophenium iodide.

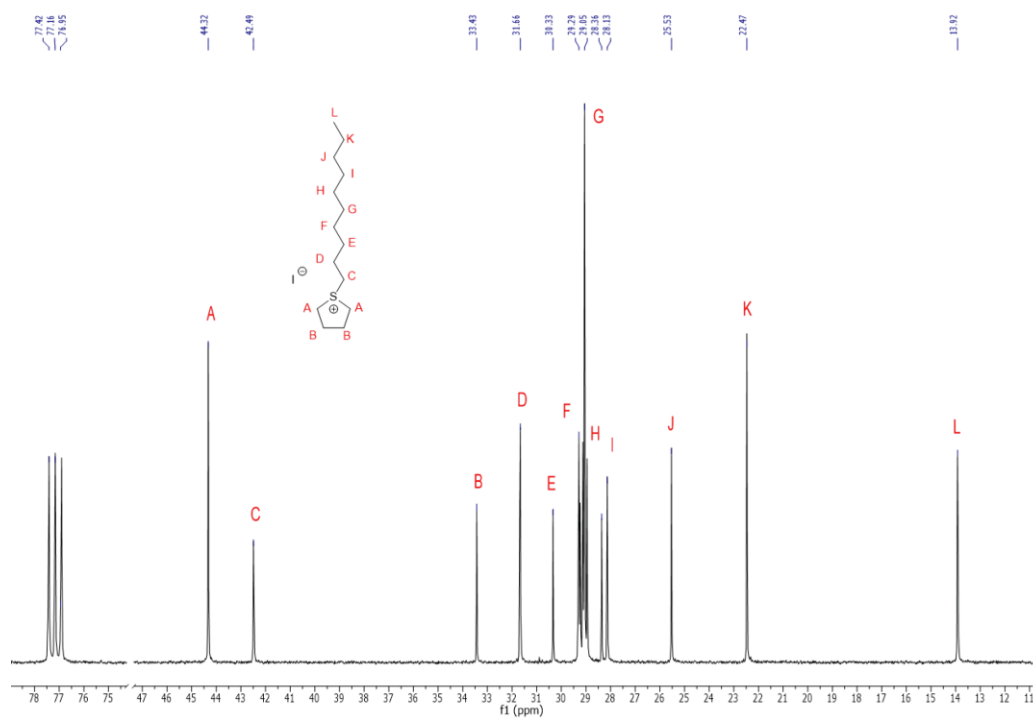


Figure S15. ^{13}C -NMR spectrum of 1-decyltetrahydrothiophenium iodide.

1-Pentyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate

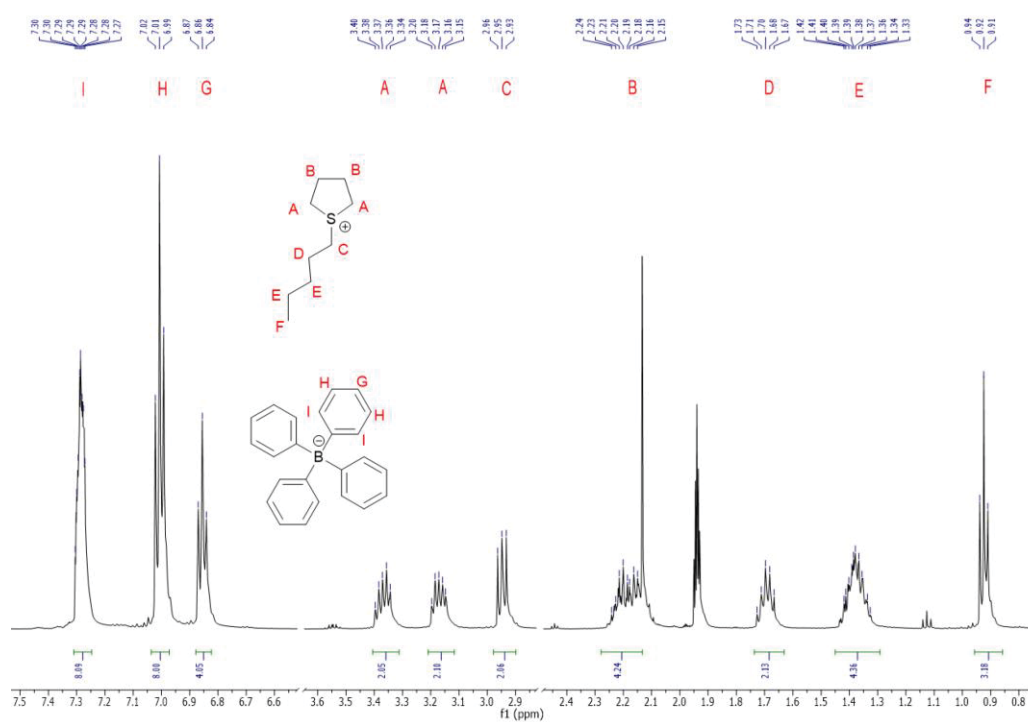


Figure S 18. ¹H-NMR spectrum of 1-pentyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate.

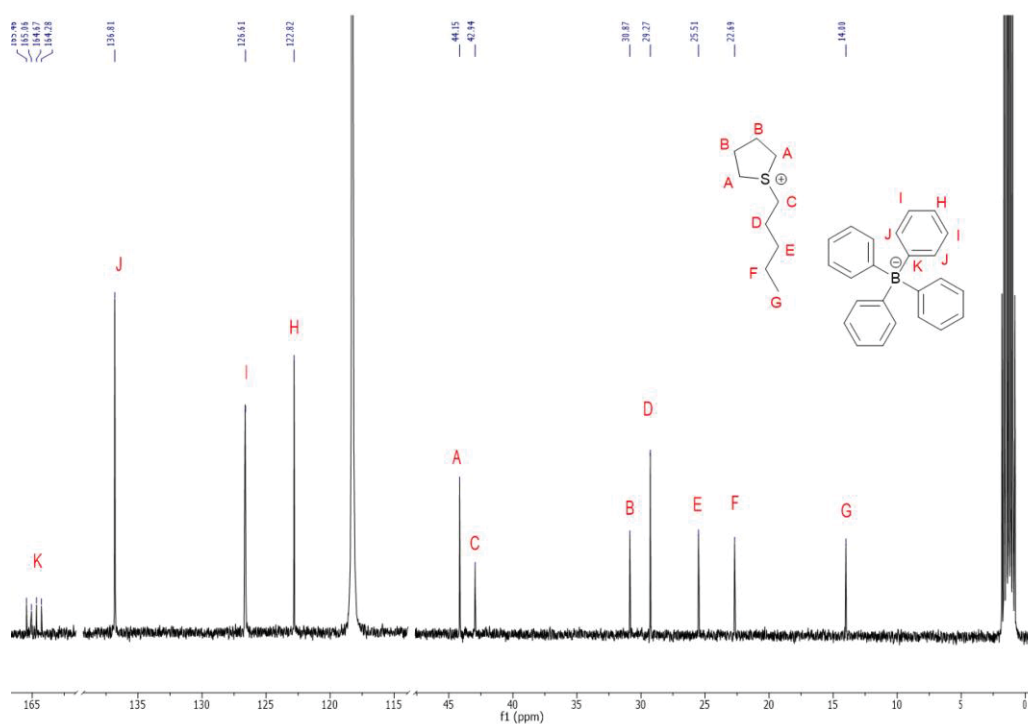


Figure S19. ¹³C-NMR spectrum of 1-pentyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate.

1-Hexyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate

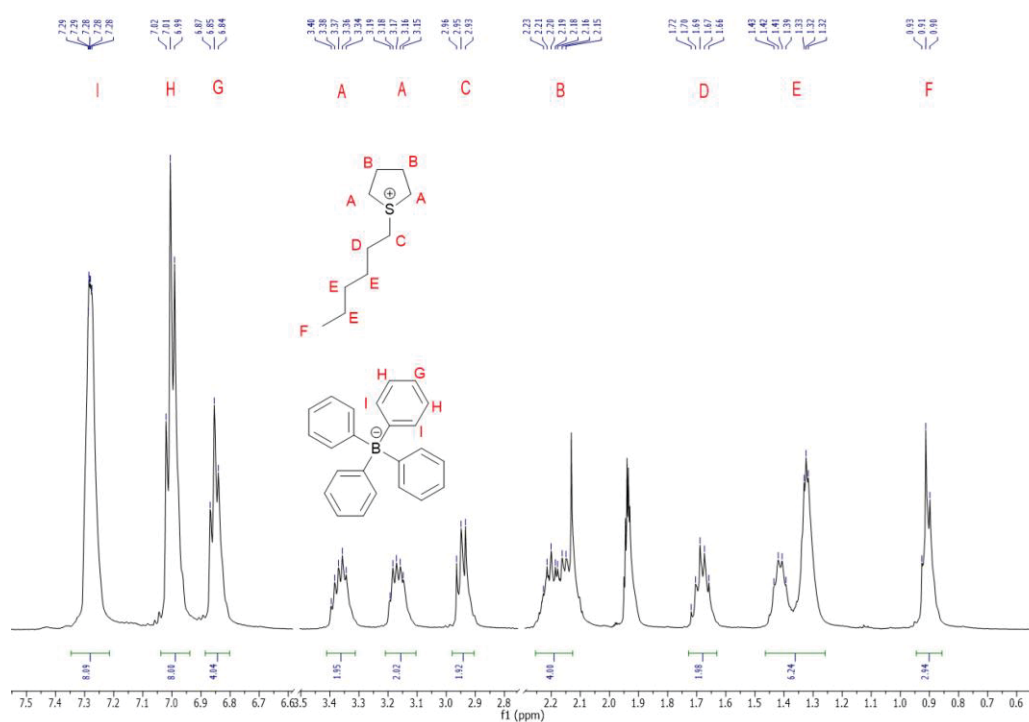


Figure S20. ^1H -NMR spectrum of 1-hexyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate.

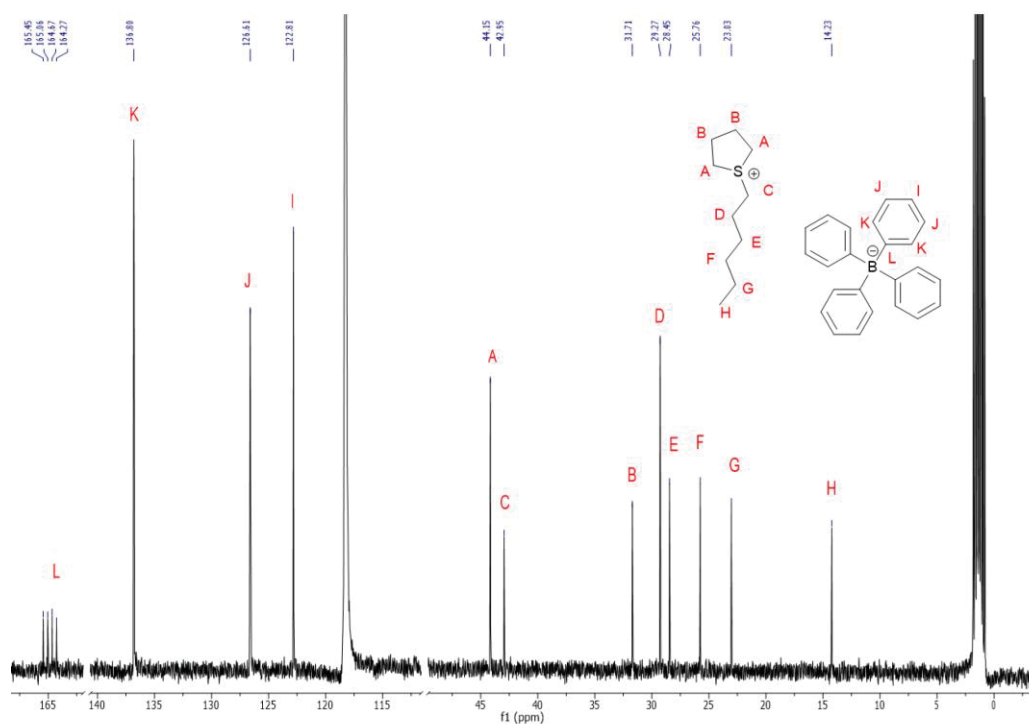


Figure S21. ^{13}C -NMR spectrum of 1-hexyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate.

1-Heptyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate

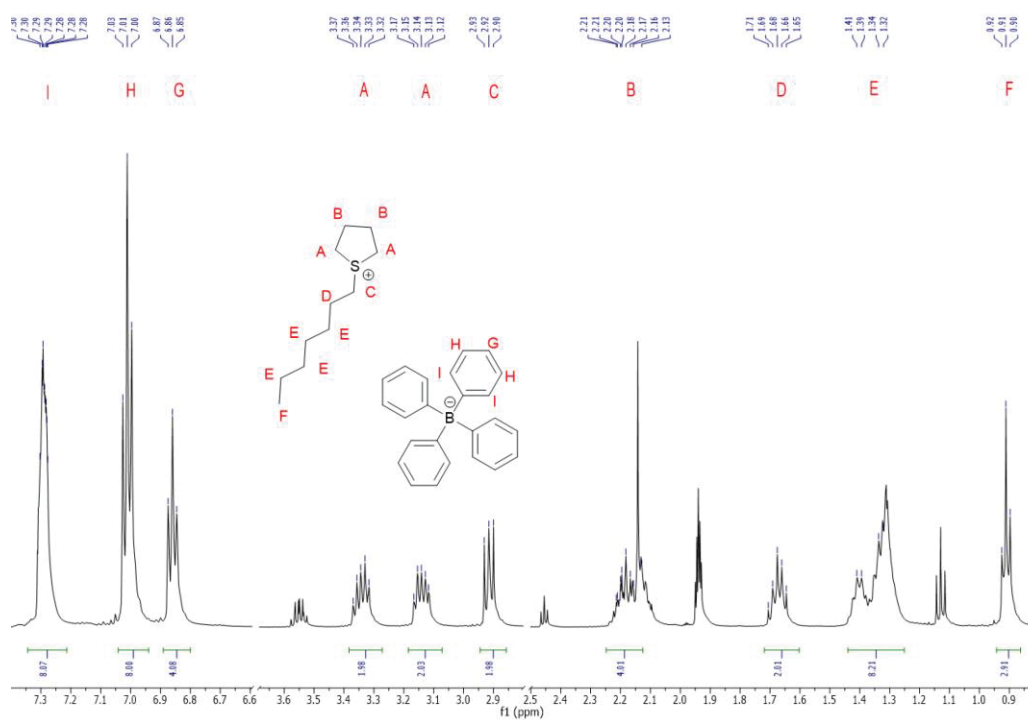


Figure S22. ¹H-NMR spectrum of 1-heptyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate.

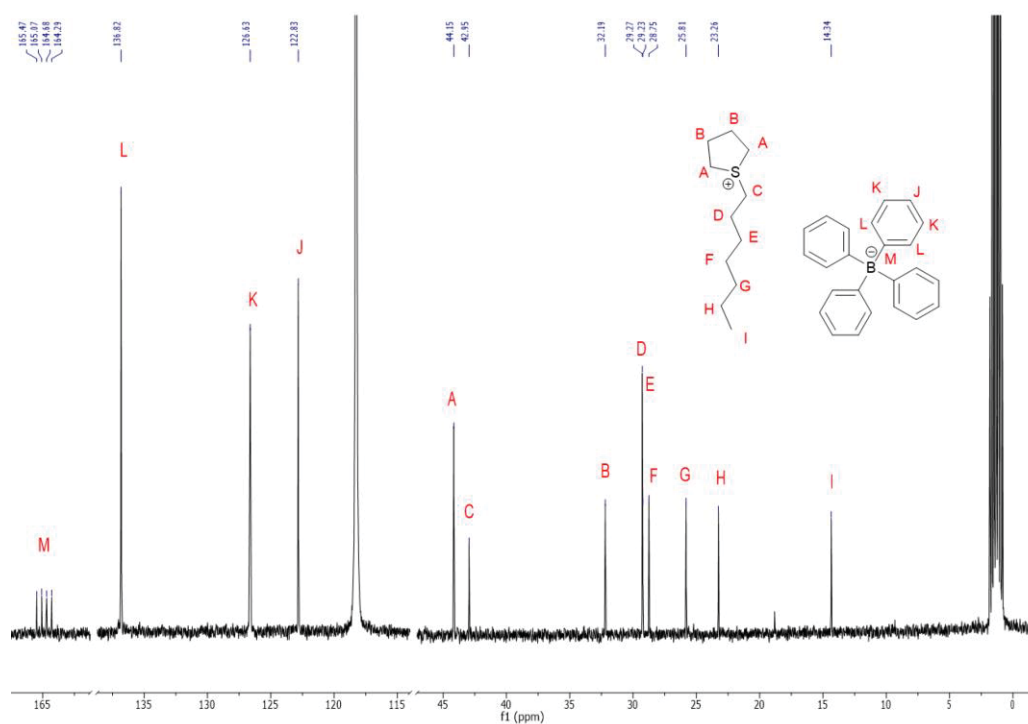


Figure S23. ¹³C-NMR spectrum of 1-heptyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate.

1-Octyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate

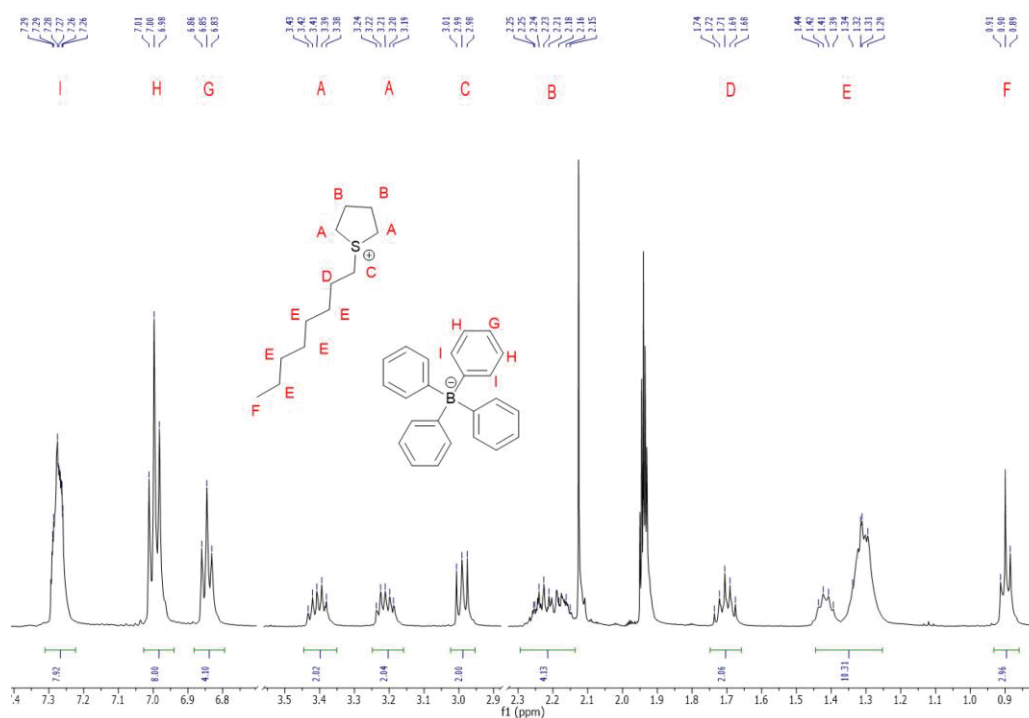


Figure S24. ^1H -NMR spectrum of 1-octyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate.

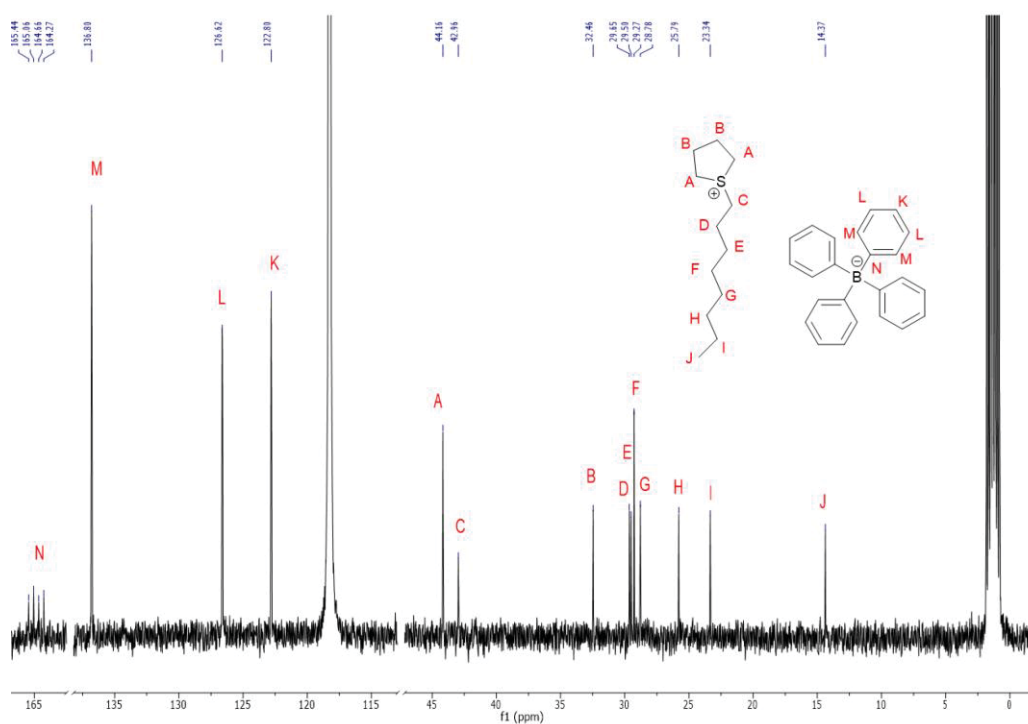


Figure S25. ^{13}C -NMR spectrum of 1-octyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate.

1-Nonyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate

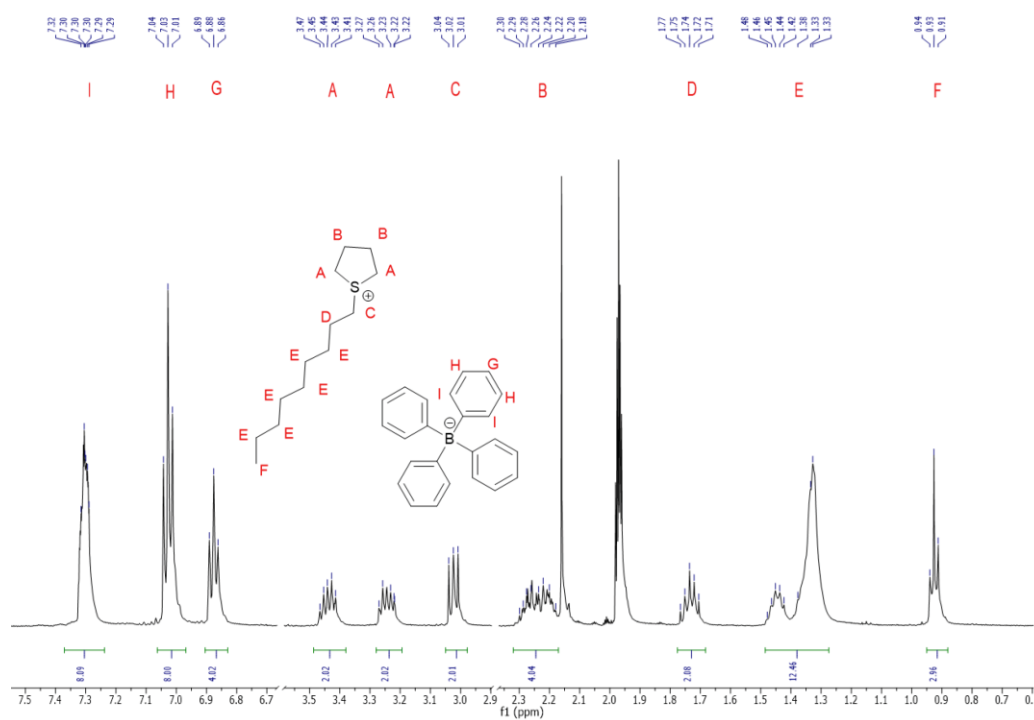


Figure S26. ¹H-NMR spectrum of 1-nonyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate.

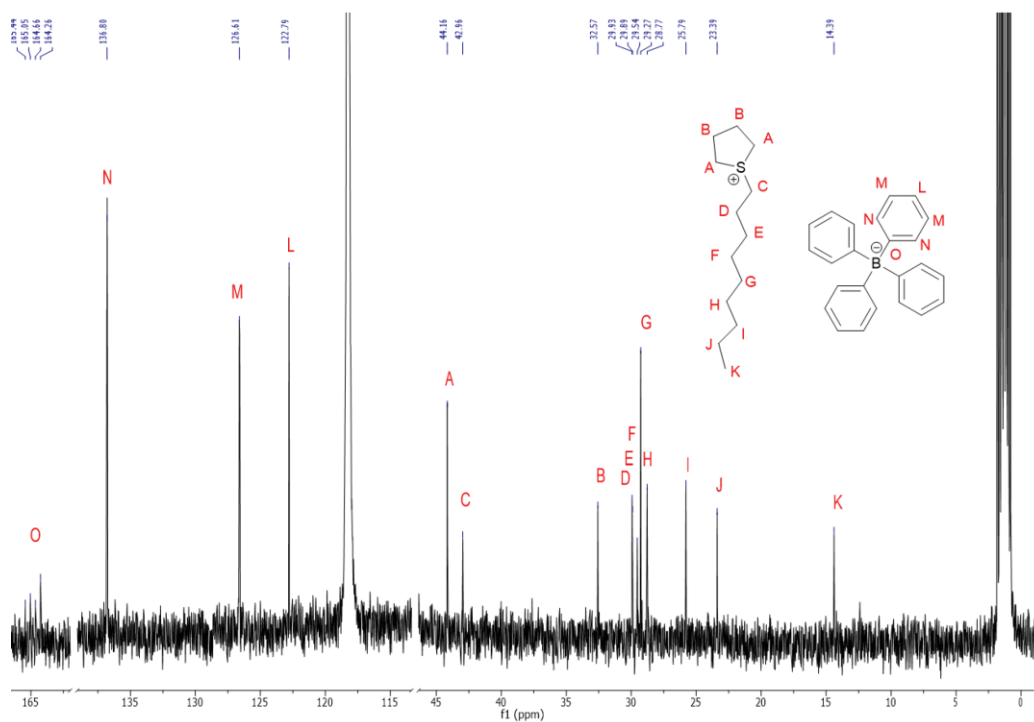


Figure S27. ¹³C-NMR spectrum of 1-nonyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate.

1-Decyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate

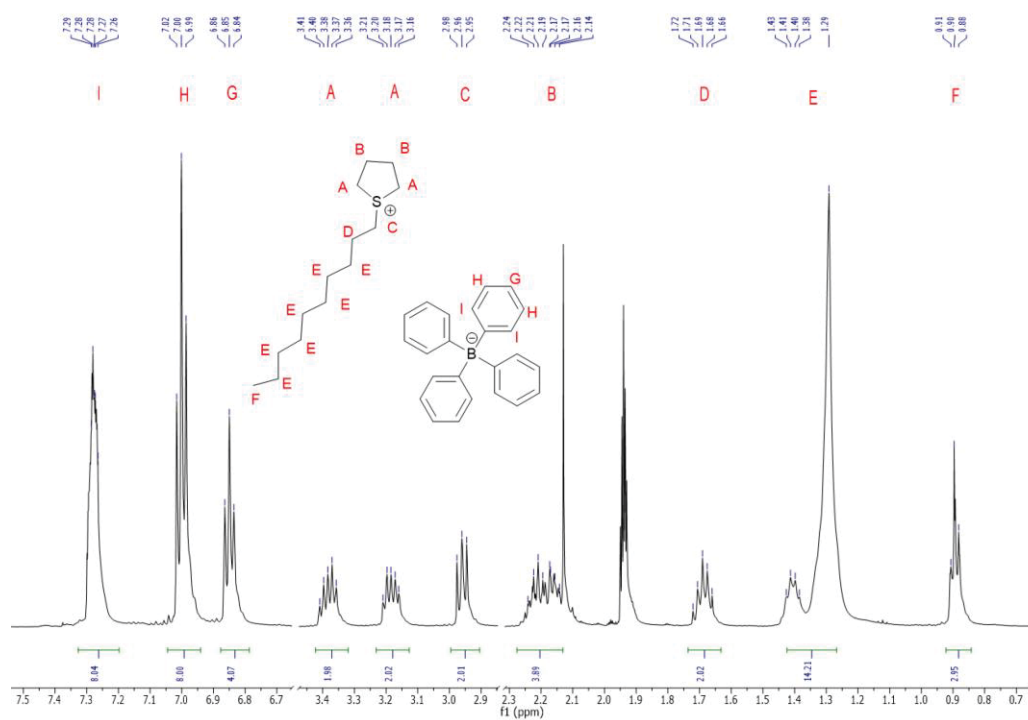


Figure S28. ¹H-NMR spectrum of 1-decyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate.

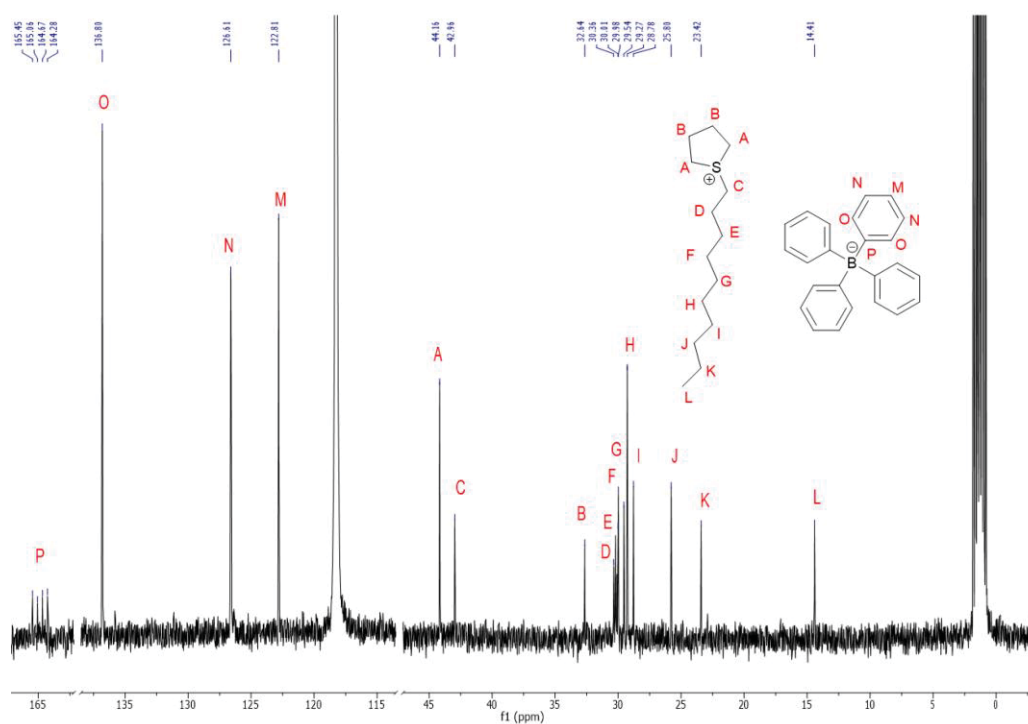


Figure S29. ¹³C-NMR spectrum of 1-decyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate.

¹H-NMR and ¹³C-NMR of the S-alkyltetrahydrothiophenium triflimide ILs

In the absence of iodoalkane impurities no more signals from the iodoalkane were visible in the NMR spectra of [C_nTHT][NTf₂]. Thus, the integral values of the alkyl chain protons are as expected from the (CH₂)₄S-CH₂-integrals. The assignment of the [THT]⁺ resonances was confirmed by 2D techniques and is consistent with earlier studies by Wenzel and Cameron.^[25]

1-Butyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

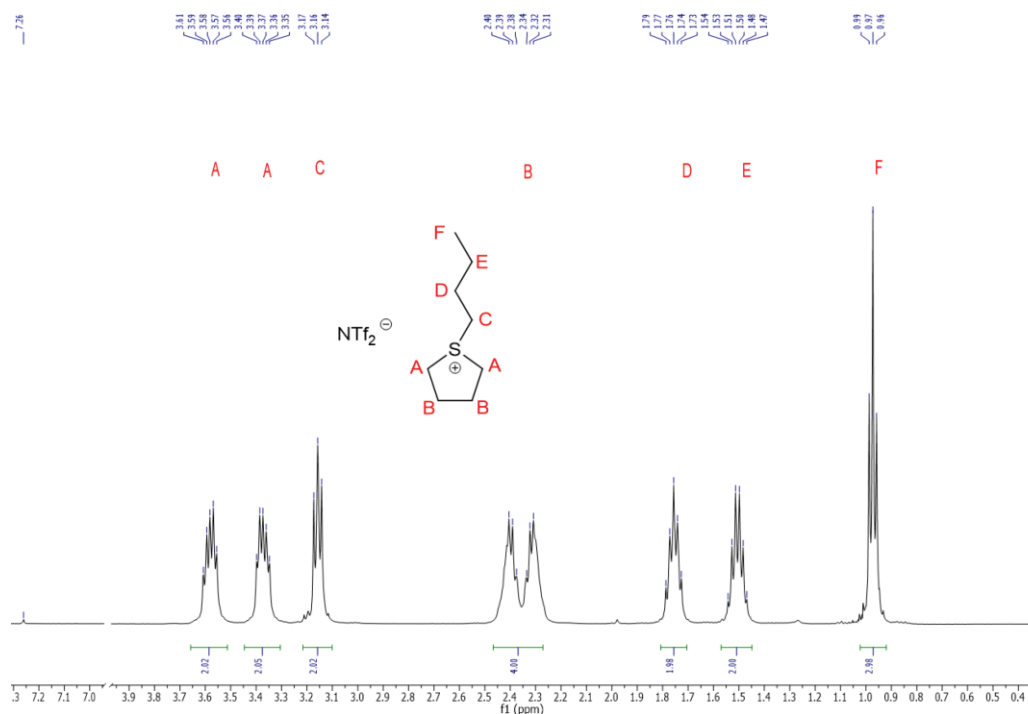


Figure S30. ¹H-NMR spectrum of 1-butyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

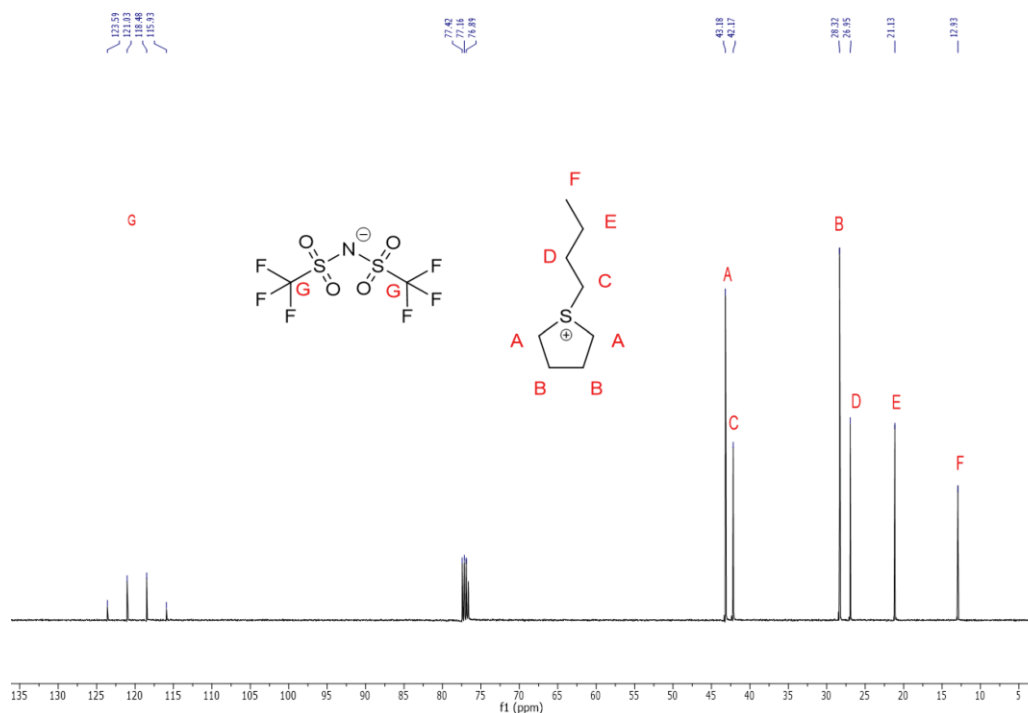


Figure S31. ¹³C-NMR spectrum of 1-butyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

1-Pentyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

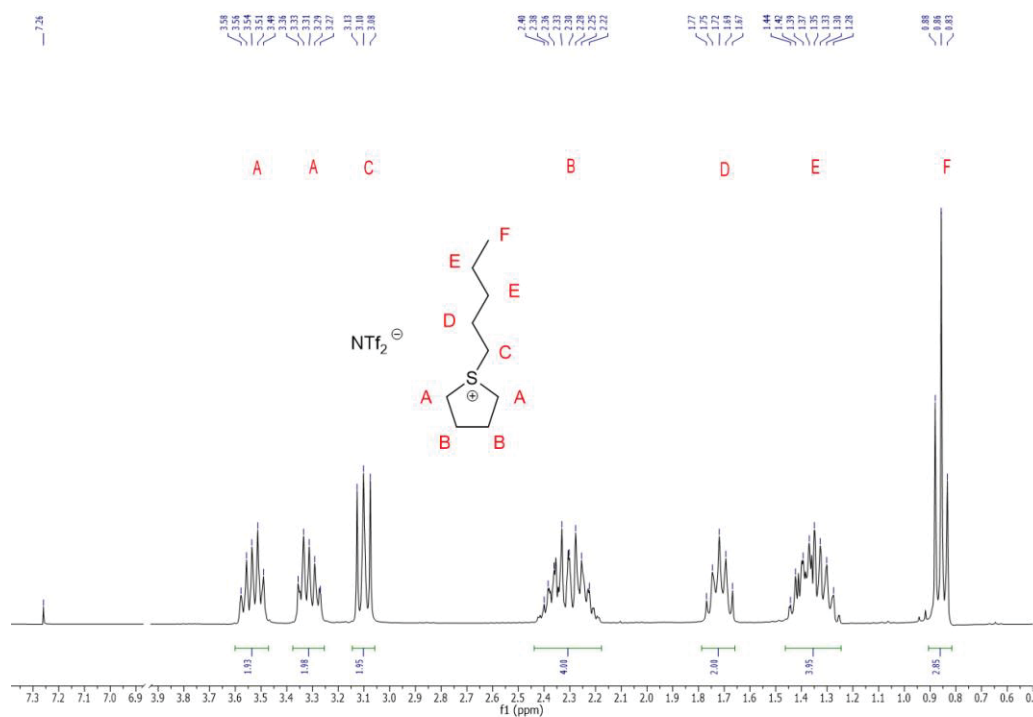


Figure S32. ¹H-NMR spectrum of 1-pentyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

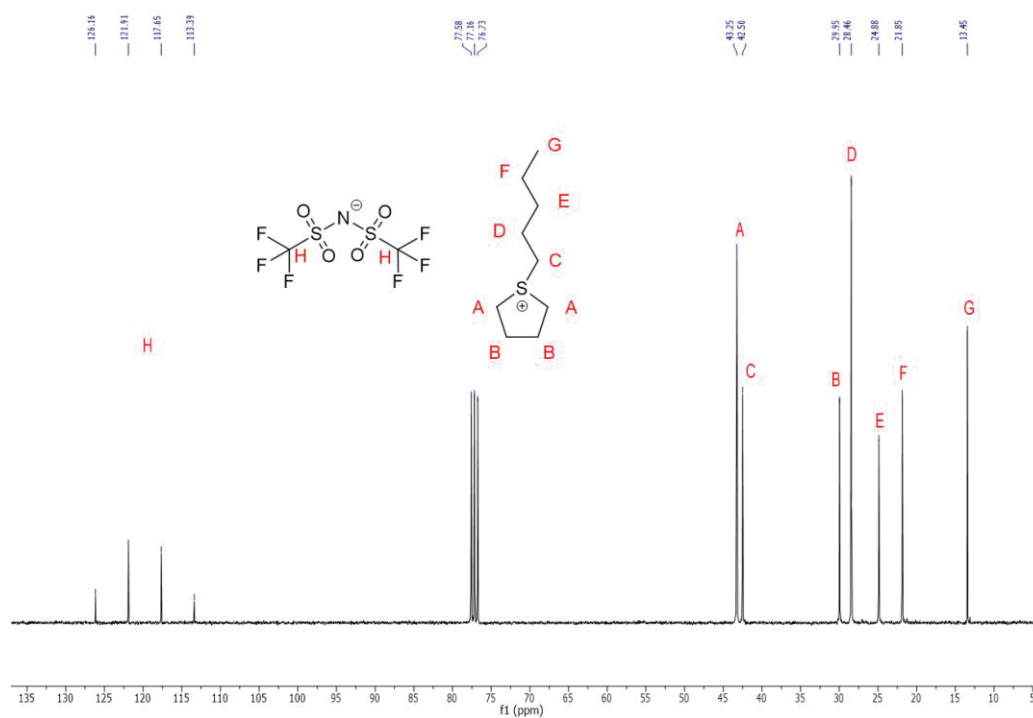


Figure S33. ¹³C-NMR spectrum of 1-pentyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

1-Hexyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

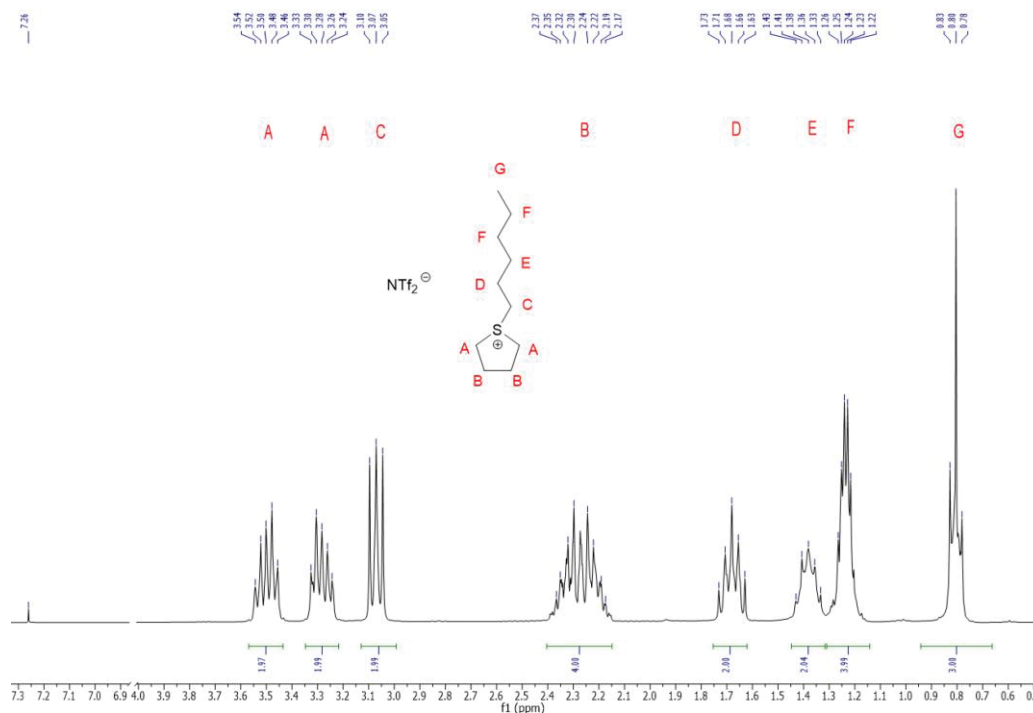


Figure S34. ¹H-NMR spectrum of 1-hexyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

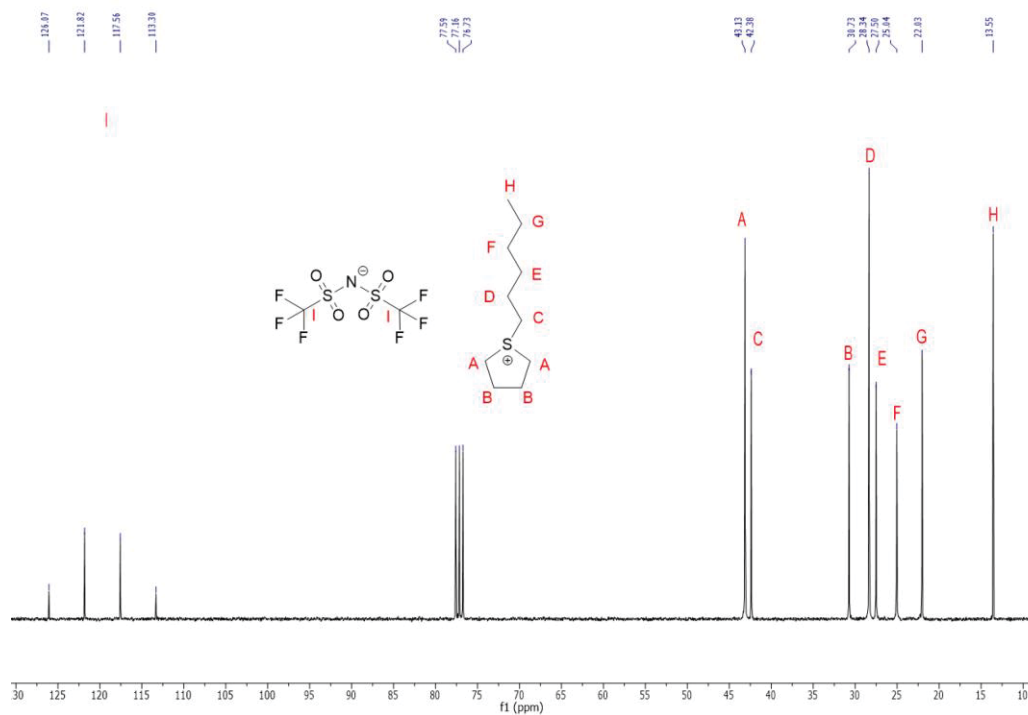


Figure S35. ¹³C-NMR spectrum of 1-hexyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

1-Heptyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

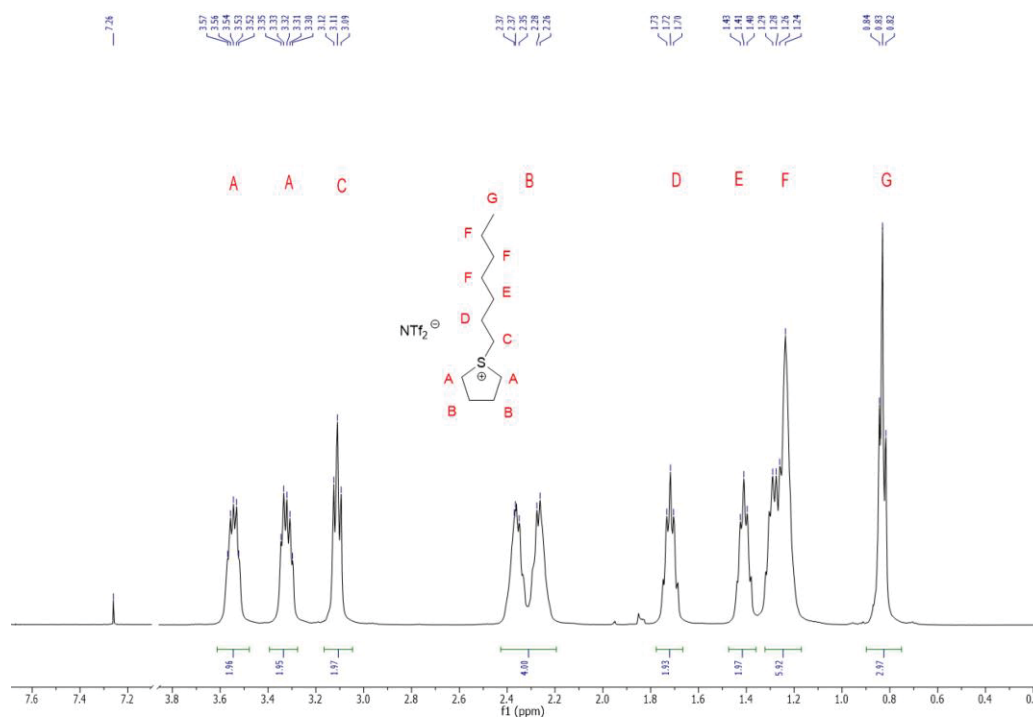


Figure S36. ¹H-NMR spectrum of 1-heptyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

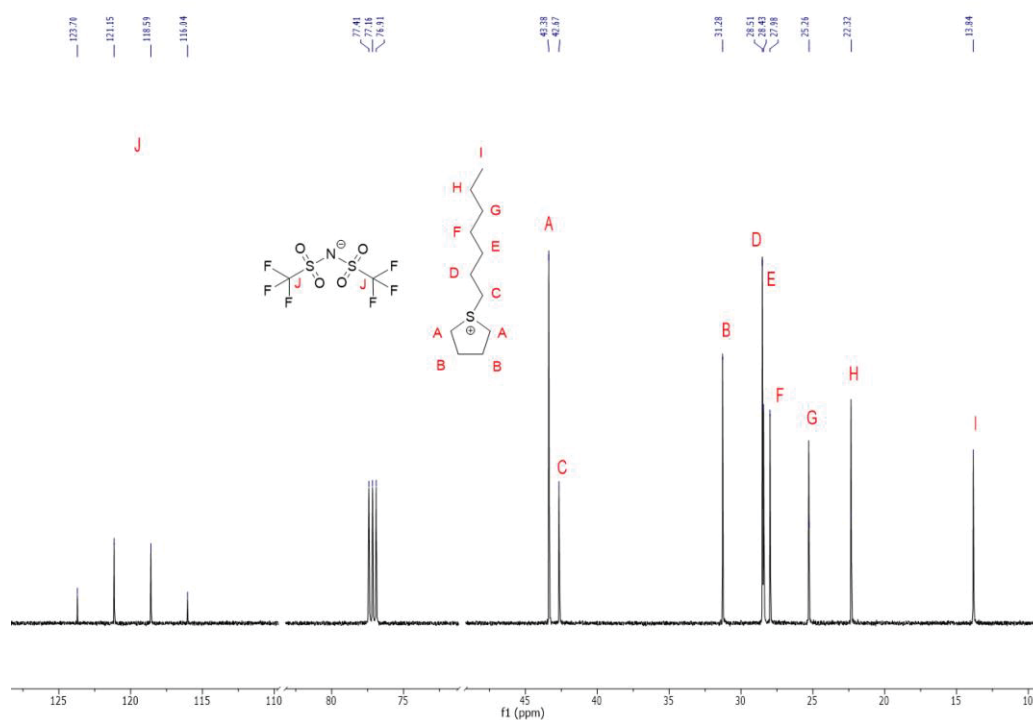


Figure S37. ¹³C-NMR spectrum of 1-heptyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

1-Octyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

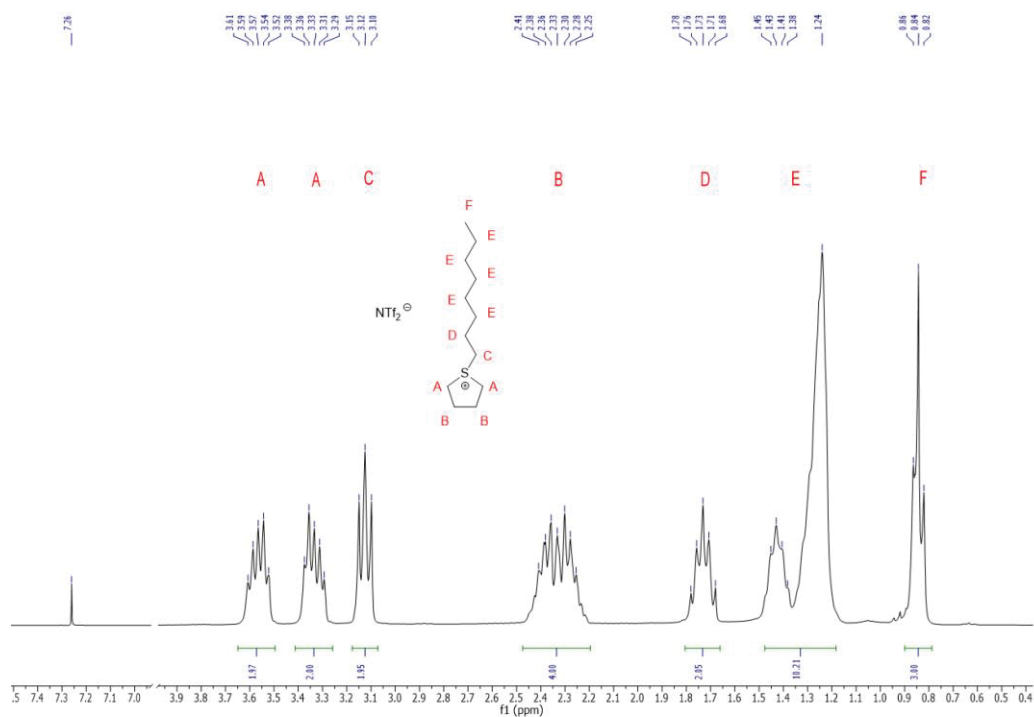


Figure S38. ¹H-NMR spectrum of 1-octyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

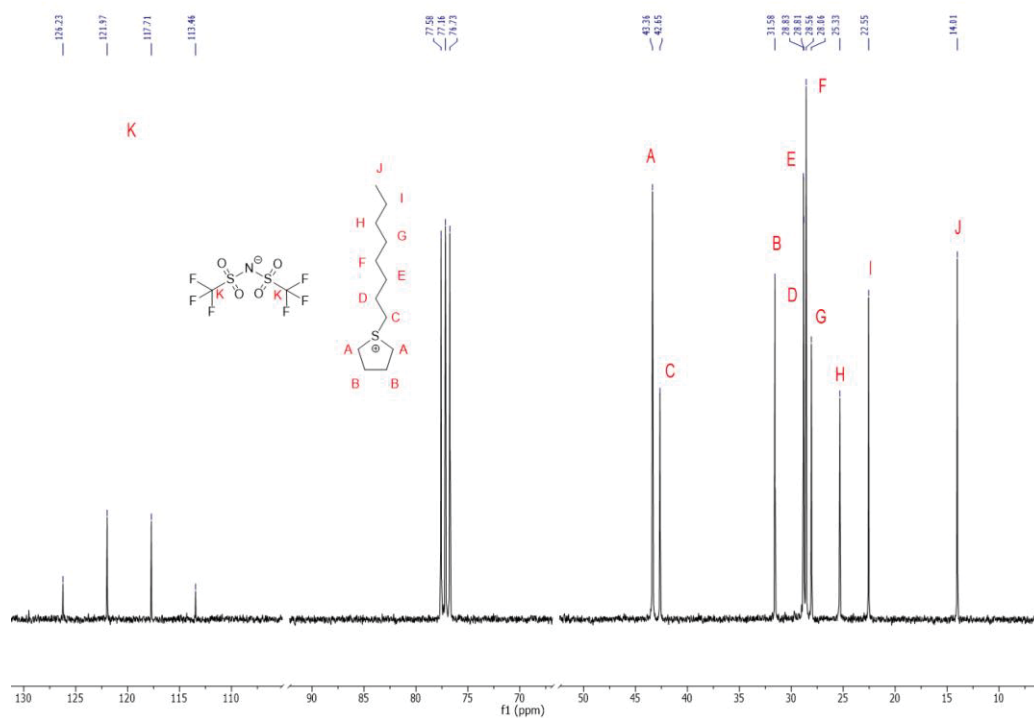


Figure S 39. ¹³C-NMR spectrum of 1-octyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

1-Nonyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

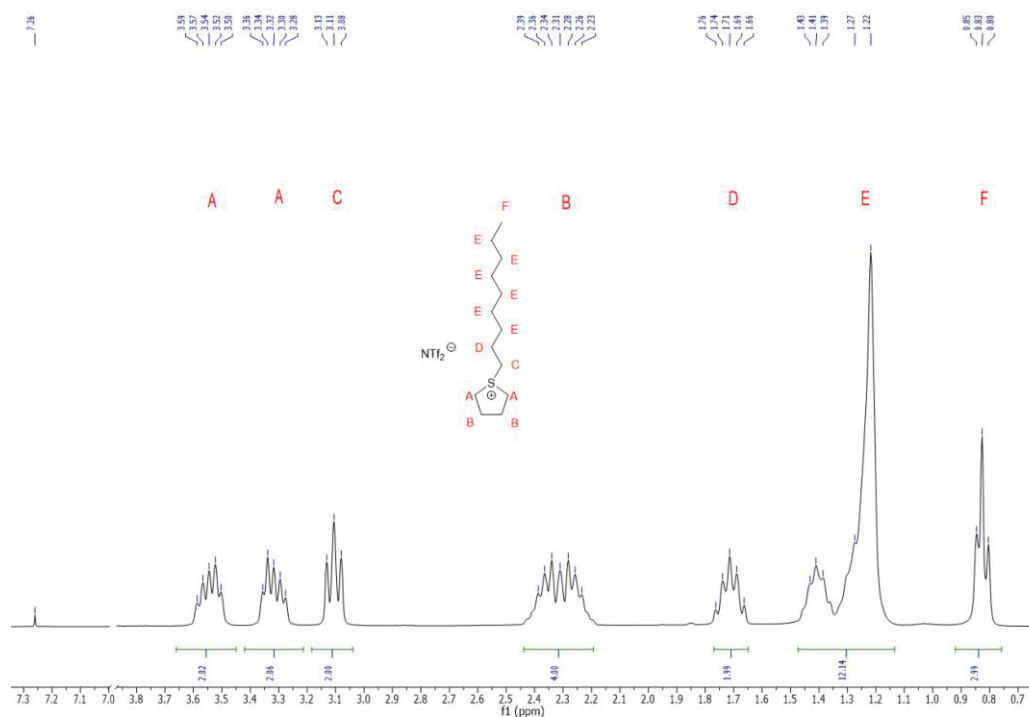


Figure S40. ^1H -NMR spectrum of 1-nonyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

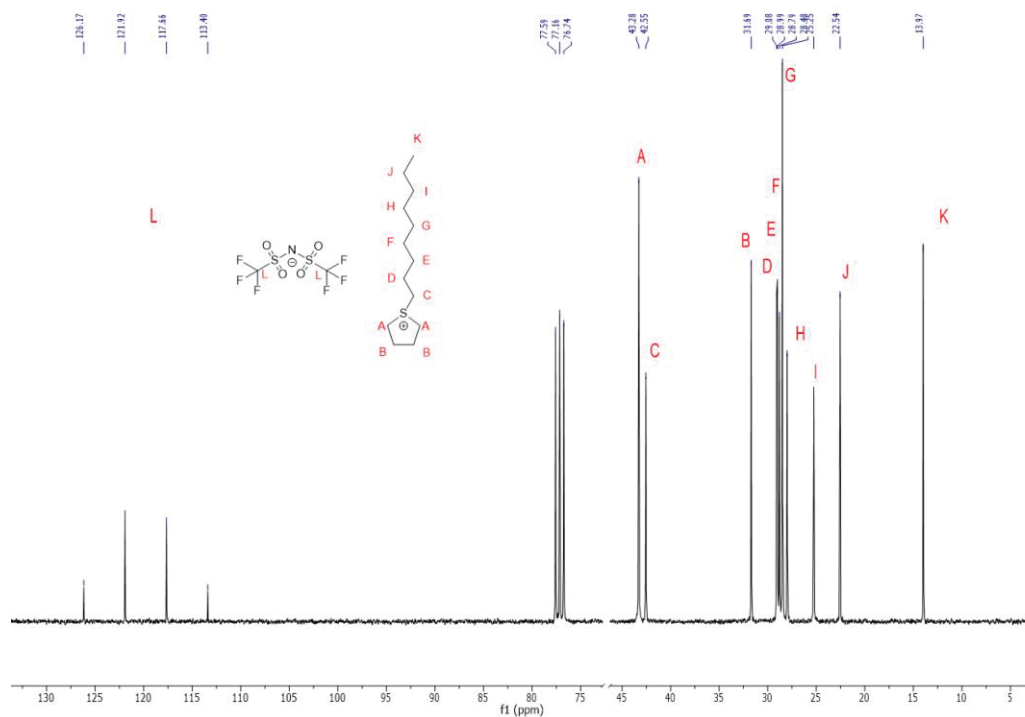


Figure S41. ^{13}C -NMR spectrum of 1-nonyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

1-Decyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

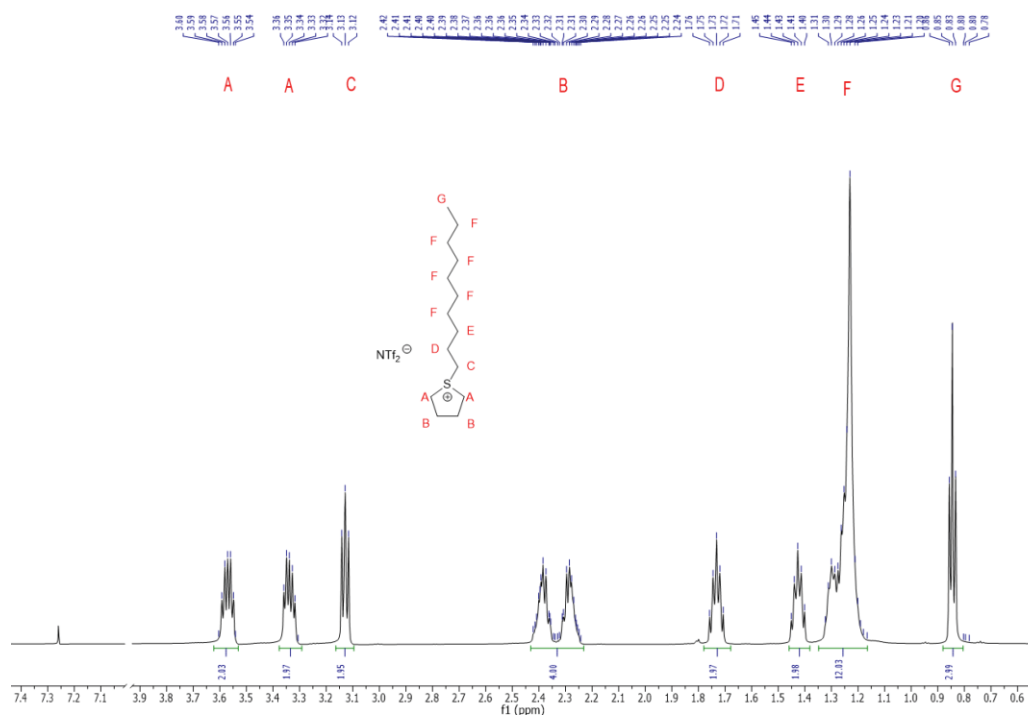


Figure S42. ^1H -NMR spectrum of 1-decyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

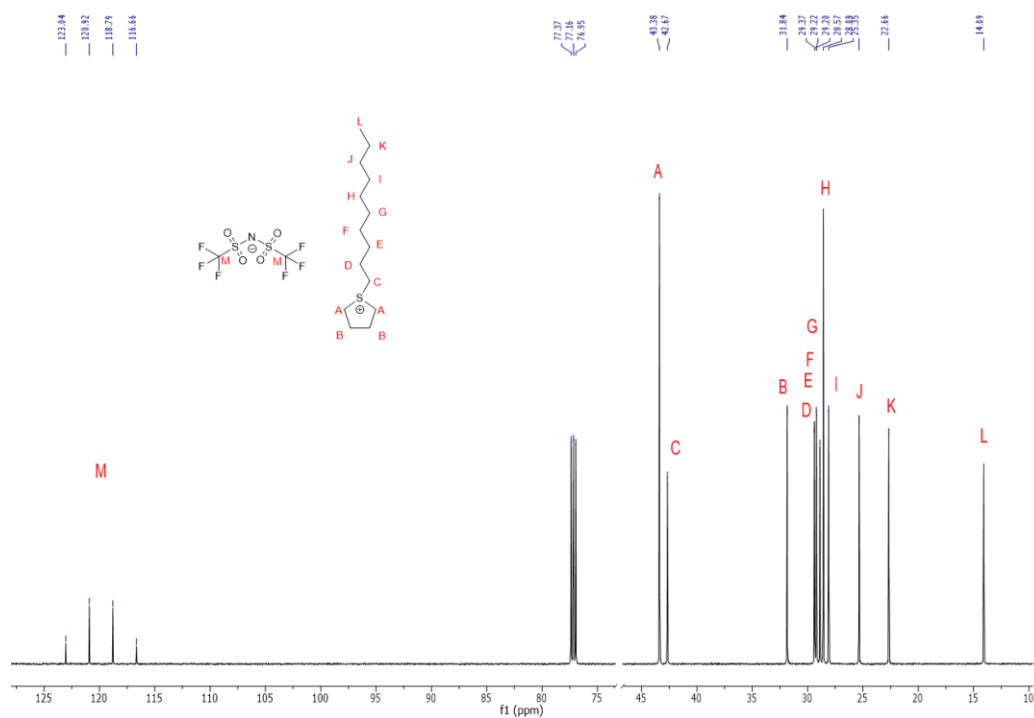


Figure S43. ^{13}C -NMR spectrum of 1-decyltetrahydrothiophenium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

Ion chromatography (IC) and Karl Fischer titration (KFT) of the S-alkyltetrahydrothiophenium-[NTf₂]-ILs

The anion purity and water content were determined by ion chromatography and Karl Fischer titration. The anion purity was above 98 wt.-% (Table S1 and Figure S44-Figure S50).

Table S1. Anion and overall IL purity from ion chromatography and water content of the S-alkyltetrahydrothiophenium-[NTf₂]-ILs.

Ionic liquid	Anion purity [%] ^[a]	IL purity [%] ^[b]	KFT [μg/g] ^[c]
[C ₄ THT][NTf ₂]	99.5	99	< 100
[C ₅ THT][NTf ₂]	99.5	101	< 10
[C ₆ THT][NTf ₂]	99.7	99	< 10
[C ₇ THT][NTf ₂]	99.7	102	< 10
[C ₈ THT][NTf ₂]	99.6	101	< 10
[C ₉ THT][NTf ₂]	99.8	97	< 10
[C ₁₀ THT][NTf ₂]	99.8	99	< 10
[(C ₂ H ₅) ₃ S][NTf ₂]	99.0 ^[d]	99.0 ^[d]	

^[a] [NTf₂]⁻-% of the sum of determined anion ([NTf₂]⁻, F⁻, Cl⁻) contributions (average from four measurements, that is a double determination of two samples).

^[b] The IL purity is assessed as the average IC-determined triflimide concentration ([NTf₂]⁻_{exp} in mg/L) relative to the theoretical concentration ([NTf₂]⁻_{theo} in mg/L) based on the sample preparation by dissolving a defined mass of IL (m_{exp}(IL)) in 100 mL of eluent.

Theoretical concentration: $[NTf_2]_{theo}^{-} = \frac{m_{exp}(IL)}{M(IL) * M(anion) * 1000 * 10}$; 10 is the factor for 1 L because of 100 mL flask;

IL purity = $\frac{[NTf_2]_{exp}^{-}}{[NTf_2]_{theo}^{-}}$ (average from four measurements, that is a double determination of two samples).

^[c] Average water content measurement by Karl-Fischer titration with head-space module, 170 °C.

^[d] According to the certificate from manufacture.

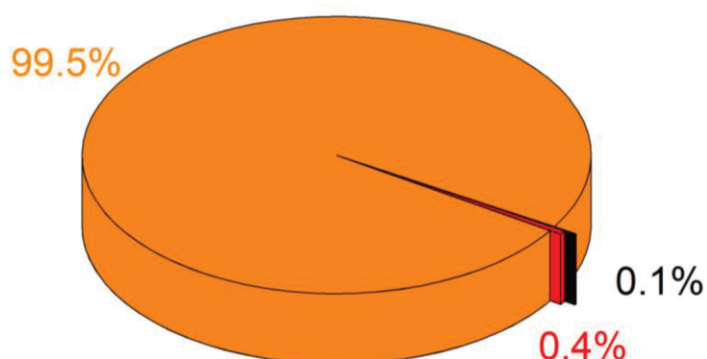


Figure S44. Weight percent of anion in [C₄THT][NTf₂]. Black: F⁻, red: Cl⁻, orange: [NTf₂]⁻.

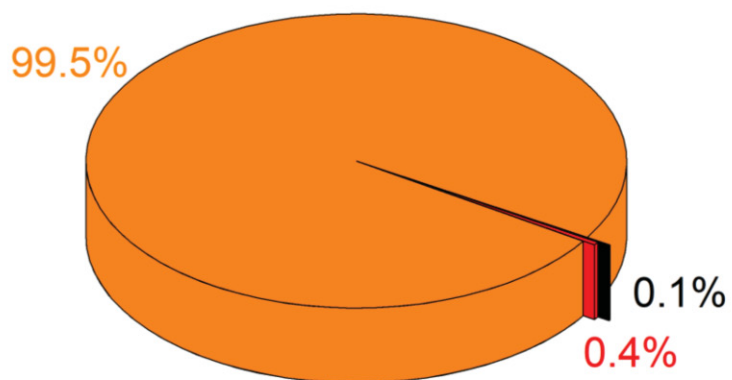


Figure S45. Weight percent of anion in $[\text{C}_5\text{THT}][\text{NTf}_2]$. Black: F^- , red: Cl^- , orange: $[\text{NTf}_2]^-$.

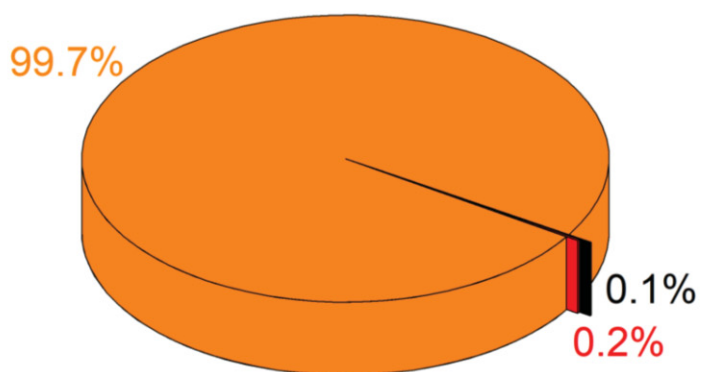


Figure S46. Weight percent of anion in $[\text{C}_6\text{THT}][\text{NTf}_2]$. Black: F^- , red: Cl^- , orange: $[\text{NTf}_2]^-$.

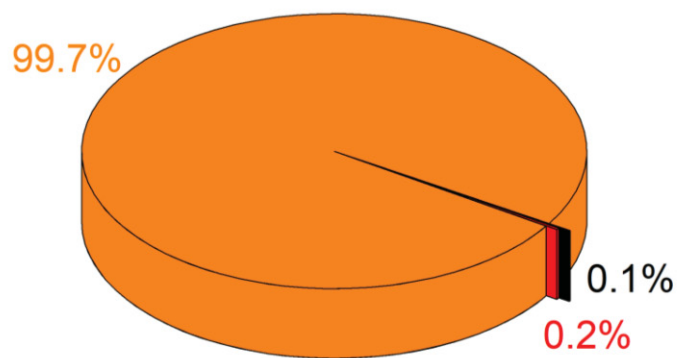


Figure S47. Weight percent of anion in $[\text{C}_7\text{THT}][\text{NTf}_2]$. Black: F^- , red: Cl^- , orange: $[\text{NTf}_2]^-$.

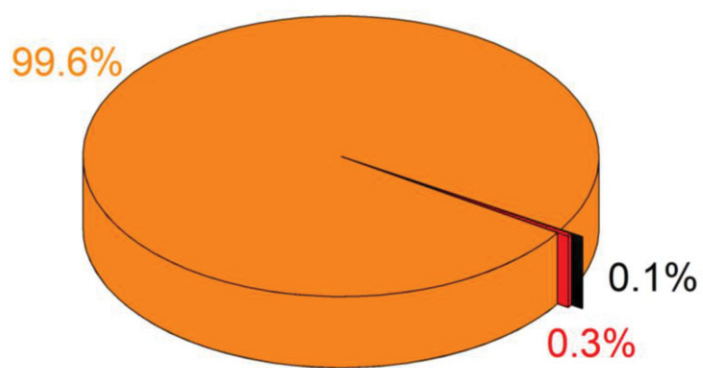


Figure S48. Weight percent of anion in [C₈THT][NTf₂]. Black: F⁻, red: Cl⁻, orange: [NTf₂]⁻.

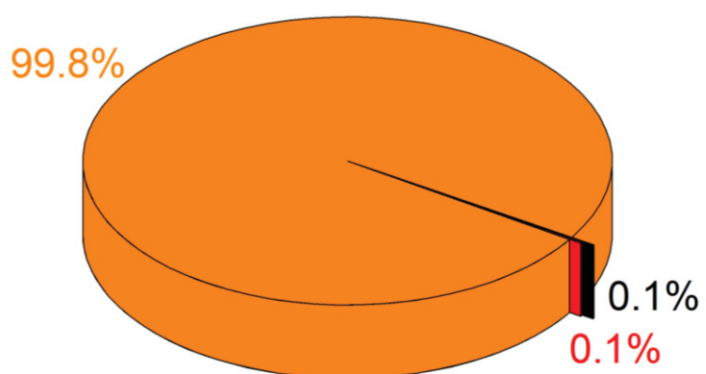


Figure S49. Weight percent of anion in [C₉THT][NTf₂]. Black: F⁻, red: Cl⁻, orange: [NTf₂]⁻.

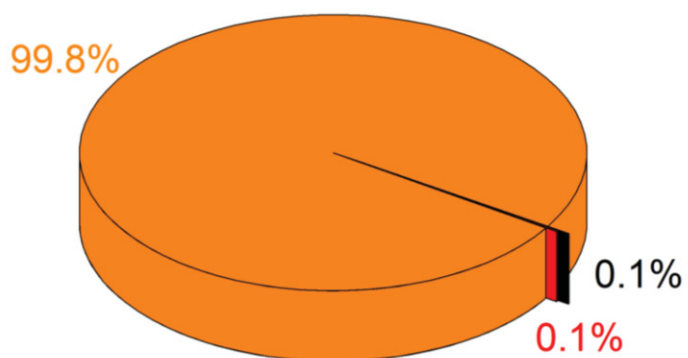


Figure S50. Weight percent of anion in [C₁₀THT][NTf₂]. Black: F⁻, red: Cl⁻, orange: [NTf₂]⁻.

Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis of the THT-iodide salts $[C_n\text{THT}][\text{I}]$

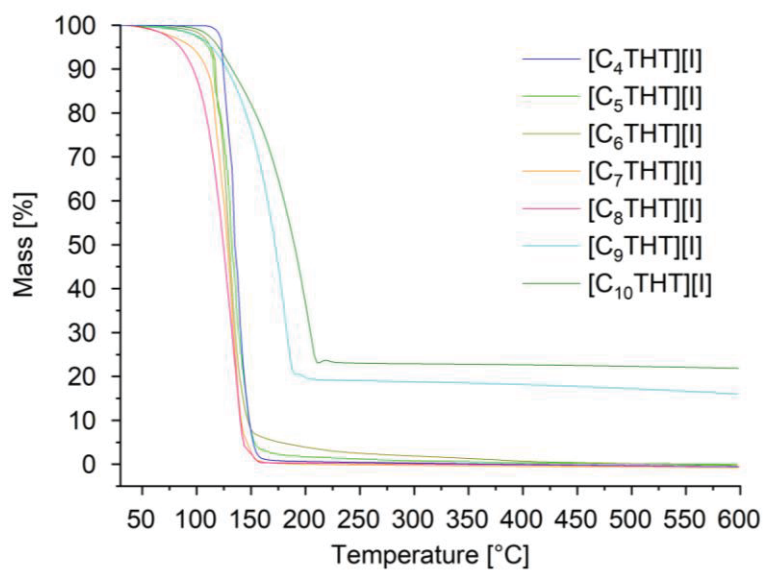


Figure S51. Thermogravimetric analysis of the THT-iodide salts $[C_n\text{THT}][\text{I}]$ under nitrogen atmosphere (heating rate 5 K/min).

Thermogravimetric analysis of the THT-tetraphenylborate compounds

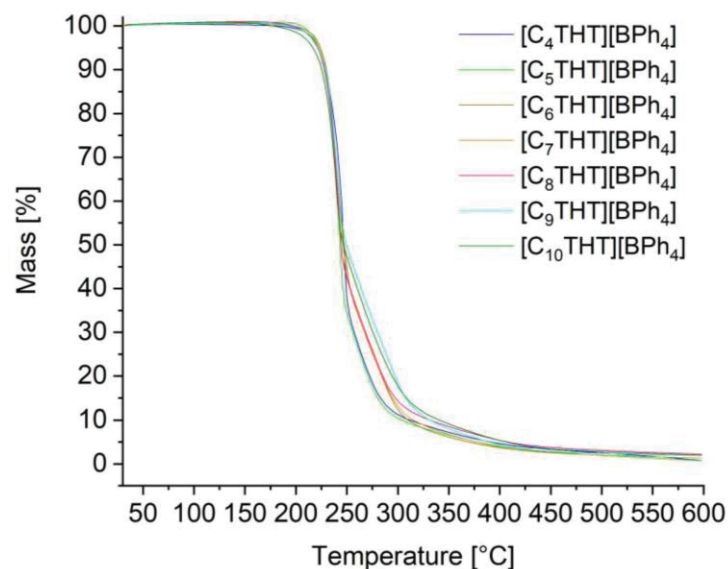


Figure S52. Thermogravimetric analysis of the THT-tetraphenylborate salts $[C_n\text{THT}][\text{BPh}_4]$ under nitrogen atmosphere (heating rate 5 K/min).

Thermogravimetric analysis of the THT-triflimide ILs

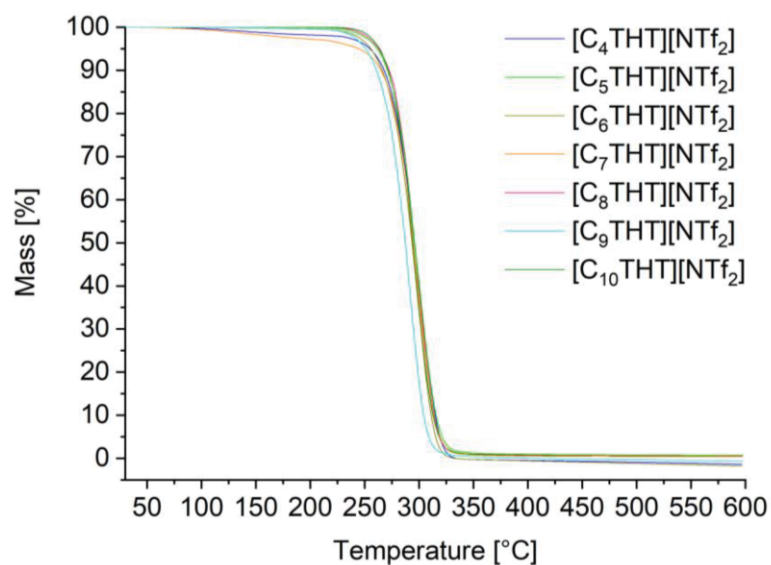


Figure S53. Thermogravimetric analysis of the THT-triflimide ILs $[C_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ under nitrogen atmosphere (heating rate 5 K/min).

Table S2. Comparison of the decomposition temperature from the THT-iodide, THT-tetraphenylborate and the THT-triflimide compounds.

Chain length	[I] decomp. temperature	[BPh ₄] decomp.	[NTf ₂] decomp.
	[°C]	temperature [°C]	temperature [°C]
[C ₄]	123	234	275
[C ₅]	118	230	274
[C ₆]	116	228	275
[C ₇]	115	228	275
[C ₈]	106	229	273
[C ₉]	148	228	269
[C ₁₀]	166	226	275

Elemental analyses (EA)

Table S3. The elemental analyses of the THT-tetraphenylborate compounds.

IL	C		H		S	
	theo.	exp.	theo.	exp.	theo.	exp.
	wt.-[%]	wt.-[%]	wt.-[%]	wt.-[%]	wt.-[%]	wt.-[%]
C ₃₂ H ₃₇ SB	82.74	83.01	8.03	7.58	6.90	6.94
C ₃₃ H ₃₉ SB	82.83	82.91	8.21	8.07	6.70	6.56
C ₃₄ H ₄₁ SB	82.91	83.02	8.39	8.17	6.51	6.27
C ₃₅ H ₄₃ SB	82.98	83.23	8.56	8.23	6.33	6.11
C ₃₆ H ₄₅ SB	83.05	83.24	8.71	8.37	6.16	5.93
C ₃₇ H ₄₇ SB	83.12	83.14	8.86	8.71	6.00	5.81
C ₃₈ H ₄₉ SB	83.18	83.25	9.00	8.91	5.84	5.53

Table S4. EA of the THT-triflimide ILs.

IL	C		H		N		S	
	theo.	exp.	theo.	exp.	theo.	exp.	theo.	exp.
	wt.-[%]	wt.-[%]	wt.-[%]	wt.-[%]	wt.-[%]	wt.-[%]	wt.-[%]	wt.-[%]
C ₁₀ H ₁₇ F ₆ NO ₄ S ₃	28.23	28.39	4.03	4.06	3.29	3.23	22.61	22.79
C ₁₁ H ₁₉ F ₆ NO ₄ S ₃	30.07	30.35	44.36	4.07	3.19	3.08	21.89	21.95
C ₁₂ H ₂₁ F ₆ NO ₄ S ₃	31.78	32.10	4.67	4.57	3.09	3.06	21.21	21.75
C ₁₃ H ₂₃ F ₆ NO ₄ S ₃	33.39	33.61	4.95	5.16	2.99	2.89	20.58	20.06
C ₁₄ H ₂₅ F ₆ NO ₄ S ₃	34.91	35.63	5.23	5.35	2.91	2.49	19.98	18.96
C ₁₅ H ₂₇ F ₆ NO ₄ S ₃	36.35	36.59	5.49	5.69	2.83	2.80	19.41	19.52
C ₁₆ H ₂₉ F ₆ NO ₄ S ₃	37.68	37.60	5.69	5.63	2.75	2.61	18.84	19.24

Single-crystal X-ray crystallography

1-Nonyltetrahydrothiophenium iodide

Table S5. Summary of crystal data for compound [C₉THT][I].

CCDC number	
Empirical formula	C ₁₃ H ₂₇ IS
M [g mol ⁻¹]	342.30
Crystal size [mm ³]	0.10 x 0.10 x 0.05
Temperature [K]	136
θ range [°] (completeness)	2.3 – 28.4 (98.7)
h; k; l range	-26 - 23; -12 - 11; -11 - 10
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a [Å]	19.5916(6)
b [Å]	9.8740(3)
c [Å]	8.2441(3)
β [°]	91.090(2)
V [Å ³]	1594.50(9)
Z	4
D _{calc} [mg m ⁻³]	1.156
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	2.11
F(000)	696
Max./min. transmission	0.746 / 0.679
Reflections collected	14726
Independent reflect. (R _{int})	3935
Data/restraints/parameters	3935 / 137 / 0
Max./min. Δρ [e Å ⁻³] ^[a]	1.14 / -0.43
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)] ^[b]	0.023 / 0.062
R ₁ /wR ₂ [all data] ^[b]	0.023 / 0.062
Goodness-of-fit on F ² ^[c]	1.12

^[a] Largest difference peak and hole; ^[b] $R_1 = [\sum(|F_o| - |F_c|)] / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; ^[c]

Goodness-of-fit = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$;

Table S6. Geometric parameters ($\text{\AA}$, $^\circ$) for compound $[\text{C}_9\text{THT}][\text{I}]$.

S1—C5	1.812 (2)	S1—C1	1.836 (3)
S1—C4	1.816 (2)		
C5—S1—C4	101.92 (11)	C2—C1—S1	106.44 (19)
C5—S1—C1	102.32 (11)	C3—C4—S1	104.94 (17)
C4—S1—C1	94.11 (12)	C6—C5—S1	108.85 (15)

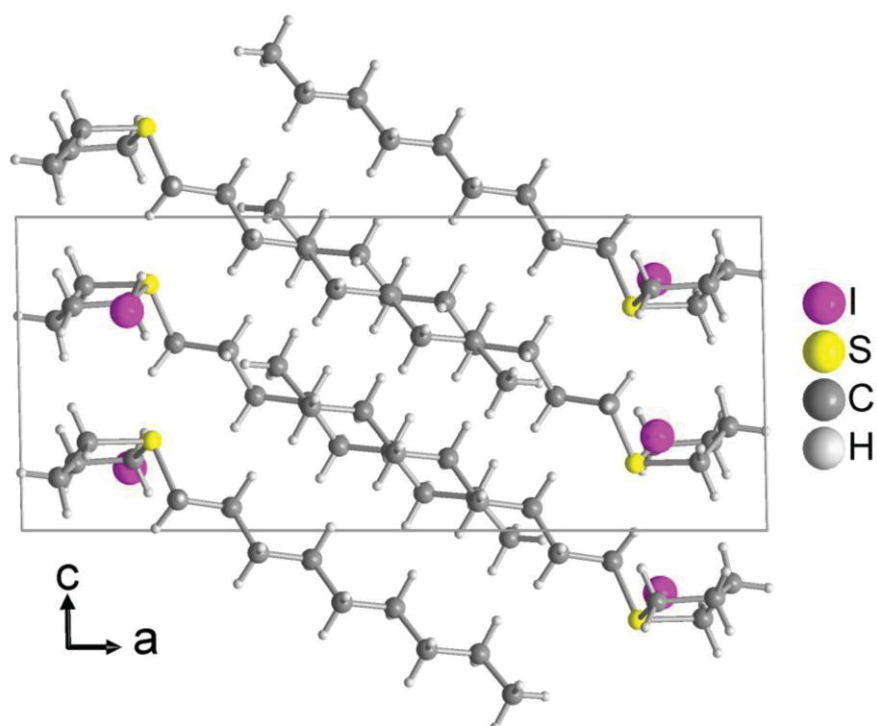


Figure S54. Packing diagram for 1-nonylthiophenium iodide.

Table S7. Summary of crystal data for the tetraphenylborate compounds.

Compound	[C ₄ THT][BPh ₄]	[C ₅ THT][BPh ₄]	[C ₈ THT][BPh ₄]
CCDC number			
Empirical formula	C ₃₂ H ₃₇ BS	C ₃₃ H ₃₉ BS	C ₃₆ H ₄₅ BS
M [g mol ⁻¹]	464.48	478.51	520.59
Crystal size [mm ³]	0.1 x 0.05 x 0.05	0.3 x 0.3 x 0.2	0.1 x 0.05 x 0.05
Temperature [K]	140	100	140
θ range [°] (completeness)	1.7 – 28.6 (0.989)	2.5 – 27.5 (0.999)	2.4 – 26.9 (0.994)
h; k; l range	-28 - 26; ± 19; ± 24	±24; ± 25; ± 39	± 23; ± 12; ± 22
Crystal system	Monoclinic	orthorhombic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	Pbca	P2 ₁ /c
a [Å]	21.5363(11)	18.4980(12)	18.443(6)
b [Å]	14.8389(10)	19.5757(12)	9.517(3)
c [Å]	18.3129(12)	30.1039(18)	17.061(5)
β [°]	114.217(4)	90.0	91.187(14)
V [Å ³]	5337.3(6)	10901.0(12)	2994.0(16)
Z	8	16	4
D _{calc} [mg m ⁻³]	1.156	1.166	1.155
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	0.14	0.14	0.13
F(000)	2000	4128	1128
Max./min. transmission	0.622 / 0.746	0.746 / 0.714	0.698 / 0.746
Reflections collected	94350	196827	50233
Independent reflect. (R _{int})	13455	12543	6867
Data/restraints/parameters	13455 / 615 / 0	12543 / 655 / 0	6867 / 344 / 0
Max./min. Δρ [eÅ ⁻³] ^[a]	-0.4 / 0.34	0.53 / -0.38	-0.39 / 0.33
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)] ^[b]	0.059 / 0.147	0.038 / 0.103	0.048 / 0.120
R ₁ /wR ₂ [all data] ^[b]	0.059 / 0.147	0.038 / 0.103	0.048 / 0.120
Goodness-of-fit on F ² ^[c]	1.00	1.02	1.02

^[a] Largest difference peak and hole; ^[b] $R_1 = [\sum(|F_o| - |F_c|)] / \sum|F_o|$; $wR_2 = [\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; ^[c]

Goodness-of-fit = $[\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n - p)]^{1/2}$; ^[d] Absolute structure parameter.

Table S8. Geometric parameters (Å, °) for [C₄THT][BPh₄].

S1—C5	1.796 (2)	S2—C37	1.806 (3)
S1—C4	1.814 (2)	S2—C33	1.806 (3)
S1—C1	1.823 (2)	S2—C36	1.821 (2)
C5—S1—C4	101.75 (12)	C6—C5—S1	111.23 (17)
C5—S1—C1	102.35 (12)	C36—S2—C33—C34	20.2 (2)
C4—S1—C1	94.16 (11)	S2—C33—C34—C35	-40.4 (3)
C2—C1—S1	105.57 (18)	C34—C33—S2	105.66 (18)
C37—S2—C33	102.42 (13)	C35—C36—S2	106.48 (18)
C37—S2—C36	101.40 (12)	C38—C37—S2	112.33 (17)
C33—S2—C36	94.49 (12)	C1—S1—C5—C6	-176.60 (17)
C3—C4—S1	106.10 (17)	S1—C5—C6—C7	-175.85 (18)
C5—S1—C4—C3	89.30 (19)	C33—S2—C37—C38	-83.2 (2)
C1—S1—C4—C3	-14.24 (19)	C36—S2—C37—C38	179.51 (19)
C4—S1—C5—C6	86.43 (19)	S2—C37—C38—C39	179.45 (19)
C5—S1—C1—C2	-116.78 (18)	C37—C38—C39—C40	175.8 (2)
C4—S1—C1—C2	-13.78 (19)	C34—C35—C36—S2	-29.8 (3)
S1—C1—C2—C3	38.4 (2)	C37—S2—C36—C35	108.74 (19)
C2—C3—C4—S1	38.6 (2)	C33—S2—C36—C35	5.1 (2)
C37—S2—C33—C34	-82.5 (2)		

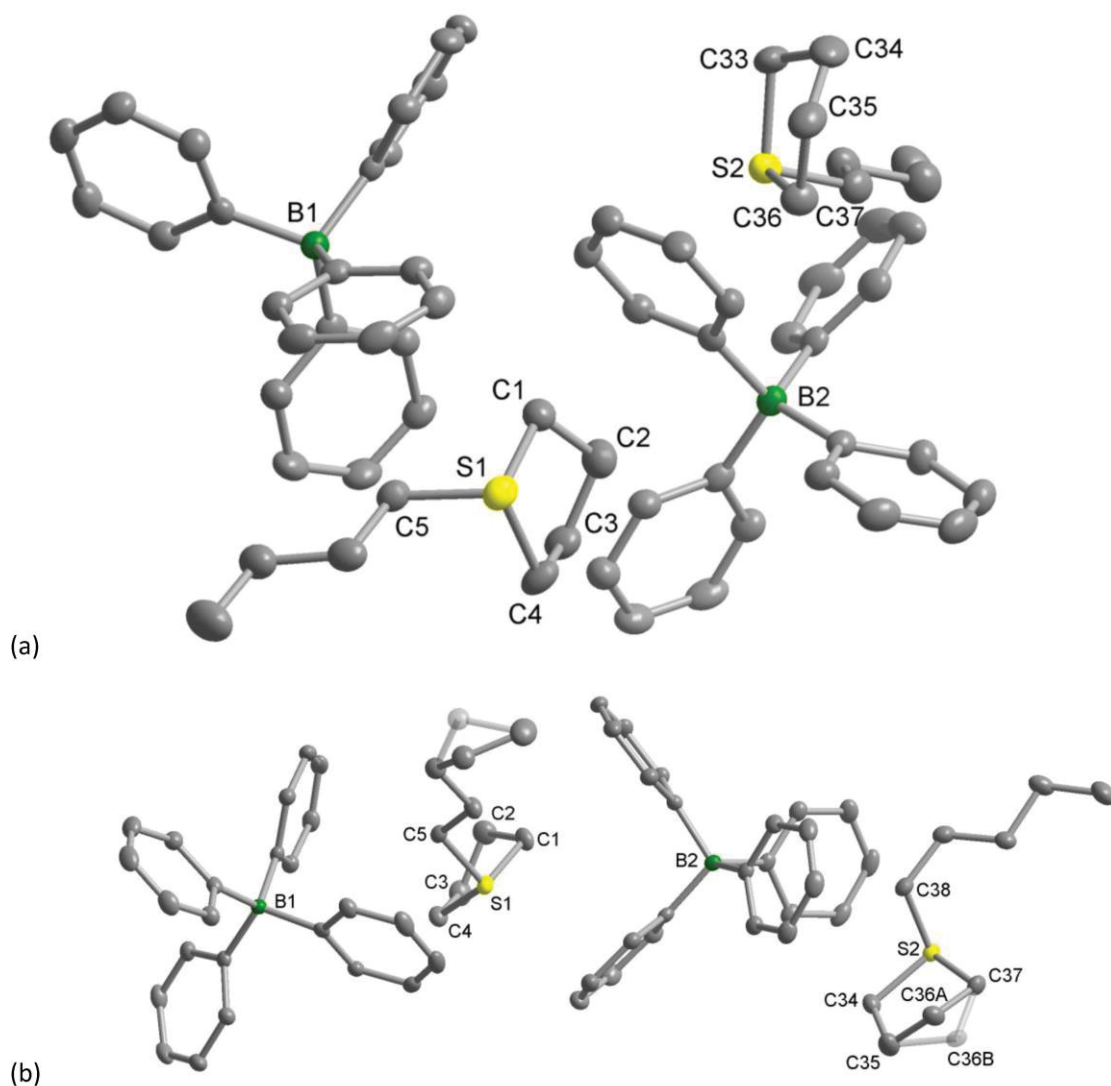


Figure S55. Molecular structure of both symmetry-independent ion pairs in the asymmetric unit in the crystal structure of (a) $[C_4THT][BPh_4]$, (b) $[C_5THT][BPh_4]$, with the slight disorder for atoms C8 and C36 with 90 to 87% occupansy for part A versus 10 to 13% for part B is indicated (in both cases 50% thermal ellipsoids, H atoms are not show for clarity).

Table S9. Geometric parameters (Å, °) for [C₅THT][BPh₄].

S1—C5	1.8087 (12)	S2—C38	1.8163 (12)
S1—C1	1.8106 (13)	S2—C37	1.8168 (13)
S1—C4	1.8287 (13)	S2—C34	1.8305 (12)
C5—S1—C1	102.83 (6)	C3—C4—S1	106.47 (9)
C5—S1—C4	104.17 (6)	C6—C5—S1	108.41 (8)
C1—S1—C4	94.15 (6)	C35—C34—S2	107.71 (9)
C2—C1—S1	105.31 (9)	C36B—C37—S2	114.7 (4)
C38—S2—C37	103.45 (6)	C36A—C37—S2	105.03 (9)
C38—S2—C34	102.57 (6)	C39—C38—S2	112.19 (9)
C37—S2—C34	93.53 (6)		

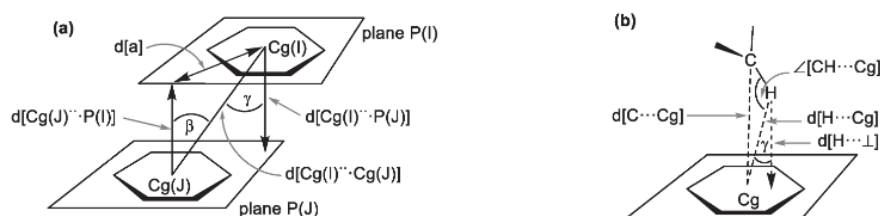
Table S10. Geometric parameters (Å, °) for [C₈THT][BPh₄].

S1—C5	1.810 (2)	S1—C1	1.8258 (19)
S1—C4	1.8194 (19)	C1—C2	1.530 (3)
C5—S1—C4	101.22 (9)	C2—C1—S1	105.74 (13)
C5—S1—C1	102.79 (10)	C3—C4—S1	105.68 (13)
C4—S1—C1	94.96 (9)	C6—C5—S1	111.05 (14)

Packing analysis for the S-alkyltetrahydrothiophenium tetraphenylborate compounds

Significant π -stacking show rather short centroid-centroid contacts (<3.8 Å), near parallel ring planes (alpha $< 10^\circ$ to $\sim 0^\circ$ or even exactly 0° by symmetry), small slip angles (β , $\gamma < 25^\circ$) and vertical displacements (slippage < 1.5 Å) which translate into a sizable overlap of the aryl-plane areas (Scheme S1).^[26,27]

Significant intermolecular C-H $\cdots\pi$ contacts are less than 2.7 Å for the (C-)H $\cdots$ ring centroid distances with H-perp below 2.6-2.7 Å and C-H $\cdots$ Cg $> 145^\circ$.^[28,29]



Scheme S1. Graphical presentation of the parameters used for the description of (a) π - π stacking and (b) C-H $\cdots\pi$ interactions.

[C₄THT][BPh₄]

Table S11. Packing analysis of compound [C₄THT][BPh₄] for possible C-H $\cdots\pi$ interactions.

Analysis of X-H $\cdots$ Cg(π -Ring) Interactions (H $\cdots$ Cg < 3.0 Å - $\gamma < 40.0^\circ$)

- Cg(J) = Center of gravity of ring J
- H-Perp = Perpendicular distance of H to ring plane J
- γ = Angle between Cg-H vector and ring J normal
- X-H $\cdots$ Cg = X-H-Cg angle ($^\circ$)
- X $\cdots$ Cg = Distance of X to Cg (Å)
- X-H, π = Angle of the X-H bond with the π -plane (i.e. ' Perpendicular = 90° , Parallel = 0°)

X-H(I)	Cg(J)	[ARU(J)]	H Cg	H-Perp	γ	X-H Cg	X Cg	X-H, π
C4-H4B	Cg3	[3666.01]	2.53	2.51	7.95	156	3.440(3)	58
C4-H4A	Cg4	[3666.01]	2.37	2.37	2.40	157	3.287(3)	67
C5-H5A	Cg6	[1555.02]	2.53	2.52	5.07	152	3.416(3)	67

[1555] = X,Y,Z

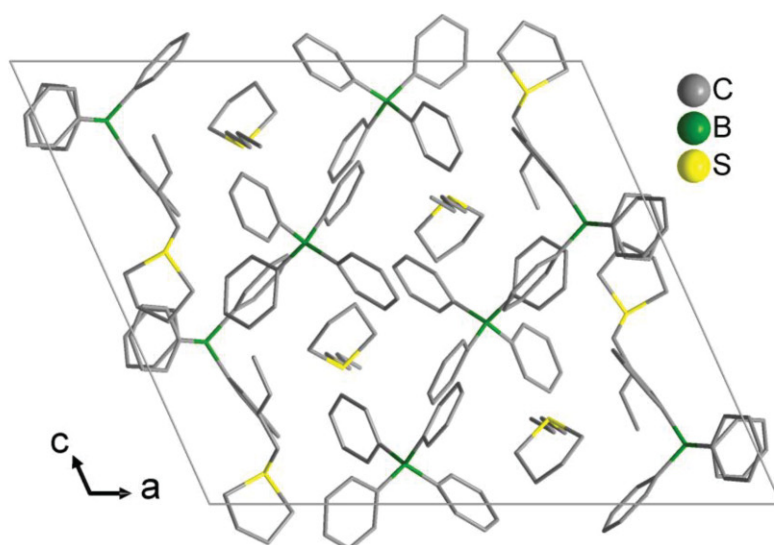
[3666] = 1-X,1-Y,1-Z

The Cg(I) refer to the Ring Centre-of-Gravity numbers with atoms#

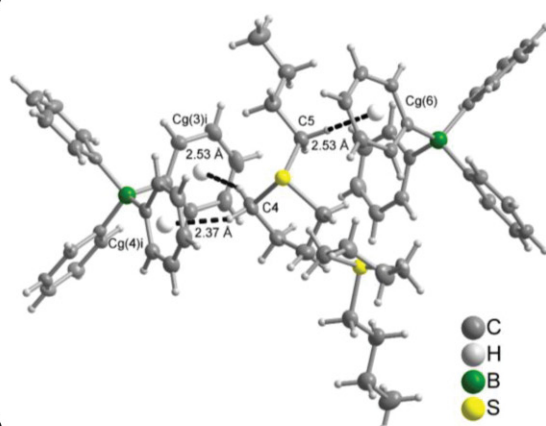
Cg(3) = C21-C22-C23-C24-C25-C26

Cg(4) = C27-C28-C29-C30-C31-C32

Cg(6) = C47-C48-C49-C50-C51-C52



(a)



(b)

Figure S56. (a) Wire model of a section of the packing diagram of compound $[C_4THT][BPh_4]$ and (b) showing significant CH- π interactions. The labeled distance is the hydrogen atom-phenyl centroid distance. See $[C_4THT][BPh_4]$

Table S11 for further details. Symmetry information: $i = 1-X, 1-Y, 1-Z$.

$[C_5THT][BPh_4]$

For compound $[C_5THT][BPh_4]$, the tetrahydrothiophenium-ring appears stacked on top of one of the BPh_4 phenyl rings (Table S12, Figure S57).

Table S12. Packing analysis of compound $[C_5THT][BPh_4]$ for ring-ring interactions.^[a]

Analysis of Short Ring-Interactions with Cg-Cg Distances < 6.0 Å, α < 20.000° and β < 60.0°

- Cg(I) = Plane number I
- α = Dihedral Angle between Planes I and J (°)
- β = Angle Cg(I)→Cg(J) or Cg(I)→Me vector and normal to plane I (°)
- γ = Angle Cg(I)→Cg(J) vector and normal to plane J (°)
- Cg-Cg = Distance between ring Centroids (Å)
- CgI_Perp = Perpendicular distance of Cg(I) on ring J (Å)
- CgJ_Perp = Perpendicular distance of Cg(J) on ring I (Å)
- Slippage = Distance between Cg(I) and Perpendicular Projection of Cg(J) on Ring I (Å)

- P,Q,R,S = J-Plane Parameters for Carth. Coord. (X_o , Y_o , Z_o)

Cg(I)	Cg(J)	[ARU(J)]	Cg-Cg	α	β	γ	Cg(I)_Perp	Cg(J)_Perp	Slippage
Cg3	Cg11	[8565.04]	3.721(2)	8.69(19)	13.0	8.3	3.6821(5)	3.625(2)	0.840
Cg11	Cg3	[8564.01]	3.721(2)	8.69(19)	8.3	13.0	3.625(2)	3.6821(5)	0.539

[8565] = $X, 3/2-Y, 1/2+Z$

[8564] = $X, 3/2-Y, -1/2+Z$

^[a] The Table presents a selection of the Cg-Cg distances calculated by PLATON,^[30] chosen here according to the criteria of centroid-centroid contacts ($<3.8 \text{ \AA}$), near parallel ring planes ($\alpha < 10^\circ$ to $\sim 0^\circ$ or even exactly 0° by symmetry), small slip angles (β , $\gamma < 25^\circ$) (Scheme S1).

The Cg(I) refer to the Ring Centre-of-Gravity numbers with atoms#

Cg(3) = C22-C23-C24-C25-C26-C27

Cg(11) = S2-C34-C35-C36B-C37

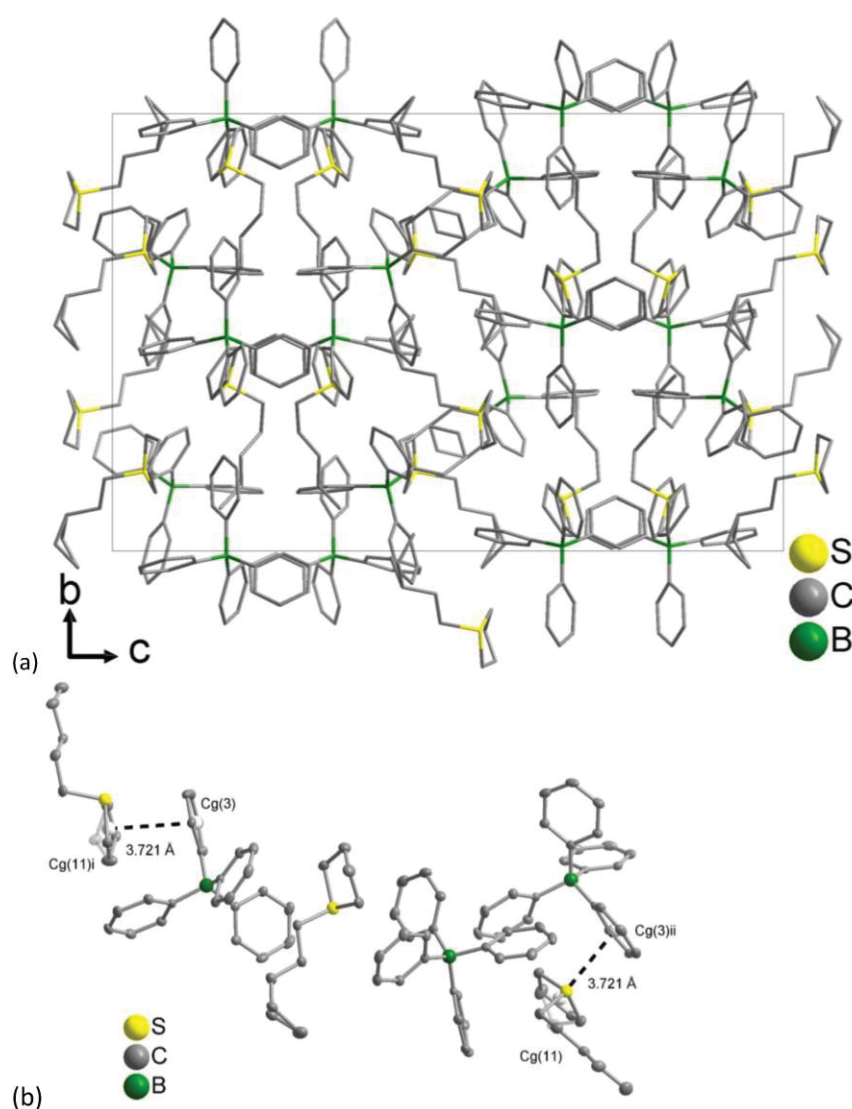


Figure S57. (a) Wire model of a section of the packing diagram of compound $[C_5THT][BPh_4]$ and (b) showing ring-ring-stacking interactions. The labeled distance is the centroid-centroid distance. See Table S12 for further details. Symmetry information: i = $X, 3/2-Y, 1/2+Z$, ii = $X, 3/2-Y, -1/2+Z$.

[C₈THT][BPh₄]

Table S13. Packing analysis of compound [C₈THT][BPh₄] for possible C-H- π interactions.

Analysis of X-H...Cg(π -Ring) Interactions (H...Cg < 3.0 Å - γ < 40.0°)

- Cg(J) = Center of gravity of ring J - H-Perp = Perpendicular distance of H to ring plane J
- γ = Angle between Cg-H vector and ring J normal
- X-H...Cg = X-H-Cg angle (°)
- X...Cg = Distance of X to Cg (Å)
- X-H, π = Angle of the X-H bond with the π -plane (i.e. ' Perpendicular = 90°, Parallel = 0°)

X-H(I)	Res(I)	Cg(J)	[ARU(J)]	H Cg	H-Perp	γ	X-H Cg	X Cg	X-H, π
C1-H1B	[2]	Cg3	[2645.01]	2.55	2.55	3.09	159	3.476(2)	67

[2645] = 1-X, -1/2+Y, 1/2-Z

The Cg(I) refer to the Ring Centre-of-Gravity numbers with atoms#

Cg(3) = C25-C26-C27-C28-C29-C30

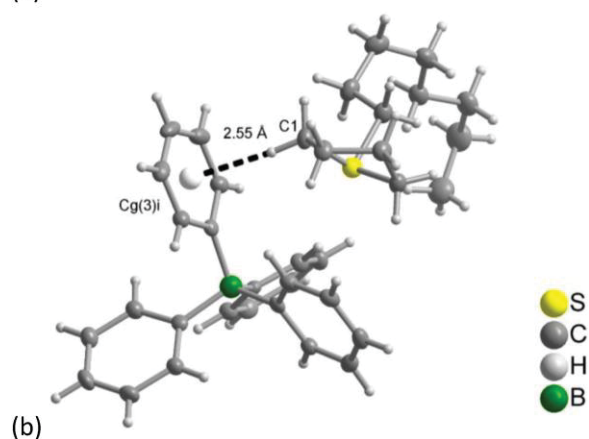
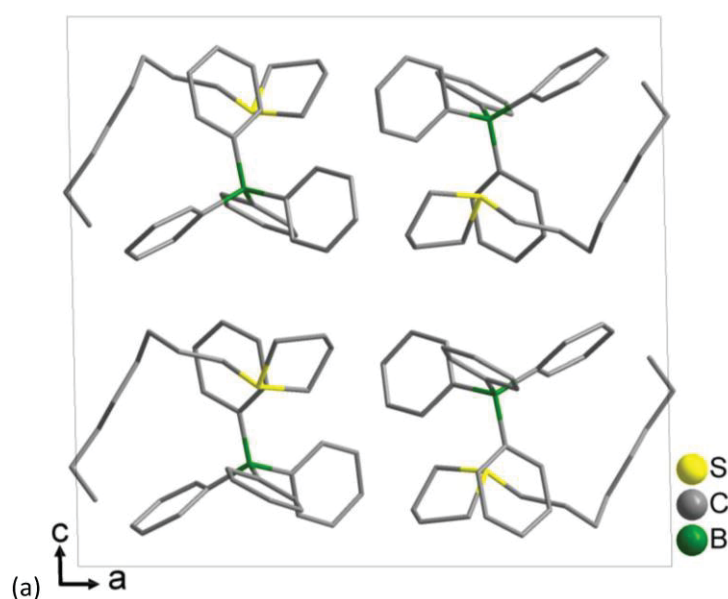


Figure S58. (a) Wire model of a section of the packing diagram of compound [C₈THT][BPh₄] and (b) showing significant CH- π interactions. The labeled distance is the hydrogen atom-centroid distance. See Table S13 for further details. Symmetry information: $i = 1-X, -1/2+Y, 1/2-Z$.

Results of the QCM-measurements

Table S14. Results for vapor pressure temperature dependence and vaporization enthalpies $\Delta_{\text{I}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(T)$ determined by QCM for studied ILs.^[a]

Run	T / K	$df \cdot dt^{-1} / \text{Hz}^2$	$10^{-6} \cdot p_{\text{s}}^* / \text{Pa}$	T^{-1} / K^{-1}	$R \cdot \ln(p_{\text{s}}^* / p^{\circ})$	$\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\circ}(T)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
[C ₄ THT][NTf ₂]						
$\ln(p_{\text{sat}}^* / p^{\circ}) = -\frac{76625}{RT_0} - \frac{135239}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{89}{R} \left(\frac{T_0}{T} - 1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right), T_0 = 387.2 \text{ K}$						
1	408.34	0.1349	40	0.002449	-180.0	133.4
	403.72	0.08645	25	0.002477	-183.7	133.8
	398.93	0.05444	16	0.002507	-187.6	134.2
	394.06	0.03404	10	0.002538	-191.6	134.6
	389.11	0.01924	5.5	0.002570	-196.4	135.1
	384.12	0.01125	3.2	0.002603	-200.9	135.5
	379.09	0.006585	1.9	0.002638	-205.4	135.9
	374.04	0.003695	1.0	0.002673	-210.3	136.4
	368.99	0.002101	0.59	0.002710	-215.0	136.8
	363.90	0.001122	0.31	0.002748	-220.3	137.2
2	410.86	0.1758	52	0.002434	-177.8	133.2
	406.22	0.1125	33	0.002462	-181.5	133.6
	401.47	0.06939	20	0.002491	-185.6	134.0
	396.59	0.04300	12	0.002522	-189.6	134.4
	391.64	0.02557	7.4	0.002553	-194.0	134.9
	386.65	0.01498	4.3	0.002586	-198.5	135.3
	381.62	0.008849	2.5	0.002620	-202.9	135.7
	376.58	0.005008	1.4	0.002656	-207.7	136.1
	371.53	0.002653	0.74	0.002692	-213.0	136.6
	366.44	0.001530	0.43	0.002729	-217.7	137.0

[C ₅ THT][NTf ₂]					
$\ln(p_{\text{sat}}^*/p^0) = -\frac{75986}{RT_0} - \frac{137644}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{94}{R}\left(\frac{T_0}{T} - 1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right), T_0 = 392.7 \text{ K}$					
1	413.49	0.2249	66	0.002418	135.7
	408.82	0.1424	41	0.002446	136.1
	404.00	0.08942	26	0.002475	136.6
	399.10	0.05516	16	0.002506	137.0
	394.14	0.03282	9.3	0.002537	137.5
	389.14	0.01843	5.2	0.002570	138.0
	384.11	0.01077	3.0	0.002603	138.4
	379.08	0.005907	1.6	0.002638	138.9
	374.04	0.003314	0.92	0.002674	139.4
	368.98	0.001855	0.51	0.002710	139.9
2	415.95	0.2812	82	0.002404	135.5
	411.29	0.1801	52	0.002431	135.9
	406.50	0.1073	31	0.002460	136.3
	401.61	0.06847	20	0.002490	136.8
	396.65	0.04236	12	0.002521	137.3
	391.65	0.02407	6.8	0.002553	137.7
	386.64	0.01430	4.0	0.002586	138.2
	381.62	0.008004	2.2	0.002620	138.7
	376.56	0.004841	1.3	0.002656	139.2
	371.51	0.002572	0.71	0.002692	139.6
3	416.02	0.2730	80	0.002404	135.4
	411.38	0.1777	52	0.002431	135.9
	406.56	0.1164	34	0.002460	136.3
	401.63	0.07189	21	0.002490	136.8
	396.67	0.04188	12	0.002521	137.3
	391.65	0.02421	6.9	0.002553	137.7
	386.65	0.01426	4.0	0.002586	138.2
	381.62	0.007898	2.2	0.002620	138.7
	376.58	0.004512	1.3	0.002656	139.2
	371.53	0.002665	0.74	0.002692	139.6

[C ₆ THT][NTf ₂]					
$\ln(p_{\text{sat}}^*/p^0) = -\frac{76502}{RT_0} - \frac{140530}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{99}{R}\left(\frac{T_0}{T} - 1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right), T_0 = 393.5 \text{ K}$					
1	418.82	0.3165	91	0.002388	138.0
	414.02	0.1963	56	0.002415	138.5
	409.12	0.1248	36	0.002444	139.0
	404.18	0.07545	21	0.002474	139.5
	399.21	0.04516	13	0.002505	140.0
	394.21	0.02737	7.7	0.002537	140.5
	389.19	0.01566	4.4	0.002569	141.0
	384.17	0.009211	2.5	0.002603	141.5
	379.12	0.004940	1.4	0.002638	142.0
	374.07	0.002725	0.74	0.002673	142.5
2	416.23	0.2509	72	0.002403	138.3
	411.46	0.1606	46	0.002430	138.8
	406.58	0.09589	27	0.002460	139.2
	401.66	0.05801	16	0.002490	139.7
	396.67	0.03605	10	0.002521	140.2
	391.67	0.02075	5.8	0.002553	140.7
	386.66	0.01181	3.3	0.002586	141.2
	381.63	0.006740	1.9	0.002620	141.7
	376.58	0.003578	1.0	0.002655	142.2
	371.52	0.001910	0.52	0.002692	142.7
3	413.60	0.1930	55	0.002418	138.5
	408.85	0.1233	35	0.002446	139.0
	404.02	0.07541	21	0.002475	139.5
	399.10	0.04557	13	0.002506	140.0
	394.13	0.02680	7.5	0.002537	140.5
	389.13	0.01551	4.3	0.002570	141.0
	384.12	0.008527	2.4	0.002603	141.5
	379.08	0.004733	1.3	0.002638	142.0
	374.03	0.002775	0.76	0.002674	142.5
	368.97	0.001479	0.40	0.002710	143.0

[C ₇ THT][NTf ₂]						
$\ln(p_{\text{sat}}^*/p^{\circ}) = -\frac{77374}{RT_0} - \frac{143407}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{109}{R}\left(\frac{T_0}{T} - 1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right), T_0 = 394.8 \text{ K}$						
1	423.49	0.3994	114	0.002361	-171.2	140.3
	418.77	0.2472	70	0.002388	-175.2	140.8
	413.97	0.1458	41	0.002416	-179.7	141.3
	409.08	0.09098	26	0.002444	-183.6	141.8
	394.16	0.02068	5.7	0.002537	-196.1	143.5
	399.17	0.03462	10	0.002505	-191.8	142.9
	394.17	0.02050	5.7	0.002537	-196.2	143.5
	389.16	0.01105	3.0	0.002570	-201.4	144.0
	384.13	0.006039	1.6	0.002603	-206.5	144.6
	379.09	0.003292	0.89	0.002638	-211.6	145.1
2	413.42	0.1431	40	0.002419	-179.8	141.4
	408.74	0.08824	25	0.002447	-183.9	141.9
	403.94	0.05703	16	0.002476	-187.6	142.4
	399.03	0.03439	10	0.002506	-191.8	142.9
	394.09	0.01961	5.4	0.002538	-196.6	143.5
	389.11	0.01079	3.0	0.002570	-201.6	144.0
	384.08	0.006306	1.7	0.002604	-206.1	144.6
	379.05	0.003376	0.91	0.002638	-211.3	145.1
	374.01	0.001855	0.50	0.002674	-216.4	145.7
	368.94	0.001013	0.27	0.002710	-221.5	146.2
3	416.03	0.1887	53	0.002404	-177.5	141.1
	411.35	0.1159	33	0.002431	-181.6	141.6
	406.56	0.07097	20	0.002460	-185.7	142.1
	401.65	0.04361	12	0.002490	-189.8	142.7
	396.69	0.02559	7.1	0.002521	-194.3	143.2
	391.70	0.01477	4.1	0.002553	-198.9	143.7
	386.69	0.008423	2.3	0.002586	-203.7	144.3
	381.66	0.004877	1.3	0.002620	-208.3	144.8
	376.62	0.002533	0.68	0.002655	-213.8	145.4
	371.56	0.001429	0.38	0.002691	-218.6	145.9

[C ₈ THT][NTf ₂]						
$\ln(p_{\text{sat}}^*/p^{\circ}) = -\frac{78307}{RT_0} - \frac{146328}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{118}{R}\left(\frac{T_0}{T} - 1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right), T_0 = 398.5 \text{ K}$						
1	418.57	0.1663	47	0.002389	-178.7	144.0
	413.92	0.1006	28	0.002416	-182.9	144.5
	409.07	0.06008	17	0.002445	-187.2	145.1
	404.15	0.03662	10	0.002474	-191.4	145.7
	399.18	0.02116	5.8	0.002505	-196.0	146.3
	394.19	0.01253	3.4	0.002537	-200.4	146.8
	389.18	0.007000	1.9	0.002570	-205.3	147.4
	384.15	0.003707	0.99	0.002603	-210.6	148.0
	379.10	0.002027	0.54	0.002638	-215.7	148.6
	374.03	0.001077	0.29	0.002674	-221.0	149.2
2	420.93	0.2031	57	0.002376	-177.0	143.7
	416.34	0.1285	36	0.002402	-180.8	144.2
	411.55	0.07955	22	0.002430	-184.9	144.8
	406.66	0.04788	13	0.002459	-189.1	145.4
	401.71	0.02793	7.7	0.002489	-193.7	146.0
	396.71	0.01586	4.3	0.002521	-198.4	146.5
	391.70	0.008892	2.4	0.002553	-203.3	147.1
	386.68	0.005157	1.4	0.002586	-207.9	147.7
	381.65	0.002702	0.72	0.002620	-213.3	148.3
	376.60	0.001420	0.38	0.002655	-218.7	148.9
3	423.48	0.2580	73	0.002361	-175.0	143.4
	418.88	0.1649	46	0.002387	-178.7	143.9
	414.06	0.1013	28	0.002415	-182.8	144.5
	409.15	0.06160	17	0.002444	-187.0	145.1
	404.21	0.03653	10	0.002474	-191.4	145.7
	399.22	0.02085	5.7	0.002505	-196.1	146.2
	394.22	0.01274	3.5	0.002537	-200.3	146.8
	389.20	0.006814	1.8	0.002569	-205.5	147.4
	384.17	0.003739	1.00	0.002603	-210.6	148.0

	379.12	0.002088	0.56	0.002638	-215.5	148.6
	420.94	0.1873	53	0.002376	-177.6	143.7
	416.33	0.1246	35	0.002402	-181.1	144.2
	411.58	0.07930	22	0.002430	-184.9	144.8
	406.65	0.04747	13	0.002459	-189.2	145.4
4	401.70	0.02748	7.5	0.002489	-193.8	146.0
	396.71	0.01668	4.5	0.002521	-198.0	146.5
	391.71	0.009834	2.7	0.002553	-202.4	147.1
	386.69	0.005494	1.5	0.002586	-207.3	147.7
	381.66	0.003152	0.84	0.002620	-212.0	148.3
	376.61	0.001746	0.46	0.002655	-217.0	148.9
[C ₉ THT][NTf ₂]						
$\ln(p_{\text{sat}}^*/p^\circ) = -\frac{79237}{RT_0} - \frac{149434}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{124}{R}\left(\frac{T_0}{T} - 1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right), T_0 = 399.1 \text{ K}$						
	423.59	0.2047	57	0.002361	-177.0	146.4
	418.85	0.1264	35	0.002388	-181.1	147.0
	414.00	0.07797	21	0.002415	-185.1	147.6
	409.10	0.04608	13	0.002444	-189.5	148.2
1	404.14	0.02744	7.4	0.002474	-193.9	148.8
	399.15	0.01576	4.3	0.002505	-198.6	149.4
	394.15	0.008823	2.4	0.002537	-203.4	150.1
	389.13	0.005013	1.3	0.002570	-208.2	150.7
	384.11	0.002714	0.72	0.002603	-213.3	151.3
	379.07	0.001517	0.40	0.002638	-218.2	151.9
	421.05	0.1557	43	0.002375	-179.3	146.7
	416.36	0.1011	28	0.002402	-182.9	147.3
	411.53	0.05990	16	0.002430	-187.3	147.9
2	406.64	0.03607	9.8	0.002459	-191.6	148.5
	401.65	0.02071	5.6	0.002490	-196.3	149.1
	396.67	0.01178	3.2	0.002521	-201.0	149.7
	391.66	0.00665	1.8	0.002553	-205.8	150.4
	386.63	0.003697	0.98	0.002586	-210.8	151.0

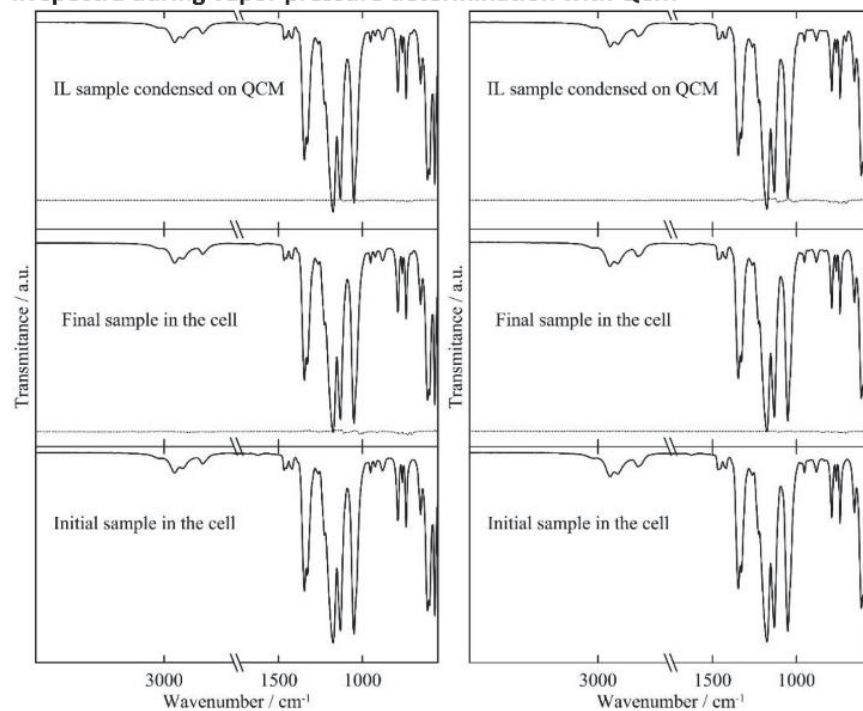
	381.59	0.002043	0.54	0.002621	-215.7	151.6
	376.54	0.001089	0.29	0.002656	-221.0	152.2
	418.51	0.1255	35	0.002389	-181.1	147.0
	413.84	0.07857	22	0.002416	-185.1	147.6
	409.02	0.04755	13	0.002445	-189.3	148.2
	404.11	0.02862	7.8	0.002475	-193.6	148.8
3	399.15	0.01540	4.2	0.002505	-198.8	149.4
	394.15	0.008622	2.3	0.002537	-203.6	150.1
	389.15	0.005064	1.3	0.002570	-208.1	150.7
	384.12	0.002641	0.70	0.002603	-213.6	151.3
	379.08	0.001482	0.39	0.002638	-218.4	151.9
	374.02	0.0007512	0.20	0.002674	-224.1	152.5
	423.46	0.1982	55	0.002362	-177.3	146.4
	418.84	0.1251	35	0.002388	-181.1	147.0
	414.04	0.07537	21	0.002415	-185.4	147.6
	409.15	0.04617	13	0.002444	-189.5	148.2
	404.20	0.02729	7.4	0.002474	-193.9	148.8
4	399.20	0.01597	4.3	0.002505	-198.5	149.4
	394.19	0.009217	2.5	0.002537	-203.1	150.0
	389.18	0.005032	1.3	0.002570	-208.2	150.7
	384.14	0.002822	0.75	0.002603	-213.0	151.3
	379.10	0.001527	0.40	0.002638	-218.2	151.9

[C ₁₀ THT][NTf ₂]						
$\ln(p_{\text{sat}}^*/p^o) = -\frac{81421}{RT_0} - \frac{153719}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{134}{R}\left(\frac{T_0}{T} - 1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right), T_0 = 406.0 \text{ K}$						
1	428.54	0.1338	37	0.002334	-180.6	150.7
	423.83	0.08139	22	0.002359	-184.8	151.3
	419.02	0.04993	14	0.002387	-188.9	152.0
	414.13	0.02901	7.9	0.002415	-193.5	152.6
	409.20	0.01768	4.8	0.002444	-197.6	153.3
	404.22	0.01040	2.8	0.002474	-202.1	154.0
	399.21	0.005636	1.5	0.002505	-207.2	154.6
	394.20	0.003200	0.85	0.002537	-212.0	155.3
	389.18	0.001791	0.47	0.002570	-216.9	156.0
	384.14	0.0009386	0.24	0.002603	-222.3	156.7
2	425.99	0.1059	29	0.002347	-182.6	151.0
	421.33	0.06253	17	0.002373	-187.0	151.7
	416.52	0.03736	10	0.002401	-191.3	152.3
	411.62	0.02261	6.1	0.002429	-195.6	153.0
	406.67	0.01358	3.6	0.002459	-199.8	153.6
	401.69	0.007532	2.0	0.002489	-204.8	154.3
	396.68	0.004271	1.1	0.002521	-209.6	155.0
	391.66	0.002357	0.62	0.002553	-214.6	155.6
	386.64	0.001298	0.34	0.002586	-219.6	156.3
	381.60	0.0006964	0.18	0.002621	-224.8	157.0
3	430.94	0.1696	47	0.002321	-178.6	150.4
	426.30	0.1056	29	0.002346	-182.6	151.0
	421.51	0.06313	17	0.002372	-186.9	151.6
	416.62	0.03779	10	0.002400	-191.2	152.3
	411.67	0.02371	6.4	0.002429	-195.2	153.0
	406.70	0.01340	3.6	0.002459	-199.9	153.6
	401.70	0.007683	2.0	0.002489	-204.6	154.3
	396.69	0.004296	1.1	0.002521	-209.5	155.0
	391.67	0.002361	0.62	0.002553	-214.5	155.6
	386.64	0.001279	0.33	0.002586	-219.7	156.3

[(C ₂ H ₅) ₃ S][NTf ₂]					
$\ln(p_{\text{sat}}^*/p^0) = -\frac{71506}{RT_0} - \frac{120550}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) - \frac{70}{R}\left(\frac{T_0}{T} - 1 - \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right), T_0 = 380.1 \text{ K}$					
1	402.32	0.4520	121	0.002486	119.0
	397.32	0.2909	77	0.002517	119.3
	392.33	0.1851	49	0.002549	119.7
	387.33	0.1160	30	0.002582	120.0
	382.33	0.07139	19	0.002616	120.4
	377.33	0.04344	11	0.002650	120.7
	372.34	0.02575	6.6	0.002686	121.1
	367.34	0.01509	3.8	0.002722	121.4
	362.36	0.008997	2.3	0.002760	121.8
	357.39	0.005166	1.3	0.002798	122.1
2	404.82	0.5576	149	0.002470	118.8
	399.83	0.3626	96	0.002501	119.2
	394.83	0.2328	62	0.002533	119.5
	389.83	0.1475	39	0.002565	119.9
	384.83	0.09201	24	0.002599	120.2
	379.84	0.05618	15	0.002633	120.6
	374.84	0.03373	8.7	0.002668	120.9
	369.84	0.01992	5.1	0.002704	121.3
	364.85	0.01189	3.0	0.002741	121.6
	359.86	0.006863	1.7	0.002779	122.0
3	402.32	0.4517	121	0.002486	119.0
	397.33	0.2911	77	0.002517	119.3
	392.34	0.1862	49	0.002549	119.7
	387.35	0.11618	30	0.002582	120.0
	382.36	0.07203	19	0.002615	120.4
	377.36	0.04358	11	0.002650	120.7
	372.36	0.02633	6.8	0.002686	121.1
	367.36	0.01556	4.0	0.002722	121.4
	362.37	0.009012	2.3	0.002760	121.8
	357.38	0.005176	1.3	0.002798	122.1

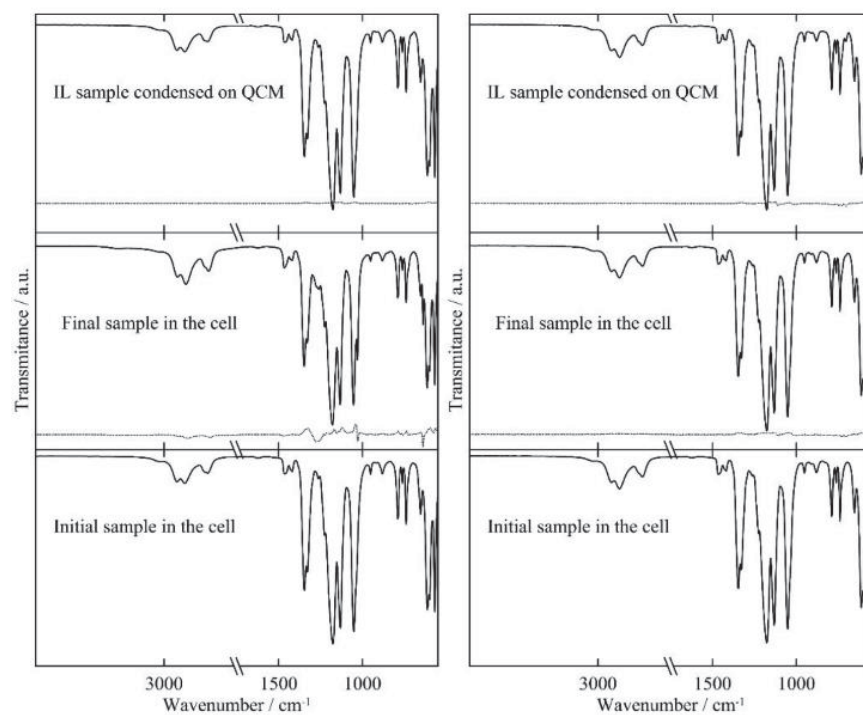
^[a] the combined expanded uncertainties are $U_c(T) = 0.02 \text{ K}$, $U_r(df \cdot dt^{-1}) = 0.01$ $U_r(p_{\text{sat}}) = 0.5$ for confidence level = 0.95, $k \approx 2$.

IR spectra during vapor pressure determination with QCM



(a)

(b)



(c)

(d)

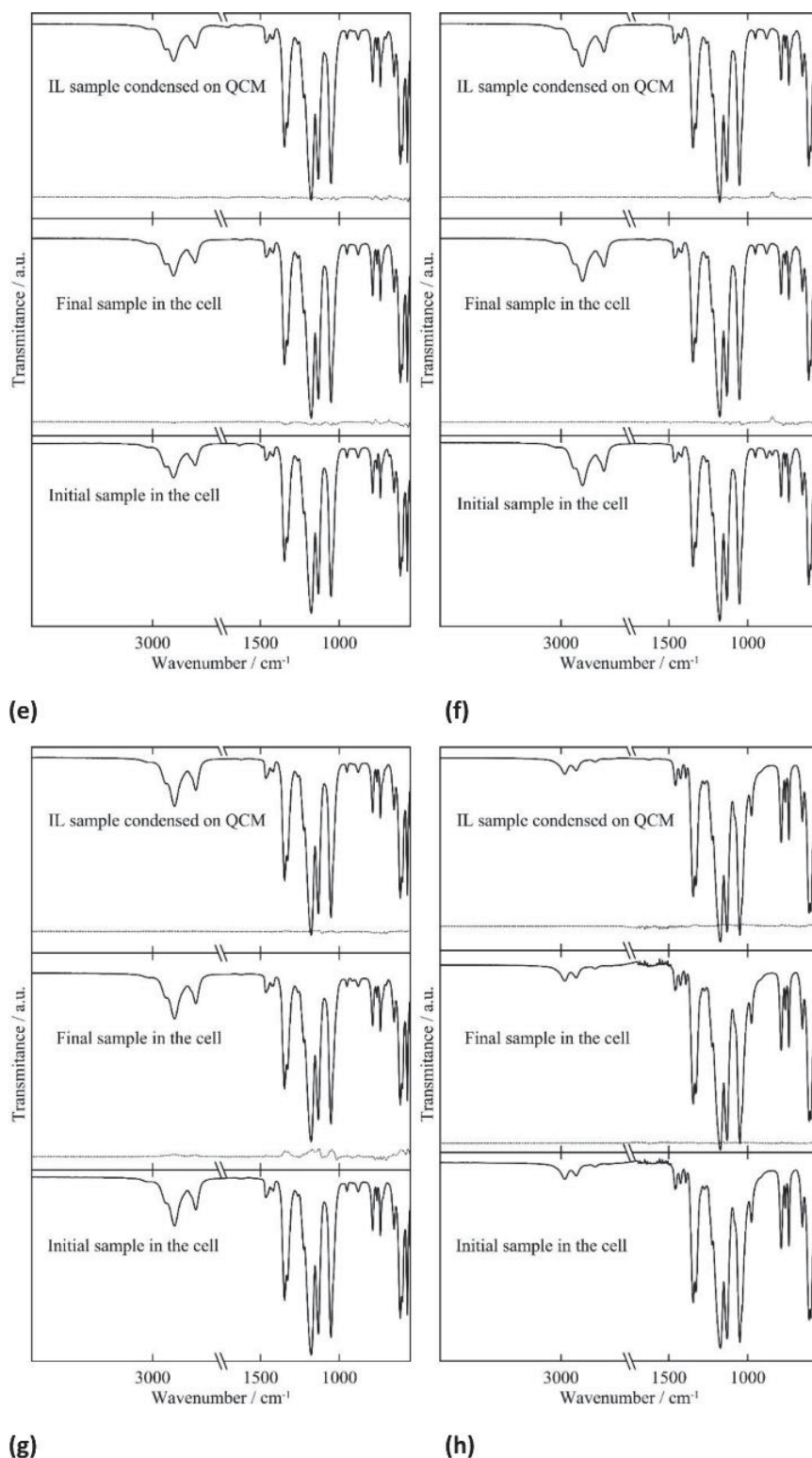


Figure S59. The IR spectra for $[C_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ during vapor pressure determination with QCM – Langmuir method. Dotted line corresponds to the difference between presented spectrum and spectrum of the initial sample. All deviations in spectra stems from small amount of sample condensed at the surface of QCM. (a) - $[C_4\text{THT}][\text{NTf}_2]$; (b) - $[C_5\text{THT}][\text{NTf}_2]$; (c) - $[C_6\text{THT}][\text{NTf}_2]$; (d) - $[C_7\text{THT}][\text{NTf}_2]$; (e) - $[C_8\text{THT}][\text{NTf}_2]$; (f) - $[C_9\text{THT}][\text{NTf}_2]$; (g) - $[C_{10}\text{THT}][\text{NTf}_2]$; (h) - $[(C_2H_5)_3S][\text{NTf}_2]$.

Table S15. Heat capacities of [C_nTHT][NTf₂] at 298 K and 0.1 MPa (in J·K⁻¹·mol⁻¹).

Compound	$C_{p,m}^o(\text{liq}, 298 \text{ K})^{[a]}$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_l^B C_{p,m}^o^{[b]}$
[C ₄ THT][NTf ₂]	596 ± 12	-86
[C ₅ THT][NTf ₂]	627 ± 13	-94
[C ₆ THT][NTf ₂]	646 ± 13	-99
[C ₇ THT][NTf ₂]	685 ± 14	-109
[C ₈ THT][NTf ₂]	719 ± 14	-118
[C ₉ THT][NTf ₂]	741 ± 15	-124
[C ₁₀ THT][NTf ₂]	780 ± 16	-134
[(C ₂ H ₅) ₃ S][NTf ₂] ^[c]	533 ± 20	-70

^[a] Measured in our previous work [31]. The expanded uncertainty with k=2 and 0.95 confidence level is used. The expanded uncertainty of $0.02 \times C_{p,m}^o(\text{liq}, 298 \text{ K})$ was assigned after the test experiments with the reference sample of benzoic acid.

^[b] Calculated according to equation:^[31] $\Delta_l^B C_{p,m}^o = C_{p,m}^o(l, 298.15 \text{ K}) (-0.26 \pm 0.05) + (68.7 \pm 37.0)$

^[c] The heat capacity of [(C₂H₅)₃S][NTf₂] was assumed to be equal to $C_{p,m}^o$ of [C₄THT][NTf₂]

Table S16. Alkyl chain length (N_C)^a dependence of $\Delta_l^B H_m^o(298.15 \text{ K})$ for ILs under study according to general equations : $\Delta_l^B H_m^o(298.15 \text{ K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = Q \times (N_C) + Y$.

IL	N_C -range ^[a]	Q	Y	R^2	Reference
[C _n mim][NTf ₂]	2-18	3.9	115.7	0.995	[32]
[C _n mim][PF ₆]	8-10	3.3	128.9	0.999	[33]
[C _n mim][BF ₄]	2-10	3.5	124.3	0.992	[34]
[C _n mim][FAP]	2-6	3.8	115.0	0.999	[35]
[C _n THT][NTf ₂]	4-10	3.9	125.9	0.992	this work

^[a] Number of C-atoms in all alkyl chains attached to 1-N(S)-atom

Modelling of the solubility of [C_nTHT][NTf₂] ILs with PC-SAFT

The solubility of [C_nTHT][NTf₂] ILs in water was modelled with PC-SAFT equation of state^[36] based on the isofugacity criterion. The isofugacity criterion is fulfilled if the fugacity multiplied by the mole fraction of all components i , in this case water and the [C_nTHT][NTf₂] ILs with various alkyl chain length, are equal in the two existing phase (I and II) as depicted in Eq. (1).

$$\varphi_i^I \cdot x_i^I = \varphi_i^{II} \cdot y_i^{II} \quad (1)$$

The fugacity can be calculated from the residual Helmholtz energy a^{res} by first calculating the chemical potential according to Eq. (2).

$$\ln(\varphi_i) = \frac{\mu_i^{\text{res}}}{k_B \cdot T} - \ln \left(1 + \left(\frac{\partial \left(\frac{a^{\text{res}}}{k_B \cdot T} \right)}{\partial \rho} \right) \right) \quad (2)$$

The residual Helmholtz energy a^{res} is a sum of three individual entries (Eq. (3)) available through five pure-component parameters: segment number m_{seg} , segment diameter σ_i , dispersion energy u_i/k_B , and the association energy $\varepsilon^{\text{AiBi}}/k_B$ and association volume κ^{AiBi} . For associating compounds, an additional association scheme has to be determined, based on the donator and acceptor sides of the abstracted molecule.

$$a^{\text{res}} = a^{\text{hc}} + a^{\text{disp}} + a^{\text{assoc}} \quad (3)$$

Mixtures are accounted for by mixing and combining rules for the interactions of unlike compounds, based on works of Berthelot-Lorenz (Eq. (4) and (5)).

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}[\sigma_i + \sigma_j] \quad (4)$$

$$u_{ij} = \sqrt{u_i u_j} (1 - k_{ij}) \quad (5)$$

In Eq. (5), the binary interaction parameter k_{ij} can be used to correlate the dispersion energy between to unlike components i and j . The binary interaction parameters for modelling the solubility of $[\text{C}_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ ILs in water are listed in Table S17.

Table S17. Binary interaction parameters between water and $[\text{C}_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ ILs for modelling the solubility of $[\text{C}_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ ILs in water at 298 K.

	$[\text{C}_4\text{THT}]$ $[\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_5\text{THT}]$ $[\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_6\text{THT}]$ $[\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_7\text{THT}]$ $[\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_8\text{THT}]$ $[\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_9\text{THT}]$ $[\text{NTf}_2]$	$[\text{C}_{10}\text{THT}]$ $[\text{NTf}_2]$
Water	0.1554	0.149	0.123	0.11	0.98	0.085	0.091

For further inside, the reader is directed to the original papers on PC-SAFT.^[36] The pure-component parameters for water are listed in Table S19 and for the $[\text{C}_n\text{THT}][\text{NTf}_2]$ ILs in Table S18. The linear dependency for the pure-component parameters with the molar weight, as a universal variable χ , is depicted in Eq. (6) and Table S18.

$$\chi = a \cdot M_{w,\text{THT-IL}} + b \quad (6)$$

Table S18. Parameters used in Eq. (6) to correlate PC-SAFT pure-component parameters for the [C_nTHT][NTf₂] ILs. The parameters are valid for [C₄THT] to [C₁₀THT].

Parameter	a	b
Segment number m_{seg}	$-3.43 \cdot 10^{-3}$	7.1581
Segment diameter σ_i	0.0181	-5.0402
Dispersion-energy parameter u_{ij}/k_B	-2.0638	1630.2006
Association-energy parameter ε^{AiBi}/k_B	11.6804	-2556.4197
Association-volume parameter κ^{AiBi}	$-4.7886 \cdot 10^{-4}$	0.2545
Association scheme	$-3.4326 \cdot 10^{-3}$	7.1581

Table S19. PC-SAFT pure-component parameters for water.^[37]

Parameter	Unit	value
Segment number m_{seg}	[-]	1.2047
Segment diameter σ_i	[Å]	2.7927
Dispersion-energy parameter u_{ij}/k_B	[K]	353.9449
Association-energy parameter ε^{AiBi}/k_B	[K]	2425.6714
Association-volume parameter κ^{AiBi}	[-]	0.04509
Association scheme	[-]	2B

Table S20. Experimental and modelled solubility of ILs in water at room temperature and ambient pressure.

Ionic liquid	Experimental [mg/L]	Model [mg/L]
[C ₄ THT][NTf ₂]	74.98	75.31
[C ₅ THT][NTf ₂]	44.63	43.48
[C ₆ THT][NTf ₂]	23.59	24.35
[C ₇ THT][NTf ₂]	14.40	13.54
[C ₈ THT][NTf ₂]	7.77	7.20
[C ₉ THT][NTf ₂]	5.80	4.50
[C ₁₀ THT][NTf ₂]	2.22	1.79

References

- [1] L. Guo, X. Pan, C. Zhang, M. Wang, M. Cai, X. Fang, S. Dai, *J. Mol. Liq.* **2011**, *158*, 75-79.
- [2] A. Orita, K. Kamijima, M. Yoshida, L. Yang, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6970-6976.
- [3] S. Sugden, H. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291-1298.
- [4] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris *Nature* **2004**, *430*, 1012-1016.
- [5] D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff, C. Feldmann *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 11050-11060.
- [6] R. I. Canales, M. J. Lubben, M. Gonzalez-Miquel, J. F. Brennecke *Phil. Trans. R. Soc. A* **2015**, *373*, 20150011.
- [7] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2084.
- [8] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *302*, 792-793.
- [9] T. Mukai, M. Yoshio, T. Kato, M. Yoshizawa, H. Ohno, *Chem. Commun.* **2005**, *10*, 1333-1335.
- [10] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4148-4204.
- [11] M. A. B. H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, M. Watanabe, *Chem. Commun.* **2003**, *8*, 938-939.
- [12] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732-7733.
- [13] T. Sato, G. Masuda, K. Takagi, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3603-3611.
- [14] H. Sakaebe, H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 594-598.
- [15] Q. Zhang, S. Liu, Z. Li, J. Li, Z. Chen, R. Wang, L. Lu, Y. Deng, *Chem. Eur. J.* **2008**, *15*, 765-778.
- [16] B. Wang, L. Qin, T. Mu, Z. Xue, G. Gao, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 7113-7131.
- [17] L. Xu, W. Chen, J. Xiao, *Organometallics* **2000**, *19*, 1123-1127.
- [18] C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2001**, *20*, 3848-3850.
- [19] J. Dupont, J. Spencer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5296-5297.
- [20] S. Chowdhury, R. S. Mohan, J. L. Scott, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2363-2389.
- [21] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta* **2000**, *97*, 357-358.
- [22] N. Meine, F. Benedito, R. Rinaldi, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1711-1714.
- [23] C. Maton, N. De Vos, C. V. Stevens, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5963-5977.
- [24] N. D. De Vos, C. Maton, C. V. Stevens, *Chem. Electro. Chem.* **2014**, *1*, 1258-1270.
- [25] T. J. Wenzel, K. Cameron, *Magn. Res. Chem.* **1989**, *27*, 734-739.
- [26] X.-J. Yang, F. Drepper, B. Wu, W.-H. Sun, W. Haehnel, C. Janiak *Dalton Trans.* **2005**, 256-267 and Supplementary Material therein; C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896
- [27] π -Interactions between pyridyl-type ligands for comparison: (a) V. Lozan, P.-G. Lassahn, C. Zhang, B. Wu, C. Janiak, G. Rheinwald, H. Z. Lang, *Naturforsch. B* **2003**, *58*, 1152-1164. (b) C. Zhang, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1972-1975. (c) C. Zhang, C. Janiak, *J. Chem. Crystallogr.* **2001**, *31*, 29-35. (d) H.-P. Wu, C. Janiak, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 183-190. (e) C. Janiak, L. Uehlin, H.-P. Wu, P. Klüfers, H. Piotrowski, T. G. Scharmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3121-3131. (f) H.-P. Wu, C. Janiak, L. Uehlin, P. Klüfers, P. Mayer, *Chem. Commun.* **1998**, 2637-2638.
- [28] (a) M. Nishio, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13873-13900. (b) M. Nishio, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyama, H. Suezawa, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1757-1788. (c) M. Nishio, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 130-158. (d) C. Janiak, S. Temizdemir, S. Dechert, W. Deck, F. Girgsdies, J. Heinze, M. J. Kolm, T. G. Scharmann, O. M. Zipffel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1229-1241. (e) Y. Umezawa, S. Tsuboyama, K. Honda, J. Uzawa, M. Nishio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1207-1213. (f) M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ π interaction (evidence, nature and consequences)*, Wiley-VCH, New York, **1998**.
- [29] (a) N. N. L. Madhavi, A. K. Katz, H. L. Carrell, A. Nangia, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1997**, 1953. (b) H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, B. M. Doughan, M. M. Haley, *Chem. Commun.* **1997**, 1703-1704. (c) T. Steiner, M. Tamm, B. Lutz, J. van der Maas, *Chem. Commun.* **1996**, 1127-1128. (d) P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193-218.
- [30] (a) A. Spek, *Acta Crystallographica Section D* **2009**, *65*, 148-155. (b) A. L. Spek PLATON – A multipurpose crystallographic tool, Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, **2005**.
- [31] D. H. Zaitsau, A. Schmitz, C. Janiak, S. P. Verevkin, *Thermochim. Acta* **2020**, *686*, 178547.
- [32] S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, A. V. Yermalayeu, C. Schick, H. Liu, E. J. Maginn, S. Bulut, I. Krossing, R. Kalb, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 6473-6486.

- [33] D. H. Zaitsau, A. V. Yermalayeu, V. N. Emel'yanenko, S. Butler, T. Schubert, S. P. Verevkin, *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 7949-7957.
- [34] D. H. Zaitsau, A. V. Yermalayeu, T., J. S. Schubert, S. P. Verevkin, *J. Mol. Liq.* **2017**, *242*, 951-957.
- [35] D. H. Zaitsau, S. P. Verevkin, *J. Mol. Liq.* **2019**, *287*, 110959.
- [36] J. Gross, G. Sadwoski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1244-1260.
- [37] C. Held, L. F. Cameretti, G. Sadowski, *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *270*, 87-96.

3.5 Co-Autor Veröffentlichungen

Im Folgenden werden die Co-Autor Veröffentlichungen mit den jeweiligen Eigenanteilen aufgelistet. Gezeigt werden eine kurze Zusammenfassung sowie eine Beschreibung des Beitrages zur jeweiligen Publikation. Die Beiträge sind in chronologischer Reihenfolge dargestellt.

3.5.1 A 2D Zinc Coordination Polymer Built from the Mono-deprotonated 4,4'-Azobis(3,5-dimethyl-1H-pyrazole) Ligand

Simon Millan, Beatriz Gil-Hernandez, Emrah Hastürk, Alexa Schmitz, Christoph Janiak

Z. Anorg. Allg. Chem. **2018**, 644, 1311-1316.

DOI: 10.1002/zaac.201800286, Nachdruck mit Genehmigung von Ref. 328 © 2018 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Anteile an der Publikation:

- Messung der thermogravimetrischen Analysen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

In der Publikation wurde gezeigt, dass sich 4,4'-Azobis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol) (H_2azpz) als Pyrazol-Pyrazolat-Ligand für die Synthese eines zweidimensionalen Koordinationspolymer mit Zink(II) eignet. Das entstandene Polymer $[Zn(Hazbpz)NO_3] \cdot 1.25DMF$ zeigt eine **sql-a** Topologie. Anschließend wurde nach Entfernung der DMF-Lösungsmittelmoleküle die Ethanol- bzw. Wasser-Aufnahme untersucht.

Mittels thermogravimetrischer Analyse (Abbildung 13) konnte der DMF-Gehalt des Polymers nach der Synthese bestimmt werden. Ebenfalls wurde gezeigt, dass eine Aktivierung des Polymers bei 150 °C im Vakuum (10^{-5} mbar) für 2 h zu einer vollständigen Entfernung des DMFs führte.

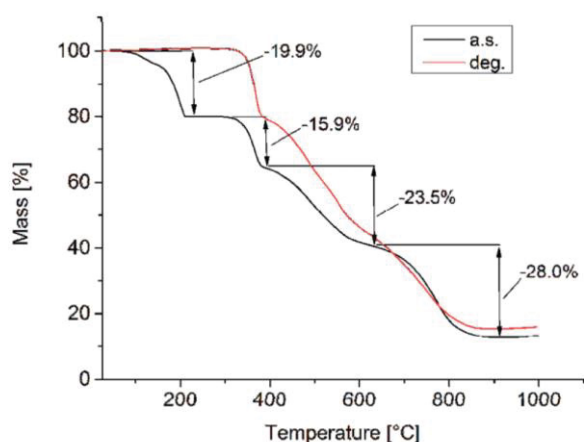


Abbildung 13 TGA-Kurven von $[Zn(Hazbpz)NO_3] \cdot 1.25DMF$ nach der Synthese (a.s.) und entgast (deg.) mit einer Aufheizrate von 5 K/min in N_2 -Atmosphäre.

Die TGA-Kurve des Polymers nach der Synthese zeigt einen zweistufigen Massenverlust bis 200 °C mit einem Gesamtgewichtsverlust von 19.9%. Dabei entspricht der erste Schritt mit 4.0% dem ungeordneten und nicht wasserstoffgebundenen viertelbelegten DMF-Molekül (theo. 4.2%). Die zweite Stufe entspricht dem wasserstoffgebundenen DMF-Molekül (theo. 16.2%). Nach dem Entgasen des Polymers zeigt die TGA-Kurve die vollständige Entfernung des Lösungsmittels.

3.5.2 Shaping of metal-organic frameworks into mechanically stable monoliths with poly(vinyl alcohol) by phase separation technique

Emrah Hastürk, Carsten Schlüsener, Julian Quodbach, [Alexa Schmitz](#), Christoph Janiak
Microporous Mesoporous Mat. **2019**, 280, 277-287.

DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.02.011, Nachdruck mit Genehmigung von Ref. 329 © 2019 Elsevier.

Anteile an der Publikation:

- Messung der thermogravimetrischen Analysen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

Ziel der Publikation war es, die metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs) Basolite™ A520 und MIL-101(Cr) zu Monolithen zu formen. Dazu wurde das hydrophile Polymer Poly(vinyl)alkohol (PVA) verwendet sowie eine Phasentrenntechnik. Die Monolithe konnten mit einer MOF-Beladung von bis zu 80 gew.% dargestellt werden und behielten ihre charakteristischen MOF-Eigenschaften. Die PVA-Monolithe zeigten eine starke Hysterese bei der Wasserdesorption. Eine solche Hysterese bei der Wasseradsorption und -desorption von wasserstoffhaltigen Polymeren lässt sich durch das Aufbrechen der interpolymeren Wasserstoffbrückenbindungen und der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Polymer und Wasser während der Adsorption erklären. Eine solche klassische Wasserstoffbrückenbindung besitzt eine Bindungsenergie von bis zu 40 kJ/mol. Jedoch zeigte PVA3 eine deutlich stärkere Hysterese, so dass dort weitere stärkere Wechselwirkungen vorhanden sind. Diese beruhen auf dem geringeren Molekulargewicht im Vergleich zu den anderen Polymeren. Diese Vermutung wurde mittels TGA Messungen der wasserdampfbeladenen Monolithen bestätigt (Abbildung 14). Bei den Monolithen PVA1 und PVA2 konnte ein vollständiger Wassermassenverlust unterhalb von 100 °C gezeigt werden. PVA3 hingegen verliert seinen Wassergehalt erst bei höheren Temperaturen bis 180 °C.

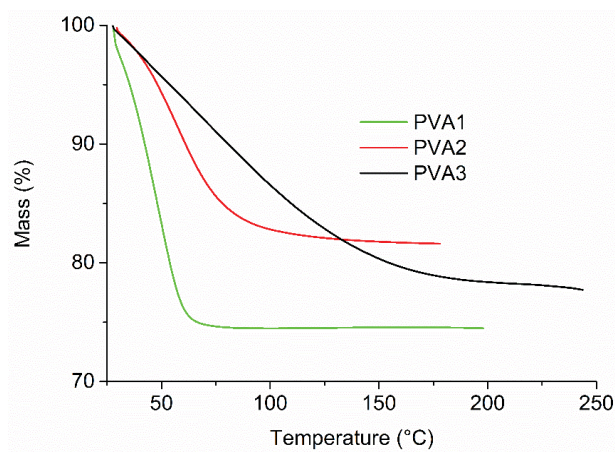


Abbildung 14 TGA-Messungen von wasserdampfbeladenen PVA-Monolithen. Die PVA-Monolithen wurden vor der Messung 18 h bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Behälter unter 100% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert, um die Bedingungen vor der Desorption in den volumetrischen Dampfmesungen zu modellieren.

3.5.3 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, Nachdruck mit Genehmigung von Ref. 313 © 2019 Royal Society of Chemistry.

Anteile an der Publikation:

- Messung und Auswertung der thermogravimetrischen Analysen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

In der Publikation wurden Metall-Nanopartikel mit einer nasschemischen Syntheseroute in abstimmbaren arylalkyl ionischen Flüssigkeiten (tunable aryl alkyl ionic liquids, TAAILs) aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ synthetisiert. Die Größe und Größenverteilung der Nanopartikel wurde mittels TEM charakterisiert und beträgt für Ruthenium $2.2(\pm 0.1) - 3.9(\pm 0.3)$ und für Iridium $1.4(\pm 0.1) - 2.4(\pm 0.1)$ nm. Die verwendeten TAAILs unterschieden sich dabei nur im Kation und besaßen alle das gleiche Anion. Zunächst wurden die TAAILs auf ihre thermische Stabilität untersucht (Tabelle 3 und Abbildung 15).

Es konnte gezeigt werden, dass die Zersetzungstemperatur der ILs deutlich über 230 °C liegt und sie sich somit zur mikrowellengestützten Synthese eignen.

Tabelle 3 Thermogravimetrische Analyse der TAAILs.^a

Ionische Flüssigkeit	Zersetzungstemperatur [°C]
[BMIm]NTf ₂ (1)	424
[Ph ₂ -Me_Im_C4]NTf ₂ (2a)	402
[Ph ₂ -Me_Im_C5]NTf ₂ (2b)	411
[Ph ₂ -Me_Im_C9]NTf ₂ (2d)	405
[Ph ₂ -Me_Im_C11]NTf ₂ (2e)	399
[Ph ₄ -OMe_Im_C5]NTf ₂ (3b)	426
[Ph ₄ -OMe_Im_C8]NTf ₂ (3c)	415
[Ph ₄ -OMe_Im_C9]NTf ₂ (3d)	414
[Ph ₄ -OMe_Im_C11]NTf ₂ (3e)	410
[Ph _{2,4} -Me_Im_C5]NTf ₂ (4b)	411
[Ph _{2,4} -Me_Im_C9]NTf ₂ (4d)	410
[Ph _{2,4} -Me_Im_C11]NTf ₂ (4e)	407

^a Siehe TGA-Kurven Abbildung 15.

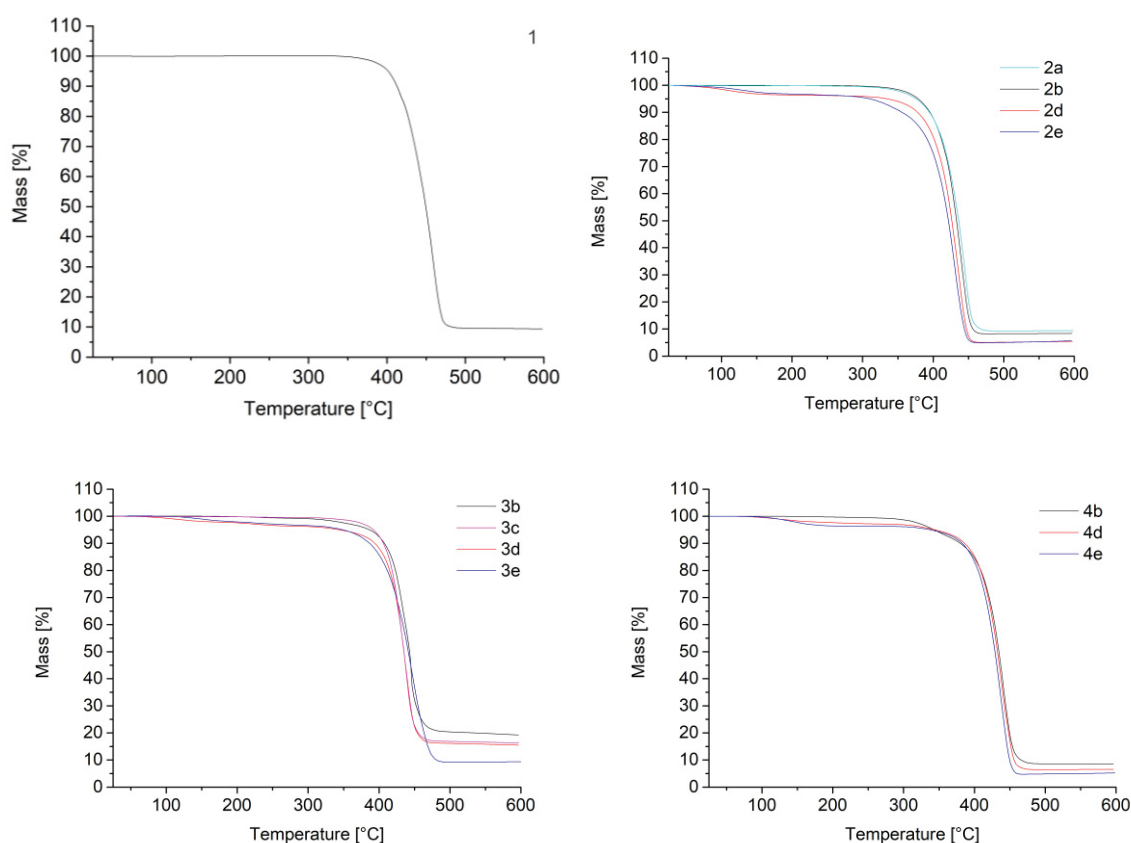


Abbildung 15 TGA Kurven von [BMIm][NTf₂] und den verschiedenen TAAILs 2-4. 25-600 °C, Heizrate 5 K/min unter Stickstoff.

Die hergestellten Iridium-Nanopartikel wiesen eine durchschnittlich kleinere Partikelgröße auf als die Ruthenium-Nanopartikel in der jeweils gleichen IL. Dies lässt sich entweder durch eine schnellere Zersetzungstemperatur des Iridiumcarbonyls erklären, was in einer schnelleren

Keimbildung resultiert, oder einer langsameren Wachstumsrate der Iridium-Nanopartikel. Dies wurde mittels TGA untersucht (Abbildung 16).

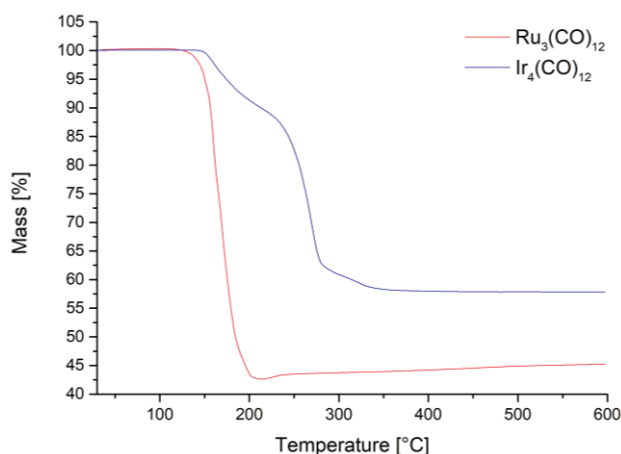


Abbildung 16 TGA Kurven von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$. 30-600 °C, Heizrate 5 K/min unter Stickstoff.

Die TGA-Messungen konnten eine frühere Zersetzung für das Rutheniumcarbonyl zeigen. Jedoch spiegelt die thermische Stabilität nicht die Reaktionskinetik für die Zersetzung, Cluster-Keimbildung und Wachstum wider. Bei einer begrenzten Menge an Precursor führt eine schnellere Keimbildungsrate generell zu kleineren Partikeln.

3.5.4 Solid-Solution Mixed-Linker Synthesis of Isorecticular Al-Based MOFs for an Easy Hydrophilicity Tuning in Water-Sorption Heat Transformations

Carsten Schlüsener, Mergime Xhinovci, Sebastian-Johannes Ernst, Alexa Schmitz, Niels Tannert, Christoph Janiak

Chem. Mater. **2019**, *31*, 4051-4062.

DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00617, Nachdruck mit Genehmigung von Ref. 330 © 2019 American Chemical Society.

Anteile an der Publikation:

- Messung und Auswertung der thermogravimetrischen Analysen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

Ein Ziel in der Anwendung von MOFs ist es, diese für die jeweilige Anwendung möglichst genau in Hinblick auf ihre Eigenschaften einstellen zu können. Eine Möglichkeit dazu ist der Solid-Solution-Mixed-Linker-Ansatz, welcher eine sehr wichtige Rolle spielt. Bei dieser Methode wird ein Linker teilweise durch einen Ähnlichen ersetzt, unter Beibehaltung der isorectikulären Struktur. In dieser Publikation wurden 10 Mixed-Linker MOFs hergestellt; dabei variierten die Konzentrationen der Linker zwischen reinem CAU-10-H und MIL-160 mit den jeweiligen Linkern Isophthalat (IPA, I) und 2,5-Furandicarboxylat (FDC, F). Anhand dieses Ansatzes

konnte erfolgreich die Hydrophilie der Produkte zwischen den Grenzen der Ausgangs-MOFs CAU-10-H und MIL-160 eingestellt werden.

Von den verschiedenen Mixed-Linker-Ansätzen wurden TGA-Kurven aufgenommen. Die Messungen wurden unter synthetischer Luft bis 700 °C gemessen. Die meisten Ansätze zeigen drei Stufen beim Gewichtsverlust (Abbildung 17 – Abbildung 19). Dabei entspricht der erste Massenverlust bis 200 °C noch adsorbierter Wasser-Moleküle. Die verbleibenden Gewichtsverluste zeigten die Zersetzung in Abhängigkeit der jeweiligen Linker Fraktionen. Zwischen 400 und 500 °C erfolgt die Zersetzung der FDC- und zwischen 500 und 600 °C der IPA-Linker. Oberhalb von 600 °C ist das MOF vollständig zersetzt und als Restmasse bleibt Al_2O_3 übrig. Die unterschiedlichen Massenverluste sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 dargestellt.

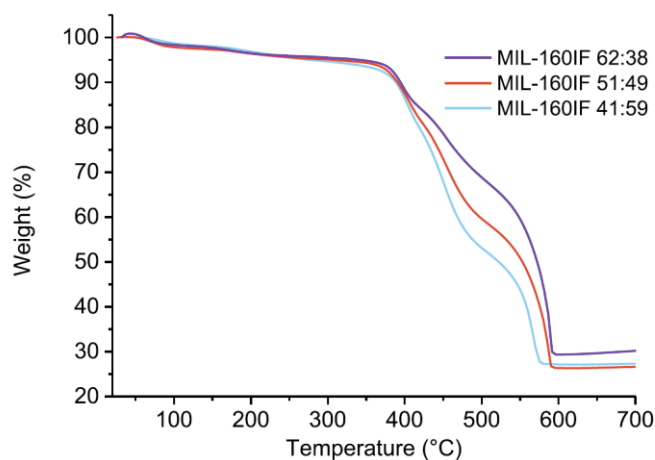


Abbildung 17 Ausgewählte thermogravimetrische Analysen von MIL-16IF 62:38, MIL-160IF 51:49 und MIL-160IF 41:59 unter synthetischer Luft mit einer Aufheizrate von 5 K/min.

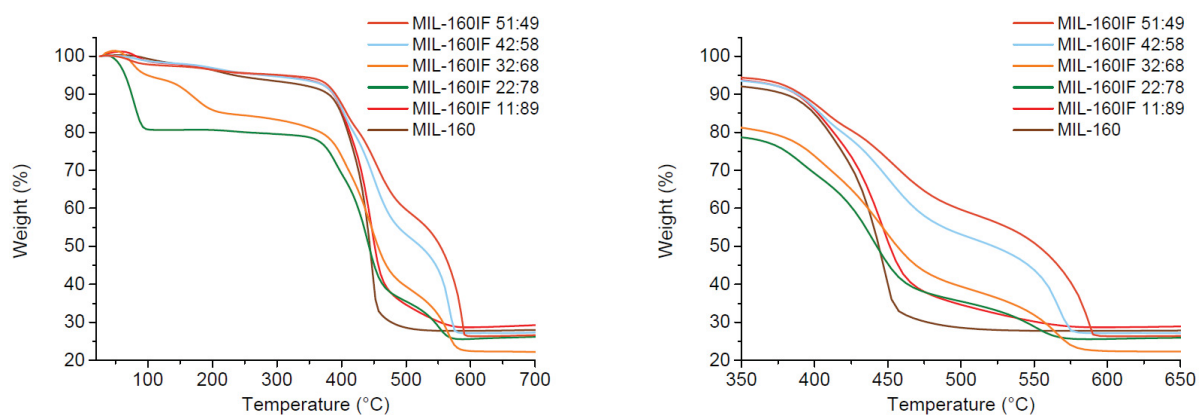


Abbildung 18 TGA-Ergebnisse von MIL-160IF mit unterschiedlichen Verhältnissen von IPA und FDC unter synthetischer Luft. Links voller Bereich, rechts Bereich zwischen 350 und 600 °C.

Tabelle 4 Ergebnisse der TGA-Messungen der Mixed-Linker MIL-160IF Proben.

Verbindung	Lösungsmittel (%)	Zweite Stufe (%)	Dritte Stufe (%)	Restmasse (%)
MIL-160	6.3	65.9	–	27.8
MIL-160IF 11:89	5.2	66.1	–	28.7
MIL-160IF 22:78	19.4	45.0	10.0	25.6
MIL-160IF 32:68	15.4	46.0	17.8	20.8
MIL-160IF 42:58	5.3	42.7	24.9	27.1
MIL-160IF 51:49	4.9	36.8	32.0	26.3

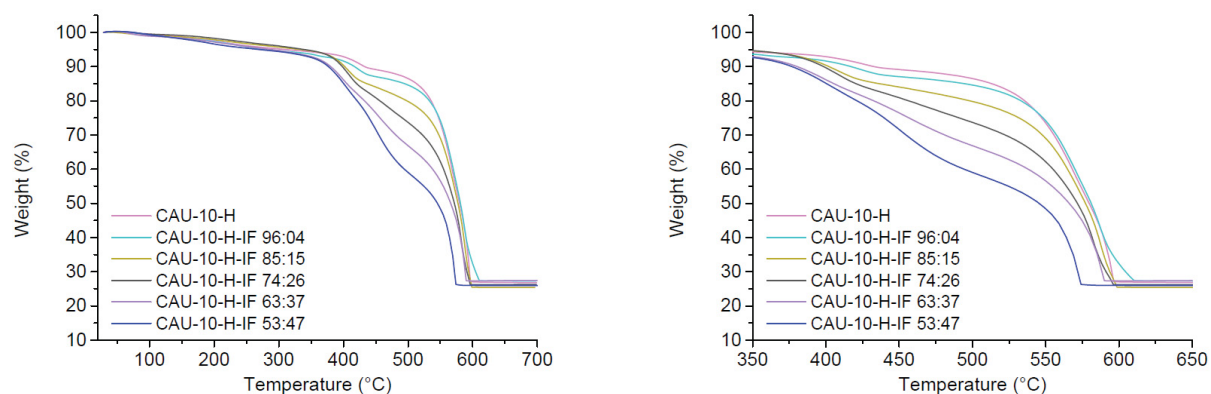


Abbildung 19 TGA-Ergebnisse von CAU-10-H-IF mit unterschiedlichen Verhältnissen von IPA und FDC unter synthetischer Luft. Links voller Bereich, rechts Bereich zwischen 350 und 600 °C.

Tabelle 5 Ergebnisse der TGA-Messungen der Mixed-Linker CAU-10-H-IF Proben.

Verbindung	Lösungsmittel (%)	Zweite Stufe (%)	Dritte Stufe (%)	Restmasse (%)
CAU-10-H	1.5	10.5	61.2	26.8
CAU-10-H-IF 96:04	2.4	11.8	58.5	27.3
CAU-10-H-IF 85:15	1.5	16.4	56.7	25.4
CAU-10-H-IF 74:26	1.6	20.9	51.2	26.3
CAU-10-H-IF 63:37	3.6	30.8	39.8	25.7
CAU-10-H-IF 53:47	5.5	37.5	31.7	25.3

3.5.5 rtl-M-MOFs (M = Cu, Zn) with a T-shaped bifunctional pyrazole-isophthalate ligand showing flexibility and S-shaped Type F-IV sorption isotherms with high saturation uptakes for M = Cu

Simon Millan, Beatriz Gil-Hernandez, Erik Milles, Serkan Gökpinar, Gamall Makhoulfi, Alexa Schmitz, Carsten Schlüsener, Christoph Janiak

Dalton Trans. **2019**, 48, 8057-8067.

DOI: 10.1039/C9DT01499C, Nachdruck mit Genehmigung von Ref. 331 © 2019 Royal Society of Chemistry.

Anteile an der Publikation:

- Messung der thermogravimetrischen Analysen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

In dem Manuskript wurden unter Verwendung des neuen bifunktionellen Liganden 5-(4-(3,5-Dimethyl-1H-pyrazolyl)azo)isophthalsäure (H3lsa-az-dmpz) zwei neue rtl-MOFs rtl-[Cu(Hlsa-az-dmpz)] und rtl-[Zn(Hlsa-az-dmpz)] hergestellt. Beide Produkte sind potenziell poröse Strukturen mit DMF in den Kanälen. Anschließend wurden die beiden MOFs auf eine mögliche Aktivierung untersucht.

Die thermische Analyse der beiden MOFs direkt nach der Synthese zeigt jeweils einen zweistufigen Gewichtsverlust, entsprechend zwei DMF-Molekülen (calc. 29.4 gew.%, exp. 26.8 gew.% für Cu, calc. 29.3 gew.%, exp. 26.5 gew.% für Zn) (Abbildung 20). Dabei entspricht der erste Schritt schwach gebundenem DMF in den Kanälen und der zweite Schritt wasserstoffgebundenem DMF.

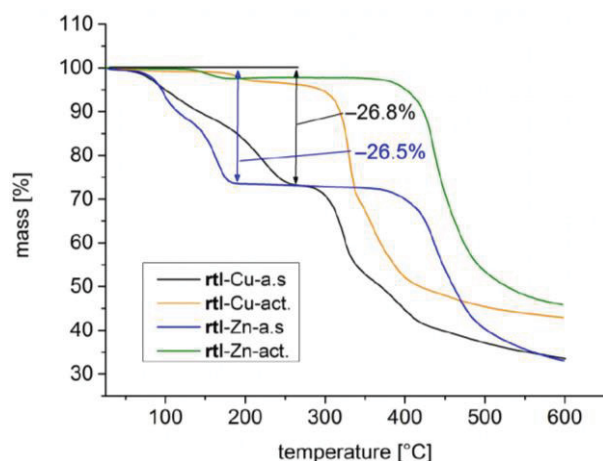


Abbildung 20 TGA-Kurven direkt nach der Synthese (a.s.) und der aktivierten (act.) Probe von rtl-[Cu(Hlsa-az-dmpz)] (a.s. schwarz, akt. Orange) und rtl-[Zn(Hlsa-az-dmpz)] (a.s. blau, akt. Grün) im Temperaturbereich von 25-600 °C mit einer Heizrate von 5 K/min unter Stickstoffatmosphäre.

Im weiteren Verlauf wurde für die Gassorptionsstudien das Lösungsmittel gegen Aceton ausgetauscht, da dieses ebenfalls als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor wirken kann. Ein aufgenommenes NMR-Spektrum der aufgelösten Probe zeigte, dass nach der überkritischen

Trocknung weiterhin ein Aceton-Molekül pro Formeleinheit vorhanden ist. Dies konnte durch TGA-Messungen bestätigt werden (Abbildung 21). Hier zeigt sich bis 105 °C ein Gewichtsverlust von 14.6% (calc. 14.2%). Zur vollständigen Entfernung des Acetons wurde die Probe vor den Sorptionsexperimenten bei 120 °C im Hochvakuum aktiviert.

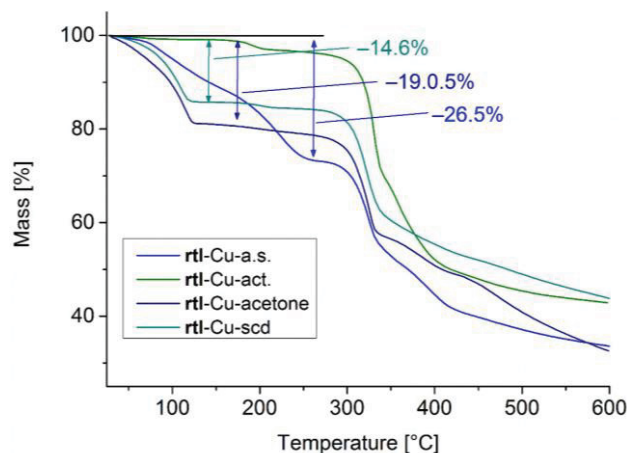


Abbildung 21 TGA-Kurven direkt nach der Synthese (a.s.), nach der Aktivierung (act.), nach dem Lösungsmittelaustausch mit Aceton (acetone) und nach der überkritischen Trocknung (scd) von rti-[C(Hls-a-z-dmpz)] (a.s. blau, act. Grün, Aceton marineblau, scd dunkelcyan).

3.5.6 Bimetallic Co/Al nanoparticles in an ionic liquids: synthesis and application to alkyne hydrogenation

Laura Schmolke, Bernhard Gregori, Beatriz Giesen, [Alexa Schmitz](#), Juri Barthel, Lena Staiger, Roland A. Fischer, Alexander Jacobi von Wangelin, Christoph Janiak

New. J. Chem. **2019**, *43*, 16583-16594.

DOI: 10.1039/C9NJ03622A, Nachdruck mit Genehmigung von Ref. 332 © 2019 Royal Society of Chemistry.

Anteile an der Publikation:

- Messung und Auswertung der thermogravimetrischen Analysen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

Ziel der Publikation war die Synthese von bimetallic Cobalt/Aluminium-Nanopartikeln mittels mikrowelleninduzierter Zersetzung. Dafür wurden verschiedene Cobalt und Aluminium Precursoren in [BMIm][NTf₂] dispergiert und zersetzt. Die erhaltenen Produkte wurden mittels TEM, EDX, SAED, STEM und XPS charakterisiert. Anschließend wurde die katalytische Aktivität der gebildeten Partikel untersucht.

Mittels TGA wurde die Zersetzungstemperatur der IL untersucht, um ihre mögliche Zersetzung während der Reaktion auszuschließen. Zusätzlich wurde eine Langzeitstabilitätsmessung durchgeführt, indem eine isothermale Messung bei 230 °C für 8 h durchgeführt wurde. Hierbei erwies sich die IL als stabil gegenüber den gewählten Bedingungen (Abbildung 22).

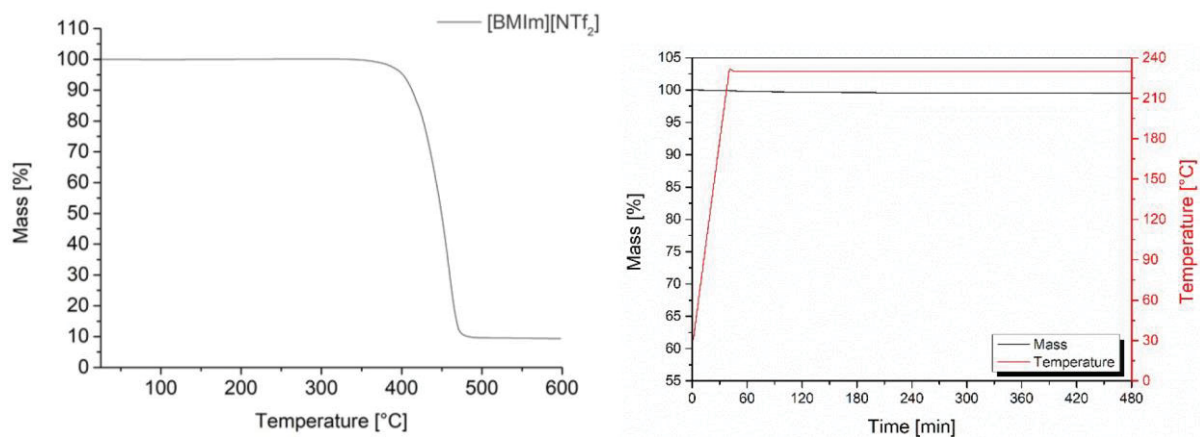


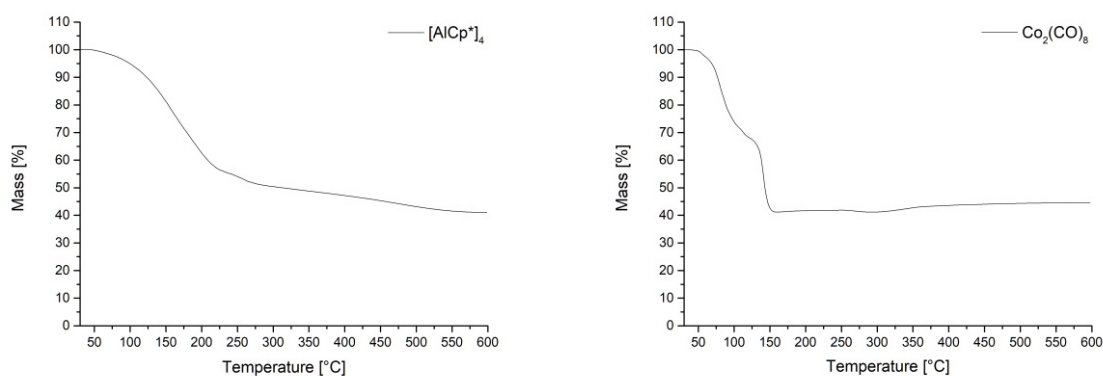
Abbildung 22 links: TGA Kurve von $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ zwischen 20 und 600 °C. rechts: Isothermal Messung von $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ über 8 h bei 230 °C.

Für die organometallischen Precursoren wurden ebenfalls TGA Kurven aufgenommen, um die vollständige Zersetzungstemperatur zu ermitteln.

Tabelle 6 Thermogravimetrische Analyse von $[\text{AlCp}^*]_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})]$ und $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})_2]$.^a

Precursor	Zersetzungstemperatur [°C]
$[\text{AlCp}^*]_4$	113
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	75; 136
$[\text{Me}_2\text{Al}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})]$	95
$[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})_2]$	83; 173

^a TGA-Kurven in Abbildung 23.



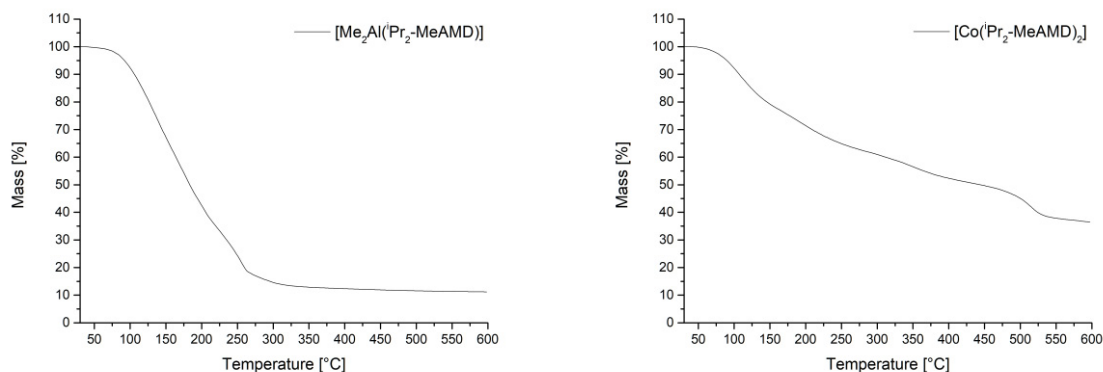


Abbildung 23 TGA-Kurven der Precursoren $[\text{AlCp}^*]_4$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})]$ und $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})_2]$.

Somit konnte gezeigt werden, dass die Temperatur von 230 °C für die mikrowelleninduzierte Synthese geeignet ist, da sich die ionische Flüssigkeit bei dieser Temperatur noch nicht zersetzt, die Precursoren jedoch vollständig.

3.5.7 Air-Con Metal-Organic Frameworks in Binder Composites for Water Adsorption Heat Transformation Systems

Serkan Gökpınar, Sebastian-Johannes Ernst, Emrah Hastürk, Marc Möllers, Ilias El Aita, Raphael Wiedey, Niels Tannert, Sandra Nießing, Soheil Abdpour, [Alexa Schmitz](#), Julian Quodbach, Gerrit Földner, Stefan K. Henninger, Christoph Janiak

Ind. Eng. Chem. Res. **2019**, 58, 21493-21503.

DOI: 10.1021/acs.iecr.9b04394, Nachdruck mit Genehmigung von Ref. 333 © 2019 American Chemical Society.

Anteile an der Publikation:

- Messung der thermogravimetrischen Analysen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

Ziel dieser Publikation war es, möglichst millimetergroße Pellets verschiedener MOFs herzustellen und eine hohe Porosität und Porenzugänglichkeit beizubehalten. Dies ist eine Bedingung, damit die MOFs weiterhin in Adsorptionswärmepumpen (AHPs) eingesetzt werden können. Es wurden MIL-160(Al)-, Al-Fumarat-, Uio-66(Zr)- und Zr-Fumarat-Pellets durch eine Gefriergranulationsmethode hergestellt, wobei PVA als Bindemittel verwendet wurde. Die hergestellten Pellets wurden anschließend auf ihre Verwendbarkeit hin untersucht, indem 1000 Wasseradsorptions/Desorptionszyklen durchgeführt wurden.

Mittels TGA-Messungen wurde untersucht, welchen Einfluss der MOF-Gehalt auf die Zersetzungstemperaturen der hergestellten Komposite hat (Abbildung 24).

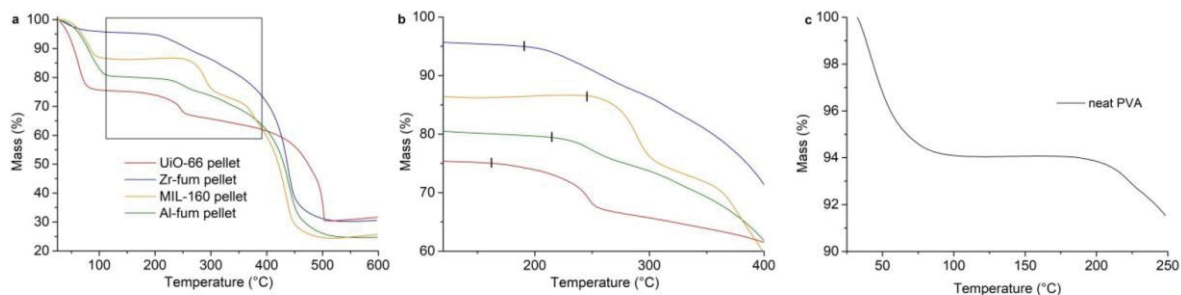


Abbildung 24 a) Thermogravimetrische Analyse von MIL-160, Al-Fum, Zr-Fum und UiO-66 Pellets, b) vergrößerte Ansicht zwischen 120 °C und 400 °C mit markierten Ausgangspunkten des Gewichtsverluststartes durch PVA, c) TGA-Messungen des reinen PVA.

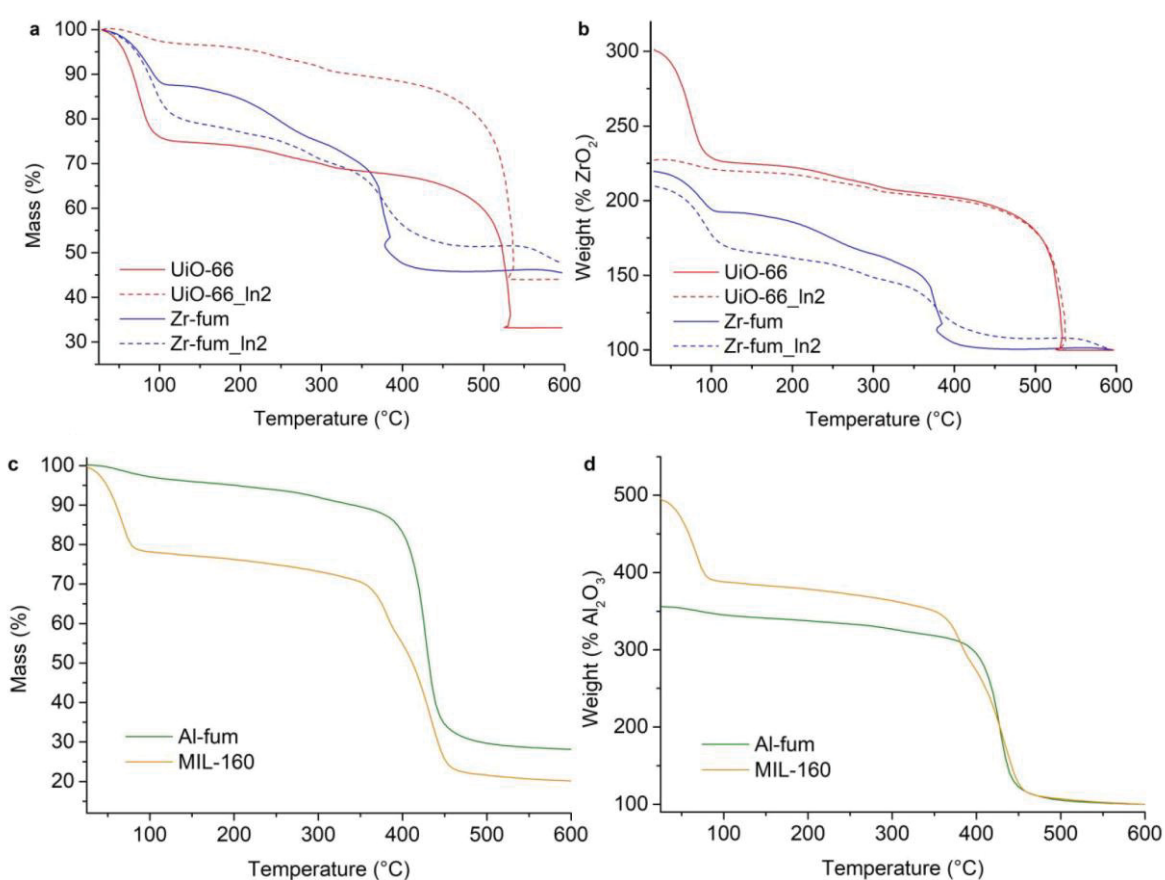


Abbildung 25 Thermogravimetrische Analyse von a) Zr-Fum und UiO-66 Pulver (einschließlich behandelter Proben mit flüssigem N₂ -In2 und c) MIL-160 und Al-Fum Pulver. TGA-Messungen wurden auf ein Endgewicht von 100% gesetzt b) ZrO₂ (inklusive In2) und d) Al₂O₃.

3.5.8 Heat capacities of ionic liquids based on tetrahydrothiophenium cation and NTf₂⁻ anion

Dzmitry H. Zaitsau, [Alexa Schmitz](#), Christoph Janiak, Sergey Verevkin

Thermochim. Acta **2020**, 686, 178547.

DOI: 10.1016/j.tca.2020.178547, Nachdruck mit Genehmigung von Ref. 334 © 2020 Elsevier.

Anteile an der Publikation:

- Synthese und Charakterisierung der Tetrahydrothiophen-basierten ILs
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

In der Publikation wurde die isobare Wärmekapazität von sieben ionischen Flüssigkeiten basierend auf dem S-Alkyl-Tetrahydrothiophen Kation mit einer Alkylkettenlänge zwischen 4 und 10 und jeweils dem [NTf₂]⁻ Anion bestimmt. Die Wärmekapazitäten wurden mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter zwischen 310 und 376 K gemessen. Anschließend wurden die experimentellen Ergebnisse auf die Referenztemperatur von 298 K extrapoliert. Diese Werte wurden dann mit Imidazolium und Pyrrolidinium Kationen sowie mit Pyridinium Kation verglichen.

Für die Messungen mussten zunächst die ionischen Flüssigkeiten synthetisiert werden. Diese wurden nach Literaturverfahren auf der Grundlage der Synthese von Paulsson *et al.*³³⁵ Anschließend wurde von den ionischen Flüssigkeiten die Anionenreinheit mittels Ionenchromatographie bestimmt.

Tabelle 7 Herkunft und Reinheit (gemessen mittels IC) der [C_nTHT][NTf₂] ILs, die in der Arbeit verwendet wurden.

IL	Quelle ^a	Anionenreinheit /gew.% ^b	Anionengehalt / % der Theorie ^c
[C ₄ THT][NTf ₂]	synthesis	98.5	103
[C ₅ THT][NTf ₂]	synthesis	98.2	100
[C ₆ THT][NTf ₂]	synthesis	98.6	100
[C ₇ THT][NTf ₂]	synthesis	99.6	101
[C ₈ THT][NTf ₂]	synthesis	98.2	99
[C ₉ THT][NTf ₂]	synthesis	98.2	90
[C ₁₀ THT][NTf ₂]	synthesis	99.0	100

^a Anionenaustausch in Wasser mit LiNTf₂, Extraktion mit Dichlormethan, iodidfrei mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum (10⁻⁶ mbar) getrocknet. ^b Mittlere [NTf₂]⁻ Anionenreinheit aus der IC in gew.% der detektierten Ionen Fluorid, Chlorid, Bromid eingeschlossen. Probenvorbereitung durch das Lösen einer definierten Masse an IL in einem definierten Volumen des Elutionsmittel. ^c Anionengehalt = $c(\text{NTf}_2)_{\text{exp}}/c(\text{NTf}_2)_{\text{theo.}} \cdot x \cdot 100\%$: Experimentelle Anionenkonzentration im Verhältnis zur theoretischen Konzentration unter der Annahme einer reinen IL. Selbst wenn die IL-Anionenreinheit über 99 gew.% liegt, bedeutet dies nicht unbedingt, dass die IL frei von anderen Verunreinigungen ist. Aus der IC-Analyse der [NTf₂]⁻ Konzentration in der Probe lassen sich auch andere mögliche (Kationen-)Verunreinigungen ableiten, wenn die experimentellen mit den theoretischen IL-Anionen Konzentrationen verglichen werden. Eine höhere experimentelle Konzentration deutet auf das Vorhandensein von restlichem LiNTf₂ aus dem Austausch hin.³³⁶

3.5.9 Acylselenoureato bis(chelates) of lead: Synthesis, structural characterization and microwave-assisted formation of PbSe nano- and microstructures

Karsten Klauke, Alexa Schmitz, Ann-Christin Swertz, Björn B. Beele, Beatriz Giesen, Carsten Schlüsener, Christoph Janiak, Fabian Mohr

New J. Chem. **2020**, *44*, 7719-7726.

DOI: 10.1039/D0NJ01433H, Nachdruck mit Genehmigung von Ref. 337 © 2020 Publiziert von der Royal Society of Chemistry (RSC) im Namen des Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) und der RSC.

Anteile an der Publikation:

- Synthese der PbSe-Nanopartikel sowie die Charakterisierung mittels PXRD
- Auswertung der TEM-, REM-, EDX- und SAED-Aufnahmen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

In der Publikation wird die Synthese von drei Blei(II)-Bis(acylselenoureato)-Komplexen beschrieben. Diese wurden durch NMR, Elementaranalyse und Einkristallröntgendiffraktometrie charakterisiert.

Darüber hinaus wurde der dritte Komplex in einer mikrowellengestützten Synthese in PbSe-Nanostrukturen umgewandelt. Dabei wurden Mischungen aus Trioctylphosphin (TOP), Octadecen (ODC) und die ionische Flüssigkeit [BMIm][NTf₂], ein Gemisch aus [BMIm][NTf₂] und Propylencarbonat (PC), reine IL oder reines PC verwendet. Die Analysen der resultierenden Partikeldispersionen zeigten die Bildung von kleinen PbSe-Nanopartikeln mit 19 nm, PbSe-Submikrowürfeln zwischen 178 nm und 366 nm sowie stark verwachsene Strukturen in Abhängigkeit von dem jeweils verwendeten Stabilisierungsreagenz. Die PbSe-Partikelsuspensionen wurden durch PXRD, TEM, REM, EDX sowie SAED charakterisiert.

Zunächst wurde in Anlehnung an die Arbeiten von Paul O'Brien eine mikrowellengestützte Synthese mit einer Mischung aus ODC und TOP durchgeführt mit Unterstützung von einigen Tropfen [BMIm][NTf₂], aufgrund des starken Dipolmoments.³³⁸ Das aufgenommene PXRD und SAED zeigen eindeutig die Bildung von PbSe-Nanopartikeln mit einer Größe von 19 ± 4 nm (Abbildung 26). Das aufgenommene EDX-Spektrum zeigt neben den Signalen von Blei und Selen nur weiter die Signale von Kohlenstoff und Kupfer, welche dem TEM-Grid zugeordnet werden können. Das Verhältnis von Pb:Se ergibt 1:1.

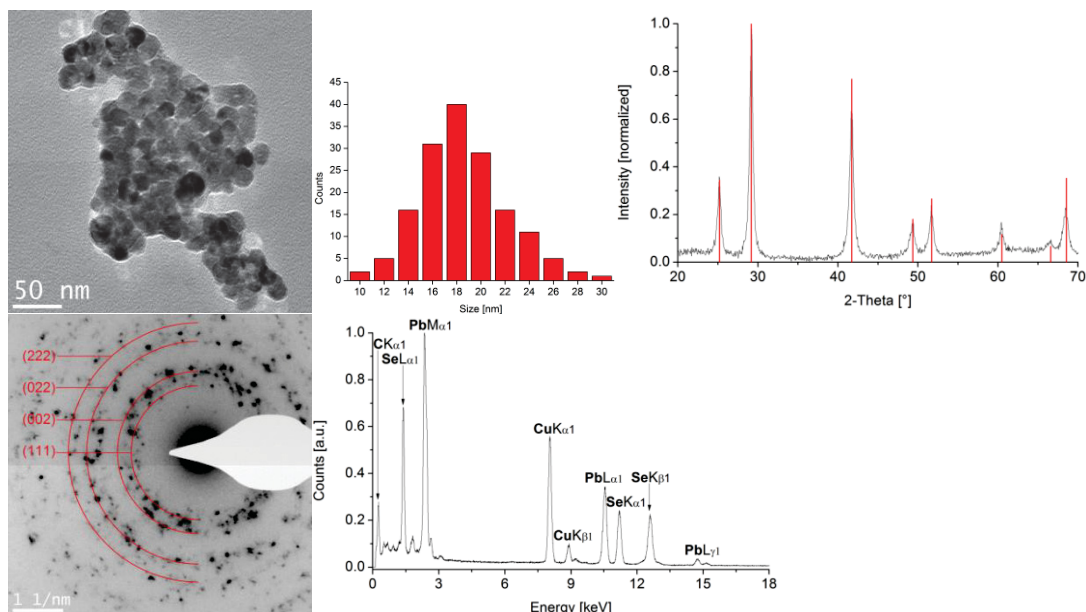


Abbildung 26 oben links TEM-Aufnahme, oben mittig Partikelgrößenverteilung, oben rechts PXRD mit der Simulation von PbSe (COD ID 1538746), unten links SAED, unten rechts EDX-Spektrum der PbSe-Nanopartikel in ODC/TOP mit einer kleinen Menge [BMIm][NTf₂].

Im Vergleich zu den Nanowürfeln von Paul O'Brien führte die Verwendung des Single-Source Precursors zu sphärischen Partikeln, welche größer sind.³³⁸ Auch ist eine leichte Aggregation der Partikel zu erkennen.

Um die Stabilisierungseigenschaften von [BMIm][NTf₂] weiter zu untersuchen und den Einfluss auf Partikelwachstum und Morphologie festzustellen, wurden vier weitere Experimente durchgeführt (Tabelle 8). Bei allen weiteren Experimenten konnte wie erwartet die Bildung von PbSe mittels PXRD gezeigt werden (Abbildung 27).

Tabelle 8 Parameter der weiteren mikrowellengestützten Zersetzungen.

	Zersetzungsparameter	Partikelgröße [nm] ^a
a	[BMIm][NTf ₂], 180 °C, 50 W	178 ± 90
b	[BMIm][NTf ₂], 200 °C, 50 W	186 ± 116
c	[BMIm][NTf ₂] in PC (50 vol.%), 200 °C, 50 W	366 ± 90
d	PC, 200 °C, 50 W	— ^b

^a Die Partikelgrößenverteilung ergibt sich aus mindestens 90 Partikeln aus den TEM-Aufnahmen. ^b Aufgrund der starken Aggregation war eine Auszählung nicht möglich.

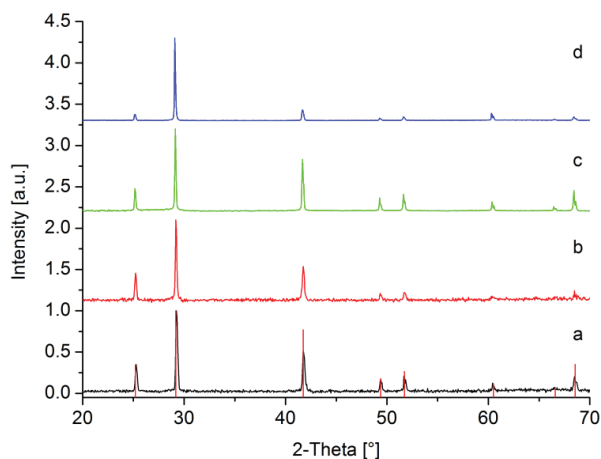


Abbildung 27 PXRD der PbSe-Proben: a) [BMIm][NTf₂], 180 °C, 50 W, b) [BMIm][NTf₂], 200 °C, 50 W, c) [BMIm][NTf₂] in PC (50 vol.%), 200 °C, 50 W, d) PC, 200 °C, 50 W. COD ID PbSe in rot: 1538746.

Im Vergleich zu dem PXRD in OD/TOP sind die Reflexe der weiteren Experimente deutlich schärfer, was durch die Bildung größerer Partikel erklärt werden kann. Die entsprechenden TEM- und REM-Aufnahmen (Abbildung 28) zeigen die Bildung von größeren Partikeln.

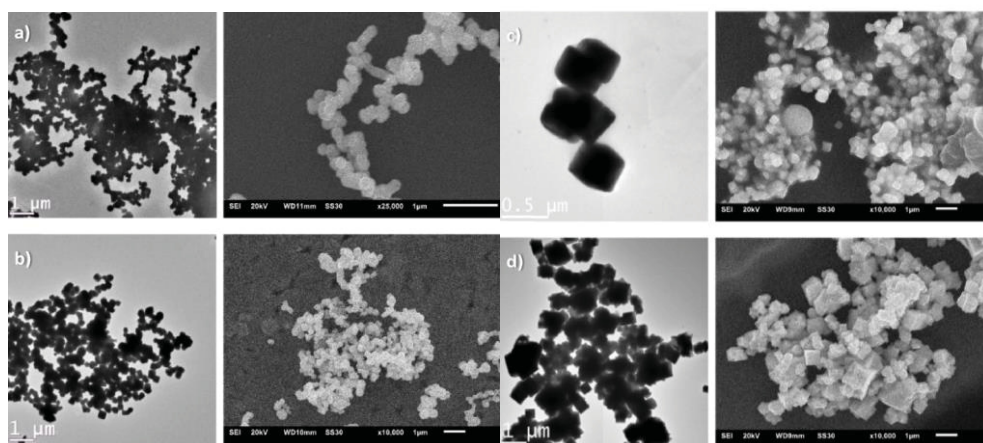


Abbildung 28 TEM- und SEM-Aufnahmen der PbSe-Partikel mit verschiedenen Zersetzungsparametern: a) [BMIm][NTf₂], 180 °C, 50 W, b) [BMIm][NTf₂], 200 °C, 50 W, c) [BMIm][NTf₂] in PC (50 vol.%), 200 °C, 50 W, d) PC, 200 °C, 50 W.

Die TEM-Bilder zeigen eine durchschnittliche Größe von 178 nm für die Probe in [BMIm][NTf₂] bei 180 °C (Abbildung 29), 186 nm für die Probe bei 200 °C (Abbildung 30) sowie 366 nm für die Probe in PC und [BMIm][NTf₂] (Abbildung 31). Für die PbSe-Probe in reinem PC sind nur stark verwachsene Partikel zu erkennen (Abbildung 32).

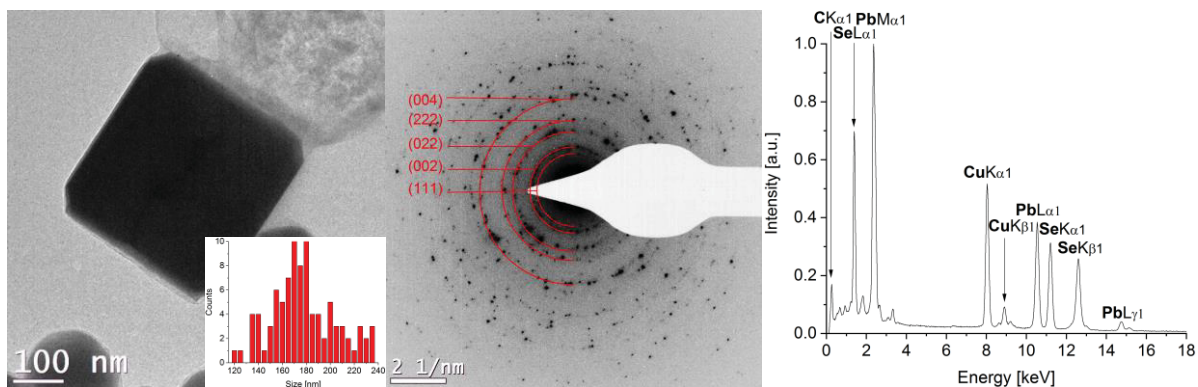


Abbildung 29 Links TEM-Bild und Partikelgrößenverteilung, Mitte SAED, rechts EDX der PbSe-Probe in [BMIm][NTf₂] bei 180 °C.

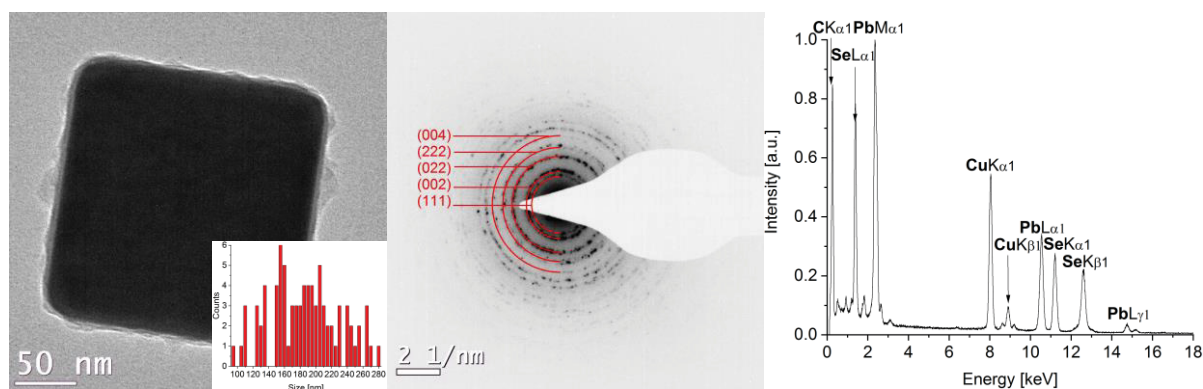


Abbildung 30 Links TEM-Bild und Partikelgrößenverteilung, Mitte SAED, rechts EDX der PbSe-Probe in [BMIm][NTf₂] bei 200 °C.

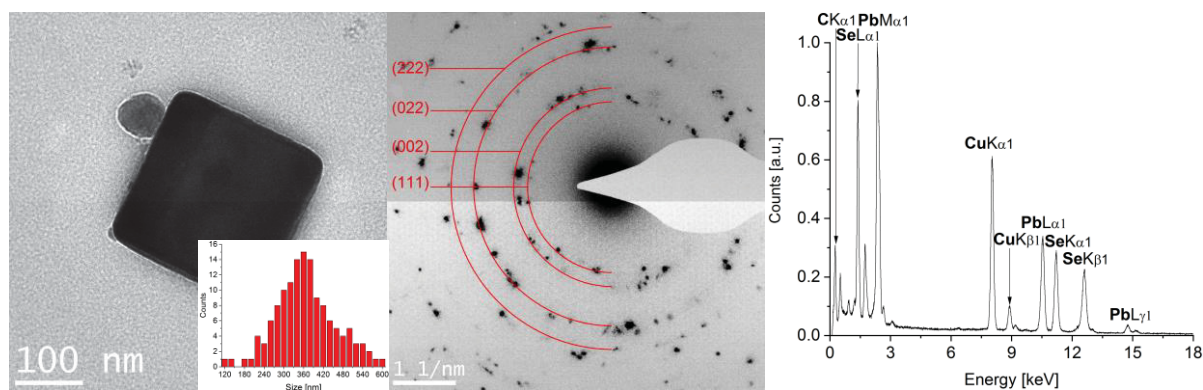


Abbildung 31 Links TEM-Bild und Partikelgrößenverteilung, Mitte SAED, rechts EDX der PbSe-Probe in PC (50 vol.%) bei 200 °C.

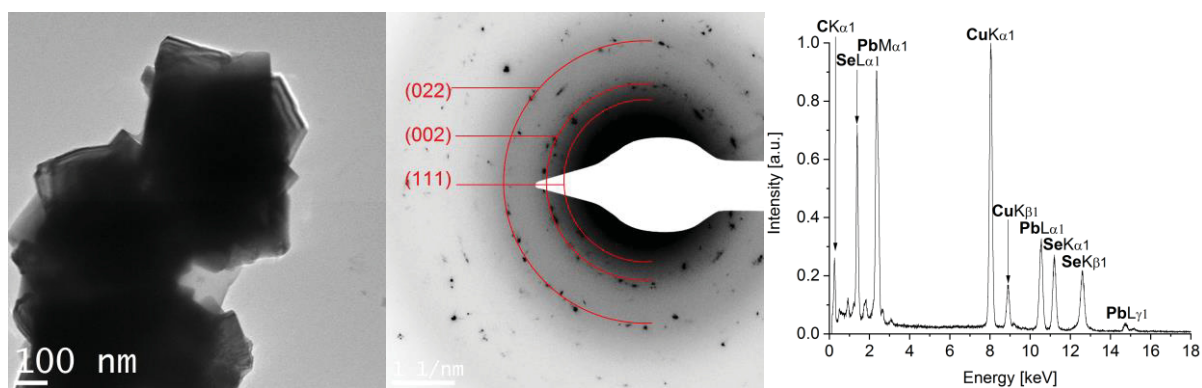


Abbildung 32 Links TEM-Bild, Mitte SAED, rechts EDX der PbSe-Probe in PC bei 200 °C.

Wird die kubische Elementarzelle von PbSe betrachtet, so sind die kubischen Partikel nicht ungewöhnlich. In allen Ansätzen konnte mittels SAED eindeutig PbSe zugeordnet werden und auch im EDX ist ein Verhältnis von 1:1 zu finden.

Ein beispielhaftes STEM-EDX mapping (Abbildung 33) zeigt, dass Blei und Selen homogen in den Partikeln verteilt sind.

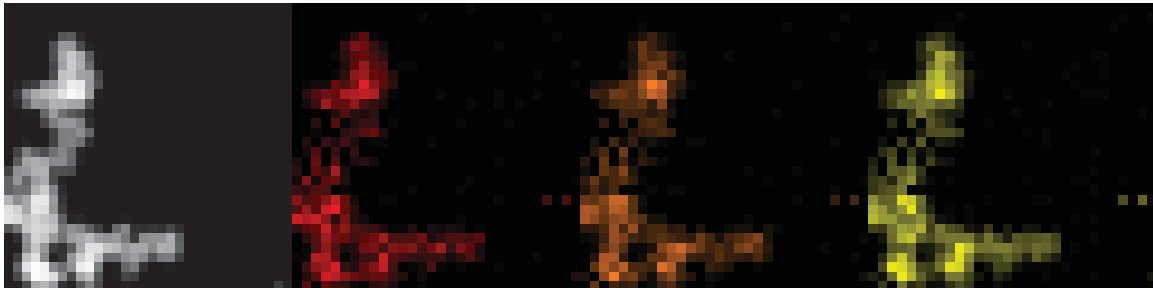


Abbildung 33 STEM-EDX mapping der PbSe-Partikel in [BMIm][NTf₂] bei 200 °C. (weiß: HAADF-STEM-Bild der PbSe-Partikel, rot: Selen mapping, orange: Pb L-Schale mapping, gelb: Pb M-Schale).

So konnte gezeigt werden, dass der Single-Source Precursor für die Synthese von PbSe-Nanopartikeln geeignet ist, jedoch die Morphologie maßgeblich durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst werden kann. Allerdings scheint die ionische Flüssigkeit [BMIm][NTf₂] nicht als Stabilisierungsreagenz für Partikel unter 100 nm geeignet zu sein, jedoch als gutes Additiv für die mikrowellengestützte Synthese in ODC/TOP.

3.5.10 Probing the limits of linker substitution in aluminum MOFs through water vapor sorption studies: mixed-MOFs instead of mixed-linker CAU-23 and MIL-160 materials

Carsten Schlüsener, Dustin Nils Jordan, Mergime Xhinovci, Tobie J. Matemb Ma Ntep, [Alexa Schmitz](#), Beatriz Giesen, Christoph Janiak

Dalton Trans. **2020**, 49, 7373-7383.

DOI: 10.1039/D0DT01044H, Nachdruck mit Genehmigung von Ref. 339 © 2020 Royal Society of Chemistry.

Anteile an der Publikation:

- Messung und Auswertung der thermogravimetrischen Analysen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

Bei der systematischen Studie über die Möglichkeit der Bildung von Mixed-Linker-MOFs aus den Linkern 2,5-Thiophendicarboxylat (TDC) und 2,5-Furandicarboxylat (FDC) traten für Synthesen mit ungefähr gleichen Linkeranteilen Mischphasen der Ausgangs-MOFs auf. Der Grund hierfür liegt in dem lediglich partiellen isostrukturellen Aufbau der Ausgangs-MOFs (CAU-23: cis, trans; MIL-160: cis).

Weiterhin konnte das Vorkommen des zu CAU-23 polymorphen MIL-53-TDC nachgewiesen werden. Mittels PXRD, IR oder Stickstoffsorption war eine Unterscheidung zwischen Mixed-Linker-MOFs und nebeneinander liegenden Phasen nicht möglich. Die einzige Möglichkeit der Unterscheidung besteht in der Messung von Wasserdampf-Sorptionsisothermen. Die synthetisierten MOF-Gemische zwischen TDC:FDC von 38:62 bis 82:18 weisen zwei oder drei Aufnahmestufen bei der Sorption auf. Die ersten beiden stellen eine Überlagerung aus den einzelnen Isothermen von CAU-23 und MIL-160 dar und die dritte entspricht einer zusätzlichen MIL-53-TDC-Phase.

TGA-Messungen (Abbildung 34) wurden unter synthetischer Luft bis 650 °C durchgeführt. Für die meisten Proben wurde ein zweistufiger Gewichtsverlust beobachtet. Bis 200 °C entspricht der Gewichtsverlust dem absorbierten Wassermoleküle. Der Gewichtsverlust ab 350 °C entspricht der Zersetzung der Linker und über 500 °C ist das MOF vollständig zersetzt. Dies resultiert in einer amorphen Restmasse mit einer undefinierten Mischung aus Al₂O₃ und Al₂O₂S.

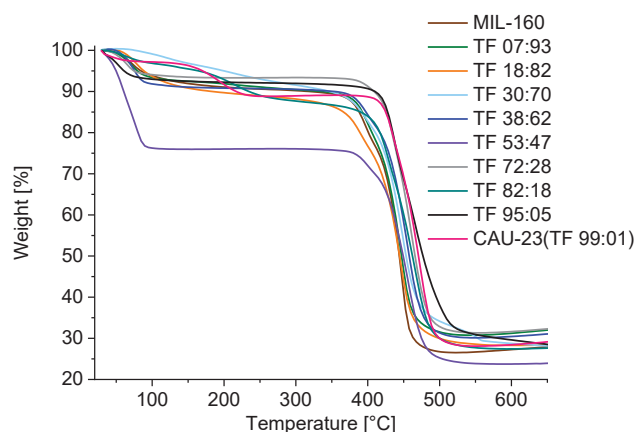


Abbildung 34 TGA-Ergebnisse der synthetisierten MOF-Gemische unter synthetischer Luft.

In Tabelle 9 sind die Gewichtsverluste der TGA-Messungen im Vergleich zu den theoretischen Werten dargestellt.

Tabelle 9 Ergebnisse der TGA-Messungen der Einzel-Linker-MOFs und der Gemischtphasen.

Verbindung	Erster Gewichtsverlust y [%]	Zweiter Gewichtsverlust [%] (calc.) ^a	Restmasse [%] (calc.) ^a
CAU-23 (TF 99:01)	11.0 ^b	60.9 (64.5)	28.1 (24.5)
TF 95:05	7.9	63.6 (66.8)	28.5 (25.3)
TF 82:18	12.9 ^b	59.7 (63.4)	27.4 (23.7)
TF 72:28	6.7	62.0 (68.0)	31.3 (25.3)
TF 53:47	24.0	52.3 (55.7)	23.7 (20.3)
TF 38:62	9.3	60.6 (66.7)	30.1 (24.0)
TF 30:70	8.6	63.7 (67.4)	27.7 (24.1)
TF 18:82	11.5	59.9 (65.4)	28.2 (23.1)
TF 07:93	8.7	60.5 (67.7)	30.8 (23.6)
MIL-160	9.5	64.0 (67.2)	26.5 (23.3)

^a Für die Auswertung wurde die Formel $[\text{Al}(\text{OH})(\text{TDC})]_{\text{T}/100}[\text{Al}(\text{OH})(\text{FDC})]_{\text{F}/100} \cdot y/100\text{H}_2\text{O}$ verwendet. Die molaren Fraktionen von TDC und FDC wurden postsynthetisch durch Auflösungs-NMRs (5% NaOD in D₂O) bestimmt. Der Wassergehalt der Materialien variierte mit der Luftfeuchtigkeit; daher wurde der erste Gewichtsverlust der Desorption von Wasser zugeordnet und die Formel dementsprechend angepasst. Die berechneten Werte weichen um 3-7 gew.% ab, so dass der Massenverlust für den Liganden etwas geringer ist und die Restmasse etwas höher. Dies kann durch missing-linker Defekte auftreten. ^b Zwei Gewichtsverluste unter 300 °C.

3.5.11 Increase of network hydrophilicity from **sql** to **lvt** supramolecular isomers of Cu-MOFs with the mixed-functional 4-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)benzoate linker

Saskia Menzel, Simon Millan, Simon-Patrick Höfert, Alex Nuhnen, Serkan Gökpınar, Alexa Schmitz, Christoph Janiak

Dalton Trans. **2020**, *submitted*.

Anteile an der Publikation:

- Messung und Auswertung der thermogravimetrischen Analysen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

In dieser Publikation wurde der N:O-heteroditopische bifunktionelle Linker 4-(3,5-Dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)benzoesäure (H2mpba) für die Synthese neuer **sql** 2D MOFs [Cu(Hmpba)₂] $\cdot$ L (L = Dimethylformamid (DMF) oder Acetonitril (ACN)) verwendet. Alle hergestellten MOFs sind potenziell poröse Strukturen mit Lösemittelmolekülen, die in den Kanälen vorhanden sind. Nach der Aktivierung wurden die MOFs auf ihre CO₂-Adsorptionskapazität getestet. Die neuen MOFs stellen dabei supramolekulare Isomere des bekannten 3D Netzwerks **lvt**-[Cu(Hmpba)₂] $\cdot$ 4MeOH $\cdot$ 1H₂O dar. Im weiteren Verlauf wurde in diesem Netzwerk das Methanol gegen Wasser getauscht.

Mittels TGA Messungen wurde dabei untersucht, ob die synthetisierten MOFs nach der Aktivierung frei von Lösungsmittel sind. Dabei wurden die MOFs **sql**-DMF und **lvt**-MeOH bei 160 °C aktiviert und das **sql**-ACN bei 110 °C. Bei den **sql**-MOFs konnte bei den nicht aktivierten Verbindungen ein Massenverlust durch das Lösungsmittel gefunden werden, wohingegen die aktivierten Proben keinen Massenverlust bis 300 °C zeigten, so dass DMF und ACN vollständig entfernt werden konnten (Abbildung 35 und Abbildung 36). Oberhalb von 300 °C erfolgt die Zersetzung des gesamten Gerüsts.

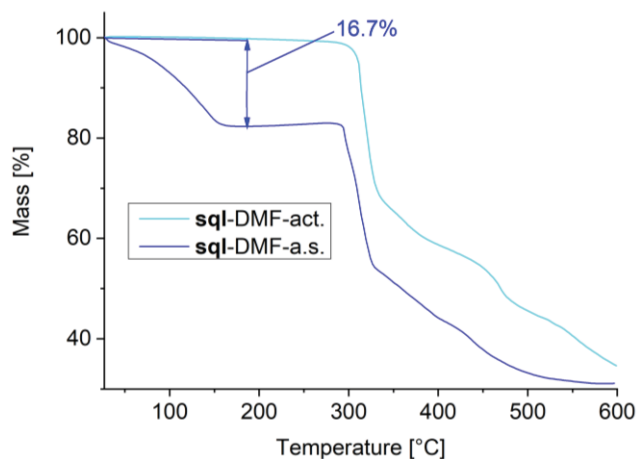


Abbildung 35 TGA-Kurve der Probe **sql**-[Cu(Hmpba)₂] $\cdot$ xDMF direkt nach der Synthese (a.s.) und nach der Aktivierung (act.) zwischen 25 und 600 °C mit einer Heizrate von 5 K/min unter Stickstoffatmosphäre. Der Massenverlust von 16.7% entspricht dabei 1-1.5 kalkulierten DMF Molekülen (12.84% für 1 Moleküle und 18.10% für 1.5). Abweichungen zwischen den gefundenen und berechneten Massenverlusten sind auf den Lösungsmittelverlust während der Probenvorbereitung zurückzuführen.

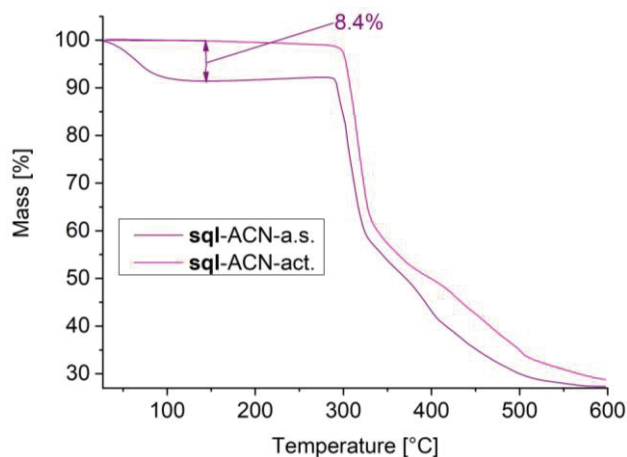


Abbildung 36 TGA-Kurve der Probe **sql**-[Cu(Hmpba)₂] $\cdot$ 2ACN direkt nach der Synthese (a.s.) und nach der Aktivierung (act.) zwischen 25 und 600 °C mit einer Heizrate von 5 K/min unter Stickstoffatmosphäre. Der Verlust von 8.4% entspricht 1.1 ACN Molekülen (7.64% für 1 Molekül und 14.20% für 2). [Cu(Hmpba)₂] $\cdot$ 1ACN: C₂₆H₂₅CuN₅O₅, 535.06 g/mol; [Cu(Hmpba)₂] $\cdot$ 1.5ACN: C_{26.3}H_{25.45}CuN_{5.15}O₄, 555.58 g/mol.

Die TGA-Kurven der nicht aktivierten Probe von **lvt**-MeOH und **lvt**-H₂O zeigten beide einen Massenverlust von 21% bis 130 °C, was einem Verlust von 4 Methanol Molekülen und 0.5 H₂O Molekülen bzw. 7.5 H₂O Molekülen bei Beibehaltung von 1.5 H₂O in der aktivierten Probe entspricht. Oberhalb von 250 °C setzt dann die vollständige Zersetzung ein (Abbildung 37 und Abbildung 38).

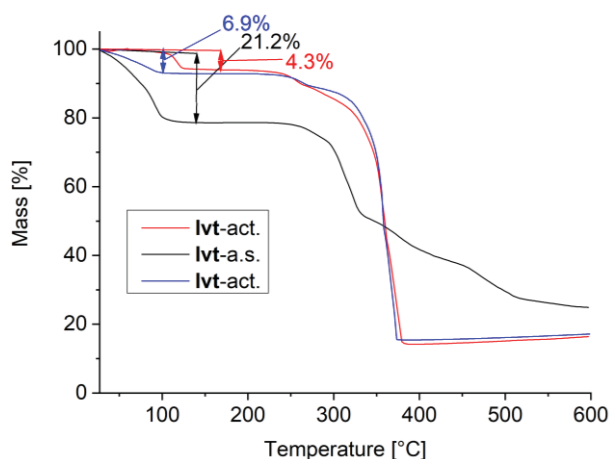


Abbildung 37 TGA-Kurve der Probe **lvt**-[Cu(Hmpba)₂] $\cdot$ 4MeOH $\cdot$ 1H₂O direkt nach der Synthese (a.s.) und nach der Aktivierung (act.) (rot: aktiviert über Nacht bei 160 °C, blau: aktiviert für 8 h bei 160 °C) zwischen 25 und 600 °C mit einer Heizrate von 5 K/min unter Stickstoffatmosphäre. Der Verlust von 21.2% entspricht 4 Methanol Molekülen und 0.5/1 H₂O. 4.3% entspricht 1.5 H₂O und 6.9% 2 H₂O, die bei der Handhabung der aktivierten Verbindung adsorbiert wurden.

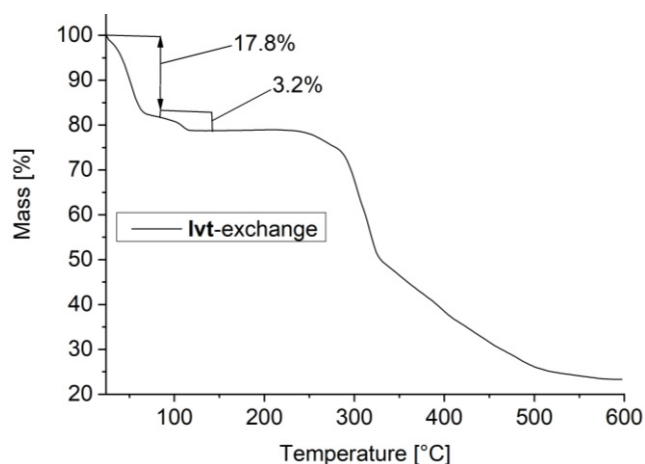


Abbildung 38 TGA-Kurve der Probe **lvt**-[Cu(Hmpba)₂] $\cdot$ 9H₂O zwischen 25 und 600 °C mit einer Heizrate von 5 K/min unter Stickstoffatmosphäre. Der Verlust von gesamt 21.0% entspricht 7.5 H₂O Molekülen (berechnet 20.6%). [Cu(Hmpba)₂] $\cdot$ 9H₂O: C₂₄H₄₀CuN₄O₁₃, 656.15 g/mol.

3.5.12 Modulated synthesis of thiol-functionalized fcu and hcp UiO-66(Zr) for the removal of silver(I) ions from water

Bastian Moll, Tim Müller, Carsten Schlüsener, Alexa Schmitz, Philipp Brandt, Christoph Janiak
Mater. Adv. **2020**, *submitted*.

Anteile an der Publikation:

- Messung und Auswertung der thermogravimetrischen Analysen.
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts als Co-Autor.

In der Publikation wird die Synthese von zwei thiolhaltigen UiO-66(Zr) MOFs beschrieben, die in der Lage sind Ag(I) aus wässrigen Lösungen zu entfernen. Durch die Zugabe von Mercaptoessigsäure (HMAc) gelang eine kostengünstige Methode der Modifizierung unter Beibehaltung der Eigenschaften von reinem UiO-66(Zr). Durch Zugabe höherer Äquivalente an HMAc konnte die seltene hexagonal dichteste Packung (hcp) anstelle des üblichen kubisch flächenzentrierten (fcu) erhalten werden. Mit Hilfe der TGA-Messungen wurden sowohl der Gehalt an eingebauter Mercaptoessigsäure als auch die Defektstellen des MOFs bestimmt. In der idealen UiO-66 Formel $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6]$ liegen Zr und BDC im Verhältnis 1:1 vor; aufgrund von Defekten trifft dieses nicht im Produkt zu. Diese Defekte sind Grundlage für die Einarbeitung von Mercaptoessigsäure. Für die fcu-Phase ließ sich die Anzahl der Defekte bestimmen, für hcp jedoch nicht, da dort kein reines ZrO_2 übrigblieb.

In den TGA-Kurven (Abbildung 39) zeigen sich bis 150 °C Massenverluste, welche dem Restlösungsmittel zugeordnet werden können. Im Bereich bis 390 °C erfolgt die Entfernung des Monocarboxylat-Modulators sowie die Dihydroxylierung der SBU. Durch die Dehydroxylierung bildet sich die SBU $\{\text{Zr}_6\text{O}_6\}$. Ab 400 °C zersetzt sich der BDC-Linker und als Rest verbleibt ZrO_2 beziehungsweise eine Mischung aus C/ ZrO_2 für die hcp-Phase.

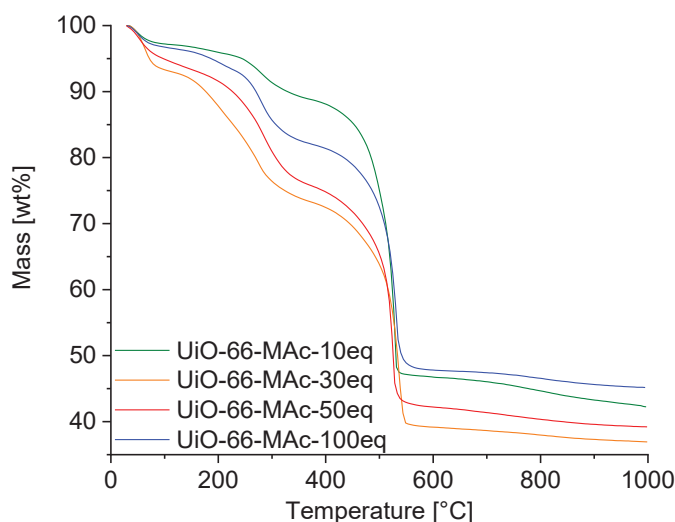


Abbildung 39 TGA-Kurven der mit MAC^- modulierten UiO-66 MOFs.

Für die Bestimmung der Verhältnisse von BDC^{2-} zu MAC^- werden die Gewichtsverluste der TGA-Kurven direkt ins Verhältnis gesetzt. Dabei wird der BDC-Linker auf 1 gesetzt und das Verhältnis bestimmt. Die Gewichtsverluste sind in Abbildung 40 - Abbildung 43 dargestellt.

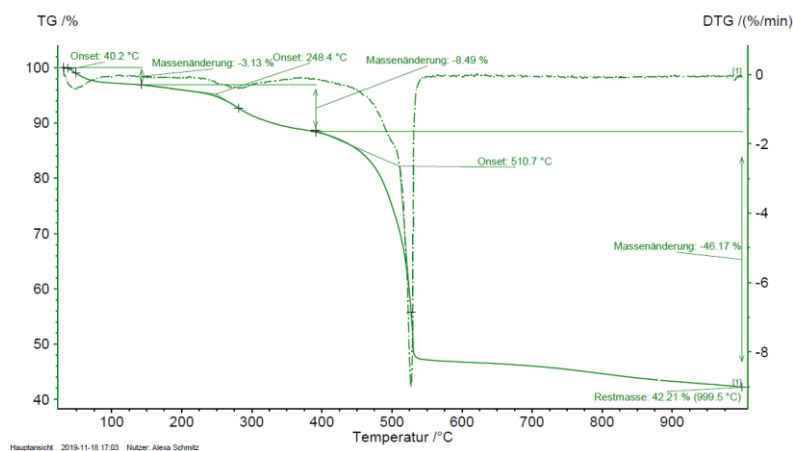


Abbildung 40 Gewichtsverluste von UiO-66-MAC-10eq.

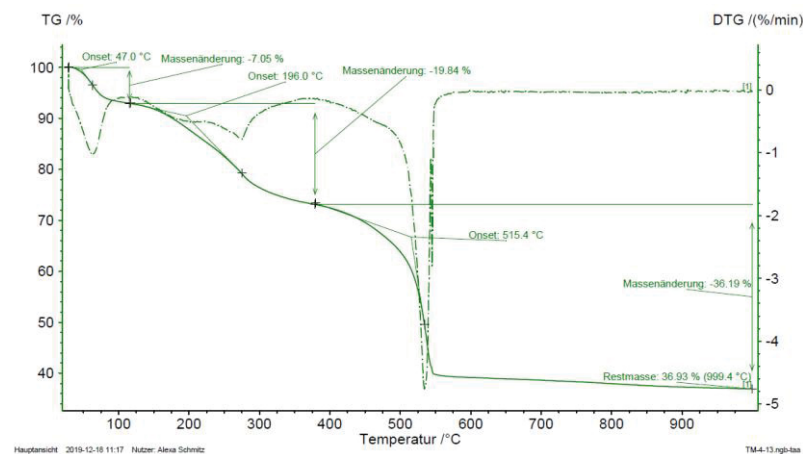


Abbildung 41 Gewichtsverluste von UiO-66-MAC-30eq.

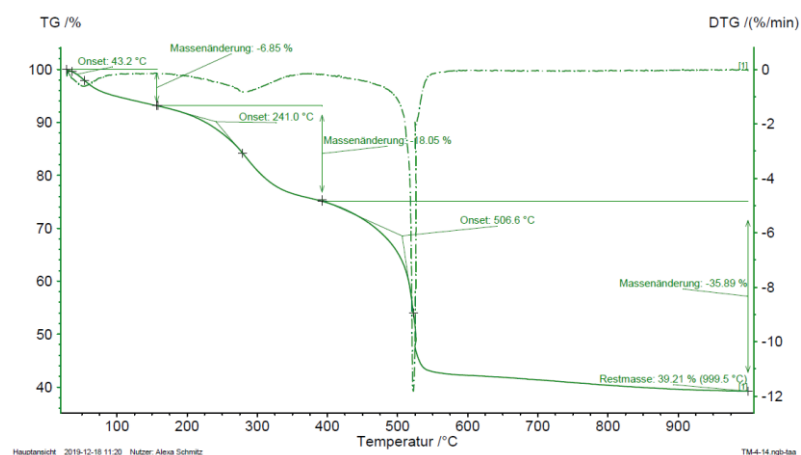


Abbildung 42 Gewichtsverluste von UiO-66-MAC-50eq.

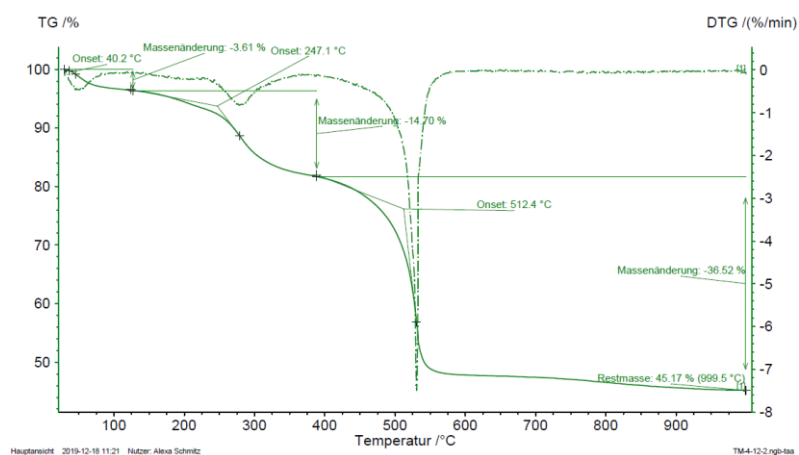


Abbildung 43 Gewichtsverluste von UiO-66-MAc-100eq.

Die Gewichtsverluste in % sowie die berechneten Verhältnisse von BDC^{2-} zu MAc^- sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10 Gewichtsverlust von BDC^{2-} und MAc^- und die berechneten Verhältnisse Linker:Modulator für UiO-66-MAc-Xeq.

UiO-66-MAc	Gewichtsverlust BDC^{2-} [%]	Gewichtsverlust MAc^- [%]	Verhältnis BDC^{2-} : MAc^-
10eq	46.17	11.62	1: 0.29
30eq	36.19	19.84	1: 0.55
50eq	35.89	24.90	1: 0.85
100eq	36.52	18.31	1: 0.50

4 Unveröffentlichte Arbeit

In diesem Kapitel werden die unveröffentlichten Experimente und Analysen, die im Rahmen der Dissertation durchgeführt wurden, dargelegt.

4.1 Precursoren

In Rahmen der Publikation aus Kapitel 3.2 wurden weitere Ansätze zur Synthese von Fe/Al-Nanopartikeln durchgeführt. Zunächst wurden, außer den im Paper beschriebenen, weitere Dual-Source Precursoren hergestellt. Dies geschah in Anlehnung an bekannte Publikationen. Anschließend wurde versucht aus den Dual-Source Precursoren Single-Source Precursoren zu synthetisieren. Dabei wurde darauf geachtet, dass es sich bei den Komplexen um thermisch labile handelt. Des Weiteren bilden alle Komplexe bei der Zersetzung leicht flüchtige Nebenprodukte, so dass diese leicht von den Partikeln abgetrennt werden können. Die Komplexe sind sowohl thermisch zersetzbar als auch in der Hydrierung bekannt.³⁴⁰

Bekannte Single-Source Komplexe mit einer intermetallischen Fe-Al Bindung sind vergleichsweise selten in der Literatur. Es gibt einige Publikationen, die solche Komplexe theoretisch beinhalten.³⁴¹⁻³⁴⁴ Bekannte synthetisierte Komplexe sind $(\text{CO})_4\text{FeAlCp}^*$ von Weiss *et al.*¹⁷¹ und einige Komplexe von Fölsing *et al.*¹⁷² mit Tetramethylethylendiamin- (tmeda) und Tetramethylpropyldiamin-Liganden (tmpda) für intermetallische Fe-Al und Fe-Ga Bindungen. Der Versuch von Weßing *et al.*¹⁴² einen Single-Source Precursor aus $[\text{Fe}(\text{btsa})_2]_2$ und AlCp^* zu synthetisieren zeigte, dass sich Ferrocen bildet, da dieses einen besonders stabilen energetischen Zustand besitzt.

In Anlehnung an diese Veröffentlichungen sollte die Umsetzung von Carbonylferraten mit Aluminium-bis(trimethylsilyl)amiden untersucht werden. Zu Vergleichszwecken wurden bei allen Ansätzen die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt. Eine Übersicht über die Ansätze ist in Tabelle 11 einsehbar.

Tabelle 11 Übersicht der verschiedenen Single-Source Ansätze.

Single-Source Precursor	Aluminiumquelle	Eisenquelle
1	$[\text{Al}(\text{btsa})_2\text{Cl}]$	$\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$
2		$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$
3	$[\text{Al}(\text{btsa})_3]$	$\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$
4		$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$

Dafür wurden zunächst die Aluminiumquellen und das $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ hergestellt.

4.1.2 Darstellung von Dikaliumtetracarbonylferrat

In Anlehnung an die Publikation von Baby *et al.*³⁴⁵ wurde das Analogon des Collman-Reagenzes synthetisiert (Abbildung 44).

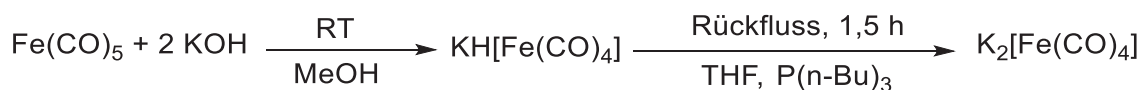


Abbildung 44 Vollständige Synthese von $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ausgehend von $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Durch die Reaktion aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 2 Äquivalenten Kaliumhydroxid bei Raumtemperatur in Methanol konnte das Zwischenprodukt $\text{KH}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ hergestellt werden. Das Produkt wurde in situ mit Tributylphosphin in Tetrahydrofuran umgesetzt, um das Collman-Analogon zu erhalten.

Das Produkt wurde mittels Pulverdiffraktometrie (PXRD) und Infrarotspektroskopie (IR) charakterisiert.

In Abbildung 45 ist das Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ dargestellt. Aufgrund seiner Luftempfindlichkeit fängt das Produkt schon während der Messung an sich zu zersetzen, dies ist an einem stärkeren Untergrund zu erkennen. Vorhandenes $\text{KH}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ kann dazu führen, dass sich mehr Untergrund bildet. $\text{KH}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ stellt dabei das Hydrolyseprodukt vom Collman-Analogon dar. Dies geschieht bereits durch kleinste Mengen an Luftfeuchtigkeit oder Wasser im Tetrahydrofuran. Somit war es nicht möglich ein völlig reines Produkt herzustellen.

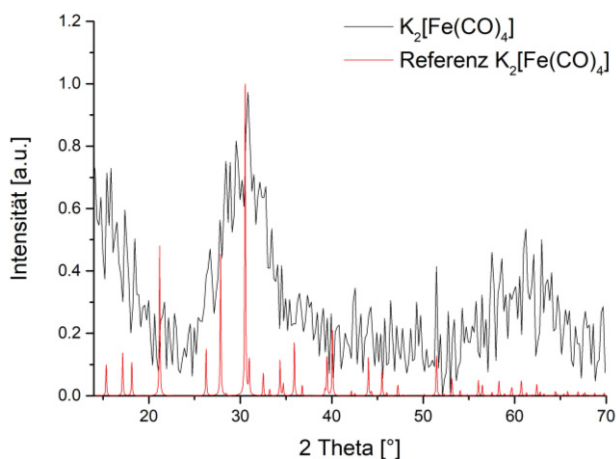


Abbildung 45 Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (schwarz) mit der simulierten Referenz (rot) aus der Kristallstruktur.³⁴⁶

Auch das aufgenommene IR-Spektrum (Abbildung 46) zeigt die Entstehung des Produktes, jedoch mit Verunreinigungen. In der Literatur von Edgell *et al.*³⁴⁷ wird eine breite Bande bei 1730 cm^{-1} für die Carbonylschwingung beschrieben. Dabei stimmt die Bande bei 1741 cm^{-1} gut damit überein; leichte Verschiebungen können durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zustande kommen.

Die zusätzlichen Carbonylbanden bei 1879 , 1907 und 1997 cm^{-1} stammen von $\text{KH}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, welches sich bereits bei kleinsten Spuren von Wasser bildet und dunkelrot gefärbt ist.³⁴⁷ Die

gleichen zusätzlichen Banden sind in dem kommerziell erwerblichen Collmanns-Reagenz ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$) ebenfalls enthalten und zeigen die Empfindlichkeit der Verbindung.

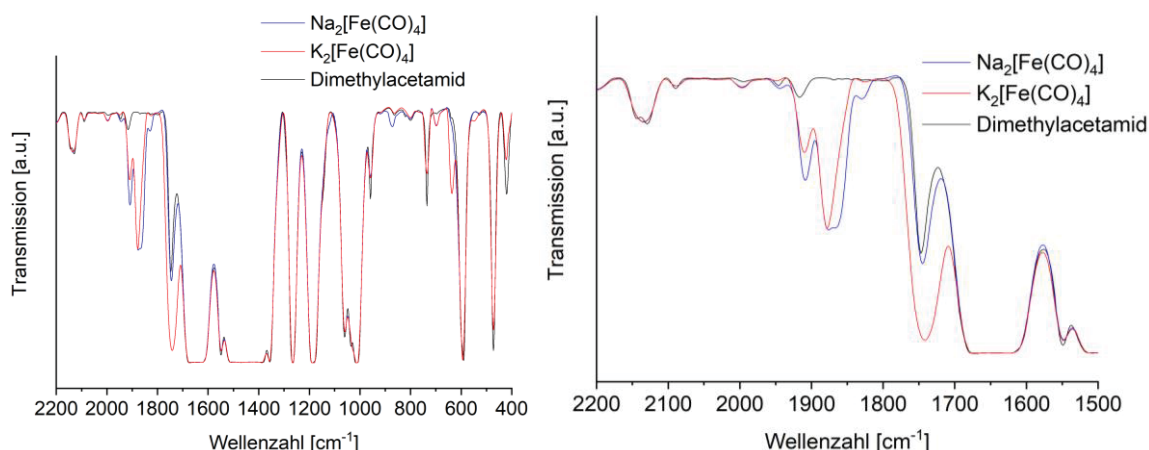


Abbildung 46 IR-Spektrum von reinem Dimethylacetamid (schwarz) und $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in Dimethylacetamid (rot) und dem kommerziell erwerblichen $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (blau).

4.1.3 Darstellung von verschiedenen Aluminium-bis(trimethylsilyl)amiden

Da Bis(trimethylsilyl)amid-Komplexe bekannt für die Nanopartikelsynthese sind, wurden neben dem $\text{Li}[\text{Fe}(\text{btsa})_3]$ -Komplex aus Kapitel 3.2 auch für Aluminium die Bis(trimethylsilyl)amid-Komplexe hergestellt.

Hierbei lassen sich aus Aluminiumchlorid und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid zwei verschiedenen Komplexe herstellen, je nach Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses. Die Synthese der Komplexe ist in Abbildung 47 dargestellt.

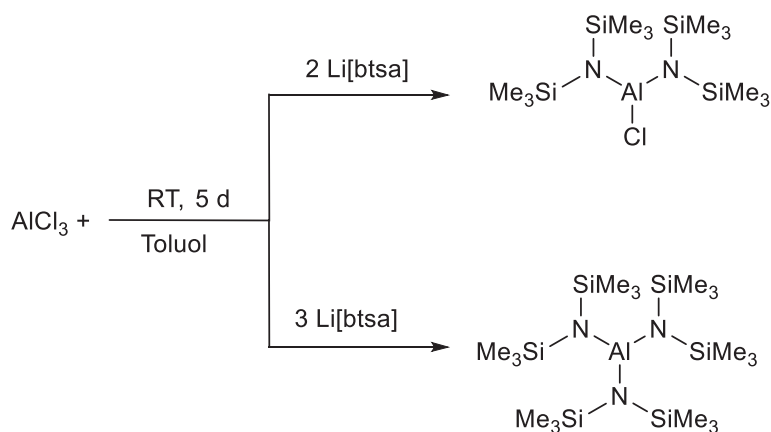


Abbildung 47 Synthese von Aluminium-bis(bis(trimethylsilyl)amid)-chlorid und Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) ausgehend von Aluminiumchlorid.

Für die Synthese wurde wasserfreies Aluminiumchlorid mit dem jeweiligen stöchiometrischen Verhältnis an Lithium-bis(trimethylsilyl)amid für 5 Tage bei Raumtemperatur in Toluol gerührt. Danach wurde das jeweilige Produkt mit Hexan extrahiert und das Nebenprodukt Lithiumchlorid durch Filtrieren über Celite entfernt.

Die Komplexe wurden mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie), IR-Spektroskopie und Pulverdiffraktometrie (PXRD) charakterisiert.

Da alle Wasserstoff- und Kohlenstoffatome in dem jeweiligen Komplex chemisch äquivalent sind, ist jeweils nur ein Signal zu erkennen und daher wird hier auf eine Abbildung verzichtet. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm (Abbildung 48) zeigt nur einen scharfen Reflex bei $13^\circ 2\theta$, des Weiteren zwei sehr breite Reflexe. Das kann dadurch zustande kommen, dass der Komplex luftempfindlich ist und durch die Kuppel bei der Messung nicht ausreichend vor Sauerstoff geschützt werden kann. Ein weiterer Grund können amorphe Strukturen sein, da der Komplex nicht kristallin vorliegt. Mit seinem Schmelzpunkt bei $30 - 31^\circ\text{C}$ ²⁰⁹ konnte der Komplex nicht vollständig fest gewonnen werden.

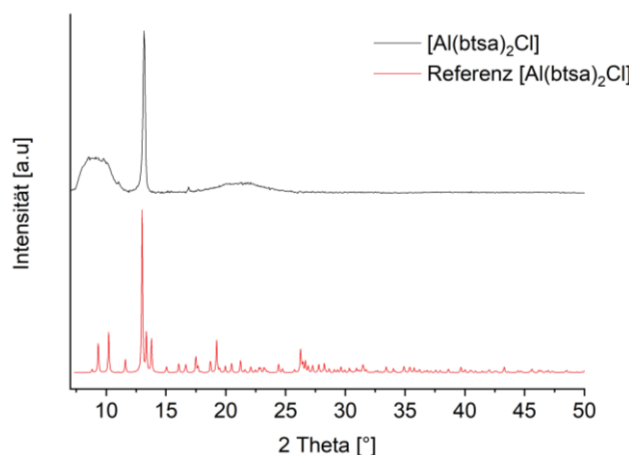


Abbildung 48 Pulverdiffraktogramm von Aluminium-bis(bis(trimethylsilyl)amid)-chlorid im Vergleich zum simulierten Diffraktogramm aus der Einkristallstruktur.³⁴⁸

Weiter wurde der Komplex mittels IR untersucht (Abbildung 49). Hierfür wurde der Komplex in Hexan vermessen. Somit kann es beim Vergleich mit der Literatur dazu führen, dass einige Banden nicht zu erkennen sind.

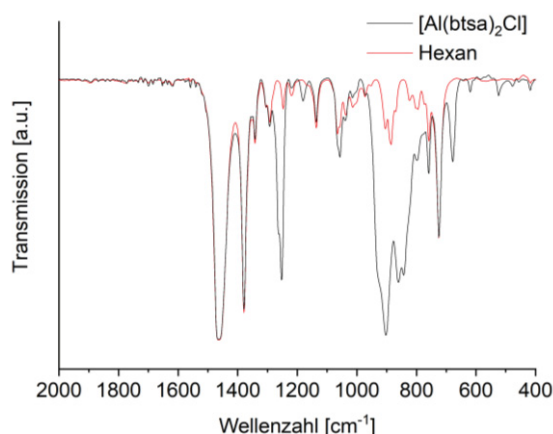


Abbildung 49 IR-Spektrum von Aluminium-bis(bis(trimethylsilyl)amid)-chlorid in Hexan.

Der Übersicht halber sind die einzelnen Banden im Vergleich zur Literatur in Tabelle 12 dargestellt. Durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel kann es zu leichten Verschiebungen der Wellenzahlen kommen. Jedoch ist deutlich zu erkennen, dass die Banden übereinstimmen. Somit kann von einer gelungenen Synthese des Produktes ausgegangen werden.

Tabelle 12 Gemessene IR-Banden von Aluminium-bis(bis(trimethylsilyl)amid)-chlorid im Vergleich zu dem gemessenen IR von Paciorek et al.²⁰⁹

[Al(bt₃a)₂Cl] [cm⁻¹]	Literatur [Al(bt₃a)₂Cl] [cm⁻¹]
Hexan	2950 (m), 2895 (w), 1441 (w, br), 1400 (w, br)
1253 (s)	1251 (s)
1179 (m)	1195 (w, sh)
1060 (m, br)	1054 (w), 1045 (w)
927 (s, br)	922 (s, br)
902 (s, br)	895 (s, br)
858 (s, br)	860 (s)
842 (s, br)	836 (s)
758 (m)	757 (m)
678 (m)	672 (m)
618 (w)	613 (w)
522 (w)	520 (s)

Für das stöchiometrische Verhältnis von 1:3 wurde die gleiche Analytik durchgeführt wie für das 1:2 Verhältnis. So zeigt das aufgenommene Pulverdiffraktogramm (Abbildung 50) eine gute Übereinstimmung mit dem simulierten Diffraktogramm.³⁴⁹ Leichte Abweichungen können dadurch auftreten, dass Defekte im Vergleich zu einem Einkristall zu einer Veränderung führen. Ebenso besitzt ein Einkristall eine Vorzugsrichtung, wohingegen bei einem Pulverdiffraktogramm mehrere Kristalle vermessen werden. Der große Untergrund ist durch ein Zersetzen der Probe bereits bei der Messung zu erklären, da die Kuppel den Komplex nicht ausreichend vor Sauerstoff schützt.

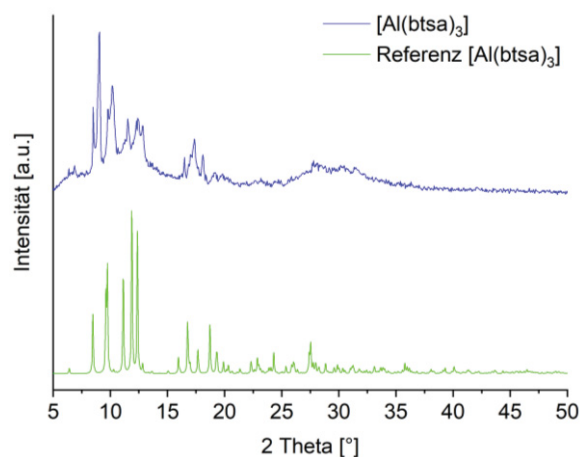


Abbildung 50 Pulverdiffraktogramm von Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) im Vergleich zum simulierten Diffraktogramm aus der Einkristallstruktur.³⁴⁹

Auch von diesem Komplex wurde ein IR in Hexan aufgenommen (Abbildung 51). Der Übersicht halber sind die einzelnen Banden im Vergleich zur Literatur in Tabelle 13 dargestellt. Durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel kann es zu leichten Verschiebungen der Wellenzahlen kommen. Jedoch ist deutlich zu erkennen, dass die Banden übereinstimmen. Somit kann von einer gelungenen Synthese des Produktes ausgegangen werden. Jedoch zeigen sich weitere Banden; diese stammen vermutlich von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid, wofür ebenfalls der Reflex bei $17^\circ 2\theta$ spricht, der im PXRD zu erkennen ist.

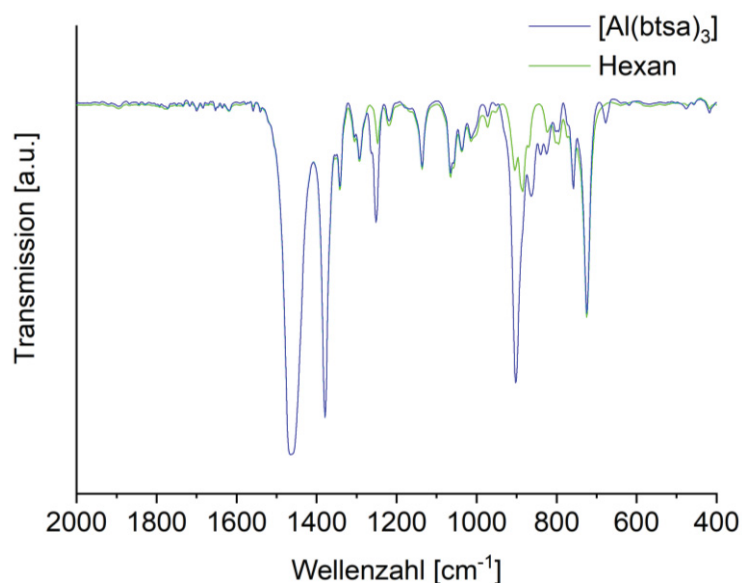


Abbildung 51 IR-Spektrum von Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) in Hexan.

Tabelle 13 Gemessene IR-Banden von Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) im Vergleich zu dem gemessenen IR von Paciorek et al.²⁰⁹

[Al(btsa)₃] [cm⁻¹]	Literatur [Al(btsa)₃] [cm⁻¹]
Hexan	2971 (s), 2955 (s), 2908 (m), 1440 (w), 1403 (w), 1291 (m)
1252 (s)	1250 (s, br)
900 (s, br)	900 (s, br)
863 (m)	857 (s, br)
842, 822 (w)	830 (s, br)
758 (m)	757 (s)
675 (s, sh)	673 (s)
620 (w)	618 (m)
477 (w, br)	475 (w)

4.1.4 Single-Source Precursor aus Aluminium-bis(bis(trimethylsilyl)amid)-chlorid

Zunächst wurde versucht aus dem zuvor hergestellten Aluminium-bis(bis(trimethylsilyl)amid)-chlorid und den beiden Carbonylferraten einen Single-Source Precursor herzustellen. Beide Edukte wurden jeweils bei Raumtemperatur für 5 Tage in Tetrahydrofuran gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel vom Produkt entfernt und in Hexan wieder gelöst, die Lösung über Celite filtriert und erneut getrocknet. Die Synthese ist in Abbildung 52 dargestellt.

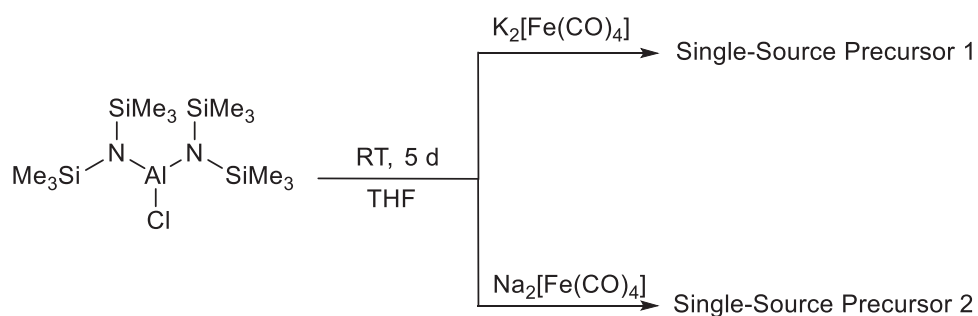


Abbildung 52 Darstellung von Single-Source Precursoren ausgehend von Aluminium-bis(bis(trimethylsilyl)amid)-chlorid.

Von den beiden Produkten wurde jeweils ein IR-Spektrum in Hexan aufgenommen (Abbildung 53).

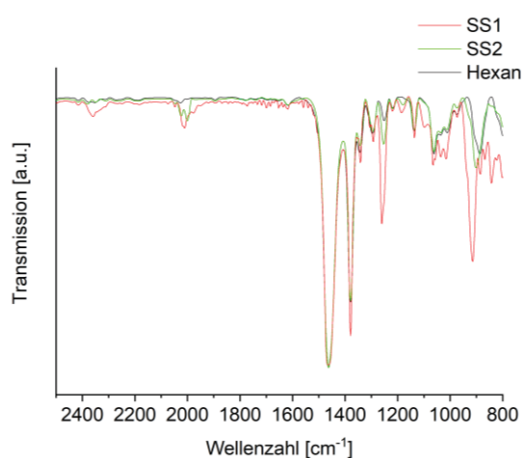


Abbildung 53 IR-Spektrum von SS1 und SS2 in Hexan.

In den IR-Spektren ist zu erkennen, dass bei etwa 2000 cm⁻¹ Banden entstehen, die für CO-Banden sprechen. Da sich die Carbonylferrate in Hexan jedoch nicht lösen, ist davon auszugehen, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Eine weitere Charakterisierung ist hier noch ausstehend.

4.1.5 Single-Source Precursor aus Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid)

Es wurde versucht aus dem zuvor hergestellten Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) und den beiden Carbonylferraten einen Single-Source Precursor herzustellen. Beide Edukte wurden jeweils bei Raumtemperatur für 5 Tage in Tetrahydrofuran gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel vom Produkt entfernt und in Hexan wieder gelöst, die Lösung über Celite filtriert und erneut getrocknet. Die Synthese ist in Abbildung 54 dargestellt.

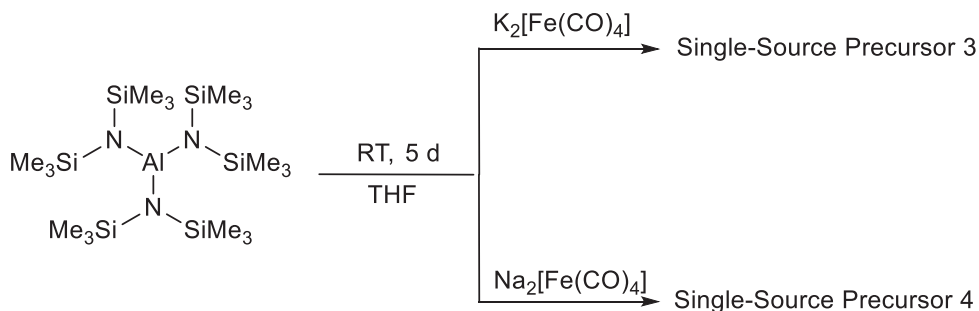


Abbildung 54 Darstellung von Single-Source Precursoren ausgehend von Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid).

Von den beiden Produkten wurde jeweils in der Hexanlösung ein IR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 55).

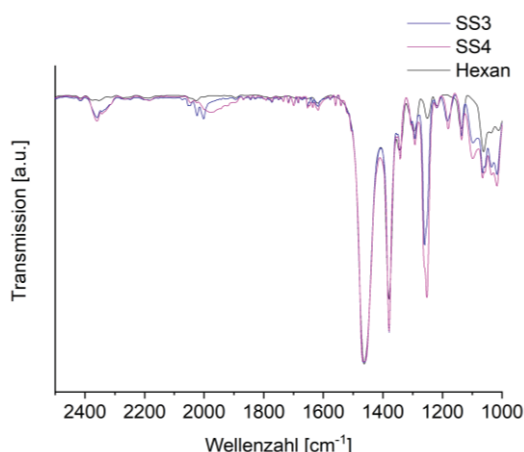


Abbildung 55 IR-Spektrum von SS3 und SS4 in Hexan.

In den IR-Spektren ist zu erkennen, dass bei etwa 2000 cm⁻¹ Banden entstehen, die für CO-Banden sprechen. Da sich die Carbonylferrate in Hexan jedoch nicht lösen, ist davon auszugehen, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Eine weitere Charakterisierung ist hier noch ausstehend. Werden die vier Single-Source Precursoren miteinander verglichen, so fällt auf, dass nicht die Aluminiumquelle ausschlaggebend zu sein scheint, sondern viel mehr die Eisenquelle. Denn Single-Source Precursor 1 und 3, welche die gleiche Eisenquelle besitzen, zeigen die gleichen Carbonylschwingungen und die Single-Source Precursoren 2 und 4 ebenfalls.

4.2 Nanopartikelsynthese

Für die Synthese der Nanopartikel wurden sowohl Dual-Source als auch Single-Source Ansätze verwendet. Um einen Vergleich zwischen Dual-Source und Single-Source Ansätzen zu schaffen, wurde darauf geachtet die gleichen Ligandensysteme zu verwenden.

Kelsen *et al.*³⁵⁰ konnten durch die Hydrierung von $[\text{Fe}(\text{btsa})_2]_2$ kleine, reine Eisen-Nanopartikel herstellen. Da sich bei der Zersetzung des btsa-Liganden leicht flüchtige Produkte bilden, wurde btsa auch für die Mikrowellensynthese verwendet. Des Weiteren wurde getestet, in wie weit die Synthese als Dual-Source Ansatz aus Eisenpentacarbonyl und Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) im Vergleich zu einem vorherigen Single-Source Ansatz zur Bildung von Fe/Al-Nanopartikeln führt. Zuletzt wurden die hergestellten Single-Source Precursoren aus den Aluminium-bis(trimethylsilyl)amiden und den Carbonylferraten getestet.

4.2.1 Zersetzung von Lithium-Eisen-tris(bis(trimethylsilyl)amid) und Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid)

Für die Synthese wurden $[\text{LiFe}(\text{btsa})_3]$ und $[\text{Al}(\text{btsa})_3]$ für 24 h in $[\text{BPy}][\text{NTf}_2]$ dispergiert und anschließend in der Mikrowelle zersetzt (Abbildung 56).

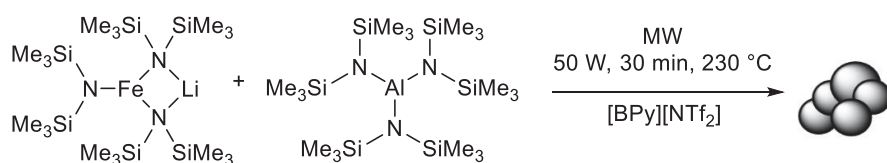


Abbildung 56 Zersetzung von $[\text{LiFe}(\text{btsa})_3]$ und $[\text{Al}(\text{btsa})_3]$ in der Mikrowelle.

Die synthetisierten Partikel wurden mit Acetonitril gefällt und gewaschen und nachfolgend mittels TEM untersucht (Abbildung 57).

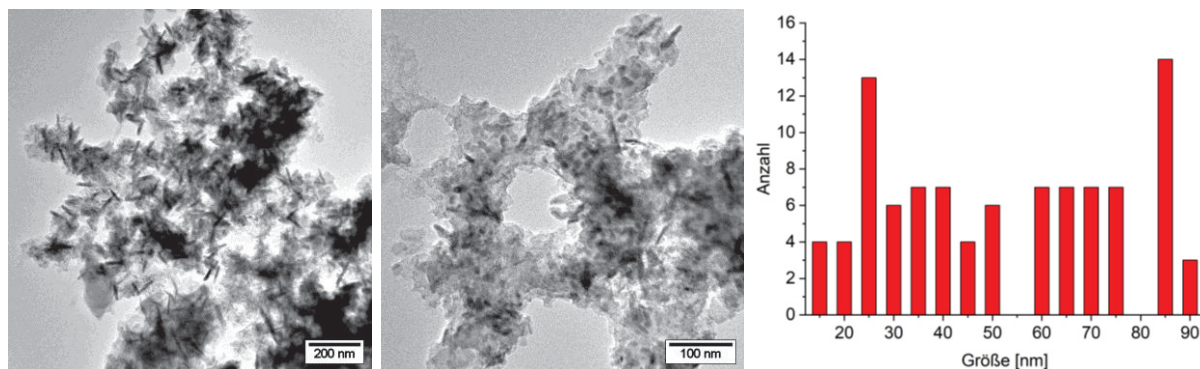


Abbildung 57 TEM-Aufnahmen der Probe nach der Mikrowellenzersetzung und Partikelgrößenverteilung ($\bar{\varnothing} = 52 \pm 9$ nm, 96 Partikel vermessen).

Die TEM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass sich vereinzelte stäbchenförmige Partikel gebildet haben; diese liegen auf einem amorphen Untergrund. Die Partikel besitzen eine durchschnittliche Größe von 52 nm. Für die Phasenzuordnung wurden die Partikel mittels PXRD und SAED untersucht (Abbildung 58).

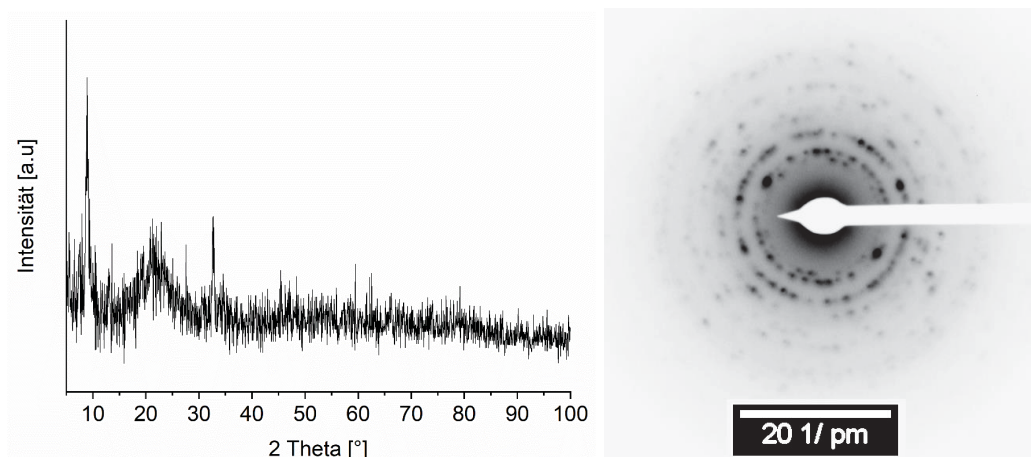


Abbildung 58 Links: Pulverdiffraktogramm der Partikel aus $[\text{LiFe}(\text{btsa})_3]$ und $[\text{Al}(\text{btsa})_3]$, rechts: SAED der Partikel.

Im Pulverdiffraktogramm Abbildung 58 sind zwei scharfe und ein breiter Reflex unterhalb von 35° 2 Theta zu erkennen. Jedoch können sie keiner bekannten Phase von Eisen, Aluminium oder Eisen/Aluminium zugeordnet werden. Ansonsten spricht das PXRD eher für eine amorphe Struktur. Das aufgenommene SAED hingegen zeigt viele Ringe. Dies macht deutlich, dass die Probe kristallin ist, jedoch lassen sich die d-spacing Werte nicht eindeutig den in der Literatur entnommenen zuordnen. Sie stimmen am ehesten mit Siliciumdioxid überein.

Weiter wurden drei unterschiedliche EDX-Spektren der Probe aufgenommen, um die Homogenität der Probe zu untersuchen (Abbildung 59).

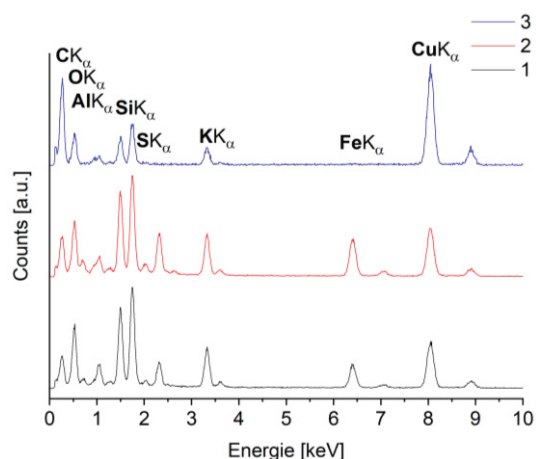


Abbildung 59 Drei EDX-Spektren an unterschiedlichen Stellen der Probe.

Die drei unterschiedlichen EDX-Spektren verdeutlichen eine leichte Inhomogenität der Probe. So schwanken die Werte für Eisen zwischen 20 und 30 at.% und die für Aluminium zwischen 80 und 70 at.%. Also würden die EDX-Spektren für Fe_2Al_5 oder FeAl_3 sprechen. Diese Phasen können dem SAED jedoch nicht zugeordnet werden. Somit ist eine eindeutige Phasenzuordnung nicht möglich. Die weiteren Signale von Kupfer und Kohlenstoff stammen vom TEM Grid. Das Signal für Kalium kann vom Halter stammen und die Signale von Schwefel und Silicium von Resten von Precursoren und IL. Eine Vermeidung von Luftkontakt ist durch das Einschleusen in das Gerät nicht zu vermeiden, wodurch ein Sauerstoffsignal zu erkennen ist.

4.2.2 Zersetzung von Eisenpentacarbonyl und Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid)

Einen weiteren Dual-Source Ansatz stellt die Synthese aus Eisenpentacarbonyl und Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) dar (Abbildung 60).

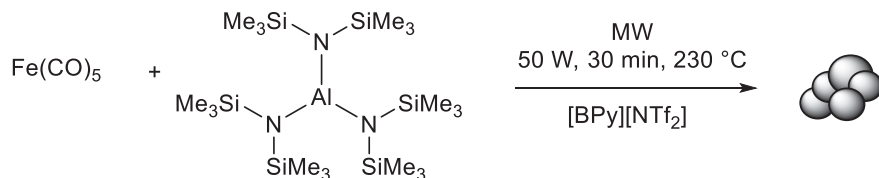


Abbildung 60 Zersetzung von Eisenpentacarbonyl und Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) in [BPy][NTf₂] als Dual-Source Ansatz.

Die entstandene Dispersion wurde mit Acetonitril gefällt und die Partikel anschließend sauber gewaschen. Zur Untersuchung der Morphologie der Partikel wurden diese mittels TEM untersucht (Abbildung 61).

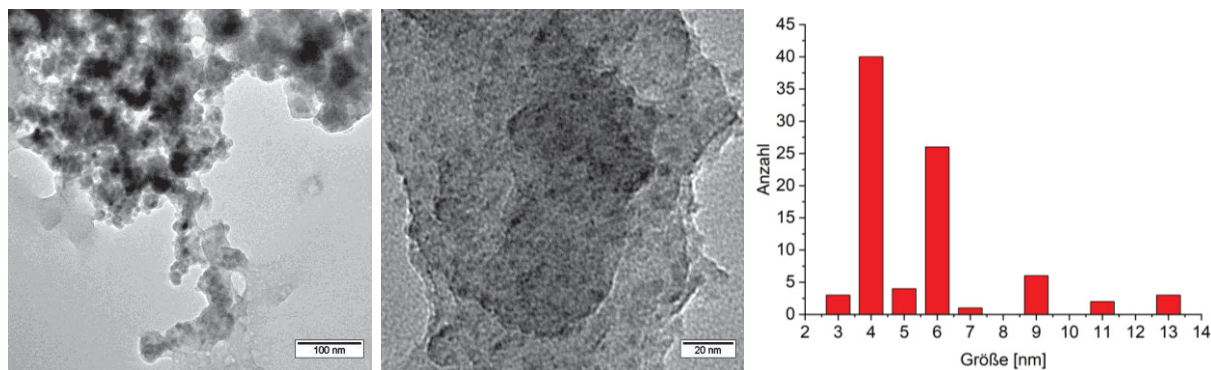


Abbildung 61 TEM-Aufnahmen der Nanopartikel aus Eisenpentacarbonyl und Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) und Partikelgrößenverteilung ($\bar{\phi} = 6 \pm 1$ nm, 95 Partikel vermessen).

Die Aufnahmen der Partikel zeigen starke Aggregate. Werden die Bereiche mit weniger amorpher Struktur jedoch genauer untersucht, so können viele kleine Partikel auf einem amorphen Untergrund gefunden werden. Die Partikel besitzen dabei eine durchschnittliche Größe von 6 ± 1 nm. Für die Untersuchung der Zusammensetzung wurde die Probe mittels PXRD und SAED untersucht (Abbildung 62).

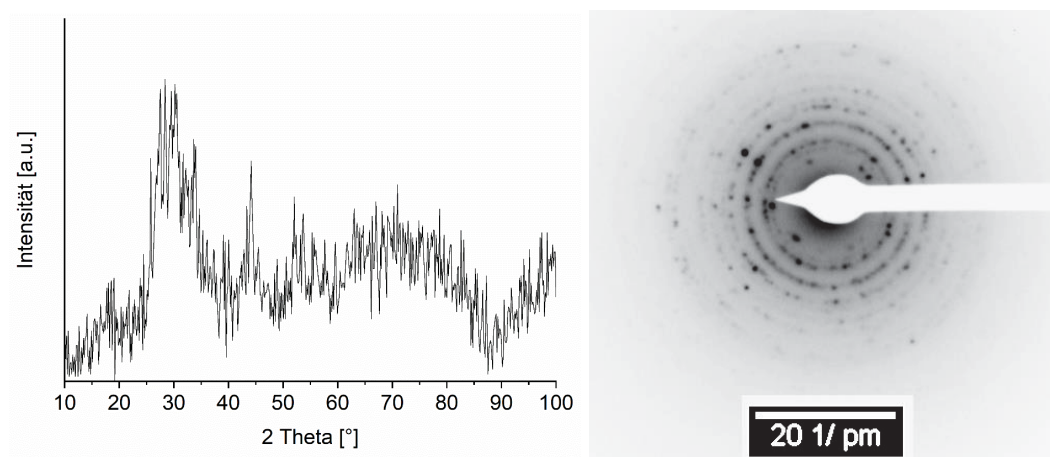


Abbildung 62 Pulverdiffraktogramm der Nanopartikel (rechts) und SAED (links).

Das aufgenommene PXRD zeigt keine scharfen Reflexe, die eine eindeutige Phasenzuordnung möglich machen würden. Das SAED zeigt hingegen, dass die Probe kristallin ist. Jedoch kann das Beugungsbild keiner Phase eindeutig zugeordnet werden.

Um eine Homogenität der Probe zu untersuchen, wurden an drei Stellen EDX-Spektren aufgenommen und das Verhältnis von Eisen zu Aluminium bestimmt (Abbildung 63).

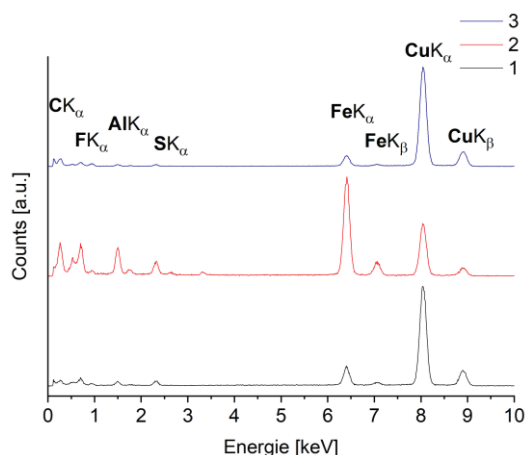


Abbildung 63 EDX-Spektren der Probe an drei unterschiedlichen Stellen.

Die verschiedenen EDX-Spektren verdeutlichen, dass die Probe an unterschiedlichen Stellen unterschiedlich verunreinigt ist. Das Verhältnis von Eisen zu Aluminium schwankt zwischen 75:25 und 83:17. Somit liegt die Zusammensetzung zwischen FeAl_3 und Fe_2Al_9 , diese Phasen konnten dem SAED jedoch nicht zugeordnet werden. Ansonsten sind nur noch Reste von IL (Fluor- und Schwefelsignal) und Kupfer und Kohlenstoff vom TEM Grid vorhanden.

4.2.3 Hydrierung von Lithium-Eisen-tris(bis(trimethylsilyl)amid) und Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid)

Da die Hydrierung von Bis(trimethylsilyl)amiden bekannt ist für die Synthese von reinen Metall-Nanopartikeln,³⁵⁰ wurde versucht die beiden Komplexe $[\text{LiFe}(\text{btsa})_3]$ und $[\text{Al}(\text{btsa})_3]$ in Mesitylen zu hydrieren (Abbildung 64).

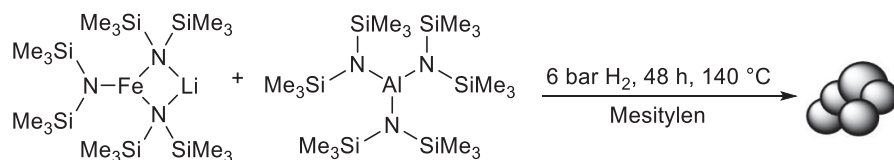


Abbildung 64 Hydrierung von $[\text{LiFe}(\text{btsa})_3]$ und $[\text{Al}(\text{btsa})_3]$ in Mesitylen.

Im Gegensatz zur Synthese von Kelsen *et al.*³⁵⁰ wurde der Wasserstoffdruck verdoppelt, jedoch die Temperatur um 10 °C gesenkt. Die Dauer der Hydrierung wurde dabei auf 48 h erhöht. Nach erfolgter Hydrierung wurden die Partikel mit Acetonitril gewaschen und mittels TEM untersucht (Abbildung 65).

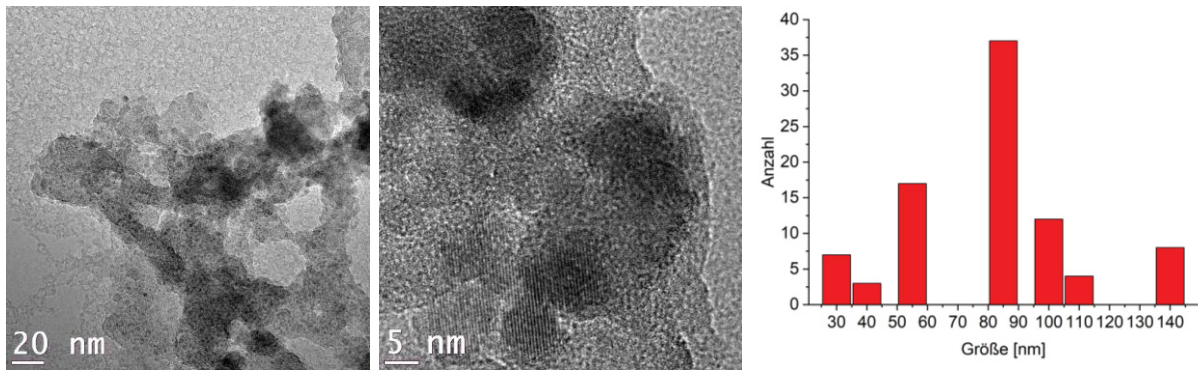


Abbildung 65 TEM-Aufnahmen der Nanopartikel aus der Hydrierung und die Partikelgrößenverteilung ($\bar{\varnothing} = 82 \pm 11$ nm, 88 Partikel vermessen).

Die TEM-Aufnahmen zeigen viele kleine, kristalline Partikel, die auf einem amorphen Untergrund zu liegen gekommen sind. Werden die Aufnahmen bei 5 nm betrachtet (Abbildung 65 rechts), so sind deutlich die Interferenzmuster zu erkennen. Diese verdeutlichen die Kristallinität der Partikel.

Um eine Phasenzuordnung zu erreichen, wurden von der Probe PXRD- und SAED-Aufnahmen gemacht (Abbildung 66).

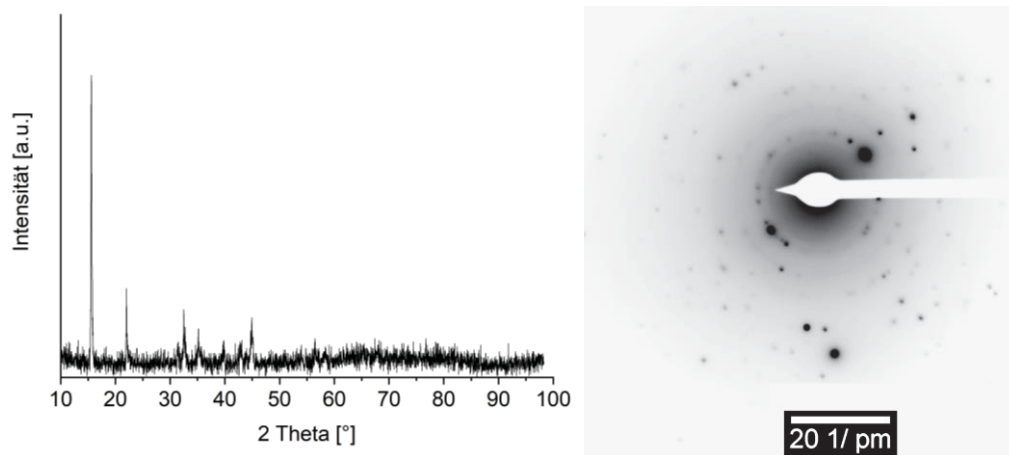


Abbildung 66 PXRD der Nanopartikel aus der Hydrierung (links) und SAED (rechts).

Das PXRD weist sehr scharfe Reflexe auf, jedoch ist eine eindeutige Phasenzuordnung zu einer bekannten Phase von Eisen, Aluminium oder Mischlegierungen sowie deren Fluoriden oder Oxiden nicht möglich. Auch eine Zuordnung des gemessenen SAEDs ist nicht möglich. Es wurden zwei EDX-Spektren an zwei unterschiedlichen Stellen aufgenommen, um die Homogenität der Probe zu untersuchen. Hierbei zeigte sich, dass das Verhältnis von Fe zu Al bei 40:60 für beide Spektren ist (Abbildung 67). Hier sind ebenfalls die Signale vom TEM Grid zu erkennen und ein Sauerstoffsignal, welches vom Einschleusen stammt. Silicium stammt dabei von Precursorresten und Chlorid kann noch aus der Synthese des Precursors stammen.

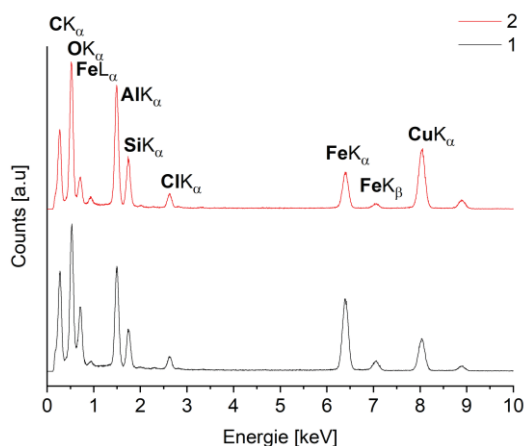


Abbildung 67 Zwei unterschiedliche EDX-Spektren der Partikel aus der Hydrierung.

Somit konnten mit keinem der Dual-Source Ansätze reine Fe/Al-Nanopartikel hergestellt und keine eindeutige Phasenzuordnung getroffen werden.

4.2.4 Zersetzung von Aluminium-bis(bis(trimethylsilyl)amid)chlorid und Dikaliumtetracarbonylferrat als Single-Source

Im Vergleich zu den Dual-Source Ansätzen wurden die in Kapitel 4.1.4 und 4.1.5 synthetisierten Single-Source Precursoren ebenfalls zersetzt. Zunächst wurde Single-Source Precursor 1 für 24 h in [BPy][NTf₂] dispergiert und anschließend in der Mikrowelle zersetzt (Abbildung 68).

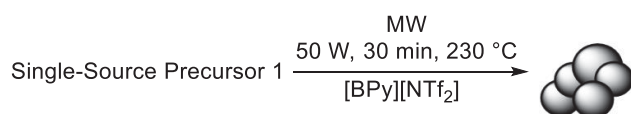


Abbildung 68 Zersetzung des Single-Source Precursors 1 in [BPy][NTf₂].

Die nach der Zersetzung erhaltene schwarze Dispersion wurde mit Acetonitril gefällt und anschließend die Partikel damit gewaschen. Um eine Bildung von Partikeln zu untersuchen, wurde das Produkt mittels TEM untersucht (Abbildung 69).

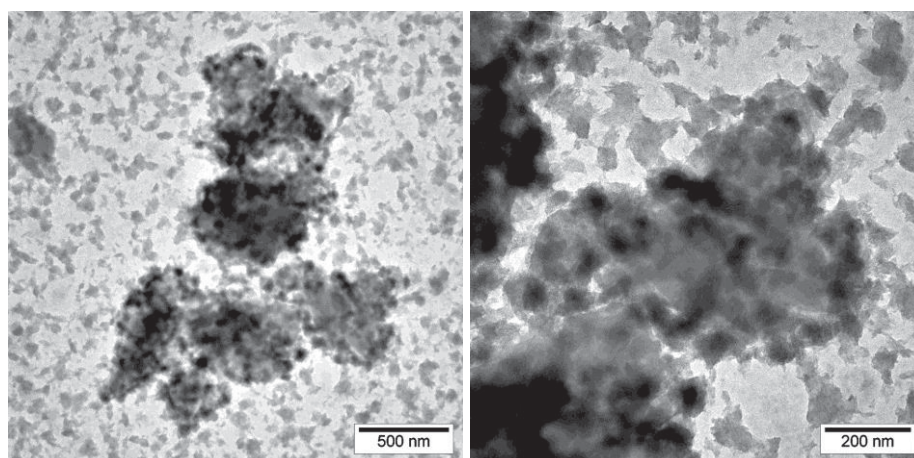


Abbildung 69 TEM-Aufnahmen der Zersetzung des Single-Source Precursors 1.

Die TEM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass sich starke Agglomerate gebildet haben. Sie sind von amorphen Anlagerungen umgeben.

Da die Zersetzung nicht genug Material für ein PXRD lieferte, wurde eine Phasenanalyse mittels EDX und SAED versucht (Abbildung 70).

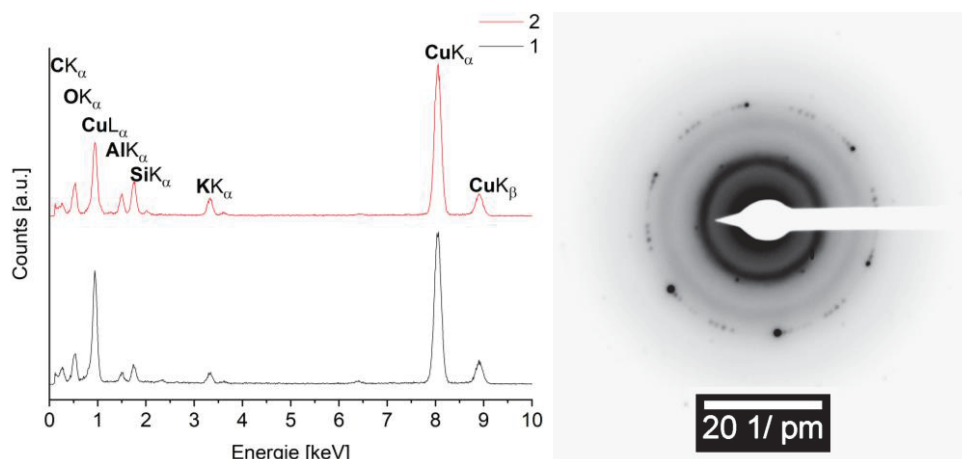


Abbildung 70 EDX-Spektren der Probe aus dem Single-Source 1 Ansatz an zwei unterschiedlichen Stellen (links) und SAED-Aufnahme (rechts).

Das EDX ergab zwei stark unterschiedliche Verhältnisse von Eisen zu Aluminium, somit ist eine Homogenität der Probe nicht gegeben. Hierbei schwankt das Verhältnis von Fe:Al zwischen 6:94 und 16:84. Die weiteren Signale können dem Grid, dem Träger und Resten des Precursors zugeordnet werden. Auch eine eindeutige Phasenzusammensetzung mittels SAED ist nicht möglich. Die berechneten d-spacing Werte können keiner Phase zugeordnet werden.

4.2.5 Zersetzung von Aluminium-bis(bis(trimethylsilyl)amid)chlorid und Dinatriumtetracarbonylferrat als Single-Source

Der Single-Source Precursor 2 wurde ebenfalls über Nacht in $[\text{BPy}][\text{NTf}_2]$ dispergiert und anschließend in der Mikrowelle zersetzt (Abbildung 71).

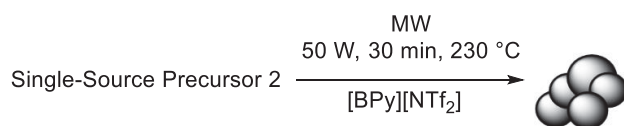


Abbildung 71 Zersetzung von Single-Source Precursor 2 in der Mikrowelle in $[\text{BPy}][\text{NTf}_2]$.

Die entstandene Dispersion wurde anschließend mittels Acetonitrils gefällt und von überschüssiger IL sauber gewaschen. Um eine Bildung von Partikeln zu beurteilen, wurden von der Probe TEM-Aufnahmen angefertigt (Abbildung 72).

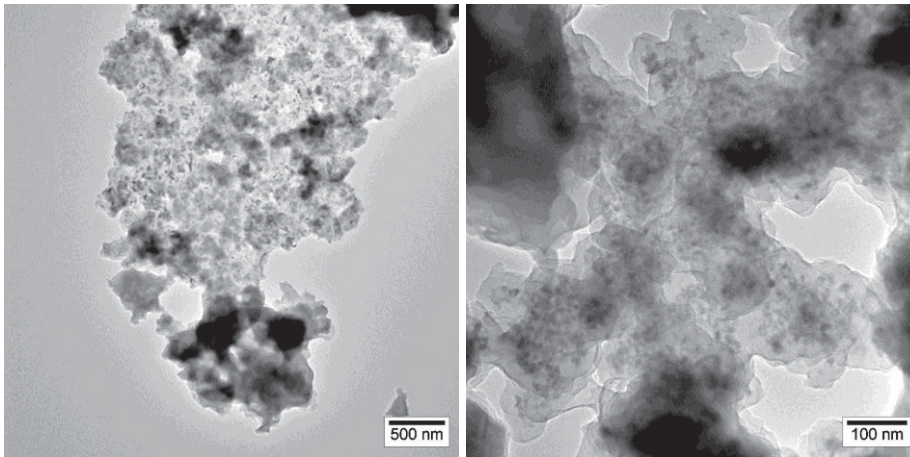


Abbildung 72 TEM-Aufnahmen der Probe.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 72 zeigen vereinzelte Nanopartikel, diese sind jedoch von einer amorphen Hülle umgeben. Auch sind deutlich große Agglomerate zu erkennen.

Für die Untersuchung der Zusammensetzung der Probe wurden an zwei Stellen EDX Spektren und ein SAED aufgenommen (Abbildung 73).

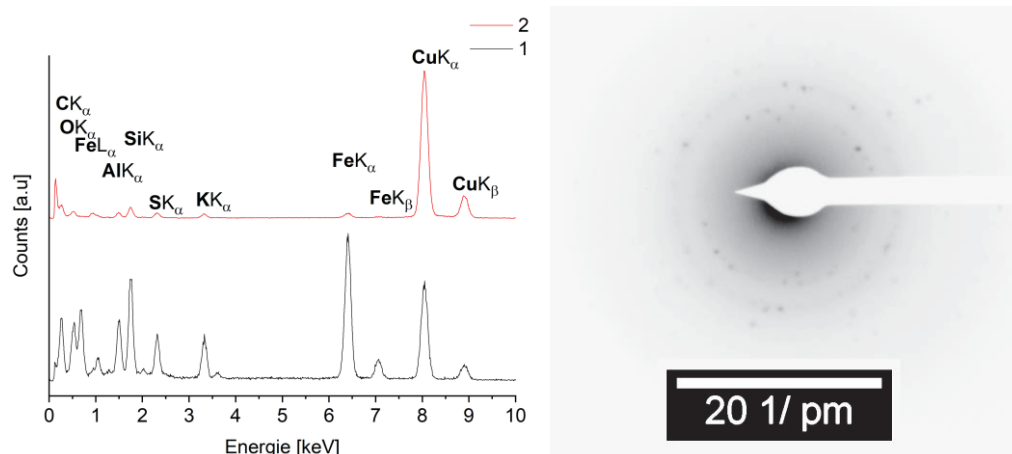


Abbildung 73 Zwei unterschiedliche EDX-Spektren der Probe (links) und SAED-Aufnahme (rechts).

Die EDX-Spektren an zwei unterschiedlichen Stellen ergaben Eisen zu Aluminium Verhältnisse von 67:33 und 41:59. Somit wird deutlich, dass die Probe keine homogene Verteilung aufweist. Neben den erwarteten Signalen für Eisen und Aluminium finden sich noch Signale des Grids (Kohlenstoff und Kupfer) sowie des Trägers (Kalium) und von IL und Precursor (Silicium und Schwefel) wieder. Auch das nicht vermeidbare Signal von Sauerstoff ist vorhanden. Um eine mögliche Zusammensetzung der kristallinen Phase zu untersuchen, wurde ein SAED aufgenommen (Abbildung 73 rechts). Jedoch lassen sich die d-spacing Werte keiner Phase eindeutig zuordnen.

4.2.6 Zersetzung von Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) und Dikaliumtetracarbonylferrat als Single-Source

Der Single-Source Precursor 3 wurde über Nacht in der IL [BPy][NTf₂] dispergiert und anschließend für 30 min bei 230 °C in der Mikrowelle zersetzt.

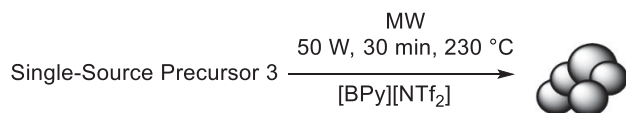


Abbildung 74 Zersetzung des Single-Source Precursor 3 in [BPy][NTf₂].

Die nach der Zersetzung erhaltene schwarze Dispersion wurde mit Acetonitril gefällt und gewaschen. Um die Bildung von Partikeln zu untersuchen wurden, von den gefällten Partikeln TEM-Aufnahmen gemacht (Abbildung 75).

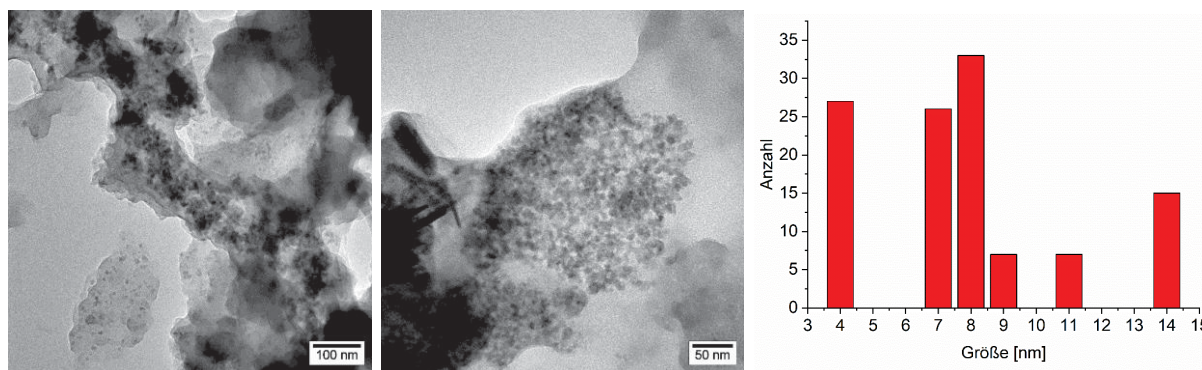


Abbildung 75 TEM-Aufnahmen nach der Zersetzung des Single-Source Precursors 3 sowie Partikelgrößenverteilung ($\bar{\phi} = 8 \pm 1$ nm, 115 Partikel vermessen).

Die TEM-Aufnahmen verdeutlichen, dass sich einzelne Partikel gebildet haben, welche sich in größeren Ansammlungen auf einem amorphen Untergrund befinden. Jedoch haben sich ebenfalls wieder große Agglomerate gebildet. Für die Untersuchung der Zusammensetzung wurden von der Probe EDX-Spektren und ein SAED aufgenommen (Abbildung 76).

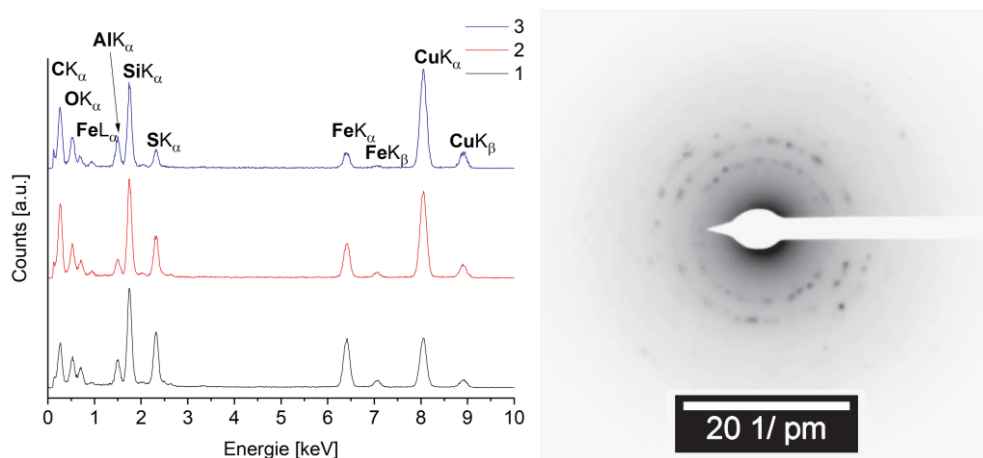


Abbildung 76 EDX-Spektren an drei unterschiedlichen Stellen vom Single-Source Precursor 3.

Von der Probe wurden an drei unterschiedlichen Stellen EDX-Spektren aufgenommen und das Eisen zu Aluminium Verhältnis bestimmt. Hierbei schwankte das Verhältnis von zwei

Spektren mit einem Verhältnis von 60:40 zu der weiteren Stelle mit 30:70. Die Probe zeigt keine homogene Verteilung. Außerdem war es nicht möglich die d-spacing Werte des SAED eindeutig einer Phase zuzuordnen, deshalb konnten die kristallinen Partikel keiner Phase zugeordnet werden. Weiter wurde aus den EDX-Spektren deutlich, dass sich noch Reste von IL und Precursor auf der Probe befanden (Silicium- und Schwefelsignal).

4.2.7 Zersetzung von Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) und Dinatriumtetracarboxylferrat als Single-Source

Auch der letzte Single-Source Precursor 4 wurde über Nacht in der IL [BPy][NTf₂] dispergiert und anschließend in der Mikrowelle zersetzt (Abbildung 77).

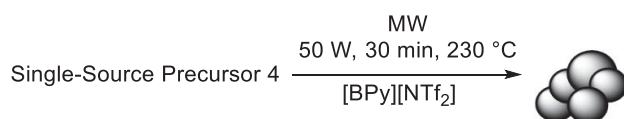


Abbildung 77 Mikrowelleninduzierte Zersetzung von Single-Source Precursor 4.

Die entstandene Dispersion wurde mit Acetonitril gefällt und die Partikel anschließend sauber gewaschen. Zur Untersuchung der Morphologie der Partikel wurden diese mittels TEM analysiert (Abbildung 78).

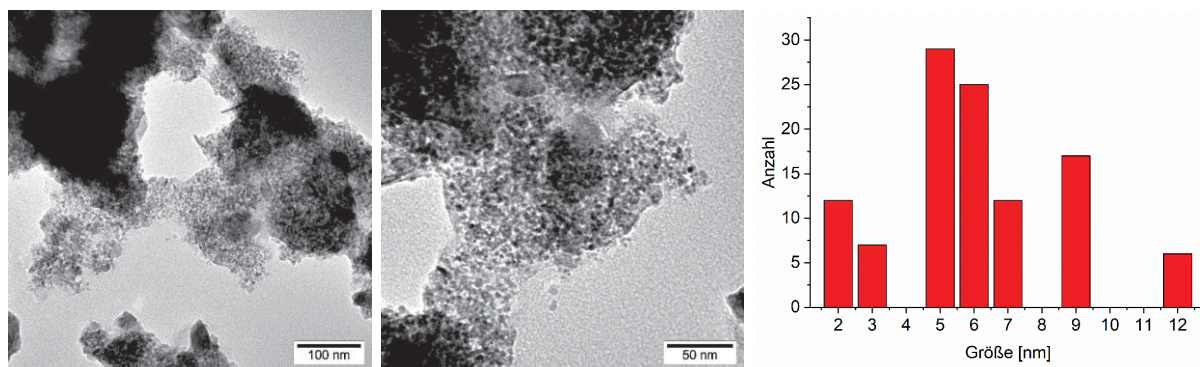


Abbildung 78 TEM-Aufnahmen der Probe und Partikelgrößenverteilung ($\varnothing = 6 \pm 1$ nm, 108 Partikel vermessen).

Die TEM-Aufnahmen verdeutlichen, dass sich Partikel gebildet haben. Diese liegen jedoch auf einem amorphen Untergrund und sind noch von IL-Resten umgeben. Zur weiteren Klärung der Zusammensetzung der Probe sowie der kristallinen Partikel wurden EDX-Spektren und SAED-Aufnahmen gemacht (Abbildung 79).

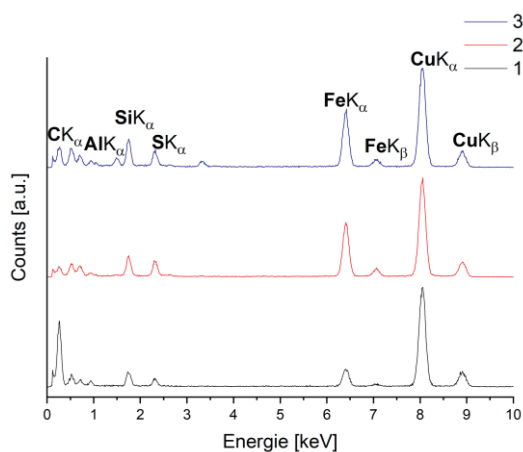


Abbildung 79 Verschiedene EDX-Spektren an verschiedenen Stellen der Probe.

Aus dem EDX ergibt sich ein Eisen zu Aluminium Verhältnis von 85:15. Somit ist ein deutlich höherer Eisenanteil in der Probe vorhanden. Weiter zeigen sich Reste von IL und Precursoren. Aus dem SAED wird deutlich, dass es sich um eine hoch kristalline Probe handelt, jedoch lassen sich die d-spacing Werte nicht eindeutig einer Phase zuordnen, so dass die Zusammensetzung der Nanopartikel unbekannt bleibt.

Damit war keine der Nanopartikelsynthesen aus den Single-Source Precursoren eindeutig erfolgreich.

4.2.8 Zersetzung von Eisenpentacarbonyl und Aluminiumtris(bis(trimethylsilyl)amid) als Single-Source

In Anlehnung an Kapitel 4.2.2 wurden Eisenpentacarbonyl und Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) verwendet. Die beiden Edukte wurden unter Schutzgas in Toluol für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende Produkt in [BPy][NTf₂] 24 h dispergiert und anschließend in der Mikrowelle zersetzt (Abbildung 80).

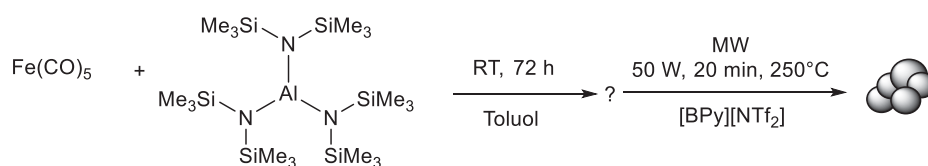


Abbildung 80 Zersetzung von Eisenpentacarbonyl und Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) als Single-Source Ansatz.

Um die Bildung von Nanopartikeln untersuchen zu können, wurde die Probe anschließend im TEM untersucht (Abbildung 81).

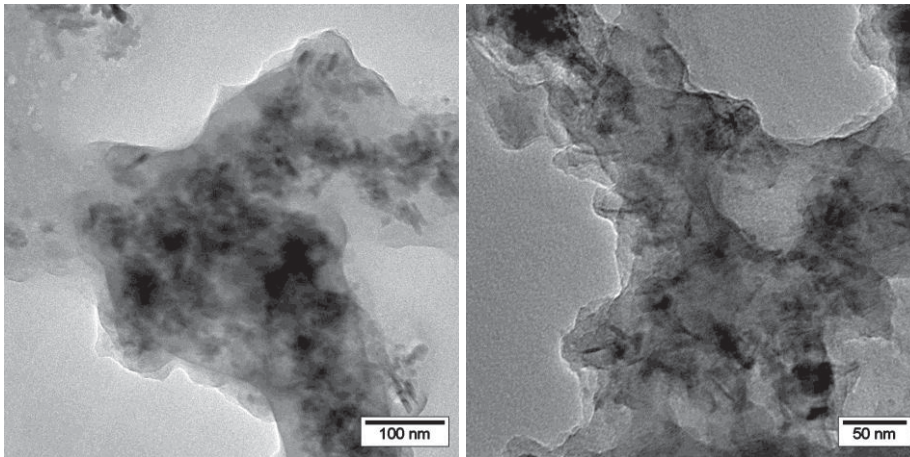


Abbildung 81 TEM-Aufnahmen der Probe.

Anhand der TEM-Aufnahmen wird deutlich, dass sich bei der Zersetzung keine separierten Nanopartikel gebildet haben, sondern lediglich Agglomerate. Diese sind weiterhin stark von IL umgeben. Um eine mögliche kristalline Phase zu identifizieren wurde ein Pulverdiffraktogramm und ein SAED aufgenommen (Abbildung 82).

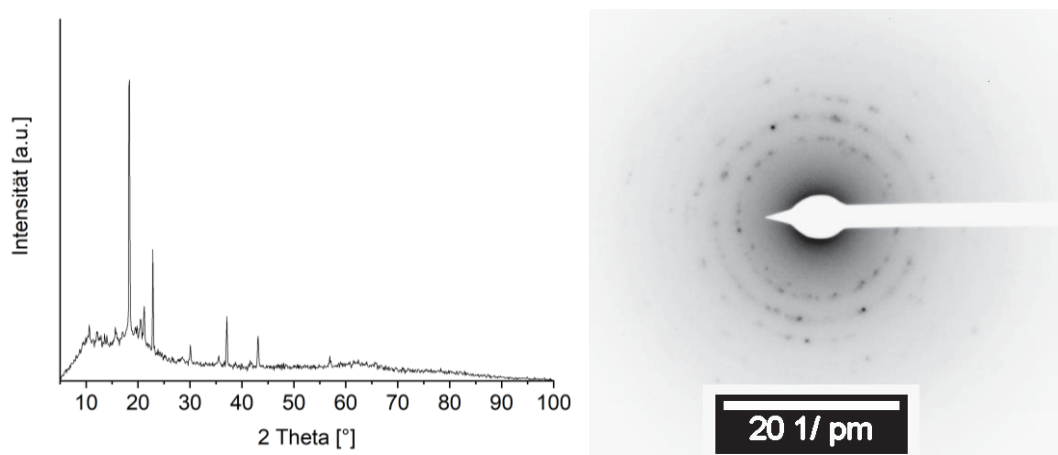


Abbildung 82 Pulverdiffraktogramm der Probe (links) und SAED (rechts).

Im Pulverdiffraktogramm sind deutliche Reflexe zu erkennen, somit handelt es sich um eine kristalline Probe. Jedoch lassen sich die Reflexe keiner bekannten Phase zuordnen. Und auch die berechneten d-spacing Werte aus dem SAED passen nicht zu einer bekannten Phase. Für die Bestimmung der Homogenität der Probe wurden EDX-Spektren aufgenommen (Abbildung 83).

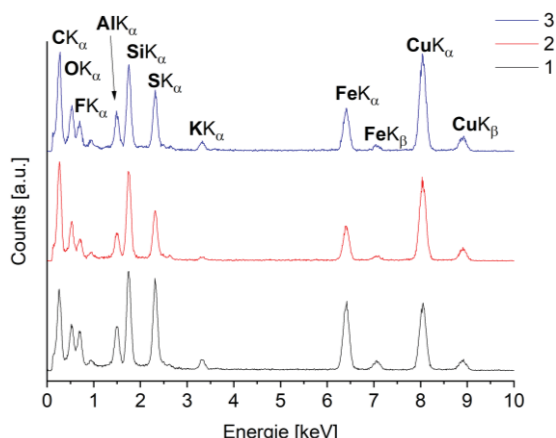


Abbildung 83 EDX-Spektren der Probe an drei unterschiedlichen Stellen.

In den drei unterschiedlichen EDX-Spektren ergibt sich jedes Mal ein Eisen zu Aluminium Verhältnis von 50:50. Jedoch lässt sich diese Phase nicht im PXRD oder im SAED wiederfinden. Weiter wird aus dem EDX deutlich, dass sich auf der Probe noch deutliche Reste des Precursors und von der IL befinden. Somit scheint die Zersetzung des Precursors nicht vollständig erfolgt zu sein.

4.2.9 Zersetzung von Eisenpentacarbonyl in Tetrahydrothiophen-basierten ionischen Flüssigkeiten

Die Tetrahydrothiophen-basierten ionischen Flüssigkeiten aus Kapitel 3.3 und 3.4 wurden als Stabilisierungsreagenz für die Nanopartikelsynthese verwendet. Zunächst fand dabei eine Fokussierung auf die Synthese von Eisen-Nanopartikeln statt, um herauszufinden, ob sie sich später auch für die Synthese von Eisen/Aluminium-Nanopartikeln eignen.

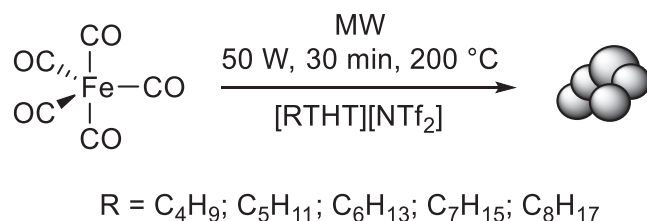


Abbildung 84 Zersetzung von Eisenpentacarbonyl in Tetrahydrothiophen-basierten ionischen Flüssigkeiten.

Um den Effekt der Stabilisierung auf Nanopartikel zu testen, wurde jeweils 33 mg Fe(CO)₅ über Nacht in der jeweiligen IL dispergiert und anschließend in der Mikrowelle bei 200 °C zersetzt. Anschließend wurden die Partikel mit Acetonitril gefällt und gewaschen.

Von allen Ansätzen wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen (Abbildung 85). In den Diffraktogrammen ist zu erkennen, dass nur in den ILs C₆ und C₇ überhaupt ein Reflex vorhanden ist, alle anderen zeigen amorphe Strukturen.

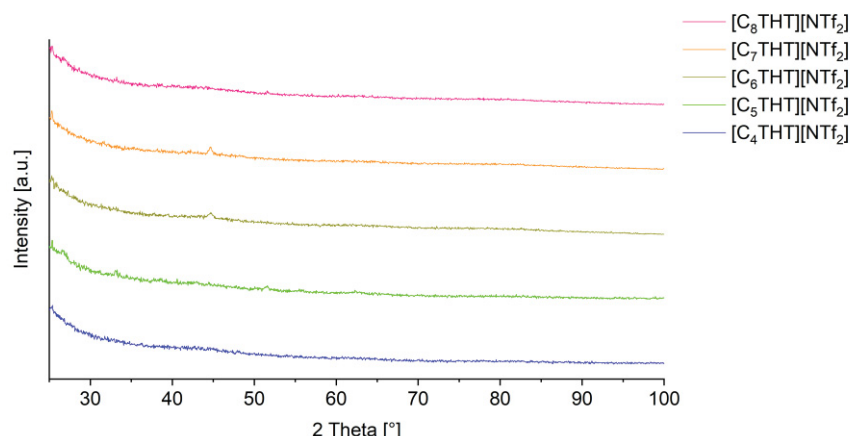


Abbildung 85 Vergleich der synthetisierten Nanopartikel aus Eisenpentacarbonyl in den Tetrahydrothiophen-basierten ILs C₄ – C₈.

Eine exemplarische TEM-Untersuchung der Zersetzung von Eisenpentacarbonyl ist in Abbildung 86 zu erkennen. Dabei wird deutlich, dass sich keine Partikel gebildet haben. Von einer weiteren Untersuchung der anderen Proben wurde abgesehen.

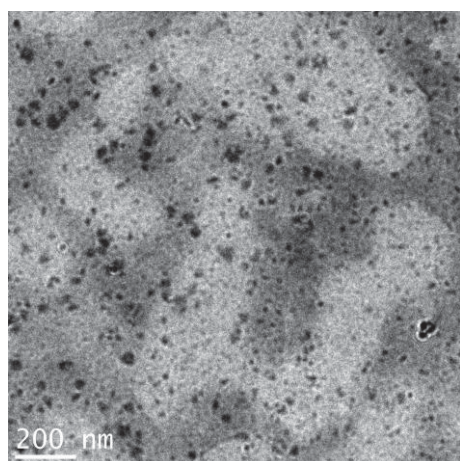
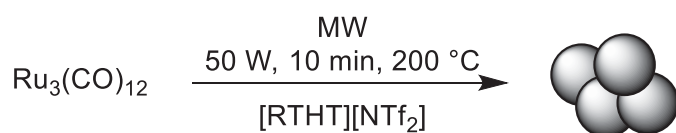


Abbildung 86 TEM-Aufnahme der Zersetzung von Eisenpentacarbonyl in [C₇THT][NTf₂].

4.2.10 Zersetzung von Trirutheniumdodecarbonyl in Tetrahydrothiophen-basierten ionischen Flüssigkeiten



R = C₄H₉; C₅H₁₁; C₆H₁₃; C₇H₁₅; C₈H₁₇; C₉H₁₉; C₁₀H₂₁

Abbildung 87 Darstellung von Ruthenium-Nanopartikeln in Tetrahydrothiophen-basierten ionischen Flüssigkeiten mittels Mikrowelle.

Da die Synthese von reinen Eisenpartikeln in den Tetrahydrothiophen-basierten ionischen Flüssigkeiten nicht zum Erfolg führte, wurde auf ein luftstabiles bekanntes System zurückgegriffen. Die Wahl fiel dabei auf Ruthenium-Nanopartikel, da diese in der Literatur schon ausreichend untersucht wurden¹³² und sich gut für Tests in der Hydrierung eignen^{79,81,314}.

Für die Synthese der Partikel wurden jeweils 11 mg $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ über Nacht in der jeweiligen THT-IL dispergiert und anschließend für 10 min bei 200 °C in der Mikrowelle zersetzt. Alle Partikel wurden mit Acetonitril gefällt und gewaschen. Von allen Ansätzen wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen (Abbildung 88). Bei den ionischen Flüssigkeiten C_4 , C_5 , C_6 und C_8 ist die Bildung von Ruthenium-Nanopartikeln mittels PXRD zu erkennen. Bei den ILs C_7 , C_9 und C_{10} ist eine Phasenzuordnung nicht möglich. Von diesen Proben wurde dann ein SAED aufgenommen (Abbildung 95, Abbildung 99 und Abbildung 101).

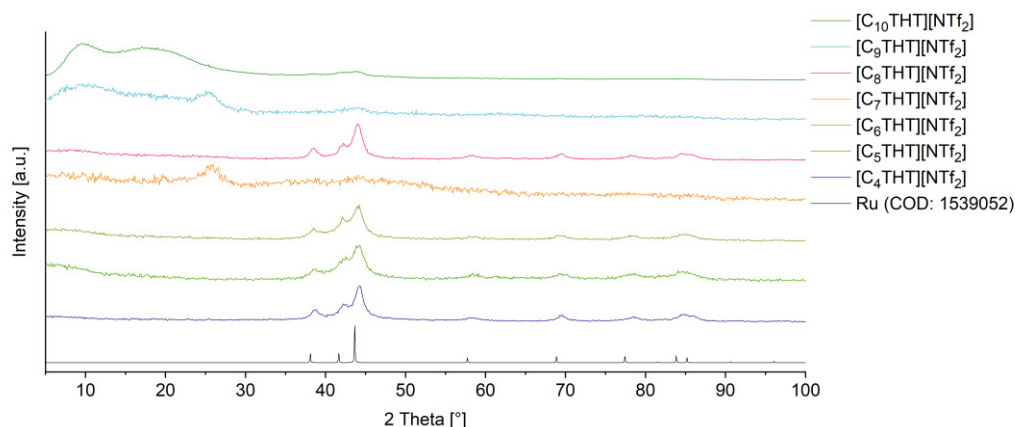


Abbildung 88 Vergleich der synthetisierten Nanopartikel aus Rutheniumcarbonyl in den Tetrahydrothiophen-basierten ILs C_4 – C_{10} .

Des Weiteren wurden alle Ansätze mittels IR untersucht (Abbildung 89, Abbildung 91, Abbildung 93, Abbildung 95, Abbildung 97, Abbildung 99 und Abbildung 101). Hierbei wurden die reine IL sowie die Dispersion vor und nach der Zersetzung vermessen. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die reine IL und die Dispersion nach der Zersetzung übereinstimmen, so dass keine Zersetzung der IL durch die Mikrowelle festgestellt werden konnte. Ebenfalls wird deutlich, dass die Zersetzung des $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ vollständig verlief. Nach der Zersetzung weisen die IR-Spektren keine CO-Banden (1980 cm^{-1} – 2050 cm^{-1})³⁵¹ mehr auf.

Im Nachfolgenden werden die ILs mit aufsteigender Kettenlänge nacheinander dargestellt.

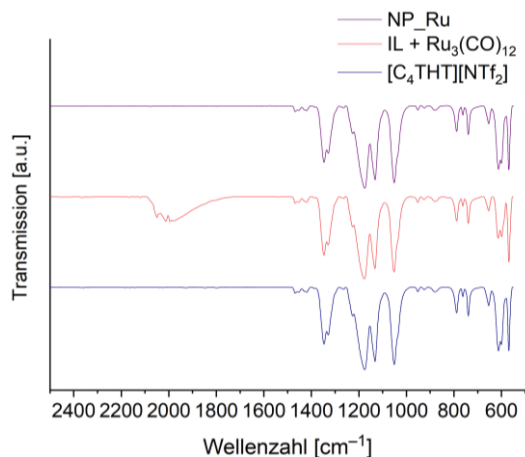


Abbildung 89 IR-Spektrum der reinen $[\text{C}_4\text{THT}][\text{NTf}_2]$ IL (blau), der Suspension aus IL und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ vor der Zersetzung (rot) und der Suspension nach der Zersetzung (lila).

Die für das $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ charakteristische CO Bande ist im Bereich von $1980\text{ cm}^{-1} - 2050\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Nach der thermischen Zersetzung ist diese Bande nicht mehr zu erkennen, was verdeutlicht, dass die Zersetzung des Precursors vollständig verlief. Des Weiteren ist zu erkennen, dass keine Zersetzung der IL vorliegt.

Im Weiteren wurde die Bildung der Partikel und deren Aggregation in der IL mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht (Abbildung 90).

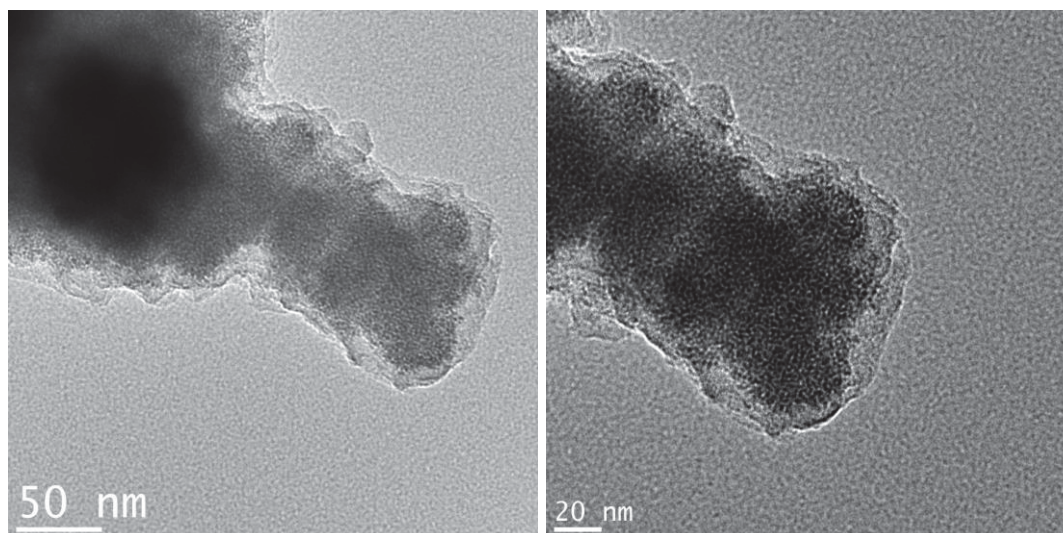


Abbildung 90 TEM-Aufnahmen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in $[\text{C}_4\text{THT}][\text{NTf}_2]$ nach der Zersetzung.

In Abbildung 90 sind die TEM-Aufnahmen der Probe zu erkennen. Daraus wird deutlich, dass viele sehr kleine, stark agglomerierte Partikel vorliegen. Diese sind von einer Schicht IL umgeben. So scheint die IL eine starke Wechselwirkung mit den Partikeln zu besitzen.

Auch für die Tetrahydrothiophen-basierte ionische Flüssigkeit mit einem Pentylrest wurden drei verschiedene IR-Spektren aufgenommen.

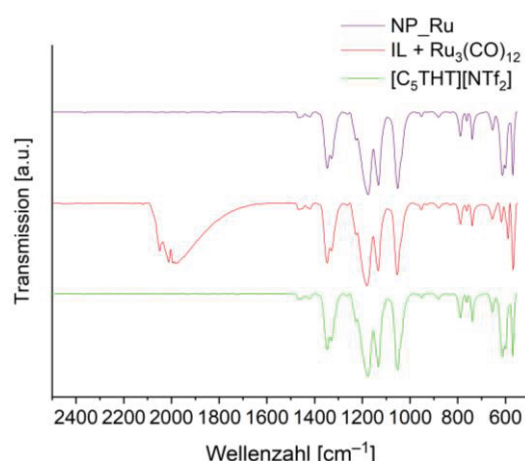


Abbildung 91 IR-Spektrum der reinen $[\text{C}_5\text{THT}][\text{NTf}_2]$ IL (grün), der Suspension aus IL und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ vor der Zersetzung (rot) und der Suspension nach der Zersetzung (lila).

Die Zersetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in $[\text{C}_5\text{THT}][\text{NTf}_2]$ verlief ebenfalls erfolgreich, die typische Bande im Bereich zwischen 1908 und 2050 cm^{-1} , die vor der Zersetzung deutlich zu erkennen

ist, ist nach dieser verschwunden. Auch diese IL hat sich durch die Mikrowellensynthese nicht verändert.

Um den Einfluss der IL auf die Nanopartikelsynthese zu untersuchen, wurde auch diese Probe mittels Transmissionselektronenspektroskopie untersucht (Abbildung 92).

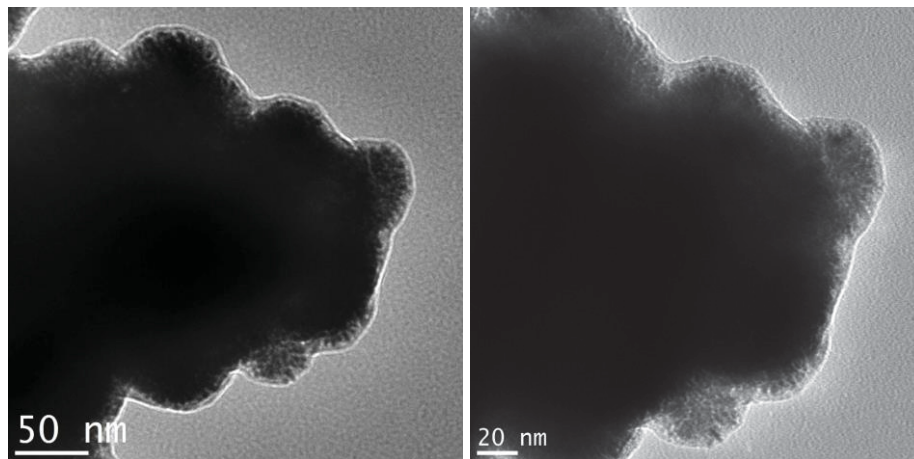


Abbildung 92 TEM-Aufnahmen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in $[\text{C}_5\text{THT}][\text{NTf}_2]$ nach der Zersetzung.

In Abbildung 92 wird deutlich, dass die Probe noch viele IL-Reste enthält. Ebenfalls scheint auch hier eine starke Wechselwirkung mit den Partikeln vorzuliegen und so lässt sich die IL nicht von den Partikeln waschen. Innerhalb der IL liegen wieder viele kleine, stark agglomerierte Partikel vor.

In Abbildung 93 sind die Vergleiche der IR-Spektren der C_6 -IL dargestellt.

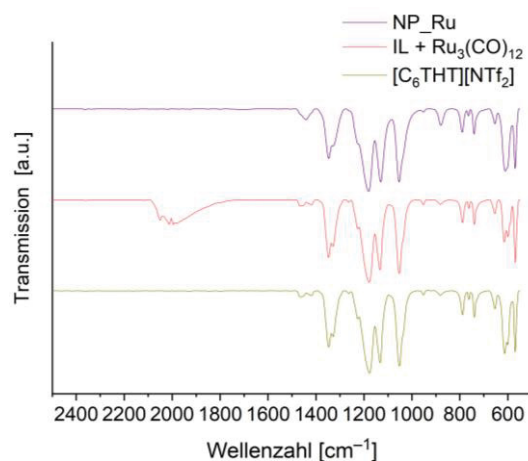


Abbildung 93 IR-Spektrum der reinen $[\text{C}_6\text{THT}][\text{NTf}_2]$ IL (dunkel gelb), der Suspension aus IL und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ vor der Zersetzung (rot) und der Suspension nach der Zersetzung (lila).

Die für das $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ charakteristische CO Bande ist im Bereich von 1980 cm^{-1} – 2050 cm^{-1} zu erkennen. Nach der thermischen Zersetzung ist diese Bande nicht mehr vorhanden, was verdeutlicht, dass die Zersetzung des Precursors vollständig verlief. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die IL nach der Zersetzung sich nicht von der reinen IL unterscheidet, so dass keine Zersetzung dieser vorliegt.

Für diese Probe wurde ebenfalls der Agglomerationseinfluss der ionischen Flüssigkeit auf die Bildung von Ruthenium-Nanopartikeln untersucht; dies ist in Abbildung 94 dargestellt.

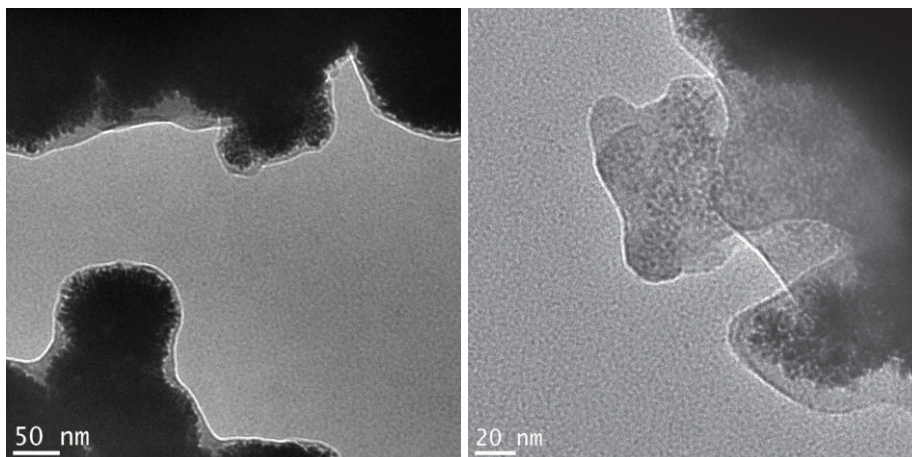


Abbildung 94 TEM-Aufnahmen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in $[\text{C}_6\text{THT}][\text{NTf}_2]$ nach der Zersetzung.

Abbildung 94 zeigt die TEM-Aufnahmen von den Partikeln in $[\text{C}_6\text{THT}][\text{NTf}_2]$. Hier wird deutlich, dass die Partikel stark agglomeriert in einer IL-Hülle vorliegen, so dass diese IL ebenfalls eine starke Wechselwirkung mit den Partikeln hat und nicht durch Waschen entfernt werden kann. Da für die Probe in $[\text{C}_7\text{THT}][\text{NTf}_2]$ kein eindeutiges Pulverdiffraktogramm aufgenommen werden konnte, wurde die Probe mittels SAED untersucht (Abbildung 95). Auch von dieser Probe wurden drei IR-Spektren aufgenommen.

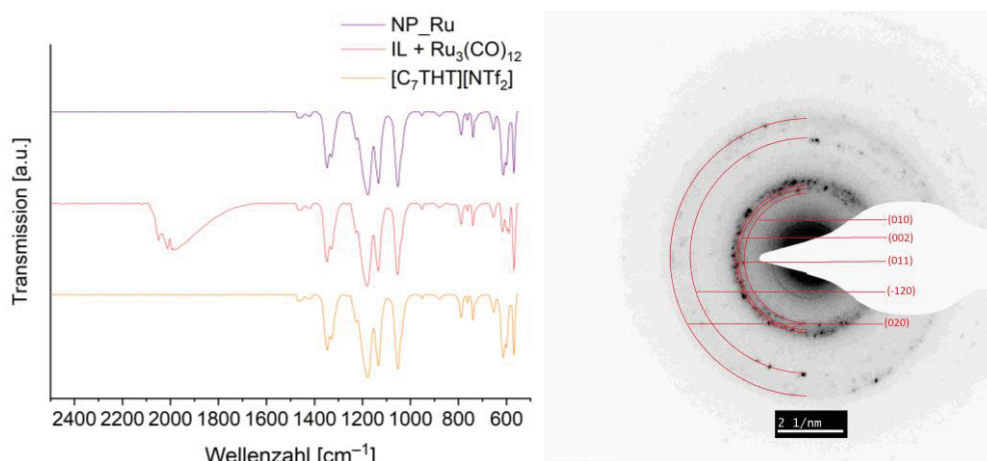


Abbildung 95 Links: IR-Spektrum der reinen $[\text{C}_7\text{THT}][\text{NTf}_2]$ IL (orange), der Suspension aus IL und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ vor der Zersetzung (rot) und der Suspension nach der Zersetzung (lila), rechts: SAED mit Rutheniumreferenz COD 1539052.

Bei dieser Probe zeigt sich ebenfalls, dass die IL sich durch die Mikrowellensynthese nicht verändert und die vollständige Zersetzung des $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ vorliegt. Das SAED kann eindeutig einer hexagonalen Rutheniumphase (COD: 1539052) mit der Raumgruppe P_{63}/mmc zugeordnet werden.

Die Nanopartikel wurden mittels TEM untersucht (Abbildung 96).

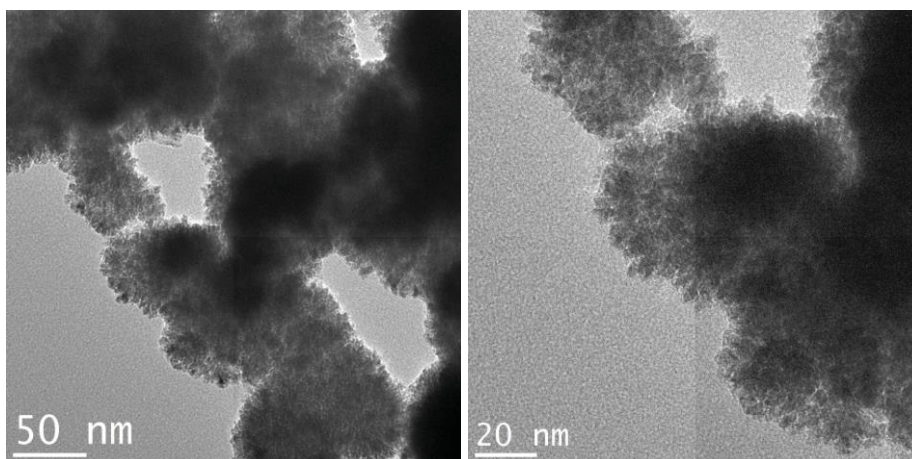


Abbildung 96 TEM-Aufnahmen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in $[\text{C}_7\text{THT}][\text{NTf}_2]$ nach der Zersetzung.

In Abbildung 96 sind die TEM-Aufnahmen der Probe zu erkennen. Daraus wird deutlich, dass viele sehr kleine, stark agglomerierte Partikel vorliegen. Diese sind von einer Schicht IL umgeben. So scheint die IL eine starke Wechselwirkung mit den Partikeln zu besitzen.

In Abbildung 97 sind drei IR-Spektren der Probe von $[\text{C}_8\text{THT}][\text{NTf}_2]$ dargestellt. Dabei wird die reine IL mit den Suspensionen vor und nach der Zersetzung verglichen.

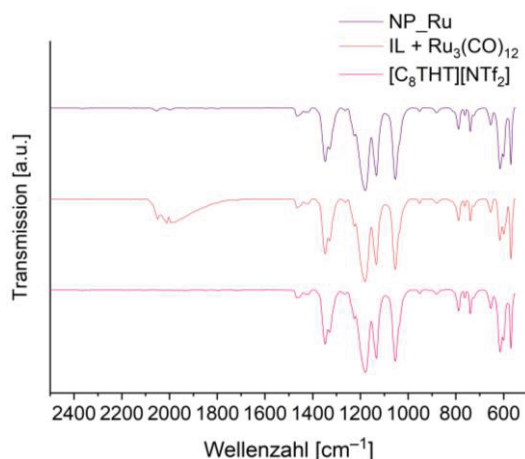


Abbildung 97 IR-Spektrum der reinen $[\text{C}_8\text{THT}][\text{NTf}_2]$ IL (pink), der Suspension aus IL und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ vor der Zersetzung (rot) und der Suspension nach der Zersetzung (lila).

In Abbildung 97 wird deutlich, dass die IL sich nach der Mikrowelle nicht verändert hat. Jedoch wird deutlich, dass bei dieser Probe keine vollständige Zersetzung des $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ vorliegt, da in der Suspension nach der Zersetzung noch Carbonyl-Schwingungen zu erkennen sind. Somit sind noch Reste der Precursors vorhanden.

Im anschließenden Schritt wurde die Bildung der Partikel und die Aggregation in der ionischen Flüssigkeit untersucht (Abbildung 98).

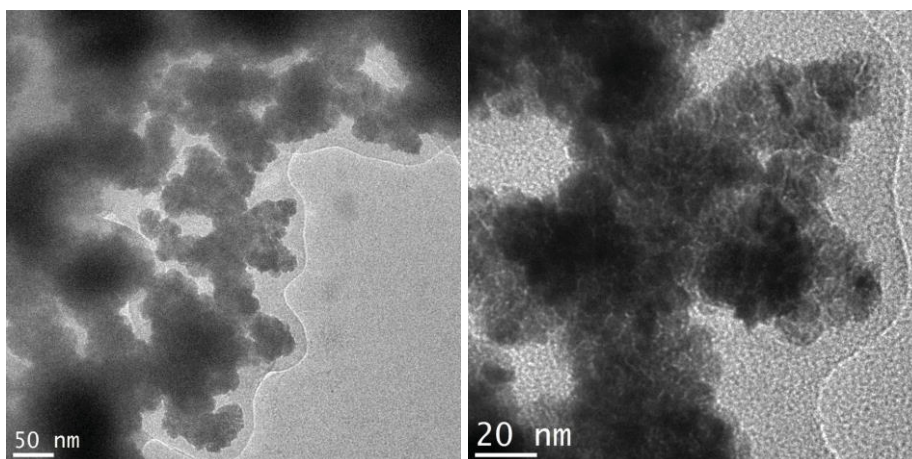


Abbildung 98 TEM-Aufnahmen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in $[\text{C}_8\text{THT}][\text{NTf}_2]$ nach der Zersetzung.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 98 zeigen deutlich, dass sich stark agglomerierte Partikel gebildet haben, welche von einer IL-Hülle umgeben sind. Diese scheint eine so starke Wechselwirkung mit den Partikeln zu besitzen, dass sie nicht mehr durch Acetonitril entfernt werden kann.

Analog zu den vorherigen Proben wurde auch die IL mit einem Nonylrest behandelt. Hierbei wurden ebenfalls IR-Spektren, sowie aufgrund des nicht eindeutigen PXRDs ein SAED aufgenommen (Abbildung 99).

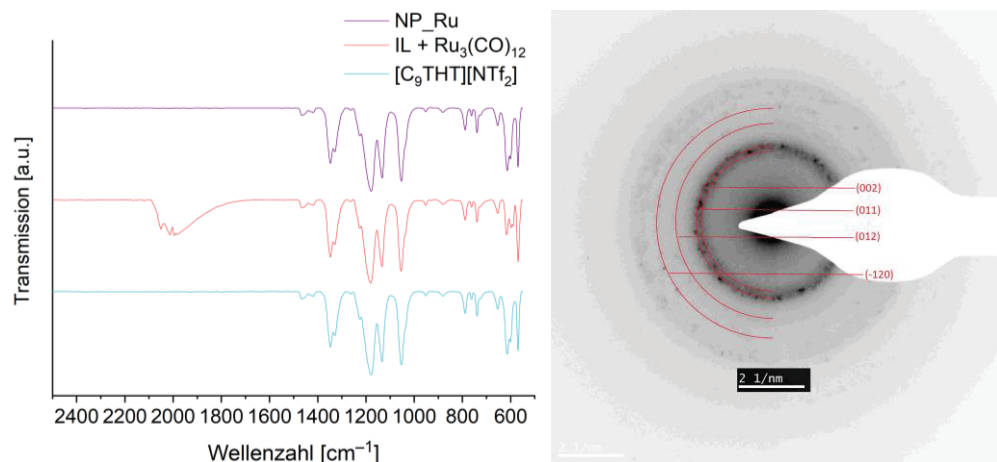


Abbildung 99 IR-Spektrum der reinen $[\text{C}_9\text{THT}][\text{NTf}_2]$ IL (türkis), der Suspension aus IL und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ vor der Zersetzung (rot) und der Suspension nach der Zersetzung (lila), rechts: SAED mit Rutheniumreferenz COD 1539052.

Bei dieser Probe zeigt sich ebenfalls, dass die IL sich durch die Mikrowellensynthese nicht verändert und die vollständige Zersetzung des $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ erfolgte. Das SAED kann eindeutig einer hexagonalen Rutheniumphase (COD: 1539052) mit der Raumgruppe P_{63}/mmc zugeordnet werden.

Analog zu den vorherigen Proben wurde hier der Einfluss der IL auf die Aggregation der Partikel untersucht (Abbildung 100).

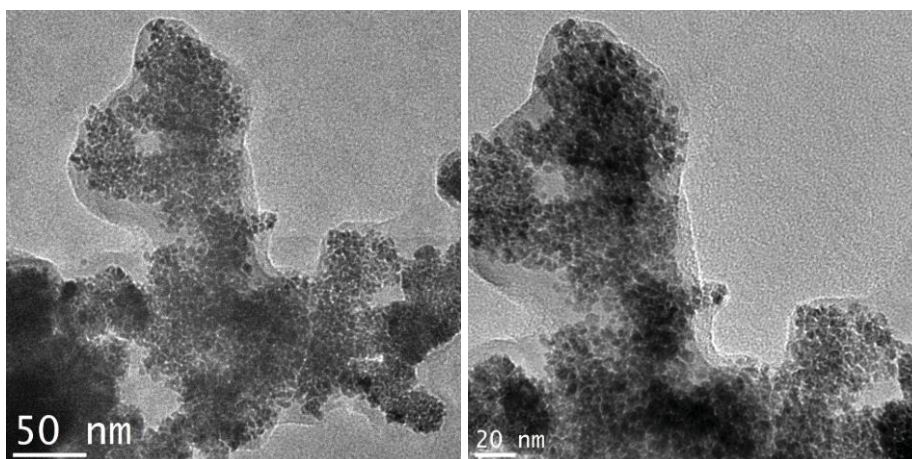


Abbildung 100 TEM-Aufnahmen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in $[\text{C}_9\text{THT}][\text{NTf}_2]$ nach der Zersetzung.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 100 verdeutlichen, dass viele agglomerierte Partikel vorliegen. Jedoch sind die Partikel hier besser zu erkennen, als in den anderen ionischen Flüssigkeiten. Hier ist es nicht möglich die ionische Flüssigkeit von den Nanopartikeln herunter zu waschen.

Für die letzte der synthetisierten ionischen Flüssigkeiten wurden die gleichen analytischen Untersuchungen durchgeführt. Die aufgenommenen IR-Spektren sind in Abbildung 101 dargestellt.

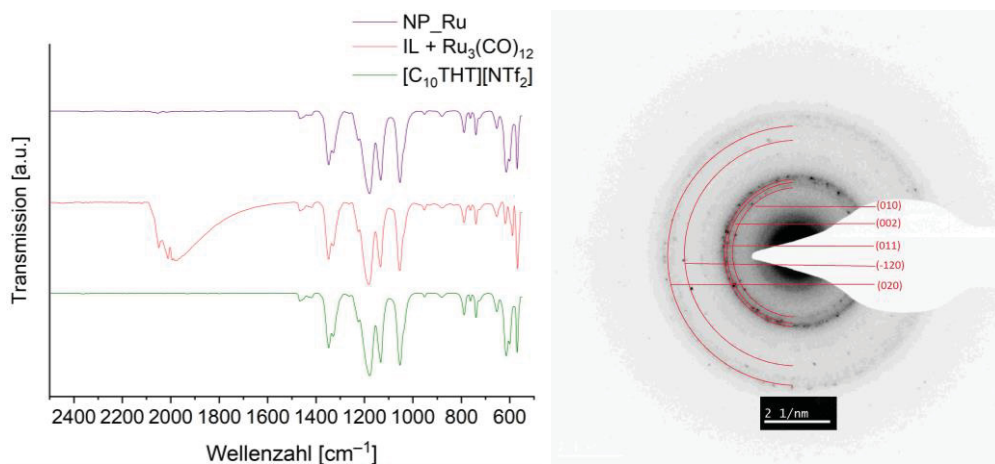


Abbildung 101 IR-Spektrum der reinen $[\text{C}_{10}\text{THT}][\text{NTf}_2]$ IL (olive), der Suspension aus IL und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ vor der Zersetzung (rot) und der Suspension nach der Zersetzung (lila) rechts: SAED mit Rutheniumreferenz COD 1539052.

Aus den IR-Spektren in Abbildung 101 wird deutlich, dass die Spektren der ionischen Flüssigkeit in reiner Form und der nach der Zersetzung die gleichen Spektren liefern und somit keine Zersetzung vorliegt. Der Vergleich der Spektren vor und nach der Zersetzung zeigt deutlich, dass die Zersetzung des $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ vollständig erfolgte.

Auch diese Probe wurde mittels TEM auf die Aggregationseigenschaften untersucht (Abbildung 102).

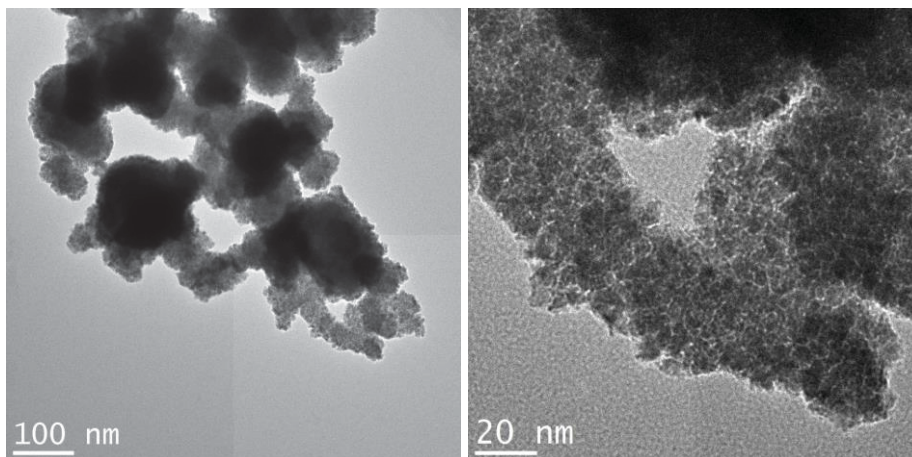


Abbildung 102 TEM-Aufnahmen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in $[\text{C}_{10}\text{THT}][\text{NTf}_2]$ nach der Zersetzung.

Die TEM-Untersuchungen zeigen, dass sich viele Partikel gebildet haben und diese stark agglomeriert vorliegen (Abbildung 102). Sie sind weiter von einer Hülle aus ionischer Flüssigkeit umgeben, die sich mit Acetonitril nicht abwaschen ließ.

So zeigten alle Synthesen von Ruthenium-Nanopartikeln starke Verunreinigungen mit Resten von ionischer Flüssigkeit, welche nicht abgetrennt werden konnten.

4.3 Hydrierung mit Ruthenium-Nanopartikeln

Um den Einfluss der starken Bindung der ionischen Flüssigkeit an die Nanopartikel auf die Hydrierung zu untersuchen, wurde die bekannte Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan untersucht. Diese ist für reine Ruthenium-Nanopartikel in unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten bereits bekannt.³¹³ Die Reaktionsbedingungen für die Hydrierung sind in Abbildung 103 dargestellt.

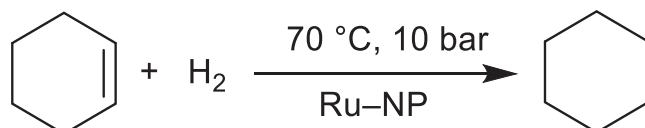


Abbildung 103 Reaktionsschema zur Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan mit Ru-NP.

Für die Hydrierung wurde 1 gew.% $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in $[\text{C}_5\text{THT}][\text{NTf}_2]$ suspendiert und unter den vorherigen Bedingungen zersetzt. Anschließend wurden die Nanopartikel mit Acetonitril gewaschen. Für die Hydrierung wurden sie mit 1 mL Cyclohexen versehen und an der Hydrieranlage mit 10 bar Wasserstoff beschickt. Nach 6 h konnte lediglich ein Verbrauch von 0.5 mmol aufgezeichnet werden.

Auch eine weitere Aktivierung der Partikel durch Immobilisierung auf TRGO (thermally reduced graphite oxide) oder CTF-1 (covalent triazine framework-1) führte nicht zu einem gewünschten Erfolg. Eine Vielzahl an Arbeiten belegt die katalytische Aktivität von immobilisierten Nanopartikeln.^{352,353} In Abbildung 104 sind die Hydrierkurven der reinen Ru-NP, der Partikel auf CTF-1 und TRGO-3000 immobilisiert dargestellt.

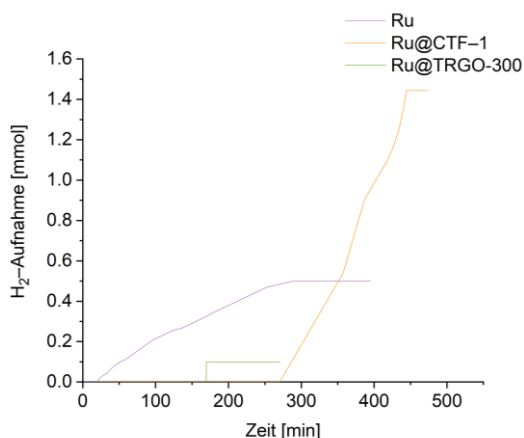


Abbildung 104 Vergleich der zeitabhängigen H_2 -Aufnahme [mmol] der Katalyse von Cyclohexen zu Cyclohexan der Ruthenium-NP in $[\text{C}_5\text{THT}][\text{NTf}_2]$ und der Immobilisierung auf TRGO-300 und CTF-1.

Die drei Hydrierkurven der Partikel zeigen alle unterschiedliche Verläufe. So startet die Katalyse mit reinen Ru-NP nach 19 min und endet nach 6 h bei einer Aufnahme von 0.5 mmol. Dies entspricht 4% der theoretischen Aufnahme. Die Partikel, welche auf TRGO-300 immobilisiert sind, zeigen nach 3 h eine abrupte Aufnahme an Wasserstoff (0.1 mmol). Dies entspricht 1% der theoretischen Aufnahme. Nach 4.5 h wurde die Katalyse unterbrochen, da keine

weitere Aufnahme zu erkennen war. Die Hydrierung der Partikel immobilisiert auf CTF-1 beginnt nach 4 h und steigt bis zu 7 h auf einen Verbrauch von 1.44 mmol. Doch auch hier erreicht die Katalyse ein Plateau bei einem theoretischen Verbrauch von 12%. Somit liegen alle Hydrierungen stark unter dem theoretischen Verbrauch.

Damit eine Verunreinigung des Precursors ausgeschlossen werden konnte, wurde eine Vergleich-Reaktion mit 1-Butyl-3-Methylimidazoliumtriflatimid [BMIm][NTf₂] durchgeführt. Bei dieser Hydrierung wurde bereits nach 4 h ein Verbrauch von 2.9 mmol festgestellt.

Die Plateaus, die bei der Hydrierung erreicht wurden, konnten nicht als Indiz für einen vollständigen Umsatz gedeutet werden. Da die Katalysen erst mit zeitlicher Verzögerung anfangen, wurden sie nach maximal 6 h abgebrochen. Um eine Veränderung der Partikel während der Katalyse auszuschließen, wurde von den Partikeln vor und nach der Katalyse ein PXRD aufgenommen. Die Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung 105 dargestellt.

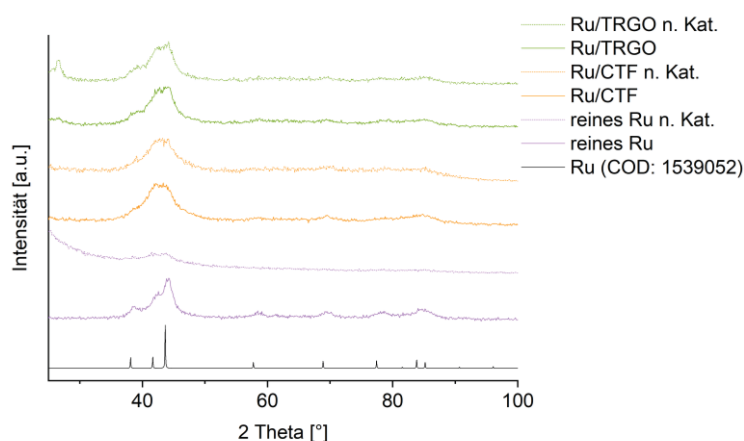


Abbildung 105 Darstellung der PXRDs von verschiedenen Ru-NP vor und nach der Katalyse (n. Kat.) mit der Referenz von Ruthenium (COD: 1539052).

Die Diffraktogramme zeigen eine deutliche Übereinstimmung mit der Rutheniumreferenz, jedoch wird auch deutlich, dass die immobilisierten Proben einen größeren amorphen Anteil aufweisen. Die Aufnahme der reinen Ruthenium-Nanopartikel nach der Katalyse gestaltete sich schwierig, da trotz Trocknung im Vakuum (10^{-3} bar) eine viskose Suspension übrigblieb. Somit wurde die Probe unter Scotch Tape gemessen, welches unter 25° 2 Theta einen intensiven breiten Reflex zeigt. Dadurch wird das gesamte Diffraktogramm geringer in seiner Intensität. Jedoch wird auch deutlich, dass die Probe an Kristallinität verloren hat. Die immobilisierten Proben zeigen nach der Katalyse keine signifikante Veränderung.

Die Effizienz von Katalysatoren wird am TOF-Wert (turn over frequency) gemessen. Durch den TOF-Wert wird die zeitabhängige katalytische Aktivität angegeben, jedoch bezieht er sich auf einen vollständigen Umsatz. Zur Vervollständigung wurden die entsprechenden TOF-Werte jedoch bestimmt (Tabelle 14).

Tabelle 14 Vergleich der TOF-Werte [h^{-1}] und der Zeit [h] durch die drei unterschiedlichen Ruthenium-Ansätze.

	Zeit [h]	TOF [h^{-1}]
Ru	6	43
Ru@CTF-1	7	30
Ru@TRGO-300	4.5	42

Die ermittelten TOF-Werte in Tabelle 14 verdeutlichen die schlechte Aktivität der Ruthenium-Nanopartikel. Der TOF-Wert von Vollmer *et al.*¹³² für reine Ruthenium-Nanopartikel bei 90 °C und 10 bar lag bei 293 [h^{-1}] und der von Marquardt *et al.*⁴⁵ für Ruthenium-Nanopartikel auf chemically derived graphene (CDG) bei 1540 [h^{-1}].

Da sich diese TOF-Werte auf einen vollständigen Umsatz beziehen, sind sie nicht mit denen in Tabelle 14 zu vergleichen, machen jedoch die mangelnde Aktivität der Partikel deutlich.

Durch die Katalysen konnte gezeigt werden, dass die mangelnde Aktivität der Ruthenium-Nanopartikel durch die Tetrahydrothiophen-basierten ionischen Flüssigkeiten hervorgerufen wird. Somit sind die Oberflächeneigenschaften der Ruthenium-Nanopartikel deaktiviert. Dies kann durch die Anlagerung der ionischen Flüssigkeit an den Partikeln kommen, was durch die TEM-Aufnahmen bestätigt wird, denn diese zeigten trotz gründlichem Waschen eindeutige Verunreinigungen von ionischen Flüssigkeiten.

5 Experimentaltteil

5.1. Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sind in der nachstehenden Liste tabellarisch aufgeführt (Tabelle 15).

Tabelle 15 Auflistung aller verwendeten Chemikalien.

Chemikalien	Reinheit [%]	Hersteller
Acetonitril ^a	HPLC	VWR Chemicals
Rutheniumcarbonyl	98 %	Strem Chemicals
Cyclohexen	–	Appli Chem
Dichlormethan ^a	p.a	Sigma-Aldrich
Aluminium(III)chlorid wasserfrei	98.5 %	Acros Organics
Eisenpentacarbonyl		Sigma-Aldrich
Kaliumhydroxid	≥ 85 %	Carl Roth
Lithium-bis(trimethylsilyl)amid		Sigma-Aldrich
1,3,5-Trimethylbenzol	≥ 98 %	Merck
Methanol ^b	99.99 %	Fisher Chemical
<i>n</i> -Hexan ^{a,b}	> 95 %	Chemsolute
Tributylphosphin	95 %	Acros Organics
Tetrahydrofuran ^b	HPLC grade.	Fisher Chemical
Toluol ^b	HPLC grade.	Fisher Chemical
Dinatriumtetracarbonylferrat		Sigma-Aldrich

^a aus mBraun Typ MS SPS-800 Lösungsmitteltrocknungsanlage, ^b mit Pump and Freeze entgast

5.2 Geräte und Messparameter

Die Zwischen- und Endprodukte wurden, sofern nicht anders gekennzeichnet, in einer Handschuhbox (*mBraun Labmaster 130*) unter Argon-Atmosphäre gelagert und abgewogen.

Die trockenen Lösemittel Acetonitril, *n*-Hexan und Dichlormethan wurden aus der Trocknungsanlage (*mBraun, Typ MB SPS-800*) vor jedem Ansatz frisch entnommen.

5.2.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem *Perkin Elementar Vario EL III* gemessen.

5.2.2 Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD)

Die Pulverdiffraktogramme wurden bei Raumtemperatur mit dem Gerät *D2 Phaser* der Firma *Brucker* gemessen. Die Messungen wurden mit einer Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54182 \text{ \AA}$) sowie einer Beschleunigungsspannung von 30 kV bei 10 mA durchgeführt. Es wurde ein Flachprobenhalter mit Polymilchsäurekuppel mit Strahlenteiler oder Scotch-Tape verwendet. Die Messzeit betrug zwischen 30 und 60 min.

5.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die aufgenommenen REM-Bilder wurden mit dem Gerät *JSM-6510LV* der Firma *Jeol* mit Wolfram- und LaB $_6$ -Kathode aufgenommen.

5.2.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Analysen wurden mit einer *TG Tarsus 209 F3* der Firma *Netzsch* gemessen. Dabei wurde ein Stickstoffstrom von 10 cm 3 /min verwendet und die Probe zwischen 30 und 600 °C vermessen. Die Temperatur wurde mit einer Heizrate von 5 K/min erhöht. Dabei wurden Aluminiumtiegel der Firma *THEPRO* verwendet.

5.2.5 Labormikrowelle

Die Nanopartikel wurden in der Labormikrowelle der Firma *CEM (Typ Discovery)* bei 50 W und 200 oder 230 °C synthetisiert. Die Reaktionszeit variierte dabei.

5.2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS-Messungen wurden an einem *Fisions/VG Scientific ESCALAB 200X* XP-Spektrometer bei einer Temperatur von 70 – 80 °C und einem Druck von 7.0×10^{-9} mbar vermessen. Der Probenwinkel betrug 33°. Dabei wurde eine polychromatische Al K α Strahlung (11 kV, 20 mA) und ein Emissionswinkel bei 0° verwendet.

5.2.7 Karl-Fischer-Titration (KFT)

Der Wassergehalt der ionischen Flüssigkeiten wurde mittels coulometrischer *Karl-Fischer-Titration* (AQUA 40.00) bestimmt. Dabei wurden die Messungen mittels Headspacemodul

durchgeführt. Das Gerät stammt von der Firma *Analytik Jena/ECH*. Die ionischen Flüssigkeiten wurden bei einer Temperatur von 170 °C vermessen.

Bei einer größeren Menge ionischer Flüssigkeit wurde 1 g IL eingewogen und vermessen. Für eine genauere Analyse wurde eine Kalibrierung verwendet.

Für die Kalibrierung und als Zusatz wurde als Wasserstandard Lactose-Monohydrat verwendet und die Kalibriergerade wurde mit einer Siebenpunkt-Kalibrierung zwischen 50 und 410 µg Wasser durchgeführt.

5.2.8 Ionenchromatographie (IC)

Die IC-Messungen wurden mit einem Chromatographen des Herstellers *Thermo Scientific Typ ICS 1100* durchgeführt. Als Vorsäule wurde die *IonPac® AG22* (4 x 50 mm) und als Trennsäule die *IonPac® AS22* (4 x 250 mm) verwendet. Das Injektionsvolumen betrug 25 µL. Die Leitfähigkeitsmessung erfolgte mit einem *AERS 500* selbstgenerierenden Suppressor. Das Gerät wird durch die *Chromeleon®* software (Version 7.1.0.898) kontrolliert. Zum Standardeluenten (4.5 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃ + 1.0 mmol·L⁻¹ NaHCO₃) wurden 30 vol.-% Acetonitril gemischt.

5.2.9 Transmissionselektronenspektroskopie (TEM)

Die TEM Aufnahmen wurden an einem *FEI Tecnai G2 F20* oder einem *CM20* der Firma *Philips* aufgenommen. Die Aufnahmen wurden bei Raumtemperatur mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV gemessen. Die Auswertung erfolgte mittels Digital Micrograph.

5.2.10 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Messungen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) wurden ebenfalls an einem *FEI Tecnai G2 F20* oder einem *CM20* der Firma *Philips* gemessen.

5.2.11 Selected area electron diffraction (SAED)

Die Diffraktogramme wurden ebenfalls am *FEI Tecnai G2 F20* durchgeführt.

5.2.12 Kernspinresonanz (NMR)

Die dargestellten ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden an einem *Avance III-600, Bruker Avance DRX-500* oder einem *Bruker Avance III-300* NMR-Spektrometer bei 298 K gemessen.

5.2.13 Hydrieranlage

Die Katalysereaktionen wurden in einem *Büchi*-Edelstahlautoklaven an einer Gasanlage durchgeführt. Die Dosierung und die Aufrechterhaltung erfolgte mittels bpc pressflow gas controller der Firma *Büchi*.

5.2.14 Infrarotspektroskopie (IR)

IR-Spektren wurden an einem *Bruker Tensor 37* IR mit *ATR* Zelle oder in Lösung mit einer Küvette mit KBr-Fenster zwischen 4000 – 600 cm⁻¹ vermessen.

5.3 Präparativer Teil

Im Nachfolgenden werden die Synthesen von ionischen Flüssigkeiten, Precursoren und Nanopartikeln beschrieben, die nicht im kumulativen Teil erklärt wurden.

5.3.1 Precursoren

5.3.1.1 Darstellung von Dikaliumtetracarbonylferrat

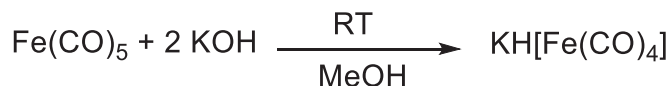


Abbildung 106 Synthese von Kaliumhydrogentetracarbonylferrat.

Zu einer Lösung aus 3.5 g (0.062 mol) Kaliumhydroxid in 15 ml Methanol wurden unter Kühlung 4.2 mL (6.1 g, 0.031 mol) Eisenpentacarbonyl gegeben. Nach 30 min wurde das Methanol unter vermindertem Druck entfernt und gegen Tetrahydrofuran ausgetauscht. Die entstandene Dispersion wurde mehrmals mit Tetrahydrofuran gewaschen.

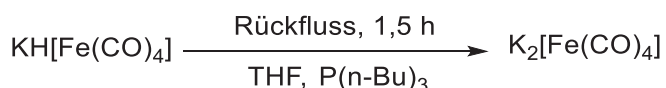


Abbildung 107 Umsetzung von Kaliumhydrogentetracarbonylferrat zu Kaliumtetracarbonylferrat.

6.06 g (0.029 mol) KH[Fe(CO)₄] wurden zusammen mit 5.89 g (0.029 mol) P(n-Bu)₃ in Tetrahydrofuran zum Rückfluss erhitzt, bis keine weitere Gasbildung zu erkennen war (ca. 1.5 h). Es fiel ein rosa Feststoff aus, der anschließend mehrfach mit Tetrahydrofuran gewaschen wurde. Der blass rosa Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und in der Handschuhbox unter Argon gelagert.

Ausbeute: 2.6 g (0.011 mol) = 34 % d. Th.

Charakterisierung:

IR: 1997 (w); 1907 (m, br); 1879 (s); 1741 (s, br); 699 (w); 637 (m, sh).

5.3.1.2 Darstellung von Aluminium-bis(bis(trimethylsilyl)amid)chlorid

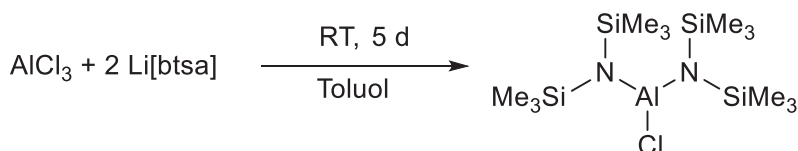


Abbildung 108 Synthese von Aluminium-bis(bis(trimethylsilyl)amid)chlorid.

3.55 g (0.02 mol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid wurden in 20 mL Toluol gelöst und zu einer Dispersion aus 1.42 g (0.01 mol) Aluminiumchlorid in Toluol gegeben. Anschließend wurde die Lösung 5 Tage gerührt. Das Toluol wurde unter Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 mL Hexan gelöst. Um das entstandene Lithiumchlorid abzutrennen, wurde die Lösung über Celite

filtriert. Die Lösung wurde eingeeengt und das Produkt im Kühlschrank bei 4 °C auskristallisiert. Das Produkt wurde in der Handschuhbox unter Argon gelagert.

Ausbeute: 1.86 g (0.005 mol) = 48 % d. Th.

Charakterisierung:

¹H-NMR: (C₆D₆, 300 MHz, 298 K): δ = 0.36 (s, –CH₃, 36H).

¹³C-NMR: (C₆D₆, 75 MHz, 298 K): δ = 6.06 (s, –CH₃).

IR: 1253 (s); 1179 (m); 1060 (m, br); 927 (s, br); 902 (s, br); 858 (s, br); 842 (s, br); 758 (m); 678 (m); 618 (w); 522 (w).

5.3.1.3 Darstellung von Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid)

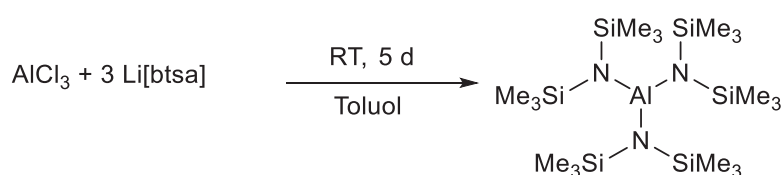


Abbildung 109 Darstellung von Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid).

5.02 g (0.03 mol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid wurden in 20 mL Toluol gelöst und zu einer Dispersion aus 1.42 g (0.01 mol) in Toluol gegeben. Die Dispersion wurde 5 Tage gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 20 mL Hexan gelöst. Die Dispersion wurde über Celite filtriert um das Lithiumchlorid abzutrennen. Danach wurde die Lösung eingeeengt und im Kühlschrank bei 4 °C auskristallisiert. Das Produkt wurde in der Handschuhbox unter Argon gelagert.

Ausbeute: 3.82 g (0.0075 mol) = 75 % d. Th.

Charakterisierung:

¹H-NMR: (C₆D₆, 300 MHz, 298 K): δ = 0.36 (s, –CH₃, 54H).

¹³C-NMR: (C₆D₆, 75 MHz, 298 K): δ = 6.06 (s, –CH₃).

IR: 1252 (s); 1179 (w); 1140 (m); 932-832 (s, br); 758 (m); 675 (s, sh); 620 (w); 520 (w); 481 (w, br).

5.3.1.4 Single-Source Precursor aus Aluminium-bis(bis(trimethylsilyl)amid)chlorid und Dikaliumtetracarbonylferrat

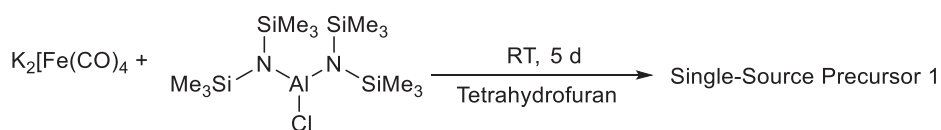


Abbildung 110 Darstellung von Single-Source Precursor 1.

0.355 g (0.0014 mol) K₂[Fe(CO)₄] und 0.52 g (0.0014 mol) [Al(btsa)₂Cl] wurden jeweils in 15 mL Tetrahydrofuran gegeben. Die Lösung von [Al(btsa)₂Cl] wurde dann unter Kühlung zu

der $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ Dispersion gegeben, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Die Lösung wurde 5 Tage gerührt. Das Tetrahydrofuran wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 mL Hexan gelöst und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde vom Produkt entfernt und in der Handschuhbox unter Argon gelagert.

Ausbeute: 0.08 g

5.3.1.5 Single-Source Precursor aus Aluminium-bis(bis(trimethylsilyl)amid)chlorid und Dinatriumtetracarbonylferrat

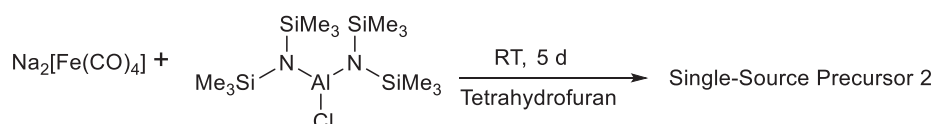


Abbildung 111 Darstellung von Single-Source Precursor 2.

0.52 g (0.0014 mol) $[\text{Al}(\text{btsa})_2\text{Cl}]$ wurden in 15 mL Tetrahydrofuran gelöst und 0.47 g (0.0014 mol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in 15 mL Tetrahydrofuran dispergiert. Die $[\text{Al}(\text{btsa})_2\text{Cl}]$ Lösung wurde unter Kühlung zu der Dispersion gegeben. Die Lösung wurde 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in 30 mL Hexan gelöst und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde vom Filtrat entfernt und in der Handschuhbox unter Argon gelagert.

Ausbeute: 0.03 g

5.3.1.6 Single-Source Precursor aus Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) und Dikaliumtetracarbonylferrat

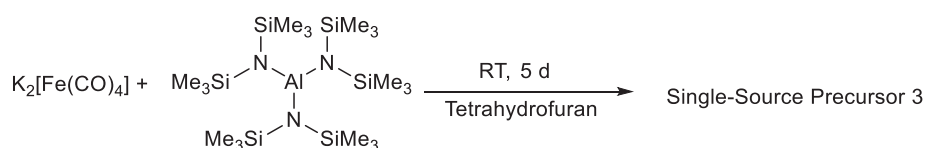


Abbildung 112 Synthese von Single-Source Precursor 3.

Zu einer Dispersion aus 0.252 g (0.001 mol) $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ wurde unter Kühlung eine Lösung aus 0.52 g (0.001 mol) $[\text{Al}(\text{btsa})_3]$ in 15 mL Tetrahydrofuran gegeben. Diese Lösung wurde dann 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Tetrahydrofuran unter reduziertem Druck entfernt und der verbleibende Rückstand in 30 mL Hexan gelöst. Das Produkt wurde über Celite filtriert, vom Lösungsmittel befreit und anschließend in der Handschuhbox unter Argon gelagert.

Ausbeute: 0.06 g

5.3.1.7 Single-Source Precursor aus Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) und Dinatriumtetracarbonylferrat

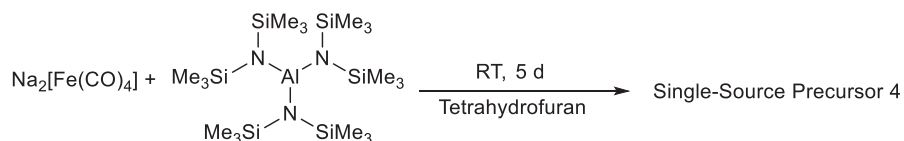


Abbildung 113 Synthese von Single-Source Precursor 4.

Eine Lösung aus 0.52 g (0.001 mol) $[\text{Al}(\text{btsa})_3]$ in 15 mL Tetrahydrofuran wurde unter Kühlung zu einer Dispersion aus 0.355 g (0.001 mol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ in 15 mL Tetrahydrofuran gegeben. Die entstandene Suspension wurde 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Tetrahydrofuran unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 30 mL Hexan gelöst und das Produkt über Celite filtriert. Das Produkt wurde anschließend getrocknet und in der Handschuhbox unter Argon gelagert.

Ausbeute: 0.08 g

5.3.2 Nanopartikelsynthese

5.3.2.1 Zersetzung von Lithium-Eisen-tris(bis(trimethylsilyl)amid) und Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid)

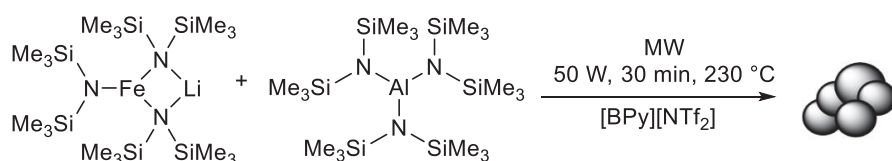


Abbildung 114 Synthese von Fe/Al-Nanopartikeln durch die Zersetzung von $[\text{LiFe}(\text{btsa})_3]$ und $[\text{Al}(\text{btsa})_3]$ in $[\text{BPy}][\text{NTf}_2]$.

0.0328 g (0.060 mmol) $[\text{LiFe}(\text{btsa})_3]$ und 0.0307 g (0.060 mmol) $[\text{Al}(\text{btsa})_3]$ wurden in 1 g $[\text{BPy}][\text{NTf}_2]$ für 24 h dispergiert und anschließend für 30 min bei 230 °C zersetzt. Danach wurden die Partikel mit Acetonitril gefällt und gewaschen. Die Partikel wurden getrocknet und in der Handschuhbox unter Argon gelagert.

Charakterisierung:

EDX: Fe 27 at.%, Al 73 at.%.

5.3.2.2 Zersetzung von Eisenpentacarbonyl und Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid)

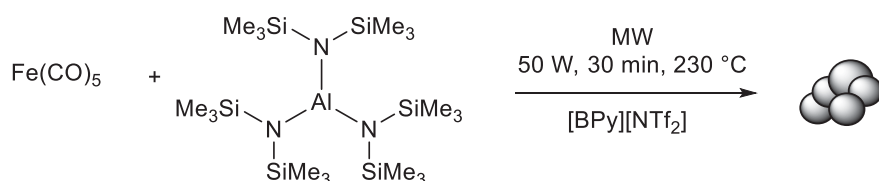


Abbildung 115 Synthese von Fe/Al-Nanopartikeln aus einem Dual-Source Ansatz von Eisenpentacarbonyl und $[\text{Al}(\text{btsa})_3]$ in $[\text{BPy}][\text{NTf}_2]$.

0.045 mL (0.065 g, 0.0188 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 0.010 g (0.0188 mmol) $[\text{Al}(\text{btsa})_3]$ wurden in 1 g $[\text{BPy}][\text{NTf}_2]$ über Nacht dispergiert und anschließend für 5 min bei 250 °C in der Mikrowelle zersetzt. Die Partikel wurden mit Acetonitril gefällt und gewaschen.

Charakterisierung:

EDX: Fe 79 at.%, Al 21 at.%.

Partikelgröße: 7 ± 2 nm (98 Partikel vermessen).

5.3.2.3 Hydrierung von Lithium-Eisen-tris(bis(trimethylsilyl)amid) und Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid)

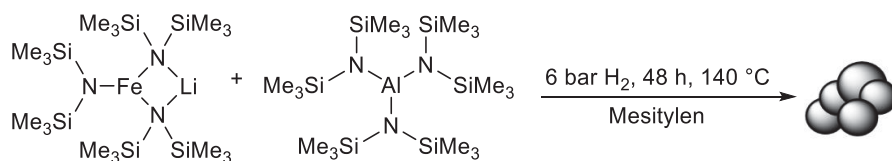


Abbildung 116 Synthese von Fe/Al-Nanopartikeln durch Hydrierung.

0.096 g (0.188 mmol) $[\text{LiFe}(\text{btsa})_3]$ und 0.096 g (0.188 mmol) $[\text{Al}(\text{btsa})_3]$ wurden in 2 mL Mesitylen für 48 h bei 140 °C unter 6 bar Wasserstoff hydriert. Anschließend wurde das Produkt mit Acetonitril gefällt und gewaschen. Zum Schluss wurden die Partikel unter vermindertem Druck getrocknet und in der Handschuhbox unter Argon gelagert.

Charakterisierung:

EDX: Fe 34 at.%, Al 66 at.%.

Partikelgröße: 29 ± 11 nm (87 Partikel vermessen).

5.3.2.4 Zersetzung von Aluminium-bis(bis(trimethylsilyl)amid)chlorid und Dikaliumtetracarbonylferrat als Single-Source Precursor

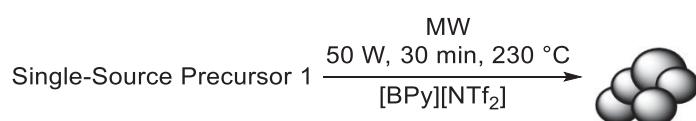


Abbildung 117 Synthese von Fe/Al-Nanopartikeln aus Single-Source Precursor 1 in der Mikrowelle.

0.03 g von Single-Source Precursor 1 wurden in 1 g $[\text{BPy}][\text{NTf}_2]$ für 24 h dispergiert und anschließend für 30 min bei 230 °C in der Mikrowelle zersetzt. Die Partikel wurden dann mit Acetonitril gefällt und gewaschen.

Charakterisierung:

EDX: Fe 15 at.%, Al 85 at.%

5.3.2.5 Zersetzung von Aluminium-bis(bis(trimethylsilyl)amid)chlorid und Dinatriumtetracarbonylferrat als Single-Source Precursor

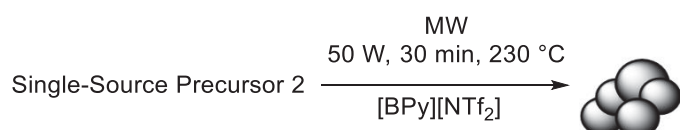


Abbildung 118 Synthese von Fe/Al-Nanopartikeln aus Single-Source Precursor 2 in der Mikrowelle.

0.03 g von Single-Source Precursor 2 wurden in 1 g [BPy][NTf₂] 24 h dispergiert und anschließend für 30 min bei 230 °C in der Mikrowelle zersetzt. Die Partikel wurden dann mit Acetonitril gefällt und gewaschen.

Charakterisierung:

EDX: Fe 67 at.%, Al 33 at.%

5.3.2.6 Zersetzung von Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) und Dikaliumtetracarbonylferrat als Single-Source Precursor

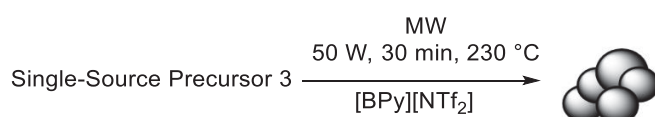


Abbildung 119 Synthese von Fe/Al-Nanopartikeln aus Single-Source Precursor 3.

0.03 g von Single-Source Precursor 3 wurden in 1 g [BPy][NTf₂] 24 h dispergiert und anschließend für 30 min bei 230 °C in der Mikrowelle zersetzt. Die Partikel wurden dann mit Acetonitril gefällt und gewaschen.

Charakterisierung:

EDX: Fe 62 at.%, Al 38 at.%

Partikelgröße: 8 ± 3 nm (226 Partikel vermessen).

5.3.2.7 Zersetzung von Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) und Dinatriumtetracarbonylferrat als Single-Source Precursor

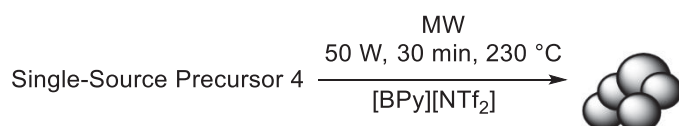


Abbildung 120 Synthese von Fe/Al-Nanopartikeln aus Single-Source Precursor 4 in der Mikrowelle.

0.03 g von Single-Source Precursor 3 wurden in 1 g [BPy][NTf₂] 24 h dispergiert und anschließend für 30 min bei 230 °C in der Mikrowelle zersetzt. Die Partikel wurden dann mit Acetonitril gefällt und gewaschen.

Charakterisierung:

EDX: Fe 85 at.%, Al 15 at.%

Partikelgröße: 7 ± 2 nm (96 Partikel vermessen).

5.3.2.8 Zersetzung von Eisenpentacarbonyl und Aluminium-tris(bis(trimethylsilyl)amid) als Single-Source Precursor

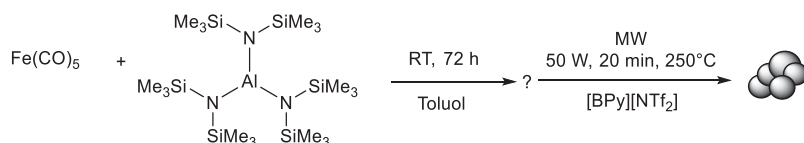


Abbildung 121 Synthese von Fe/Al-Nanopartikeln aus einem Single-Source Ansatz von Eisenpentacarbonyl und [Al(btsa)₃].

0.161 g [Al(btsa)₃] wurden in 5 mL Toluol gelöst und dann mit 0.1 mL Fe(CO)₅ versetzt und für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Toluol wurde entfernt und 1 g [BPy][NTf₂] dazu gegeben. Anschließend wurde 24 h dispergiert und die Dispersion für 20 min bei 250 °C zersetzt. Die entstandenen Partikel wurden mit Acetonitril gefällt und gewaschen.

5.3.2.9 Zersetzung von Eisenpentacarbonyl in Tetrahydrothiophen-basierten ionischen Flüssigkeiten

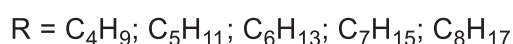
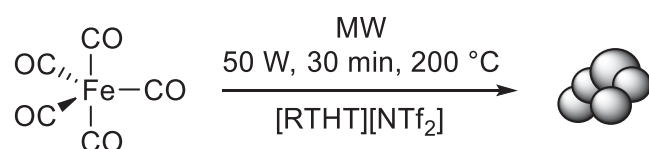


Abbildung 122 Synthese von Eisen-Nanopartikeln aus Eisenpentacarbonyl in Tetrahydrothiophen-basierten ILs.

Jeweils 33 mg (0.18 mmol) Fe(CO)₅ wurden über Nacht in der jeweiligen IL dispergiert und am nächsten Tag für 30 min bei 200 °C in der Mikrowelle zersetzt. Die Partikel wurden anschließend mit Acetonitril gefällt und gewaschen.

Charakterisierung:

Von allen Ansätzen wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen.

5.3.2.10 Zersetzung von Trirutheniumdodecarbonyl in Tetrahydrothiophen-basierten ionischen Flüssigkeiten

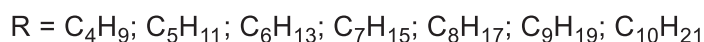
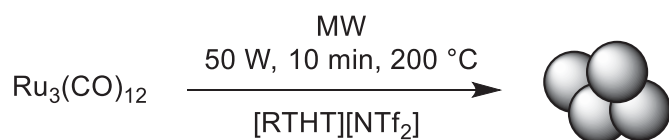


Abbildung 123 Synthese von Ruthenium-Nanopartikeln in Tetrahydrothiophen-basierten ILs.

Jeweils 11 mg (0.055 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wurden 24 h in der jeweiligen IL dispergiert und am nächsten Tag für 10 min bei 200 °C in der Mikrowelle zersetzt. Die Partikel wurden anschließend mit Acetonitril gefällt und gewaschen.

Charakterisierung:

Von allen Ansätzen wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen und mittels TEM untersucht. Die vollständige Zersetzung wurde mittels IR untersucht.

5.3.3 Hydrierung mit Ruthenium-Nanopartikeln

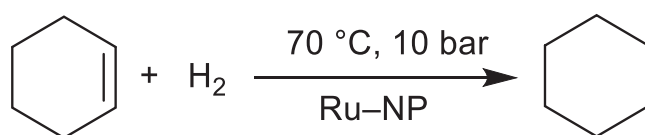


Abbildung 124 Versuchte Hydrierungsreaktion mit Ruthenium-Nanopartikeln.

Für die Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan wurden zunächst Ruthenium-Nanopartikel in [C₅][NTf₂] hergestellt. Zusätzlich wurden die Nanopartikel auf TRGO-300 und CTF-1 immobilisiert.

Die Partikel wurden mit Cyclohexen versehen und in einen Büchi-Edelstahlautoklaven mit Glasinlay gegeben. Dann wurde die Lösung auf 70 °C erhitzt und die Apparatur dreimal mit Wasserstoff gespült. Nach dem Erreichen der Temperatur (ca. 30 min) wurde das System mit Wasserstoff geflutet. Anschließend wurde der Wasserstoffverbrauch für 6 h in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen.

1. Ansatz: Ru-NP: 5.3 mg

Cyclohexen: 1.05 g (0.0128 mol)

Verbrauch: 0.5 mmol

2. Ansatz: Ru-NP: 6.0 mg

CTF-1: 12.0 mg

Cyclohexen: 1.01 g (0.0123 mol)

Verbrauch: 1.44 mmol

3. Ansatz: Ru-NP: 5.1 mg

TRGO-300: 10.01 mg

Cyclohexen: 0.92 g (0.0112 mol)

Verbrauch: 0.1 mmol

6 Zusammenfassung

Im ersten Teilgebiet dieser Dissertation wurden neue mono- und bimetallische Nanopartikel synthetisiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst die Immobilisierung von Metallfluorid-Nanopartikeln auf TRGO untersucht. Die Ergebnisse sind in der Veröffentlichung „Synthesis of metal-fluoride nanoparticles supported on thermally reduced graphite oxide“ zusammengefasst.²⁶⁶

Die Metallfluorid-Nanopartikel wurden aus den Metallamidinaten ($M\{MeC[N(iPr)_2]\}_n$) mit $M = Fe(II), Co(II), Pr(III)$ und dem Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)europium ($Eu(dpm)_3$) mittels nasschemischer Synthese hergestellt und auf TRGO immobilisiert. Hierbei diente die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborat $[BMIm][BF_4]$ als Reaktionsmedium für die mikrowelleninduzierte Synthese.

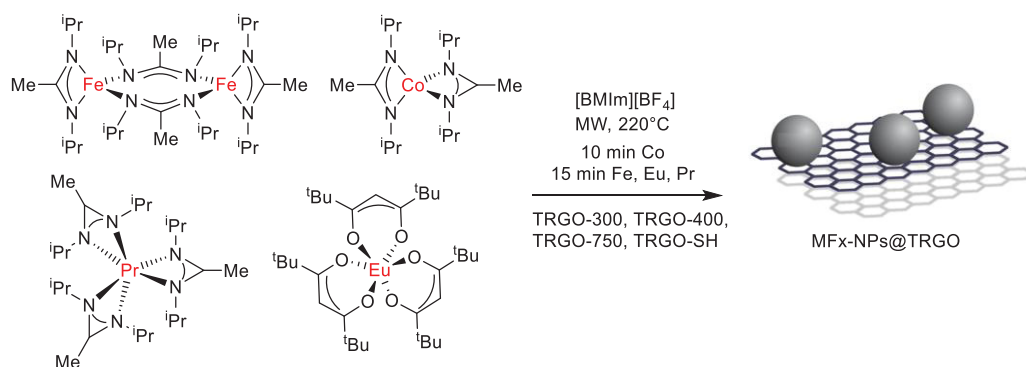


Abbildung 125 Synthese der Metallfluorid-Nanopartikel auf TRGO immobilisiert.

Die Immobilisierung erfolgt um die Nanopartikel als potenzielles Kathodenmaterial für Akkumulatoren besser zugänglich zu machen. Dabei wurden vier verschiedene TRGOs verwendet. Die Phase der Partikel wurde mittels PXRD bestätigt und die Größenverteilung der Partikel mittels PXRD und TEM (Tabelle 16) ermittelt.

Tabelle 16 Übersicht der MF_x-NP auf TRGO.

Precursor	Phase, MF _x -NP ^b auf TRGO	PXRD Ø [nm] ^c	TEM Ø (σ) [nm] ^{d, e}	TEM Ø (σ) [nm] ^d ohne TRGO
TRGO-300				
Fe(AMD) ₂	FeF ₂	8-30	26 (± 7) 102 (± 41) ^f	65 (± 18) ^g
Co(AMD) ₂	— ^h	16-31	— ^h	43 (± 11) ^g
Pr(AMD) ₃	PrF ₃	9-17	15 (± 4)	11 (± 6) ^g
Eu(dpm) ₃	EuF ₃	15-21	14 (± 6)	21 (± 7) ⁱ
TRGO-400				
Fe(AMD) ₂	FeF ₂	9-20	30 (± 10)	65 (± 18) ^g
Co(AMD) ₂	— ^h	16-31	— ^h	43 (± 11) ^g
Pr(AMD) ₃	PrF ₃	10-14	10 (± 3)	11 (± 6) ^g
Eu(dpm) ₃	EuF ₃	13-21	14 (± 4)	21 (± 7) ⁱ
TRGO-750				
Fe(AMD) ₂	FeF ₂	10-26	6 (± 2)	65 (± 18) ^g
Co(AMD) ₂	— ^h	21-38	— ^h	43 (± 11) ^g
Pr(AMD) ₃	PrF ₃	8-16	17 (± 4)	11 (± 6) ^g
Eu(dpm) ₃	EuF ₃	14-22	18 (± 4)	21 (± 7) ⁱ
TRGO-SH				
Fe(AMD) ₂	FeF ₂	16-28	6 (± 2)	65 (± 18) ^g
Co(AMD) ₂	CoF ₂	— ^j	9 (± 2)	43 (± 11) ^g
Pr(AMD) ₃	PrF ₃	14-21	6 (± 2)	11 (± 6) ^g
Eu(dpm) ₃	EuF ₃	13-23	15 (± 5)	21 (± 7) ⁱ

^a 0.5/0.25 gew.% MF_x-NP/[BMIm][BF₄] Dispersionen, erhalten durch mikrowellengestützte Synthese für 10 min für Co, 15 min für Fe, Pr und Eu Precursoren bei 220 °C. ^b Die Phase der Nanopartikel wurde mittels PXRD ermittelt. ^c Durchmesser durch die Scherrer Gleichung berechnet, Scherrer-faktor: 1; anisotrope Defekte wurden nicht berücksichtigt. Ein Bereich ist angegeben für die Werte aus verschiedenen Reflexen. ^d Durchmesser (Ø) und Standardabweichung (σ). ^e Auszählung aus mindestens 50 Partikeln. ^f Breite und Länge der Stäbchen. ^g Daten aus Lit. 186. ^h Keine separierten Nanopartikel. ⁱ Daten aus Lit.³⁵⁴. ^j Keine Reflexe im PXRD.

Es wurden TEM-Bilder aufgenommen um zu untersuchen, ob die NP auf dem TRGO immobilisiert sind, oder sich nur neben diesem befinden (Abbildung 126).

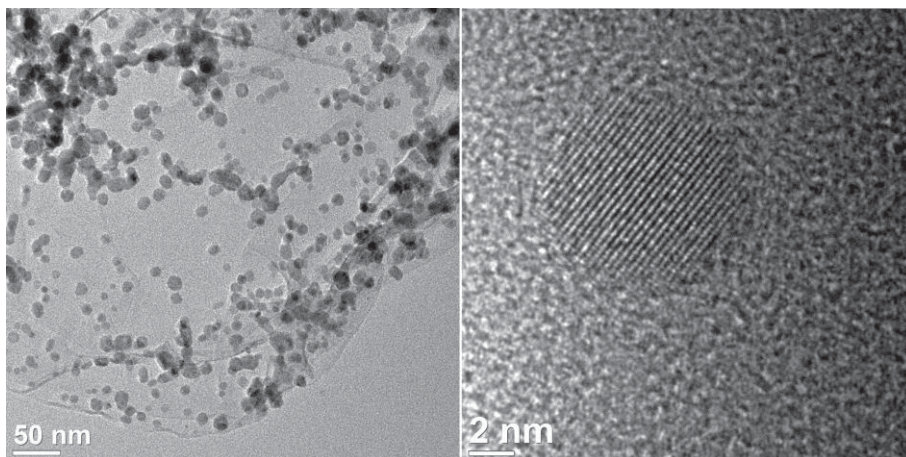


Abbildung 126 TEM Aufnahmen von $\text{PrF}_3@\text{TRGO-400}$ aus $[\text{Pr}(\text{AMD})_3]$ in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$.

Es konnte gezeigt werden, dass sich die NP auf dem TRGO befinden. TRGO besitzt trotz unterschiedlicher Synthesetemperaturen immer noch Sauerstofffunktionalitäten an der Oberfläche. Diese bieten reaktive Stellen, die die Keimbildung und somit das Wachstum von NP unterstützen. TRGO wird allgemein als gutes Basismaterial für hochbeladene Nanopartikel-Graphen-Hybridmaterialien gesehen.²⁹⁷ Der Vorteil von Batterien mit eingebautem nanoskaliertem Material liegt darin, dass sie kurze Ladezeiten, lange Lebensdauern und hohe Kapazitäten besitzen.^{355,356} Die dargestellten $\text{FeF}_2\text{-NP@TRGO-400}$ wurden als Kathodenmaterial getestet (Abbildung 127).

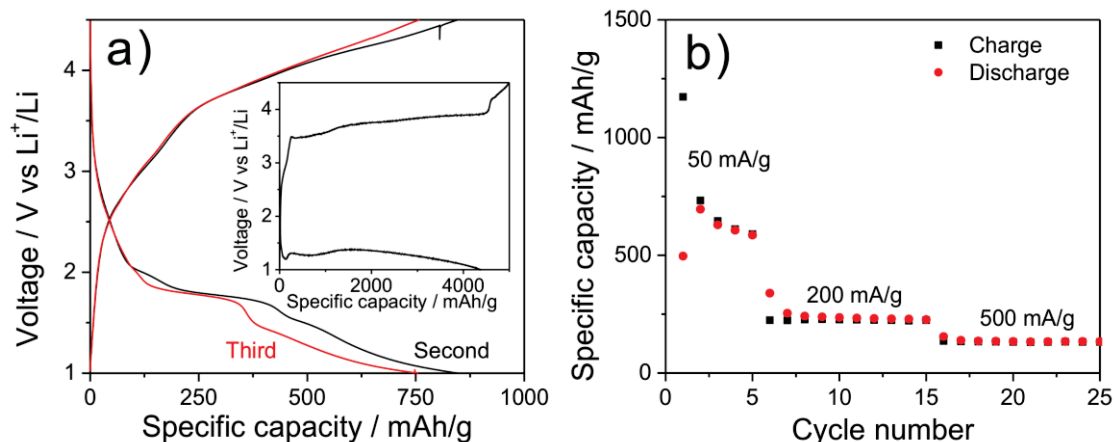


Abbildung 127 Die elektrochemische Leistung von $\text{FeF}_2@\text{TRGO-400}$ als Kathodenmaterial für Lithiumionenbatterien. a) Die galvanostatischen Lade-/Entladeprofile bei einem Strom von 50 mA/g. Der Einschub stellt das Profil des ersten Zyklus dar. b) Die Zyklenperformance nach einer Aktivierung mit drei Zyklen.

Dabei konnte im ersten Zyklus eine Kapazität von 800 mAh/g gefunden werden. Die vorhandene Vertiefung vor dem Plateau bei der Entladung spricht für die Reduktionsreaktion. Auch beim Ladevorgang sind Oxidationsprozesse zu erkennen. Die große Spannungshysterese zwischen dem Entlade- und dem Ladevorgang spricht dabei für einen schleppenden Vorgang. Die höhere Kapazität bei dem jeweils ersten Zyklus deutet auf die Bildung einer Fest-Elektrolyt-Grenzfläche hin. In weiteren Zyklen stabilisierte sich die Kapazität auf 500 mAh/g und sinkt dann auf 220 und 130 mAh/g. Die Stromdichte steigt dabei auf 200 bzw. 500 mA/g. Aus diesen

Ergebnissen konnte für die FeF₂-NP@TRGO-400 eine gute Zyklenperformance gedeutet werden.

In einer weiteren Arbeit wurde die Bildung von bimetallic Fe/Al-Nanopartikeln untersucht. Hier wurden zwei verschiedene Syntheserouten verfolgt. Ein Teil der Ergebnisse ist in der Publikation „Synthesis of plasmonic Fe/Al nanoparticles in ionic liquids“³²⁶ zusammengefasst; weitere Ansätze sind im Kapitel 4 zu finden.

Zunächst wurden verschiedene Ansätze nach dem Bottom-Up Verfahren durchgeführt, hierfür wurden die Precursoren in IL dispergiert und mittels Mikrowellenstrahlung zersetzt. Viele der Ansätze konnten keiner eindeutigen Phase zugeordnet werden. Die Dual-Source Ansätze mit FeCl₂ und LiAlH₄ oder [LiFe(btsa)₃] und LiAlH₄ führten zu der Bildung von FeAl-Nanopartikeln, diese lagen jedoch auf einem amorphen Hintergrund, welcher nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Sehr kleine Fe/Al-Nanopartikel aus dem Dual-Source Ansatz mit Fe(CO)₅ und (AlCp*)₄ waren fast vollständig oxidiert und konnten als FeAl₂O₄-Nanopartikel identifiziert werden (Abbildung 128).

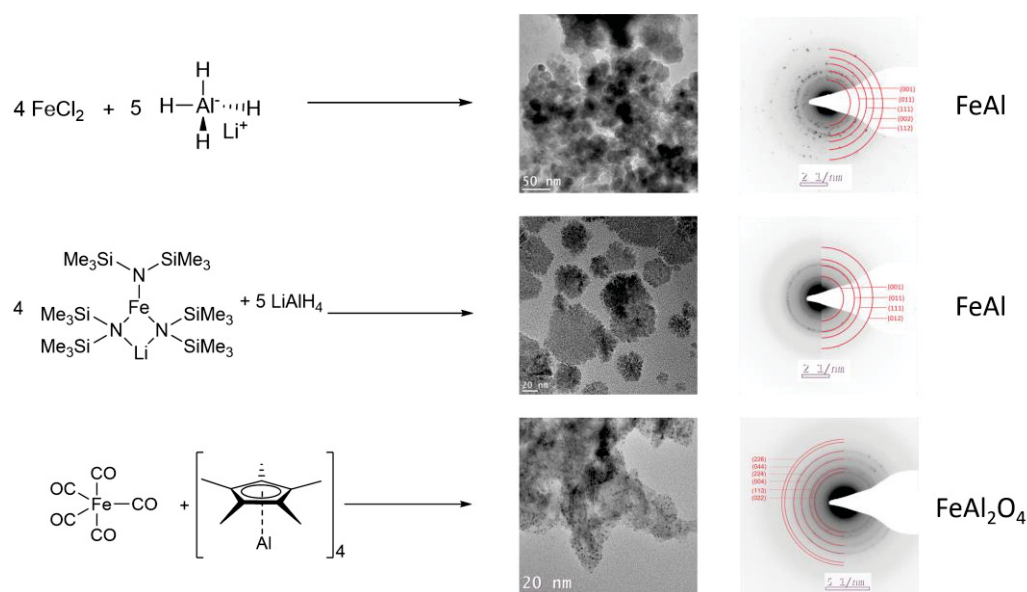


Abbildung 128 Übersicht der Bottom-Up Ansätze mit kristalliner Zuordnung.

Für das Top-Down Verfahren wurde ein Magnetron Co-Sputter System verwendet, mit Targets aus metallischem Eisen und Aluminium und Argon als Sputtergas. Die Analyse eines Wafers mittels XPS ergab eine Zusammensetzung von 24 at.% Eisen und 76 at.% Aluminium. Die Ergebnisse stimmen mit den EDX Ergebnissen überein. Die gesputterten Nanopartikel in der IL [OPy][NTf₂] zeigten eine unerwartete rote Farbe, welche als Absorptionsmaximum bei 520 nm nachgewiesen werden konnte. Die Farbe ähnelt dabei der Oberflächen-plasmonenresonanz von Au-Nanopartikeln, was darauf hindeutet, dass Fe/Al-Nanopartikel in der richtigen Größe die elektronische Oberflächenstruktur von Au-Nanopartikeln einschließlich deren

Bandlücke nachahmen. Mittels TEM konnten die Partikel in [OPy][NTf₂] im Vakuum nachträglich weiter kristallisiert werden. So konnten mehr kristalline Bereiche erzeugt und diese mittels FFT der Fe₄Al₁₃-Phase zugeordnet werden.

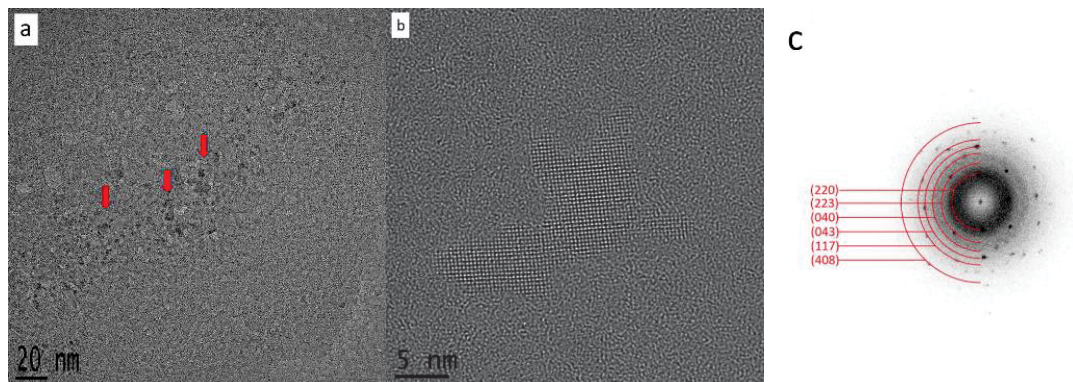


Abbildung 129 (a) TEM-Bild von Fe/Al-Nanopartikeln, die mittels Elektronenstrahl kristallisiert wurden. (b) HRTEM von einem einzelnen Partikel. (c) FFT der Nanopartikel und die Zuordnung basierend auf der ICSD 151129 für (bulk) Fe₄Al₁₃.

Alle durchgeführten Ansätze sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17 Übersicht aller durchgeführten Fe/Al-Nanopartikel Ansätze.

Methode	Ionische Flüssigkeit	Metallquelle	Kristalline Phase ^b	Größe [nm]	Referenz
Bottom-up	[OPy][NTf ₂]	FeCl ₂ , LiAlH ₄	FeAl	- ^c	326
		[LiFe(btsa) ₃], LiAlH ₄	FeAl	10 ± 2 ^d	
	[BMIm][NTf ₂]	Fe(CO) ₅ , (AlCp*) ₄	FeAl ₂ O ₄	1.0 ± 0.5 ^d	
		Fe ₂ (CO) ₉ , (AlCp*) ₄	none	- ^c	
		(CO) ₄ FeAlCp*	none	- ^c	
	[BPy][NTf ₂]	[LiFe(btsa) ₃], [Albtsa ₃]	none	52 ± 9 ^d	Kapitel 4
		Fe(CO) ₅ , [Albtsa ₃]	none	6 ± 1 ^d	
		Single-Source 1	none	- ^c	
		Single-Source 2	none	- ^c	
		Single-Source 3	none	8 ± 1 ^d	
		Single-Source 4	none	6 ± 1 ^d	
		{Fe(CO) ₅ , [Albtsa ₃]}	none	- ^c	
	H ₂ , Mesitylen ^e	[LiFe(btsa) ₃], [Albtsa ₃]	none	82 ± 11 ^d	
Top-down	[OPy][NTf ₂]	Fe, Al target	Fe ₄ Al ₁₃ ^f	2-4 ^g	326
	[BPy][NTf ₂]		n.v. ^h	2-4 ^g	
	[BMIm][NTf ₂]		n.v. ^h	2-4 ^g	

^a 1 gew.% Metall-NP/IL Dispersionen erhalten durch mikrowellengestütztes Erhitzen für 30 min bei 230 °C. ^b Die Identität der kristallinen Phase der Nanopartikel wurde durch Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD), selected area electron diffraction (SAED) oder fast Fourier transformation (FFT) im TEM bestimmt. ^c Keine separierten Partikel gefunden. ^d Durchschnittlicher Durchmesser (Ø). Mindestens 100 Partikel wurden für die Größenbestimmung verwendet. ^e Hydrierung mit Wasserstoff in Mesitylen für 48 h bei 140 °C und 6 bar. ^f Phasenbestimmung nach 100 h glühen bei 100 °C. ^g Bereich der Partikelgröße aus verschiedenen TEM Bildern. ^h n.v. = nicht verfügbar, aber es wurden die gleichen Synthesebedingungen wie für die Probe in [OPy][NTf₂] verwendet, jedoch ohne anschließendes Tempern, was die Phasenbestimmung aufgrund geringer Kristallinität verhinderte.

Weiterhin konnte die systematische Synthese von Tetrahydrothiophen-basierten ionischen Flüssigkeiten durchgeführt werden (Abbildung 130).

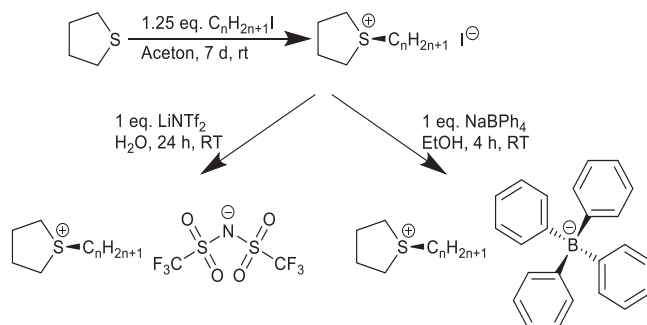


Abbildung 130 Synthese der $[C_nTHT]^+$ -Verbindungen ausgehend von Tetrahydrothiophen.

Zunächst konnten die Iodid Verbindungen synthetisiert und mittels 1H - und ^{13}C -NMR charakterisiert werden. Es konnte festgestellt werden, dass bis zu 40% an Verunreinigung mit Iodalkanen in den Iodiden bleibt, da diese aufgrund ihres hohen Siedepunktes nicht im Vakuum und auch nicht durch Extraktion entfernt werden konnten. Es war möglich von $[C_9THT][I]$ eine Einkristallstruktur zu messen (Abbildung 131).

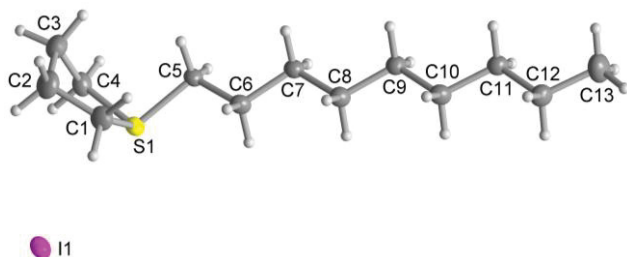


Abbildung 131 Molekülstruktur eines Ionenpaares von 1-Nonylthiopheniumiodid.

Für die weitere Strukturaufklärung wurde das Iodid in ethanolischer Lösung gegen Tetraphenylborat ausgetauscht. Von Butyl, Pentyl und Octyl konnten Kristallstrukturen vermessen werden (Abbildung 132).

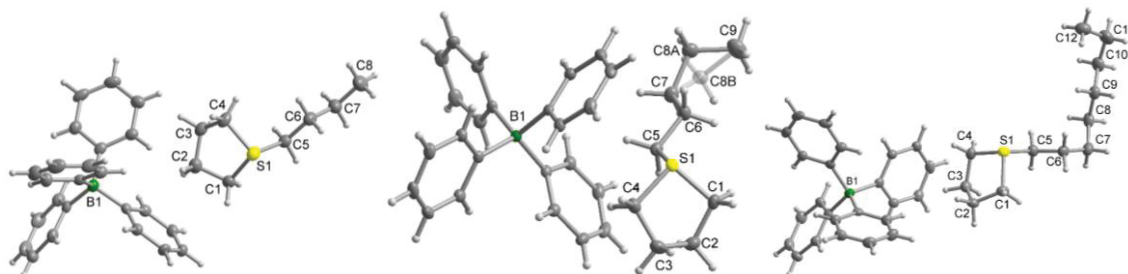


Abbildung 132 Kristallstrukturen von $[C_4THT][BPh_4]$, $[C_5THT][BPh_4]$ und $[C_8THT][BPh_4]$.

Weiter wurden die Iodide zu RTILs umgesetzt, indem ein Anionenaustausch mit $[NTf_2]^-$ erfolgte. Die RTILs wurden vollständig mittels NMR, EA, IC, KFT und TGA analysiert und konnten mit einer Anionenreinheit von 99% und einem Wassergehalt unter 10 ppm (außer $[C_4THT][NTf_2]$ unter 100 ppm) synthetisiert werden. Es wurden Viskositäten, Dichten und

Dampfdrücke experimentell bestimmt und mit den PC-SAFT modellierten verglichen. Die temperaturabhängige Dichte und Viskosität bilden zwei wichtige Parameter für die Verwendung in verschiedenen Prozessen. Dabei zeigten die $[C_nTHT][NTf_2]$ -ILs eine steigende Viskosität mit zunehmender Länge der Alkylkette während die Viskosität mit steigender Temperatur abnimmt. Dies gilt ebenso für die Dichte, wobei diese auch mit der steigenden Kettenlänge abnimmt. Neben den beiden Eigenschaften konnten auch die Dampfdrücke der ILs gemessen werden, in dem Temperaturbereich welcher für Anwendungen interessant ist. Die Dampfdrücke stellten sich als extrem klein dar. Es war möglich, daraus die Verdampfungsenthalpien zu berechnen. Die Verdampfungsenthalpien zeigten eine monotone Zunahme mit der Kettenlänge. Die Modellierung mittels PC-SAFT zeigten sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Zum Schluss konnten noch die Löslichkeiten der ILs in Wasser bestimmt werden. Dabei zeigte sich eine Abnahme der Löslichkeit mit steigender Kettenlänge. Dieser Trend konnte auch mittels PC-SAFT bestätigt werden.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung der Tetrahydrothiophen-basierten ionischen Flüssigkeiten wurden diese auf ihre Anwendungsmöglichkeiten getestet. Zunächst wurde untersucht, wie die ILs sich als Stabilisierungsreagenz für die Synthese von Nanopartikeln eignen. Bei der Synthese von Fe-Nanopartikeln konnten keine Reflexe im PXRD gemessen werden, woraus geschlossen werden kann, dass die Synthese nicht erfolgreich war. Für die Synthese mit Rutheniumcarbonyl als Precursor konnten Ruthenium-NP identifiziert werden, die sich in den TEM-Bildern noch stark mit ionischer Flüssigkeit überzogen zeigten. Die synthetisierten Nanopartikel wurden anschließend in der Hydrierung von Cyclohexen getestet, zeigten jedoch kaum katalytische Aktivität. Da die Verwendung der ionischen Flüssigkeiten für die Synthese der Nanopartikel nicht erfolgreich war, wurden sie als Additive in einer anderen katalytischen Reaktion verwendet. Dafür wurde die enzymatische Reaktion von 4-Methylacetophenon (Me-ACP) zu 1-(4-Methylphenyl)ethanol (Me-PE) ausgewählt. Diese Reaktion wird unter Zuhilfenahme von NADH als Co-Faktor durch ADH katalysiert. Zunächst konnte gezeigt werden, dass die ionischen Flüssigkeiten zu einer erhöhten Stabilität des Enzyms führen. So war das Enzym in reiner IL über 30 Tage aktiv und musste nicht zur Stabilisierung, wie sonst üblich, eingefroren werden. Im Vergleich dazu ist das Enzym bei Raumtemperatur in wässriger Pufferlösung nur für 2 h aktiv. Anschließend wurde der Einfluss der Kettenlänge auf die Reaktion untersucht. Dazu wurde die Konzentration der ionischen Flüssigkeit bei 10 mmol pro Liter gehalten. Der Umsatz der katalytischen Reaktion ohne den Zusatz von ionischer Flüssigkeit lag bei 87%. Wurde die IL als Additiv zugegeben, konnte ein odd-even Effekt gefunden werden. So führten ungerade Kettenlängen zu einer Erhöhung des Umsatzes, wohingegen gerade Kettenlängen den Umsatz minderten (Abbildung 133).

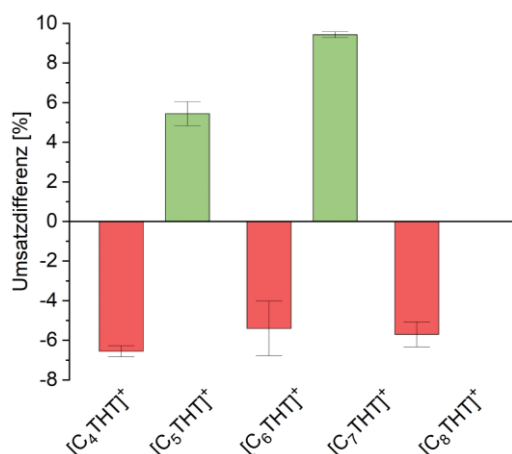


Abbildung 133 Differenz des Umsatzes in Prozent zur katalytischen Reaktion ohne Zusatz von IL (Basislinie).

Mittels electrolyte Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (ePC-SAFT) wurden unter Berücksichtigung intermolekularer Kräfte die Aktivitätskoeffizienten bestimmt. Hierbei gilt je größer der Aktivitätskoeffizient ist, desto größer sind die abstoßenden Kräfte. Bei den Aktivitätskoeffizienten zum Reaktant konnte kein odd-even Effekt gefunden werden. Die Aktivitätskoeffizienten zeigten einen linearen Verlauf, woraus geschlossen wurde, dass die abstoßenden Kräfte mit steigender Kettenlänge größer werden (Abbildung 134, links). Für die Koeffizienten des Produktes konnte jedoch ein solcher Effekt gefunden werden, die Aktivitätskoeffizienten für ungerade Kettenlängen waren deutlich kleiner.

Um auch die lokale Umgebung der ILs abzudecken, wurden die kritischen Mizellbildungskonzentrationen (CMC) gemessen (Abbildung 134, rechts). Dabei konnte gezeigt werden, dass das Produkt Me-PE die Bildung von Mizellen bei ungeraden Kettenlängen stört und bei geraden Kettenlängen begünstigt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Bildung von IL-Mizellen aufgrund von verstärkten Interaktionen mit ungeraden Kettenlängen gestört ist, wodurch die Umwandlung begünstigt wird.

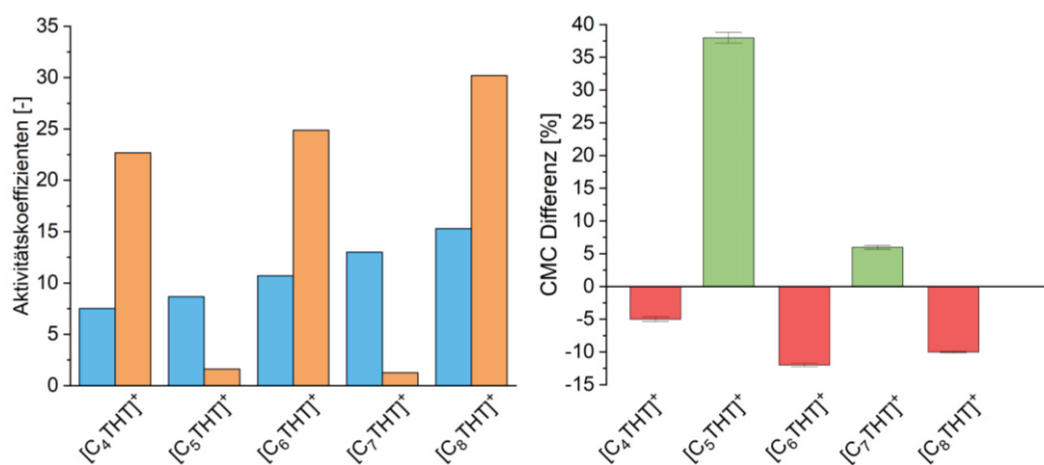


Abbildung 134 Links: Aktivitätskoeffizienten des Reaktanten Me-ACP (blau) und des Produktes Me-PE (orange). Rechts: Differenz der CMC mit Produktzugabe und in reinem Wasser (Basislinie).

7 Literaturverzeichnis

- 1 H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1402–1437, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1362-1395.
- 2 J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss Faraday Soc.* **1951**, 11, 55-75.
- 3 K. Klauke, D. H. Zaitsau, M. Bülow, L. He, M. Klopotoski, T.-O. Knedel, J. Barthel, C. Held, S. P. Verevkin, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 5083-5097.
- 4 G. Jutz, P. van Riju, B. S. Miranda, A. Böker, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 1653-1701.
- 5 W. Tan, K. Wang, X. He, X. J. Zhao, T. Drake, L. Wang, R. P. Bagwe, *Med. Res. Rev.* **2004**, 24, 621-638.
- 6 A. Handelsmann, P. Beker, N. Amdursky, G. Rosenman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 6391-6408.
- 7 K. Ostrikov, A. B. Murphy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, 40, 2223-2241.
- 8 G. Schmid (Hrsg.) *Nanoparticles. From theory to application*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- 9 S. Becht, S. Ernst, R. Bappert, C. Feldmann, *Chem. Unserer Zeit* **2010**, 44, 14-23.
- 10 A. Gázsó, C. Raab, M. Nentwich, M. Simkó, U. Fiedeler, *nanotrust dossiers* **2008**, 6, 1-4.
- 11 H. Gleiter, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 474-481.
- 12 A. P. Newbery, B. Q. Han, E. J. Lavernia, C. Suryanarayana, J. A. Christodoulou, *Materials Processing Handbook*, CRC Press, Boca Raton, **2007**, 1-31.
- 13 S. Mende, F. Stenger, W. Peukert, J. Schwedes, *Chem. Ing. Tech.* **2002**, 74, 994-1000.
- 14 K. E. Drexler, C. Peterson, G. Pergamit, *Unbounding the Future: The Nanotechnology Revolution*, William Morrow and Company Inc., New York, **1991**.
- 15 N. Anton, J.-P. Benoit, P. Saulnier, *J. Control. Release* **2008**, 128, 185-199.
- 16 L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3893-3946.
- 17 H. Wang, J. Z. Xu, J. J. Zhu, H. Y. Chen, *J. Cryst. Growth* **2002**, 244, 88-94.
- 18 W. X. Chen, J. Y. Lee, Z. Liu, *Chem. Commun.* **2002**, 2588-2589.
- 19 N. Sreeju, A. Rufus, D. Philip, *J. Mol. Liq.* **2016**, 221, 1008-1021.
- 20 Y. Qin, X. Ji, J. Jing, H. Liu, H. Wu, W. Yang, *Colloids Surf. A* **2010**, 372, 172-176.
- 21 A. Gutsch, H. Mühlenweg, M. Krämer, *Small* **2005**, 1, 30-46.
- 22 D. Vollath, *Nanomaterials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- 23 A. Rössler, G. Skillas, S. E. Pratsinis, *Chem. Unserer Zeit* **2001**, 35, 32-41.
- 24 D. T. Thompson, *Nano Today* **2007**, 2, 40-43.
- 25 F. Schüth, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, 40, 92-103.
- 26 N. Ichinose, Y. Ozaki, S. Kashū, *Superfine particle technology*, Springer, Berlin, **1992**, 1-46.
- 27 P. W. Voorhees, *J. Stat. Phys.* **1985**, 38, 231-252.
- 28 P. Voorhees, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1992**, 1, 197-215.
- 29 J. A. Marqusee, J. Ross, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 1, 536-543.
- 30 C. Wagner, *Z. Elektrochem.* **1961**, 65, 581-591.
- 31 H. A. Calderon, P. W. Voorhees, J. L. Murray, G. Kostorz, *Acta Metall. Mater.* **1994**, 42, 991-1000.
- 32 W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1897**, 22, 289-330.
- 33 A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley, Chichester, **1990**, 263.
- 34 V. K. LaMer, R. H. Dingear, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847-4854.
- 35 T. Sugimoto, F. Shiba, T. Sekiguchi, H. Itoh, *Colloid Surface A* **2000**, 164, 183-203.
- 36 M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 20, 2240-2241.
- 37 M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401-7402.
- 38 K. Manojkumar, A. Sivaramakrishna, K. Vijayakrishna, *J. Nanopart. Res.* **2016**, 4, 15.
- 39 S. Wegner, C. Janiak *Top. Curr. Chem.* **2017**, 65, 1-32.
- 40 K. Gotoh K. Kawabata E. Fuji K. Morishige T. Kinumoto Y. Miyazaki H. Ishida, *Carbon* **2009**, 47, 2120-2124.
- 41 X. Zhou, T. Wu, K. Ding, B. Hu, M. Hou, B. Han, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 386-388.

- 42 D. Nuvoli, L. Valentini, V. Alzari, S. Scognamillo, S. Bittolo Bon, M. Piccinini, J. Illescas, A. Mariani, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3428-3431.
- 43 B. Zhang, W. Ning, J. Zhang, X. Qiao, J. Zhang, J. He, C.-Y. Liu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5401-5403.
- 44 X. Wang, P. F. Fulvio, G. A. Baker, G. M. Veith, R. R. Unocic, S. M. Mahurin, M. Chi, S. Dai, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4487-4489.
- 45 D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann, P. Steurer, R. Mülhaupt, E. Redel, C. Janiak, *Carbon* **2011**, *49*, 1326-1332.
- 46 S. Kokura, O. Handa, T. Takagi, T. Ishikawa, Y. Naito, T. Yoshikawa, *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.* **2010**, *6*, 570-574.
- 47 M. Guix, C. Carbonell, J. Comenge, L. García-Fernández, A. Alarcón, E. Casals, *Contrib. sci.* **2008**, *4*, 213-217.
- 48 B. Sun, E. Marx, N. C. Greenham, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 961-963.
- 49 P. V. Kamat, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 527-531.
- 50 V. Mamaeva, C. Sahlgren, M. Lindén, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, *65*, 689-702.
- 51 P. Alivisatos, *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 47-52.
- 52 O. V. Salata, *J. Nanobiotechnol.* **2004**, *2*, 1-6.
- 53 W.-G. Zhang, L. Li, S. W. Yao, G. Q. Zheng, *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 654-661.
- 54 Y. Liu, J. Tang, R. Wang, H. Lu, L. Li, Y. Kong, K. Qi, J. Xin, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1071-1078.
- 55 J. Krämer, E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **2008**, *52*, 400-403.
- 56 G. Stix, G. M. Whitesides, J. C. Love, M. R. C. M. Lieber, A. P. Alivisatos, K. E. Drexler, R. E. Smalley, S. Ashley, G. P. Collins, *Scientific American, Special Issue* **2001**, *285*, 26-83.
- 57 H. B. Li, W.-J. Kang, J. B. Xi, Y. Yn, H. Y. Bi, Y. C. Zuhu, Y. Qian, *Carbon* **2010**, *48*, 464-469.
- 58 H. Park, J. S. Kim, B. G. Choi, S. M. Jo, D. Y. Kim, W. H. Hong, S.-Y. Jang, *Carbon* **2010**, *48*, 1325-1330.
- 59 D. N. Ventura, R. A. Stone, K. S. Chen, H. H. Hariri, K. A. Riddle, J. Fellers, C. S. Yun, G. F. Strouse, H. W. Kroto, S. F. A. Acquah, *Carbon* **2010**, *48*, 987-994.
- 60 S. Kudo, T. Maki, K. Miura, K. Mae, *Carbon* **2010**, *48*, 1186-1195.
- 61 K. Scholz, J. Scholz, A. J. McQuilla, G. Wagner, O. Klepel, *Carbon* **2010**, *48*, 1788-1798.
- 62 Y. H. Kim, Y. T. Kim, H. Kim, D. Lee, *Carbon*, **2010**, *48*, 2072-2084.
- 63 V. Tzitzios, V. Georggakilas, E. Oikonomou, M. Karakassides, D. Petridis, *Carbon* **2006**, *44*, 848-853.
- 64 A. Jana, E. Scheer, S. Polarz, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 688-714.
- 65 J. Li, C. Y. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1244-1248.
- 66 V. Galstyan, E. Comini, I. Kohlmanov, A. Ponzoni, V. Sberveglieri, N. Poli, G. Faglia, G. Sberveglieri, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, *7*, 1421-1427.
- 67 M. P. N. Bui, S. Lee, K. N. Han, X. H. Pham, C. A. Li, J. Choo, G. H. Seong, *Chem. Commun.* **2009**, 5549-5551.
- 68 W. Z. Li, M. Waje, Z. W. Chen, P. Larsen, Y. S. Yan, *Carbon* **2010**, *48*, 995-1003.
- 69 G. Lee, J. H. Shim, H. Kang, K. M. Nam, H. Song, J. T. Park, *Chem. Commun.* **2009**, 5036-5038.
- 70 B. Seger, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.*, **2009**, *113*, 7990-7995.
- 71 I. V. Lightcap, T. H. Kosel, P. V. Kamat, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 577-583.
- 72 L. Dong, R. R. S. Gari, Z. Li, M. M. Craig, S. Hou, *Carbon* **2010**, *48*, 781-787.
- 73 B. Karimi, F. Kabiri Esfahani, *Chem. Commun.* **2009**, 5555-5557.
- 74 M. Sun, J. Zhang, Q. Zhang, Y. Wang, H. Wan, *Chem. Commun.* **2009**, 5174-5176.
- 75 L. Armelao, D. B. Dell'Amico, R. Braglia, F. Calderazzo, F. Garbassi, G. Marra, A. Mergio, *Dalton Trans.* **2009**, 5559-5566.
- 76 D. Astruc, *Nanoparticles and catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 1-37.

- 77 F. Su, L. Lv, F. Y. Lee, T. Liu, A. I. Cooper, X. S. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14213-14223.
- 78 A. M. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, S. D. Jackson, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5398-5401, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5240-5243.
- 79 A. Gual, C. Godard, S. Castillón, C. Claver, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11499-11512.
- 80 O. Wheelaghan, S. Conejero, B. Chaudret, K. Philippot, P. W. N. M. van Leeuwen, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 99-105.
- 81 S. Miao, Z. Liu, B. Han, J. Huang, Z. Sun, J. Zhang, T. Jiang, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 272-275, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 266-269.
- 82 P. Migowski, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 32-39.
- 83 J. Conde, G. Doria, P. Baptista, *J. Drug Delivery* **2012**, 1, 751075.
- 84 Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, R167.
- 85 A. L. Stepanov, *Glas Nanocomposites* **2016**, 165-179.
- 86 M. Li, S. K. Cushing, N. Wu, *Analyst* **2014**, 140, 386-406.
- 87 W. Wu, *Nanoscale* **2017**, 9, 7342-7372.
- 88 J. D. Scholten, C. Leal, J. Dupont, *ACS Catal.* **2012**, 2, 184-200.
- 89 W. J. Stark, P. R. Stoessel, W. Wohlleben, A. Hafner, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 5793-5805.
- 90 M. Armbrüster, G. Wowsnick, M. Friedrich, M. Heggen, R. Cardoso-Gil, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9112-9118.
- 91 R. Hudson, C.-J. Li, A. Moores, *Green Chem.* **2012**, 14, 622-624.
- 92 H. L. Ngyuen, L. E. M. Howard, S. R. Giblin, B. K. Tanner, I. Terry, A. K. Hughes, I. M. Ross, A. Serres, H. Bürckstümmer, J. S. O. Evans, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 5136-5143.
- 93 Y. Chen, X. Luo, G.-H. Yue, X. Luo, D.-L. Peng, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 113, 412-416.
- 94 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.
- 95 K. Schütte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R. A. Fischer, C. Janiak, *Nanoscale* **2014**, 6, 3116-3126.
- 96 M. Armbrüster, K. Kovnir, M. Friedirch, D. Teschner, G. Wowsnick, M. Hahne, P. Gille, L. Szentmiklósi, M. Feuerbacher, M. Heggen, F. Girgsdies, D. Rosenthal, R. Schlögl, Y. Grin, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 690-693.
- 97 P. Hansen, C. Clausen, G. Much, M. Rosenkranz, K. Witter, *J. Appl. Phys.* **1989**, 66, 756-767.
- 98 H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, R. Si, Z.-G. Yan, L.-D. Sun, L.-P. You, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6426-6436.
- 99 M. Klein, *Lexikon Produktionstechnik, Verfahrenstechnik*, Springer, **1995**, 565.
- 100 B. Predel, *Cr-Cs – Cu-Zr* (Eds. O. Madelung), Springer Verlag Berlin, Heidelberg, **1994**, Vol. 5D, 1-11.
- 101 S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid, *Intermetallics* **2013**, 34, 142-147.
- 102 E. Hornbogen, H. Warlimont, *Metalle: Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen*, 6. Aufl., Springer Verlag Berlin, Heidelberg, **2016**.
- 103 C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2012**.
- 104 *Lexikon der Chemie in drei Bänden*, Vol. 2, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1999**.
- 105 J. H. Westbrook, R. L. Fleischer, *Intermetallic Compounds – Principles and Practice*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **1994**.
- 106 V. B. Compton, B. Matthias, *Acta Cryst.* **1959**, 12, 651-654.
- 107 H. Dale, L. Vegard, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **1928**, 67, 148-161.
- 108 G. Sauthoff, *Intermetallics*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.

- 109 C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH, **2012**.
- 110 P. Reinglass, *Chemische Technologie der Legierung*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, **1926**.
- 111 Y.-W. Zhang, *Bimetallic Nanostructures: Shape-Controlled Synthesis for Catalysis, Plasmonics and Sensing Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2018**.
- 112 A. Jambor, M. Beyer, *Mater. Des.* **1997**, *18*, 203-209.
- 113 R. S. Rana, R. Purohit, S. Das, *Int. J. Sci. Res.* **2012**, *2*, 1-7.
- 114 K. Bouché, F. Barbier, A. Coulet, *Mater. Sci. Eng. A* **1998**, *249*, 167-175.
- 115 O. Ikeda, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, *Intermetallics* **2001**, *9*, 755-761.
- 116 P. Novák, A. Michalcová, I. Marek, M. Mudrová, K. Saksl, J. Bednarčík, P. Zikmund, D. Vojtěch, *Intermetallics* **2013**, *32*, 127–136.
- 117 A. Scherf, A. Kauffmann, S. Kauffmann-Weiss, T. Scherer, X. Li, F. Stein, M. Heilmaier, *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49*, 442-449.
- 118 M. Yildirim, *Dissertation*, The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Ankara, **2014**.
- 119 J. L. Jordan, S. C. Deevi, *Intermetallics* **2003**, *11*, 507-528.
- 120 S. Xiao, X. Li, H. Deng, L. Deng, W. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6511-6522.
- 121 D. P. Dutta, G. Sharma, A. K. Rajarajan, S. M. Yusuf, G. K. Dey, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1221-1225.
- 122 Y. B. Pithawalla, S. Deevi, *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 2303-2316.
- 123 Y. B. Pithawalla, M. S. El-Shall, S. C. Deevi, V. Ström, K. V. Rao, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2085-2090.
- 124 Y. B. Pithawalla, M. S. El Shall, S. C. Deevi, *Intermetallics* **2000**, *8*, 1225-1231.
- 125 C. T. Liu, E. P. George, P. J. Maziasz, J. H. Schneibel, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, **1998**, *258*, 84-89.
- 126 S.-H. Kim, H. Kim, N. J. Kim, *Nature*, **2015**, *518*, 77-79.
- 127 M. Veith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *12*, 2405-2412.
- 128 K. S. Suslick, T. Hyeon, M. Fang, A. A. Cichowlas, *Mater. Sci. Eng., A* **1995**, *1-2*, 186-192.
- 129 Y. Koltypin, A. Fernandez, T. C. Rojas, J. Campora, P. Palma, R. Prozorov, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **1999**, *5*, 1331-1335.
- 130 T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.* **1996**, *6*, 1161-1163.
- 131 S. R. Hoon, M. Kilner, G. J. Russell, B. K. Tanner, *J. Magn. Magn. Mater.* **1983**, *1-2*, 107-110.
- 132 C. Vollmer, E. Redel, K. Abu-Shandi, R. Thomann, H. Manyar, C. Hardacre, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2010**, *12*, 3849-3858.
- 133 M. Delalande, P. R. Marcoux, P. Reiss, Y. Samson, *J. Mater. Chem.* **2007**, *16*, 1579-1588.
- 134 J. Sun, W. Buhro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 3259-3262.
- 135 K. Yu, X. Liu, Q. Zeng, M. Yang, J. Ouyang, X. Wang, Y. Tao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11034-11039.
- 136 M. Bender, Synthese neuartiger Single-Source-Precusoren für die Abscheidung piezoelektrischer Bleizirkonattitanat(PZT)-Schichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD). Dissertation, Universität des Saarlandes, **2010**.
- 137 M. Veith, *Mater. Sci. Forum* **2000**, *343-346*, 531-538.
- 138 Y.-F. Lin, H.-W. Chang, S.-Y. Lu, C. W. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *50*, 18538–18544.
- 139 J. M. Burlitch, R. B. Petersen, J. J. Stezowski, C. Wan, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *18*, 3532–3533.
- 140 J. A. Cabeza, P. Garcia-Alvarez, D. Polo, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2569-2576.
- 141 J. P. Coyle, W. H. Monillas, G. P. Yap and S. T. Barry, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 683-689.

- 142 J. Weßing, C. Göbel, B. Weber, C. Gemel, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3517-3525.
- 143 C. Janiak, *Moderne Anorganische Chemie, Vol. 4* (Eds.: H.-J. Meyer) Walter de Gruyter, Berlin, **2012**, 645–661.
- 144 D. G. E. Kerfoot, X. Nickel, E. Wildermuth, H. Stark, G. Friedrich, F. L. Ebenhöch, B. Kühborth, J. Silver, R. Rituper, *Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*, Wiley (online), **2008**.
- 145 J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, *3*, 156-164.
- 146 J. He, Y. Zhang, E. Y.-X. Chen, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 61-64.
- 147 D. Marquardt, Z. Xie, A. Taubert, R. Thomann, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8290-8293.
- 148 T. W. Chamberlain, J. H. Earley, D. P. Anderson, A. N. Khlobystova, R. A. Bourne, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5200-5202.
- 149 C. Vollmer, M. Schröder, Y. Thomann, R. Thomann, C. Janiak, *Appl. Catal. A: General* **2012**, *425-426*, 178-183.
- 150 C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2039-2057.
- 151 C. Janiak, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68b*, 1056-1089.
- 152 T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2003**, 927-934.
- 153 A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222-1244.
- 154 A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.* **2004**, *11*, 47-55.
- 155 R. H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *200*, 359-372.
- 156 S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064-2110.
- 157 S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989-1991.
- 158 M. Chen, D. E. Nikles, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 8477-8479.
- 159 M. Chen, D. E. Nikles, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 211-214.
- 160 H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, H. Waldöfner, N. Palina, H. Modrow, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 617-624.
- 161 H. Bönemann, R.A. Brand, W. Brijoux, H.-W. Hofstadt, M. Frerichs, V. Kempter, W. Maus-Friedrichs, N. Matoussevitch, K.S. Nagabhushana, F. Voigts, V. Caps, *Appl. Organometal. Chem.* **2005**, *19*, 790-796.
- 162 S. Behrens, H. Bönemann, N. Matoussevitch, A. Gorschinski, E. Dinjus, W. Habicht, J. Bolle, S. Zinoveva, N. Palina, J. Hormes, H. Modrow, S. Bahr V. Kempter, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 2543-2561.
- 163 W. Hieber, F. Sonnekalb, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1928**, *61*, 558-565.
- 164 H. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 139-159.
- 165 L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* **1890**, *57*, 749-753.
- 166 J. E. Ellis, *Organometallics* **2003**, *22*, 3322-3338.
- 167 B. Plietker, A. Dieskau, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 775-787.
- 168 W. Hieber, J. Sedlmeier, R. Werner, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 278-286.
- 169 J. P. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 342-347.
- 170 R. A. Fischer, T. Priermeier, *Organometallics* **1994**, *13*, 4306-4314.
- 171 J. Weiss, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 70-72.
- 172 H. Fölsing, O. Segnitz, U. Bossek, K. Merz, M. Winter, R. A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 132-140.
- 173 C. M. Lukehart, G. P. Torrence, J. V. Zeile, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6903-6904.
- 174 H. Braunschweig, J. Müller, B. Ganter, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7443-7444.
- 175 B. N. Anand, I. Krossing, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1979-1981.
- 176 S. Wang, N. Harmgarth, P. Liebing, F. T. Edelmann, *Acta Cryst.* **2016**, *E72*, 1786-1790.
- 177 C. A. Nijhuis, E. Jellema, T. J. J. Sciarone, A. Meetsma, P. H. M. Budzelaar, B. Hessen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *11*, 2089-2099.
- 178 F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403-481.
- 179 J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219-300.

- 180 S. Dagorne, I. A. Guzei, M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 274-289.
- 181 F. A. Cotton, L. M. Daniels, D. J. Maloney, J. H. Matoni, C. A. Murillo, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *256*, 283-289.
- 182 K. M. Kadish, B. Han, J. Shao, Z. Ou, J. L. Bear, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6848-6851.
- 183 J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *33*, 219-300.
- 184 D. Schuchmann, U. Westphal, S. Schulz, U. Flörke, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 821-824.
- 185 B. S. Lim, A. Rahtu, J.-S. Park, R. G. Gordon, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7951-7958.
- 186 K. Schütte, J. Barthel, M. Endres, M. Siebels, B. M. Smarsly, J. Yue, C. Janiak, *ChemistryOpen* **2017**, *6*, 137-148.
- 187 P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305-1314.
- 188 P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1999**, *18*, 4462-4464.
- 189 C. Gemel, T. Steinke, D. Weiss, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Organometallics* **2003**, *22*, 2705-2710.
- 190 C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594-595, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 564-565.
- 191 A. Haaland, K.-G. Martinsen, H. V. Volden, D. Loos, H. Schnöckel, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 172-174.
- 192 A. Haaland, K.-G. Martinsen, S. A. Shlykov, H. V. Volden, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *Organometallics* **1995**, *14*, 3116-3119.
- 193 D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *36*, 860-862.
- 194 C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 4161-4176.
- 195 S. González-Gallardo, T. Bollermann, R. A. Fischer, R. Murugavel, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3136-3170.
- 196 G. Linti, H. Schnöckel, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 285-319.
- 197 R. J. Baker, C. Jones, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1857-1869.
- 198 H. Bürger, U. Wannagat, *Monatshefte für Chemie* **1964**, *95*, 1099-1102.
- 199 H. Bürger, U. Wannagat, *Monatshefte für Chemie* **1963**, *94*, 1007-1012.
- 200 J. J. H. Edema, S. Gambarotta, A. Meetsma, A. L. Spek, W. J. J. Smeets, M. Y. Chiang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 789-797.
- 201 R. A. Andersen, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, M. F. Lappert, W. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1782-1786.
- 202 P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *24*, 1-95.
- 203 D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, R. J. Smallwood, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 872.
- 204 J. J. Ellison, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8044-8046.
- 205 B. D. Murray, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4584-4588.
- 206 D. J. Berg, R. A. L. Gendron, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 454-458.
- 207 S. N. König, D. Schneider, C. Maichle-Mössmer, B. M. Day, R. A. Layfield, R. Anwander, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 4302-4309.
- 208 B. L. Lucht, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2217-2225.
- 209 K. J. L. Paciorek, J. H. Nakahara, S. R. Masuda, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4252-4255.
- 210 B. Chaudret, *Top Organomet. Chem.* **2005**, *16*, 233-259.
- 211 C. Amiens, B. Chaudret, D. Ciuculescu-Pradines, V. Collière, K. Fajerwerg, P. Fau, M. Kahn, A. Maisonnat, K. Soulantica, K. Philippot, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3374.
- 212 O. Margeat, F. Dumestre, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante, M. Respaud, *Prog. Solid State Chem.* **2005**, *33*, 71-79.
- 213 S. Sugden, H. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291-1298.
- 214 T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083.

- 215 T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2099-2100.
- 216 J. Krämer, E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Organometallics* **2008**, 27, 1976-1978.
- 217 P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772-3789
- 218 P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- 219 R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, 302, 792-793.
- 220 J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667-3692.
- 221 C. Song, *Chem. Commun.* **2004**, 1033-1043.
- 222 H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta* **2000**, 357-358, 97-102.
- 223 J. Holbrey, K. Seddon, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7913-7915.
- 224 C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 275-297.
- 225 A. Visser, R. Swatloski, W. Reichert, R. Rogers, *Chem. Commun.* **2001**, 135, 135-136.
- 226 A. Mohammad, Inamuddin, *Green Solvents II*, Springer, Dordrecht, **2012**.
- 227 P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2238-2264.
- 228 K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2275-2287.
- 229 M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 116, 5096-5100.
- 230 R. L. Vekariya, *J. Mol. Liq.* **2017**, 227, 44-60.
- 231 J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Products and Processes* **1999**, 1, 223-236.
- 232 D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11244-11255, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11050-11060.
- 233 E. F. Aust, *Nachr. Chem.* **2009**, 156, 529-530.
- 234 T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2459-2477.
- 235 T. Fischer, A. Sethi, T. Welton, J. Woolf, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 793-796.
- 236 Q. Zhang, S. Zhang, Y. Deng, *Green Chem.* **2011**, 13, 2619-2637.
- 237 D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 8062-8083.
- 238 E. Frackowiak, G. Lota, J. Pernak, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 164104.
- 239 P. Kubisa, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 3-12.
- 240 H. Weingartner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 654-670.
- 241 W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Commun.* **2002**, 374-375.
- 242 W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, S. Yoshida, M. Haruki, K. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 12809-12815.
- 243 P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1166-1167.
- 244 P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 13280-13285.
- 245 J. Xia, N. Masaki, K. Jiang, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 25222-25228.
- 246 T. Sato, G. Masuda, K. Takagi, *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 3603-3611.
- 247 H. Liu, P. He, Z. Li, Y. Liu, J. Li, *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 1925-1931.
- 248 J. D. Stenger-Smith, C. K. Webber, N. Anderson, A. P. Chafin, K. Zong, J. R. Reynolds, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, A973-A977.
- 249 A. Noda, Susan, Md. Abu Bin Hasan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4024-4033.
- 250 D. Zhou, G. M. Spinks, G. G. Wallace, C. Tiyaipiboonchaiya, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, J. Sun, *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 2355-2359.
- 251 H. Sakaebe, H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 594-598.
- 252 N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123-150.
- 253 D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7732-7733.
- 254 J. Bowers, M. C. Vergara-Gutierrez, J. R. P. Webster, *Langmuir* **2004**, 20, 309-312.
- 255 C. Lopes, J. N A, A. A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 3330-3335.
- 256 J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1780-1804.

- 257 T. J. Gannon, G. Law, P. R. Watson, A. J. Carmichael, K. R. Seddon, *Langmuir* **1999**, *15*, 8429-8434.
- 258 A. Shipway, E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem*. **2000**, *1*, 18-52.
- 259 A. Aupoix, B. Pégot, G. Vo-Thanh, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1352-1356.
- 260 I. Dinarès, C. Garcia de Miguel, A. Ibáñez, N. Mesquida, E. Alcalde, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1507-1510.
- 261 G. Cravotto, E. C. Gaudino, L. Boffa, J.-M. Lévêque, J. Estager, W. Bonrath, *Molecules* **2008**, *13*, 149-156.
- 262 M. A. Ab Rani, A. Brant, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 16831-16840.
- 263 E. Katz, I. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6042-6108.
- 264 Y. Wang, S. Maksimuk, R. Shen, H. Yang, *Green Chem. Lett. Rev.* **2007**, *9*, 1051-1056.
- 265 E. Hammarberg, A. Prodi-Schwab, C. Feldmann, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 7437-7442.
- 266 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.
- 267 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.
- 268 L. Guo, X. Pan, C. Zhang, M. Wang, M. Cai, X. Fang, S. Dai, *J. Mol. Liq.* **2011**, *158*, 75-79.
- 269 Q. Zhang, S. Liu, Z. Li, J. Li, Z. Chen, R. Wang, L. Lu, Y. Deng, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 765-778.
- 270 C. Xi, Y. Cao, Y. Cheng, M. Wang, X. Jing, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11063-11067.
- 271 E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 926–927.
- 272 H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3026-3027.
- 273 W. Miao, T. H. Chan, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3251-3255.
- 274 Z. Fei, D. Zhao, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4886-4893.
- 275 D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15876-15882.
- 276 M. Ma, K. E. Johnson, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 593-598.
- 277 H. Matsumoto, T. Matsuda, Y. Miyazaki, *Chem. Lett.* **2000**, *12*, 1430-1431.
- 278 H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 45-50.
- 279 A. Orita, K. Kamijima, M. Yoshida, L. Yang, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 6970-6976.
- 280 D. Zhao, Z. Fei, W. H. Ang, P. J. Dyson, *Int. J. Mol. Sci.* **2007**, *8*, 304-315.
- 281 L. Guo, X. Pan, M. Wang, C. Zhang, X. Fang, S. Chen, S. Dai, *Solar Energy* **2011**, *85*, 7-11.
- 282 R. Madeira Lau, F. van Rantwijk, K. R. Seddon, R. A. Sheldon, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4189-4191.
- 283 U. Kragl, M. Eckstein, N. Kraftzik, *Curr. Op. Biotech.* **2002**, *2002*, 565-571.
- 284 D. K. Magnuson, J. W. Bodley, D. Fennell Evans, *J. Solution Chem.* **1984**, *8*, 583-587.
- 285 N. Kaftzik, P. Wasserscheid, U. Kragl, *Org. Process Res. Dev.* **2002**, *6*, 553-557.
- 286 M. Voges, C. Fischer, D. Wolff, C. Held, *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 1059-1068.
- 287 J. Zhang, Y. Maa, F. Shi, L. Liu, Y. Deng, *Microporous Mesoporous Mat.* **2009**, *119*, 97-103.
- 288 C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7752-7777.
- 289 E. Fitzer, K.-H. Kochling, H. P. Boehm, H. Marsh, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 473-506.
- 290 W. S. Hummers, R. E. Offeman *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- 291 D. Marquardt, F. Beckert, F. Pennetreau, F. Tölle, R. Mülhaupt, O. Raint, S. Hermans, J. Barthel, C. Janiak, *Carbon* **2014**, *66*, 285-294.
- 292 M.-C. Hsiao, S.-H. Liao, M.-Y. Yen, P. I. Liu, N.-W. Pu, C. A. Wang, C.-C. M. Ma, *Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3092-3099.

- 293 J. Liu, J. Tang, J. Gooding, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 12435-12452.
- 294 P. A. Denis, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 5612-5619.
- 295 P. A. Denis, J. G. Gancheff, *J. Mater. Sci.* **2010**, 45, 1039-1045.
- 296 G. M. Scheuermann, L. Rumi, P. Steurer, W. Bannwarth, R. Mülhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8262-8270.
- 297 C. V. Pham, M. Eck, M. Krueger, *Chem. Eng. J.* **2013**, 231, 146-154.
- 298 N. Shan, P. Papakonstantinou, P. Wang, S. R. P. Silva, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 37, 15837-15841.
- 299 J. D. Qiu, G. C. Wang, R. P. Liang, X. H. Xia, H. W. Yu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 31, 15639-15645.
- 300 Y. Lin, K. Zhang, W. Chen, Y. Liu, Z. Geng, J. Zeng, N. Pan, L. Yan, X. Wang, J. G. Hou, *ACS nano* **2010**, 4, 3033-3038.
- 301 Y. Wang, J. Liu, L. Liu, D. Sun, *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, 6, 241.
- 302 F. Gong, H. Wang, Z. S. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 17676-17682.
- 303 D. Vidick, M. Herlitschke, C. Poleunis, A. Delcorte, R. P. Hermann, M. Devillers, S. Hermans, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 2050-2063.
- 304 K. S. Subrahmanyam, A. K. Manna, S. K. Pati, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 497, 70-75.
- 305 S. H. Joo, J. Y. Park, J. R. Renzas, D. R. Butcher, W. Huang, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2010**, 10, 2709-2713.
- 306 G. Martra, H. M. Swaan, C. Mirodatos, M. Kermarec, C. Louis in *Catalyst Deactivation* (Hrsg.: C. H. Bartholomew, G. A. Fuentes), Elsevier, Amsterdam, **1997**, 617.
- 307 M. Bäumer, H.-J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, 61, 127-198.
- 308 A. Schätz, O. Reiser, W. J. Stark, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2010**, 16, 8950-8967.
- 309 D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7852-7872.
- 310 F. Viñes, Y. Lykhach, T. Staudt, M. P. A. Lorenz, c. Papp, H.-P. Steinrück, J. Libuda, K. M. Neymann, A. Görling, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 6530-6539.
- 311 D.-P. Liu, G.-D. Li, Y. Su, J.-S. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7370-7373.
- 312 A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- 313 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.
- 314 O. Wheelaghan, S. Conejero, B. Chaudret, K. Philippot, P. W. N. M. van Leeuwen, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 99-105.
- 315 D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7852-7872.
- 316 C. Vollmer, R. Thomann, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9722-9727.
- 317 A. Balanta, C. Godard, C. Claver, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4973-4985.
- 318 I. Favier, M. Gómez, G. Muller, M R. Axet, S. Castellón, C. Claver, S. Janst, B. Chaudret, K. Philippot, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 254-2469.
- 319 A. Fihri, M. Bouhrara, B. Nekoueishahraki, J.-M. Basset, V. Polshettivar, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5181-5203.
- 320 M. H. Prechtl, J. D. Scholten, J. Dupont, *Molecules* **2010**, 15, 3441-3461.
- 321 B. Weyershausen, K. Hell, U. Hesse, *Green Chem.* **2005**, 7, 283-287.
- 322 N. Taccardi, M. Fekete, M. E. Berger, V. Stannjek, P. Schulz, P. Wasserscheid, *Appl. Catal. A* **2011**, 399, 69-74.
- 323 D. Marquardt, J. Barthel, M. Braun, C. Ganter, C. Janiak, *Chryst. Eng.Com.* **2012**, 14, 7607-7615.
- 324 P. M. Humbert, J. G. Chen, *J. Catal.* **2008**, 257, 297-306.
- 325 S. Zhang, L. Nguyen, Y. Zhu, S. Zhan, C.-K. Tsung, F. Tao, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1731-1739.
- 326 A. Schmitz, H. Meyer, M. Meischein, A. Garzón Manjón, L. Schmolke, B. Giesen, C. Schlüsener, P. Simon, Y. Grin, R. A. Fischer, C. Scheu, A. Ludwig, C. Janiak, *RSC Adv.* **2020**, 10, 12891-12899.

- 327 M. Bülow, A. Schmitz, T. Mahmoudi, D. Schmidt, F. Junglas, C. Janiak, C. Held, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 28351-28354.
- 328 S. Millan, B. Gil-Hernandez, E. Hastürk, A. Schmitz, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1311-1316.
- 329 E. Hastürk, C. Schlüsener, J. Quodbach, A. Schmitz, C. Janiak, *Microporous Mesoporous Mat.* **2019**, *280*, 277-287.
- 330 C. Schlüsener, M. Xhinovci, S.-J. Ernst, A. Schmitz, N. Tannert, C. Janiak, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 4051-4062.
- 331 S. Millan, B. Gil-Hernandez, E. Milles, S. Gökpınar, G. Makhloufi, A. Schmitz, C. Schlüsener, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8057-8067.
- 332 L. Schmolke, B. Gregori, B. Giesen, A. Schmitz, J. Barthel, L. Staiger, R. A. Fischer, A. Jacobi von Wangelin, C. Janiak, *New. J. Chem.* **2019**, *43*, 16583-16594.
- 333 S. Gökpınar, S.-J. Ernst, E. Hastürk, M. Möllers, I. El Aita, R. Wiedey, N. Tannert, S. Nießing, S. Abdpour, A. Schmitz, J. Quodbach, G. Földner, S. K. Henninger, C. Janiak, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 21493-21503.
- 334 D. H. Zaitsau, A. Schmitz, C. Janiak, S. Verevkin, *Thermochim. Acta* **2020**, *686*, 178547.
- 335 H. Paulsson, A. Hagfeldt, L. Kloo, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13665-13670.
- 336 C. Rutz, L. Schmolke, V. Gvilava, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 130-135.
- 337 K. Klauke, A. Schmitz, A.-C. Swertz, B. B. Beele, B. Giesen, C. Schlüsener, C. Janiak, F. Mohr, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 7719-7726.
- 338 J. Akhtar, M. A. Malik, S. K. Stubbs, P. O'Brien, M. Helliwell, D. J. Binks, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2984-2990.
- 339 C. Schlüsener, D. N. Jordan, M. Xhinovci, T. J. Matemb Ma Ntep, A. Schmitz, B. Giesen, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 7373-7383.
- 340 L.-M. Lacroix, S. Lachaize, A. Falqui, T. Blon, J. Carrey, M. Respaud, F. Dumestre, C. Amiens, O. Margeat, B. Chaudret, P. Lecante, E. Snoeck, *J. Appl. Phys.* **2008**, *7*, 07D521.
- 341 G. Frenking, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 9-23.
- 342 J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, *19*, 571-582.
- 343 J. Uddin, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1683-1693.
- 344 C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12113-12126.
- 345 A. Baby, J.-J. Brunet, F. B. KindelaD. Neibecker, *Synth. Commun.* **1994**, *20*, 2827-2834.
- 346 R. G. Teller, R. G. Finke, J. P. Collmann, H. B. Chin, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *4*, 1104-1111.
- 347 W. F. Edgell, M. T. Yang, B. J. Bulkin, R. Bayer, N. Koizumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *20*, 3080-3088.
- 348 M. García-Castro, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Chem. Eur. J.* **2009**, *29*, 7180-7191.
- 349 G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, *15*, 2279-2282.
- 350 V. Kelsen, B. Wendt, S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, B. Chaudret, *Chem. Commun.* **2003**, *49*, 3416-3418.
- 351 F. Miyoshi, K. Tokuno, T. Watanabe, M. Matsui, T. Ohashi, *Yakugaku Zasshi – Nihon Yakugakkai*, **1979**, *99*, 924-928.
- 352 R. M. Esteban, K. Schütte, P. Brandt, D. Marquardt, H. Meyer, F. Beckert, R. Mülhaupt, H. Kölling, C. Janiak, *Nano-Structures & Nano-Objects* **2015**, *2*, 11-18.
- 353 R. M. Esteban, K. Schütte, D. Marquardt, J. Barthel, F. Beckert, R. Mülhaupt, C. Janiak, *Nano-Structures & Nano-Objects* **2015**, *2*, 28-34.
- 354 K. Schütte, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2015**.
- 355 C. Borchard-Tuch, *Chem. unserer Zeit*, **2003**, *37*, 436-437.
- 356 L. Di Carlo, D. E. Conte, E. Kemnitz, N. Pinna, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 460-462.