

Ionische Flüssigkeit als Synthesemedium für Kompositmaterialien bestehend aus MOFs und metallischen Nanopartikeln

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Dipl.-Chem.

Olga Koikolainen

Düsseldorf, November 2022

aus dem Institut für Anorganische Chemie I
Lehrstuhl für nanoporöse und nanoskalierte Materialien
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

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

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.2022

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides statt, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf erstellt worden ist. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sowie Ergebnisse sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Ort, Datum

Unterschrift

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Markennamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Danksagung

Ganz besonders möchte ich Herrn Professor Dr. Christoph Janiak für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis des Lehrstuhls für nanoporöse und nanoskalierte Materialien danken. Hier haben mich die zwei großen, interessanten Themengebiete, metallorganische Netzwerkverbindungen (MOFs) und Nanomaterialien, inspiriert, über das spannende und herausfordernde Thema eine Dissertation zu schreiben. Ich bedanke mich für das entgegengebrachte Vertrauen, den gewährten wissenschaftlichen Freiraum, die Arbeitsbedingungen, die konstruktiven Denkanstöße und Diskussionen während der Mitarbeiterseminare. Für die Möglichkeit der Teilnahme und Poster-Vorstellung an der wissenschaftlichen Konferenz „*International Conference on Ionic Liquids*“ in Potsdam, im Rahmen des SPP 1708 Programms, bin ich sehr dankbar. Außerdem möchte ich mich für die Möglichkeit der Betreuung verschiedener Praktika und damit gesammelten Erfahrungen ganz besonders bedanken.

Herrn Professor Dr. Christian Ganter danke ich für die freundliche Übernahme des Co-Referates und die interessanten Fragestellungen in den Mitarbeiterseminaren. Ein besonderer Dank gilt ihm für die rechtzeitige Beratung während meiner letzten Prüfungsphase in der Studienzeit, wodurch ich eine neue Motivation bekommen habe.

Herrn Dr. Ishtván Boldog möchte ich für die wissenschaftliche Unterstützung, hilfreichen Denkanstöße und Praktikumsorganisation besonders danken.

Ein großer Dank gilt Herrn Dr. Stefan Roitsch für die gute Zusammenarbeit, hilfreichen Tipps und die wertvollen TEM-, TEM-EDX-, SAED-, STEM-Aufnahmen sowie die Unterstützung bei der Interpretation und Auswertung der Ergebnisse.

Ein großer Dank gilt auch Herrn Dr. Juri Barthel für die professionelle und wertvolle Unterstützung bei der Interpretation und Auswertung der TEM-, TEM-EDX-, STEM-, und SAED-Ergebnisse. Ebenfalls bin ich sehr dankbar für die fachliche Diskussion.

Meiner Bachelorstudentin Linda Sondermann danke ich besonders für die gute Zusammenarbeit und unkomplizierte Arbeitsatmosphäre, volle Umsetzung der geplanten Aufgaben, sowie die sehr gut gelungene Bachelorarbeit.

Allen Mitarbeitern der beiden AC-I-Arbeitskreise danke ich für die freundliche Aufnahme, Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit. Den Festangestellten sowie ehemaligen Mitarbeitern: Jutta Bourgeois, Annette Ricken, Birgit Tommes, Marcell Demandt und Claudia Schäfer (ehem.) danke ich für die Bereitstellung der Gerätschaften für Büro- und Laborarbeiten sowie freundliche Unterstützung bei allen Fragen rund um die Organisation, Soft- und Hardware. Frau Annette Ricken danke ich für die zahlreichen AAS-Messungen und die GC-Einweisung. Frau Birgit Tommes danke ich für die vielen IR-Messungen, IR- und Sorptionsmessgeräte-Einweisungen, gute Zusammenarbeit während verschiedener Praktika, stete Ansprechbarkeit und noch vielen anderen Sachen in meiner Promotionszeit. Herrn Marcell Demandt danke ich für die technischen Hilfestellungen und Problemlösungen. Frau Dr. Ilka Simon, Herrn Dr. Marvin Siebels, Herrn Dr. Karsten Klauke, Frau Dr. Beatriz Giesen danke ich für die vielen zeitaufwendigen Messungen an den TEM-Mikroskopen am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH in Düsseldorf und am Ernst-Ruska-Zentrum in Jülich. Den Herren Dr. Dennis Dietrich und Vasily Gvilava danke ich ebenfalls für die zahlreichen und zeitaufwendigen REM-Aufnahmen. Herrn Dr. Christian Jansen danke ich für die HPLC-Einweisung. Weiterhin danke ich Frau Dr. Laura Schmolke für die IC- und KFT-Analysen sowie Frau Dr. Alexa Schmitz und Herrn Dr. Moritz Steinert für die TGA-Messungen. Frau Maria Beuer und der NMR-Abteilung danke ich für die NMR-Messungen. Den Herren Ralf Bürgel und Dr. Peter Tommes danke ich für die massenspektroskopischen Analysen. Herrn Dr. Nader de Sousa Amadeu danke ich für die gute und flexible Zusammenarbeit während der zahlreichen Praktika und Klausurvorbereitungen. Frau Dr. Vera Vasylyeva-Shor danke ich ebenfalls für die gute Zusammenarbeit, Praktikumsorganisation und stete Ansprechbarkeit. Meinen vielen Büro-Kollegen danke ich für die jeweils angenehme Büroatmosphäre, netten Gespräche, hilfreichen Tipps und freundliche Unterstützung, vor allem Frau Dr. Bahareh Nateghi. Frau Dr. Julia Schloots danke ich für die ganz besonderen und wichtigen Ratschläge während meiner Studien- und Promotionszeit. Herrn Dennis Woitassek, Frau Linda Sondermann und Familie Schamel danke ich für das Korrekturlesen und die Korrekturvorschläge der vorliegenden Dissertation.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie für die liebevolle Unterstützung in allen Bereichen und besonders in schwierigen Phasen ganz herzlich bedanken.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese verschiedener mikro- und nano-Kompositmaterialien, bestehend aus metallorganischen Netzwerkverbindungen (MOFs) und metallischen Nanopartikeln (MNPs). Als Reaktionsmedium für die temperaturkontrollierte Mikrowellensynthese haben ionische Flüssigkeiten (ILs) ihre vielfältige Funktion gezeigt und bestätigt. Die erfolgreich hergestellten MNP-on-MOF-Kompositmaterialien haben in der katalytischen Reduktionsreaktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol den Standardkatalysator Pd/C, 10 Gew.-%, in der katalytischen Aktivität mehrfach übertroffen (TOF-Werte von MNP-on-MOF von $0,38-4,10 \text{ s}^{-1}$ vs. TOF-Wert von Pd/C, 10 Gew.-% von $0,088 \text{ s}^{-1}$). In der katalytischen Hydrierreaktion von Cyclohexen zu Cyclohexan waren die gleichen Kompositmaterialien weniger aktiv als der Standardkatalysator Pd/C, 10 Gew.-%.

Zunächst wurden die ausgewählten MOFs (ZIF-8, ZIF-90, ZIF-90-COOH, ZIF-90-NH₂, MAF-66) durch die optimierten Syntheserouten in Nanometer- und Mikrometer-Größe, sowie ein Teil der verwendeten ionischen Flüssigkeiten ([BMIm]Cl, [BMIm]NTf₂) synthetisiert und charakterisiert. Im nächsten Schritt erfolgte mithilfe von temperaturkontrollierter Mikrowellensynthese die Präkursoren-Umsetzung zu den metallischen und metalloxidischen Nanopartikeln (Pd-, Rh- und Fe₃O₄-NPs), sowie deren gleichzeitige Immobilisierung auf der Oberfläche der zuvor synthetisierten und in IL dispergierten MOFs. Die erhaltenen mikro- und nano-Kompositmaterialien wurden nach sorgfältigen Reinigungsprozessen mit verschiedenen Charakterisierungstechniken auf deren Struktur, Größe, Zusammensetzung, Morphologie und Porosität umfangreich untersucht. Außerdem wurde festgestellt, dass die Kompositmaterialien verbesserte Sedimentationseigenschaften aufwiesen, weil diese sich nach anschließender Zentrifugation deutlich effektiver von den ILs, sowie von den Produkten der katalytischen Reduktions- bzw. Hydrierreaktionen abtrennen ließen. Durch die Immobilisierung von Eisenoxid-Nanopartikeln (Fe₃O₄-NPs) auf die MOF-Oberflächen bzw. Pd-on-MOF-Kompositmaterialien wurde eine zusätzliche magnetische Funktion eingeführt. Somit ließen sich die mono- (Fe₃O₄-on-MOFs-Proben) sowie die heterometallischen Kompositproben (Pd/Fe₃O₄-on-MOFs bzw. Fe₃O₄/Pd-on-MOFs) mit Hilfe eines Magneten bereits in den Reaktionslösungen als auch nach mehrmaligen Waschprozessen, vor bzw. nach den katalytischen Reaktionen und anschließend im trockenen Zustand stark anziehen. Durch das

Einführen bestehender magnetischer Funktion, erwies sich die Handhabung der Kompositmaterialien, besonders aufgrund deren Mikro- bzw. Nanometergrößen, als effektiv und vorteilhaft. Die Besonderheit des Projektes bestand darin, dass die Nanopartikelsynthese und Immobilisierung in nur einem Reaktionsschritt stattfanden, wobei die ILs als Reaktionsmedien sowie zum Schutz der verschiedenartigen und -großen NPs vor deren Agglomeration, sowohl während der Synthese als auch vor der Immobilisierung auf die MOF-Oberfläche, dienten. Durch die „elektrosterischen“ Kräfte der ILs wurden die immobilisierten Nanopartikel zusätzlich an den MOF-Oberflächen vor der unbeabsichtigten Ablösung geschützt, vor allem während der Katalyse. Ein weiterer Vorteil dieser Methode hat sich dadurch ausgezeichnet, dass die Nanopartikel mit möglichst einheitlicher Größenverteilung gebildet wurden sowie gegen das Wachstum und die Agglomeration stabilisiert werden konnten ohne weitere Zwischenschritte und additive Schutzmittel. Die ILs verhinderten zudem das Eindringen kleinster MNPs in die MOF-Strukturen, sodass die MNPs-Deposition ausschließlich an den MOF-Oberflächen stattgefunden hat und somit eine bessere Kontrolle der weiteren Kompositmaterialien-Untersuchungen und Interpretation der Ergebnisse ermöglicht wurde.

Abstract

This dissertation deals with the synthesis of various micro- and nano-composite materials consisting of metal-organic framework compounds (MOFs) and metallic nanoparticles (MNPs). As a reaction medium for temperature-controlled microwave synthesis, ionic liquids (ILs) have shown and confirmed their versatile function. In the catalytic reduction reaction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, the successfully prepared MNP-on-MOF composites outperformed the standard catalyst Pd/C, 10 wt.%, in catalytic activity several times (TOF-values of MNP-on-MOF from 0.38-4.10 s⁻¹ vs. TOF-value of Pd/C, 10 wt.% of 0.088 s⁻¹). In the catalytic hydrogenation reaction of cyclohexene to cyclohexane, the same composites were less active than the standard catalyst Pd/C, 10 wt.%.

First, the selected MOFs (ZIF-8, ZIF-90, ZIF-90-COOH, ZIF-90-NH₂, MAF-66) were synthesized and characterized using optimized synthesis routes in nanometer- and micrometer-size, as well as some of the ionic liquids used ([BMIm]Cl, [BMIm]NTf₂). In the next step, temperature-controlled microwave synthesis was used to convert precursors into metallic and metal-oxide nanoparticles (Pd-, Rh- and Fe₃O₄-NPs) and simultaneously immobilize them on the surface of the pre-synthesized MOFs dispersed in IL. After careful purification processes, the obtained micro- and nano-composite materials were extensively investigated for their structure, size, composition, morphology and porosity using various characterization techniques. It was also found that the composite materials exhibited improved sedimentation properties because they could be separated much more effectively from the ILs, as well as from the products of the catalytic reduction or hydrogenation reactions, after subsequent centrifugation. By immobilizing iron oxide nanoparticles (Fe₃O₄-NPs) on the MOF surfaces or Pd-on-MOF composites, an additional magnetic function was introduced. Thus, the mono- (Fe₃O₄-on-MOFs samples) as well as the heterometallic composite samples (Pd/Fe₃O₄-on-MOFs or Fe₃O₄/Pd-on-MOFs) could be strongly attracted with the help of a magnet already in the reaction solutions as well as after several washing processes, before and after the catalytic reactions, respectively, and subsequently in the dry state. By introducing existing magnetic function, the handling of the composite materials, especially due to their micro- or nanometer-sizes, proved to be effective and advantageous. The special feature of the project was that the nanoparticle synthesis and immobilization took place in only one reaction step, with the IL serving as reaction

media as well as protecting the different types and sizes of NPs from agglomeration, both during synthesis and before immobilization onto the MOF surface. The "electrosteric" forces of the ILs additionally protected the immobilized nanoparticles on the MOF surfaces from unintentional detachment, especially during catalysis. Another advantage of this method was characterized by the fact that the nanoparticles were formed with the most uniform size distribution possible, as well as stabilized against growth and agglomeration without the need for further intermediate steps and additive protective agents. The ILs also prevented the penetration of the smallest MNPs into the MOF structures, so that the MNPs deposition took place exclusively on the MOF surfaces, allowing better control of further composite material investigations and interpretation of the results.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen physikalischer Einheiten

°C	Grad Celsius
emu	<i>electromagnetic unit</i>
g	Gramm (1 g = 10 ⁻³ kg)
H _c	Koerzitivfeldstärke
Hz	Hertz (1 Hz = 1 s ⁻¹ ; SI-Einheit für Frequenz)
GHz	Gigahertz (1 GHz = 1 × 10 ⁹ Hz)
K	Kelvin (0 °C = 273,15 K; SI-Einheit für Temperatur)
kHz	Kilohertz (1 kHz = 1 × 10 ³ Hz)
m	Meter
mbar	Millibar
MHz	Megahertz (1 MHz = 1 × 10 ⁶ Hz)
mol	Mol (1 mol = 6,02 × 10 ²³ Teilchen; SI-Einheit für Stoffmenge)
M _R	Restmagnetisierung (Remanenz)
M _S	Sättigungsmagnetisierung
nm	Nanometer (1 nm = 1 × 10 ⁻⁹ m)
s	Sekunde
SI	<i>Système Internationale d'Unités</i> (internationales Einheitssystem)
T _m	Schmelztemperatur
TOF	<i>Turnover Frequency</i>
V	Volt (SI-Einheit für elektrische Spannung)
W	Watt (1 W = 1 J S ⁻¹ ; SI-Einheit für Leistung)

Abkürzungen chemischer Verbindungen

atz	3-Amino-1,2,4-triazolat
bdc	Benzol-1,4-dicarboxylat
[BMIm]Cl	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid
[BMIm]NTf ₂	1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
btc	Benzol-1,3,5-tricarboxylat
COD	1,5-Cyclooctadien
COT	1,3,5-Cyclooctatrien
dba	Dibenzylidenaceton
Him	Imidazol
Hpz	Pyrazol
Httz	Tetrazol
Htz	Triazol
Hvtz	1,2,3-Triazol
ICA	Imidazol-2-carboxylaldehyd
ox	Oxalat
PAM	Polyacrylamid
PANI	Polyanilin
PVP	Polyvinylpyrrolidon
4-AP	4-Aminophenol
4-NP	4-Nitrophenol

Sonstige Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AIL	<i>Aprotic Ionic Liquid</i> (aprotische ionische Flüssigkeit)
BASF	Badische Anilin und Soda-Fabrik
BET	Brunauer-Emmet-Teller
bzw.	beziehungsweise
CNT	<i>Carbon Nanotubes</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (chemische Gasphasenabscheidung)
d.h.	das heißt
dia	Diamant
DLVO	Derjaugin-Landau-Verwey-Overbeck
DUT	<i>Dresden University of Technology</i>
EDX	<i>Energy-Disperse X-ray analysis</i> (energiedispersive Röntgenspektroskopie)
ehem.	ehemalig
engl.	englisch
EU	Europäische Union
FM	ferromagnetisch
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GO	Graphenoxid
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
HHU	Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>

HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (Hochleistungsflüssigchromatographie)
IC	Ionenaustauschchromatographie
IL	<i>Ionic Liquid</i> (ionische Flüssigkeit)
IR	Infrarotspektroskopie
IRMOF	<i>Isorecticular MOF</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KFT	Karl-Fischer-Titration
Kfz	Kraftfahrzeug
MAF	<i>Metal Azolate Framework</i>
max.	maximal
MIL	<i>Matériaux de l 'Institut Lavoisier</i>
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
MNPs	Metallnanopartikel
MRT	Magnetresonanztomographie
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
NPs	Nanopartikel
PCN	<i>Porous Coordination Network</i>
PIL	<i>Protic Ionic Liquid</i> (protische ionische Flüssigkeit)
p/p ₀	relativer Druck
ppm	<i>parts per million</i>
PSM	Postsynthetische Modifikation
PXRD	<i>Powder X-Ray Diffraction</i> (Pulverröntgendiffraktometrie)
Ref.	Referenz

REM	Rasterelektronenmikroskopie
RTIL	<i>Room Temperature Ionic Liquid</i>
SAED	<i>Selected Area Electron Diffraction</i> (Feinbereichsbeugung)
SBU	<i>Secondary Building Unit</i>
SOD	Sodalith
SPM	superparamagnetisch
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> (Rastertransmissionselektronenmikroskopie)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	thermogravimetrische Analyse
TRGO	thermisch reduziertes Graphenoxid
UiO	<i>Universitetet i Oslo</i>
USA	<i>United States of America</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Ultra-Violett
UV-Vis	<i>Ultraviolet-Visible spectrophotometry</i>
u.v.m.	und viele mehr
vs.	<i>versus</i>
z.B.	zum Beispiel
ZIF	<i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>
∅	Durchschnitt
α	Alpha
γ	Gamma
0D/1D/2D/3D	0-/1-/2-/3-Dimension

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	i
Danksagung	ii
Kurzzusammenfassung	iv
Abstract	vi
Abkürzungsverzeichnis	viii
1. Einleitung	1
1.1. Nanomaterialien.....	1
1.1.1. Synthesemethoden	2
1.1.2. Metallische Nanopartikel	4
1.1.3. Magnetische Eisenoxid-Nanopartikel	6
1.1.4. Stabilisierung der Nanopartikel.....	8
1.2. Metallorganische Netzwerkverbindungen	12
1.2.1. Syntheseprinzip und -methoden.....	14
1.2.2. Eigenschaften von MAF-Verbindungen.....	16
1.2.3. Eigenschaften von ZIF-Verbindungen.....	18
1.2.4. Vergleich von MOFs mit bekannten porösen Materialien	21
1.2.5. Kompositmaterialien mit MOFs	21
1.3. Ionische Flüssigkeiten	26
1.3.1. Arten von ILs	29
1.3.2. Protische ILs.....	29
1.3.3. Aprotische ILs.....	31
1.3.4. Eigenschaften von PILs und AILs.....	34
1.3.5. Synthese und Stabilisierung von Nanopartikeln in ILs.....	35
1.3.6. Synthetisierte Materialien mithilfe von ILs	39
1.4. Katalyse.....	39
2. Motivation und Zielsetzung	44
3. Kumulativer Teil	45
3.1. Pd(/Fe ₃ O ₄)-on-ZIFs: nanoparticle deposition on (nano-) MOFs from ionic liquids	46
4. Zusammenfassung.....	181
5. Literaturverzeichnis	186

1. Einleitung

1.1. Nanomaterialien

Materialien werden als Nanomaterialien definiert, wenn ihre Größe oder eine ihrer Dimensionen im Bereich von 1 bis 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) liegt. Eine Verringerung der räumlichen Dimension oder der Einschluss von Teilchen oder Quasiteilchen in einer bestimmten kristallographischen Richtung innerhalb einer Struktur, führt im Prinzip zu Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des Systems in dieser Richtung. Im Vergleich zur ursprünglichen Substanz (Bulkmaterial) können sich elektrische, thermische, optische und magnetische Eigenschaften, sowie die chemische Reaktivität verändern.¹ Nanomaterialien können auf verschiedene Weise kategorisiert werden, z.B. nach ihrer chemischen Zusammensetzung, ihren Eigenschaften, ihrer Form und Größe sowie ihren Dimensionen. Auf der Grundlage der Dimensionen des räumlichen Aufbaus werden Nanomaterialien in null-, ein-, zwei- und dreidimensionale Strukturen eingeteilt (Abbildung 1).^{3,4,5}

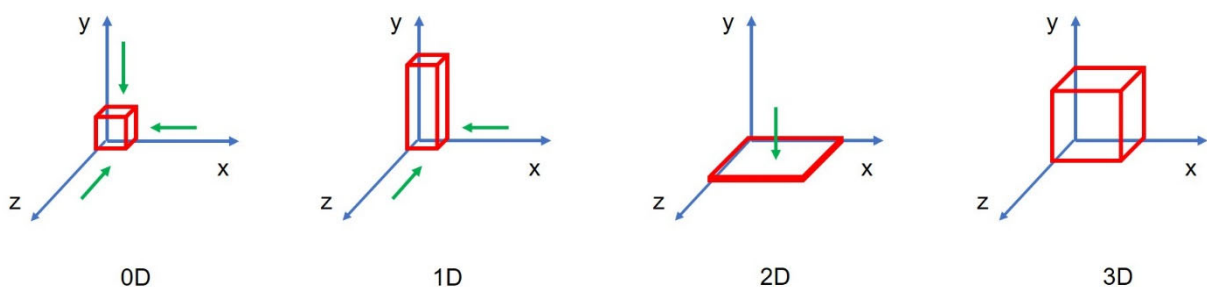
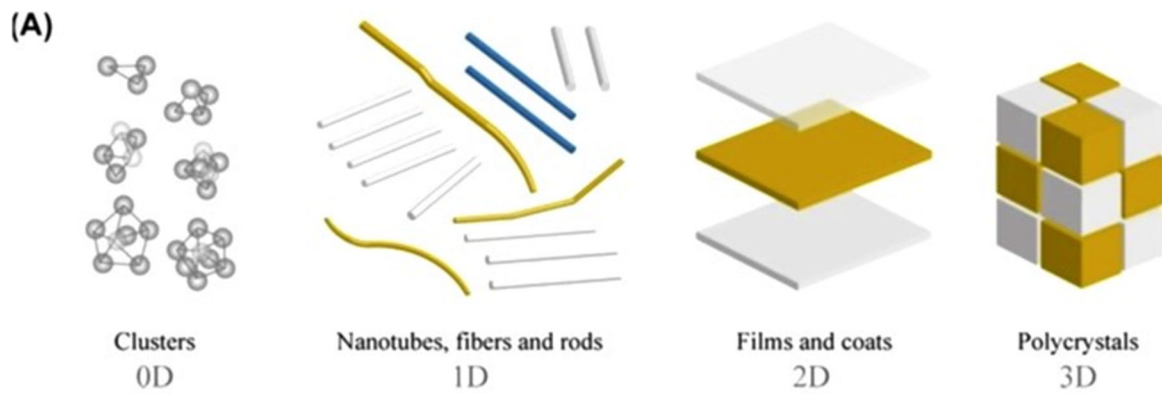


Abbildung 1: Räumlicher Aufbau von Nanomaterialien in dreidimensionalem Raum (gezeichnet in Anlehnung an Ref.²).

Bei nulldimensionalen (0D) Nanomaterialien liegen alle Dimensionen (x, y und z) im Nanobereich (z.B. Nanopartikel), während bei eindimensionalen (1D) und zweidimensionalen (2D) Nanomaterialien zwei bzw. eine der Dimensionen im Nanobereich liegen (z.B. für 1D: *Nanotubes*, für 2D: Nanofilme). In ähnlicher Weise bestehen dreidimensionale (3D) Nanostrukturen aus 0D, 1D und 2D Nanomaterialien als Bausteine (z.B. ein Bündel von *Nanotubes*, Nanokomposite).^{3,4,5} In Abbildung 2 sind einige Beispiele für die Dimensionseinstufung von Nanostrukturen schematisch dargestellt.



(B) Heterogeneous Nanostructured Materials with Different Morphologies

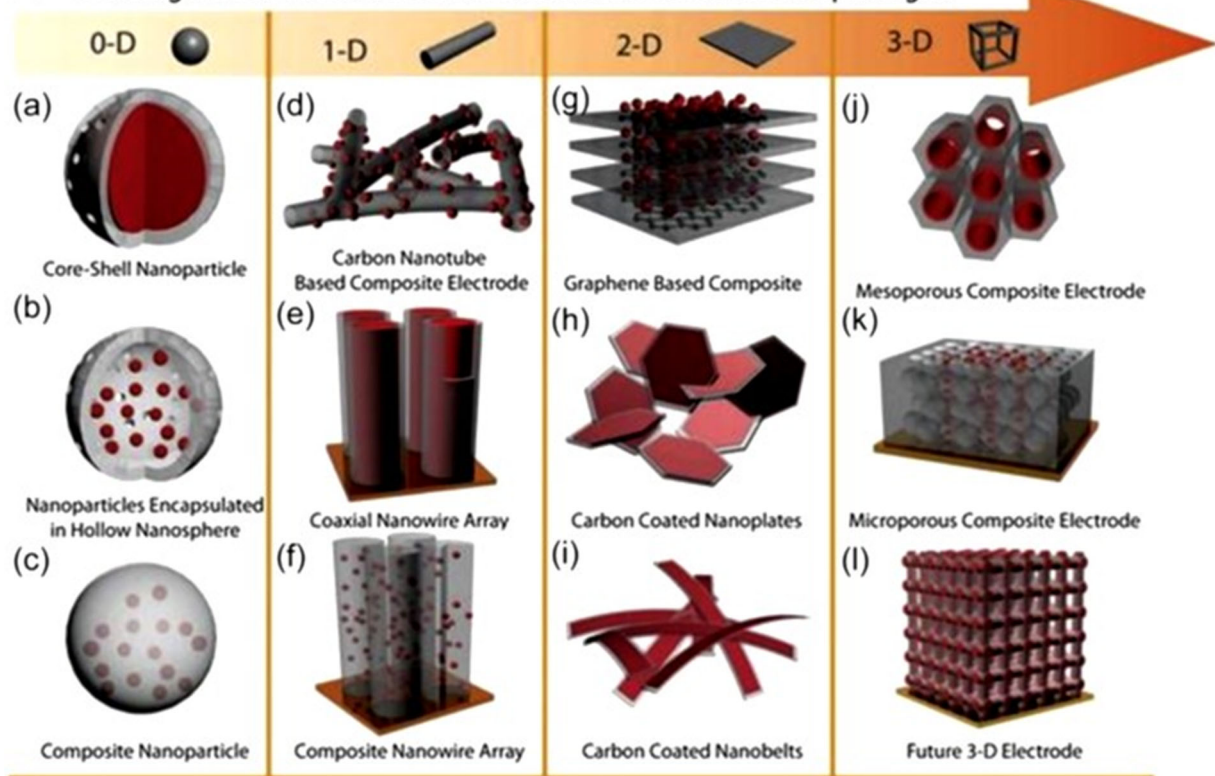


Abbildung 2: (A) Klassifizierung von Materialien nach ihren Dimensionen. (B) Spezifische Beispiele von Materialien mit verschiedenen Größen und Abmessungen (die Abb. wurde mit Genehmigung aus Ref.⁶ © 2020 Elsevier Inc. übernommen/angepasst).

1.1.1. Synthesemethoden

Für die Synthese von Nanomaterialien gibt es zahlreiche Methoden. In der Regel handelt es sich dabei um zwei grundlegend unterschiedliche Verfahren: den „Top-down“ und den „Bottom-up“.⁷ Beim „Top-down“-Ansatz beginnt die Synthese mit dem Rohmaterial und endet mit feinen Nanopartikeln durch schrittweises Zerkleinern des Materials. Zu den häufig verwendeten „Top-down“-Techniken gehören

mechanisches Mahlen, Laserabtragung, Fotolithografie, Elektronenstrahlolithografie, und Anodisieren. Im Gegensatz dazu werden bei dem „*Bottom-up*“-Verfahren die Nanomaterialien von Grund auf, d. h. Atom für Atom, Molekül für Molekül und Cluster für Cluster, zusammengesetzt. Der „*Bottom-up*“-Ansatz setzt auf der atomaren Ebene an und führt zur Bildung von Nanostrukturen mit weiterer Selbstorganisation der Atome/Moleküle. Das Wachstum und die Anordnung der Atome und Moleküle als Bausteine führen zur Bildung von Nanomaterialien mit genau definierter Größe, Morphologie und chemischer Zusammensetzung. Viele Herstellungsverfahren für Nanomaterialien, darunter verschiedene chemische Methoden wie chemische Reduktion, Fällung, thermische Zersetzung, solvothermale und Sol-Gel-Methoden, chemische Gasphasenabscheidung (engl. **C**hemical **V**apor **D**eposition, CVD) und auch biologische Synthesewege, gehören zu dieser Kategorie.³ Unter den verfügbaren Methoden für die kontrollierte Synthese von metallischen Nanomaterialien bieten Lösungsphasenansätze besondere Vorteile. Dazu gehören die einfache Stabilisierung durch die Zugabe geeigneter Schutz- und Stabilisierungsmittel, die einfache Extraktion/Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch (z.B. durch Zentrifugation), die unkomplizierte Oberflächenmodifikation/Funktionalisierung, die Vielseitigkeit in Bezug auf die verschiedenen experimentellen Parameter, die während der Synthese kontrolliert werden können (Temperatur, Art der Vorläufer, Stabilisatoren, Lösungsmittel, Reduktionsmittel, deren Molverhältnisse, Konzentrationen usw.).^{8,9}

„*Top-down*“-Methoden können große Mengen an Nanomaterialien produzieren. Allerdings ist die Kontrolle der Größe von Nanomaterialien sehr schwierig und es können Oberflächendefekte und Verunreinigungen verursacht werden.^{6,10} Außerdem ist bei solchen Verfahren hohe Energie oder hoher Druck erforderlich, und es ist schwierig, Nanopartikel (NPs) mit einer Größe von weniger als 100 nm herzustellen.¹¹ „*Top-down*“-Verfahren eignen sich auch nicht für die Herstellung einheitlicher NPs und komplex strukturierter Nanokomposite, da die zerstörerischen Kräfte nicht kontrolliert werden können.¹² Der „*Bottom-up*“-Ansatz, der die Selbstorganisation molekularer Spezies mit kontrollierbaren chemischen Reaktionen beinhaltet, ist effizienter und flexibler. Die Morphologie und Größe der Partikel lassen sich dabei leichter überwachen zusätzlich werden Nanostrukturen mit weniger Defekten erhalten.^{7,10}

1.1.2. Metallische Nanopartikel

Metallische NPs (MNPs) weisen aufgrund der Verkleinerung andere Eigenschaften auf als eine massive Metallsubstanz (Quantengrößeneffekt: Aufgrund geometrischer Beschränkungen passt das Elektron seine Energie als Reaktion auf eine Änderung der Teilchengröße an). Dennoch sind kleine Partikel Teile eines Materials und weder Atome noch Moleküle und werden daher als intermediäre Spezies betrachtet. In Metallen spalten sich die Leitungsbänder in einzelne Elektronenniveaus auf, wobei der Abstand zwischen diesen Niveaus und der Bandlücke mit abnehmender Teilchengröße zunimmt (Abbildung 3).¹³

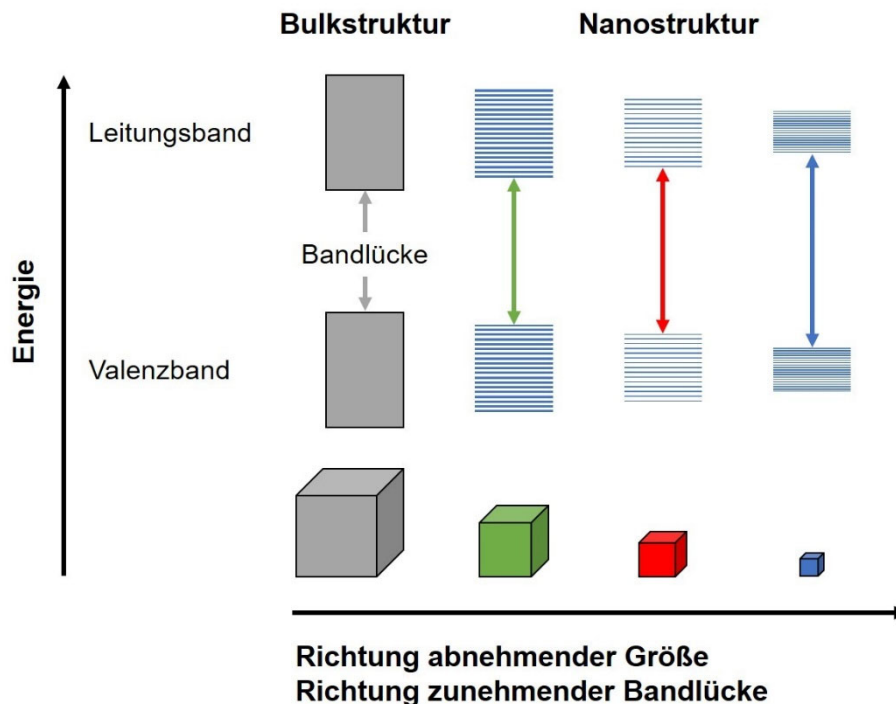


Abbildung 3: Bulk- und Nanostrukturbänder und ihr Bandlücken-Beziehungsdiagramm (gezeichnet in Anlehnung an Ref.¹³).

Infolgedessen werden für metallische Nanopartikel besondere physikalische und chemische Eigenschaften erwartet, die zu Anwendungen in verschiedenen Bereichen besonders in der Katalyse führen können.^{39,14} Die hohe Anzahl von Oberflächenatomen stellt die aktiven Stellen für die Katalyse dar. Darüber hinaus sind die Oberflächenatome an den Kanten oder in den Ecken aktiver als die in den Ebenen, und ihre Anzahl nimmt ebenfalls mit abnehmender Partikelgröße zu.³⁹ Im Vergleich

zum Bulkmaterial haben Nanopartikel eine hohe Dispersität und bieten daher eine hohe Reaktivität und ermöglichen die Herstellung effizienter Katalysatoren mit geringerer Edelmetallbeladung.¹⁵ Wertvolle Edelmetalle der Platingruppe wie Iridium (Ir), Osmium (Os), Platin (Pt), Palladium (Pd), Rhodium (Rh), Ruthenium (Ru) besitzen gute Adsorptionseigenschaften, die für die heterogene Katalyse unerlässlich sind.¹⁶ Im Gegensatz zu den meisten unedlen Metallen sind sie sehr korrosions- und oxidationsbeständig in feuchter Luft.¹⁷ Der charakteristische Vorteil von Pt gegenüber Pd ist seine höhere Resistenz gegen Vergiftungen durch Schwefel und Blei. Der spezifische Vorteil von Pd liegt in seiner höheren Beständigkeit gegenüber der Alterung bei hohen Temperaturen, insbesondere unter sauerstoffreichen Bedingungen.¹⁸ Die Kombination vieler dieser Eigenschaften ermöglicht es den Übergangsmetall-Nanopartikeln, als Elektronenkanäle für die an der Katalysatoroberfläche adsorbierten Reaktanten zu fungieren.¹⁶ Die weiteren typischen Eigenschaften der Übergangsmetalle sind sehr ausgeprägt, z.B. katalytische Aktivität aufgrund der Bereitschaft zum Valenzwechsel, Bildung von Zwischenverbindungen mit verschiedenen Reagenzien, Farbe, Paramagnetismus aufgrund ungepaarter Elektronen und starke Neigung zur Komplexbildung.¹⁹

Palladium-Trägerkatalysatoren werden bei der Herstellung von Wasserstoffperoxid verwendet.²⁰ In der pharmazeutischen Industrie sind Palladium/Aktivkohle-Hydrierungskatalysatoren weit verbreitet, hauptsächlich mit einem Palladiumanteil von 5 %. Andere Katalysatoren sind Rhodium-Aktivkohle, Platin-Aktivkohle, Palladium-Platin-Aktivkohle und Iridium-Aktivkohle, manchmal ergänzt durch andere Elemente, z.B. Vanadium, Eisen oder Wismut. Platin und Ruthenium auf elektrisch leitfähigem Ruß werden als Katalysatoren in Brennstoffzellen eingesetzt. Außerdem werden Edelmetallformulierungen für Abgaskatalysatoren verwendet, z.B. zur Kontrolle von Autoabgasen.¹⁹ Etwa 80 % des Rh-Bedarfs und 50 % des Pt- und Pd-Bedarfs werden für Kfz-Abgasreinigungssysteme verwendet.¹⁸

1.1.3. Magnetische Eisenoxid-Nanopartikel

Eisen ist nach Aluminium das am häufigsten in der Erdkruste vorkommende Metall. Die Toxizität vieler Eisenarten ist relativ gering, weshalb sie für viele Anwendungen, insbesondere in der pharmazeutischen Industrie, der Lebensmittelindustrie und der Kosmetik, von Bedeutung sind. Bezüglich der katalytischen Effizienz und der breiten Anwendbarkeit liegt Eisen derzeit noch hinter Palladium als das vielseitigste katalytische Metall z.B. in der organischen Synthese. Anders als Palladium (0, +2, +4) kann Eisen Oxidationsstufen von -2 bis +5 (selten +6) annehmen.²¹

Unter zahlreichen Eisenoxiden sind drei Arten die bekanntesten: Fe_3O_4 (Magnetit), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit). Magnetit unterscheidet sich von den meisten anderen Eisenoxiden dadurch, dass es sowohl zweiwertiges als auch dreiwertiges Eisen enthält²², das stöchiometrische Verhältnis von Fe^{2+} zu Fe^{3+} beträgt 1 zu 2. Aufgrund des Ionentransfers von Fe^{2+} -Ionen auf Fe^{3+} -Ionen weist Magnetit ausgeprägte elektrische und magnetische Eigenschaften auf²³ und hat somit mehr Aufmerksamkeit auf sich gezogen.²⁴

Fe_3O_4 -NPs können entweder superparamagnetisches (SPM) oder ferromagnetisches (FM) Verhalten zeigen, das hängt von der Größe, der Form, der Kristallinität und den Oberflächeneigenschaften ab und wird auch durch synthetische Methoden beeinflusst.^{25,27} Die Abbildung 4 zeigt Beispiele von Magnetisierungskurven, der SPM-Kurve (grün) und der FM-Hystereseschleife (orange) von magnetischen NPs, dargestellt durch den Magnetisierungswert (emu/g) in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld (Oe).²⁴

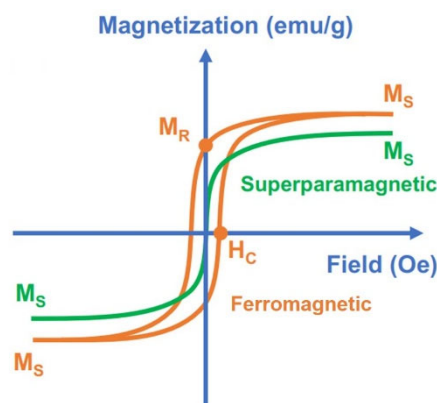


Abbildung 4: Magnetisierungskurven in Abhängigkeit vom angelegten Feld (M-H) für superparamagnetische (SPM, grün) und ferromagnetische (FM, orange) Fe_3O_4 -Nanopartikel (die Abb. wurde aus Ref.²⁴ übernommen/angepasst).

Bei Vorhandensein eines externen Magnetfeldes wird das magnetische Material magnetisiert und erreicht einen gesättigten Magnetisierungswert, der als Sättigungsmagnetisierung (M_s) bezeichnet wird und der höchste Magnetisierungswert ist, den das Material erreichen kann. Neben der M_s weist die Hystereseurve von FM-Materialien auch Werte für die Koerzitivfeldstärke (H_c) und die Restmagnetisierung (M_R) auf, die angeben, wie schwer die Materialien entmagnetisiert werden können bzw. wie viel Magnetisierung in Abwesenheit eines angelegten Magnetfeldes erhalten bleibt. Bei SPM-NPs sind H_c und M_R gleich Null. Folglich zeigen SPM-Materialien ohne ein angelegtes Magnetfeld keine magnetischen Eigenschaften, sie reagieren jedoch magnetisch in Gegenwart eines externen Magnetfeldes. SPM-NPs haben mehrere Vorteile, wie z.B. die Verhinderung der Agglomeration von NPs (verursacht durch magnetische Anziehung) und eine empfindliche Reaktion auf ein ferngesteuertes Magnetfeld. Im Gegensatz dazu weisen FM-Materialien in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes einen bestimmten Magnetisierungswert auf. Daher behalten FM-NPs stets starke magnetische Eigenschaften, die für Anwendungen, die stets starke magnetische Eigenschaften/Signale erfordern, potenziell nützlich sind.²⁴

Magnetische Eisenoxid-Nanopartikel (Fe_3O_4 -NPs) sind eine interessante Klasse für multifunktionale Nanomaterialien, die bereits für viele technologische Anwendungen erforscht wurden.^{26,27} Magnetische NPs wurden in Sensortechnologien, Speichervorrichtungen, magnetischer Trennung, magnetischen Tinten für den Strahldruck, magnetischer Markierung, katalytischen Prozessen und als effiziente Nanosorbentien und Photokatalysatoren für die Entfernung von toxischen Schwermetallionen sowie organischen und anderen anorganischen Schadstoffen aus dem Wasser eingesetzt.^{28,29,30,31,32,33} In biomedizinischen Anwendungen wurden magnetische NPs zur Erwärmung bei Hyperthermie-Behandlungen, zur Erzeugung von Kontrasteffekten bei der magnetischen Bildgebung für die Magnetresonanztomographie (MRT), zur Fernsteuerung der gezielten Verabreichung von Medikamenten und werden derzeit in großem Umfang für die Tumordiagnose und -behandlung verwendet.^{34,35,36,37}

Magnetisch angetriebene Trennungen machen die Rückgewinnung der magnetisch abtrennbaren Katalysatoren in einer Flüssigphasenreaktion viel einfacher als durch Filtration und Zentrifugation, insbesondere wenn die Katalysatoren im Nanometer- und Submikrometerbereich liegen. Immobilisierte magnetischen Nanopartikel können

ebenfalls sehr nützlich sein, um eine effektive Trennung von teuren Katalysatoren, nuklearen Abfällen, biochemischen Produkten und Zellen zu unterstützen.²⁷

In dieser Arbeit wurden magnetische Eisenoxid-NPs auf metallorganische Netzwerkverbindungen bzw. auf die hergestellten Kompositmaterialien immobilisiert, um eine erleichterte und effiziente Trennung/Rückgewinnung von Katalysatoren in Reinigungsprozessen nach der Synthese und nach katalytischen Reaktionen zu ermöglichen.

1.1.4. Stabilisierung der Nanopartikel

Die einzigartigen Eigenschaften der Nanogrößenordnung werden unter anderem auf eine Vergrößerung der relativen Oberfläche zurückgeführt. Nanomaterialien besitzen ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Das Verhältnis zwischen den Atomen an der Oberfläche und den Atomen im Inneren des Körpers ändert sich deutlich mit jeder weiteren Unterteilung eines makroskopischen Objekts in kleinere Teilchen. Die einzelnen Partikel weisen ein relativ größeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auf, wenn sie mit der gleichen Masse des Materials in loser Form verglichen werden. Die Abbildung 5 zeigt einen Würfel mit 1 m^3 Volumen und 6 m^2 Oberfläche.³⁸

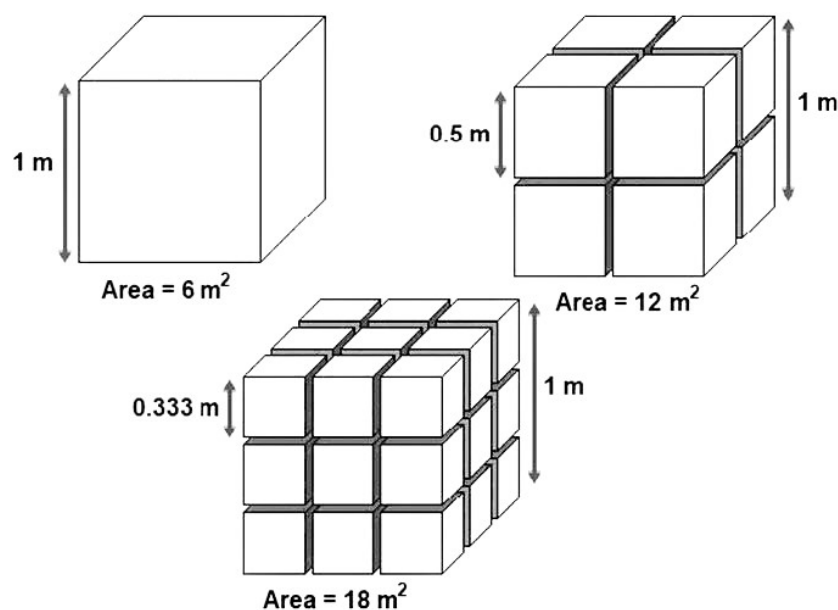


Abbildung 5: Beispiel für das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen (die Abb. wurde mit Genehmigung aus Ref.³⁸ © 2020 Springer Nature Switzerland AG übernommen/angepasst).

Bei einer Unterteilung in acht kleinere Würfel würde sich die Oberfläche auf 12 m^2 erhöhen, und die Oberfläche würde sich weiter vergrößern, wenn der Würfel in eine größere Anzahl kleinerer Teilchen zerlegt wird. Als Folge erhöht sich die Anzahl der Oberflächenatome, wodurch die Materialien chemisch reaktiver werden³⁸ und sie somit zu vielversprechenden Kandidaten für verschiedene Anwendungen, einschließlich der Katalyse, werden.³⁹ Aufgrund der großen Oberfläche besitzen alle nanostrukturierten Materialien eine große Oberflächenenergie und sind daher thermodynamisch instabil oder metastabil. Eine der großen Herausforderungen bei der Herstellung und Verarbeitung von Nanomaterialien besteht darin, die Oberflächenenergie zu überwinden und zu verhindern, dass die Nanostrukturen aufgrund der Verringerung der Gesamtoberflächenenergie durch die Ostwald-Reifung auf Kosten kleinerer Strukturen an Größe zunehmen. Ebenso wichtig ist es, die Agglomeration der Nanostrukturen zu verhindern. In Agglomeraten sind viele Nanostrukturen durch chemische Bindungen und physikalische Anziehungskräfte (van-der-Waals) an Grenzflächen miteinander verbunden. Einmal gebildete Agglomerate lassen sich nur sehr schwer zerstören. Je kleiner die einzelnen Nanostrukturen sind, desto stärker sind sie miteinander verbunden und desto schwieriger sind sie zu trennen.¹⁰ Um die gewünschten Nanostrukturen zu erzeugen, müssen diese stabilisiert werden. Die Stabilisierung wird durch elektrostatische oder sterische Kräfte oder eine Kombination aus beiden („elektrosterische“ Kräfte) erreicht. Im Fall von metallischen NPs wird der Stabilisator in der Regel während der Bildung der NPs eingebracht, durch chemische/elektrochemische Reduktion oder thermische Zersetzung von metallischen Vorläufersubstanzen.⁴⁰ Es wird eine breite Palette von Stabilisierungs- oder Schutzmitteln verwendet, um die Agglomeration der MNPs zu verhindern und ihre Haltbarkeit zu verlängern.⁴¹ Zum Beispiel führen elektrische Doppelschichten aus Tensid-Ionen zu einer elektrostatischen Stabilisierung und oberflächenabdeckende Liganden oder Polymere bilden eine Schutzschicht, die eine sterische Stabilisierung ermöglicht.^{42,43} So ist ein System mit elektrostatischer Stabilisierung kinetisch stabil, während sterische Stabilisierung das System thermodynamisch stabil macht.¹⁰ In den meisten Fällen wurde festgestellt, dass die Schutzmittel die Löslichkeit und die katalytische Anwendung von MNPs stark beeinflussen.^{41,43}

Eine weitere Möglichkeit für die Stabilisierung der MNPs ist die Immobilisierung auf geeigneten Trägermaterialien. Verschiedene Kohlenstoff-basierte Träger (z.B.

Aktivkohle, CNTs (*Carbon Nanotubes*), GO (Graphenoxid), TRGO (thermisch reduziertes Graphenoxid)⁴⁴, zahlreiche Oxide (z.B. Al₂O₃, SiO₂, TiO₂), werden für die Fixierung von NPs verwendet, da sie eine gute Stabilität, eine große Oberfläche und eine robuste Oberflächenchemie aufweisen. Die Hauptvorteile der gängigen Metalloxide sind ihre Verfügbarkeit und Stabilität. Auf Aktivkohle geträgertes Edelmetall kann durch einfaches Verbrennen des Trägers zurückgewonnen werden. Jedoch muss Aktivkohle, die sich als Trägermaterial für katalytische Prozesse eignet, so hergestellt und modifiziert werden, dass sie eine angemessene Oberfläche, Porosität und Porengrößenverteilung aufweist, Verunreinigungen und Asche müssen ebenfalls entfernt werden. Auch Oxidträger haben einen starken Einfluss auf die Aktivität der NPs in katalytischen Reaktionsprozessen.⁴⁵

Metallorganische Netzwerkverbindungen (engl. **Metal-Organic Frameworks**, MOFs) sind eine Klasse von hybriden porösen Materialien, die aus Metallkationen und organischen Liganden zusammengesetzt sind. Durch Kontrolle der Größe und Funktionalisierung der organischen Linker lassen sich gut definierte MOF-Strukturen mit großer Oberfläche und einstellbarer Porengröße erzielen, die Vorteile gegenüber klassischen mikro- und mesoporösen anorganischen Materialien bieten. Aufgrund ihrer großen Oberfläche und Porosität haben MOFs als Träger für Metall- und Metalloxid-Nanopartikel große Aufmerksamkeit erhalten.^{46,47} Im Kapitel 1.2 sind MOFs und ihre Eigenschaften näher beschrieben.

Alternativ können ionische Flüssigkeiten (engl. **Ionic Liquids**, ILs) als Reaktionsmedium und gleichzeitig als Stabilisierungsmittel für anorganische Nanomaterialien und MNPs verwendet werden, so dass keine zusätzliche Modifikation notwendig ist. Aufgrund ihrer ionischen Struktur, hohen Ionenladung, Polarität und Dielektrizitätskonstante sowie der Fähigkeit, supramolekulare Netzwerke zu bilden^{48,162}, sind sie in der Lage durch eine Kombination aus elektrostatischen und sterischen Kräften eine „elektrosterische“ Stabilisierung der gewünschten Nanopartikel zu gewährleisten (Abbildung 6).^{49,50,146}

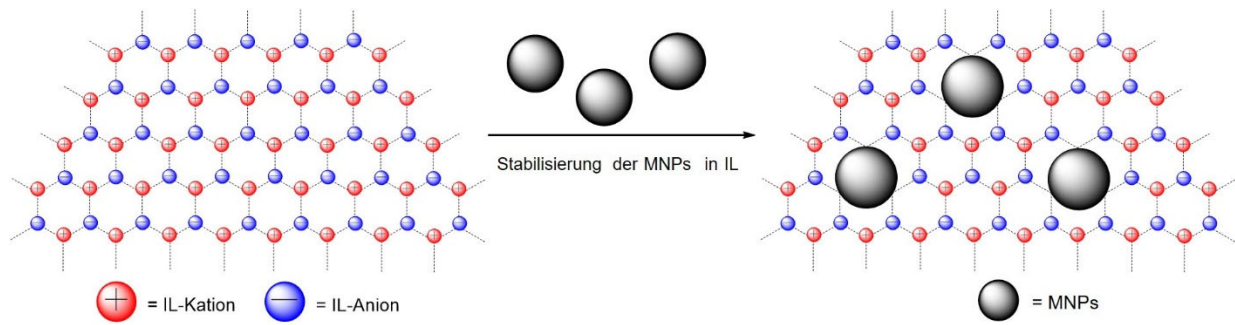


Abbildung 6: Schematische Darstellung für die Stabilisierung von metallischen Nanopartikeln (MNPs) in IL (gezeichnet in Anlehnung an Ref.⁴²).

Diese einzigartigen Eigenschaften lassen sich mit der DLVO (**D**erjagin-**L**andau-**V**erwey-**O**verbeek) Theorie erklären. Die DLVO-Theorie besagt, dass die erste innere Schale anionisch sein muss und die Anionenladungen die primäre Quelle der Stabilisierung für den elektrophilen Metall-Nanocluster sind⁵¹, somit bieten ILs einen elektrostatischen Schutz in Form einer „Schutzhülle“ für MNPs. In der DLVO-Theorie werden Anionen als ideale Punktladungen behandelt, wobei reale Anionen mit einem großen Molekülvolumen besser als „elektrosterische Stabilisatoren“ klassifiziert werden sollten. Somit wird sowohl die elektrostatische als auch die sterische Stabilisierung kombiniert. Die Effekte aus den Netzwerkeigenschaften von ILs wie Wasserstoffbrückenbindungen, Hydrophobie und sterische Wechselwirkungen könnten daher auf „extra-DLVO“-Kräfte zurückgeführt werden, die Stabilisierung von Metall-Nanoclustern in ILs umfassen.^{52,42} Im Kapitel 1.3 werden ILs und ihre Eigenschaften detailliert beschrieben.

1.2. Metallorganische Netzwerkverbindungen

Metallorganische Netzwerkverbindungen (MOFs) sind Festkörper, die aus anorganischen Metallionen (oder metallischen Clustern) und organischen Bindegliedern (Linker) bestehen, die durch Koordinationsbindungen verbunden sind. Die Metallionen fungieren als Knoten oder Zentren und die organischen Bindeglieder als Brücke zwischen ihnen und bilden eindimensionale Ketten oder ein komplexes zwei- oder dreidimensionales Netz/Gerüst. Knoten und Liganden werden als sekundäre Bausteine (engl. **S**econdary **B**uilding **U**nits, SBUs) bezeichnet. Je nach Koordinationsbereich der anorganischen SBU (Metallzentren), der verwendeten organischen SBU (Linker) und ihrer Konnektivität variieren Topologie, Geometrie und Eigenschaften des resultierenden Materials (Abbildung 7).^{66,54}

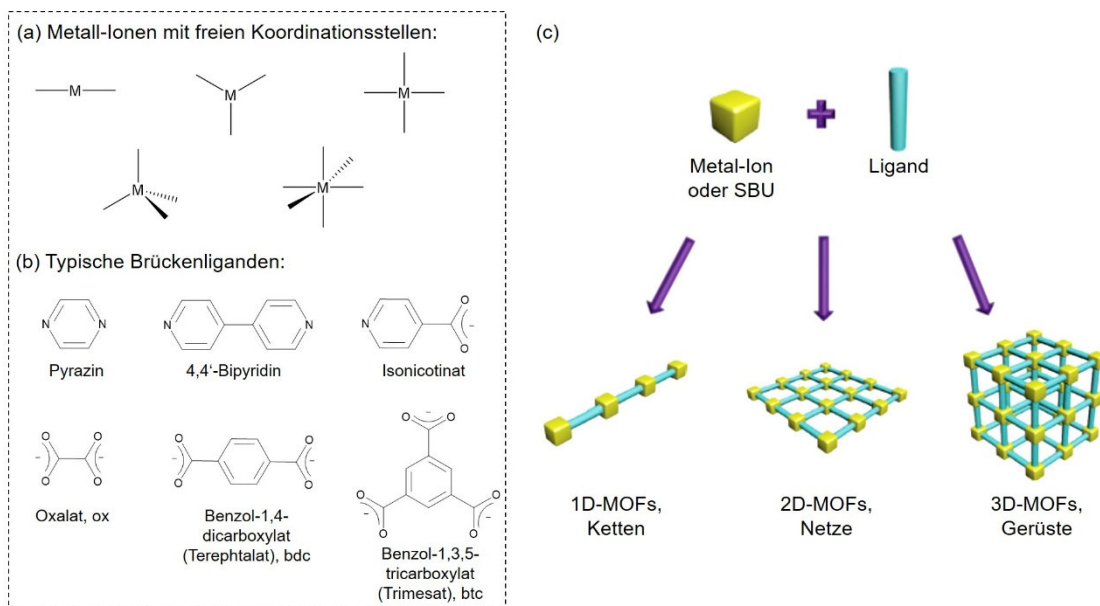


Abbildung 7: (a) Beispiele von Metall-Ionen mit freien Koordinationsstellen; (b) Beispiele typischer Brückenliganden; (c) Aufbauprinzip und resultierende MOF-Dimensionen (die Abb. (c) wurde mit Genehmigung aus Ref.⁵³ © 2017 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim übernommen/angepasst).

MOFs sind eine Unterklasse der allgemeineren Koordinationspolymere, da sie nur Materialien mit permanenter Porosität umfassen.⁵⁴ Das Vorhandensein von anorganischen und organischen Bestandteilen in der Struktur ermöglicht die Koexistenz von hydrophilen und hydrophoben Teilen in den Poren, wodurch ein gewisser Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften entstehen kann. Außerdem

können MOFs die große Vielfalt an Kationen, die an dem Gerüst beteiligt sein können, aufnehmen, zumindest diejenigen, die zwei-, drei- (einschließlich seltener Erden) oder vierwertig sind. Auf diese Art und Weise ergeben sich unzählige Möglichkeiten für die Kreation neuer MOF-Materialien.⁵⁵ Die Schlüsseleigenschaften metallorganischer Netzwerkverbindungen sind der maßgeschneiderte Koordinationsraum⁵⁶, das modulare Verfahren, nach dem sie aufgebaut sind⁶⁶ und der Nachweis ihrer dauerhaften Porosität (d. h. der Nachweis, dass sich Gase in die und aus den Poren ohne Verformung oder Zerstörung des Gerüsts gelangen).⁵⁷ Der Goldstandard zum Nachweis der Porosität und somit der inneren Oberfläche nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ist die Messung der Stickstoff N₂(g)- (bei 77 K (-196°C)) oder Argon Ar(g)-Adsorptionsisothermen (bei 87 K (-186°C)) im Niederdruckbereich nach der BET-Methode (Brunauer-Emmett-Teller-Methode), wobei der Linearitätsbereich auf einen begrenzten Teil der Isotherme beschränkt ist $0,05 < p/p_0 < 0,30$ bis max. 1,00.^{57,58,59,60} MOF-Verbindungen können so konzipiert und hergestellt werden, dass sie ultrahohe Porosität (500-10000 m²/g) aufweisen können.⁵⁷ Der Vorteil des modularen Verfahrens ergibt sich indem man dem organischen Baustein eine Funktionalität wie z.B. Chiralität, reaktive Gruppen oder Redoxzentren verleiht, so kann eine gewünschte Eigenschaft auf periodische Weise im gesamten Volumenmaterial realisiert werden.⁶⁶ Bezüglich der thermischen Stabilität, aufgrund der starken Bindungen (z.B. C-C, C-H, C-O und M-O, M=Metall) aus denen die MOFs ausschließlich bestehen, können sie im Bereich von 250°C bis zu 500°C thermisch stabil bleiben.^{61,62,63}

MOFs sind für Anwendungen in einer Vielzahl von Bereichen aufgrund ihrer besonderen komplexen Struktur, Diversität und sich daraus ergebenden Eigenschaften interessant, darunter Gas- und Dampfspeicherung, Gas- und Dampftrennung, Kohlendioxidspeicherung und -abscheidung, Ionenleitung, Arzneimittelabgabe, Katalyse, Lumineszenz, Batterien, Wasseraufbereitung sowie Photo- und Elektrokatalyse.⁶⁴ In den letzten zwei Jahrzehnten wurden MOFs als poröse Materialien für die Gastrennung und -speicherung umfangreich untersucht. In jüngster Zeit beschäftigt man sich auch intensiv mit der Beseitigung schädlicher Gase mithilfe von MOFs, wodurch die Entwicklung von Wissenschaft und Technologie für „Grüne Energie“ und Umwelt angeregt werden soll.⁶⁵

1.2.1. Syntheseprinzip und -methoden

Der konzeptionelle Ansatz, mit dem ein metallorganisches Gerüst entworfen und zusammengesetzt wird, wird als retikuläre (netzartige) Synthese bezeichnet und basiert auf der Identifizierung der Art und Weise, wie die Bausteine zusammenkommen, um ein Netz oder eine netzartige Struktur zu bilden.⁶⁶ Die Theorie besagt, dass die verschiedenen Netzwerktopologien, die MOFs annehmen, durch eine kleine Anzahl einfacher, hochsymmetrischer Strukturen repräsentiert werden⁶⁷, was bei einer großen Anzahl von Verbindungen tatsächlich beobachtet wurde. Diese wurden mit den Netzen verglichen, die einfachen anorganischen Verbindungen wie Diamant, Graphit, SrSi_2 und PtS zugrunde liegen.⁶⁶ Zum Beispiel kann ein diamantoides Netz aus 4-fach-verbundenen tetraedrischen Clustern und ditopischen linearen Linkern⁶⁸ aufgebaut werden und ein kubisches Netz kann aus 6-fach-verbundenen oktaedrischen Clustern und ditopischen linearen Linkern⁶⁹ (z.B. MOF-5, Abbildung 8) gebildet werden.⁷⁰ Der Entwurf und die Synthese von MOFs ähnelt dem Prinzip eines LEGO-Spiels, wobei hier Polyeder verschiedener Art „nur“ zusammengesetzt werden.⁷¹

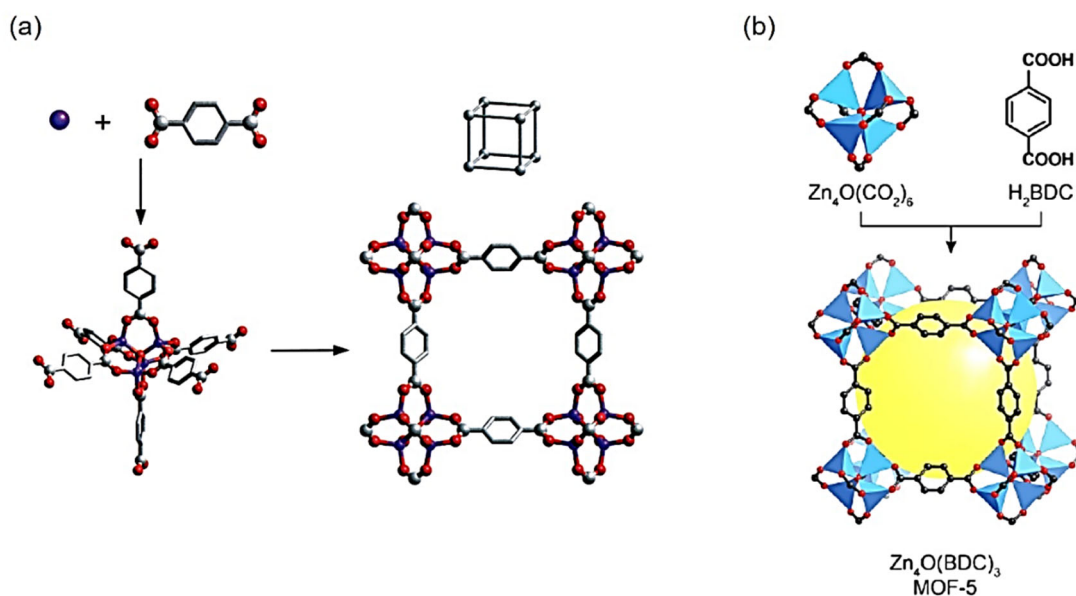


Abbildung 8: Schema eines MOF-Aufbaus am Beispiel von MOF-5. (a) Kugel-Stab-Darstellung des ditopischen Terephthalsäure-Linkers (H_2BDC), der eine Baueinheit mit $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)_6$ -Cluster bildet, wobei ein M-O-C-Kern (SBU) jedes Clusters als großer Oktaeder fungiert, der einen 6-fach-verbundenen Eckpunkt in einem Würfel schmückt. (Zn: lila, C: grau, O: rot). Alle H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Vereinfachte Darstellung eines kubischen Netzes (**pcu-net**: primitive cubic unit) (die Abb. wurde mit Genehmigung aus Ref.⁷² © 2001 American Chemical Society übernommen/angepasst). (b) Vereinfachte Darstellung der Reaktion des SBUs (mehrkerniger Metallcluster als Knotenpunkt) mit Terephthalsäure-Linker (H_2BDC) zur MOF-5-Struktur (Elementarzelle). Die gelbe Kugel zeigt den Hohlraum an. Atomkennzeichnung: Zn: blaue Polyeder, C: schwarz, O: rot. Alle H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen (die Abb. wurde mit Genehmigung aus Ref.⁵⁸ © Royal Society of Chemistry übernommen/angepasst).

Für die Synthese von MOFs gibt es keine universelle Reaktionsbedingung, die alle Liganden und Metallionen umfasst, da unterschiedliche Bedingungen für bestimmte Liganden- und Metallionenkombinationen erforderlich sind.⁷³ Aus diesem Grund umfasst die Herstellung von MOFs einfache Methoden und Reaktionsbedingungen wie z.B. direkte Fällungsreaktion, Methode der langsamen Verdampfung, solvo(hydro)thermale, Diffusions-, Mikrowellen-, ultraschallunterstützte Synthesen.⁷⁴ Bei den meisten MOF-Synthesen handelt es sich um Flüssigphasensynthesen, bei denen getrennte Metallsalz- und Ligandenlösungen miteinander vermischt werden oder Lösungsmittel zu einer Mischung aus festem Salz und Ligand in einem Reaktionsgefäß hinzugefügt wird.⁷⁵ Direkte Fällungsreaktion ist die Methode, bei der das einfache Mischen der Ausgangsmaterialien bei Raumtemperatur erfolgt.⁷⁴ Bei der Methode der langsamen Verdampfung wird eine Lösung der Ausgangsstoffe durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei einer festen Temperatur, meist bei Raumtemperatur und ohne externe Energiezufuhr, konzentriert. Manchmal wird bei diesem Verfahren ein Lösungsmittelgemisch verwendet, welches die Löslichkeit der Reagenzien erhöht und das Verfahren durch die schnellere Verdampfung der niedrig siedenden Lösungsmittel beschleunigen kann.⁷⁵ Solvo(hydro)thermale Reaktionen werden in geschlossenen Gefäßen unter Eigendruck oberhalb des Siedepunkts des Lösungsmittels durchgeführt. Für Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen werden Glasgefäße verwendet, während für Reaktionen, die bei Temperaturen von mehr als ~100°C durchgeführt werden, mit Teflon ausgekleideten Autoklaven erforderlich sind.^{74,75} Diese Methoden ergeben oft Kristalle, die für die Röntgeneinkristallanalyse geeignet sind, haben aber den offensichtlichen Nachteil, dass sie relativ langsam sind (Stunden bis Wochen). Außerdem sind die solvothermalen Bedingungen für thermisch empfindliche Ausgangsmaterialien ungeeignet.⁷⁶ Die mikrowellenunterstützte Synthese wird als „mikrowellenunterstützte solvothermale Synthese“ für die Herstellung von MOFs bezeichnet. Die Qualität der durch mikrowellenunterstützte Verfahren gewonnenen Kristalle ist im Allgemeinen die gleiche wie bei den regulären solvothermalen Verfahren, jedoch verläuft die Synthese viel schneller.^{74,75} Das Grundprinzip der elektrochemischen Synthese beruht auf der Bereitstellung des Metallions durch anodische Auflösung in Synthesemischungen, die organische Linker und Elektrolyte enthalten. Die Metallablagerung an der Kathode wird durch die Verwendung protischer Lösungsmittel vermieden, wobei jedoch Wasserstoff (H₂) gebildet wird. Die elektrochemische Synthese ist ein möglicher Prozess, der ohne

Metallsalze auskommt und eine kontinuierliche Produktion von MOF-Kristallen ermöglicht, wodurch sich ein großer Vorteil in einem industriellen Prozess ergibt. Forscher der BASF (**B**adische **A**nilin & **S**oda-**F**abrik) haben Pionierarbeit geleistet und Syntheseverfahren für einige MOFs auf Cu- und Zn-Basis etabliert.^{74,75,77,78} Die mechanochemische Synthese ist eine lösungsmittelfreie Synthesemethode für MOFs durch Anwendung mechanischer Kraft beim Kugelmahlen der Präkursoren.^{79,75} Die Sonochemie ist ein Phänomen, bei dem Moleküle durch die Anwendung intensiver Ultraschallstrahlung (20 kHz bis 10 MHz) eine chemische Veränderung erfahren. Ultraschall induziert chemische oder physikalische Veränderungen aufgrund eines Kavitationsprozesses, der die Bildung, das Wachstum und den sofortigen Kollaps von Blasen in einer Flüssigkeit beinhaltet, wodurch lokale „Hot Spots“ von kurzer Lebensdauer mit hoher Temperatur und hohem Druck entstehen. Die extremen Bedingungen können chemische Reaktionen durch sofortige Bildung eines Überschusses an Kristallisationskeimen fördern. Mit sonochemischen Methoden können homogene Keimbildungszentren erzeugt und die Kristallisationszeit im Vergleich zu herkömmlichen hydrothermalen Methoden erheblich verkürzt werden.⁷⁵

Es gibt eine Vielzahl von Abkürzungen für die verschiedenen MOF-Klassen, ohne dass es eine einheitliche Nomenklatur gibt, die im Allgemeinen die geografische Herkunft des neuen Produkts angeben, gefolgt von einer Zahl *n*. Zum Beispiel MIL-*n* (**M**atériaux de l'**I**nstitut **L**avoisier)⁵⁵, HKUST-*n* (**H**ong **K**ong **U**niversity of **S**cience and **T**echnology)⁸⁰, UiO-*n* (**U**niversitetet i **O**slo)⁸¹, DUT-*n* (**D**resden **U**niversity of **T**echnology)^{82,55} oder HHU-*n* (**H**einrich-**H**eine-**U**niversität **D**üsseldorf)⁸³. Andere Nomenklaturen beziehen sich auf die Struktur wie ZIF-*n* (**Z**eolitic **I**midazolate **F**ramework)⁶¹, PCN-*n* (**P**orous **C**oordination **N**etwork)⁸⁴ oder IRMOF-*n* (**I**so**R**eticular **M**OF)^{55,76} und die Art der verwendeten organischen Bindeglieder wie z.B. MAF-*n* (**M**etal **A**zolate **F**ramework)^{85,54}

1.2.2. Eigenschaften von MAF-Verbindungen

In letzter Zeit haben sich Metallazolatgerüstverbindungen (MAFs) als eine neue Art von Koordinationspolymeren durchgesetzt, die viel Potenzial für die Kristallforschung und Materialwissenschaft in Aussicht stellen, da Azolatliganden den Vorteil einer starken und gerichteten Koordinationsfähigkeit bei der Überbrückung von Metallionen

haben.⁸⁶ Fünfgliedrige aromatische Stickstoff-Heterocyclen wie Imidazol (Him), Pyrazol (Hpz) und Triazol (Htz) gehören zu den kleinsten und einfachsten organischen Liganden, die leicht deprotoniert werden können, um entsprechende Azolat-Anionen zu bilden (Abbildung 9), bei denen jedes einzelne Stickstoffatom (N-Atom) ein starker N-Donor für ein d-Metall-Ion ist.^{87,86}

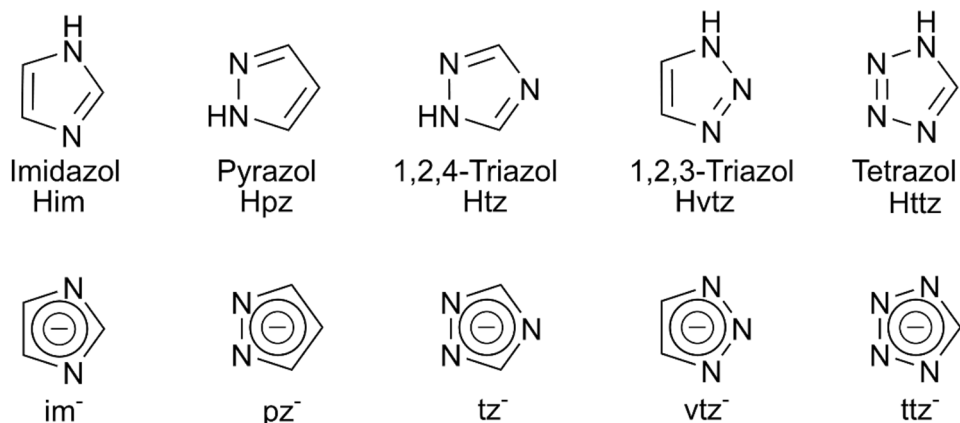


Abbildung 9: Strukturformeln von prototypischen Azolen und ihren entsprechenden Azolaten.

Aufgrund der elektronenziehenden Wirkung des N-Atoms hat ein Azol-/Azolatring mit mehr N-Atomen eine höhere Azidität (leichter zu deprotonieren) oder eine geringere Basizität (schwieriger zu protonieren). Die Basizität ist ein direktes Maß für die Bindungsfähigkeit gegenüber einem Proton und kann auch zur Abschätzung der Bindungsstärke mit Übergangsmetallionen herangezogen werden. Die Deprotonierung ermöglicht nicht nur die Koordinierung aller N-Atome mit Metallionen, sondern erhöht auch die Basizität dieser Donatoren. Folglich weisen MAFs eine besonders hohe thermische und chemische Stabilität auf, einer der wichtigsten Aspekte für praktische Anwendungen von Koordinationspolymeren.⁸⁸ 1,2,4-Triazolate können Imidazolate und Pyrazolate nachahmen und ähnliche Struktureinheiten und sogar isostrukturelle 3D-Gerüste bilden. Aufgrund eines weiteren N-Donors verleiht der einzigartige 3-Koordinationsmodus der 1,2,4-Triazolate neuartige Strukturtypen, die weder von Diazolaten noch von anderen Ligandenarten leicht zugänglich sind. Im Vergleich zu den Diazolaten haben die Triazolate eine schwächere Koordinationsfähigkeit gegenüber Übergangsmetall-Ionen. Daher ist die Einführung von koordinativen Seitengruppen, Gegenionen und sogar anderen Arten von Co-Liganden ein wichtiger Ansatz zur Erzeugung von Koordinationspolymeren auf Triazolbasis. Die Substituenten-, Seiten- oder Seitengruppen an den Azolatringen,

die mit den benachbarten Metallionen verbunden sind, interagieren dann leicht miteinander oder interagieren kooperativ mit Gastmolekülen. Diese Gruppen können zur Steuerung der relativen Ausrichtung benachbarter Bausteine verwendet werden, die wiederum zu verschiedenen erweiterten Überstrukturen führen.⁸⁸ Somit wurde $\text{Zn}(\text{OH})_2$ mithilfe eines 3-Amino-1,2,4-triazolat-Ligandes (atz^-) und durch eine Säure-Base-Neutralisationsreaktion in ein neues zeolithartiges MAF-66 $[\text{Zn}(\text{atz})_2]$ mit einer **dia**-Netzwerkstruktur und inneren Oberfläche ($S_{\text{BET}} = 1014 \text{ m}^2/\text{g}$), hohen Gasaufnahme und bemerkenswerten Gasadsorptionsselektivität konstruiert (Abbildung 10).⁸⁵

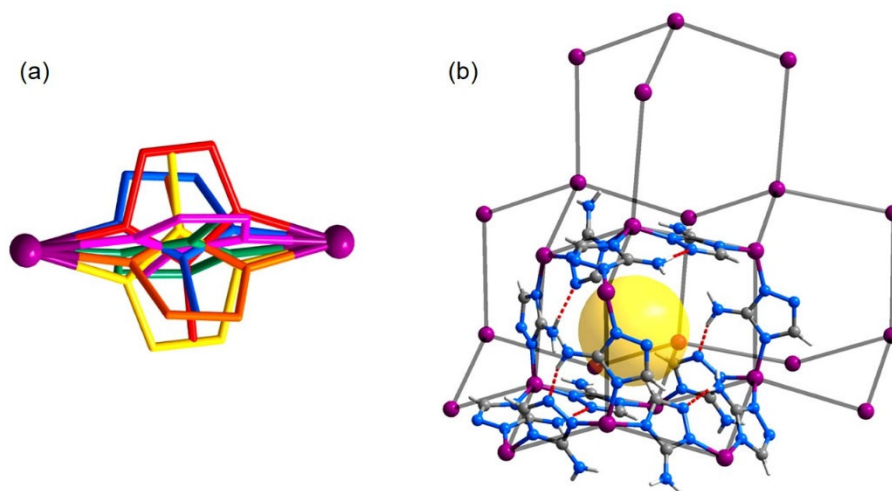


Abbildung 10: (a) Fragment von MAF-66, gezeigt sind zwei Zn-Atome (lila), die durch ein 6-fach unkoordiniertes 3-Amino-1,2,4-triazolat verbunden sind. (b) **dia**-Netzwerkstruktur von MAF-66. Die gelbe Kugel zeigt den Hohlraum in dem Käfig an. 3-Amino-1,2,4-triazolat-Verbindungen sind in Kugel-Stab-Darstellung gezeigt (C: grau, N: blau) (die Abb. wurde mit Genehmigung aus Ref.⁸⁵ © 2012 American Chemical Society übernommen/angepasst).

1.2.3. Eigenschaften von ZIF-Verbindungen

Zeolithische Imidazolat-Gerüstverbindungen (engl. **Z**eolitic **I**midazolate **F**rameworks, ZIFs)⁶¹ sind eine Unterklasse poröser MOFs, bei denen zweiwertige Übergangsmetallkationen ($\text{M}^{2+} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ etc.) durch Imidazolat-Anionen zu tetraedrischen Gerüsten verbunden sind. Aufgrund der Ähnlichkeit des Metall-Imidazol-Metall-Winkels (M-Im-M) mit dem in Zeolithen beobachteten Si-O-Si-Winkel von 145° (Abbildung 11) werden die ZIFs als „zeolithisch“ bezeichnet und weisen häufig eine zeolithartige Topologie auf.^{89,61,90}

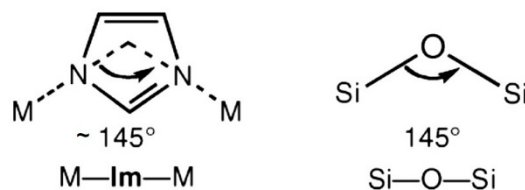


Abbildung 11: Vergleich der verbrückenden Winkel in M-Im-M in ZIFs (links) und Si-O-Si in Zeolithen (rechts) (das Schema wurde mit Genehmigung aus Ref.⁹¹ © 2010 American Chemical Society übernommen/angepasst).

Außerdem weisen viele ZIFs große Poren auf ($\varnothing \sim 1,16$ nm für ZIF-8), die durch kleine Fenster ($\varnothing \sim 0,34$ nm für ZIF-8) miteinander verbunden sind, sodass im Prinzip form- und gröÙenselektive Trennungen möglich sind.⁹² Besonders an diesen Materialien ist, dass einige gastfreie ZIFs, z.B. ZIF-8, neben einer großen intrakristallinen Oberfläche ($S_{\text{BET}} = 1630$ m²/g für ZIF-8) auch eine außergewöhnliche chemische und thermische Stabilität aufweisen. ZIF-8 (**SOD**-Topologie) bleibt unverändert, nachdem es bis zu 7 Tage lang in kochendem Methanol, Benzol und Wasser sowie 24 Stunden lang in konzentriertem Natriumhydroxid bei 100°C gelagert wurde (Bedingungen, die extreme Betriebsparameter typischer industrieller chemischer Prozesse widerspiegeln). Dafür gibt es zwei plausible Erklärungen: Erstens, stößt die hydrophobe Poren- und Oberflächenstruktur von ZIFs wahrscheinlich Wassermoleküle ab und verhindert so den Angriff auf die ZnN₄-Einheiten und die Auflösung des Gerüsts. Zweitens, gehört die Bindung zwischen Imidazolat und Zn(II) zu den stabilsten für N-Donor-Liganden (auf der Skala der Metallkomplexbildungskonstanten).⁹³ In Kombination verleihen diese beiden Merkmale von ZIFs eine hydrothermale Stabilität, die eher der von kovalenten Festkörpern entspricht. Diese Kombination von Eigenschaften ist bei anderen porösen MOF-Materialien nur selten zu finden, da sie bei längerer Behandlung (einige Tage) mit Lösungsmitteln zu Bindungsverschiebungsreaktionen neigen können.^{61,90} Auf der Grundlage der besonderen chemischen und thermischen Stabilität von ZIFs lässt sich die Durchführung nützlicher organischer Transformationen unter anspruchsvollen Reaktionsbedingungen realisieren.^{94,61,95} Am Beispiel von ZIF-90 konnte die Idee der Verwendung eines „Kristalls als Molekül“^{96,94} praktisch umgesetzt werden. ZIF-90 (**SOD**), bestehend aus ZnN₄-Tetraedereinheiten und Imidazolat-2-carboxaldehyd-Linkern (ICA), trägt funktionelle Aldehydgruppen (-CHO) an der 2-ten Position des Imidazolats und weist einen Porendurchmesser von $\sim 1,12$ nm mit den -öffnungen von $\varnothing \sim 0,35$ nm auf. Dank der Aldehydgruppe und ihrer chemischen Vielseitigkeit, konnten durch organische Umwandlungen an den

evakuierten kristallinen Proben zwei neue MOFs ZIF-91 und ZIF-92 erfolgreich hergestellt werden. Durch die Reduktion der Aldehydgruppe von ZIF-90 zu einer Alkoholfunktion (-OH), mit NaBH₄ in Methanol bei 60 °C für 24 Stunden, wurde ZIF-91 erhalten. Die Reaktion von ZIF-90, mit Ethanolamin in Methanol bei 60 °C, ergab ZIF-92. In beiden Fällen behielten die neuen ZIFs die Kristallinität sowie die ursprüngliche Porosität des Ausgangsgerüsts ZIF-90.⁹⁴ Im Regelfall sollte die Größe der funktionellen Moleküle, die in das Grundgerüst der MOFs eingebracht werden, der begrenzten Größe der Poren oder Kanäle der MOFs, meist Mikroporen, entsprechen. Funktionelle Moleküle, die größer sind als die Porengröße der MOFs, sind für post-synthetische Modifikationen (PSM) nicht praktikabel. Wenn die Partikel von MOFs auf Nanogröße verkleinert werden, ist eine Modifikation der Oberfläche von nano-MOFs wichtig und sinnvoll für die Funktionalisierung von MOFs, um eine Vielzahl funktioneller Spezies einzubauen.^{97,98,99} Die Oberflächenmodifikation von nano-MOFs ermöglicht die Aufnahme größerer funktioneller Moleküle ohne strenge Begrenzung der Porengröße von MOFs.^{100,99} So konnte nano-ZIF-90, durch eine Oxidation mit Wasserstoffperoxid, mit Carboxyl- (-COOH), und durch die Reaktion mit Ethylendiamin mit Amino-Gruppen (-NH₂) funktionalisiert werden, wobei die Kristallstruktur und das Mikroporenvolumen erhalten geblieben sind.¹⁰¹ In Abbildung 12 sind die Strukturen von ZIF-8 und ZIF-90 dargestellt.

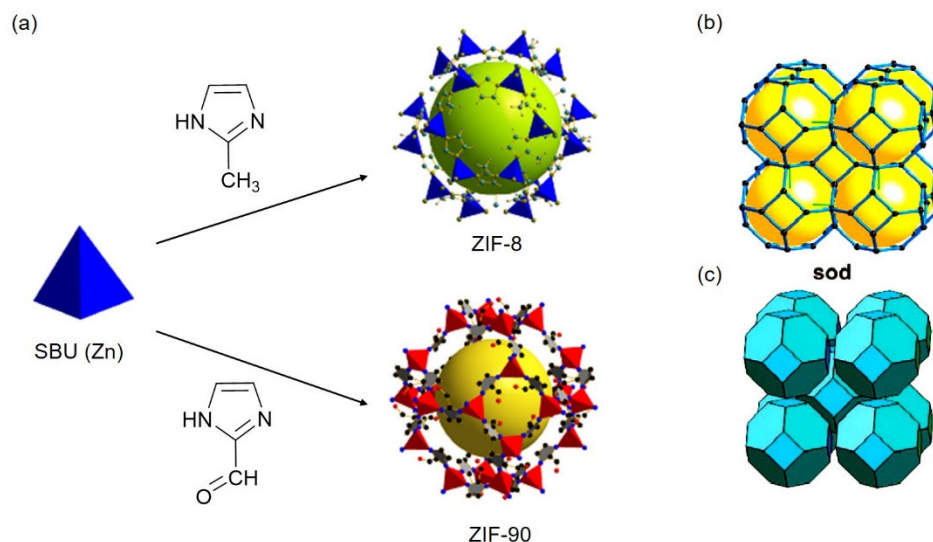


Abbildung 12: (a) Die Strukturen von ZIF-8, ZIF-90 (jeweils Elementarzelle) erhalten unter Verwendung der gleichen SBU und verschiedener organischer Linker. Der größte Käfig aus ZnN₄-Tetraeder von ZIF-8 in blau und in ZIF-90 in rot dargestellt, die grüne und gelbe Kugeln zeigen die Hohlräume in jeweiligen Käfigen an. Imidazol-/Imidazol-artige Verbindungen sind in Kugel-Stab-Darstellung gezeigt (ZIF-8: C-blau, N-gelb, H-hellgrau; ZIF-90: C-schwarz, N-blau, O-rot, H-weggelassen), (Die Abb. wurde aus Ref.¹⁰² übernommen/angepasst); (b-c) Darstellung der **SOD**-Topologie visualisiert durch **sod**-Netz; (b) als Stabdiagramm durch blaue Linien und schwarze Punkte, gelbe Kugeln zeigen Hohlräume an; (c) als Kachelbild durch miteinander verbundene Flächen (die Abb. wurde mit Genehmigung aus Ref.⁹⁴ © 2008 American Chemical Society übernommen/angepasst).

1.2.4. Vergleich von MOFs mit bekannten porösen Materialien

Klassische poröse Materialien wie Aktivkohle und Zeolithe sind längst bekannt und werden ebenfalls als Adsorptionsmittel verwendet, die in vielen industriellen Anwendungen wie Filtration, Trennung, Reinigung, Kühlung und Trocknung eine wichtige Rolle spielen.^{103,104} MOFs unterscheiden sich jedoch in wichtigen Punkten von Zeolithen und Aktivkohle. Der vielleicht wichtigste Unterschied gegenüber Zeolithen, liegt in der chemischen Abstimbarkeit die in den organischen Komponenten von MOFs enthalten ist, Zeolithen fehlen organische Komponenten als Teil ihres Gerüsts.¹⁰⁵ Zeolithe sind 3D-kristalline, hydratisierte Alkali- oder Erdalkalialuminosilikate mit der allgemeinen Formel: $M^{n+}_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y]^{x-} \times z H_2O$ (M = Metall). Ihr Gerüst, das aus über Eck angeordneten TO_4 -Tetraedern (T = Al, Si) besteht, definiert miteinander verbundene Tunnel oder Käfige, in die Wassermoleküle und M-Ionen eingefügt werden.^{106,107} Die Porosität wird dann durch die Eliminierung der Wassermoleküle erreicht, das Gerüst bleibt dabei meist erhalten. Zeolithe haben eine hohe Kristallinität mit regelmäßigen Kanälen oder Hohlräumen, aber eine geringe Porosität. Aktivkohle hingegen hat eine hohe Porosität mit einer breiten Porengrößenverteilung, eine hohe spezifische Oberfläche, weist aber eine ungeordnete Struktur auf, so dass viele der Kanäle oder Hohlräume oft überflüssig und unnötig für die erforderlichen porösen Funktionen sind, was zu einer schlechten Speicher- bzw. Abscheidekapazität für einen bestimmten Gast führt. Das wesentliche Strukturmerkmal ist ein verdrilltes Netzwerk aus defekten hexagonalen Kohlenstoffschichten, die durch aliphatische Brückengruppen vernetzt sind. Darüber hinaus ist die Kontrolle und Feinabstimmung der Gerüste für beide Klassen von porösen Verbindungen mit den derzeitigen Synthesemethoden nicht einfach.¹⁰⁷

1.2.5. Kompositmaterialien mit MOFs

Die einzigartigen Eigenschaften von MOFs haben viele Forschergruppen dazu veranlasst, die Kombination mit anderen funktionellen Materialien zu erkunden, um neuartige Komposite mit fortschrittlichen Eigenschaften zu bilden.¹⁰⁸ Beispielsweise wurden Metallnanopartikel¹⁰⁹, Polymere¹¹⁰ und Biomoleküle¹¹¹ mit MOFs kombiniert, um neue Materialien zu schaffen, die in den Bereichen der Katalyse^{112,113},

Molekulartrennung¹¹⁴, Sensorik^{115,116}, Gasspeicherung¹¹⁷, kontrollierten Freisetzung von Gastmolekülen¹¹⁸ eine herausragende Leistung aufweisen.⁴⁷

Die am meisten untersuchten dieser Kompositsysteme basieren auf der Kombination von Metall- und Metalloxid-Nanopartikeln mit MOFs. Dies kann auf die Vielseitigkeit der synthetischen Ansätze für Metalloxid- und metallischen Nanomaterialien zurückgeführt werden.⁴⁷ In Bezug auf die Lage und Größe der Nanopartikel können Materialien bestehend aus MOFs und NPs in verschiedene Klassen eingeteilt werden.¹¹⁹ Partikel, die in der Masse des MOFs verteilt sind, mit einer durchschnittlichen Partikelgröße, die der Porengröße des Gerüsts entspricht (Idealfall), oder Partikel, die größer als die charakteristische Porengröße sind und eine breite Größenverteilung aufweisen, können der „NP@MOF“-Klasse zugeordnet werden. Materialien, bei denen die Anlagerung von Nanopartikeln vorzugsweise an der äußeren Oberfläche des MOF-Kristalls mit einer Partikelgröße, die größer als die zugängliche Porendimension ist, werden der „NP/MOF“-Klasse zugeordnet (Abbildung 13). Je nach den verwendeten Synthesemethoden ist es möglich, die resultierende Klasse des Hybridmaterials bis zu einem gewissen Grad zu steuern.^{119,120}

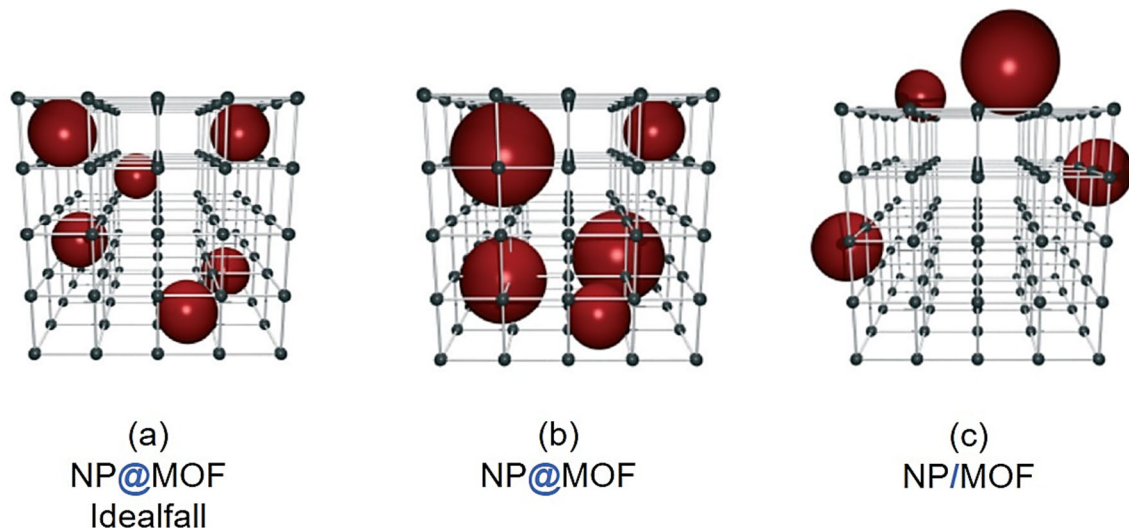


Abbildung 13: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Beladung von MOFs (3D-Gitter) mit NPs (rote Kugeln) nach Klassen. (a) NP@MOF, Idealfall: NPs entsprechen der Porengröße des MOF-Gerüsts, NPs befinden sich in den Poren; (b) NP@MOF: NPs sind größer als die Porengröße des MOF-Gerüsts, NPs befinden sich innerhalb der MOF-Struktur; (c) NP/MOF: NPs sind größer als die Porengröße des MOF-Gerüsts, NPs befinden sich auf der MOF-Oberfläche (das Schema wurde mit Genehmigung aus Ref.¹²⁰ © Royal Society of Chemistry übernommen/angepasst).

Für die beschriebenen NP-MOF-Klassen ist die Robustheit des MOF-Gerüsts und der Gesamtstruktur für die Bildung von Nanopartikeln sehr wichtig. Bei dem Idealfall der „NP@MOF“-Klasse lässt sich eine leichte Degradation des MOF-Gerüsts, während der Partikelbildung, meistens nicht verhindern. Der Idealfall selbst ist sehr schwer zu erreichen. Bei dem zweiten Fall der „NP@MOF“-Klasse kann die Bildung von Metallnanopartikeln mit einer teilweisen oder vollständigen Zersetzung des Gerüsts verbunden sein.^{119,120} Es wird davon ausgegangen, dass während der thermischen Behandlung, der auftretende Agglomerationsprozess der NPs innerhalb des MOF-Gerüsts (im Falle eines sehr schwach stabilisierenden Gerüsts oder im Falle hochreaktiver Partikel (z.B. Pd-NPs)), zu dem MOF-Abbau führen kann.¹¹⁹ Im Vergleich zu der „NP@MOF“-Klasse, lässt die „NP/MOF“-Klasse nur einen geringen Prozentsatz der leichten Veränderung des MOF-Gerüsts zu, da die NPs auf der Oberfläche der MOFs gebildet werden und eventuelle oberflächlichen Defekte verursachen können, wobei die innere MOF-Struktur wenig beeinflusst wird. Außerdem können für die Herstellung der NP-MOF-Materialien, aus der „NP/MOF“-Klasse, die Metallvorläufer (Präkursoren) für NPs-Synthese verwendet werden, die die Größe der verfügbaren MOF-Porenöffnung übersteigen.^{119,120} Diese Möglichkeit bietet somit eine größere Auswahl von NPs-Präkursoren an.

Es gibt im Wesentlichen drei gängigen Ansätze für die Immobilisierung von funktionellen Molekülen oder nanoskaligen Materialien bzw. Partikeln in MOFs („NP@MOF“-Klasse), die als „*ship in bottle*“- , „*bottle around ship*“- und „*one-pot*“- Ansätze bekannt sind. „*Ship in bottle*“-Ansatz beinhaltet die Verkapselung von aktiven kleinen Molekülkomponenten oder NPs-Vorläufern in die Hohlräume von MOFs, durch die Weiterbehandlung mit Wärme, Reduktionsmitteln oder Strahlung wird die gewünschte funktionelle Struktur gebildet.^{47,121} Aufgrund zahlreicher Faktoren wie der Benetzbarkeit der internen MOF-Oberfläche, der Wechselwirkungen zwischen dem (Metall-) Vorläufer und der Porenumgebung, der thermischen, chemischen und mechanischen Stabilität des Gerüsts usw. bleibt diese Vorgehensweise jedoch eine komplexe Aufgabe.¹¹² Es ist ebenfalls eine große Herausforderung, die Lage, Zusammensetzung, Struktur und Morphologie der eingebrachten Gastkomponenten genau zu kontrollieren.¹²¹ Zu den gebräuchlichsten Verfahren zur Einführung von Metallvorläufern in MOFs gehören die chemische Gasphasenabscheidung (CVD), die Lösungs-Imprägnierung und die Imprägnierung mit zwei Lösungsmitteln.¹¹²

Bei dem „*bottle around ship*“-Ansatz werden zunächst die funktionellen Moleküle oder NPs einzeln synthetisiert und häufig durch Schutzstoffe (*capping agents*) oder Tenside stabilisiert. Anschließend werden die vorsynthetisierten nanoskaligen Materialien in eine synthetische Lösung gegeben, die MOF-Vorläufer enthält, um die MOFs herzustellen. Die Nanostrukturen werden von der gewachsenen MOF-Substanz umgeben. Die Zugabe von NPs kann zu Schwierigkeiten beim anschließenden Wachstum der MOFs aufgrund der hohen Grenzflächenenergiebarriere zwischen den beiden Arten von Materialien führen. Zusätzlich kann die Anwesenheit von Schutzmitteln (z.B. Polyvinylpyrrolidon, PVP) für die vollständige Freilegung der aktiven Stellen ungünstig sein und somit die Leistung der NPs verändern oder beeinträchtigen.¹²¹ Die NPs-Schutzmittel lassen sich ebenfalls sehr schwer aus dem MOF-Gerüst herauswaschen.¹¹²

Bei der „*one-pot*“-Synthese werden die Vorläuferlösungen von NPs und MOFs mit milden Reduktionsmitteln direkt zusammengemischt, wobei gleichzeitig das Wachstum der NPs und MOFs mit dem Aufbau einer hybriden Struktur stattfindet. Im Vergleich zu den oben genannten schrittweisen Ansätzen ist diese Strategie unkompliziert und einfach, jedoch müssen in der Regel die Raten der Selbstnukleation und des Wachstums der NPs und MOFs ausgeglichen werden. Insbesondere ist die Wahl der funktionellen Gruppen in organischen Linkern oder Lösungsmitteln entscheidend für das Einfangen der NPs-Vorläufer und die Stabilisierung der NPs, die *in situ* gebildet werden, sowie für die Erleichterung der Heteronukleation der MOFs auf der Oberfläche der NPs. Eventuell kann die Zugabe von NPs-Schutzmitteln gegen die Agglomeration erforderlich sein.^{112,121}

Bei allen drei beschriebenen Ansätzen für die Synthese von „NP@MOF“-Materialien wird es nicht ausgeschlossen, dass ab einem gewissen Grad der laufenden Reaktion, die gezielte Steuerung der NPs-Lage in einem MOF-Gerüst nicht mehr möglich wird. Das heißt, dass die gebildeten NPs nicht nur, wie bevorzugt - in eine MOF-Struktur eingebettet werden, sondern auch unerwünscht - teilweise an der MOF-Oberfläche immobilisiert werden können.^{112,119,121}

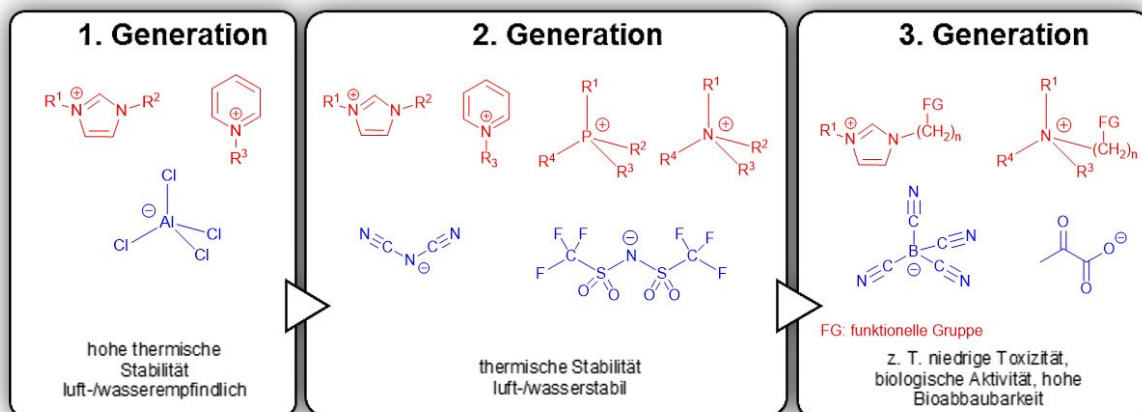
Die bevorzugte Methode für die Anlagerung von Partikeln auf der äußeren Oberfläche der MOFs („NP/MOF“-Klasse), ist die Technik der kolloidalen Deposition. In diesem Fall werden die MOFs und die NPs einzeln synthetisiert und anschließend in einem Lösungsmittel gerührt. Wenn die Partikel aufgrund ihrer Größe in ein MOF-Gerüst

eindringen können, werden sie sowohl auf der äußeren als auch auf der inneren Oberfläche verteilt. Wenn diese Möglichkeit nicht besteht, werden die NPs aufgrund physikalischer Adsorption und/oder elektrostatischer Wechselwirkungen nur an der äußeren Oberfläche gebunden. Es ist an dieser Stelle anzumerken, dass einige MOFs aufgrund fehlender elektrostatischer Wechselwirkungen nicht in der Lage sind, die Partikel während katalytischer Reaktionen vor Ablösung zu schützen.¹¹²

Vor, während und nach der Synthese der NP-MOF-Kompositen müssen viele Faktoren aufeinander abgestimmt und berücksichtigt werden. Bei der Wahl eines richtigen Lösungsmittels muss beachtet werden, dass organische Lösungsmittel, wie in Kapitel 1.2.3. erwähnt, bei MOFs mögliche Bindungsverschiebungsreaktionen, sogar bis zur Auflösung,¹¹⁹ hervorrufen können, wobei die thermische Stabilität der MOFs nicht außer Acht gelassen werden darf. Für die Nanopartikel ist es wichtig, nicht nur die Agglomeration während und nach der Synthese, sondern auch die resultierende Funktionalität der NPs unter Kontrolle zu halten, denn die in einem MOF-Gerüst integrierten agglomerierten NPs („NP@MOF“-Klasse), sind in der Lage die MOF-Struktur unter Umständen komplett zu zerstören und, wie bereits auch in Kapitel 1.1.4 beschrieben, können z.B. polymere Schutzmittel (z.B. PVP), einige negative Auswirkungen auf die katalytischen Eigenschaften haben. Aus den genannten Gründen und in diesem Kapitel dargestellten Vor- und Nachteilen der beiden NP-MOF-Klassen, erwies sich die „NP/MOF“-Klasse für das Vorhaben dieser Dissertation als vorteilhaft. Unter den wichtigsten Gründen dafür sind z.B. die geringste MOF-Deformation durch NPs während der Synthese, sowie die besser steuerbare und vorhersagbare Depositionslage der NPs auf der MOF-Oberfläche. Ausgehend davon basiert die vorliegende Dissertation auf der Synthese von „NP/MOF“-Materialien, wobei für die Herstellung diverser NP-MOF-Komposite, anstatt organischer Lösungsmittel, unter anderem aufgrund „elektrosterischer“ Stabilisierung der NPs (Kapitel 1.1.4), ionische Flüssigkeiten eine gute Alternative anbieten. Die weiteren einzigartigen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten sind im Kapitel 1.3 zusammengefasst.

1.3. Ionische Flüssigkeiten

Im Jahr 1914 hat Paul Walden die Neutralisation von Ethylamin mit konzentrierter Salpetersäure beschrieben, wodurch ein bei Raumtemperatur geschmolzenes Salz, Ethylammoniumnitrat $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]^+ [\text{NO}_3]^-$, die erste ionische Flüssigkeit, synthetisiert wurde¹²², zu der Zeit wurde jedoch nicht erkannt, dass die Chemie in solchen Lösungsmitteln von großem Interesse sein könnte. Organische Chloraluminat, die erstmals 1951 erwähnt¹²³ und seit den 1970er Jahren eingehend untersucht wurden,^{124,125} werden heute als die erste Generation von ionischen Flüssigkeiten genannt. Aufgrund der schnellen Hydrolyse benötigen diese Salze jedoch eine Inertgasatmosphäre. In den 1990er Jahren wurde zunehmend deutlich, dass viele Ionenkombinationen luft- und wasserstabile ionische Flüssigkeiten^{126,127,128,129} bilden und seitdem in Wissenschaft und Industrie immer beliebter werden.¹³⁰ Die dritte Generation umfasst biologisch abbaubare und natürliche Ionen bzw. Ionen mit bekannten biologischen Aktivitäten, und wird meistens in den Bereichen Pharmazie, Biologie und Ökologie eingesetzt (Schema 1).¹³¹



Schema 1: Entwicklung ionischer Flüssigkeiten, ausgewählte Beispiele von Kationen und Anionen (gezeichnet in Anlehnung an Ref.¹³¹).

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind definiert als niedrig schmelzende Salze ($T_m \leq 100^\circ\text{C}$), bestehend aus Kationen und Anionen organischer und anorganischer Struktur (Abbildung 14).¹²⁵

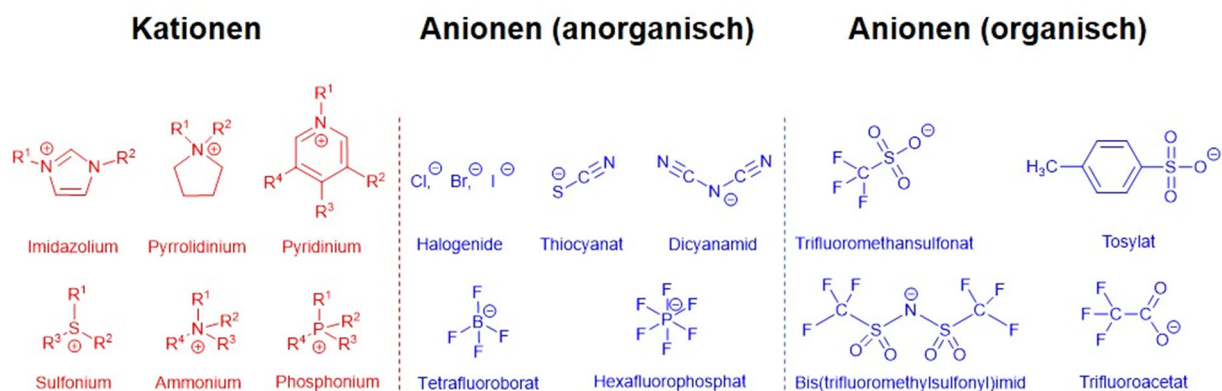


Abbildung 14: Ausgewählte Beispiele gängiger Kationen und Anionen in ionischen Flüssigkeiten (gezeichnet in Anlehnung an Ref.^{132,133}).

Durch einfache Kombination verschiedener Kationen und Anionen ist eine große Anzahl von ionischen Flüssigkeiten denkbar. Die geschätzte Zahl der einzelnen ILs beträgt $\sim 10^{18}$, (die sich noch erhöht, wenn man binäre und ternäre ionische Flüssigkeiten einbezieht).¹³⁴ Die chemische Zusammensetzung von ILs kann somit maßgeschneidert und ihre Lösungsmitelegenschaften angepasst und abgestimmt werden, die für kaum eine andere Klasse von Lösungsmitteln möglich ist. Die Eigenschaften von ILs weisen ein einzigartiges Spektrum auf, darunter eine hohe Temperaturstabilität (teilweise bis 400 °C), ein breites Vorhandensein der flüssigen Phase (bei einigen bis 400 °C), einen niedrigen Dampfdruck, schwach koordinierende Kationen/Anionen als Bestandteile, polare aber aprotische Eigenschaften und eine ausgezeichnete elektrochemische Stabilität (bis zu - 4 V bzw. + 4 V bei einigen ILs).¹³⁵ Variation der Größe, Form und Symmetrie der Kationen und Anionen beeinflussen nicht nur die Struktur und Eigenschaften von ILs, sowie die intermolekulare Wechselwirkung zwischen Anionen und Kationen. Die molekulare Wechselwirkung wird durch ein subtiles Gleichgewicht zwischen Coulomb-Kräften, Wasserstoffbrücken, Kationen- π -, Van der Waals-, induktiven und Dispersionskräften beschrieben. Alle wichtigen Eigenschaften wie Struktur, Diffusion, Viskosität, Leitfähigkeit oder Schmelzpunkt hängen von diesen Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen in ILs ab.¹³⁶

Ein besonderes Lösungsmerkmal ionischer Flüssigkeiten ist, dass es bei vielen zur Bildung von nanoskaligen Strukturen in ILs sowie in IL/Lösungsmittel-Gemischen führt. ILs können auch als eine nanostrukturierte Spezies betrachtet werden, die aus der Entmischung von polaren (hydrophilen) und unpolaren (hydrophoben)

Komponenten resultiert (Abbildung 15, rechts). Zum Beispiel der Imidazoliumring und die Anionen bilden polare Domänen, und die Alkylketten der IL formen die unpolare Bereiche. Die Größe der jeweiligen Komponenten hängt von der Länge der am Kation oder Anion vorhandenen Alkylkette ab, wobei mindestens zwei bis fünf Kohlenstoffatomen^{137,138} erforderlich sind. Mit zunehmender Größe der unpolaren Domäne in der IL nimmt die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe zu und der „solvophobe Effekt“ (analog zum „hydrophoben Effekt“, die Aggregation von Alkylgruppen in einem Lösungsmittel)¹³⁹ sinkt. Darüber hinaus kann der polare Bereich je nach Anion solvophob oder solvophil sein. Die Nanostrukturbildung kann durch Hydroxylgruppensubstituenten am Ende der Alkylketten leicht unterbrochen werden.¹⁴⁰ Solche besonderen Eigenschaften der ILs haben einen erheblichen Einfluss auf ihre Wechselwirkungen mit gelösten Stoffen, indem ILs sowohl polare als auch unpolare Verbindungen lösen können. Dies ist unvereinbar mit den Standardmodellen von Flüssigkeiten mit einheitlicher Polarität. Lösungsmittel können entweder polar oder unpolar sein und lösen daher bevorzugt ähnliche Stoffe gemäß dem Gesetz „Ähnliches löst Ähnliches auf“. Auch im Vergleich zu klassischen Salzen sind die molekularen Kräfte und Wechselwirkungen in ILs jedoch viel komplizierter.

136,141,142,143,144

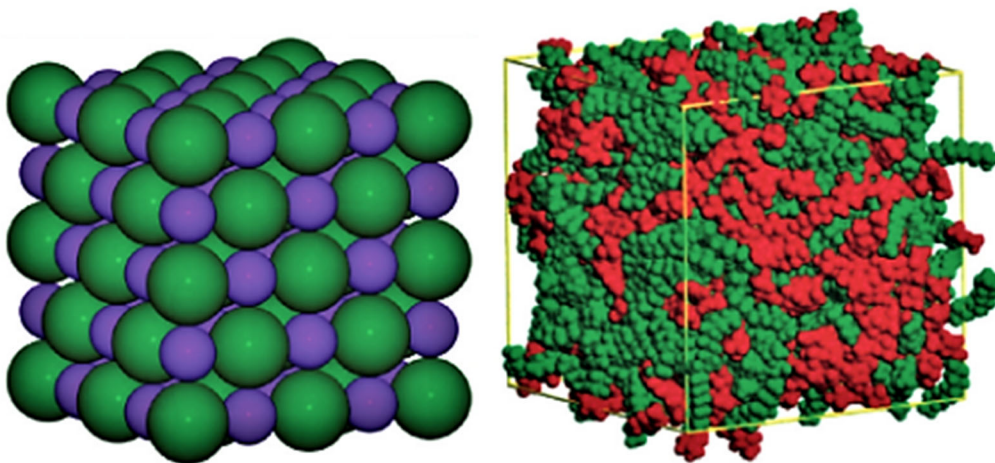


Abbildung 15: Darstellungen der 3D-Struktur eines ionischen Kristalls mit klassischer Ladungsordnungsstruktur (links), Kationen (lila) und Anionen (grün), und eines „modernen“ 1-Alkyl-3-methylimidazolium-ILs (rechts), die polare (rot) und unpolare (grün) Nanodomänen aufweist (die Abb. wurde mit Genehmigung aus Ref.¹⁴⁵ © 2011 und Ref.¹³⁸ © 2006 American Chemical Society übernommen).

In klassischen (festen) Salzen werden Ionen effizient in ein Kristallgitter gepackt (Abbildung 15, links), welches nur durch Ionenbindungen aufgrund von

Coulomb-Kräften aufgebaut wird. Bei ILs ist mindestens eines der Ionen asymmetrisch¹⁴⁵, z.B. wenn Kationen mit Alkylgruppen unterschiedlicher Kettenlänge substituiert sind, um die Einbindung der Kationen/Anionen in ein Kristallgitter zu verhindern. ILs werden durch ein weit verzweigtes Netzwerk von Kationen und Anionen gebildet, die sowohl durch ionische Wechselwirkungen als auch durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind, die eine strukturelle Richtungsabhängigkeit („entropischer Effekt“) bewirken¹⁴⁶ und für die 3D-Netzwerke in IL-Organisation von großer Bedeutung sind.¹⁴⁷ Aus diesem Grund werden ILs auch als „polymere Supramoleküle mit Wasserstoffbrücken“ bezeichnet.^{145,148}

1.3.1. Arten von ILs

Es sind zahlreiche IL-Unterkategorien in der Literatur beschrieben, die auf unterschiedlichen strukturellen Merkmalen basieren, z.B. mit einem chiralen Zentrum (chirale ILs)¹⁴⁹, einem paramagnetischen Atom/einer paramagnetischen Gruppe (magnetische ILs)¹⁵⁰, einem polymeren oder polymerisierbarem Ion (polymere ILs)¹⁵¹, einem Fluorkohlenstoffanteil (fluorierte ILs)¹⁵² oder einem koordinierten Ion (Solvat ILs)¹⁵³. Es gibt auch Aminosäure-ILs¹⁵⁴ und Aryl-Alkyl ILs (TAAILs)¹⁵⁵, die nach den spezifischen funktionellen Gruppen an den Ionen benannt sind.¹⁴⁴

ILs mit einem Schmelzpunkt unter Raumtemperatur werden als Raumtemperatur-ILs (RTILs) genannt. Damit diese ILs bei Raumtemperatur flüssig sein können, sollte das Kation vorzugsweise unsymmetrisch sein, bzw. unterschiedliche Alkylgruppen besitzen. Polarität und Hydrophilie/Hydrophobie ionischer Flüssigkeiten können durch geeignete Kombination von Kation und Anion eingestellt werden.¹³⁴

1.3.2. Protische ILs

Allgemein haben zwei Arten ionischer Flüssigkeiten in Wissenschaft und Technologie zunehmend an Bedeutung gewonnen: protonenspendende - protische (PILs) und nichtprotonenspendende - aprotische (AILs) ionische Flüssigkeiten.¹⁴¹

Die PILs sind eine Untergruppe der ILs, die durch die stöchiometrische Neutralisationsreaktion von bestimmten Brønsted-Säuren und Brønsted-Basen hergestellt werden. Ein Hauptmerkmal von PILs ist der Protonentransfer von der Säure auf die Base, welcher zum Vorhandensein von Protonendonor- und Protonenakzeptorstellen führt, die zum Aufbau eines Wasserstoffbindungsnetzwerks genutzt werden können.¹³⁶ Aufgrund des verfügbaren Protons am Kation sind PILs grundsätzlich eine Brønsted-Säure, wobei das 1-Methylimidazolium-Kation am häufigsten verwendet wird. Eine ähnliche Untergruppe von AILs, die Brønsted-sauren ILs, wird von PILs dadurch unterschieden, dass sie ein verfügbares Proton, typischerweise am Anion tragen.¹⁵⁶

Ein wichtiger Sicherheitsaspekt, der beim Erhitzen und Trocknen von PILs beachtet werden muss, ist die Explosivität der PILs, die das Nitrat- oder ein ähnliches Anion enthalten, vor allem, weil Zusätze (insbesondere stickstoff- oder sauerstoffreiche Zusätze) die Explosionstemperatur erheblich senken können. Die explosive Zersetzungstemperatur variiert je nach Kation und Anion sowie dem Druck beträchtlich. Es wurde berichtet, dass das Pyrrolidiniumnitrat bei 110 °C und 15 mbar explodierte (Abbildung 16).¹⁵⁷

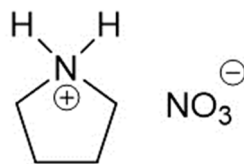


Abbildung 16: Strukturformel von Pyrrolidiniumnitrat.

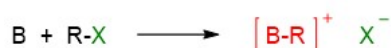
Neben unerwünschten Explosionen wurden einige PILs speziell für ihre explosiven Eigenschaften hergestellt, darunter eine Reihe von PILs, die 1-(C)_n-Imidazolium- und 1-(C)_n-2-Methylimidazolium-verwandte Kationen (1 ≤ n ≤ 6) gepaart mit Nitrat- oder Pikrat-Anionen enthalten.¹⁵⁸ Die Auswirkungen der Alkylkettenlänge und das Vorhandensein zusätzlicher Methyl- oder elektronenziehender Gruppen wurden ebenfalls untersucht, wobei die energiereichsten dieser PILs das 1-Methylimidazolium-Nitrat und das 1,2-Dimethylimidazolium-pikrat waren. Die Nitrate hatten alle niedrigere Zersetzungstemperaturen als ihre Pikrat-Gegenstücke, und das Vorhandensein eines Methylsubstituenten in der C(2)-Ringposition erhöhte die Zersetzungstemperatur um typischerweise 20 °C. Zusätzliche -NO₂-Gruppen in der C(2)-Ringposition verringerten

die Explosionstemperatur stärker als in der C(4)-Ringposition. Im Gegensatz dazu hatten aprotische Analoge einiger dieser PILs ähnliche Schmelzpunkte, aber höhere Zersetzungstemperaturen.^{156,158} Die Vakuumgefrieretrocknung wird daher als sicherere Alternative zum Erhitzen im Vakuum dieser protischen ionischen Flüssigkeiten vorgeschlagen.¹⁵⁹

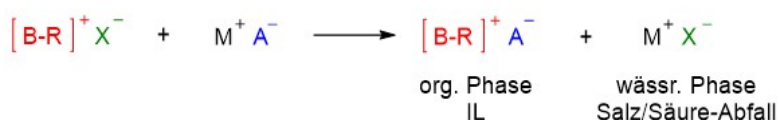
1.3.3. Aprotische ILs

Die AILs, die häufiger verwendet werden, sind auch als „konventionelle“ oder „klassische ILs“ bekannt.^{136,143} Die Herstellung von AILs umfasst oft mehrstufige Reaktionen, dies liegt daran, dass die Ionen durch die Bildung kovalenter Bindungen zwischen zwei funktionellen Gruppen gebildet werden.¹⁴⁴ Hierbei wird die Methathesereaktion für die Herstellung von vielen luft- und feuchtigkeitsstabilen ILs angewandt (Schema 2). Eine organische Base (wie N-Methylimidazol, Pyridin oder N-Methylpyrrolidin) wird mit einem Halogenalkan alkyliert, um ein organisches Halogenid-Salz zu erzeugen. Der Anionenaustausch erfolgt, im Regelfall in Wasser, mit der entsprechenden Säure oder Metallsalz. Die IL wird aus dem wässrigen Salz in eine organische Phase extrahiert, und die Halogenidverunreinigungen werden durch wiederholtes Waschen mit Wasser entfernt. Je hydrophiler die ionische Flüssigkeit ist, desto schwieriger ist sie zu reinigen, da die Extraktion der Halogenide mit Wasser durch den Verlust der IL an die wässrige Phase erschwert wird.¹⁶⁰

1. Schritt: Alkylierung organischer Base



2. Schritt: Anionenaustausch



B = Pyridin, N-Methylimidazol, etc.
R = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, etc.
X = Cl, Br, I, etc.
M = H⁺ oder Alkalimetall (Li, Na, etc.)
A = [NTf₂], etc.

Schema 2: Syntheseweg zur Herstellung luft- und feuchtigkeitsstabiler ILs (gezeichnet in Anlehnung an Ref.¹⁶⁰).

Das am häufigsten von verwendeten Kationen bei AILs ist das 1-Alkyl-3-methylimidazolium. Die Imidazolium-basierten ILs weisen einzigartige Eigenschaften auf, die aus der elektronischen Struktur der aromatischen Kationen zurückzuführen sind. Diese elektronische Struktur (Abbildung 17) kann durch eine delokalisierte 3-Zentren-4-Elektronenkonfiguration beschrieben werden, über die N(1)-C(2)-N(3)-Einheit, eine Doppelbindung zwischen C(4) und C(5) auf der gegenüberliegenden Seite des Ringes und eine schwache Delokalisierung in der zentralen Region. Die Wasserstoffatome C(2)-H, C(4)-H, und C(5)-H haben fast die gleiche Ladung, aber der Kohlenstoff C(2) ist aufgrund des Elektronendefizits in der C=N-Bindung positiv geladen, während C(4) und C(5) praktisch neutral sind. Die resultierende Azidität der Wasserstoffatome hat einen engen Zusammenhang mit den Eigenschaften dieser Salze.¹³⁶

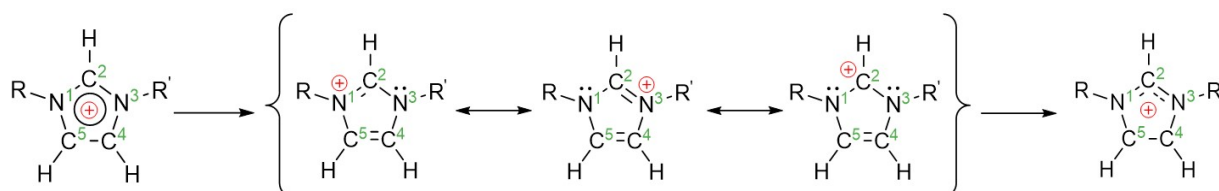


Abbildung 17: Resonanzstrukturen des Imidazoliumkations mit Angabe der formalen Ladungszuordnung (gezeichnet in Anlehnung an Ref.¹⁶¹).

Die 1-Alkyl-3-methylimidazolium Salze bilden im festen Zustand sowie in der flüssigen Phase ein ausgedehntes kooperatives Netzwerk aus Kationen und Anionen, die nicht nur über elektrostatische Kräfte miteinander wechselwirken, sondern auch durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind (Abbildung 18).¹⁶²

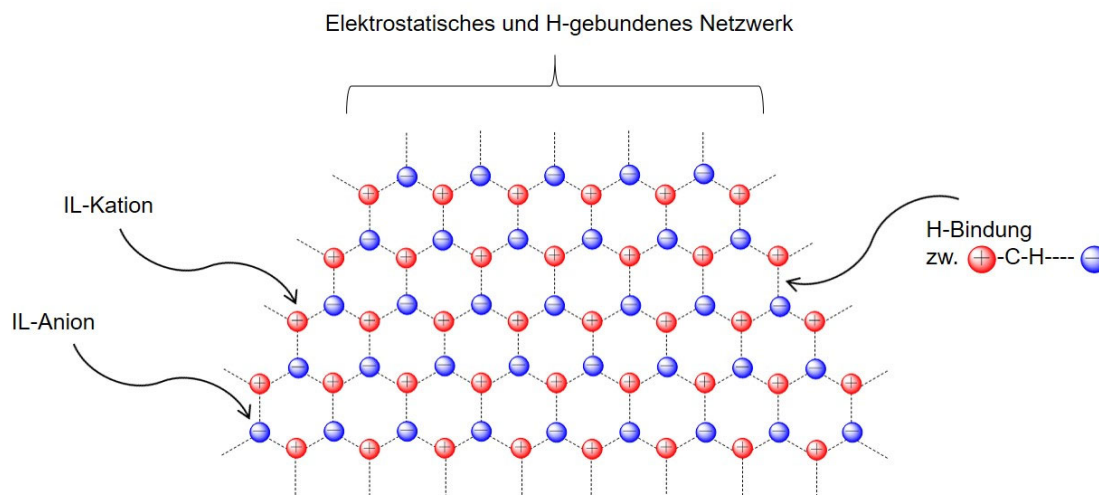


Abbildung 18: Schematische Darstellung von IL-Struktur (gezeichnet in Anlehnung an Ref.⁴²).

Die monomere Einheit besteht aus einem Imidazoliumkation, das von mindestens drei Anionen umgeben ist, und jedes Anion ist von mindestens drei Imidazoliumkationen umgeben.¹⁶² Die Anzahl der Anionen/Kationen, die das Kation/Anion umgeben, kann in Abhängigkeit von der Größe und Geometrie des Anions und der Länge des Alkylsubstituenten variieren.^{130,138} Infolgedessen kommt es bei Imidazolium-ILs zu zwei wichtigen 3D-Anordnungen. Durch Ketten der Imidazoliumringe (π -Stapelung) mit untergebrachten Anionen ebenfalls als Ketten (Abbildung 19, links), und durch Säulen, die abwechselnd aus Kationen und Anionen bestehen (Abbildung 19, rechts). In beiden Fällen bildet sich in diesen Strukturen ein „freies“ Volumen, das polare und unpolare „Nano-Regionen“ mit einem hohen Maß an Richtungsabhängigkeit aufweist, (ähnlich wie in hochkonzentrierten Tensidmedien).¹⁴⁵ Darüber hinaus kann eine Änderung der Anionengröße das Volumen der polaren Domänen der Imidazolium-ILs steuern.^{145,163}

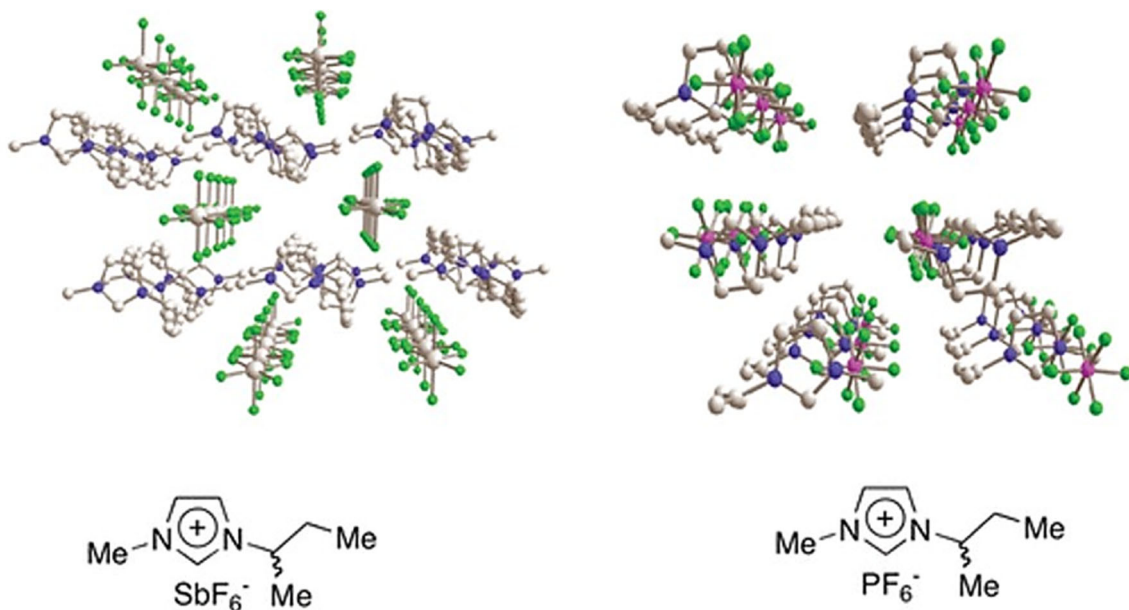


Abbildung 19: Darstellungen der möglichen 3D-Anordnung von Imidazolium-ILs in Kugel-Stab-Darstellung: C-braun (klein), Sb-braun (groß), N-blau, F-grün, P-violett (die Abb. wurde mit Genehmigung aus Ref.¹⁴⁵ © 2011 American Chemical Society übernommen/angepasst).

1.3.4. Eigenschaften von PILs und AILs

Obwohl PILs als Lösungsmittel kostengünstig und einfacher zu synthetisieren sind, sind AILs thermisch und elektrochemisch stabiler¹⁶⁰ und haben breitere, elektrochemische Fenster (bis zu 6,0 V)¹⁶⁴ als PILs (bis zu 4,7 V)¹⁵⁹, die z.B. für die elektrolytische Metallabscheidung in ILs eine Bedeutung haben. Das elektrochemische Fenster von ILs wird durch die Glaskohlenstoff-Arbeits Elektroden, durch die Oxidation des Anions (anodische Grenze) und die Reduktion des Kations (kathodische Grenze), bestimmt. Das Vorhandensein von elektronenziehenden Gruppen am Kation führt zu erhöhten kathodischen Grenzen, was kleineren elektrochemischen Fenstern entspricht.^{165,166} Die PILs sind oft weniger toxisch und weisen eine bessere biologische Abbaubarkeit und geringere Ökotoxizität auf.¹⁶⁷ Allgemein erhöht sich die Toxizität mit zunehmender Alkylkette am Kation und komplexeren Strukturen der ILs, während das Vorhandensein einer Carboxyl(-COOH) oder Ethergruppe (R¹-O-R²) sie bei bestimmten ILs verringert. Bei AILs ist die Toxizität stark vom Anion abhängig.^{156,168} Somit kann die Verbindung zwischen ILs als „Grüne Lösungsmittel“¹³⁵ und „Grüne Chemie“^{169,170} nur mit den Lösungsmiteleigenschaften, vor allem mit dem riesigen Liquidusbereich der ILs zusammenhängen. Der Liquidusbereich ist die Temperaturspanne zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt einer Flüssigkeit, wodurch eine enorme kinetische Kontrolle ermöglicht werden kann. Vernachlässigbarer Dampfdruck bedeutet begrenzte Verdunstung der Lösungsmittel, ihr Recycling wird begünstigt und der Bedarf an Atemschutz und Absaugsystemen verringert. Die Konsequenz für die „Grüne Chemie“ ist, dass ILs das ultimative nichtflüchtige organische Lösungsmittel sind. Kein molekulares Lösungsmittel (mit Ausnahme geschmolzener Polymere) kommt auch nur annähernd an die geringe Flüchtigkeit ionischer Flüssigkeiten heran.^{171,172,173} Daraus lassen sich offensichtliche Vorteile für die Materialsynthese ableiten, die in ILs bei Umgebungsdruck erfolgen kann, ohne Sicherheitsbedenken im Zusammenhang mit hohen hydrothermalen Temperaturen.¹⁷⁴ Auch die Herstellung von Nanomaterialien mit dem Einsatz von ILs wird umweltfreundlicher, da die IL zunächst als Lösungsmittel und Reaktionsmedium fungiert, dann als Mittel zur Template-, Stabilisierungs-, Größen-, Phasen- und Morphologiekontrolle. Diese Mehrfachfunktion bedeutet, dass andere Zusätze wie Stabilisierungsmittel oder Tenside bei der Synthese weggelassen werden können. Dadurch wird der Prozess entschärft, indem die Anzahl der für die

Synthese benötigten Chemikalien, insbesondere der gefährlichen Zusatzstoffe, verringert wird, sowie unerwünschte Neben- und folglich die Abfallprodukte minimiert werden.¹⁷⁵

1.3.5. Synthese und Stabilisierung von Nanopartikeln in ILs

ILs haben ein ausgezeichnetes Potenzial für die Stabilisierung von Materialien mit Nano- und Mikrostruktur im synthetischen Prozess. Die Zusammensetzung der ILs und damit ihre physikochemischen Eigenschaften, ihre supramolekulare Struktur und interne Richtungsabhängigkeit, können für Verbindungen gleichzeitig als Reaktionsumgebung, Hilfslösungsmittel und Strukturierungsmittel verwendet werden, wobei sie eine Art Schutzschicht oder Dispersionssysteme bilden und dadurch direkt die Partikelgröße, Morphologie und Aktivität beeinflussen.^{143,176}

Durch die Ausbildung einer supramolekularen Schutzschicht aus ionischer Flüssigkeit kommt elektrostatische Stabilisierung von Nano- oder Mikrostrukturen zustande, die aufgrund der internen Kation-Kation-, Anion-Anion- und Kation-Anion-Wechselwirkungen in den ILs und ihrer Affinität zur Partikeloberfläche resultiert. Aufgrund der intrinsischen Ladung (Eigenladung) können ILs eine elektrostatische Stabilisierung von Nano- und Mikropartikeln durch die Anionenkomponente, die parallele Kationen-Koordination und die Stabilisierung durch IL-Ionenpaaren bewirken. Zu einer sterischen Stabilisierung der Partikel tragen die IL-Kationen- und Anionencluster sowie die während der Reaktion entstandenen IL-Intermediate bei, wodurch die Partikelgröße kontrolliert und eine weitere Agglomeration verhindert wird.^{143,176} Die Kombination aus elektrostatischer und sterischer Stabilisierung, wird auch als „elektrosterische“ Stabilisierung bezeichnet.¹³³ Die intrinsische supramolekulare Struktur der ILs kann ebenfalls eine Stabilisierung durch Solvation begünstigen, wobei die Bildung einer gleichmäßigen Ionenhülle um die Oberfläche der Partikel zustande kommt.¹⁴³ Die Anzahl der Schichten, die Ausrichtung der IL-Ionen und die Bindungsstärke hängen von der Oberflächenladung, -zusammensetzung und -rauigkeit sowie von der Zusammensetzung der IL-Anteile ab. Höhere Oberflächenpotentiale führen zu stärkeren elektrostatischen Wechselwirkungen, die zu einer kompakteren ersten Solvationsschicht führen, gefolgt von effektiv gepackten nächsten Schichten, welche zu einer erhöhten Volumenstruktur führen.^{143,177}

Eine zusätzliche Stabilisierung kann auch von der höheren Viskosität der ILs herrühren, die zu einer Verringerung der Aggregationsrate der kolloidalen Partikel im Vergleich zu Wasser oder klassischen organischen Lösungsmitteln führt. Die Aggregationsrate kolloidaler Partikel in ILs scheint aufgrund der langsameren Brownschen Bewegung, die durch die hohe Viskosität der ILs verursacht wird, geringer zu sein als die in Wasser und in klassischen organischen Lösungsmitteln, wodurch der Massentransfer der gelösten Stoffe und schließlich die Agglomeration verringert werden.^{178,179,180}

Bei der Herstellung in ILs können die Nanostrukturen auch mit aus der Synthese stammenden Intermediaten stabilisiert werden, wie z.B. Carbenen. Die neutralen N-heterozyklischen Carbene (NHC) sind elektronenreich und daher starke σ -Elektronen-Donorliganden, die *in situ* durch Protonierung der Imidazoliumsalze gebildet werden.^{181,182} Die NHC-Spezies bilden sich hauptsächlich an der sauersten C(2)-Position im Imidazoliumring aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen dem C(2)-Wasserstoff und den koordinierenden Anionen. Eine schnelle Polarisierung der C(2)-H-Bindung ermöglicht die Bildung der transienten (übergangsweisen) NHC-Spezies in Gegenwart von Metall in der Reaktionsumgebung.¹⁸¹ An dieser Art der Stabilisierung sind auch C(4)- oder C(5)-Positionen des Imidazoliumkations beteiligt, die Carbenbildung wird ebenfalls trotz der geschützten C(2)-Position des Imidazoliumkations nicht aufgehalten.¹⁸³ Aufgrund der Interaktion von NHCs mit den meisten Metallen, spielen diese Liganden eine Rolle als Stabilisatoren.¹⁴³

Auch ILs mit funktionellen Gruppen in den Kationen und Anionen können Nanostrukturen stabilisieren. Die funktionalisierten ILs dienen dabei als Lösungsmittel in der Synthese oder werden alternativ als zusätzliches Stabilisierungsmittel hinzugefügt, wenn nicht direkt beide Funktionen effizient erfüllt werden können.¹⁸⁴ Die höhere Stabilisierung der Nanostrukturen in ionischen Flüssigkeitsdispersionen kann auch durch einen zusätzlichen Liganden erfolgen.¹⁸⁵ Generell bei einem zusätzlichen Stabilisierungsmittel muss ein Gleichgewicht zwischen Partikelstabilität und Partikelaktivität berücksichtigt werden, da ein übermäßiger Schutz zu einem Verlust an Aktivität führen kann.¹⁴³

Aufgrund der hydrophoben als auch hydrophilen Bereichen der Ionen einer IL, sind ILs in der Lage, sich in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen¹⁸⁶ selbst zu organisierten Strukturen zusammenzufügen und die Mizellenbildung durch die herkömmlichen

Tenside zu unterstützen. Es können auch röhrenförmige und lamellare Mizellen gebildet werden und als Nanoreaktoren oder Vorlagen für die kontrollierte Synthese von Nanostrukturen (z.B. Nanoröhren bzw. Nanoblättern) verwendet werden.^{187,188,143}

Die beschriebenen Beispiele vielseitiger Rollen von ILs bei der Synthese von Nanostrukturen sind in Abbildung 20 schematisch wiedergegeben.

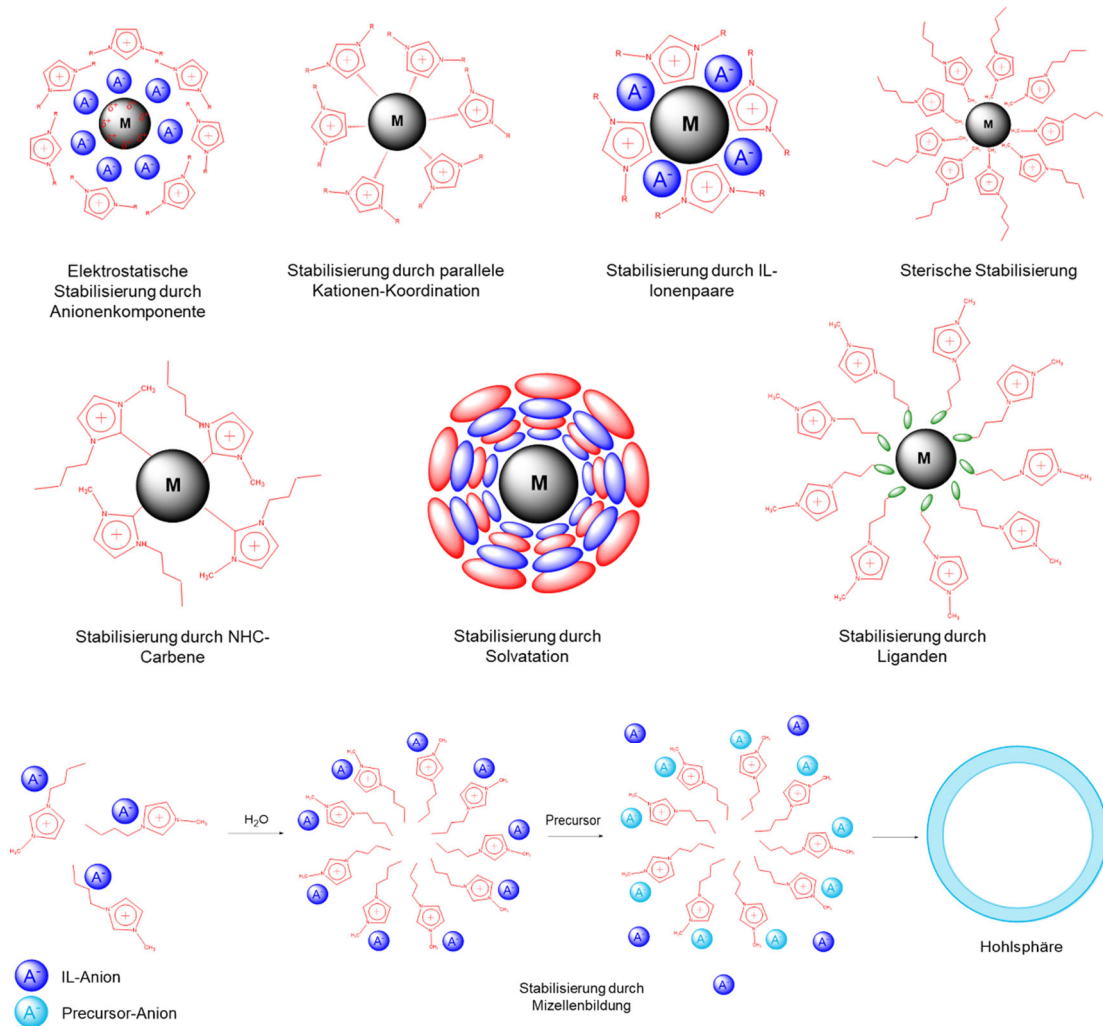


Abbildung 20: Vielseitige Rollen von ILs bei der Synthese von Nanostrukturen, schematische Darstellung (gezeichnet in Anlehnung an Ref.¹⁴³).

Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten zur Herstellung von Metall-Nanopartikeln kann mit den am meisten untersuchten Syntheserouten wie chemischer Reduktion des Metallvorläufers, der Zersetzung von metallorganischen Verbindungen, dem Transfer von Nanopartikeln aus anderen Lösungsmitteln und der Metallsputter-Abscheidung beschrieben werden. Bei der chemischen Reduktion des Metallvorläufers

(z.B. $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$, COD = 1,5-Cyclooctadien¹⁸⁹, RuCl_3 ¹⁹⁰, AgNO_3 ¹⁹¹) werden diese in ionischer Flüssigkeit, durch Wasserstoffgas (H_2), Natriumborhydrid (NaBH_4), Trinatriumcitrat (Na_3 -Citrat) umgesetzt. Molekularer Wasserstoff wird aufgrund seiner Reinheit häufig als Reduktionsmittel verwendet. Bei der Zersetzung von metallorganischen Verbindungen im Oxidationszustand Null wie $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$ ¹⁹² (dba = Dibenzylidenaceton), $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})]$ ¹⁹³ (COT = 1,3,5-Cyclooctatrien) oder $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ ¹⁸² und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ¹⁹⁴, werden diese in ionischen Flüssigkeiten dispergiert, ohne dass ein Reduktionsmittel eingesetzt werden muss. Bei den Carbonylvorläufern liegen die Nebenprodukte in Form von Kohlenmonoxid (CO) vor, das leicht aus der Dispersion entfernt werden kann, wodurch die Verunreinigung erheblich reduziert wird. Der Transfer von Nanopartikeln (z.B. Au, Pt, Pd) aus anderen Lösungsmitteln (z.B. Wasser)^{195,196} sowie die Metallsputter-Abscheidung in ionischen Flüssigkeiten unter reduziertem Druck findet ebenfalls ohne zusätzlichen Stabilisierungsmitteln statt.^{197,198,188}

Für die Synthese metallischer Nanopartikel werden ILs in zahlreichen Methoden wie z.B. in chemischer Reduktion, Mikrowellen-, γ -Strahlung oder UV-Bestrahlung, Sol-Gel-, Hydrothermal- und Mikroemulsionsverfahren eingesetzt.¹⁸⁸ Die Kombination von ILs und Mikrowellenbestrahlung, als nicht-konventionelle Wärmequelle, hat im Vergleich zu konventionellen Syntheseverfahren deutliche Vorteile für die Entwicklung schneller, effizienter und umweltfreundlicher Synthesemethoden gezeigt. Mikrowellenunterstützte Reaktionen sind für ihre kurzen Reaktionszeiten bekannt¹⁹⁹, wobei die Erwärmung, unter Einwirkung elektromagnetischer Wellen im Frequenzbereich von 300 MHz bis 300 GHz²⁰⁰, direkt im Inneren der Probe stattfindet. Durch die sofortige Temperatur- und Druckerhöhung wird eine hohe Homogenität der Erwärmung erreicht.¹⁸⁸ Die Energieübertragung von Mikrowellen auf die zu erhitzende Substanz beruht auf zwei grundlegenden Mechanismen: Dipolrotation und Ionenleitung. Bei der Dipolrotation versucht sich ein Reaktionsmedium oder Reaktant mit einer hohen Dielektrizitätskonstante an dem oszillierenden elektrischen Feld der Mikrowelle auszurichten, wodurch Wärme erzeugt wird. Bei der Ionenleitung erzeugt das elektrische Feld der Mikrowelle eine Ionenbewegung der freien Ionen, die in einem Reaktanten oder Reaktionsmedium vorhanden sind, dies führt ebenfalls zu einer schnellen Erwärmung.²⁰¹ ILs interagieren effizient mit Mikrowellenbestrahlung und übertragen die Energie schnell durch den Mechanismus der Ionenleitung, daher können selbst kleine Mengen von IL eingesetzt werden. Aufgrund ihrer hohen Polarität,

hohen Dielektrizitätskonstante und hohen Ionenladung können sie die Mikrowellenstrahlung effizient absorbieren.¹⁸⁸

1.3.6. Synthetisierte Materialien mithilfe von ILs

Die Anwendung von ILs und IL-haltigen Systemen in der Materialsynthese ist einer der wichtigsten Bereiche im Zusammenhang mit ILs. Verschiedene Arten von funktionellen und Komposit-Materialien wurden unter Verwendung von ILs entwickelt und hergestellt, darunter metallische (z.B. Au-Nanoschichten²⁰²), sowie nichtmetallische anorganische Materialien (z.B. graphitisches-C₃N₄ 3D Hydrogel²⁰³), anorganisch-organische Hybridmaterialien (z.B. PANI–MnFe₂O₄-CTAB²⁰⁴), Legierungen (z.B. CoPt-Nanostäbchen²⁰⁵, FeRu-NPs²⁰⁶), Metalloxide (z.B. ZnO/SnO₂-Nanostrukturen²⁰⁷, TiO₂-rGO-Nanokomposit²⁰⁸), Kohlenstoffmaterialien (z.B. Pt/CNT-Nanokomposite²⁰⁹, Graphen/PANI-Nanoschichten²¹⁰), Polymere (z.B. PAM²¹¹, PANI-NPs²¹²), metallorganische Gerüste (z.B. Cu-BTC-MOFs²¹³, Ni-(H)BTC-MOFs²¹⁴) und vieles mehr. Durch die Nutzung der vorteilhaften IL-Eigenschaften werden neue Synthesewege erforscht und innovative Nanomaterialien für verschiedene Anwendungen wie Katalyse, Gasspeicherung und -trennung, Elektroden, Sensorik, photoelektrische Geräte und Energieumwandlung entwickelt und hergestellt.¹⁷⁴

1.4. Katalyse

„Grüne Chemie“ ist ein Konzept, das chemische Anwendungen fördert, die den Einsatz und die Erzeugung gefährlicher Stoffe minimieren und die Rohstoff-/Energieeffizienz maximieren. Die heterogene Katalyse hat sich als eines der wichtigsten Instrumente für die Verwirklichung solcher Grundsätze erwiesen. Die Katalyse spielt in unserem modernen Leben eine große Rolle, da die Herstellung der meisten industriell wichtigen Chemikalien und der Umweltschutz auf katalytischen Prozessen beruhen.³⁹

Die heterogene Katalyse spielt eine innovative Rolle bei der Entwicklung neuer Technologien zur Vermeidung und Kontrolle von Schadstoffemissionen. Die Katalyse, vor allem auf der Grundlage von Edelmetallen und Metalloxiden, ist eines der leistungsfähigsten Instrumente, die bei der Behandlung von gasförmigen und flüssigen

Abwässern zum Einsatz kommen, insbesondere wenn sie auf Edelmetallen und Metalloxiden basiert.³⁹

Ein Katalysator ist ein Material, das Reaktanten in Produkte umwandelt, über eine Reihe von elementaren Schritten, an denen der Katalysator beteiligt ist, wobei er am Ende jedes Zyklus während seiner Lebensdauer in seine ursprüngliche Form zurückkehrt, ohne selbst verbraucht zu werden. Ein Katalysator verändert die Kinetik der Reaktion, nicht aber die Thermodynamik.^{215,216} Die Rolle der Katalysatoren besteht darin, die Reaktionsgeschwindigkeit zu verändern und die Produktselektivität zu steuern.³⁹ Die Aktivität eines Katalysators wird durch die Anzahl der Umläufe des katalytischen Zyklus pro Zeiteinheit definiert, die in Einheit der Umsatzfrequenz (engl. **Turnover Frequency, TOF**)²¹⁵ angegeben wird (Formel (1)):

$$\text{TOF} = \frac{\text{mol}_{(\text{Substrat})}}{[\text{mol}_{(\text{Katalysator})} \times \text{Zeit}]} \quad (1)$$

Viele von kommerziellen Prozessen laufen mit Ratenkoeffizienten erster Ordnung im Bereich von $0,1-1,0 \text{ s}^{-1}$ ab.²¹⁷ Die Werte von TOF für handelsübliche Katalysatoren liegen in der Regel im Bereich von etwa $10^{-3}-10 \text{ s}^{-1}$,²¹⁸ für die meisten relevanten industriellen Anwendungen liegt der TOF im Bereich $10^{-2}-10^2 \text{ s}^{-1}$.²¹⁹ In der Praxis können die TOF-Werte bei Katalysatoren desselben Typs jedoch erheblich abweichen (Faktor 2-1000) aus folgenden Gründen: (1) Unterschiede in der Oberflächenstruktur bei einer strukturabhängigen Reaktion, (2) unterschiedliche Wirkung von Metallträger oder Metallpromotern und (3) Unterschiede in der Oberflächenzusammensetzung in einer Reihe von bimetallicen oder multimetallischen Katalysatoren. Die Unterschiede in der Oberflächenstruktur, der Oberflächenzusammensetzung und der Wechselwirkung zwischen Metallträger oder Metallpromotor von einem Katalysator zum anderen können von der Katalysatorherstellung, der thermischen Vorbehandlung, der reduzierenden oder oxidierenden Atmosphäre und der Kristallitgröße abhängen.²¹⁸

Bei den katalytischen Anwendungen kann die sehr geringe Größe der Nanopartikel ernsthafte Probleme mit sich bringen, wie z.B. Einschränkungen des Massentransports, Schwierigkeiten bei der Trennung und Wiederverwendung. Eine effiziente Methode zur Überwindung dieser Nachteile besteht darin, die Nanopartikel auf Materialien mit größeren Partikeln zu platzieren. Poröse Materialien werden seit langem in der heterogenen Katalyse entweder direkt als Katalysatoren oder als

Katalysatorträger eingesetzt. Durch die Verwendung von Trägern mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften kann die katalytische Leistung maßgeschneidert werden.³⁹ Bei den meisten industriellen Katalysatoren handelt es sich um Feststoffe mit großer Oberfläche (z.B. Al_2O_3 , SiO_2 , Zeolithe), auf denen Nanopartikel immobilisiert sind.²²⁰

Metallorganische Netzwerkverbindungen (MOFs) haben in der Katalyse ebenfalls breite Aufmerksamkeit erlangt. Neben der gut nachgewiesenen katalytischen Aktivität von reinen MOFs im Bereich der heterogenen Katalyse wurden MOFs aufgrund ihrer großen Oberfläche, permanenten Hohlräume und geordneten kristallinen Gitter auch ausgiebig als Metallnanopartikelmatrix für heterogene Katalysatoren erforscht.^{221,222,119} Aufgrund enthaltener organischer Komponenten, können MOFs in einer viel größeren chemischen Vielfalt synthetisiert werden als z.B. Zeolithe.²²³ Ein wichtiger Vorteil von MOFs gegenüber anderen porösen Feststoffen ist, dass die kristallinen Gerüste oftmals auf der Grundlage der Geometrie der Metallcluster und der Lücken vorhergesagt werden können sowie die Vielfalt der Übergangsmetalle, die in der Zusammensetzung vorhanden sein können.^{66,221,222,224} Die auf MOFs getragenen Metallnanopartikel können eine verbesserte katalytische Aktivität und Selektivität im Vergleich zu ihren unmodifizierten Gegenständen aufweisen, einschließlich der Möglichkeit der Feinabstimmung aktiver Stellen für verschiedene/komplementäre chemische Prozesse sowie für Tandemreaktionen, die mit unmodifizierten MOFs nicht durchgeführt werden können.^{221,225,226} Die Synergieeffekte der MOFs und anderer aktiven Komponenten wie NPs können dazu führen, dass die Kompositmaterialien neue Eigenschaften und eine bisher unerreichte Leistung aufweisen, die von den Einzelkomponenten nicht erreicht werden können.¹²¹

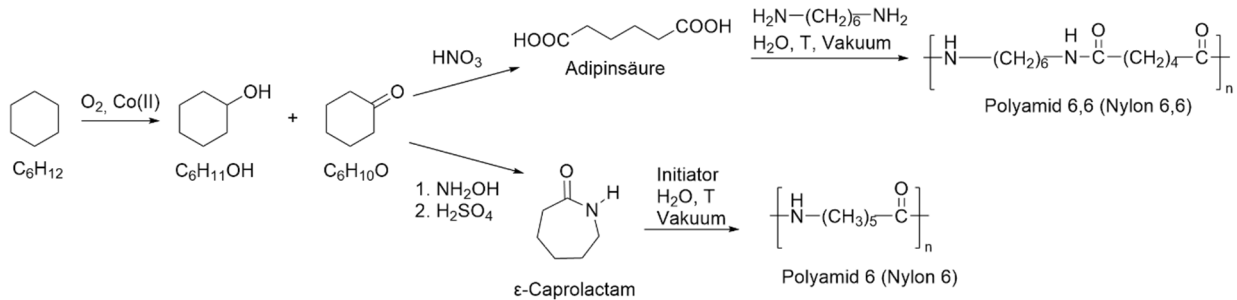
Um die Wirksamkeit der katalytischen Aktivität von freien oder immobilisierten Nanopartikeln in einem katalytischen Prozess zu untersuchen, ist es wichtig, eine Modellreaktion zu finden.²²⁷ Für dieses Projekt wurde die Reduktionsreaktion von 4-Nitrophenol (4-NP) zu 4-Aminophenol (4-AP) in Gegenwart eines Reduktionsmittels, Natriumborhydrid (NaBH_4), in wässriger Phase gewählt (Kapitel 3.1., *Paper Fig. 10*). In Abwesenheit von metallischen NPs als Katalysator verläuft die Reduktionsreaktion aufgrund der kinetischen Barriere nicht. In Gegenwart eines Katalysators wird sie abgeschlossen, um 4-AP zu erzeugen. Das Substrat 4-NP ist in Wasser gelb und die Reaktionskinetik kann durch UV-Vis spektrophotometrisch untersucht werden.²²⁷ Die

Abtrennung der Katalysatorpartikel vom Produkt konnte durch Zentrifugation bzw. mit Hilfe eines externen Magneten, im Fall von magnetischen Katalysatorproben, erfolgen.

Die Wasserverschmutzung durch Phenol und phenolische Verbindungen ist für die Öffentlichkeit von großer Bedeutung. Nitrophenole gehören zu den widerstandsfähigsten Schadstoffen, die in Industrieabwässern vorkommen können. Insbesondere Nitrophenole und ihre Derivate entstehen bei der Herstellung von Pestiziden, Herbiziden, Insektiziden und synthetischen Farbstoffen und kommen auch in der pharmazeutischen und petrochemischen Industrie vor. Die USEPA (**United States Environmental Protection Agency**) führt Nitrophenole unter den wichtigsten organischen Schadstoffen auf.^{228,229} 4-NP kann das zentrale Nervensystem, die Leber, die Nieren und das Blut von Tieren und Menschen schädigen, daher ist seine Entfernung aus der Umwelt eine wichtige Aufgabe. Die Reduktion von 4-NP sorgt nicht nur für eine rasche Entsorgung des gefährlichen Nitrophenols aus der Umwelt unter Verwendung einer geringen Menge an Katalysator, sondern erweist sich auch als vorteilhaft.²²⁷ 4-AP ist von großer kommerzieller Bedeutung und wird als ein Zwischenprodukt für die Herstellung von schmerzstillenden und fiebersenkenden Arzneimitteln wie Paracetamol, Acetanilid und Phenacetin eingesetzt. 4-AP ist ein starkes Reduktionsmittel und dient daher auch als fotografischer Entwickler unter den Handelsnamen Activol, Azol, Certinal, Citol, Paranol, Rodinal, Unal und Ursol P, es kann allein oder in Kombination mit Hydrochinon verwendet werden. Das Oxalat-Salz von 4-AP wird unter dem Namen Kodelon vermarktet. In der chemischen Farbstoffindustrie wird 4-AP als Holzbeize und als Färbemittel für Pelze und Federn verwendet.²³⁰ Wird die Reduktionsreaktion von 4-NP selektiv durchgeführt, erhält man funktionalisiertes Anilin, das industriell in Pharmazeutika, Polymeren, Herbiziden und anderen Chemikalien verwendet wird.^{227,231,232} Diese Studie ist nicht nur unter dem Gesichtspunkt der Verringerung der Umweltverschmutzung interessant, aufgrund einer großen Nachfrage nach aromatischen Aminoverbindungen in der Industrie, ist die Reaktion sowohl wissenschaftlich als auch technologisch wichtig.²³³

Als zweite Modellreaktion für dieses Projekt wurde die katalytische Hydrierung von Cyclohexen (C_6H_{10}) zu Cyclohexan (C_6H_{12}) gewählt (Kapitel 3.1., *Paper Fig. 10*). Cyclohexan, das Produkt der Cyclohexenhydrierung, steht im Zusammenhang mit der Nylonindustrie und ist ein wichtiges Zwischenprodukt, das über 98%²³⁴ für die Herstellung von Nylonfasern verwendet wird.²³⁵ Dafür wird Cyclohexan oxidiert, um ein

Gemisch zu bilden, das Cyclohexanol ($C_6H_{11}OH$) und Cyclohexanon ($C_6H_{10}O$) enthält, beide Oxidationsprodukte sind die wichtigsten industriellen Vorprodukte von ϵ -Caprolactam bzw. Adipinsäure, den Bausteinen der Polymere Nylon-6 und Nylon-6,6 (Schema 3).²³⁶



Schema 3: Umsetzung von Cyclohexan zu Adipinsäure und ϵ -Caprolactam und weitere Herstellung von Nylon 6 und Nylon 6,6 (gezeichnet in Anlehnung an Ref.^{236,237}).

Nylonfasern werden in einer Vielzahl von Endprodukten verwendet und in Anwendungen eingesetzt, die eine hohe Wärmekapazität, hohe Festigkeit und Elastizität erfordern. Wichtige Produkte aus texturierten Nylongarnen sind Bade- und Sportbekleidung, elastische Oberbekleidung, Jacken- und Mantelstoffe, Schirm-, Dekor- und Polsterbezugsstoffe. Im technischen Bereich werden aus feinen, hochfesten Nylonfilamentgarnen Gewebe für Airbags und Fallschirme hergestellt. Grobe Nylonfilamentgarne werden hauptsächlich für Teppiche und andere Bodenbeläge verwendet. Weitere Endverwendungen sind hochfeste Reifenkordeln, Netze, Fischereigeräte, als verstärkte Fasern in Treibriemen sowie chirurgische Nähgarne, Gepäck- und Schuhwerk, Gurte aller Art (z.B. Autosicherheitsgurte), Bänder und Seile. Durch die Beimischung von Nylon werden die Festigkeit und die Trageigenschaften eines Gewebes verbessert, ohne den allgemeinen Charakter zu verändern.²³⁸

Die jährliche Produktion von Cyclohexan beträgt $\sim 1.5 \times 10^6$ Tonnen in den USA, in der EU beläuft sich die Gesamtproduktion auf ~ 1000 Tonnen jährlich, daher ist es eine der wichtigsten kommerziellen Reaktionen. Der Rest des produzierten Cyclohexans $\sim 2\%$ wird für verschiedene kleinere Zwecke wie Lösungsmittel und Verdünnungsmittel für Polymerreaktionen verwendet.²³⁴

2. Motivation und Zielsetzung

Der Kerngedanke dieses Projektes war die Synthese von funktionellen Kompositmaterialien aus metallischen Nanopartikeln (MNPs) und metallorganischen Netzwerkverbindungen (MOFs). Die MOFs sollten dabei als Trägermaterialien für die Stabilisierung der MNPs dienen. Die Deposition der MNPs müsste dabei möglichst auf die MOF-Oberfläche gesteuert werden. Nicht zuletzt sollte, durch die angepassten Syntheserouten, die Größe der MOFs auf die nanopartikuläre Größenordnung herunterskaliert werden. Die auf diese Art und Weise angefertigten MNP-MOF-Kompositmaterialien sollten als Katalysatoren in verschiedenen katalytischen Reaktionen eingesetzt und die Ergebnisse mit einem ebenfalls heterogenen Standardkatalysator, Pd/C, verglichen werden.

Die Schwerpunkte in dem oben beschriebenen Ziel des Projektes lagen nicht nur in der Synthese und Stabilisierung der MNPs, sondern vor allem in deren sicheren Anlagerung auf der MOF-Oberfläche und in welchem Medium die Umsetzung stattfinden konnte. Idealerweise sollten Reaktionsbedingungen und -methoden gewählt werden, die diese Prozesse in einem Reaktionsschritt oder Eintopfverfahren ermöglichen, ohne störende Nebenproduktbildung zu zulassen. Hierzu wurden ionische Flüssigkeiten (ILs) mit multifunktionellen Eigenschaften (Kapitel 1.3) als beste Kandidaten für das gesetzte Ziel ausgewählt. Obwohl ILs in zahlreichen NPs- und diversen Kompositmaterialien-Synthesen eingesetzt wurden (Kapitel 1.3.6), gibt es keine exakte Verwendung der ILs für die Immobilisierung von MNPs gezielt auf nanopartikuläre MOFs, insbesondere auf deren Oberfläche, ohne MNPs-Einbettung in die MOF-Struktur. Mit diesem Konzept sollten neue funktionellen Kompositmaterialien mit verbesserter Haltbarkeit, definierter Größe und synergetischen Eigenschaften zwischen MNPs und MOFs hergestellt werden.

3. Kumulativer Teil

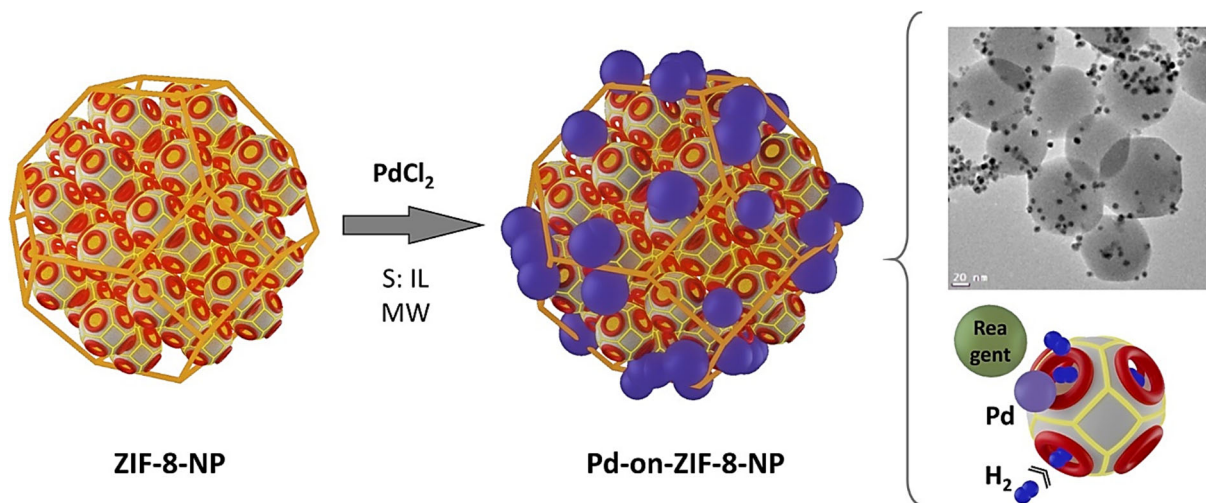
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation in Form einer originalen Publikation mit zusammenhängenden Detailinformationen (*Electronic Supporting Information*), die in einem internationalen Journal „*Journal of Materials Chemistry A*“ veröffentlicht wurde, vorgestellt. Die Nummerierungen von Seitenzahlen, Abbildungen, Tabellen und Referenzen entsprechen nicht den Reihenfolgen dieser Dissertation. Die Publikation wird durch den Titel, die Namen der Autoren, die Journalbezeichnung mit dem Erscheinungsdatum, die graphische Konzeptvisualisierung mit einer kurzen Zusammenfassung, mit der Liste der Eigenanteile als Erstautor und der Liste der Anteile von Co-Autoren eingeleitet.

3.1. Pd(/Fe₃O₄)-on-ZIFs: nanoparticle deposition on (nano-) MOFs from ionic liquids

Olga Koikolainen, Linda Sondermann, Stefan Roitsch, Ilka Simon, Dennis Dietrich, Vasily Gvilava, Juri Barthel, Jörg Thomas, Christoph Janiak and Ishtván Boldog

J. Mater. Chem. A, **2022**, *10*, 11955-11970

DOI: 10.1039/d2ta00883a²³⁹



Zusammenfassung:

In einem Eintopfverfahren wurden metallische NPs gezielt auf die MOF-Oberflächen immobilisiert, wobei die verschiedenen MOFs in Nanometer- bzw. Mikrometergrößen (~100-2500 nm) eingesetzt wurden. Als Reaktionsmedium wurden verschiedene ionischen Flüssigkeiten verwendet. Die Synthese erfolgte in einer chemischen Mikrowelle bei 180-230 °C in nur 1-10 min. Hierbei sind gut definierte Pd-NPs mit einer Größenordnung von ~6-12 nm entstanden, die die MOF-Oberflächen mit 4-17 Gew.-% beladen haben. Das repräsentativste Beispiel dafür war die Probe Pd-on-ZIF-8-NP. Die TEM-Aufnahmen zeigen deutlich die Lage der NPs auf der MOF-Oberfläche. Dazu hat unter anderem auch die ausgewählte IL [BMIm]NTf₂ beigetragen, in der die Pd-NPs-Vorläuferverbindung, PdCl₂, gelöst war. ZIF-8 hat sich als Trägermaterial für die Kompositproben, durch seine beständige morphologische Qualität, während, als auch nach der Synthese, gut bewiesen. Die weiteren verwendeten MOFs ZIF-90-CHO (-COOH, -NH₂) und MAF-66 zeigten ähnliche morphologische Qualität, wobei

ZIF-90-COOH und -CHO, im Gegensatz zu ZIF-8, weniger stabil waren. Zusätzlich zu den monometallischen Kompositproben wurden auch die heterometallischen Kompositproben wie Pd/Fe₃O₄- bzw. Fe₃O₄/Pd-on-ZIF-8-NP, -ZIF-90-NH₂(-NP) und -MAF-66 synthetisiert. Hierbei sind die Fe₃O₄-NPs in einer Größenordnung von ~5-13 nm entstanden, wobei die MOF-Oberflächen mit insgesamt 5-22 Gew.-% beladen wurden. Aufgrund der ferromagnetischen Eigenschaften der Fe₃O₄-NPs wurde eine zusätzliche magnetische Funktion in die Kompositmaterialien eingeführt. Alle synthetisierten MNPs-on-MOF-Materialien wurden in der wasserbasierten (polares Medium) katalytischen Reduktionsreaktion von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol mit NaBH₄ eingesetzt. Die katalytische Aktivität wurde mit der vom Standardkatalysator Pd/C, 10 Gew.-%, verglichen. Die MNP-on-MOF-Kompositmaterialien (TOF-Werte: 0,38-4,10 s⁻¹) haben die Aktivität vom Standardkatalysator (TOF-Wert: 0,088 s⁻¹) mehrfach übertroffen. In apolaren Medien waren die gleichen Kompositmaterialien jedoch weniger aktiv als der Standardkatalysator Pd/C, 10 Gew.-%.

Eigenanteile als Erstautor:

- Planung, Synthese der ionischen Flüssigkeiten [BMIm]Cl, [BMIm]NTf₂ und Auswertung der Ergebnisse aus ¹H-, ¹³C-NMR-, IC-, KFT-Messungen.
- Planung, Synthese der metallorganischen Netzwerkverbindungen (ZIF-8, ZIF-90 (mit anschließenden postsynthetischen Modifizierungen), MAF-66) in verschiedenen Größenordnungen (mikro- und nanopartikulär), Untersuchung (PXRD, N₂-Sorptionmessungen), Auswertung der Ergebnisse (auch aus CHN-, IR-, TGA-, REM-, TEM-Messungen).
- Planung, Synthese von MNP-on-MOF-Kompositproben, Untersuchung (PXRD, N₂-Sorptionmessungen), Auswertung der Ergebnisse (auch aus AAS-, REM-Messungen).
- Planung, Durchführung der katalytischen Reaktionen (katalytische Reduktion von 4-NP zum 4-AP und katalytische Hydrierung von Cyclohexen zum Cyclohexan), Untersuchung (UV-Vis-, HPLC-, GC-, PXRD-Messungen) und Auswertung der Ergebnisse.
- Ergebnisse aus TEM-Untersuchungen von MNP-on-MOF-Kompositproben wurden teilweise mit Unterstützung der Co-Autoren: Dr. Juri Barthel und Dr. Stefan Roitsch interpretiert und ausgewertet.

- Verschriftlichung der experimentellen Methoden und Ergebnisse, graphische Darstellungen, Berechnungen.
- Verfassung und kontinuierliche Bearbeitung des Manuskripts, Beantwortung der Fragen der Gutachter (Revision), teilweise formale Analyse, Konzepterstellung und -visualisierung, Redaktion erfolgten in Zusammenarbeit mit Dr. Ishtván Boldog.
- Korrekturen, finale Abstimmung und die Einreichung des Manuskripts in dem internationalen Journal „*Journal of Materials Chemistry A*“ erfolgten in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Christoph Janiak und Dr. Ishtván Boldog.

Anteile der Co-Autoren (die Reihenfolge entnommen aus der Publikation):

- Linda Sondermann: teilweise Methoden- und Syntheseanpassung der MOF-Materialien (MAF-66) und der katalytischen Reduktionsreaktion (4-NP → 4-AP).
- Dr. Stefan Roitsch: TEM-, TEM-EDX-, STEM-, SAED-Untersuchungen der MOF- bzw. MNP-on-MOF-Kompositproben, teilweise Interpretation und Auswertung der Ergebnisse.
- Dr. Ilka Simon: TEM-, TEM-EDX-, SAED-Untersuchungen der MOF- bzw. MNP-on-MOF-Kompositproben.
- Dr. Dennis Dietrich: REM-, REM-EDX-Untersuchungen der MOF- bzw. MNP-on-MOF-Kompositproben.
- Vasily Gvilava: REM-, REM-EDX-Untersuchungen der MOF- bzw. MNP-on-MOF-Kompositproben.
- Dr. Juri Barthel: TEM-, TEM-EDX-, STEM-, SAED-Interpretation der MOF- bzw. MNP-on-MOF-Kompositproben, teilweise Auswertung der Ergebnisse.
- Jörg Thomas: Unterstützung bei TEM-Messungen am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH in Düsseldorf.

Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**, 11955

Pd(/Fe₃O₄)-on-ZIFs: nanoparticle deposition on (nano-)MOFs from ionic liquids†

Olga Koikolainen,^a Linda Sondermann,^a Stefan Roitsch,^b Ilka Simon,^a Dennis Dietrich,^a Vasily Gvilava,^a Juri Barthel,^c Jörg Thomas,^d Christoph Janiak^{*a} and Ishtvan Boldog^{*a}

Well-defined spherical Pd-NPs (~6–12 nm size, 4–17% wt content) were efficiently deposited on nano- or micro- (~100–2500 nm) crystals of zeolite imidazolate frameworks (ZIFs) from different ionic liquids (ILs, typically 1-butyl-3-methylimidazolium bistriflimidate, [BMIm]NTf₂) at 180–230 °C under microwave (MW) heating for 1–10 min. The firm, nearly exclusive on-surface deposition, proven by systematic analysis of TEM micrographs, is achieved *via* size-exclusion of the IL-solvated PdCl₂ precursor. The one-pot high-quality NP deposition from partially stabilizing IL media leads to particularly well-defined metal nanoparticles-on-metal-organic frameworks, *MNP-on-MOF(NP)s*. They are contraposed to *MNP@MOFs* or non-specified MNP/MOFs, and are viewed as an extension of MNPs from ionic liquids, securing MNP-agglomeration protection after removal of the IL and reversible redispersion, and offering the functionality of the porous support. Pd-on-ZIF-8-NP (R = Me substituent of theazole ligand) demonstrated the highest stability and morphological quality, while the ZIF-90 analogues with the same *sod* topology (R = COOH, CHO, CH₂CH₂NH₂) or the triazolate MAF-66 (R = NH₂) with *dia* topology showed lesser stability (particularly for R = COOH and CHO). Ferromagnetic Pd/Fe₃O₄- and Fe₃O₄/Pd-on-ZIF-8-NP, ZIF-90-NH₂(-NP), and MAF-66 composites with nanoparticulated Fe₃O₄ (5–13 nm size, 5–22%_{wt} content) demonstrate the feasibility of sequential NP deposition of varied nature. The Pd-on-ZIF composites demonstrated high catalytic activity in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol by NaBH₄ in water (TOF 0.38–4.10 vs. 0.088 s⁻¹ for 10%_{wt} Pd/C; amino-functionalization and the presence of Fe₃O₄ are a major and a minor factor, respectively). The reduction of the same substrate with H₂ in apolar media was much slower for the composite catalysts compared to Pd/C (10%_{wt}) due to possible poisoning by the residual IL.

Received 1st February 2022
Accepted 15th March 2022

DOI: 10.1039/d2ta00883a

rsc.li/materials-a

Introduction

Metal nanoparticle synthesis from ionic liquids and stabilization issues

Metal nanoparticles (NPs; 1–100 nm size by definition) and metal nanostructures represent an important class of functional materials, demonstrating prominent, primarily

plasmonic, optical (quantum dots), electronic,¹ electrochemical,^{2,3} and magnetic properties⁴ as well as offering special catalytic⁵ capabilities due to enhanced active-sites associated with high surface energy. The most promising applications, in which the metal NP is a functional core of a composite, include light emission⁶ and energy conversion,^{7,8} various types of (bio) sensing^{9–11} (primarily plasmonics-based, SPR/SERS), (bio) imaging¹² and (photo)therapy and addressed drug-delivery.¹³

The synthesis of metal-NPs (M-NPs and MOx-NPs, respectively) from ionic liquids (ILs) *via* controlled decomposition or reduction of molecular precursors, such as metal carbonyls or amidinates, is one of the most efficient methods of preparation of very small metal nanoparticles (Rh, Pd, Pt, Ir, Fe, Ru, Co, Au, Ag, Cu, Ni, and others), with sizes typically in the range of 2–10 nm.^{14,15} The NP colloids in ILs are particularly well stabilized, which is typically explained by the formation of a robust double electric layer in the ionic medium, in accordance with DLVO theory, as well as by the presence of species acting as capping ligands in some cases.

^aInstitut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany. E-mail: janiak@hhu.de; boldogi@hhu.de

^bInstitut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, Luxemburger Str. 116, 50939 Köln, Germany

^cGemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie RWTH-Aachen, Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, 52425 Jülich, Germany

^dAbteilung Struktur und Nano-Mikromechanik von Materialien Transmissionselektronenmikroskopie, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 40237 Düsseldorf, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis of the MOF supports and the composite materials, their characterization by PXRD, TEM/SAED and SEM, including elemental imaging, AAS, BET-based surface areas, and methodology of the catalytic experiments. See DOI: 10.1039/d2ta00883a

The NP-IL colloids could be used as efficient catalytic systems¹⁶ (particularly for hydrogenations, *e.g.* of arenes¹⁷), but their scope is somewhat limited. The colloids could be used as a constituent of biphasic IL–organic reaction media, although not without compatibility limitations. The separation of the NPs from the IL nearly automatically means coagulation issues. It is worth noting that ILs are quite expensive as well as occasionally toxic, and hence their avoidance in the reaction medium is an evident improvement/innovation target. Possible improvements are to use (nanoparticle-)supported ionic liquid phase catalysts¹⁸ and even deposition of suspensions onto inorganic supports¹⁹ (including porous supports²⁰), which still essentially rely on the presence of ILs in the final materials.

NP immobilization on (macro- vs. nano)particulated (micro) porous supports

The immobilization of nanoparticles on various *macroscopic* supports is an established approach,²⁰ aiming for stable, functional, and easily separable materials. Non-porous macroparticulated/monolithic supports allow the immobilized nanoparticulated catalyst to be used economically but decrease the advantage of the neat NPs in terms of high specific surface area. The problem is addressed by porous *macroscopic* supports,²¹ like active carbon or zeolites (the resulting materials include NP@host composites²² (Fig. 1b, center) where the nanoparticles are grown in the pores of the (crystalline) host and are larger than the pore-entrances).

A possible alternative is to use micro- or even nanoparticulated supports instead of macroparticulated ones. The size of the support particles could be somewhat larger than the size of the supported NPs, yet small enough to grant significant surface areas. The optimized support-particle sizes grant resilience against aggregation/coagulation, potentially allowing the redispersion of the particles upon reaching a certain size (Fig. 1c, center).

There is a fine difference between deposition types when the support is microporous. In this case two possibilities could be envisaged (Fig. 1a): NP@support and/or core–shell particles, *i.e.* encapsulation within the support particle, and NP-on-support, *i.e.* localization on the external surface of the support (for non-porous supports only the latter case is valid). The difference is subtle and topological in essence: in the first case, the boundaries of a composite's particle (pore surfaces are not counted as borders) are represented only by the support, while in the second case the particle boundary is represented by both phases.

Direct and 'inverse' size-exclusion effect for NP '@' and '-on-' microporous supports (MPS) and the effect of nanoparticulation

The properties of the NP@MPS and NP-on-MPS (Fig. 1c) are close if the support is permeable to all the components of the surrounding medium. However, the two types of materials behave differently when there is a size-exclusion effect for some of the reactants. The size-exclusion regarding the substrate and products is evident and sought after in the NP@MPS case. The

'inverse' possibility of locking out the *inner part of a microporous* support in the NP-on-MPS case is a niche possibility, which could still also be potentially interesting in the role of 'concentrator' containers for catalysis and sensing (Fig. 1d).

Nanoparticulated NP-on-MPS could be differentiated as an interesting possibility, which retains the high specific surface area of the deposited nanoparticles. Neat and well-formed nanoparticulated NP-on-MPS is an interesting target for optimization, being also a precursor for more complex composite materials.

MNP-on-ZIF(-NP) vs. MNP@ZIFs

Metal–organic frameworks (MOFs) also known as porous coordination polymers/networks (PCPs/PCNs) represent a class of generally crystalline materials capable of demonstrating extremely high surface areas exceeding $6 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and marked by particularly high structural and functional tunability.^{23,24} MOFs²⁵ and MOF-based composites²⁶ are interesting in the context of applications relying on or benefitting from high- or specialized-porosity characteristics.^{27,28} Promising applications include but are not limited to gas storage and separation,²⁹ catalysis,^{30–32} sensorics,³³ electrochemical energy storage,³⁴ and drug delivery.³⁵

The actively researched MOF-based nanomaterials³⁶ are often derived from nanoparticulated MOFs (nanoMOFs or MOFNPs).³⁷ The nanoparticulation of MOFs could be controlled under mild conditions due to the lability of the coordination bonding, which is an advantage in regard to a bottom-up synthesis (*cf.* with nanoparticulated zeolites, which are a tougher target).

The NP@MOF composites (typically non-nanoparticulated) were actively researched during the last decade.^{26,38,39} The protected encapsulated functional NPs (Fig. 1a, center) are actively researched for size-exclusive catalysis, typically in catalytic hydrogenations, but also condensation and coupling.⁴⁰ The support particle size in NP@MOF materials is rarely considered a parameter for variation in contrast to the pore-sizes.

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), an important MOF-class, appear to be an excellent choice for the synthesis of the special MNP-on-(nano)MPS materials in a neat form due to the following reasons:

- A structural prevalence of large spherical pores with relatively small entrances;
- Significant hydrolytic stability compared to other MOF materials;⁴¹
- Simple tunability of the surface nature and pore-entrance size *via* different 2-substitution of the imidazole ligands;
- Excellent nanoparticulability (*i.e.* the synthetic procedural simplicity to generate the material in nanoparticulate form and high responsivity of the product morphology to easily control parameters like temperature, concentration, and formation time).⁴² Importantly, the ZIF nanoparticles (50–100 nm) are generally redispersible, as demonstrated by DLS measurements.⁴³

A large number of publications on MNP/ZIF composites exist, but often no clear differentiation between the MNP@ZIF

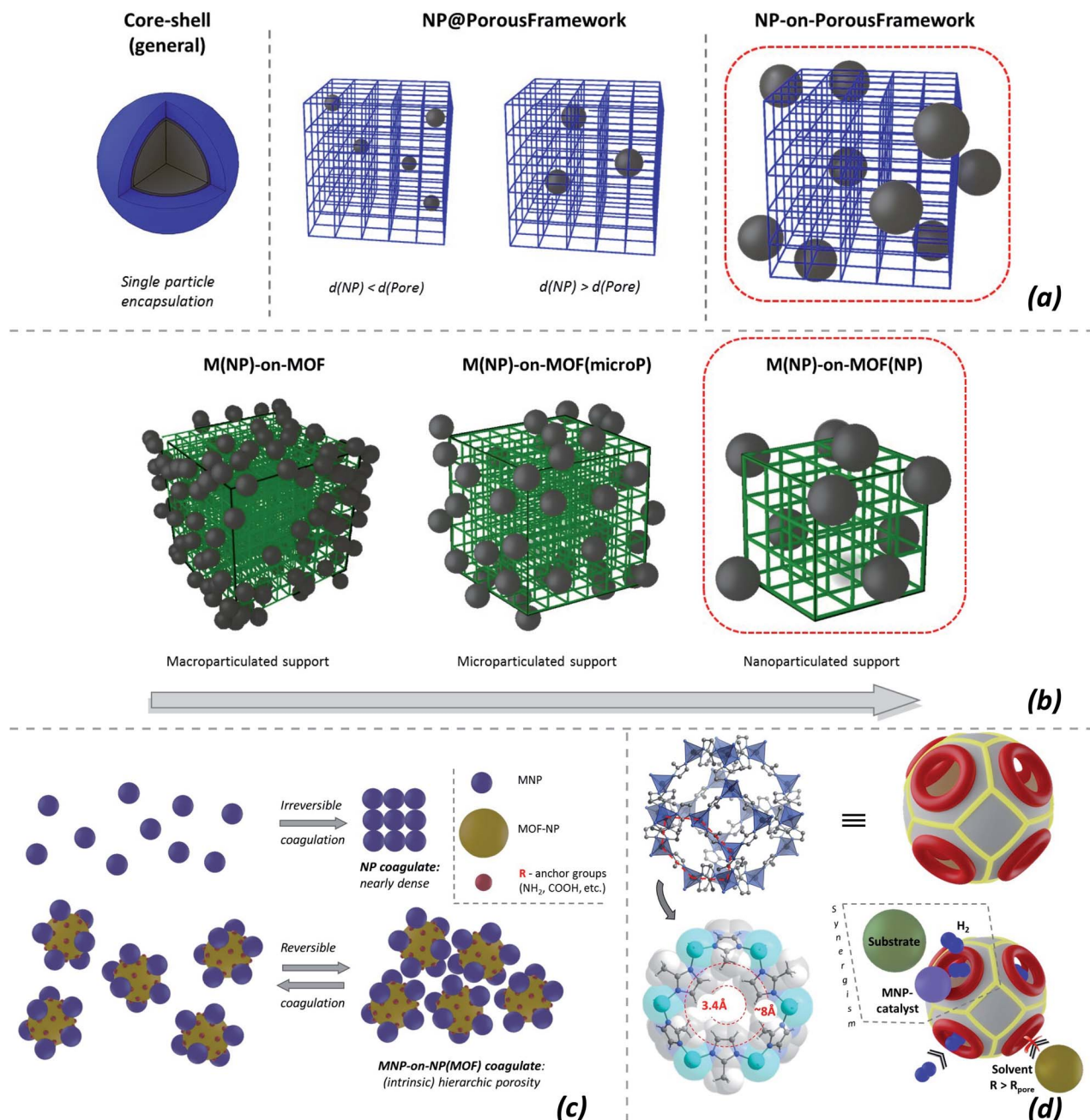


Fig. 1 The concept of metal-nanoparticle-on-MOF-nanoparticle, MNP-on-MOFNP, is distinguished/articulated in this work. (a) The composition of “-on-” and “@” (-at-) composite materials; (b) change of the porous support size, which may lead to qualitatively new behavior for the MNP-on-MOFNP materials; (c) the utility of relatively larger nanoparticle supports for immobilization of smaller nanoparticles into a nanocomposite, which is still redispersible. The functionalization of the support could modulate the binding efficiency of the MNPs. The reversibly coagulated MNP-on-MOFNPs could act as materials with hierarchical porosity that are freely miscible with other components, which differentiate them from MNP@MOF materials; (d) ZIF-8 as a prototype of a porous support, suitable for the synthesis of MNP-on-MOFNP composites. The 3.4 Å small pore opening (effectively up to ~6–8 Å under the conditions of concerted movement of the imidazole ligands at elevated temperatures) prevents the adsorption of large solvent or substrate molecules but allows the concentration of smaller molecules, e.g. H₂ as a reactant.

vs. MNP-on-ZIF deposition is drawn. When a certain morphological type is targeted, it is mostly the MNP@MOF encapsulation of MNPs in ZIFs. Dominant MNP@MOF formation is typically achieved by decomposing small apolar precursors loaded in the pores, e.g. in Pd@ZIF-8 where

Pd(acac)₂ (ref. 44) or Pd(C₃H₅)(C₅H₅)⁴⁵ are used as precursors, Au@ZIF-8 with Me₂Au(acac),⁴⁶ or Ni@ZIF-8 with Ni(cp)₂.⁴⁷ Alternatively, incipient wetness impregnation with subsequent evaporation of the solvent and reduction is used, but this method often leads to poorly defined NPs like in

AgPd@ZIF-8 (ref. 48) and/or not only to '@', but also to partial -on- deposition as in Cu/ZIF-8,⁴⁹ Pd/ZIF-8,⁵⁰ and Ru/ZIF-8;⁵¹ the -on- deposition, seemingly, might be stimulated by polar precursor solutions with low affinity for the inner pore surfaces. Finally, the morphologically best-defined core-shell M@ZIFs are typically obtained by growing the respective MOF shells around stabilized (typically by PVP) metal NPs³⁹ as for Au@ZIF-8,⁵² (Au,Ag)@ZIF-8,⁵³ Pt@ZIF-8,^{54–56} Pd@ZIF-8,^{57–61} Pd@ZIF-8 [hollow-spheres],⁶² (Pd,Au)@ZIF-8,⁶³ Ru@ZIF-8 (ref. 64) and ZIF-8/Pd/ZIF-8 (ref. 65) composites,⁵⁰ or *via* concurrent growth, *e.g.* as for M@ZIF-8 (M = Au, Pt, Pd), obtained by anodic crystallization of ZIF-8.⁶⁶

Well-defined pure MNP-on-ZIF and particularly MNP-on-ZIF-NPs are less typically targeted. The existing approaches could be exemplified by a close example of the gold-coated M-on-MOF 'Janus' particles (MOF = ZIF-8, UiO-66, near NP-sized) prepared by casting of prefabricated metal particle colloids, and covering the composite particles by a gold layer⁶⁷ (the latter step closes the surface). However, relatively numerous are the cases when the precise localization of the nanoparticles is not explicitly discussed, despite the TEM images perhaps indicating prevalent on-surface localization, *e.g.* in the early influential example of an Au,Ag/ZIF-8 composite⁶⁸ (the reduction of the precursor in an aqueous medium, as in the last case, might increase the share of on-surface deposition, but it is not always evident, *e.g.* in Rh@ZIF-8⁶⁹). Among such examples a significant share of MNP-on-ZIFs could be the Pd/ZIF-8 (PdCl₂ as a precursor)^{70,71} or in the first step in the preparation of ZIF-8/(Pd or Au)/ZIF-8 core-shell particles using nearly nanoparticulated supports.⁶⁵ Predominantly on-surface deposition could also be reached by use of grafting groups, like -COOH in Pd/modif-ZIF-8,⁷² by casting PVP-stabilized NPs,⁷³ or, crudely, *via* simple grinding.⁴⁶

MNP-on-ZIF-NPs could have particularly small pore-openings, suitable for accumulating small molecules, *e.g.* for H₂ spillover,⁷⁰ potentially enhancing hydrogenation catalysis. The on-surface localization removes size-selectivity and protection, but potentially allows viable catalyst materials, provided that the on-surface embedding is firm (Fig. 1d). The targeting of morphologically pure MNP-on-MOF(NP)s almost inevitably means a focus on structurally well-defined composite particles, relying on systematic electron microscopy investigation as the primary proof.

In this contribution, we report a series of Pd-on-(nano)ZIF (or Pd-on-ZIF-NP) composites and their ferromagnetic variants, Pd/Fe₃O₄-on-nanoZIF. The *in situ* formation and deposition of size-stabilized nanoparticles from ionic liquids at elevated temperatures was hypothesized as a general approach: in a narrow sense as a form of stabilization of IL-based MNPs with retention of high specific surface areas and in a broader sense as a method for preparation of well-formed MNP-on-[nanoparticulated microporous supports]. The assessment of the obtained materials as catalysts in the reduction of nitro-compounds and hydrogenation reactions depending on the type of support-functionalization was aimed at as well.

Experimental

Materials and methods

The nano- and microparticulated MOF supports were synthesized according to published procedures (ESI 4†). The natural propensity of ZIFs to form colloids in different solvents, particularly in alcohols, was employed. The majority of the ZIF-90-R derivatives were synthesized *via* postsynthetic transformations, performed according to the published procedures. The sizes of the MOF particles were determined in each case using TEM imaging.

The ionic liquids for screening were used as delivered by commercial vendors (ESI 2.1†). The primary IL solvent used in this work, [BMIm]NTf₂, was synthesized and thoroughly purified on a ~100 g scale (ESI 3†).

Synthesis of the Pd-on-ZIF composites. A typical synthesis was performed as follows: a 10 mL microwave (MW) vessel equipped with a magnetic stirrer was charged with 1 g of the [BMIm]NTf₂ IL, 17 mg of PdCl₂, and 50 mg of the MOF support in a glovebox under an argon atmosphere. The vessel, stoppered by a septum-lined crimp cap, was transferred to the MW-oven and processed at 180–230 °C for 1–10 minutes under stirring (Table S5†). The black dispersion was diluted with 4 mL of dry acetonitrile *via* the syringing technique and the precipitate was centrifuged at relatively low accelerations (~1000g) to separate the composite from the dispersion of the smaller, non-bound Pd-NPs, which could also form during the synthesis. After triple washing with acetonitrile, the product was dried at 10⁻³ mbar and stored under inert gas for subsequent analyses and catalytic experiments.

The Fe₃O₄/Pd- and Pd/Fe₃O₄-on-MOF composites with two types of deposited NPs (the order of deposition corresponds to the order given in the composite name; see ESI 6, p. 34,† for the naming conventions) were prepared similarly, but in a single-pot two-step way. After treatment in the MW oven, the tube was returned to the glovebox, the second precursor (Fe₂(CO)₉, in the case of iron) was added, and the treatment in the oven was repeated. The further separation of the composite particles was performed similarly.

The morphology of the composite particles, the uniformity of the elemental distribution, and the average sizes of the constituents were determined by various electron microscopy methods, while the content of Fe and Pd was determined *via* AAS (the EDX based determinations corresponded sufficiently well to the AAS-based data in general, and in some cases evidently incorrect strong outliers were also detected due to limited sampling size; ESI 6†).

Catalytic reduction of 4-nitrophenol by NaBH₄ in water. To a freshly prepared solution with 5 mM 4-nitrophenol and ~250 mM NaBH₄ concentrations, a precisely weighed amount of catalyst, around 3 mg, was added. The flask was continuously stirred and the sampling was done using a syringe with a fine filter (0.2 μm), which helped to remove the majority of the catalytic particles, which had a tendency to agglomerate and stick to developed surfaces. The concentration of the sampled series was determined within 1–2 h and control experiments on

selected samples have shown that within this time only a minor change of concentration was observed (*i.e.* the removal of the majority of the catalytic particles was successful). The determination of the concentrations was performed by UV-vis spectroscopy *via* measuring the intensity of the 4-nitrophenol peak. The validity of that approximate approach was cross-checked by HPLC (integrated intensities for both 4-nitrophenol and 4-aminophenol) for selected cases (the correspondence in most of the cases was sufficiently good. The UV-vis method was generally preferred due to its simplicity). Comparative experiments with Pd/C (10%) and blank experiments, including the ones with the ZIF supports and the Fe₃O₄-on-ZIF composites, were also performed (see ESI 7.1† for further details).

Catalytic hydrogenation of cyclohexene. Cyclohexene based mixtures (additives: octane or decane as standards; dioxane or water/Triton X-100 for polarity modulation including biphasic conditions) with a substrate content of ~4 g and ~2 mg of the catalyst were hydrogenated at 80 °C and 8 bar (high excess of the substrate). The yields were calculated from GC data (in selected cases, the less precise H₂ consumption-based yield was calculated) (see ESI 7.2† for further details).

Results and discussion

MOF(-NP) supports

A representative set of ZIF-8 type materials (**sod** topology) and a MAF material (**dia** topology) were chosen to verify the feasibility of the MNP-on-MOFNP concept, *i.e.* the deposition of the metal nanoparticles predominantly on the outer surface of the nanoparticulated MOF material (Fig. 2). To gain a better insight into the deposition of the metal nanoparticles, MOF supports in both nano- and microparticulated (<~100 nm, “-NP” suffix in the respective names) forms were selectively tested, focusing on the most accessible particle sizes with the general focus on nanoparticulated supports.

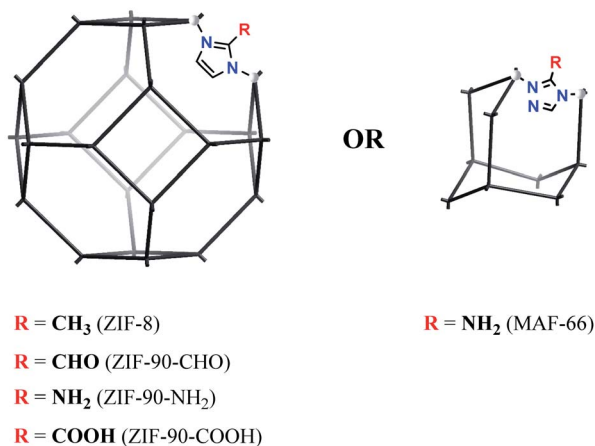


Fig. 2 The MOF supports used in this work (the -NP suffix, used in the text, indicates that the support is nanoparticulated. The hyphens in the MOF-names are omitted in the sample names listed in tables and selected graph, *e.g.* Pd-on-ZIF90NH₂-NP, for the sake of better readability).

ZIF-8 was considered as a central target for testing, being the series-progenitor with proven stability and excellent particle size control possibility. The methyl group of the 2-methylimidazolate ligand in ZIF-8 was viewed as being “inert” regarding the deposition of MNPs, compared to other substitution variants.

Pd-deposition on the MOF supports

The degassed MOF (nano or micro)particles were mixed with the solution of metal chloride, and the stirred mixture was heated in a microwave (MW) oven for a few minutes (Fig. 3; it is worth noting that the loading of the MW reactor tube was done under inert gas conditions while the used ionic liquids had a low water content. The precautions were rather taken for the comparability of the results). The MW-heating conditions were chosen according to the typical temperatures at which the stabilized MNP colloids form without the MOF support, while additional limited stepwise optimization of the temperature and time was also performed in selected cases (see below).

In this work, only the use of PdCl₂ is reported in detail. The use of other precursors was less successful (for example, Pd(PPh₃)₄ instead of PdCl₂ yielded well-deposited, but strongly agglomerated Pd-NPs with 1–5 nm sizes, ESI 6.5†). Other platinum group metals were also tested, with successful deposition in several cases. The sizes were dependent on the type of precursor, demonstrating the generality of the approach (one of the most successful examples was Rh-on-ZIF-8-NP starting from Rh₆CO₁₆ with nanoparticles of 1–3 nm size, ESI 6.6†).

Screening of Pd-on-ZIF-8-NP preparation regarding different ionic liquids

The results of the screening (Fig. 4) might be interpreted as manifestations of the next tendencies: (a) anions of low nucleophilicity are preferred; (b) the use of imidazolium based ILs might be beneficial; (c) the length of the aliphatic chain has rather a secondary importance. It is interesting to note that in the majority of the unsuccessful attempts the problem was in the deterioration of the ZIF-8 quality, manifested as a change of the particle morphology (particularly illustrative is the case of [BMPy]BF₄ with otherwise very well-formed Pd-NPs). For all the subsequent experiments presented in that work, 1-butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, [BMIm]

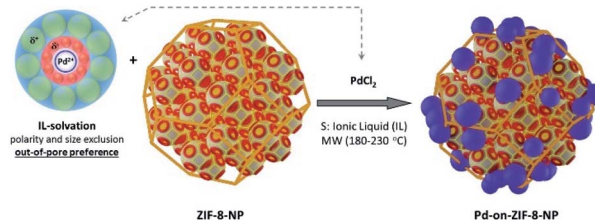


Fig. 3 The conceptual scheme of the MNP-on-MOFNP material's synthesis using the example of PdCl₂ and ZIF-8. The highly polar ionic liquid, with cationic parts larger than the MOF pore entrances, keeps the solvated Pd²⁺ out of the pores, ensuring the on-surface deposition.

NTf_2 , was used. However, the chosen IL is not unique regarding the possibility to perform the synthesis of the MNP-on-MOF materials. The potential drawback of using ILs with small counter anions is that the complete removal of the IL from MOF pores by washing might be complicated (ZIFs impregnated with ILs are known^{74,75}).

Nanoparticulated Pd-on-MOFNP composites

The synthesis of the “benchmark” material for this paper, the Pd-on-ZIF-8-NP, was performed at 230 °C in [BMIm]NTf₂ under “standard conditions”, which were used for the synthesis of most other materials of this type featured in this contribution. The Pd-on-ZIF-8-NP arguably has the highest quality, with excellent preservation of the support’s crystallinity and morphology, and uniform size of the crystalline Pd-NP nanoparticles (Fig. 5).

Other materials, synthesized at 180 or 230 °C (according to screening-based optimization of conditions; see Table S5[†]), have generally somewhat or significantly lower quality (Fig. 6). It is reasonable to conjecture that the presence of polar groups (particularly H-bond donors) on the imidazolate ligands constituting the MOF support makes the latter less resistant to dissociative dissolution in the IL at the temperature of synthesis. The Pd-on-ZIF-90-COOH has the lowest quality: the MOF-support deteriorates under the conditions of the synthesis.

The large collection of the obtained TEM images (see ESI 6[†] for a detailed visual report) indicates that the nanoparticles are formed nearly exclusively on the surface of the particles. On none of the images are there any random variations of grayscale intensity between neighboring Pd particles, which would evidently be observed if the Pd-NPs had formed inside the MOF particles. Indeed, the micrograph is a projection and if the location-depth of the Pd-particle relative to the surface is

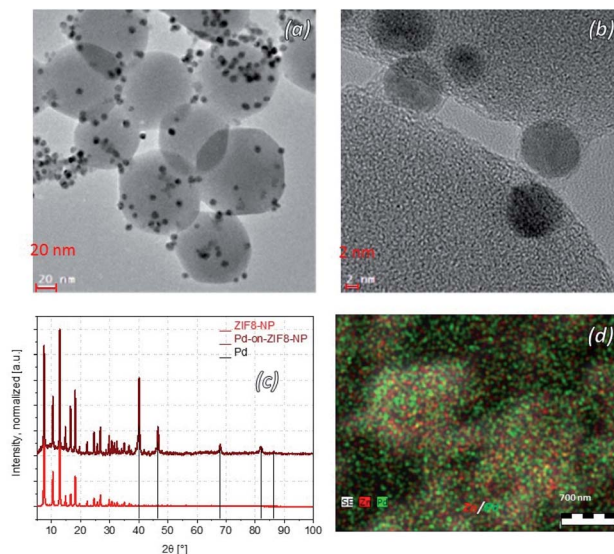


Fig. 5 The Pd-on-ZIF-8-NP “benchmark” material. (a and b) TEM images demonstrating the high-contrast ~6–8 nm sized Pd-NPs on very well-preserved, 60–100 nm sized, ZIF-8-NP support particles; (c) PXRD pattern demonstrating the preservation of the MOF-support crystallinity and the crystalline nature of the Pd-NPs; (d) uniform distribution of Zn and Pd by SEM elemental-imaging (large scale).

random, so should vary the grayscale intensity (the Pd-NPs behind a layer of MOF show correspondingly less contrast). Instead, there are zones with comparable contrast, corresponding to deposition on the faces of the MOF-nanoparticles. The effect is particularly clear when the facet of the particle, which is typically a well-formed nano- or microcrystal, is parallel to the viewing/imaging direction. The very high contrast of the respective areas, particularly for microparticles with large facets (e.g. Fig. 6, the case of Pd-on-ZIF-90-NH₂ microcrystals), clearly

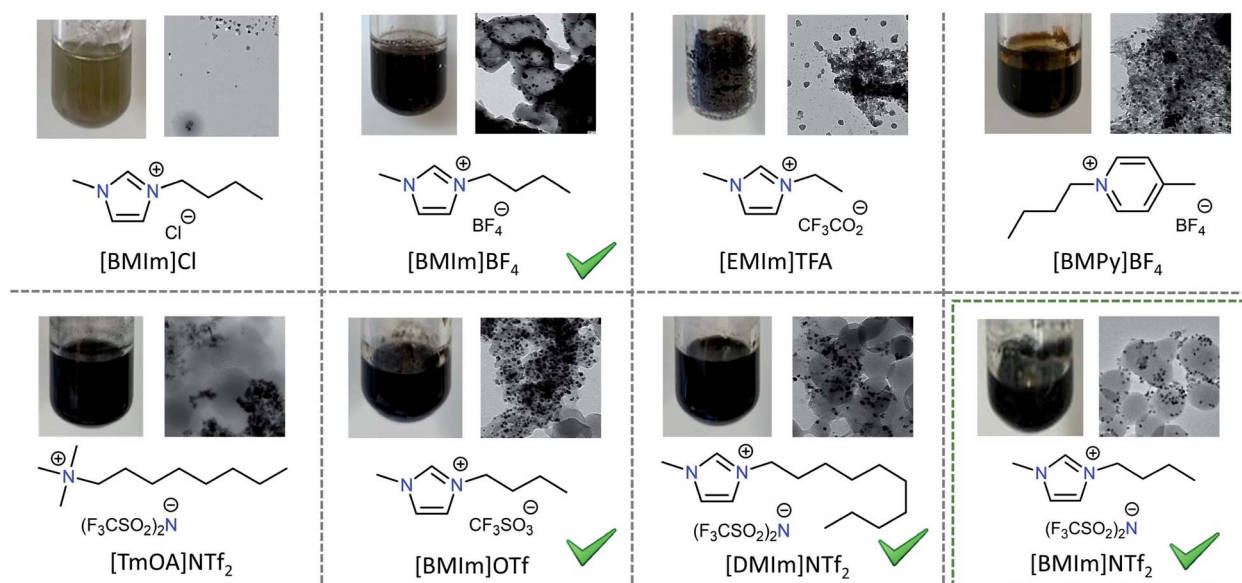


Fig. 4 Screening of the Pd-on-ZIF-8-NP formation depending on the used ionic liquid ($T = 180\text{--}230$ °C).

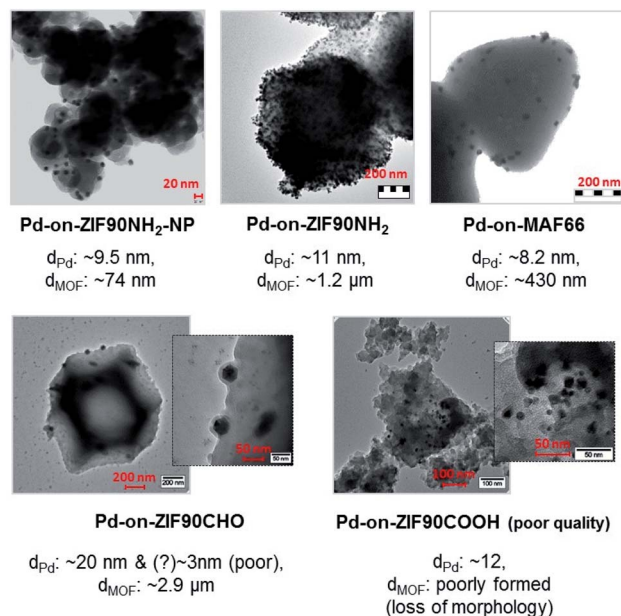


Fig. 6 TEM images of nano- and microparticulated Pd-on-ZIF composites other than Pd-on-ZIF-8-NP. The MOF support in Pd-on-ZIF-90-COOH-NP suffers from loss of morphology/crystallinity, and hence the dimensions of the MOF particles were not determined reliably. The dimensions given for the two bottom, lower quality, cases (particularly regarding their PXRDs) are crude approximations (in all other cases the given sizes are based on particle-counting statistics).

demonstrates a highly dominant, practically exclusive, concentration of the particles on the surface, corresponding to the ‘-on-’ deposition.

The high resolution TEM images indicate the presence of a contact area between the particles and the support, and in some rare cases the particles even feature a thin continuous ‘halo’ around them. The high deposition temperature (230 °C) under MW-heating might cause a minor ‘baking-in’ of the particles onto the surface (at ~280 °C, ZIF-8 starts to amorphize to form a glass;⁷⁶ in the presence of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide the ‘melting’ takes place at 381 °C (ref. 77)).

Fe₃O₄/Pd-on-MOFNP and Pd/Fe₃O₄-on-MOFNP ferromagnetic composites

The feasibility of sequential multi-component deposition from ILs on the surface of the ZIF-NPs was tested by using an Fe₂(CO)₉ precursor, targeting Fe₃O₄ for the possibility of magnetic separation.

Fe₂(CO)₉ is much less polar than PdCl₂ and hence has potentially more affinity for the inner part of the MOF pores compared to the highly polar IL medium. On the other hand, Fe₂(CO)₉ is a relatively bulky molecule (smallest vdW diameter ~8 Å), which should keep the molecule outside of the pores.

Two-step depositions, targeting Fe₃O₄/Pd-on-MOFNP and Pd/Fe₃O₄-on-MOFNP, were performed to compare the resultant materials both morphologically and regarding their catalytic

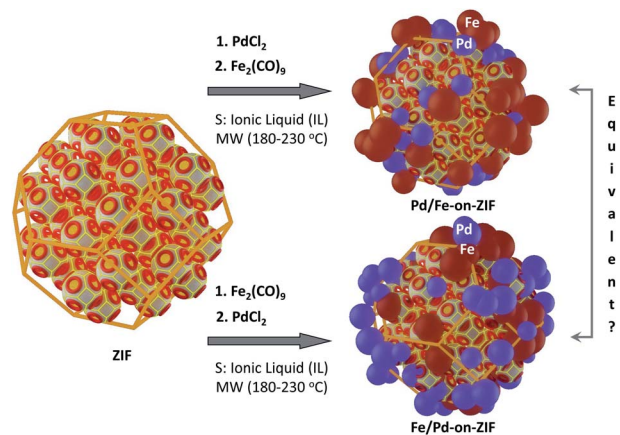


Fig. 7 The principle of the sequential, two-step depositions (the ‘Pd/Fe₃O₄’ part of the naming means that Pd was deposited first). The deposition of Fe₃O₄-NPs on the MOF substrate was targeted *via* an approach identical to the one used for palladium, starting from Fe₂(CO)₉ instead of PdCl₂.

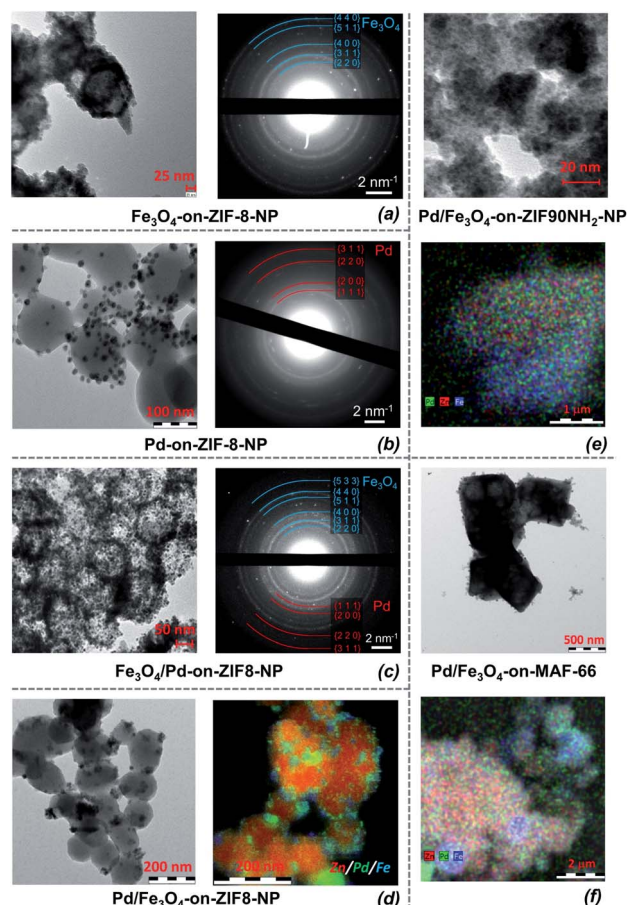


Fig. 8 TEM micrographs/imaging and proof of local uniformity for the parent Pd- and Fe₃O₄-on-ZIF-8 materials, the resulting Fe₃O₄/Pd- and Pd/Fe₃O₄-on-ZIF-8, and a couple of MOF materials by SAED (a–c), TEM elemental imaging (d), and SEM elemental imaging (e and f).

properties (Fig. 7; the metal species are listed in the order of deposition). Both approaches were successfully realized (Fig. 8).

According to the selected area electron diffraction (SAED), the deposited iron is represented practically only by Fe_3O_4 (magnetite) for all the tested MOF substrates (ESI 6†). Therefore the $\text{Fe}(0)$ in the carbonyl is oxidized by the media during the deposition, which is consistent with the elevated temperatures and potential acidity of the ILs (note that samples for the primary TEMs were sampled accurately under inert conditions, *i.e.* oxidation by air after synthesis is improbable). The size/shape of the Fe_3O_4 particles is not possible to characterize precisely due to low contrast, but the size of the diffuse “blots” is comparable to the size of the Pd-NPs (*i.e.* 5–13 nm *vs.* 6–12 nm across all samples, Table S5;† in some cases, the Fe_3O_4 aggregates form large blobs, with sizes difficult to determine). Despite the nondescript shape, they are crystallized enough to feature a clear diffraction pattern (Fig. 8).

Morphologically, there are no clear differences between the order of deposition of Fe_3O_4 and Pd, and the sizes of the Pd particles are roughly the same (*i.e.* the presence of Fe_3O_4 does not have a particularly strong influence on the deposition). The two TEM micrographs in Fig. 8 feature local areas with highly different local concentrations of the surface deposited particles for $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ - and $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -on-ZIF-8 materials (such local concentration variations are quite typical for all the samples due to local concentration differences in the MW reactor). However, the character of the deposition is similar: there is a slight tendency towards aggregation, while the deposited material tends to concentrate around spots (which could be viewed as “anchors” of deposition, possibly at local defects, initially having elevated surface energy).

Despite the minor tendency of aggregation, the deposition is quite uniform regarding the distributions of small domains of agglomerated particles (larger differences exist for different samplings, rather due to incomplete homogenization during the deposition). Three types of proof regarding the local uniformity of distribution were selectively collected: TEM elemental imaging (down to a few nm scales), SAED ($\sim 1 \mu\text{m}$ selected area size), and SEM elemental imaging ($1+ \mu\text{m}$); the “benchmark” materials based on ZIF-8 were analyzed using all three methods. There is a tendency of forming larger aggregates for larger microparticles, clearly visible in Fig. 8. All the methods confirm local clumping, with the size of the ‘clump’ containing the same element (Fe or Pd) being smaller than and commensurate with the size of a single MOF particle. The largest Fe_3O_4 -containing aggregates of micrometric size ($1 \mu\text{m}$), which were rather ‘isles’ within areas of more even elemental distribution, were found in $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -on-MAF-66 with multi-micrometer sized MOF-support particles. The nanoparticulated MOF supports generally featured commensurate nanometer-sized aggregates. There is also a mild correlation in the concentration distribution of Pd and Fe_3O_4 which tend to localize in close proximity. However, there is no clear deposition-synergy except the expected non-specific “anchoring” by growing nanostructures with increased surface energy, serving as sites of probable seeding.

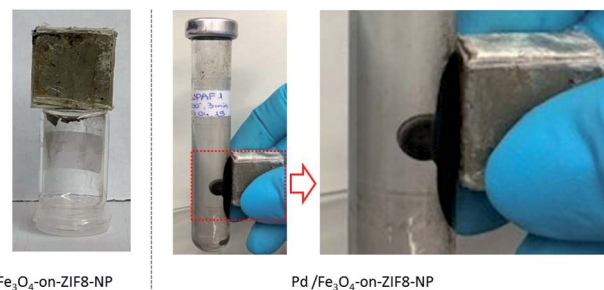


Fig. 9 The ferromagnetism of the selected samples manifested upon interaction with a permanent magnet: Fe_3O_4 -on-ZIF-8 (the isolated material represents the first-step intermediate towards $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -on-ZIF-8) stored under ambient conditions, and $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -on-ZIF-8 stored under inert gas (at least until the catalytic experiments).

All the obtained $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ - and Fe_3O_4 -on-ZIF-NP composite particles were found to be indeed ferromagnetic due to the magnetite component (Fig. 9).

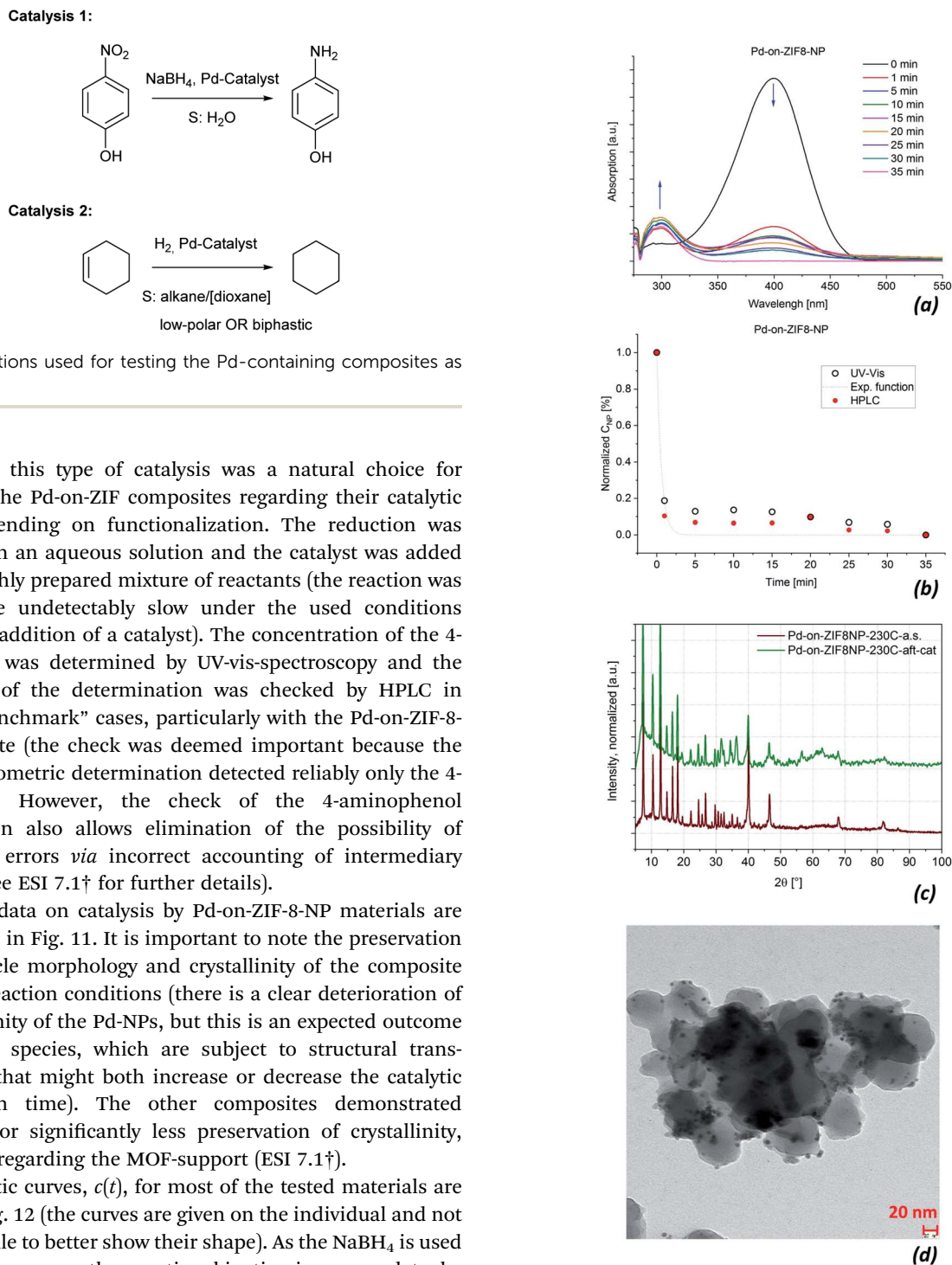
An additional note on the purity and uniformity of the MNP-on-ZIF-NP materials

The as-synthesized Pd-on-ZIF-NP materials dominantly consist of composite nanoparticles according to TEM-based methods, particularly elemental-imaging. Large metal particles were typical for non-successful synthetic attempts during the screening. Importantly the distribution of the Pd-NPs on the surface of the supports for the successful experiments is quite uniform. On the other hand, the reaction medium nearly always contains a certain amount of non-deposited Pd-NPs indicated by the deep black color of the solution even after centrifugation (this observation suggests that the deposition proceeds at elevated temperatures). Unlike the MOF nanoparticles, the smaller MNPs form stable colloids, which precipitate much slower under centrifugation, and hence low accelerations during the centrifugation were used. The separated precipitate was washed multiple times with acetonitrile to ensure minimal residual content of the individual non-coagulated Pd-NPs (mixtures of acetonitrile with ILs up to some concentration of the former do not cause immediate coagulation of the Pd-NPs. It is possible that washing with acetonitrile causes some additional precipitation of the particles on the MOF supports. In any case, the washing procedure is, though, one of the potentially poorly scalable operations regarding the purity and uniformity of the product).

The problem of the possible impurities in the form of large aggregated Fe_3O_4 particles is less important for this work due to the aim at Pd-based catalysis. There were no clear indications of frequent large aggregates of pure Fe_3O_4 by TEM-imaging, supporting the tight “spatial association” of Fe and Pd species, with much better contrast of the conventional TEM images for the latter (seemingly also due to the more crystalline nature of the particles).

Catalysis 1: reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol by NaBH_4 in water

It is known that Pd/MOF composites^{59,78–80} are typically good catalysts in the reduction of the nitro-group by NaBH_4 (Fig. 10).



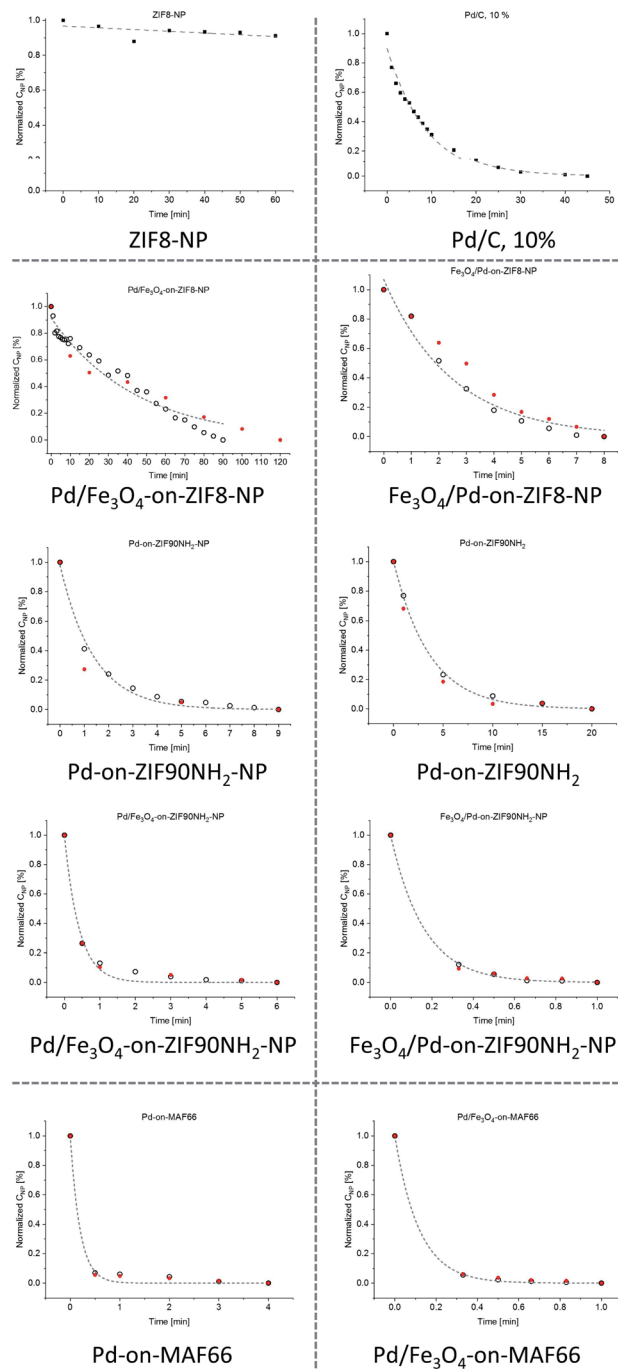


Fig. 12 $c(t)$, concentration(time), curves for the tested catalysts in the reduction of 4-nitrophenol by NaBH_4 (black points correspond to UV-vis-based data and the red ones to selected HPLC checks). Note that the graphs have different scales (the Fe_3O_4 -on-MOF materials have very small activity; see ESI 7.1†).

morphological and structural stability, except the noted decrease of crystallinity of the Pd-NPs after the catalysis based on the PXRD).

The turnover frequency, $\text{TOF} = n_{\text{product}}/(n_{\text{catalyst}} \times \text{time})$, which could be expressed in differential form for TOF at time τ as $\{-(dc/dt)|_{t=\tau} \times V\}/\{(m_{\text{cat}} \times x_{\text{Pd}})/(M_{\text{Pd}})\}$, was calculated

according to the assumed pseudo-first order kinetics as $\text{TON}_0 = k \times c_0 \times V \times M_{\text{Pd}}/m_{\text{cat}} \times x_{\text{Pd}}$, *i.e.* TON at the start of the reaction (see Tables 1, S6, and S7 and ESI 7.1† for a detailed description). The UV-vis based TON_0 was cross-checked by HPLC based $\text{TON}_{0,\text{l.a.}}$ values calculated as linear approximation, $\{[(c_0 - c_1)/t_1] \times V \times M_{\text{Pd}}\}/\{m_{\text{cat}} \times x_{\text{Pd}}\}$, using the first measured point $c_1(t_1)$. Such approximation is generally less precise compared to the results based on fitting, but in the case of poor fitting, it is deemed preferable. A very strong discrepancy between the TON_0 and the cross-checked $\text{TON}_{0,\text{l.a.}}$ was found only for Pd-on-ZIF-8-NP and the latter value is regarded as more reasonable (selected $\text{TON}_{0,\text{l.a.}}$ values are given after TON_0 values in parentheses for the cases with poor fitting in Table 1; the full list of $\text{TON}_{0,\text{l.a.}}$ vs. TON_0 values is tabulated in Table S6, ESI†).

The analysis of Table 1 shows that generally all the Pd-containing composites have significantly higher catalytic activity by 1–2 orders of magnitude compared with Pd/C (10%_w, as supplied by Aldrich) except Pd-on-ZIF-8-NP, which has comparable activity (the precision is low due to the problems with ambiguous fitting in this case), and Pd/ Fe_3O_4 -on-ZIF-8-NP, which has slightly lower activity (the particles preserved their ferromagnetic properties after recovery). It could be speculated that the Fe_3O_4 , deposited second, shields the Pd particles and this is the reason why the observed activity of Fe_3O_4 /Pd-on-ZIF-8-NP is much higher (by almost two orders of magnitude). However, this explanation remains not quite satisfactory in some cases (*e.g.* Pd/ Fe_3O_4 -on-MAF66).

The highest TOF_0 was observed for Pd/ Fe_3O_4 -on-MAF-66, where the support is microparticulated. In this case, the presence of Fe_3O_4 does not preclude the catalysis compared to Pd-on-MAF-66 (unfortunately, catalytic testing, which is essentially selective, was not performed with Fe_3O_4 /Pd-on-MAF-66, which might have had even higher activity). The analysis of the data suggests an increase of activity for the amino-functionalized MOF supports (ZIF-90-NH₂ and MAF-66), while the Fe_3O_4 acts as a mild promotor, increasing the activity further (it is important to stress that the ZIF-substrates, as well as the Fe_3O_4 -on-ZIF composites, did not show significant catalytic activity).

It is important to note that the catalytic performance of the microparticulated supports seemingly does not decrease due to the larger particle sizes of the support. Comparable Pd-loading is reached due to higher density deposition: while the Pd-NPs in Pd-on-ZIF-8 are located quite sparsely, the surface concentration of NPs on the microparticulated supports is high (see Fig. 6 and ESI 7.1†). Still, the composites based on the amino-functionalized ZIF support demonstrate a clear advantage over Pd-on-ZIF-8-NP. This is particularly clear if the surface-specific TOF is analyzed (Table 1). While the observed Pd-NP sizes tend to be slightly larger on amino-functionalized supports, the surface of the exposed catalytic sites is accordingly smaller. The surface specific TOF in the case of composites based on amino-functionalized supports tends to be two orders of magnitude higher compared to ZIF-8 based ones. Such high efficiency of both nano- and microparticulated amino-functionalized composites is rather indirect proof that only surface deposition takes place (the considerable size of 4-

Table 1 Catalytic performance of selected Pd-on-MOFs and reference materials in the reduction of 4-nitrophenol by NaBH₄ in water^a

Catalyst	x_{Pd} AAS, % wt	<d> Pd particles, nm	x_{Fe} AAS, % wt	<d> Fe ₃ O ₄ particles, nm	<d> MOF-particles, nm	S_{surf} m ² g ⁻¹	k , s ⁻¹	TOF ₀ , s ⁻¹	TOF _{0,s} , s ⁻¹ m ⁻²
Pd-on-ZIF8-NP	15.0	6	—	—	85	1646	0.00104	0.033 (0.473) ^b	1.73 (24.8)
Pd-on-ZIF90NH ₂	4.6	11	—	—	1200	362	0.00368	0.38	122
Pd-on-ZIF90NH ₂ -NP	12.3	12	—	—	88	—	0.00763	0.28	35.2
Pd-on-MAF66	8.8	8	—	—	426	—	0.01989	1.07	130
Pd-on-ZIF90CHO ^c	11.9	~20	—	—	~2900	—	0.00150	0.06	—
Pd-on-ZIF90COOH ^c	14.6	12	—	—	Poorly defined	—	0.00156	0.05	—
Fe ₃ O ₄ -on-ZIF8-NP	—	—	11.9	5	83	568	—	Low	—
Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂	—	—	21.5	13	2500	—	—	Low	—
Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂ -NP	—	—	16.7	11	81	—	—	Low	—
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF8-NP	14.7	11	9.4	n.d.	117	—	0.00051	0.014 (0.016) ^b	1.21 (1.38)
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂	9.5	6	10.6	n.d.	2400	—	0.07476	3.72	312
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂ -NP	5.1	10	18.7	n.d.	70	—	0.01332	1.24	322
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-MAF66	8.8	8	11.1	n.d.	420	—	0.10243	4.10 (1.88) ^b	370 (170)
Fe ₃ O ₄ /Pd-on-ZIF8-NP	5.2	n.d.	5.1	4.7	—	—	0.01010	0.92	n.d.
Fe ₃ O ₄ /Pd-on-ZIF90NH ₂ -NP	16.7	n.d.	20.4	n.d.	—	—	0.09564	2.73	n.d.
Pd/C, 10%	10.0	—	—	—	—	900	0.00186	0.088	—

^a x is the AAS-based weight content of the respective element (for Pd/C the averaged content is given); <d> is the average size of the particles; S_{surf} is the surface area; k is the fitted pseudo-first order reaction rate constant, found from the $\ln(c/c_0)$ - t regression of the UV-vis spectroscopy-based data; TON_0 is the turnover frequency at the start, calculated using the k value; $\text{TOF}_{0,s}$ is $\text{TON}_0/S_{1/2,\text{Pd}}$, where $S_{1/2,\text{Pd}}$ is the calculated half surface area of the Pd-particles, *i.e.* $\text{TOF}_{0,s}$ is the Pd-NP surface-specific TON; "n.d." – the value was not determined with a reasonable precision, *e.g.* due to poor TEM-contrast; "—" – not applicable. ^b Poor fit by the pseudo-first order kinetic in the marked cases (ZIF-8 based materials). The alternative TOF in parentheses is estimated as a linear approximation using the first measurement point (HPLC based) and in the given cases it should rather be used instead of the primary value derived from the fitted k reaction rate constant. ^c The poor-quality samples (Pd-on-ZIF-90-CHO and particularly Pd-on-ZIF-90-COOH) were not investigated in-depth, though minimal catalytic testing was still performed.

Table 2 Catalytic performance of selected catalysts in the hydrogenation of cyclohexene in low-polar and biphasic media under 8 bar H₂ constant pressure

Sample name	Pd, % wt	Fe, % wt	Cat. wt, mg	C ₆ H ₁₂ wt, g	Reaction mixture composition ^a (vol. ratio)	Temp, °C	Time, h	Conversion to C ₆ H ₁₄ ^b , %	<TOF> ^c , s ⁻¹
Pd-on-ZIF8-NP	19.7	0.0	2.00	1.62	C ₆ H ₁₂ 100	80	21	0.0	0.000
Pd-on-ZIF8-NP	19.7	0.0	2.15	1.18	C ₆ H ₁₂ : Diox 95 : 5	80	2	0.2	0.001
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF8-NP	14.7	9.4	2.18	1.18	C ₆ H ₁₂ : Diox 95 : 5	80	2	0.2	0.002
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂ -NP	5.1	18.7	2.07	1.18	C ₆ H ₁₂ : Diox 95 : 5	80	2	0.6	0.012
Fe ₃ O ₄ /Pd-on-ZIF8-NP	5.2	5.1	2.01	1.16	C ₆ H ₁₂ : Diox 95 : 5	80	2	0.3	0.005
Pd-on-ZIF8-NP	19.7	0.0	2.11	1.18	C ₆ H ₁₂ : Diox 95 : 5	80	2	0.4	0.002
Pd-on-ZIF8-NP	19.7	0.0	2.01	0.32	C ₆ H ₁₂ : Dec : H ₂ O : Tritt : 20 : 5 : 75 : 1	80	2	1.7	0.002
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF8-NP	19.6	0.0	2.03	0.32	C ₆ H ₁₂ : Dec : H ₂ O : Tritt : 20 : 5 : 75 : 1	80	2	4.1	0.006
Pd-on-ZIF90NH ₂ -NP	4.9	0.0	2.03	0.31	C ₆ H ₁₂ : Dec : H ₂ O : Tritt : 20 : 5 : 75 : 1	80	2	31.6	0.173
ZIF8-NP	0.0	0.0	2.08	1.62	C ₆ H ₁₂ 100	80	5	0.0	0.000
Pd/C, 10% _w t	10.0	0.0	2.00	3.85	C ₆ H ₁₂ : Oct 95 : 5	24	2	8.7	0.296
Pd/C, 10% _w t	10.0	0.0	2.00	3.85	C ₆ H ₁₂ : Oct 95 : 5	50	2	26.2	0.887
Pd/C, 10% _w t	10.0	0.0	2.00	3.85	C ₆ H ₁₂ : Oct 95 : 5	80	2	52.0	1.760
Pd/C, 10% _w t	10.0	0.0	2.17	0.08	C ₆ H ₁₂ : Diox 10 : 90	80	24	38.2	0.002
Pd/C, 10% _w t	10.0	0.0	2.12	1.17	C ₆ H ₁₂ : Diox 95 : 5	80	2	14.0	0.136
Pd/C, 10% _w t	10.0	0.0	2.08	0.32	C ₆ H ₁₂ : Dec : H ₂ O : Tritt : 20 : 5 : 75 : 1	80	2	42.1	0.113

^a C₆H₁₂: cyclohexene, C₆H₁₄: cyclohexane, Oct: octane, Dec: decane, Diox: dioxane. ^b GC based conversion of cyclohexene to cyclohexane within the given time (in a few cases H₂-based yield is used; see the ESI). For long reaction times, not listed in the table, nearly quantitative yields were reached with Pd/C. ^c Average TOF, calculated for the whole time-span (underestimation of the rate of the faster reactions).

nitrophenol/4-aminophenol compared to the pore-entrances in the ZIF-8 support means considerable diffusion limitations).

It is interesting to note in this regard the reported Pd@ZIF-8 nanoparticulated composites.⁵⁹ These materials showed the highest catalytic activity in the reduction of *p*-nitrophenol when the share of the on-surface particles was deemed the largest, confirming the diffusion limitations imposed by the ZIF-8 host.

Catalysis 2: cyclohexene hydrogenation in apolar and biphasic media

Palladium on carbon (Pd/C) is a standard catalyst for hydrogenation of alkenes (Fig. 10) and hence a natural benchmark for the assessment of the expected catalytic activity of the Pd-on-ZIF composites in comparison (Table 2). The selected regime of the reaction was dictated by the available means: the amount of cyclohexene was chosen to be very large compared to the amount of catalyst and constituted typically the major part of the reaction medium (octane and decane were used as internal standards for GC-based yield cross-checking; dioxane was also used as a higher polarity additive). It was done for working under a near-constant concentration of the substrate and more reliable reaction progress monitoring *via* H₂ consumption.

Additionally, it was done due to the limited size of a catalytic material batch, which should have been divided for multiple experiments. In order to reach high conversion rates in reasonably short times, a relatively high pressure of hydrogen (8 bar) was used at elevated temperature (~80 °C). Importantly, a pressure of 2 bar at room temperature was principally sufficient for detectable reaction seeds in most of the tested cases, but the reaction rates were too slow for the majority of the less active samples. Therefore, the more aggressive conditions were used for the sake of better comparability.

A large series of experiments, with only some selected results shown in Table 2, allow the conclusion that the activity of the Pd-on-ZIF composites in the alkene hydrogenation reaction is much lower compared to that of Pd/C (10% weight, as supplied by Aldrich), unlike in the reaction of 4-nitrophenol reduction. The experiments and the analysis of the results were optimized towards finding exceptions, and hence a simplified assessment was done by estimating the <TOF> using the whole time range. Such an approach underestimates somewhat the speed of the reaction, resulting in higher yield due to a faster decrease of concentration. However, while very high initial concentrations of cyclohexene (typically >90%) were used, the relative concentration change under a low-to-medium conversion regime was relatively low. Accordingly, the method is valid for qualitative comparisons.

ZIF-8 alone was not an active catalyst, and the presence of Fe-species did not change the activity of Pd-species appreciably (the extent of preservation of Fe₃O₄ under intensive hydrogenation was not investigated, though quantitative preservation of ferromagnetism after catalysis was confirmed for selected tested cases).

The low activity of Pd-on-ZIFs was observed in nearly all cases. The most evident hypothesis regarding the low catalytic activity of the Pd-on-ZIF materials is the inhibiting role of IL,

both as a protective layer in apolar media and *via* poisoning due to reduction of the sulfur-containing anion. It is worth noting that some other Pd@ZIF-8 materials were reported to be active in hydrogenation of cyclohexene^{62,81} even if the size-exclusion effect was also observed at least partially,⁶⁰ while in Au@ZIF-8 (ref. 82) and Pt@ZIF-8 (ref. 83) with thick ZIF-8 shells, which crucially influence diffusion,⁸⁴ the reaction was negligibly small at least at room temperature. The use of Pd-on-ZIFs in more polar dioxane-based reaction mixtures with higher capabilities regarding the dissolution of ILs proved to be inefficient. Notably, the dioxane-rich mixtures caused a drop in TOF for the Pd/C catalyst.

The catalysis under biphasic conditions (low polar organics, water, Triton X-100 as a surfactant) demonstrated slightly improved rates with one notable exception of Pd-on-ZIF90NH₂-NP. The latter was comparable with Pd/C under the same conditions, which still meant an order of magnitude lower rates compared to those of Pd/C in monophasic low polar media. Repeated experiments with the same material showed a high spread of results regarding the former material, which might indirectly support its possible instability. Better purification of the particles from ILs or using sulfur-free ILs might provide better results. The used conditions are rather preliminary, without the focus on using the MOF as a H₂-depot, as solvents like octane, decane, or water could easily enter the pores. However, they suggest that the amino-functionalized supports tend to impart the highest activity.

Conclusions

Ionic liquids (ILs) are introduced as a medium for metal nanoparticle (MNP) deposition on nano- or microparticulated ZIF supports, yielding well-formed MNP-on-ZIF(-NP)s. Extensive TEM studies on six composites using different supports confirm that the deposition from the ILs yields nearly exclusively on-surface deposition (the large size of the IL-solvated Pd-species, exceeding the size of the support pores, together with their high polarity and affinity for the PdCl₂ precursor offers a straightforward rationalization; *cf.* with predominant encapsulation when Pd(acac)₂ is used in DMF⁴⁴). The use of ILs opens up broader prospects for MNP-on-MOFNP based materials, as ILs are one of the best media for electrostatic stabilization of nanoparticles, being much less acidic and often more substrate-compatible compared to water. The deposition of Pd-NPs from ILs was presented as a demonstration of a method. According to our preliminary results the deposition method has general applicability, suitable also for deposition of smaller nanoparticles (with sizes of 1–5 nm) starting from metal carbonyls of other noble and transition metals. ILs as a medium for synthesis of MNPs offer synthetic generality, giving access to small nanoparticles of both noble and non-noble metals such as Rh, Pd, Pt, Ir, Ru, Au, Ag, Cu, Fe, Co, Ni, and others.

It was shown that morphologically similar ferromagnetic Pd/Fe₃O₄-on-ZIFs and Fe₃O₄/Pd-on-ZIFs could be obtained *via* sequential one-pot deposition. The roughly similar size of Pd nanoparticles in all composites (~10 nm) and its relatively weak dependence on the presence of the Fe₃O₄ or the type of support

(with somewhat larger particles in the case of amino-functionalized supports) shows that the main initial stabilization comes from the IL-medium. Hence, the approach demonstrates the feasibility of one-pot multi-species deposition of NPs on ZIF-supports. The morphologically and structurally most stable and well-formed composite observed is the Pd-on-ZIF8-NP (regarded in this work as a benchmark), which might be explained by the higher stability of a MOF based on a less polar/hydrophilic ligand in hot ionic liquid during the synthesis and in polar media during the catalytic experiments.

In the reduction of 4-nitrophenol by NaBH₄ in water, which was used as a benchmark catalytic reaction, the Pd-on-MOFs demonstrated high performance, matching (ZIF-8 support) or exceeding significantly (ZIF-90-NH₂ and MAF-66 amino-functionalized supports) the efficiency of Pd/C (10%). The composites based on microparticulated amino-functionalized ZIF supports, featuring a dense surface layer of Pd-NPs according to TEM analysis, did demonstrate similar performance compared to the sparsely covered nanoparticulated composites, which indirectly reinforces the exclusively on-surface deposition of the Pd-NPs. The poorly formed Pd-on-ZIF composites with R = CHO and COOH functionalization demonstrated significantly lower activity compared to Pd/C, which might be due to their generally lower stability in ILs.

In contrast, the hydrogenation of cyclohexene in apolar media was very unspectacular compared to that of Pd/C, most probably due to the poisoning of the catalyst due to the presence of residual IL. The use of biphasic octane/water media demonstrated a tendency towards improved rates; however, the results are not quite conclusive.

Well-formed MNP-on-ZIFs, with the possibility of introducing multiple nanoparticulated components in one step, are interesting synergistic H₂-depots and precursors for derived composites, including electrode materials (nano-particulated precursors could be mixed components in arbitrary proportions for property fine-tuning of the resulting compacted electrode). The future targets revolve around optimization of the synergism of the functional MNPs and porosity of the support in processes, which involve gases, particularly hydrogen.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the contributions of Dr Karsten Klauke and Dr Marvin Siebels for acquisition of selected TEM images; Dr Laura Schmolke for the help with the Karl Fischer titrations and ion chromatography; Dr Alexa Schmitz for collecting the TG-data, Mrs Annette Ricken for performing the AAS determinations, and Mrs Birgit Tommes for acquiring the IR spectra. We thank the CeMSA@HHU (Center for Molecular and Structural Analytics @ Heinrich Heine University) for recording the mass-spectrometric and the NMR-spectroscopic data. This research was supported by a joint

National Natural Science Foundation of China–Deutsche Forschungsgemeinschaft (NSFC-DFG) project (DFG JA466/39-1).

Notes and references

- 1 J. C. Lacroix, Q. van Nguyen, Y. Ai, Q. van Nguyen, P. Martin and P. C. Lacaze, *Polym. Int.*, 2019, **68**, 607–619.
- 2 C. L. Bentley, M. Kang and P. R. Unwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 2179–2193.
- 3 R. W. Murray, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2688–2720.
- 4 R. Hao, R. Xing, Z. Xu, Y. Hou, S. Gao and S. Sun, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 2729–2742.
- 5 D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 461–463.
- 6 H. S. Mader, P. Kele, S. M. Saleh and O. S. Wolfbeis, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2010, **14**, 582–596.
- 7 S. Kundu and A. Patra, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 712–757.
- 8 C. J. Tang, Y. N. Liu, C. Xu, J. X. Zhu, X. J. Wei, L. Zhou, L. He, W. Yang and L. Q. Mai, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**, 1704561.
- 9 L. Qin, G. Zeng, C. Lai, D. Huang, P. Xu, C. Zhang, M. Cheng, X. Liu, S. Liu, B. Li and H. Yi, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **359**, 1–31.
- 10 J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao and R. P. Van Duyne, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 442–453.
- 11 H. Ju, *Applied Materials Today*, 2018, **10**, 51–71.
- 12 J. Ma, X. Wang, J. Feng, C. Huang and Z. Fan, *Small*, 2021, **17**, e2004287.
- 13 W. H. De Jong and P. J. Borm, *Int. J. Nanomed.*, 2008, **3**, 133–149.
- 14 S. Wegner and C. Janiak, *Top. Curr. Chem.*, 2017, **375**, 65.
- 15 C. Janiak, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, 2013, **68**, 1059–1089.
- 16 J. D. Scholten, B. C. Leal and J. Dupont, *ACS Catal.*, 2011, **2**, 184–200.
- 17 G. Chacón and J. Dupont, *ChemCatChem*, 2018, **11**, 333–341.
- 18 O. Bartlewicz, I. Dąbek, A. Szymańska and H. Maciejewski, *Catalysts*, 2020, **10**, 1227–1247.
- 19 P. Claus and F. Schwab, *RSC Catal. Ser.*, 2014, **2014**, 391–409.
- 20 N. J. Costa and L. M. Rossi, *Nanoscale*, 2012, **4**, 5826–5834.
- 21 R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark and D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 481–494.
- 22 J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang and C. Y. Su, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6011–6061.
- 23 S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, Q. Wang, L. Zou, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, J. Li and H. C. Zhou, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, e1704303.
- 24 S. Kaskel, *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks*, Wiley-VCH, 2016.
- 25 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444.
- 26 Q. L. Zhu and Q. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5468–5512.
- 27 A. U. Czaja, N. Trukhan and U. Muller, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1284–1293.
- 28 P. Silva, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé and F. A. Almeida Paz, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6774–6803.
- 29 J. R. Li, R. J. Kuppler and H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1477–1504.

- 30 Y. B. Huang, J. Liang, X. S. Wang and R. Cao, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 126–157.
- 31 S. Chen, W. H. Li, W. Jiang, J. Yang, J. Zhu, L. Wang, H. Ou, Z. Zhuang, M. Chen, X. Sun, D. Wang and Y. Li, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2022, **61**, e202114450.
- 32 W. Zhang, C. Huang, J. Zhu, Q. Zhou, R. Yu, Y. Wang, P. An, J. Zhang, M. Qiu, L. Zhou, L. Mai, Z. Yi and Y. Yu, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2022, **61**, e202112116.
- 33 W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li and S. K. Ghosh, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 3242–3285.
- 34 L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi and B. Wang, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **307**, 361–381.
- 35 M. Giménez-Marqués, T. Hidalgo, C. Serre and P. Horcajada, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **307**, 342–360.
- 36 S. Dang, Q.-L. Zhu and Q. Xu, *Nat. Rev. Mater.*, 2017, **3**, 17075.
- 37 T. Wen, G. Quan, B. Niu, Y. Zhou, Y. Zhao, C. Lu, X. Pan and C. Wu, *Small*, 2021, **17**, e2005064.
- 38 M. Meilikhov, K. Yusenko, D. Esken, S. Turner, G. Van Tendeloo and R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 3701–3714.
- 39 G. Lu, S. Li, Z. Guo, O. K. Farha, B. G. Hauser, X. Qi, Y. Wang, X. Wang, S. Han, X. Liu, J. S. DuChene, H. Zhang, Q. Zhang, X. Chen, J. Ma, S. C. Loo, W. D. Wei, Y. Yang, J. T. Hupp and F. Huo, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 310–316.
- 40 Y. Wang, L. Chen, C. C. Hou, Y. S. Wei and Q. Xu, *Org. Biomol. Chem.*, 2020, **18**, 8508–8525.
- 41 J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem and R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15834–15842.
- 42 X. Cai, Z. Xie, D. Li, M. Kassymova, S.-Q. Zang and H.-L. Jiang, *Coord. Chem. Rev.*, 2020, **417**, 213366.
- 43 J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber and M. Wiebcke, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 2130–2141.
- 44 H. Kobayashi, Y. Mitsuka and H. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 7301–7310.
- 45 M. Zhang, Y. Gao, C. Li and C. Liang, *Chin. J. Catal.*, 2015, **36**, 588–594.
- 46 H. L. Jiang, B. Liu, T. Akita, M. Haruta, H. Sakurai and Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 11302–11303.
- 47 P. Z. Li, K. Aranishi and Q. Xu, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 3173–3175.
- 48 H. Dai, B. Xia, L. Wen, C. Du, J. Su, W. Luo and G. Cheng, *Appl. Catal., B*, 2015, **165**, 57–62.
- 49 L. Shi, X. Zhu, T. Liu, H. Zhao and M. Lan, *Sens. Actuators, B*, 2016, **227**, 583–590.
- 50 Y. Zhao, M. Liu, B. Fan, Y. Chen, W. Lv, N. Lu and R. Li, *Catal. Commun.*, 2014, **57**, 119–123.
- 51 M. Yurderi, A. Bulut, M. Zahmakiran, M. Gülcan and S. Özkar, *Appl. Catal., B*, 2014, **160–161**, 534–541.
- 52 F. Liu, X. Liu, J. Ren, G. Xia and R. Song, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, 2016, **8**, 770–773.
- 53 G. Zheng, S. de Marchi, V. Lopez-Puente, K. Sentosun, L. Polavarapu, I. Perez-Juste, E. H. Hill, S. Bals, L. M. Liz-Marzan, I. Pastoriza-Santos and J. Perez-Juste, *Small*, 2016, **12**, 3935–3943.
- 54 P. Wang, J. Zhao, X. Li, Y. Yang, Q. Yang and C. Li, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 3330–3332.
- 55 C. J. Stephenson, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Inorg. Chem. Front.*, 2015, **2**, 448–452.
- 56 C. Li, M. Zhang, X. Di, D. Yin, W. Li and C. Liang, *Chin. J. Catal.*, 2016, **37**, 1555–1561.
- 57 S. Ding, Q. Yan, H. Jiang, Z. Zhong, R. Chen and W. Xing, *Chem. Eng. J.*, 2016, **296**, 146–153.
- 58 M. Zhang, Y. Yang, C. Li, Q. Liu, C. T. Williams and C. Liang, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 329–332.
- 59 H. Jiang, Q. Yan, R. Chen and W. Xing, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, **225**, 33–40.
- 60 Q. Yang, Q. Xu, S. H. Yu and H. L. Jiang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2016, **55**, 3685–3689.
- 61 C. Wang, H. Zhang, C. Feng, S. Gao, N. Shang and Z. Wang, *Catal. Commun.*, 2015, **72**, 29–32.
- 62 X. Wang, M. Li, C. Cao, C. Liu, J. Liu, Y. Zhu, S. Zhang and W. Song, *ChemCatChem*, 2016, **8**, 3224–3228.
- 63 C. Rösler, D. Esken, C. Wiktor, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, H. Kitagawa and R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, **2014**, 5514–5521.
- 64 M. Sadakiyo, M. Kon-no, K. Sato, K. Nagaoka, H. Kasai, K. Kato and M. Yamauchi, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 11295–11298.
- 65 H. Yin, J. Choi and A. C. K. Yip, *Catal. Today*, 2016, **265**, 203–209.
- 66 P. Wang, J. Liu, C. Liu, B. Zheng, X. Zou, M. Jia and G. Zhu, *Chemistry*, 2016, **22**, 16613–16620.
- 67 A. Ayala, C. Carbonell, I. Imaz and D. MasPOCH, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 5096–5099.
- 68 H. L. Jiang, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta and Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 1304–1306.
- 69 C. Hou, G. F. Zhao, Y. J. Ji, Z. Q. Niu, D. S. Wang and Y. D. Li, *Nano Res.*, 2014, **7**, 1364–1369.
- 70 J. A. Villajos, G. Orcajo, G. Calleja, J. A. Botas and C. Martos, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, **41**, 19439–19446.
- 71 H. Zhou, J. Zhang, D. Ji, A. Yuan and X. Shen, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, **229**, 68–75.
- 72 X. Jia, S. Wang and Y. Fan, *J. Catal.*, 2015, **327**, 54–57.
- 73 T. Thanh Dang, A. Chen and A. Majeed Seayad, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 30019–30027.
- 74 K. Fujie, T. Yamada, R. Ikeda and H. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2014, **53**, 11302–11305.
- 75 K. Fujie, R. Ikeda, K. Otsubo, T. Yamada and H. Kitagawa, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 7355–7361.
- 76 L. Longley, S. M. Collins, S. Li, G. J. Smales, I. Erucar, A. Qiao, J. Hou, C. M. Doherty, A. W. Thornton, A. J. Hill, X. Yu, N. J. Terrill, A. J. Smith, S. M. Cohen, P. A. Midgley, D. A. Keen, S. G. Telfer and T. D. Bennett, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 3592–3601.
- 77 V. Nozari, C. Calahoo, J. M. Tuffnell, D. A. Keen, T. D. Bennett and L. Wondraczek, *Nat. Commun.*, 2021, **12**, 5703.
- 78 Q. Yang, F. Yao, Y. Zhong, F. Chen, X. Shu, J. Sun, L. He, B. Wu, K. Hou, D. Wang and X. Li, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2019, **36**, 1800557.

- 79 B. Xu, X. Li, Z. Chen, T. Zhang and C. Li, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2018, **255**, 1–6.
- 80 H. Jiang, Q. Yan, Y. Du and R. Chen, *React. Kinet., Mech. Catal.*, 2015, **117**, 307–317.
- 81 T. Zhang, B. Li, X. Zhang, J. Qiu, W. Han and K. L. Yeung, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, **197**, 324–330.
- 82 C. J. Stephenson, C. L. Whitford, P. C. Stair, O. K. Farha and J. T. Hupp, *ChemCatChem*, 2016, **8**, 855–860.
- 83 C. J. Stephenson, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 1361–1363.
- 84 A. Yazdi, F. Merçoçi, N. G. Bastús, I. Imaz, V. Puentes and D. Maspoch, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 8388–8391.

Electronic Supporting Information

for

Pd(/Fe₃O₄)-on-ZIFs: nanoparticle deposition on (nano-)MOFs from ionic liquids

by

Olga Koikolainen,^a Linda Sondermann,^a Stefan Roitsch,^b Ilka Simon,^a Dennis Dietrich,^a Vasily Gvilava,^a Juri Barthel,^c Jörg Thomas,^d Christoph Janiak*^a and Ishtvan Boldog*^a

- a) Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany. E-mails: janiak@hhu.de; boldogi@hhu.de.
- b) Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, Luxemburger Str. 116, 50939 Köln.
- c) Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie RWTH-Aachen, Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, 52425 Jülich, Germany.
- d) Abteilung Struktur und Nano- / Mikromechanik von Materialien
Transmissionselektronenmikroskopie, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 40237 Düsseldorf, Germany

Contents

1	Analytics	3
2	Non-analytical instrumentation	6
2.1	Chemicals and materials.....	6
3	Synthesis of the primary ionic liquid, [BMIm](NTf ₂).....	8
3.1	Synthesis of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, [BMIm]Cl	8
3.2	Synthesis of 1-butyl-3-methylimidazolium bistriflimidate, [BMIm](NTf ₂).....	9
4	Synthesis of MOF supports.....	10
4.1	Special methods	10
	<i>Summary on the properties of the MOF-supports</i>	<i>10</i>
4.2	Synthesis of Zn(2-methylimidazolate) ₂ , ZIF8-NP	11
4.3	Synthesis of Zn(2-formylimidazolate) ₂ , ZIF-90-CHO	13

4.4	Synthesis of ZIF-90-CHO-NP	15
4.5	Synthesis of ZIF-90-NH ₂	17
4.6	Synthesis of ZIF-90-NH ₂ -NP	20
4.7	Synthesis of ZIF-90-COOH.....	21
4.8	Synthesis of MAF-66.....	23
5	Screening of Pd deposition on ZIF-8 using various ionic liquids.....	25
6	Synthesis of MNP-on-ZIFs.....	32
	<i>Notes on the sample-naming conventions for NP-on-MOF composites</i>	33
	<i>Summary on the synthesis and properties of NP-on-MOF composites</i>	34
6.1	Pd-on-ZIF8-NP, Pd-on-ZIF90NH ₂ , Pd-on-ZIF90NH ₂ -NP, Pd-on-MAF66	36
6.2	Fe ₃ O ₄ -on-ZIF8-NP, Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂ , Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂ -NP.....	44
6.3	Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF8-NPs, Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂ , Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂ -NP, Pd/Fe ₃ O ₄ -on-MAF66	53
6.4	Fe ₃ O ₄ -/Pd-on-ZIF8-NPs and Fe ₃ O ₄ -/Pd-on-ZIF90NH ₂ -NP	71
6.5	Pd(PPh ₃) ₄ as a precursor in the attempted synthesis of Pd-on-ZIF-8-NP	82
6.6	Rh deposition on ZIF-8-NP and ZIF-90-NH ₂	83
7	Pd-on-MOF nanocomposites as catalysts	84
7.1	Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol	84
7.2	Hydrogenation of cyclohexene.....	113
8	References	116

1 Analytics

AAS

Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) was carried out using *PinAAcle 900T* instrument (Perkin Elmer) using an acetylene-air flame ionization.

Gas adsorption

N₂ gas adsorption isotherms were collected using the *Quantachrome Nova 4000e* (Quantachrome Instruments) automatic gas sorption analyzer at 77 K. The used gases (He, N₂) were of ultra-high purity (UHP, 99.999% or better) and the STP volumes are given according to the NIST standards (293.15 K, 101.325 kPa). Helium gas was used for the determination of the cold and warm free space of the sample tubes. The samples (11-25 mg) were activated immediately prior to the measurement at 100-140 °C for 2-12 h at 10⁻³ mbar vacuum.

Elemental analysis

CHN elemental analysis, only for MOF supports, was performed on a *Vario Micro Cube* (Elementar).

ESI-MS

ESI-MS spectra were acquired on a *Maxis 4G* quadrupole time-of-flight mass spectrometer (Bruker Corporation) with ionization voltage of 4 kV and the operating temperature of the inlet capillary of 180 °C.

IC

Ion chromatography (IC) was performed on a *Dionex ICS-1100* using IonPac™ AS22-Fast-4 μm columns (0.4 mm diameter, 150 mm length).

IR

FT-IR measurements were collected on samples dispersed in KBr pellets using a *Bruker Tensor 37* system in the 4000-400 cm⁻¹ range with a 2 cm⁻¹ resolution.

Karl-Fischer-titration

The water content was determined by Karl-Fischer-titration (KFT) using a *ECH / Analytik Jena Karl-Fischer-Titrator AQUA 40.00* instrument.

NMR

¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR spectra were measured using a *Avance III-300 (300 MHz)* and *Avance III-600 (600 MHz)* instruments (Bruker Corporation) at 298 K. The characteristic solvent signals were

used as references (CDCl_3 : ^1H δ 7.26 s, ^{13}C δ 77.16 t; C_6D_6 ^1H δ 7.16 s, ^{13}C δ 128.1 t; D_2O ^1H δ 4.8 s instrument).

PXRD

Powder X-ray diffraction patterns (PXRD) were recorded by a *Bruker D2 Phaser* (0.02° formal angular resolution) diffractometer in reflective mode using a flat low-background silicon sample-holder (optionally with a protective dome, see below). The diffractometer was equipped with a Bragg-Brentano goniometer, graphite monochromator ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), and Lynxeye 1D detector. The measurements were performed at room temperature with 0.02-0.05° steps under rotation at ~5 rpm. The $2\theta < 6^\circ$ area was not recorded due to the scattering of the primary beam, which strongly affected the background. The obtained patterns were not processed further, i.e. no background subtraction, smoothing, etc. were used.

All samples were measured in air (the identity of Fe_3O_4 -deposited species, synthesized under inert conditions could have been doubted, but the unchanged ferromagnetism upon exposure to air, the SAED measurements on samples with minimal air exposure, and the general chemical logic pointed out that the actual Fe_3O_4 -species are Fe_3O_4 . Hence no further precautions after initial attempts to use protective type/dome were further taken).

Due to the low amount of the samples and the decreased diffraction intensities of the nanoparticulated materials, the divergence slit was set to a considerably large value of 1 mm. The larger size of the divergence slit improved the efficiency but introduced significant additional line broadening convoluted with the line broadening associated with nanoparticulation.

The determination of the particle sizes according to the Scherrer equation, performed for selected cases, was based on the use of a microparticulated LaB_6 standard, collected under the same measurement conditions. The deconvolution of the instrumental peak broadening using the data on the LaB_6 standard was performed by the "Match!" Software [1].

SEM and SEM-based EDX element mapping

The samples for the scanning electron microscopy (SEM) were gold-coated using a *JEOL JFC 1200* fine-coater. SEM images were collected using a *JEOL JSM-6510LV QSEM* electron microscope (JEOL GmbH) with a LaB_6 cathode, equipped with a *Bruker Xflash 410* silicon drift detector with a capability to perform energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), including EDX-mapping. The latter was evaluated using the Bruker ESPRIT software.

TGA

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed with a *Netzsch TG 209 F3 Tarsus* instrument (Netzsch Group) using an aluminum crucible at a 5 K min^{-1} heating rate.

TEM, STEM, TEM-based EDX mapping, and SAED

The measurements were performed on a JEM-2200 FS transmission electron microscope (*JEOL* 200 kV, $\sim 7.5 \text{ nA max.}$, 0-40 keV energy range of electrons), T3 PHA mode, or on a LEO912 transmission electron microscope (*Zeiss*; 120 kV) instrument, both equipped by an in-column 'Omega' energy filter.

A typical sample was prepared as follows: $\sim 0.01 \mu\text{L}$ of the IL dispersion was diluted by 1 mL acetonitrile, and a small amount of the thoroughly mixed diluted dispersion was immediately transferred to the TEM carbon-coated copper grids (CF200-Cu Mesh) *via* drop-casting. The drop on the grid was allowed to evaporate (up to 30 minutes), followed by accurate washing of the grid 5-10 mL acetonitrile concluded with a final drying.

The transmission electron microscopy- (TEM) images were collected using a FEI Tecnai G2 F20 electron microscope operated at 200 kV accelerating voltage and a Philips CM20 electron microscope operated at 200 kV accelerating voltage. The TEM-based average particle size was derived from a set of values (distribution), measured manually on the micrographs using the bundled- or *Gatan Digital Micrograph* software. Generally, at least ~ 50 particles were measured, often using multiple micrographs from different areas of the same sample. The size is given in the form $\langle d \rangle \pm \sigma$, where $\langle d \rangle$ is the average (mean) of the longest projection of the particle's image and σ is the variance (uncorrected sample standard deviation).

The SAED (selected area diffraction) was measured on the same samples and instrument as the TEM images. The radii of the diffraction rings were measured and converted to the corresponding d-spacing-values and, finally, to the *hkl* values corresponding to a given material using the *Digital Micrograph* software.

UV-Vis spectroscopy

The spectra in the range of 200-600 nm were collected on a Shimadzu UV-2400PC (Shimadzu Corporation) UV-Vis spectrophotometer. Polystyrene cuvettes (Sarstedt AG & Co. KG;), 10 x 4 x 45 mm, with a light beam path length of $l = 10 \text{ mm}$, were used. The spectra were collected with 0.5 nm spectral sampling rate (*cf.* with the 5 nm spectral bandwidth at FWHM of the beam).

2 Non-analytical instrumentation

Centrifugation

The centrifugation was performed using a Beckman Coulter Allegra 64R centrifuge (max. 10 000 rpm corresponding to 10 730 g acceleration) or the Hettich Rotina 4605 (max. 11 000 rpm, 13 800 g) or Hettich EBA 8S (max. 18 000 rpm, ~2850 g). If the centrifugation parameters are not given low-to-medium rotation speeds, corresponding to ~1000 g, were used for the MNP-on-MOF composites, which was sufficient to centrifuge out the larger composite particles, but generally not enough to centrifuge out the non-deposited small (~5-20 nm) metal nanoparticles

MW-assisted syntheses

The microwave-assisted syntheses (MW-syntheses) were performed in Discover CEM microwave synthesizer system, equipped with power/temperature/time control, magnetic stirring, and automatic overpressure venting. The reactions were performed in sealed 10 ml pressure vessels, d = 20 mm (the tube was charged by the reactants and sealed under Ar atmosphere by aluminum crimp cap with PTFE lined butyl rubber septum).

2.1 Chemicals and materials

The chemicals used in this work (general chemicals are listed in Table S1 and the ionic liquids in Table S3), were used as received except the cases explicitly stated in the subscripts to the tables or in the synthetic description.

Table S1. List of chemicals used in this work (except ionic liquids).

Chemical	Abbreviation	Formula	Vendor	CAS No.	Purity, %
Acetonitrile ^[b]	CH ₃ CN	CH ₃ CN	Sigma-Aldrich	75-05-8	99.9%
Active carbon		C	Merck	7440-44-0	-
Aluminum oxide (acidic)		Al ₂ O ₃	Alfa Aesar	1344-28-1	-
4-Aminophenol		C ₆ H ₇ NO	Alfa Aesar	123-30-8	98.0 %
3-Amino-1,2,4-triazole	aTz	C ₂ H ₄ N ₄	TCI	61-82-5	> 98.0%
Ammonium, 25% aq. sol		NH ₃	VWR Chemicals	1336-21-6	31.3% (content)
Benzimidazole	blm	C ₇ H ₆ N ₂	Sigma-Aldrich	51-17-2	98 %
2-Imidazole-carboxaldehyde	OHC-Im		Sigma-Aldrich	10111-08-7	97%
1-Chlorobutane ^[c]		C ₄ H ₉ Cl	Sigma-Aldrich	109-69-3	99.5%
Dichloromethane		CH ₂ Cl ₂	Sigma-Aldrich	75-09-2	≥ 99.9%
Ethanol, anhydrous		C ₂ H ₅ OH	TH Geyer / Riedel-de Haën	64-17-5	99.9%
Ethylacetate	EtOAc	CH ₃ COOC ₂ H ₅	Fischer Chemicals	141-78-6	99.9%

Ethylenediamine		NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	VWR Chemicals	107-15-3	99%
Iron AAS standards		Fe	Sigma-Aldrich	-	-
Iron carbonyl		Fe ₂ (CO) ₉	Sigma-Aldrich	15321-51-4	98%
Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide		C ₂ F ₆ LiNO ₄ S ₂	ABCR	90076-65-6	99%
Methanol	MeOH	CH ₃ OH	VWR Chemicals	67-56-1	≥99.8%
1-Methylimidazole ^[c]		C ₄ H ₆ N ₂	Fluorochem	616-47-7	99%
2-Methylimidazole	mIm	C ₄ H ₆ N ₂	Merck	693-98-1	99%
Molecular sieves(4 Å)		-	VWR Chemicals	70955-01-0	-
4-Nitrophenol		C ₆ H ₅ NO ₃	Carbolution Chemicals GmbH	100-02-7	99 %
N,N-Dimethylformamide	DMF	C ₃ H ₇ NO	Sigma-Aldrich Merck Schuchardt	68-12-2	≥ 99.8%
Palladium on carbon (10% _{wt})	Pd/C		OHG, Art.-Nr.: 807104, surf. area 900-950 m ² g ⁻¹ , V _{por.} tot = 0.9-1.2 m ² g ⁻¹		
Palladium(II)-chloride ^[a]		PdCl ₂	Degussa	7647-10-1	99. %
Palladium, iron AAS standard		Pd, Fe	Sigma-Aldrich	-	-
Polyvinylpyrrolidone, PVP (av. mol. weight 40 kDa)		(C ₆ H ₉ NO) _n	Sigma-Aldrich	9003-39-8	-
2-Propanol	iPrOH				
Silver nitrate		AgNO ₃	Strem chemicals	7761-88-8	99.9%
Sodium borohydride, powdered		NaBH ₄	AppliChem GmbH	16940-66-2	≥ 95%
Zinc acetate, dihydrate		Zn(OAc) ₂ · 2H ₂ O	Sigma-Aldrich	5970-45-6	≥98%
Zinc chloride		ZnCl ₂	Fluorochem	20427-58-1	98%
Zinc hydroxide		Zn(OH) ₂	Fluorochem	20427-58-1	98%
Zinc nitrate, hexahydrate		Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Sigma-Aldrich	10196-18-6	98%

^[a] Stored in a glovebox under Ar after first use.

^[b] Dried using MB-SPS 800 solvent purification system (MBraun company) prior to use.

^[c] Distilled and stored over 4A molecular sieves.

The molecular sieves were dried at 400 °C and <10⁻³ mbar vacuum and stored under inert gas. EtOAc, 1-methylimidazole, 1-chlorobutane were distilled prior to use. Acetonitrile was dried using the MB-SPS 800 (*Braun*) solvent purification system. The term “Millipore water” denotes water purified by a Millipore Water purification system, producing ultrapure water with a resistivity of 5-15 MΩ·cm at 25 °C. For further details see the synthetic descriptions below.

3 Synthesis of the primary ionic liquid, [BMIm](NTf₂)

3.1 Synthesis of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, [BMIm]Cl

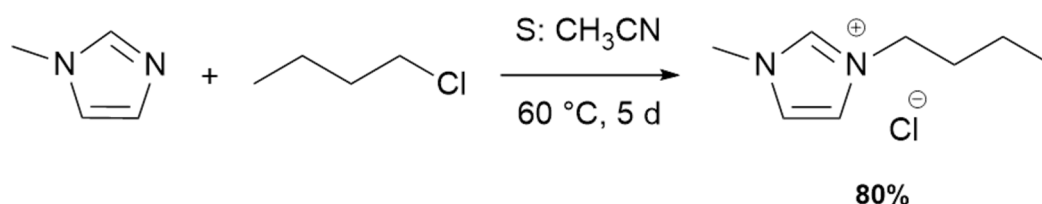


Fig. S1 Synthesis of [BMIm]Cl.

1-Methylimidazole (b.p. 60-65 °C, 5 mbar) 1-chlorobutane (78-79 °C, 1 bar), acetonitrile, and ethyl acetate were freshly distilled prior to the synthesis and additionally dried over 4A molecular sieves during a few days.

A 1L three-neck round-bottom flask equipped with a condenser was sequentially charged under nitrogen by 70 ml of dry acetonitrile, 125 ml of 1-methylimidazole (1.48 mol), and 162.5 ml of 1-chlorobutane (1.98 mol, 1.3 excess). The mixture was stirred during 5 days at 60 °C under inert conditions. The obtained light-yellow viscous liquid was concentrated and finally dried under vacuum (10⁻³ mbar) at 60 °C for app. 4 hours. Towards the end of the drying procedure, the oil crystallized to yield an almost white solid.

The crude product was dissolved in 150 ml of dry acetonitrile and the solution was added dropwise (2-4 drops sec⁻¹) to 700 ml of cold (~10 °C) ethyl acetate. The solution was preliminary seeded with a small amount of the crude crystalline product and the addition was performed under stirring using an efficient mechanical stirrer (150 rpm). The pure product precipitated as a white solid composed of small crystals. The supernatant was removed by overhead suction under inert gas, washed with 3×200 ml of cold ethyl acetate, and dried in vacuum (up to ~10⁻⁶ mbar, turbomolecular pump vacuum) for 5 days. Yield: 275.7 g (~80%, based on 1-methylimidazole).

Analyticals

¹H NMR (D₂O, 300 MHz) δ [ppm]: 0.80 (t, 3H), 1.25 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 3.80 (s, 3H), 4.15 (t, 2H), 4.75 (s, 2H), 7.40 (s, 1H).

¹³C-NMR (D₂O, 75 MHz) δ [ppm]: 12.5, 18.6, 31.2, 35.5, 49.2, 122.1, 123.3, 135.0 (possible overlaps).

IR (ATR) cm⁻¹: 3151, 3090, 2965, 2950, 2872, 1560, 1466, 1433, 1387, 1336, 1163.

ESI-MS: 139.2 (M⁺).

3.2 Synthesis of 1-butyl-3-methylimidazolium bistriflimidate, [BMIm](NTf₂)

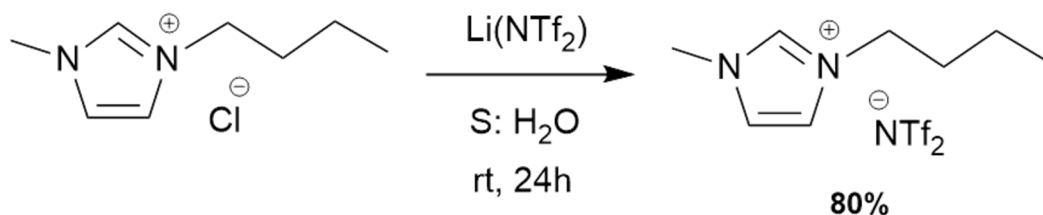


Fig. S2 Synthesis of [BMIm](NTf₂)

50.0 g (0.29 mol) of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and 82.2 g (0.29 mol) of Li(NTf₂) were dissolved in 25 ml of “Millipore water” and the formed solution stirred for 24 h. The solution was extracted by CH₂Cl₂ (3 × 50 ml) and the organic layer was washed by “Millipore water” (15 × 50 ml) until a negative test for chloride ions by a silver nitrate test. The dichloromethane was concentrated using a rotation evaporator at normal and then at reduced pressure (40 °C, 240 mbar). The liquid residue was slightly diluted by CH₂Cl₂ in order to decrease the viscosity and stirred with active coal overnight. The product was filtered through a column with acidic alumina (4-5 cm) applying N₂ pressurization of the column. The column was washed by dichloromethane and the combined filtrates were concentrated under reduced pressure. The obtained colorless viscous oil was dried at 10⁻³ mbar and 70 °C during 5 days followed by drying at 1×10⁻⁶ mbar (turbomolecular pump) and 70 °C during 4 days. Yield: 89.4 g (~74 %).

Analytcs

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz) δ [ppm]: 0.89 (t); 1.29 (m); 1.78 (m); 3.87 (s); 4.10 (t); 7.23 (m); 8.67 (s).

¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ [ppm]: 13.2; 19.3; 31.9; 36.3; 50.0; 118.7; 122.2-123.2 (overlapping); 136.1

Water content (KFT): < 5 ppm.

IC based ion content [mg L⁻¹]: Br⁻ = 0.086 (0.11 %); Cl⁻ = 0.365 (0.46%); F⁻ = 0.057 (0.07%); PF₆⁻ = 1.495 (1.88); NTf₂⁻ = 77.5 (97.5%). Note: the source of the PF₆⁻ impurity is unidentified, and we believe that it is rather a measurement artefact caused by the electrode. In any case this impurity does not pose problems for the intended use of the synthesis of NPs.

4 Synthesis of MOF supports

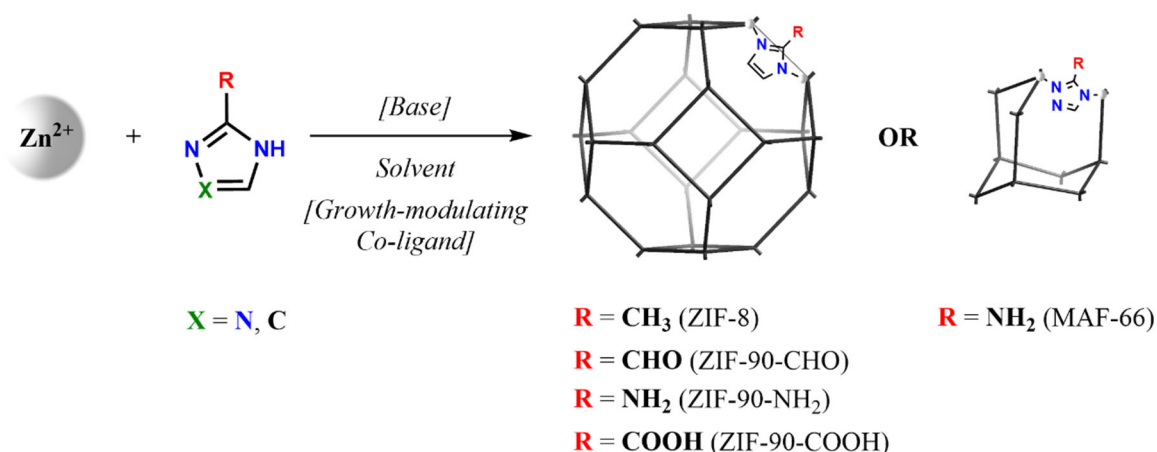


Fig. S3 General synthetic scheme from the MOF and MOFNP materials in this work.

4.1 Special methods

The addition of the solutions with an explicitly given addition rate (in ml h⁻¹), was performed by a programmable NE-1000 syringe pump (New Era Pump Systems). The washing of the nanoparticulated product was done *via* repeated washings by the indicated solvent, employing thorough redispersion at each washing cycle. The isolated dry products after drying were stored under argon atmosphere in a glovebox, if else is not indicated explicitly.

Summary on the properties of the MOF-supports

Table S2. Properties of the synthesized MOF-supports

Sample	Activation Conditions	S _{BET} , (N ₂)	SEM based average particle size, <d> ± σ ^{a)}	TEM based average particle size (given for NPs only), <d> ± σ ^{a)}	PXRD based (Scherrer equation) average crystallite size, <d>
	[K], [h]	[m ² g ⁻¹]	[nm]	[nm]	[nm]
ZIF8-NP	120, 3	1641	114±8	75±17	60
ZIF90-CHO	140, 12	1003	3662±1005	-	330
ZIF90-CHO-NP	140,12	~1100	110±20	-	127
ZIF90-NH ₂	140, 12	344	3461±581	-	980
ZIF90-NH ₂ -NP	140,12	~400	107±12	71±11	105
ZIF90-COOH	140, 12	1029	3592±874	-	211
MAF66	100, 2	1014	800±300	-	124

^{a)} <d>±σ, where <d> is the average size and σ is the variance. Note that the TEM-based data were collected only for the smaller particles, where the resolution advantage is strong (for those cases, where the TEM sizes are given, the SEM-based data are indicative).

4.2 Synthesis of Zn(2-methylimidazolate)₂, ZIF8-NP

1.85 g (6.17 mmol) of Zn(NO₃)₂ · 6H₂O was dissolved in 125 ml of methanol at room temperature in a 500 ml Erlenmeyer flask. A second solution of 2.03 g (24.6 mmol) of 2-methylimidazole in 125 ml methanol was added at once and stirred for a few minutes. The closed vessel was left standing for 24 h, meanwhile the colorless solution turned turbid. The suspension was centrifuged, and the sediment was washed by 3×50 ml MeOH. The white product ZIF-8-NP1, consisting of ZIF-8 nanocrystals was dried at 10⁻³ mbar at RT (= room temperature). Yield: 0.25 g (~27 %).

The synthesis is an adaptation of the method described in Cravillon et al. [2].

Analytcs

Elemental analysis for Zn(MeIm)₂, C₈H₁₀N₄Zn; calcd (%): C 42.22, H 4.43, N 24.62; found (%): C 41.53, H 4.32, N 24.37.

SEM (Fig. S4).

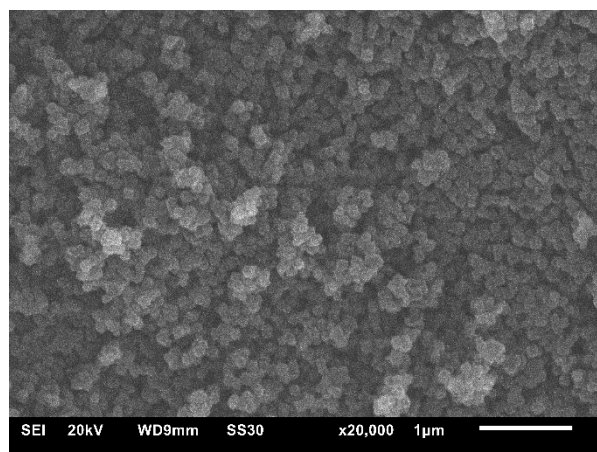


Fig. S4 SEM image of the ZIF-8-NP material (114±8 nm).

Surface area, N₂ adsorption isotherm based (Fig. S5) S_{BET}: 1641 m² g⁻¹ (lit.: 1696 [2]).

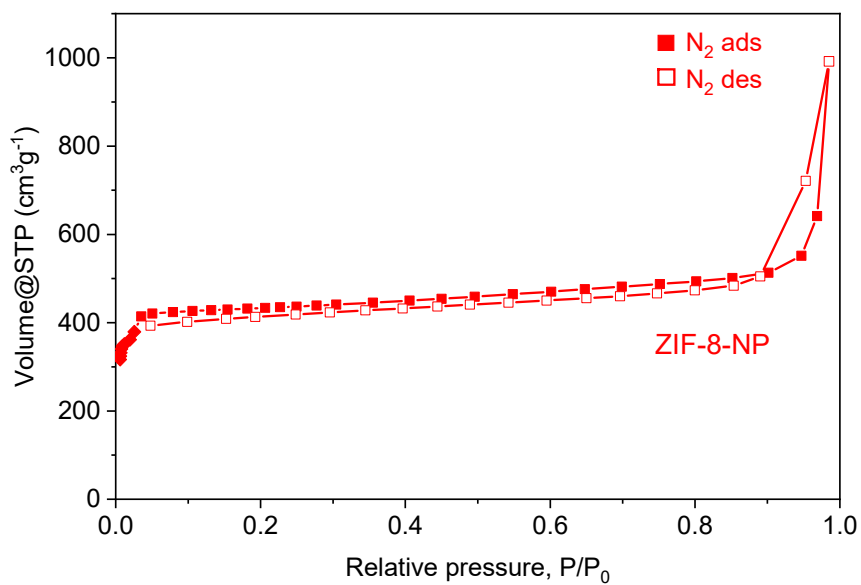


Fig. S5 N₂ gas adsorption isotherm for ZIF8-NP.

PXRD (Fig. S6): 60 nm average crystallite size according to the Scherrer equation.

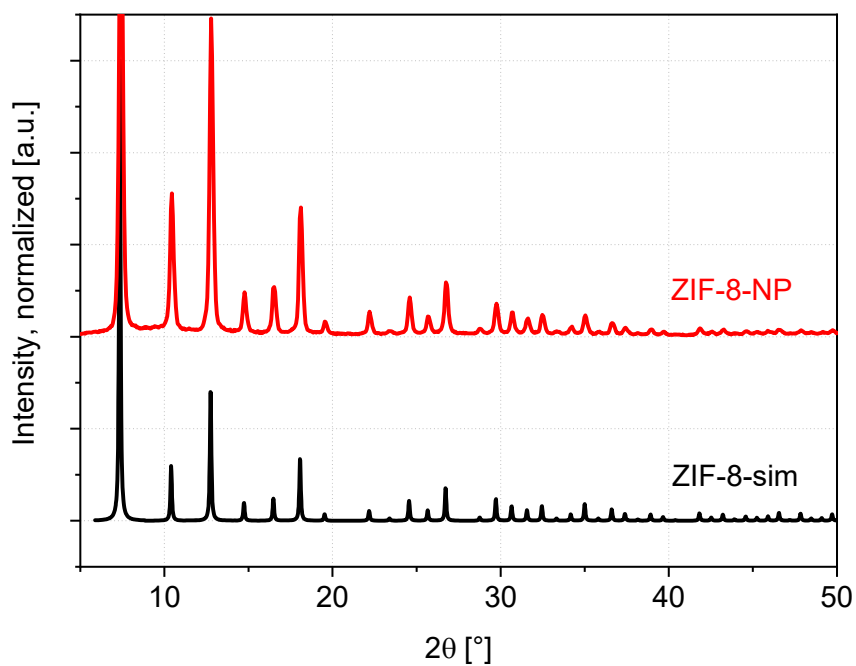


Fig. S6 Comparison of the simulated (ZIF-8-sim based on single-crystal XRD structure) and the experimental ZIF8-NP PXRD patterns.

TGA (Fig. S7).

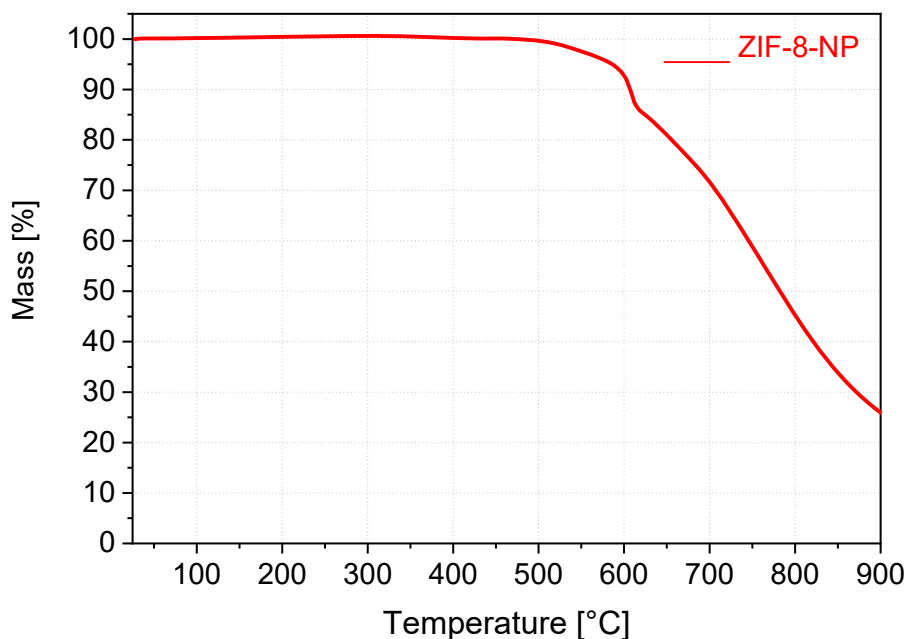


Fig. S7 TGA of the ZIF-8-NP.

4.3 Synthesis of Zn(2-formylimidazolate)₂, ZIF-90-CHO

A solution of 2.50 g of Zn(NO₃)₂ · 6H₂O was dissolved in 130 ml of tBuOH/H₂O, 1:1 by volume, was prepared in a 250 ml Erlenmeyer flask. The second solution was prepared by sequential dissolution of 3.20 g of 2-imidazolecarbaldehyde and 0.40 g PVP (40 kDa) in 130 ml of glycerol/water (1:1 by volume) in a 500 ml flask. The first solution was added to the second at once under intensive stirring and was stirred for a ~10 minutes to yield a slightly yellowish turbid solution. The solution was left to stay unmoved for 10 min, then centrifuged, followed by washing with 3×50 ml (150 ml) of MeOH and drying at 10⁻³ mbar and RT. The yield of the slightly yellowish product was 246 mg (~7.3%).

The synthesis is an adaptation of the method described in [3].

Analytics

Elemental analysis for Zn(OHC-Im)₂, C₈H₆N₄O₂Zn; calcd (%): C 37.60, H 2.37, N 21.93; found (%): C 36.04, H 2.72, N 20.54.

SEM (Fig. S8).

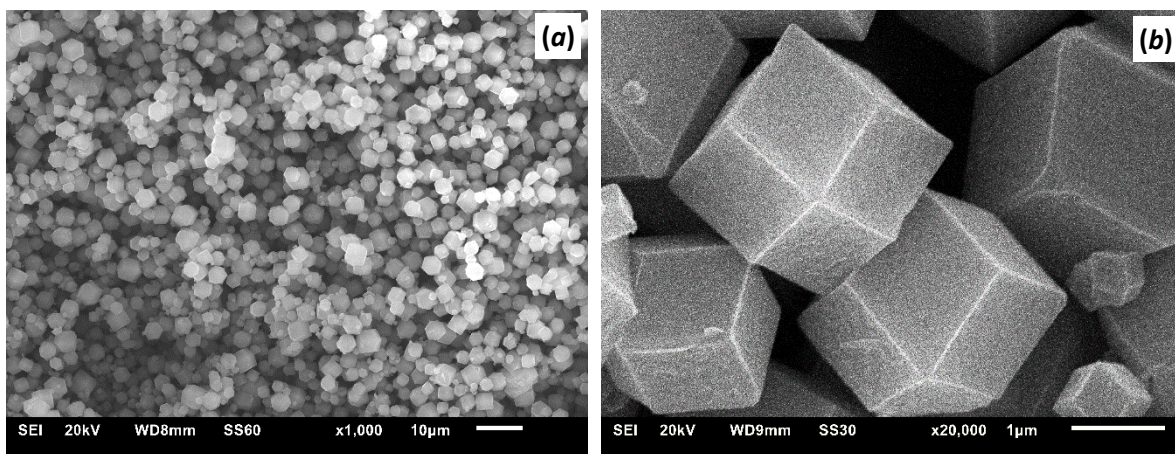


Fig. S8 SEM images of the ZIF-90-CHO material (4000 ± 1000 nm).

Surface area, N_2 adsorption isotherm based (Fig. S9) S_{BET} : $1003 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (lit.: 897 [3]).

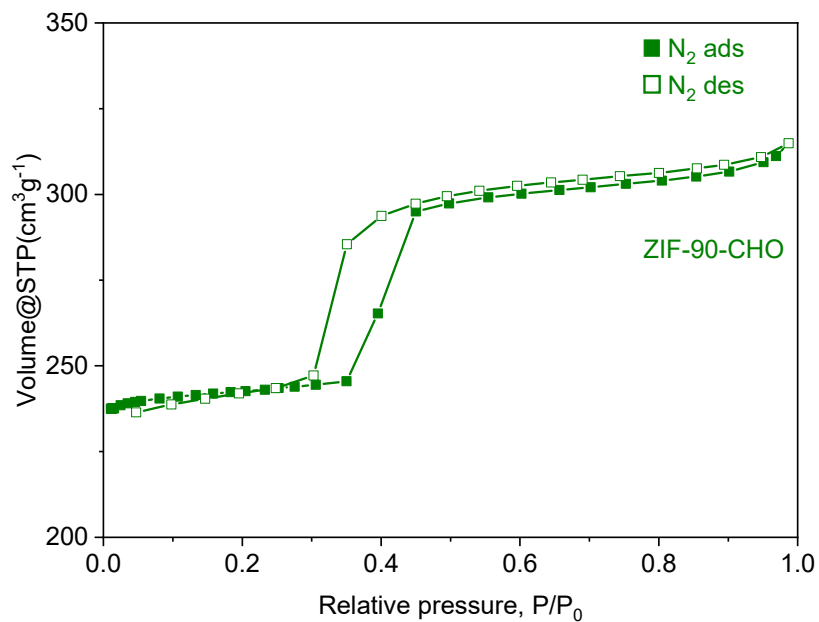


Fig. S9 N_2 gas adsorption isotherm for ZIF-90-CHO.

PXRD (Fig. S16): 330 nm average crystallite size according to the Scherrer equation.

TGA (Fig. S10).

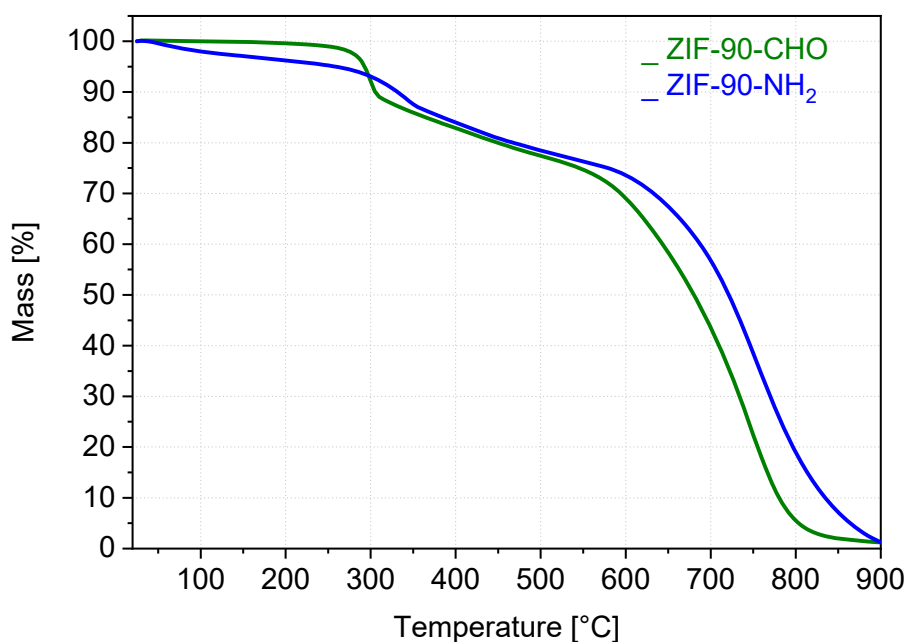


Fig. S10 TGA for ZIF-90-CHO and ZIF-90-NH₂ samples

4.4 Synthesis of ZIF-90-CHO-NP

1.76 g (18.3 mmol, ~3.4 excess) imidazole-2-carboxaldehyde was dissolved in warm (~60 °C) 105 ml of DMF to ensure complete dissolution. The solution cooled to RT was filtered through a 0.45 μm PTFE filter. The second solution, 500 mg (2.73 mmol) of Zn(OAc)₂·2H₂O in 105 ml of DMF, was added to the previous one at once at RT under intensive stirring. The formed turbid solution was stirred for a further 4 h at RT. The white product was centrifuged (30 min) and washed multiple times with DMF (3×50 ml total) followed by methanol (3×50 ml total). The product was dried at 10⁻³ mbar and RT. Yield: 366 mg (~62.7%).

The synthesis is an adaptation of the method described in [4].

Analytcs

Elemental analysis for Zn(OHC-Im)₂, C₈H₆N₄O₂Zn; calcd (%): C 37.60, H 2.37, N 21.93; found (%): C 33.50, H 3.33; N 19.03.

SEM (Fig. S11).

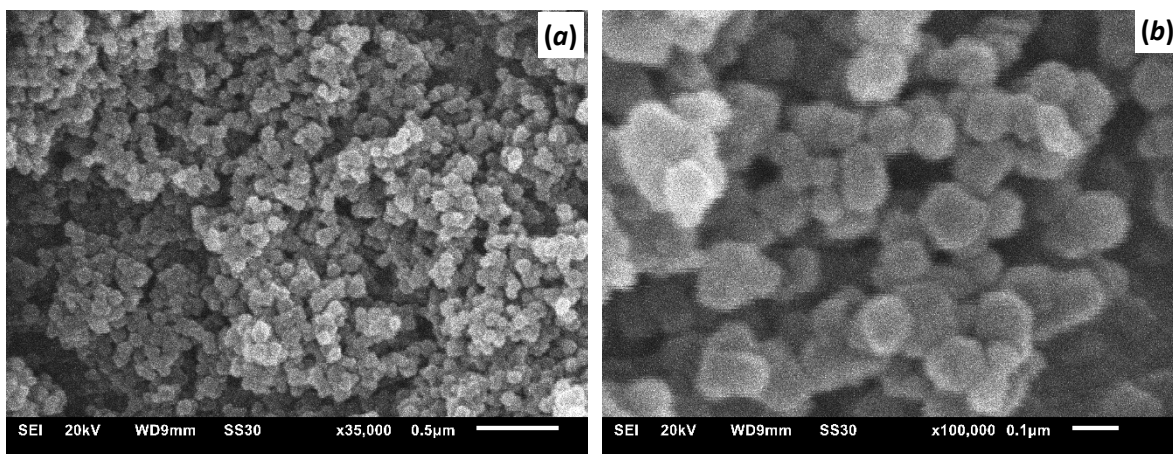


Fig. S11 SEM images for the ZIF-90-CHO-NP material (110 ± 20 nm).

Surface area, N_2 adsorption based (Fig. S15) S_{BET} : $1106 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (lit.: 897 [4]).

PXRD (Fig. S12): 127 nm average crystallite size according to the Scherrer equation.

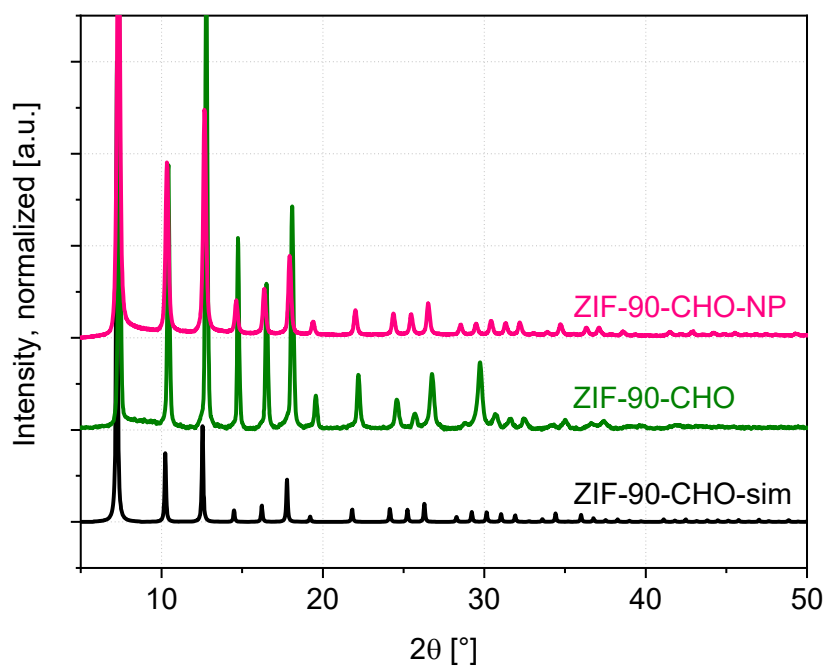


Fig. S12 Comparison of the simulated (ZIF-90-CHO-sim based on single-crystal XRD structure) and the experimental ZIF-90-CHO and ZIF90-CHO-NP patterns.

TGA (Fig. S13).

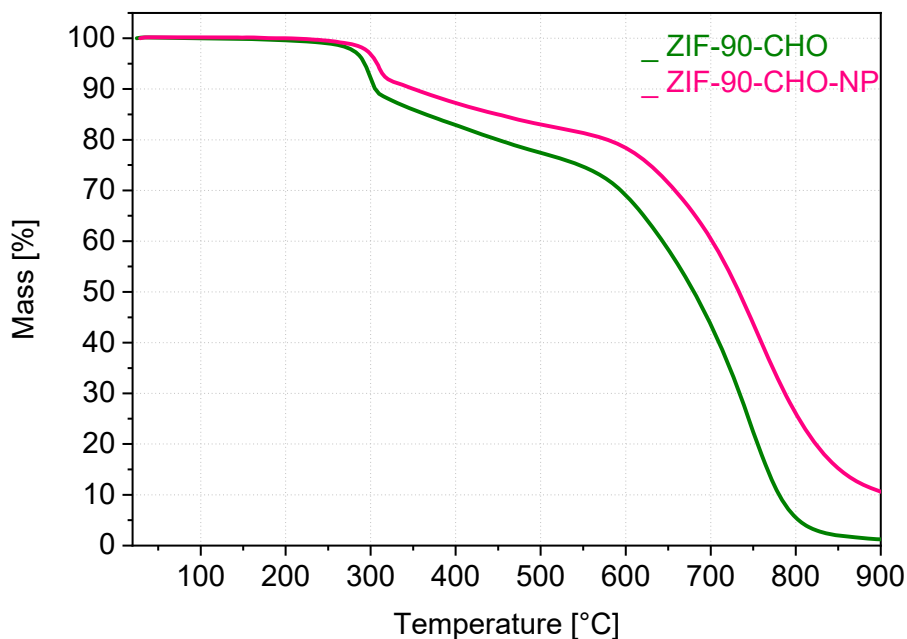


Fig. S13 TGA of the ZIF-90-CHO and ZIF-90-CHO-NP.

4.5 Synthesis of ZIF-90-NH₂

101.5 mg (0.40 mmol) ZIF-90-CHO was dispersed in 30 ml of dry methanol in a 100 ml flask. The dispersion was heated to 60 °C and 27.5 μ L (0.41 mmol) ethylenediamine (EDA) in 20 ml methanol was added dropwise (9 ml h⁻¹), under stirring. The reaction mixture was heated for the following 24 h at 60 °C under stirring. The formed yellowish turbid solution was centrifuged and the sediment was washed by 3 \times 50 ml of MeOH, followed by drying at 10⁻³ mbar and RT. The yield of the slightly yellowish product was 96.1 mg (~91 %).

The synthesis is an adaptation of the method described in [5].

Analytcs

Elemental analysis for Zn(ImCHNC₂H₄NH₂)₂, C₁₂H₁₈N₈Zn; calcd (%): C 42.43, H 5.34, N 32.99; found (%): C 39.89, H 4.20, N 27.18.

SEM (Fig. S14).

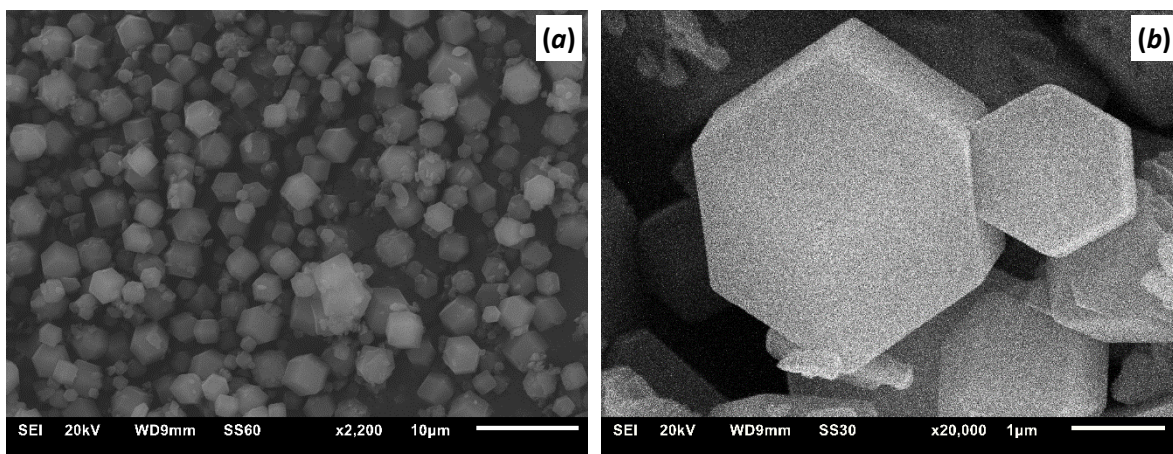


Fig. S14 SEM images of the ZIF-90-NH₂ material (3500±600 nm).

Surface area, N₂ adsorption isotherm based (Fig. S15) S_{BET} : 344 m² g⁻¹ (lit.: 536 [2]).

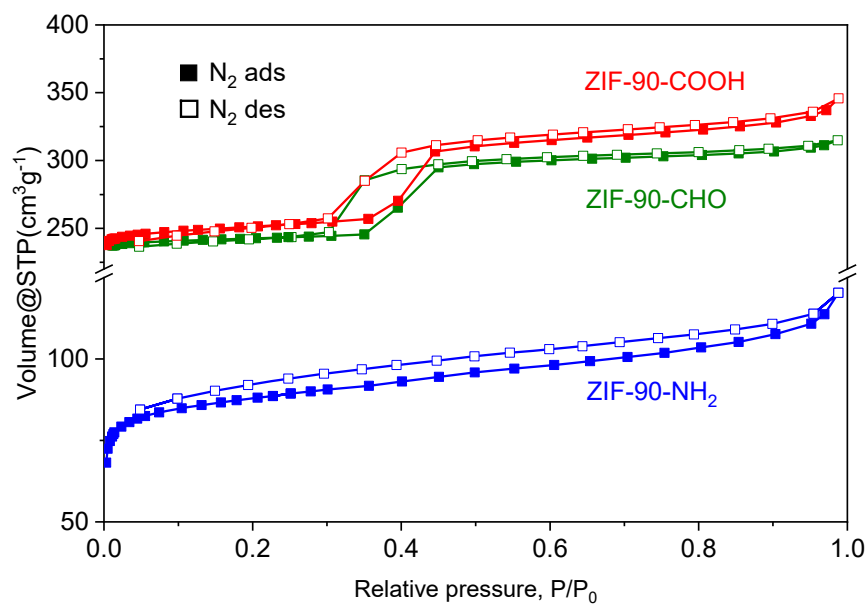


Fig. S15 Comparison of N₂ gas adsorption isotherms for ZIF-90-CHO, ZIF-90-COOH, ZIF-90-NH₂.

PXRD (Fig. S16): 980 nm average crystallite size according to the Scherrer equation.

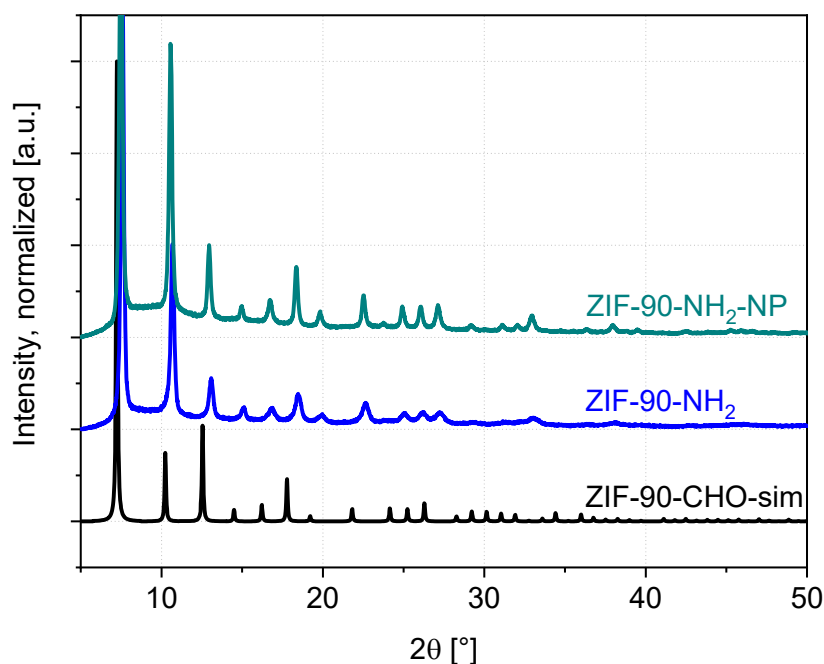


Fig. S16 Comparison of the PXR D patterns: the experimental ZIF-90-NH₂ and ZIF-90-NH₂-NP compared to the simulated ZIF-90-CHO (isostructural precursor) based on single-crystal XRD structure.

IR (Fig. S17).

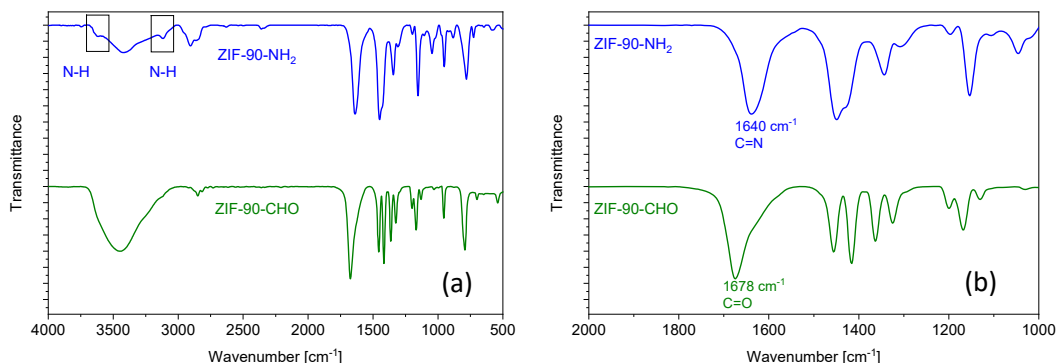


Fig. S17 Comparison of the IR (KBr) spectra for ZIF-90-CHO and ZIF-90-NH₂: (a) full spectrum and (b) expansion.

The differences between the characteristic $\nu(\text{C}=\text{O})$ stretching at 1678 cm^{-1} and $\nu(\text{C}=\text{N})$ stretching at 1640 cm^{-1} of the formyl- and imino groups respectively are well visible on (b).

The $\nu(\text{C}(\text{O})-\text{H})$ stretching of the formyl group at $\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ is not distinguished enough from the broad $\nu(\text{C}-\text{H})$ stretching generated by the ethylene moiety in the $\sim 3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ region.

TGA (Fig S18).

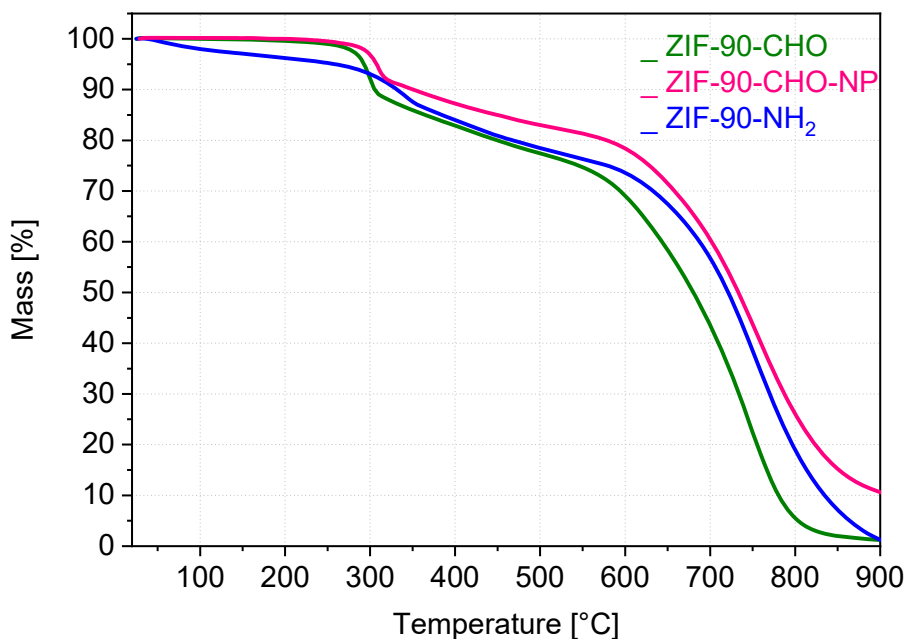


Fig. S18 Comparison of the TGA for ZIF-90-CHO, ZIF-90-CHO-NP, and ZIF-90-NH₂.

Note the similar TGA-based stability, with the decomposition onset at ~300 °C for ZIF-90-CHO and ~330 °C for ZIF-90-NH₂.

4.6 Synthesis of ZIF-90-NH₂-NP

To a stirred dispersion of 360.7 mg (1.42 mmol) of ZIF-90-CHO-NP in 107 ml MeOH at 60 °C a solution of 97.5 μ l (1.45 mmol) EDA in 71 ml MeOH was added dropwise (9 ml h⁻¹). The solution was heated at 60 °C for an additional 24 h. The dispersion was centrifugated, isolated yellowish product washed by 3 \times 50ml of MeOH, and dried at 10⁻³ mbar, room temperature. Yield: 352.4 mg (71 %).

The synthesis is an adaptation of the method described in [5].

Elemental analysis for Zn(ImCHNC₂H₄NH₂)₂, C₁₂H₁₈N₈Zn; calcd (%): C 42.43, H 5.34, N 32.99; found (%): C 39.29, H 3.70, N 26.68

SEM (Fig. S19).

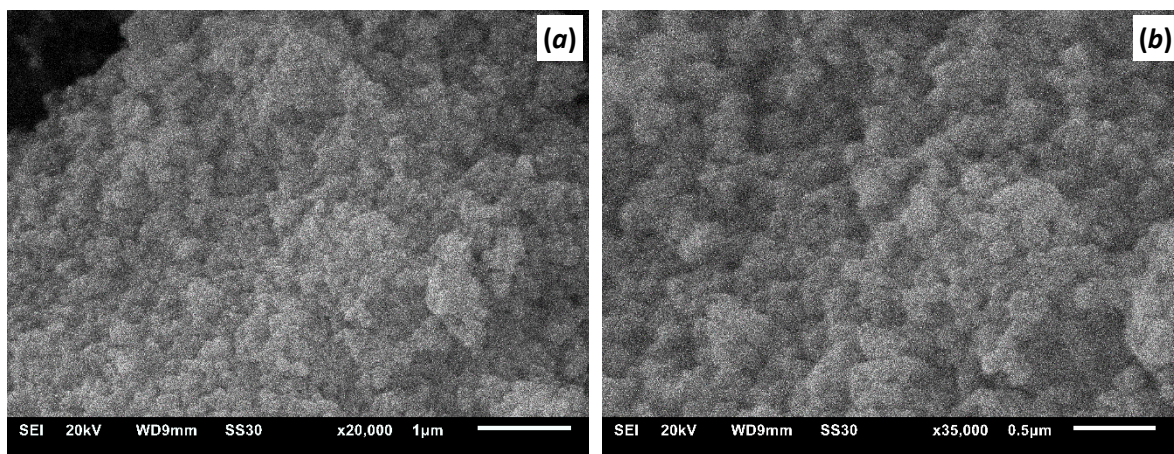


Fig. S19 SEM images of the ZIF-90-NH₂-NP material (110±12 nm).

PXRD (Fig. S20): 105 nm average crystallite size according to the Scherrer equation.

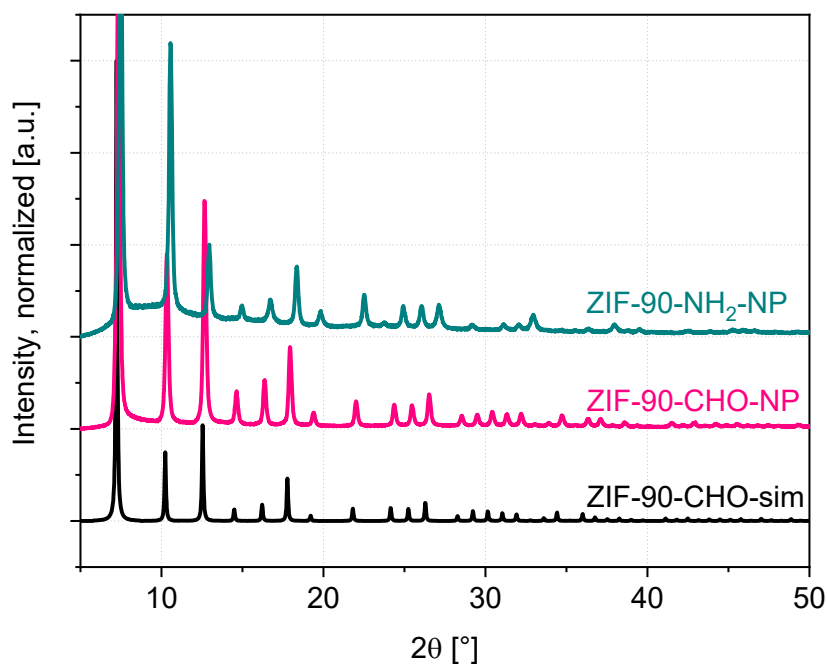


Fig. S20 Comparison of the PXRD patterns: the simulated (ZIF-90-sim based on single-crystal XRD structure) and the experimental ones for ZIF-90-CHO-NP and the derived ZIF-90-NH₂-NP.

4.7 Synthesis of ZIF-90-COOH

100 mg (0.39 mmol) of ZIF-90-St was dispersed in 30 ml of “Millipore water” in a 100 ml flask. 12.6 ml 35% H₂O₂) diluted in 20ml, was added to the first solution dropwise (2 ml h⁻¹) under stirring, followed by 24 of stirring (all procedures were performed at RT). The light yellowish turbid solution was centrifuged and washed thoroughly by 3×50 ml of methanol. The light-yellow product was dried at 10⁻³ mbar at RT. Yield: 50 mg (~44 %, significant losses during the washing procedures).

The synthesis is an adaptation of the method described in [5].

Analytcs

Elemental analysis for $\text{Zn}(\text{HOOC-Im})_2$, $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$; calcd (%): C 33.42, H 2.10, N 19.49; found (%): C 28.47, H 4.32, N 15.77.

SEM (Fig. S21).

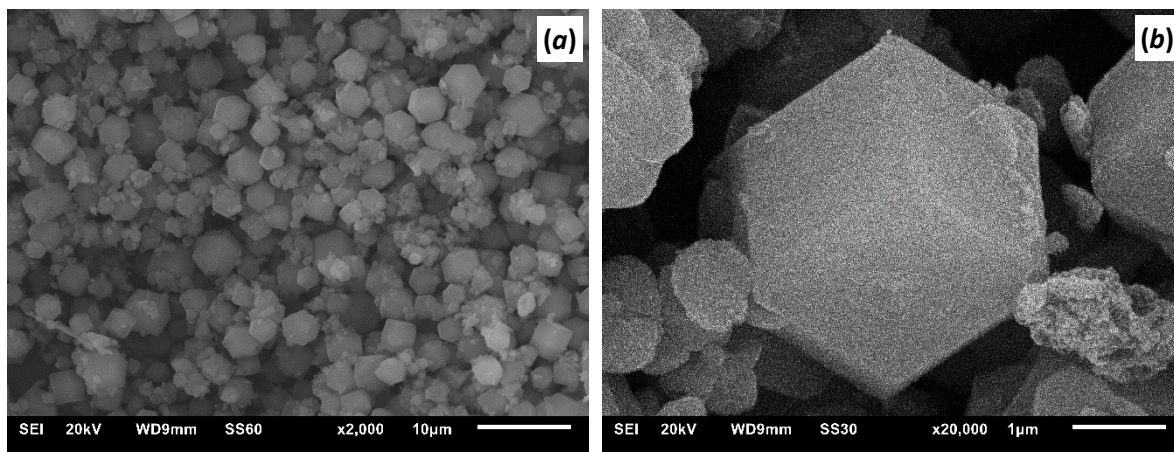


Fig. S21 SEM images of the ZIF-90-COOH material (3600 ± 900 nm).

Surface area, N_2 adsorption isotherm based (Fig. S22) S_{BET} : $1029 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (lit.: 920 [5]).

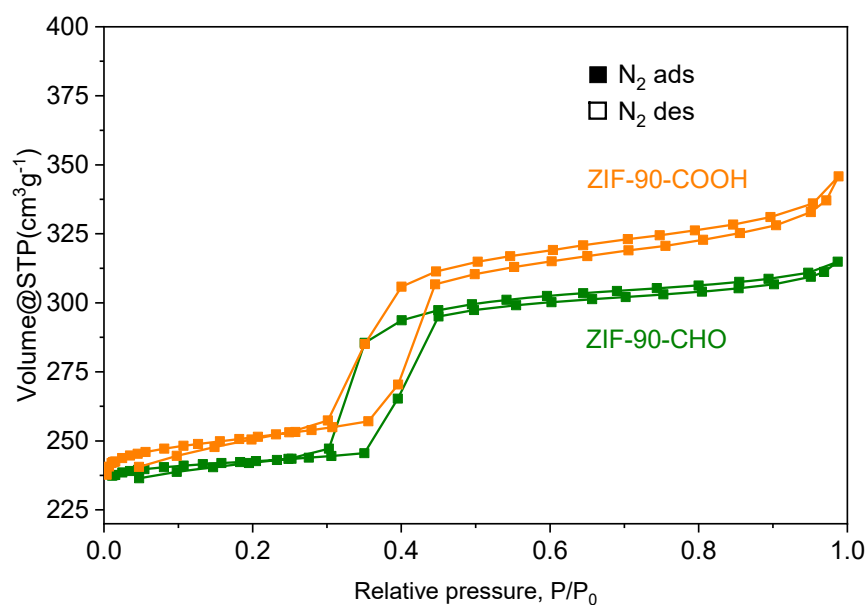


Fig. S22 Comparison of the N_2 gas adsorption isotherms for ZIF-90-CHO and the post-synthetically derived ZIF-90-COOH.

PXRD (Fig. S16): 211 nm average crystallite size according to the Scherrer equation.

TGA (Fig. S23).

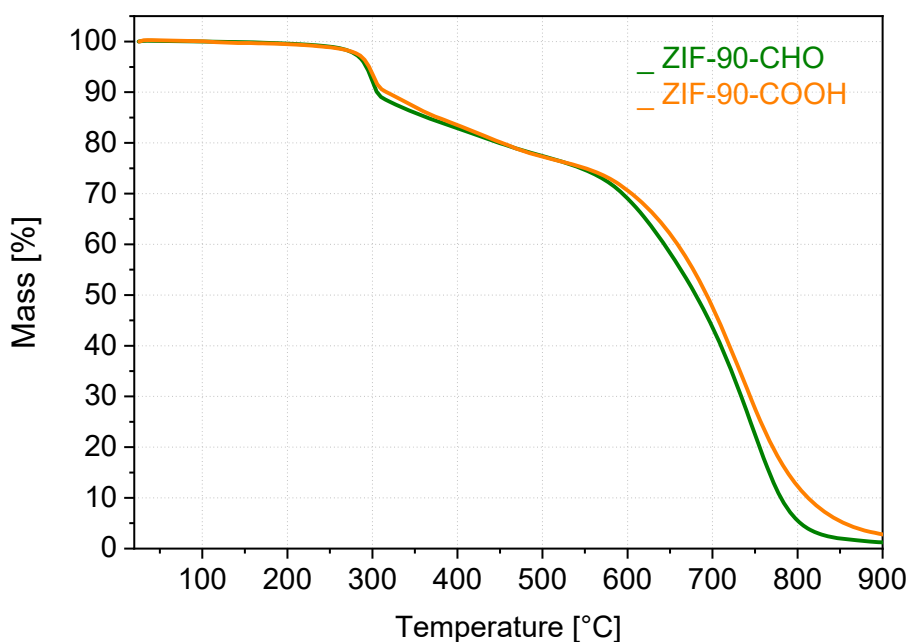


Fig. S23 TGA comparison for ZIF-90-CHO and ZIF-90-COOH.

4.8 Synthesis of MAF-66

Two solutions, 0.4 g (4.00 mmol) of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in 50 ml of conc. ammonia (~25%) and 3-amino-1,2,4-triazole in 50 ml of iPrOH were prepared at RT in Erlenmeyer flasks and subsequently cooled to ~10 °C. The second solution was added to the first one at once under intensive stirring and the combined solution was left for 5 minutes to stir, allowing the temperature to rise to near RT (~19 °C). The colorless turbid solution was centrifuged and washed 3×50 ml by “Millipore water” followed by 2×50 ml of 2-propanol. The fine white powder was dried at 10^{-3} mbar at RT. Yield: 0.76 g (~72%, based on $\text{Zn}(\text{OH})_2$; lit.: 85%).

The synthesis is an adaptation of the method described in [6].

Analytcs

Elemental analysis for $[\text{Zn}(\text{3-atr})_2] \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{iPrOH}$, $\text{C}_7\text{H}_{15.2}\text{N}_8\text{O}_{1.6}\text{Zn}$; calcd (%): C 27.80, H 5.07; N 37.05; found (%): C 20.73; H 2.82; N 37.38.

SEM (Fig. S24).

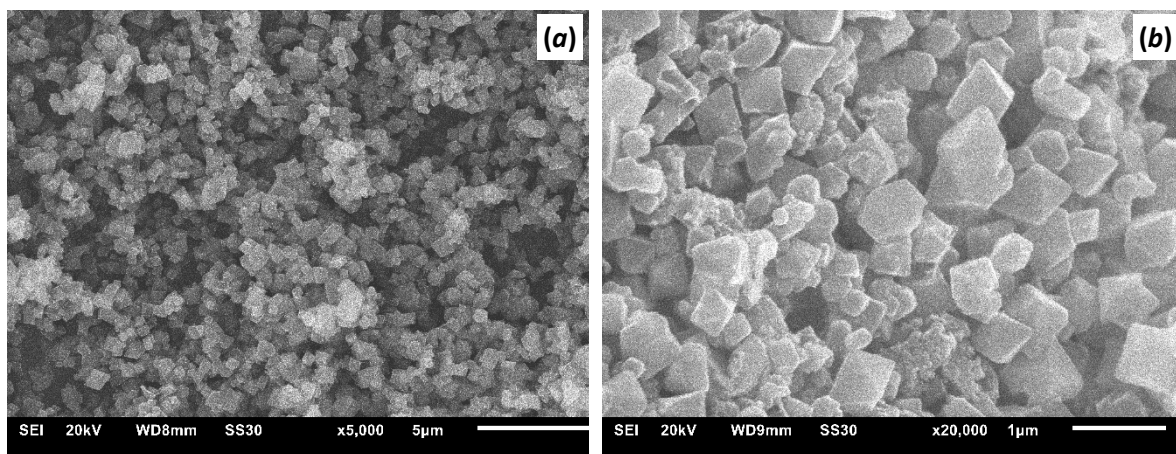


Fig. S24 SEM images of the MAF-66 material (800 ± 300 nm).

PXRD (Fig. S25): 124 nm average crystallite size according to the Scherrer equation.

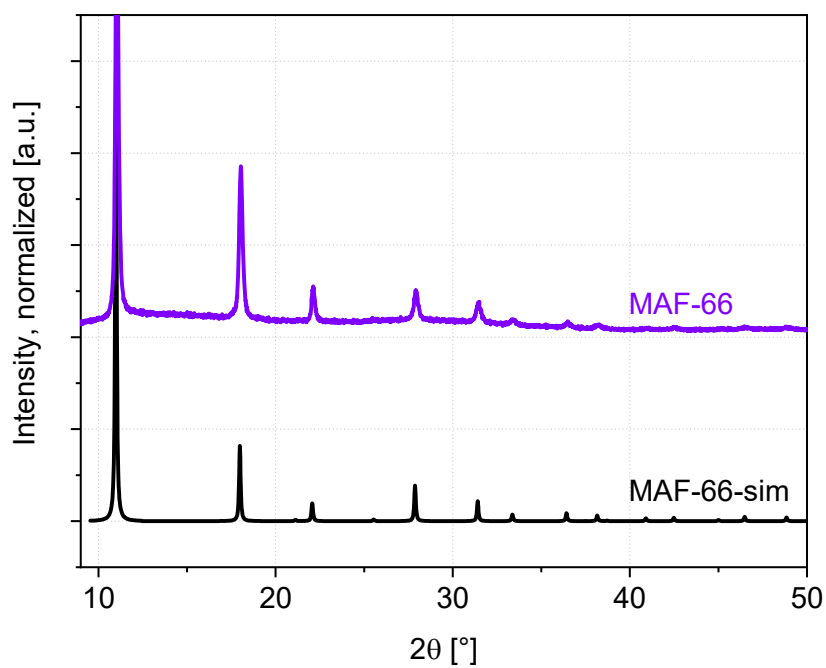


Fig. S25 The comparison of the experimental PXRD pattern of MAF-66 with the simulated MAF-66-sim, derived from the single crystal XRD structure, CSD code 860996, [6].

TGA (Fig. S26).

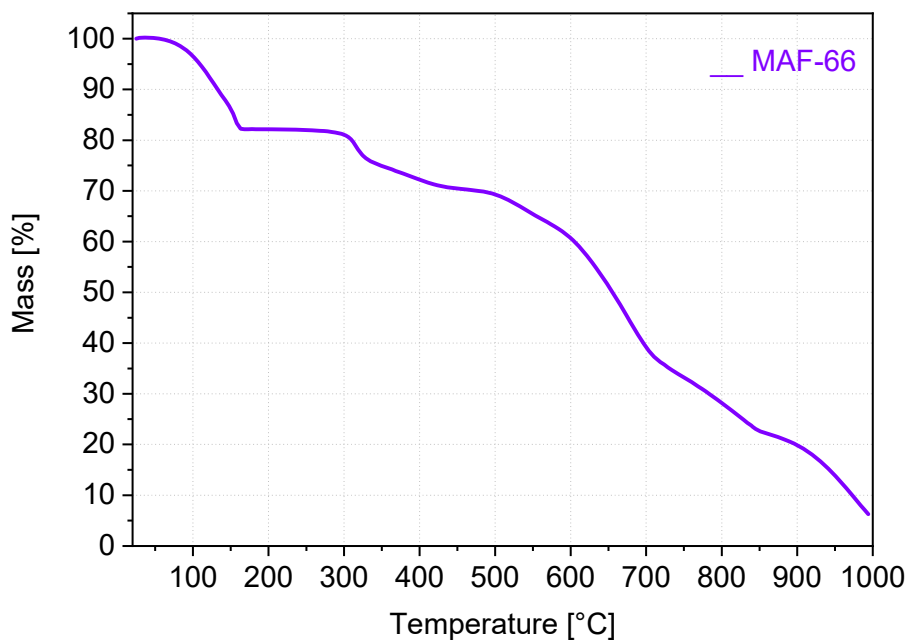








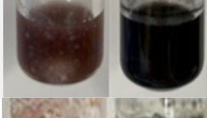

Fig. S26 TGA for the MAF-66 material [6].

5 Screening of Pd deposition on ZIF-8 using various ionic liquids

Table S3 Ionic liquids, used for screening of Pd deposition on ZIF-8.

Ionic liquid (IL)	Abbreviation	Chemical formula	Vendor
1-Butyl-3-methylimidazolium-chloride	[BMIm]Cl		Iolitec
1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate	[BMIm]BF ₄		Iolitec
1-Ethyl-3-methylimidazolium-trifluoroacetate	[EMIm]TFA		Iolitec
1-Butyl-3-methylimidazolium-triflate	[BMIm]OTf		Iolitec
1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide	[BMIm]NTf ₂		- (Synthesized from [BMIm]Cl)
1-Decyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide	[DMIm]NTf ₂		Abcr
1-Butyl-4-methylpyridinium-tetrafluoroborate	[BMPy]BF ₄		Iolitec
Trimethyloctylammonium-bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide	[TmOA]NTf ₂		Iolitec

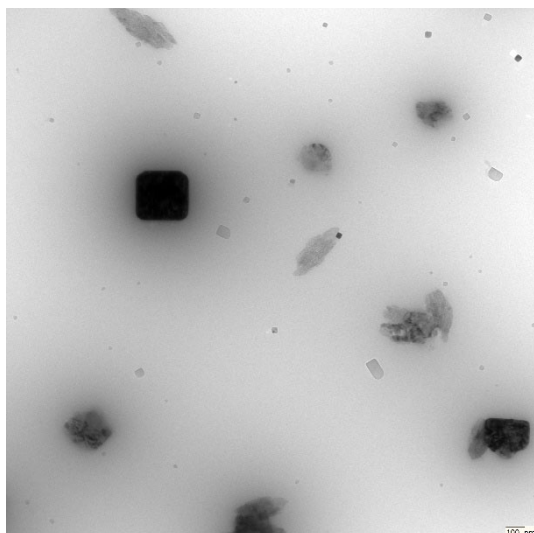
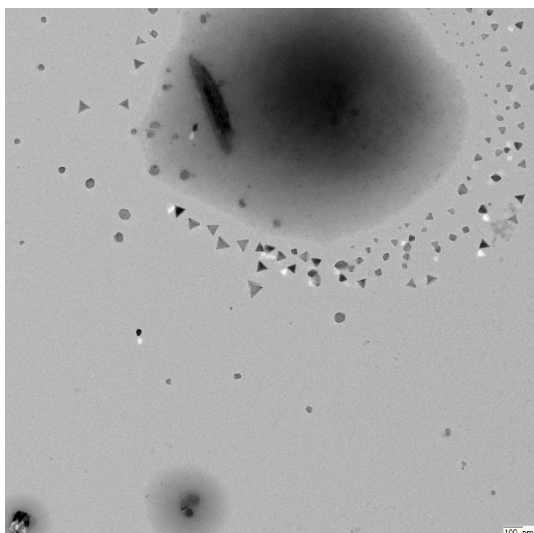
Table S4. Screening experiments on the deposition of Pd-on-ZIF-8.

Sample code	PdCl ₂ [mg]	ZIF8-NP [mg]	Ionic liquid, quantity [g]	Conditions	The synthetic medium before (left) and after the synthesis (right)
BMIm-Cl-P2	17.5	50.0	[BMIm]Cl 1.01	230°C, 3 min (20 W)	
BMIm-BF4-P2	17.0	51.2	[BMIm]BF ₄ 1.07	230°C, 3 min (20 W)	
EMIm-TFA-P2	17.2	51.0	[EMIm]TFA 1.03	230°C, 3 min (20 W)	
BMPy-BF4-P2	17.5	50.5	[BMPy]BF ₄ 0.53	230°C, 3 min (20 W)	
BMIm-OTf-P2	17.5	50.2	[BMIm]OTf 0.56	230°C, 3 min (20 W)	
DMIm-NTf2-P2	17.2	53.5	[DMIm]NTf ₂ 1.02	230°C, 3 min (20 W)	
TmOA-NTf2-P2	17.3	57.0	[TmOA]NTf ₂ 1.01	230°C, 3 min (20 W)	
Pd-on-ZIF8-NP	17.0	55.0	[BMIm]NTf ₂ 1.02	230°C, 3 min (20 W)	

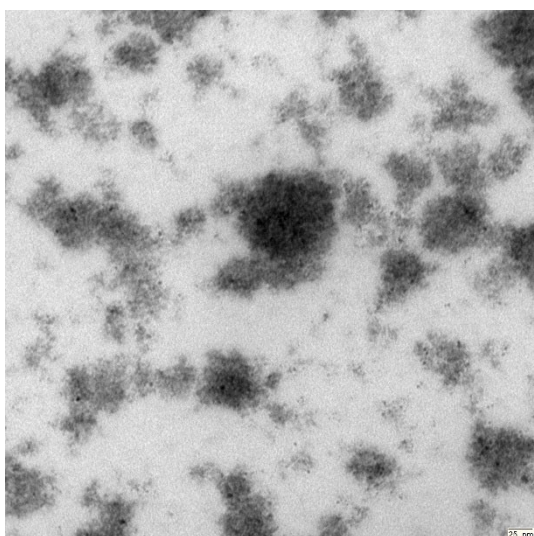
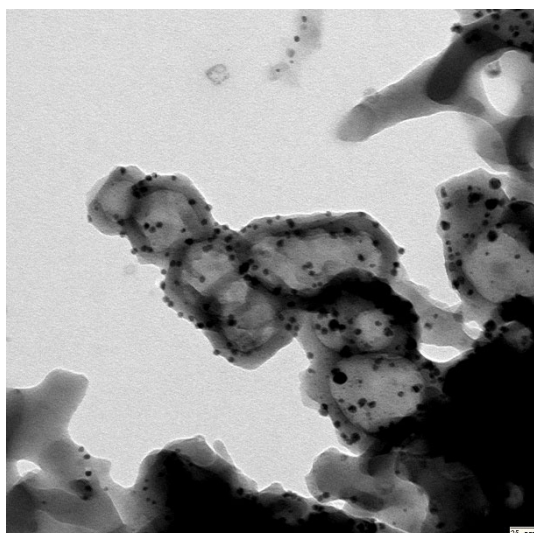
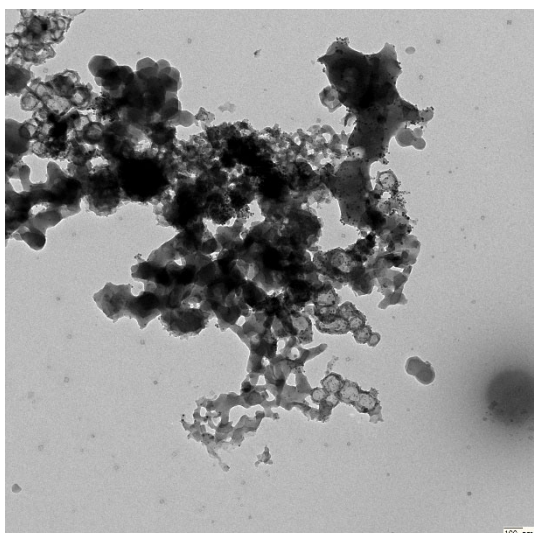
Standard synthesis (more details are given in the next chapter devoted to the synthesis of the composites in [BMIm]NTf₂): the 10 ml pressure MW-reactor tubes (further vessels) were charged with PdCl₂, ZIF-8-NP, and the respective ionic liquid (IL) under argon atmosphere in a glovebox. The pressure vessels were sealed and transferred to the MW reactor. The contents of the vessels were heated at 230 °C for 3 min under stirring. The formed suspension was diluted with 5 ml of acetonitrile, mixed, and centrifuged during 10 min (~1000 g). The supernatant was removed by a syringe and the residue was washed by 3×5 ml of acetonitrile (the addition and removal of the liquids were performed while the vessel was pressurized by nitrogen gas). The residue was dried under vacuum (10⁻³ mbar) at room temperature during one day and stored under inert atmosphere.

The TEM micrographs and the PXRD patterns of the screening products are shown in Fig. S27, S28 respectively.

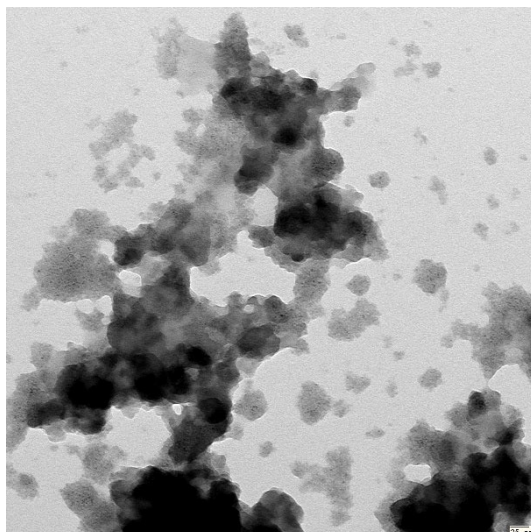
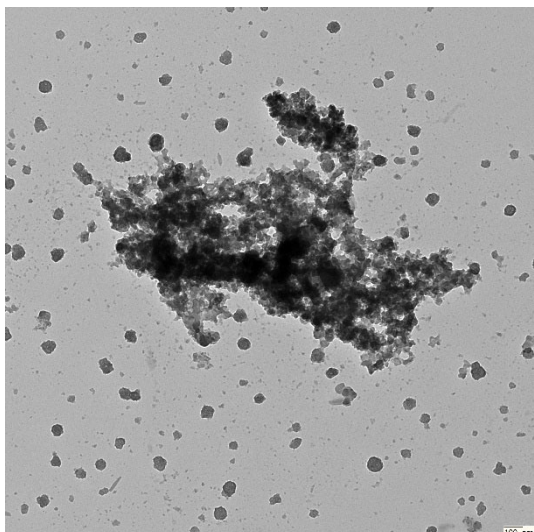
TEM BMIm-Cl-P2:



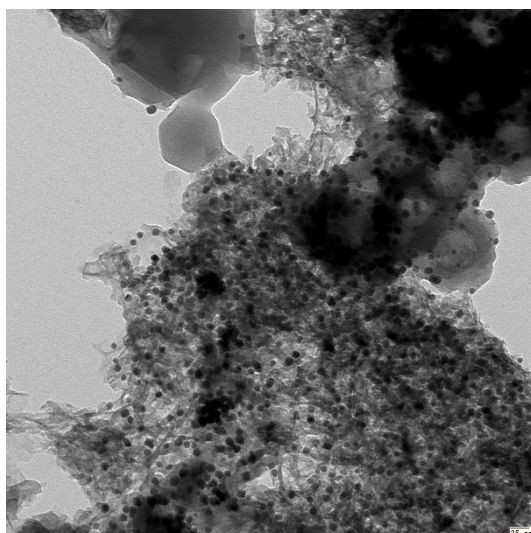
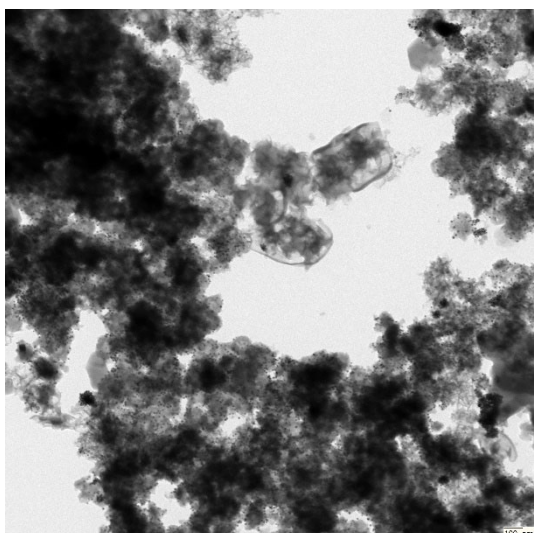
TEM BMIm-BF4-P2:



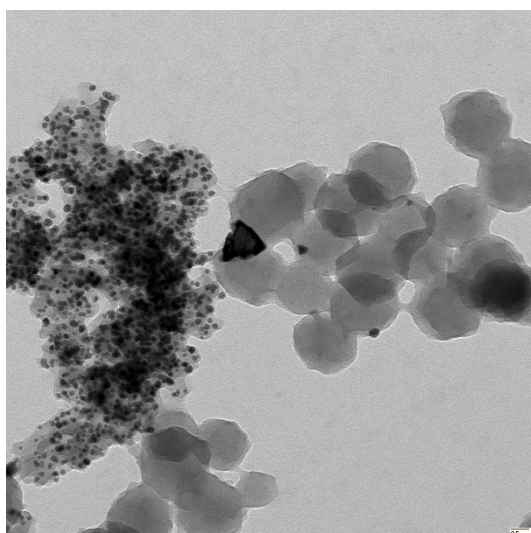
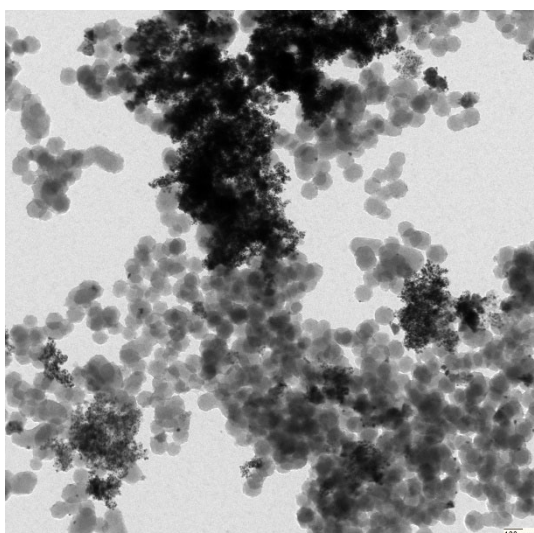
TEM EMIm-TFA-P2:



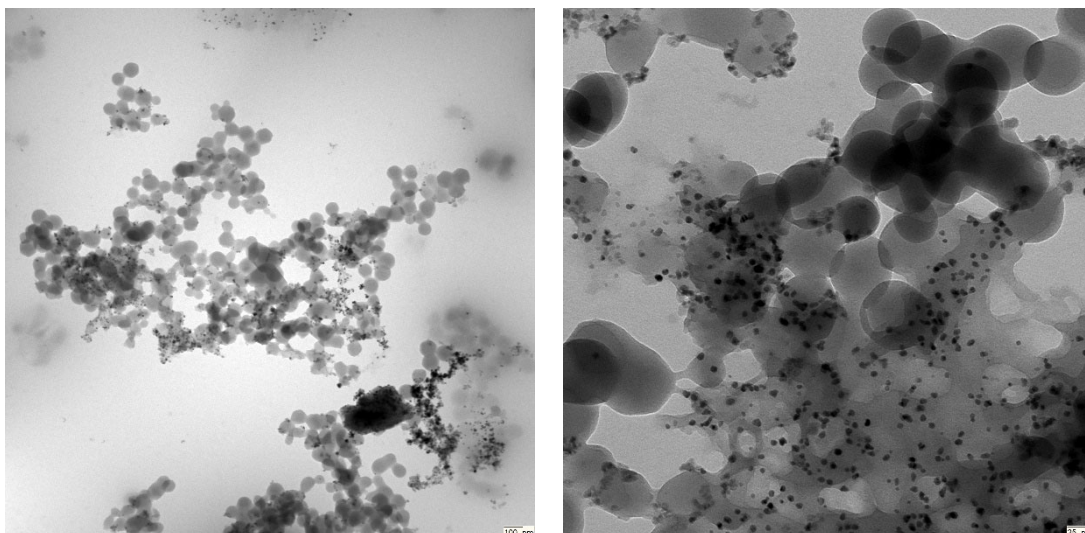
TEM BMPy-BF4-P2:



TEM BMIm-OTf-P2:



TEM DMIm-NTf2-P2:



TEM TmOA-NTf2-P2:

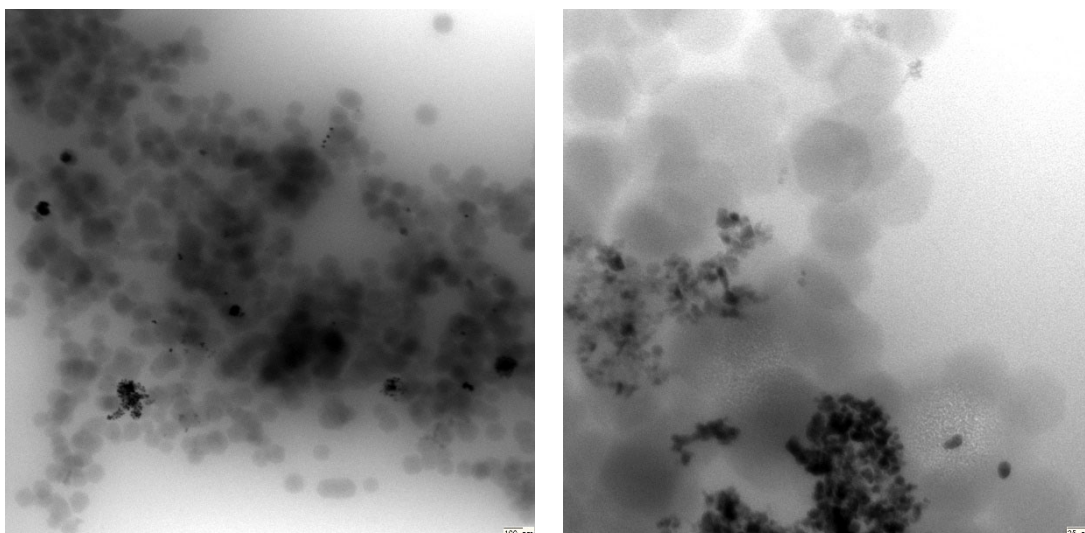
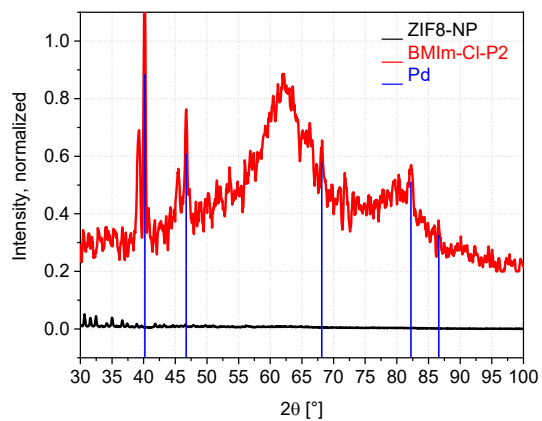
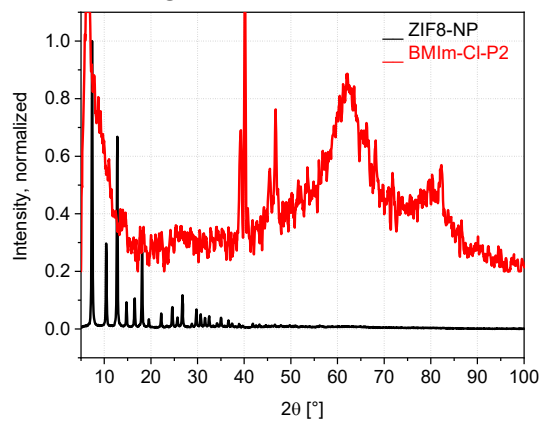
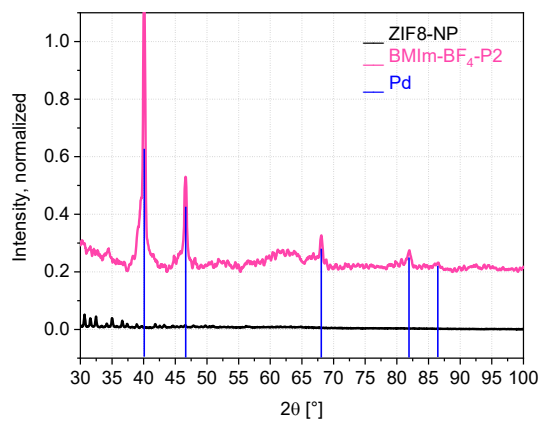
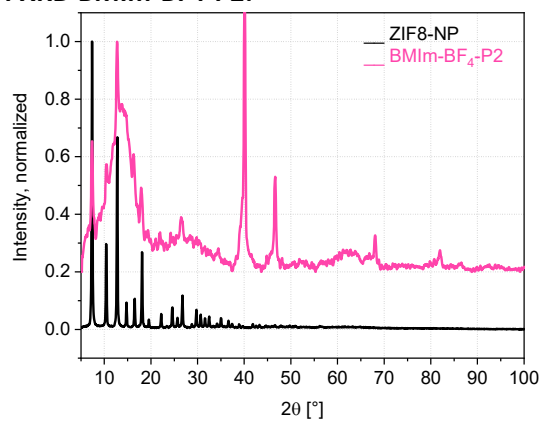


Fig. S27 TEM images of the products obtained in the course of screening targeted Pd-on-ZIF-8-NPs formation from different ILs (scale-bars on the left images are 100 nm and on the right images are 25 nm).

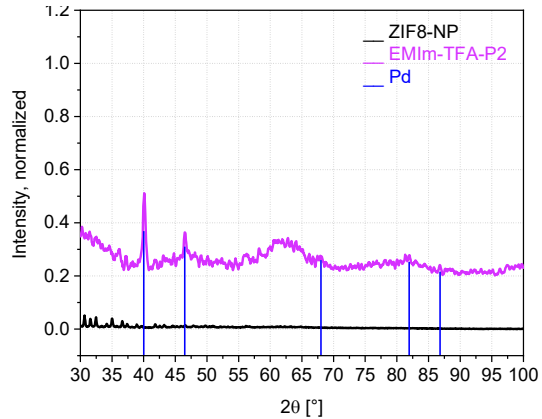
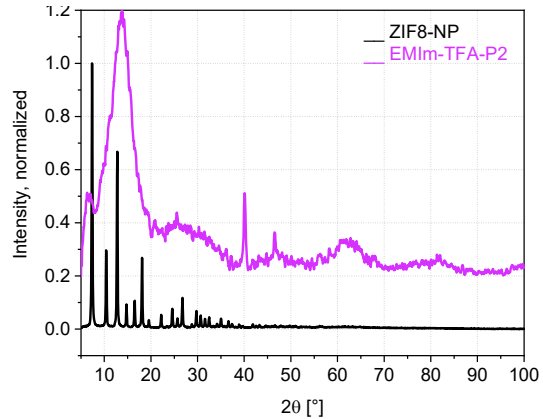
PXRD BMIm-Cl-P2:



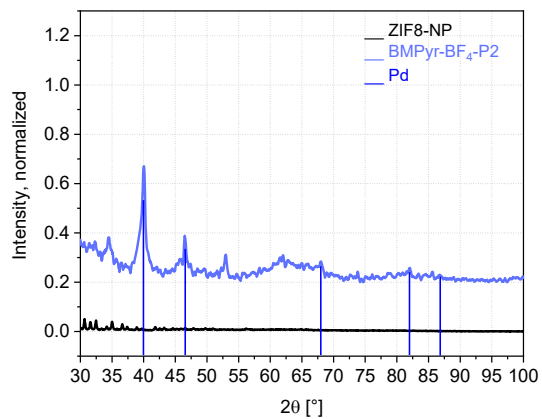
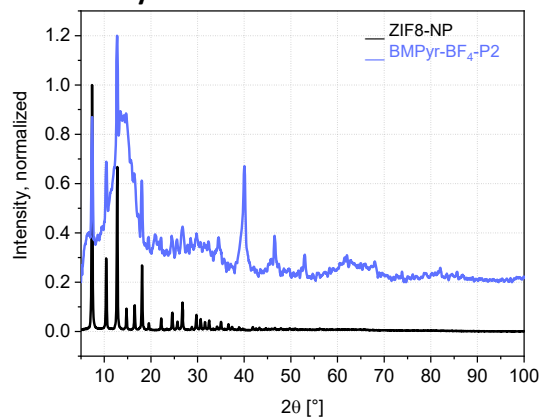
PXRD BMIm-BF₄-P2:



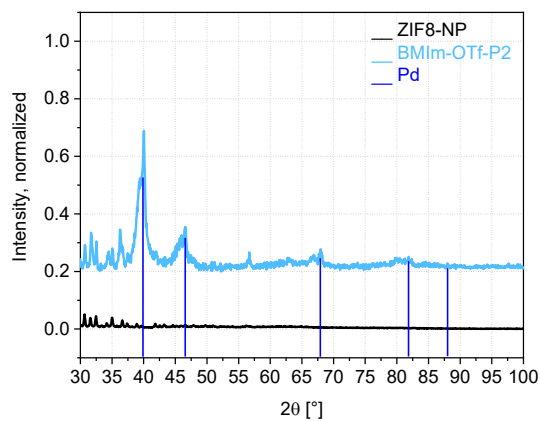
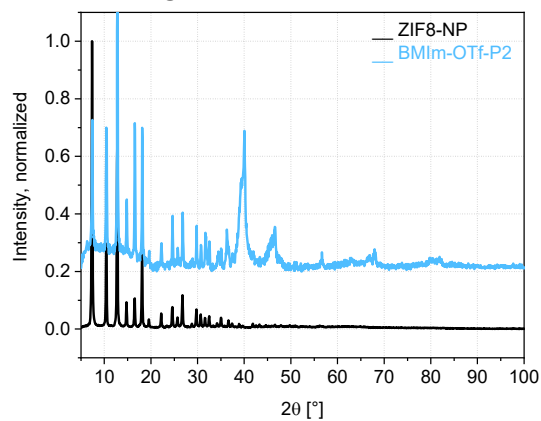
PXRD EMIm-TFA-P2:



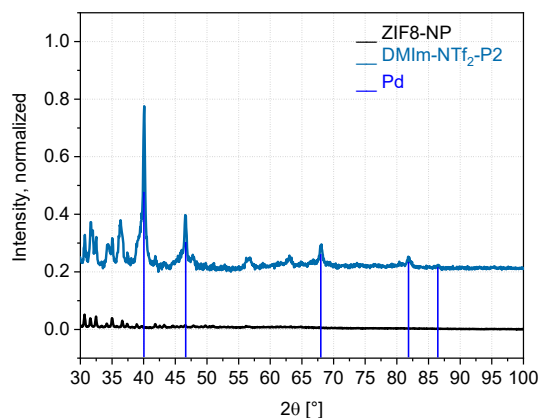
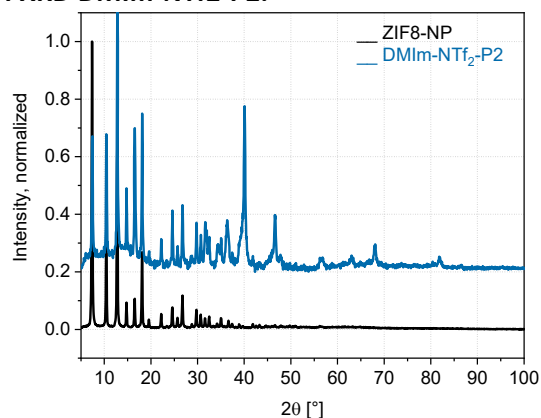
PXRD BMPyr-BF₄-P2:



PXRD BMIm-OTf-P2:



PXRD DMIm-NTf2-P2:



PXRD TmOA-NTf2-P2:

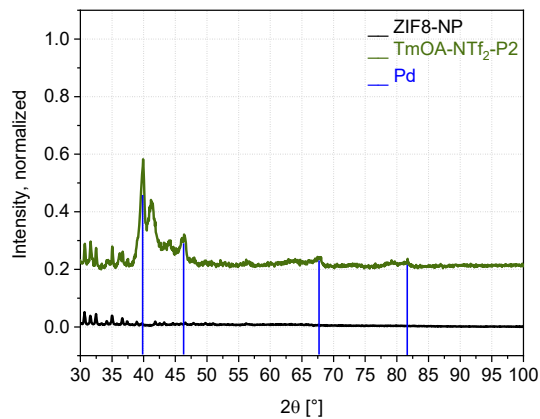
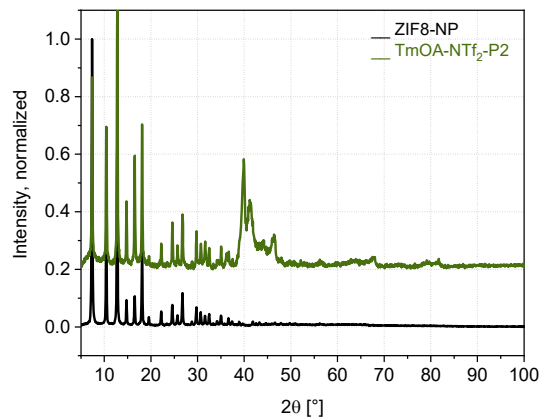


Fig. S28 PXRDs of the products obtained in the course of screening that targeted Pd-on-ZIF-8-NPs formation from different ILs (Pd phases, Fm-3m: COD 9008478 for BMIm-Cl-P2 and BMIm-BF₄-P2; COD 9009820 for BMIm-TFA-P2, BMPy-BF₄-P2, BMIm-OTf-P2, BMIm-NTf₂-P2 and DMIm-NTf₂-P2; COD 1011110 for TmOA-NTf₂-P2).

6 Synthesis of MNP-on-ZIFs

Methods

The preparations were performed in 10 ml borosilicate glass tubes (MW-tubes) equipped with a PTFE-coated magnetic stirring bar and sealed after charging by precursors by a crimp cap with chemically resistant septa. The MW-tube charging and sealing had been performed in a glove box under argon. If not specified, the order of addition was the next: metal precursor, MOF material, and finally the ionic liquid (the order of addition was considered as completely insignificant, as the conversion starts at elevated temperature). The mixture was stirred for a few minutes prior to the start of the process, which was performed under stirring. The typical reaction temperatures were in the range of 180-230 °C during 1-10 minutes. For two-step depositions, the cooled tube was transferred to the glovebox, charged with the solid precursor (either Fe_2CO_9 or PdCl_2), sealed and the MW-treatment was repeated as described above. The reaction parameters are summarized in Table S5.

The workup, performed after automatic cooling down in the MW-reactor was performed as follows. The formed suspension of the nanoparticles was diluted by CH_3CN (4 ml per 1 g of the ionic liquid). This and subsequent operations with liquids were performed using syringing techniques under inert gas conditions via pressurization of MW-tubes by nitrogen gas) and thoroughly mixed. The addition of acetonitrile made the mixture much less viscous. The suspension was centrifuged for 10 minutes (typically ~ 1000 g) and the residues were washed by 3×4 ml acetonitrile, with a thorough redispersion of the precipitate each time. The product was dried for one day at 10^{-3} mbar and the long-time storage was performed in sealed vessels within a glovebox.

The weight of the isolated products was ~ 70 -90% relative to the weight of the used MOF support. The yields (neither absolute nor percentual) were not given, because they were strongly influenced by the losses during the washing process: part of the nanoparticles was removed during the syringing-off the supernatant.

The simulated PXRD patterns were generated by the program Match [1] using the next Crystallography Open Database (COD) [7] entries: Pd metal - COD 9009820; Fe_3O_4 - COD 1526955.

Analytics (additional notes)

All analyses were performed on materials, which were purified by multiple washings with acetonitrile, as described above.

Notes on the sample-naming conventions

The general encoding convention follows the general code pattern of **[Nanoparticle type(s) by primary element][“-on-“ | “@”][Support type]-[“NP” | -]_[#]**, where “|” is logical OR and expressions in “” are given as they written. The hyphens in the support name might be omitted for better readability (e.g. Pd-on-ZIF-90-CHO-NP is equivalent to the shortened Pd-on-ZIF90NH₂-NP). Further explanations are given below:

[Nanoparticle type(s) by primary element] - the type of the metal nanoparticle(s), enumerated in order of their synthetic immobilization on the support. *E.g.* Fe₃O₄-/Pd means that the Fe₃O₄-species were immobilized first, followed by Pd-species.

[“-on-“ | “@”] - “-on-“ designates the formation of composite with deposition of particles, listed on the left on the outside surface of the particles of the type, given on the right. “@” sign corresponds to its standard usage as an indicator of encapsulation: the particles indicated on the left side relative to the designator are encapsulated within (i.e. mostly inside) the support given on the right.


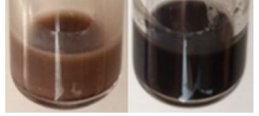

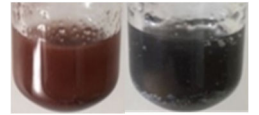

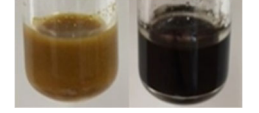
[Support type] - the standard encoding of the MOF support, given with- (full name) or without the “-“ signs (shortened notation, e.g. ZIF8).

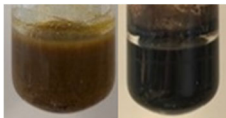
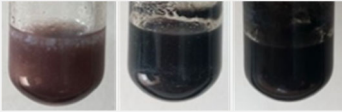

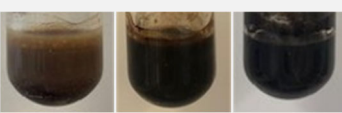
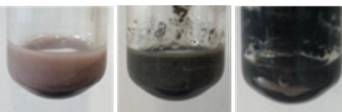


[#]-numeric identifier, distinguishing the experiments with otherwise identical codes.

Example: Fe₃O₄/Pd-on-ZIF8-NP_3 means material a nanoparticulated composite no. 3, consisting of ZIF-8 support with surface-immobilized Fe₃O₄ and palladium-based species, with Fe₃O₄ immobilized first.

Summary on the synthesis and properties of NP-on-MOF composites

Table S5 Synthesis and properties of the NP-on-MOF composites.

Probe name	Pd precursor; quantity [mg]	Fe precursor; quantity [mg]	MOF support; quantity [mg]	Ionic liquid; quantity; [g]	Conditions ^{a)}	Size d(M-NP)/ d(MOF) ^{b)} [nm]	The synthetic medium before (left) and after the synthesis (right) ^{c)}
Pd-on-ZIF-8-NP	PdCl ₂ ; 17.0	-	ZIF-8-NP; 55.0	[BMIm][NTf ₂]; 1.02	230°C, 3 min (20 W)	6±1 / 85±9	
Pd-on-ZIF90NH₂	PdCl ₂ ; 20.5	-	ZIF90-NH ₂ ; 51.5	[BMIm][NTf ₂]; 1.00	180°C, 10 min (20 W)	11±3 / 1200±500	
Pd-on-ZIF90NH₂-NP	PdCl ₂ ; 17.1	-	ZIF90NH ₂ -NP; 50.0	[BMIm][NTf ₂]; 1.00	180°C, 10 min (20 W)	12±4 / 88±13	
Pd-on-MAF66	PdCl ₂ ; 20.5	-	MAF-66; 51.5	[BMIm][NTf ₂]; 1.03	180°C, 10 min (20 W)	11±3 / -	
Fe₃O₄-on-ZIF8-NP	-	Fe ₂ (CO) ₉ ; 16.5	ZIF-8-NP; 51.5	[BMIm][NTf ₂]; 1.01	230°C, 3 min (20 W)	5±2 / 102±16	
Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂	-	Fe ₂ (CO) ₉ ; 39.5	ZIF-90-NH ₂ ; 45.0	[BMIm][NTf ₂]; 1.01	180°C, 10 min (20 W)	13±5 / ~2500±1000	

Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP	-	Fe₂(CO)₉; 32.9	ZIF-90-NH₂-NP; 50.1	[BMIm][NTf₂]; 1.03	180°C, 10 min (20 W)	11±4 / 81±14	
Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP	PdCl₂; 17.0	Fe₂(CO)₉; 32.5	ZIF-8-NP; 53.3	[BMIm][NTf ₂]; 1.01	230°C, 2×3 min (20 W)	Pd: 11±2 Fe: - / 113±17	
Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂	PdCl₂; 8.5	Fe₂(CO)₉; 17.0	ZIF-90-NH ₂ ; 21.0	[BMIm][NTf ₂]; 0.52	180°C, 2×10 min (20 W)	Pd: 6±1 Fe: - / 2400±600	
Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP	PdCl₂; 17.3	Fe₂(CO)₉; 33.4	ZIF-90-NH ₂ -NP; 50.5	[BMIm][NTf ₂]; 1.03	180°C, 2×10 min (20 W)	Pd: 10±2 Fe: - / 74±12	
Pd/Fe₃O₄-on-MAF-66	PdCl₂; 9.0	Fe₂(CO)₉; 16.5	MAF-66; 25.5	[BMIm][NTf ₂]; 0.51	200°C, 2×3 min (20 W)	Pd: 8±5 / Fe: - 430±180	
Fe₃O₄-/Pd-on-ZIF8-NP	PdCl₂; 17.0	Fe₂(CO)₉; 33.3	ZIF-8-NP 50.5	[BMIm][NTf ₂]; 1.02	230°C, 2×3 min (20 W)	Fe: 5±3 Pd: - 104±17	
Fe₃O₄-/Pd-on-ZIF90NH₂-NP	PdCl₂; 17.4	Fe₂(CO)₉; 33.2	ZIF-90-NH ₂ -NP (1) 49.5 mg	[BMIm][NTf ₂]; 1.02	180°C, 2×10 min (20 W)	Fe: 13±4 Pd: - / 71±13	

^{a)} The notation “2×10 min” means that two deposition stages were done. In the arbitrary example of Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP, the first stage MW-reaction had been done on the Pd-precursor and MOF, while the second stage on the Fe₃O₄-precursor was added to outcome of the first stage.

^{a)} TEM-based size, <d>±σ, where <d> is the average size and σ is the variance.

6.1 Pd-on-ZIF8-NP, Pd-on-ZIF90NH₂, Pd-on-ZIF90NH₂-NP, Pd-on-MAF66

TEM

Pd-on-ZIF8-NP

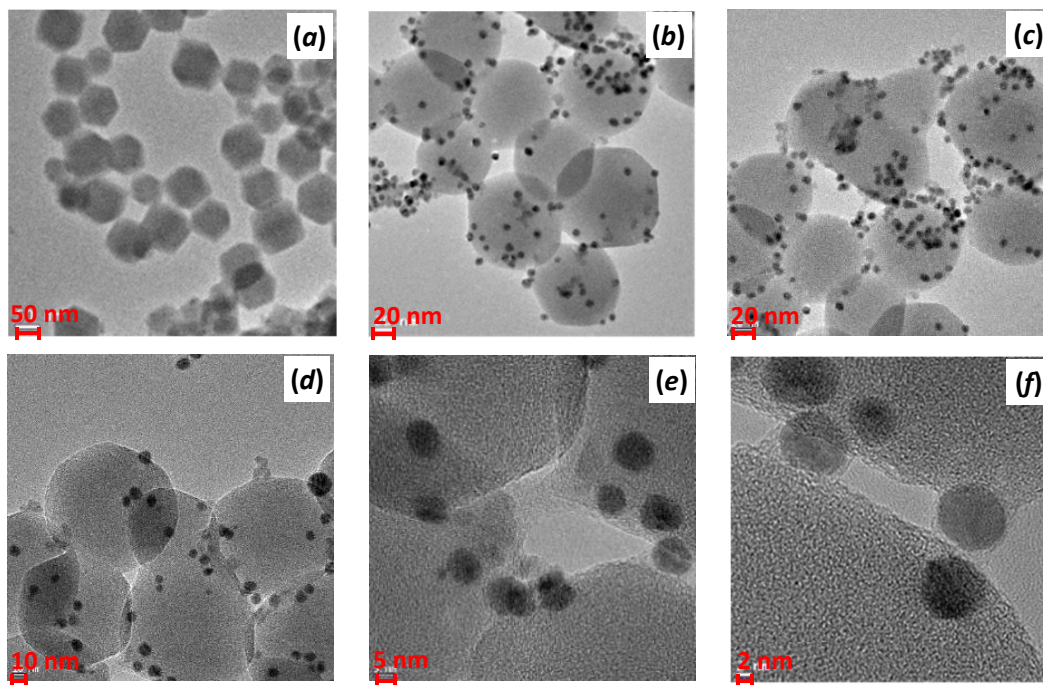


Fig. S29 Comparison of the TEM images of (a) ZIF8-NP [ZIF-8 prior to deposition: 75 ± 17 nm] and (b-f) Pd-on-ZIF8-NP [Pd: 6 ± 1 nm; ZIF-8: 85 ± 9 nm]

Pd-on-ZIF90NH₂

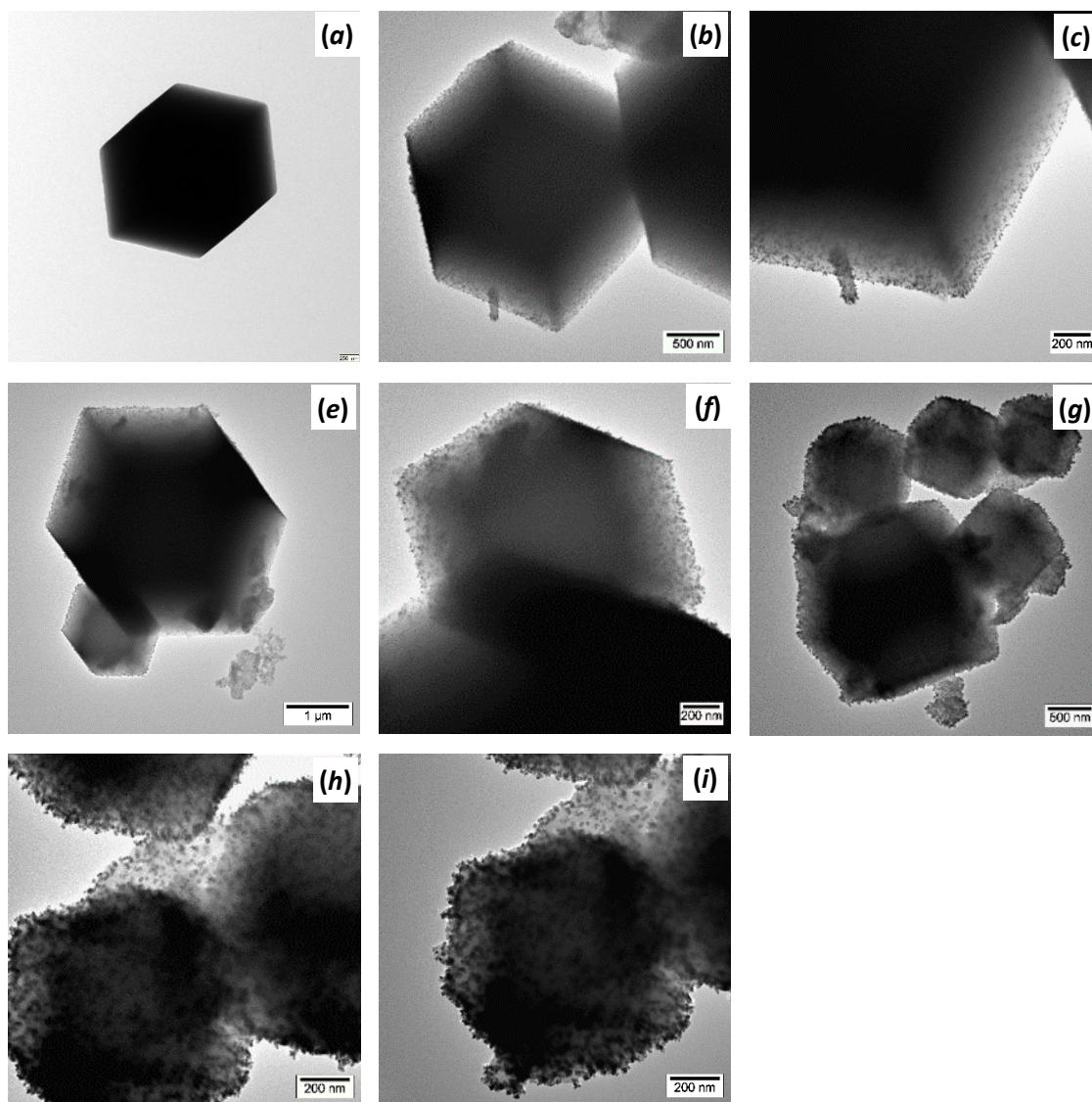


Fig. S30 Comparison of the TEM images of (a) ZIF90NH₂ [ZIF90NH₂ prior to deposition: 1.2±0.5 μm] and (b-i) Pd-on-ZIF90NH₂ [Pd: 11±3 nm; ZIF90NH₂: 1.2±0.5 μm]

Pd-on-ZIF90NH₂-NP

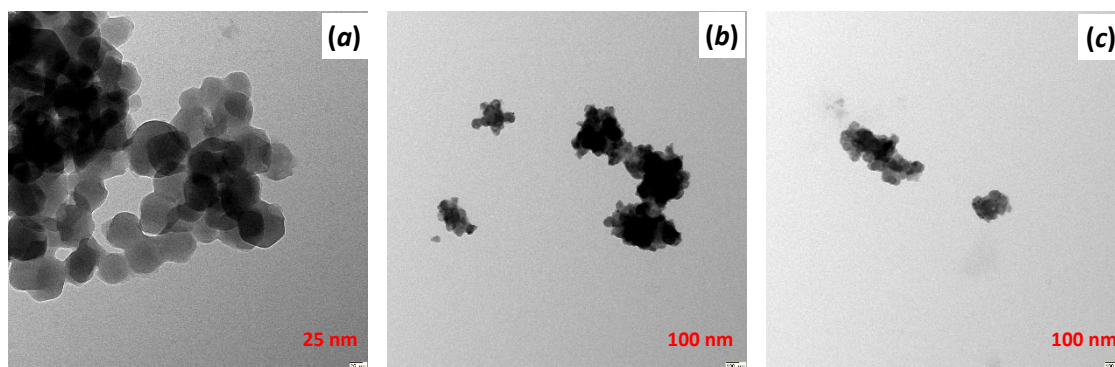


Fig. S31 Comparison of the TEM images of (a) ZIF90NH₂-NP [ZIF90NH₂-NP prior to deposition: 71±12 nm] and (b-c) Pd-on-ZIF90NH₂-NP [Pd: 12±4 nm; ZIF90NH₂-NP: 88±13 nm]

Pd-on-MAF66

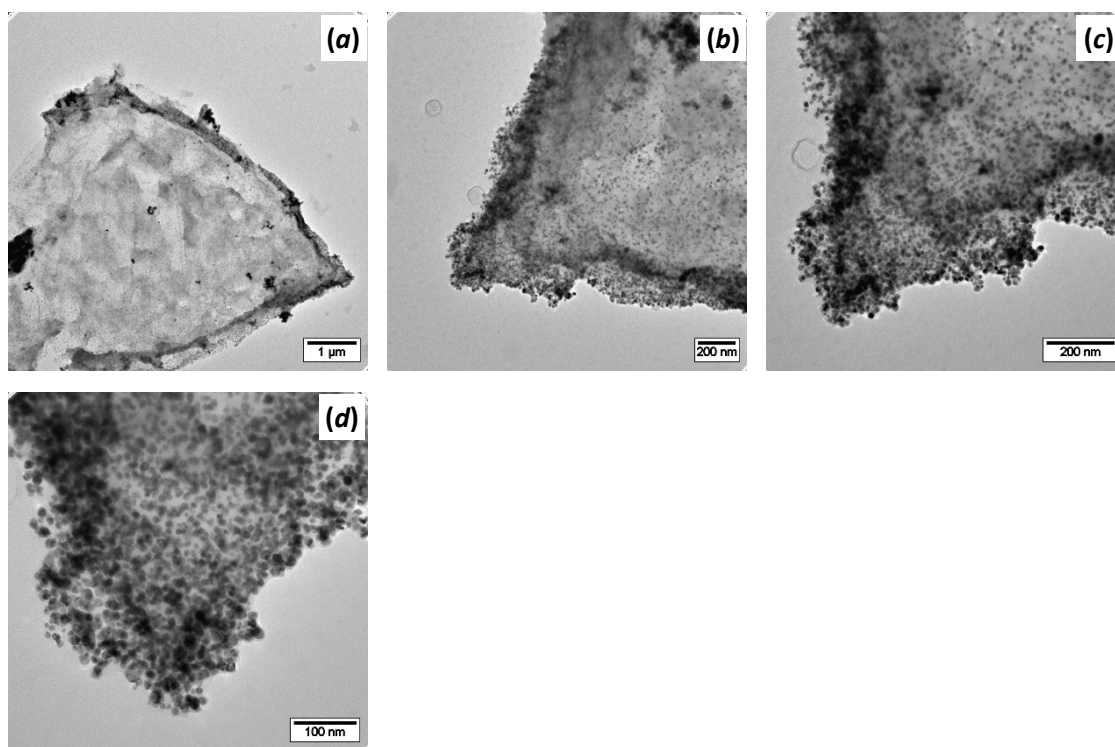


Fig. S32 Comparison of the TEM images of (a) MAF-66 [MAF-66 prior to deposition: no reliable TEM based data] and (b-d) Pd-on-MAF66 [Pd: 11 ± 3 nm; no reliable TEM based data].

SEM/EDX element mapping/composition

Pd-on-ZIF8-NP

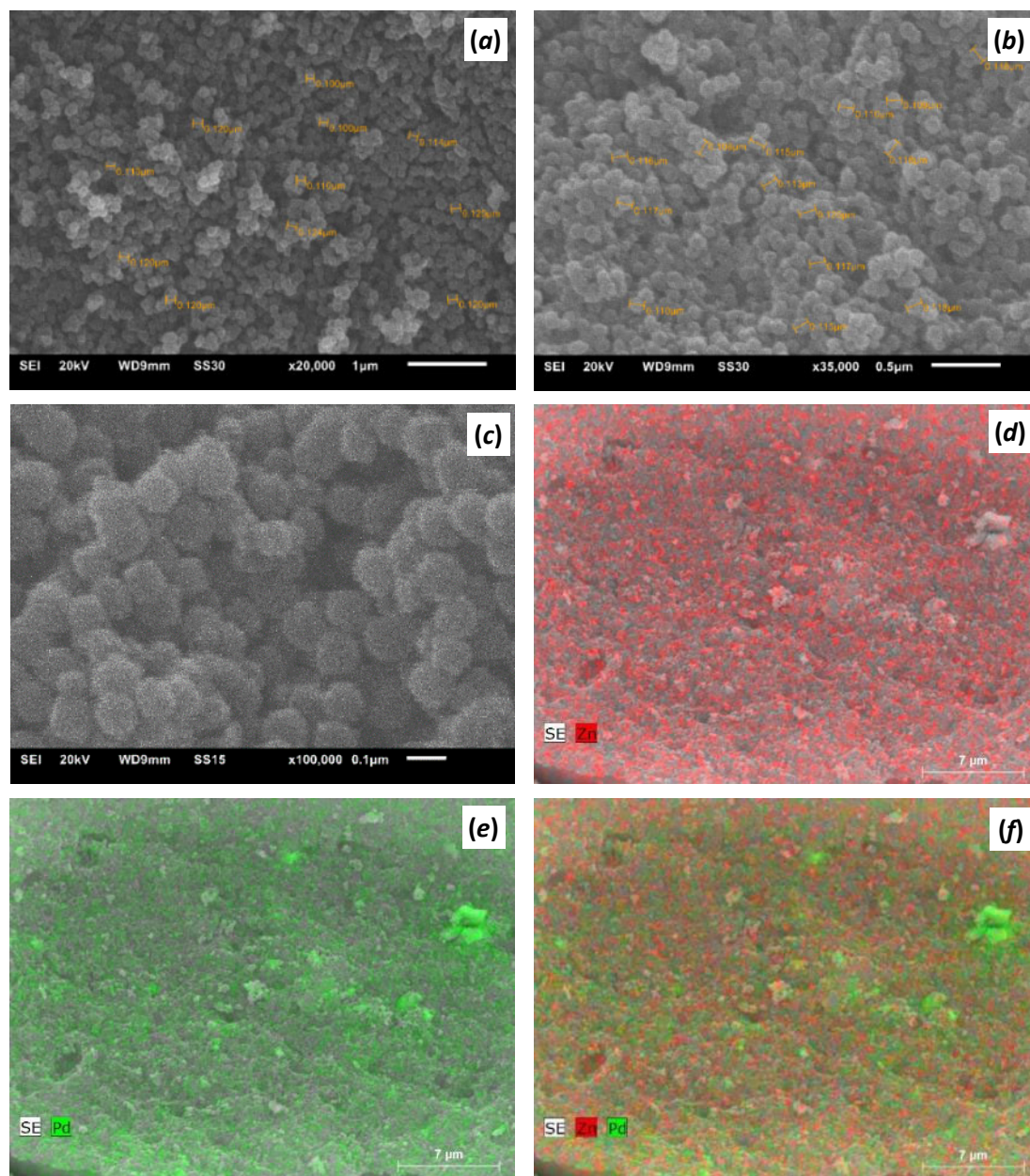


Fig. S33 SEM micrographs of: (a) ZIF8-NP and (b-c) Pd-on-ZIF8-NP materials. (d-f) EDX-Mapping of Pd-on-ZIF8-NP. Zn:Pd ratio is 5.47.

Pd-on-ZIF90NH₂

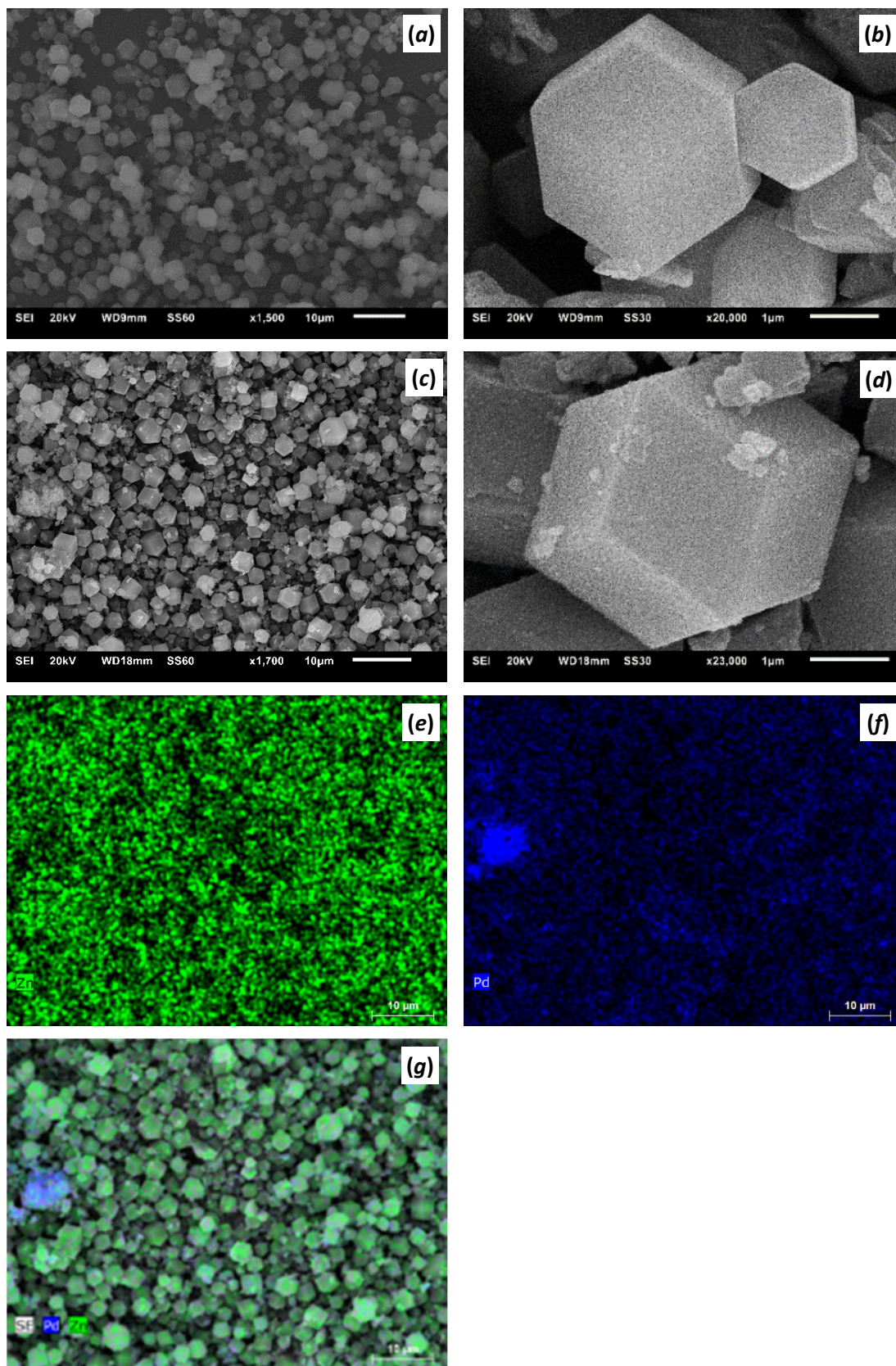


Fig. S34 SEM micrographs of: (a-b) ZIF90NH₂ and (c-d) Pd-on-ZIF90NH₂ materials. (e-g) EDX-Mapping of Pd-on-ZIF90NH₂. Zn:Pd ratio is 5.92.

Pd-on-ZIF90NH₂-NP

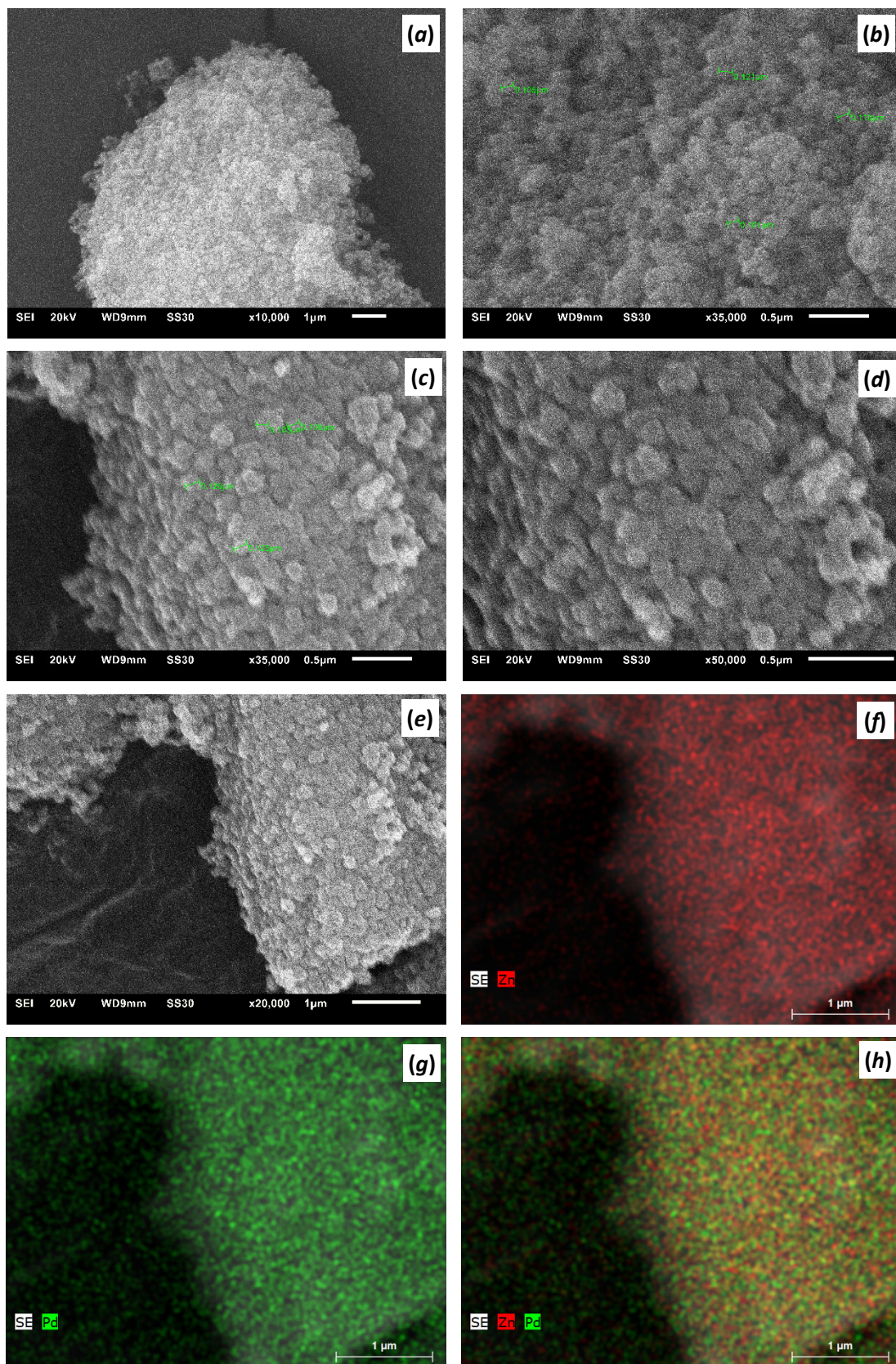


Fig. S35 SEM micrographs of: (a-b) ZIF90NH₂-NP and (c-e) Pd-on-ZIF90NH₂-NP materials. (f-h) EDX-Mapping of Pd-on-ZIF90NH₂-NP. Zn:Pd ratio is 8.26

Pd-on-MAF66

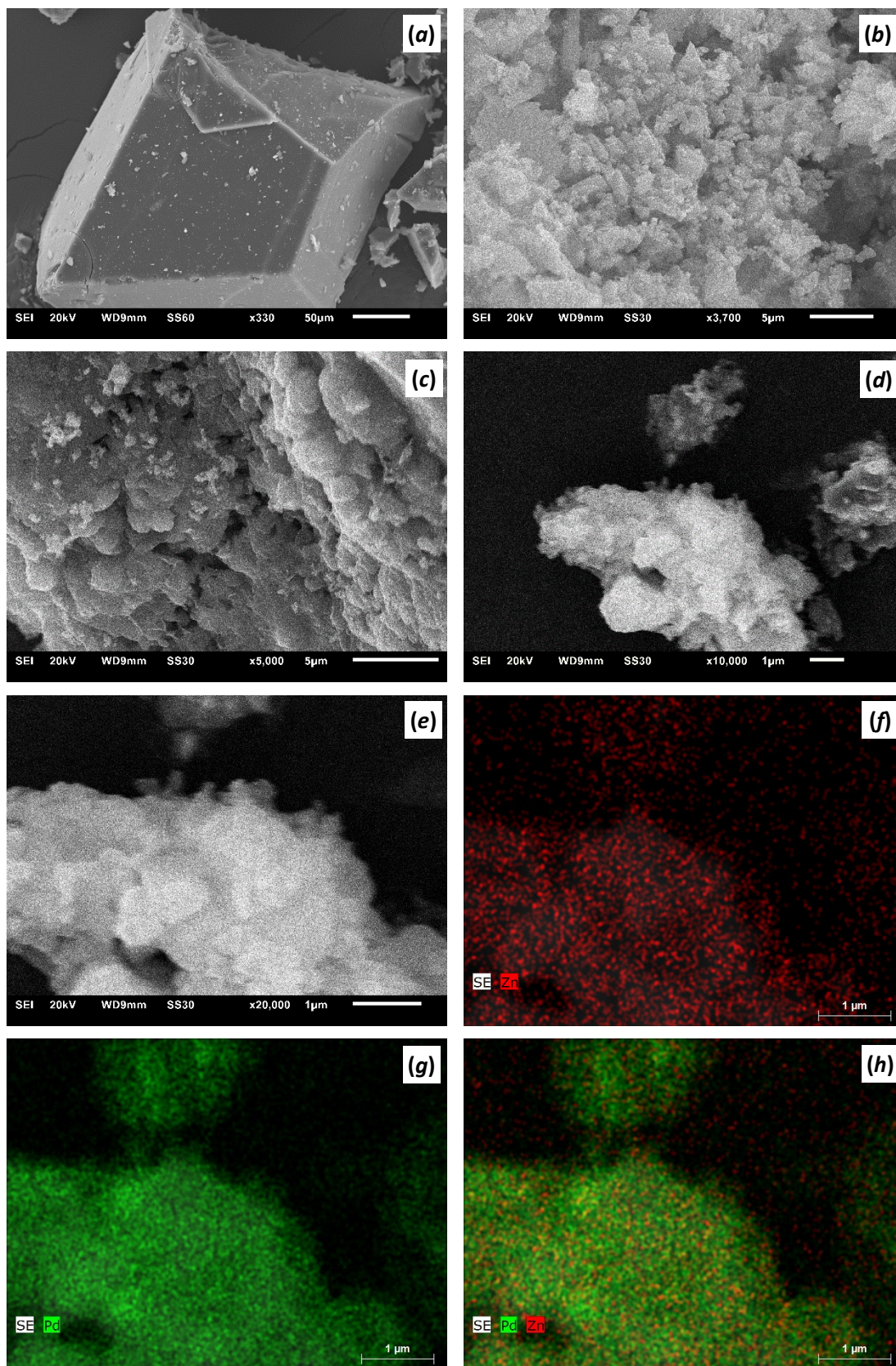


Fig. S36 SEM micrographs of: (a-b) MAF-66 and (c-e) Pd-on-MAF66 materials. (f-h) EDX-Mapping of Pd-on-MAF66. Zn:Pd ratio is 0.20; a possible artefact, the data was considered as an outlier.

AAS and SEM/EDX based Pd-content comparison

Sample	AAS Pd-content [% _{atom}]	SEM-EDX Pd-content [% _{atom}]
Pd-on-ZIF8-NP	15.85	15.45
Pd-on-ZIF90NH ₂	4.57	3.09
Pd-on-ZIF90NH ₂ -NP	12.36	7.52
Pd-on-MAF66	8.75	40.33

PXRD

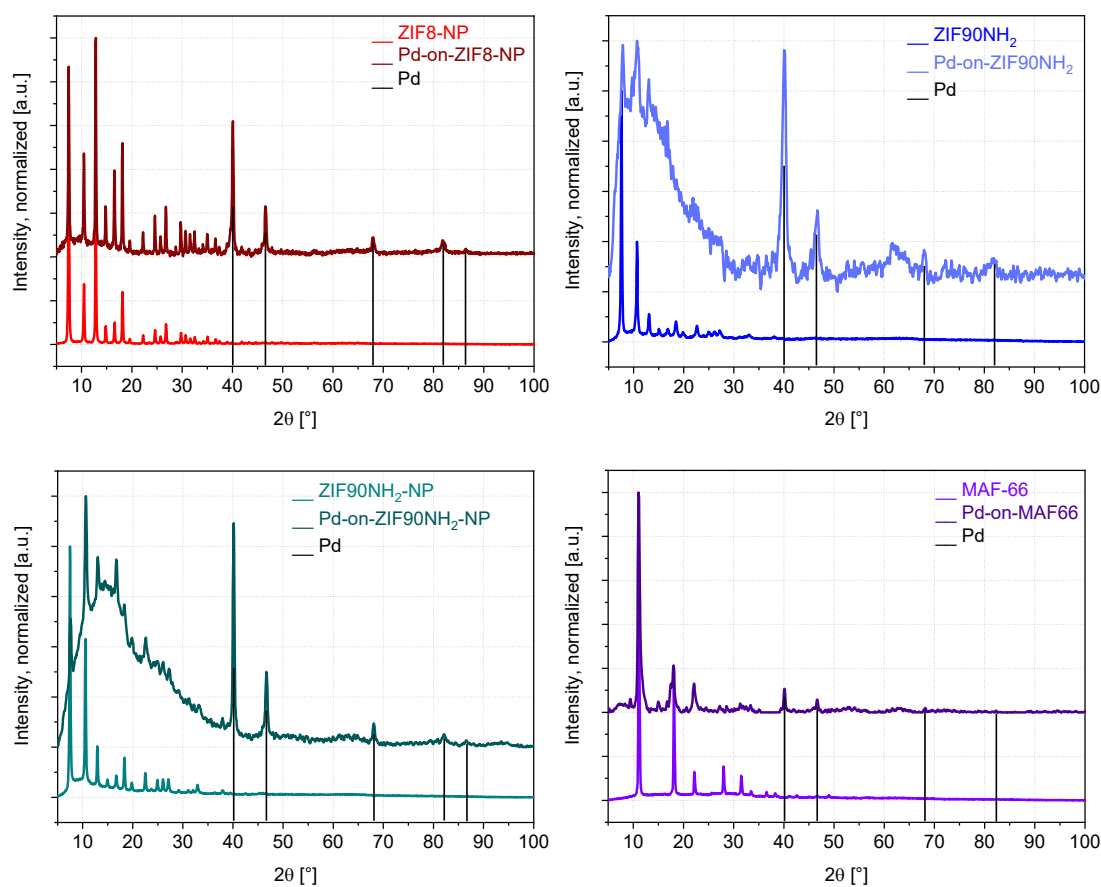


Fig. S37 Comparison of the PXRD patterns of Pd-on-ZIF8-NP, Pd-on-ZIF-90-NH₂, Pd-on-ZIF-90-NH₂-NP and Pd-on-MAF66 materials with the patterns of the pristine MOF supports. The peak positions corresponding to Pd-metal are overlaid.

N₂ adsorption

The samples were activated at ~120-140 °C during ~12 h.

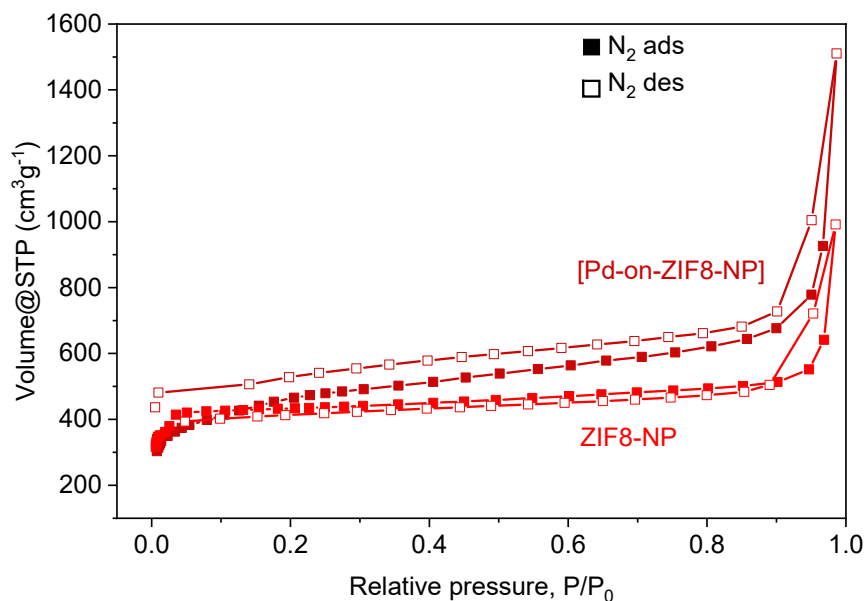


Fig. S38 N₂ adsorption isotherms for the Pd-on-ZIF8-NP composite ($S_{\text{BET}} = 1646 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and the ZIF8-NP support ($S_{\text{BET}} = 1641 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

6.2 Fe₃O₄-on-ZIF8-NP, Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂, Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP

The MW tubes were charged by the precursors as described in the Methods section at the beginning of the chapter and the MW-heating assisted reaction was conducted for a specified time under standard conditions (the reaction parameters are summarized in Table S5). The workup was standard, 2 ml of CH₃CN was used for each washing.

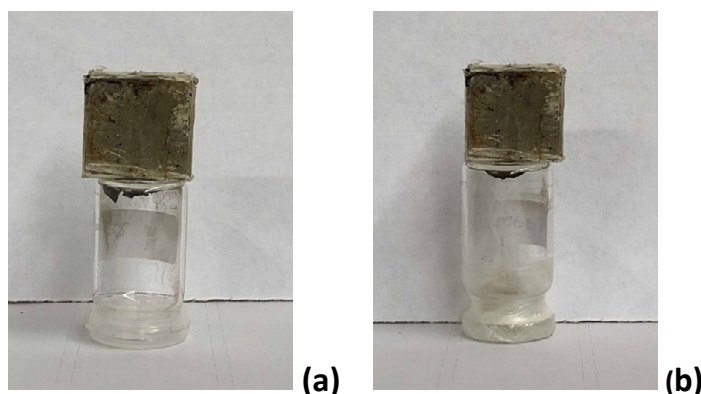


Fig. S39 Photos demonstrating the ferromagnetism of: (a) Fe₃O₄-on-ZIF8-NP and (b) Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂. The samples, consisting of fine non-sticky powder fell immediately after the removal of the magnet on the top of the vials.

The ferromagnetism of the particles did not disappear after prolonged exposure of the particles to the air.

Analytcs

TEM

Fe₃O₄-on-ZIF8-NP

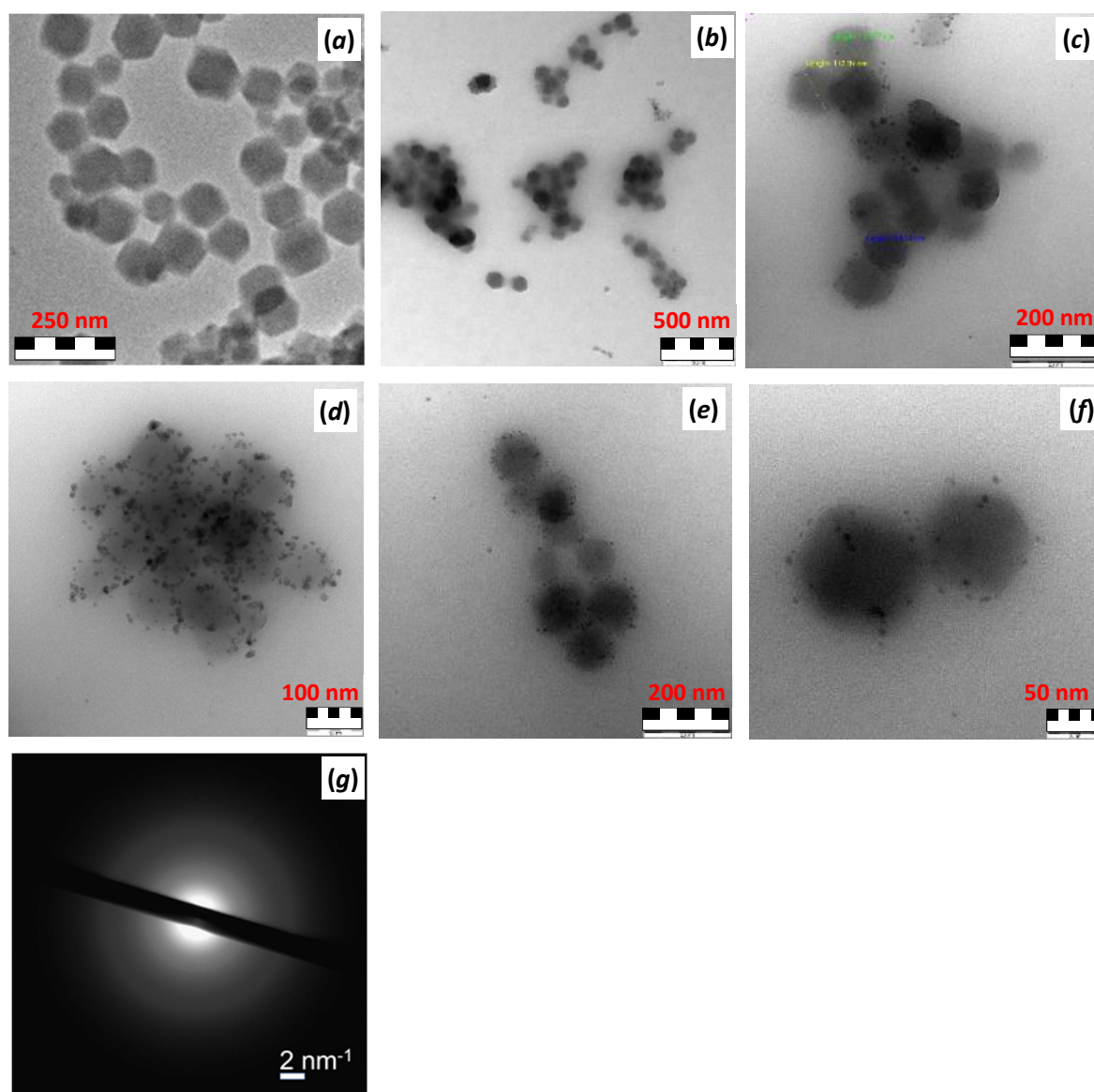


Fig. S40 Comparison of the TEM images of (a) ZIF8-NP [ZIF-8 prior to deposition: 83±12 nm] ; (b-f) Fe₃O₄-on-ZIF8-NP [Fe₃O₄: 5±2 nm; ZIF-8: 102±16 nm]; (g) SAED.

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-on-ZIF90NH}_2$

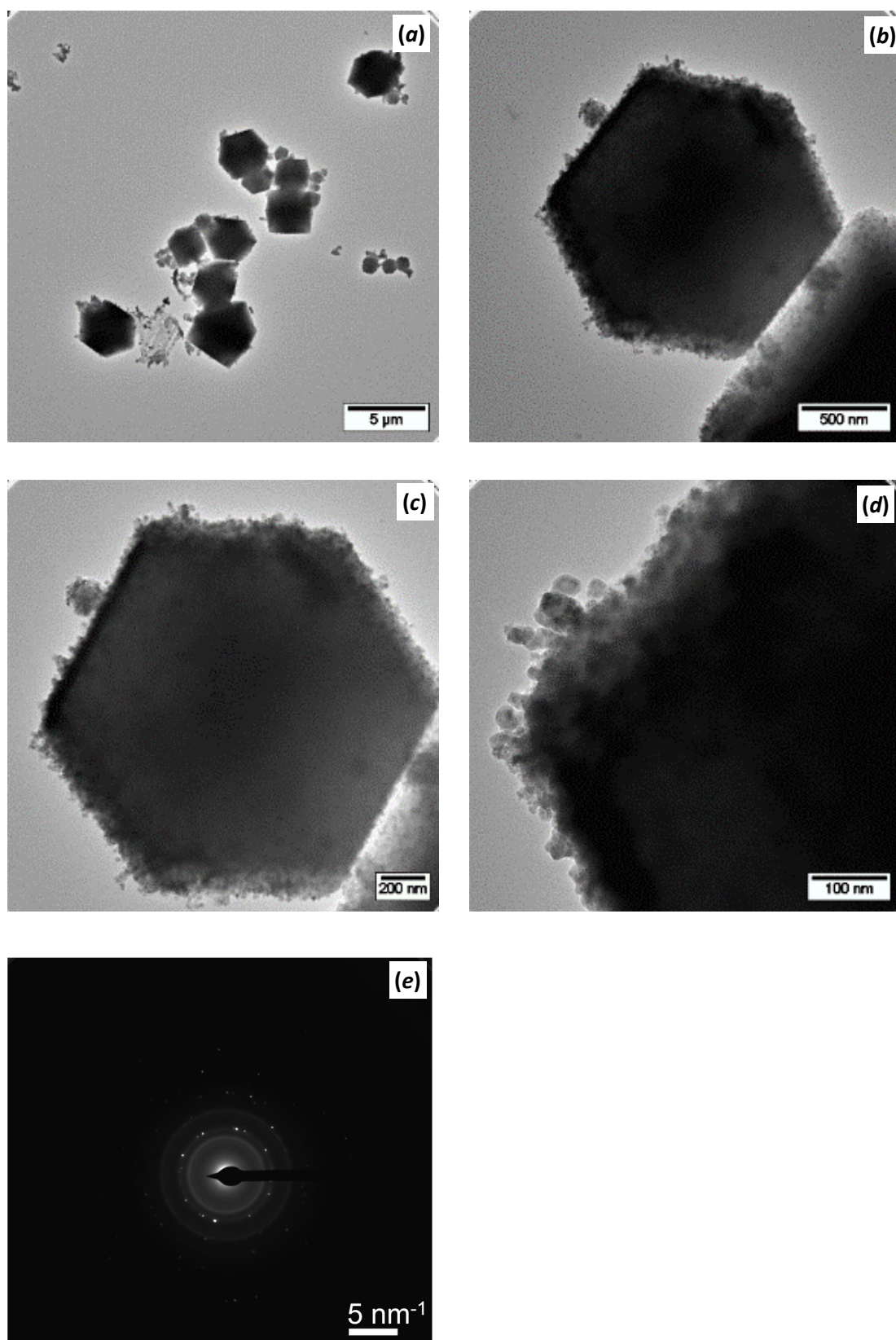


Fig. S41 (a-d) TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-on-ZIF90NH}_2$ [$2.5 \pm 1.0 \mu\text{m}$] and [Fe : $13 \pm 5 \text{ nm}$; ZIF-90-NH_2 : $2.5 \pm 1.0 \mu\text{m}$]; (e) (SAED).

Fe_3O_4 -on-ZIF90NH₂-NP

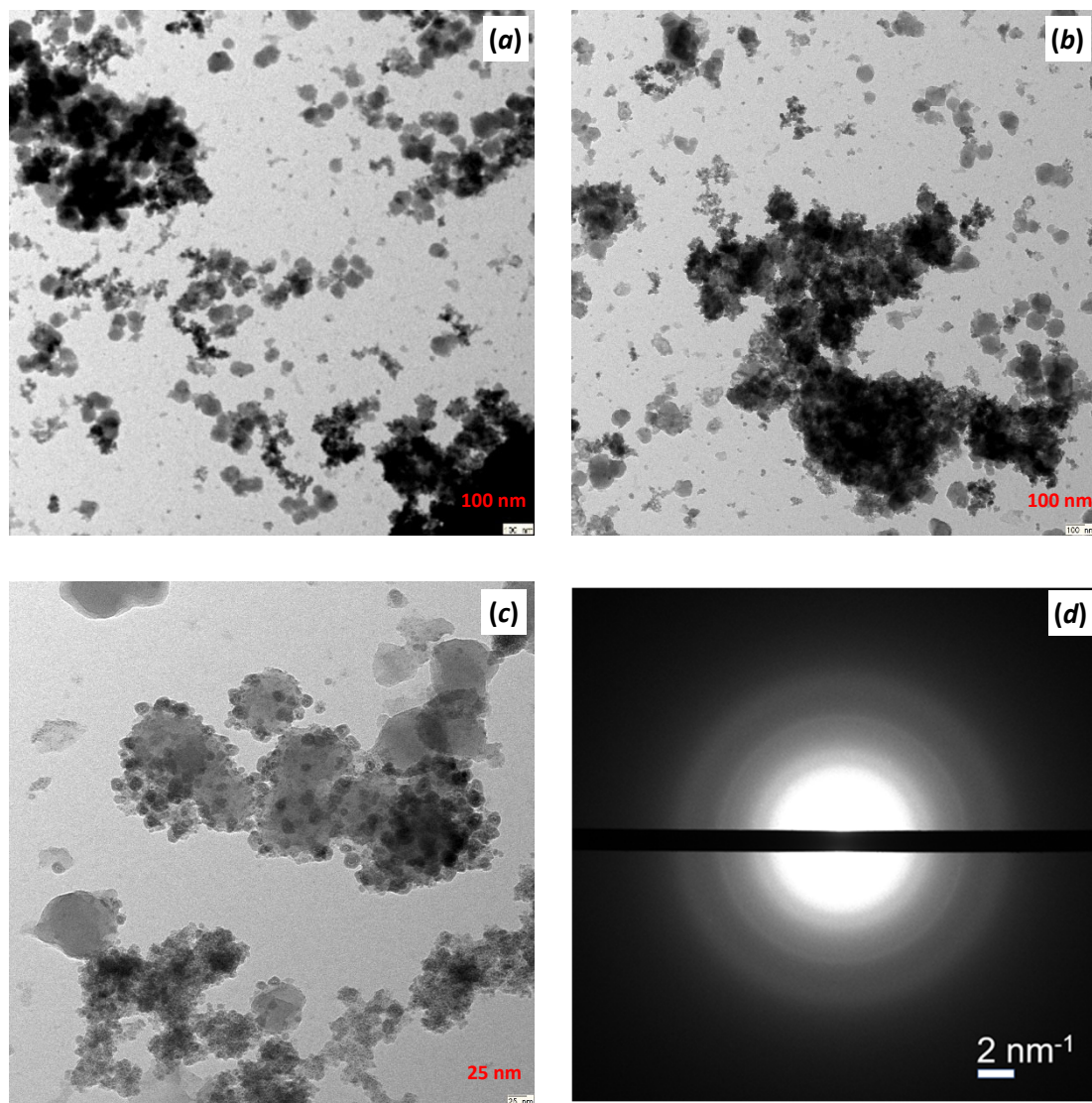


Fig. S42 (a-c) TEM images of Fe_3O_4 -on-ZIF90NH₂-NP [Fe: 11 ± 4 nm; ZIF-90NH₂-NP: 81 ± 14 nm]; (d) SAED.

SEM and EDX element mapping/composition

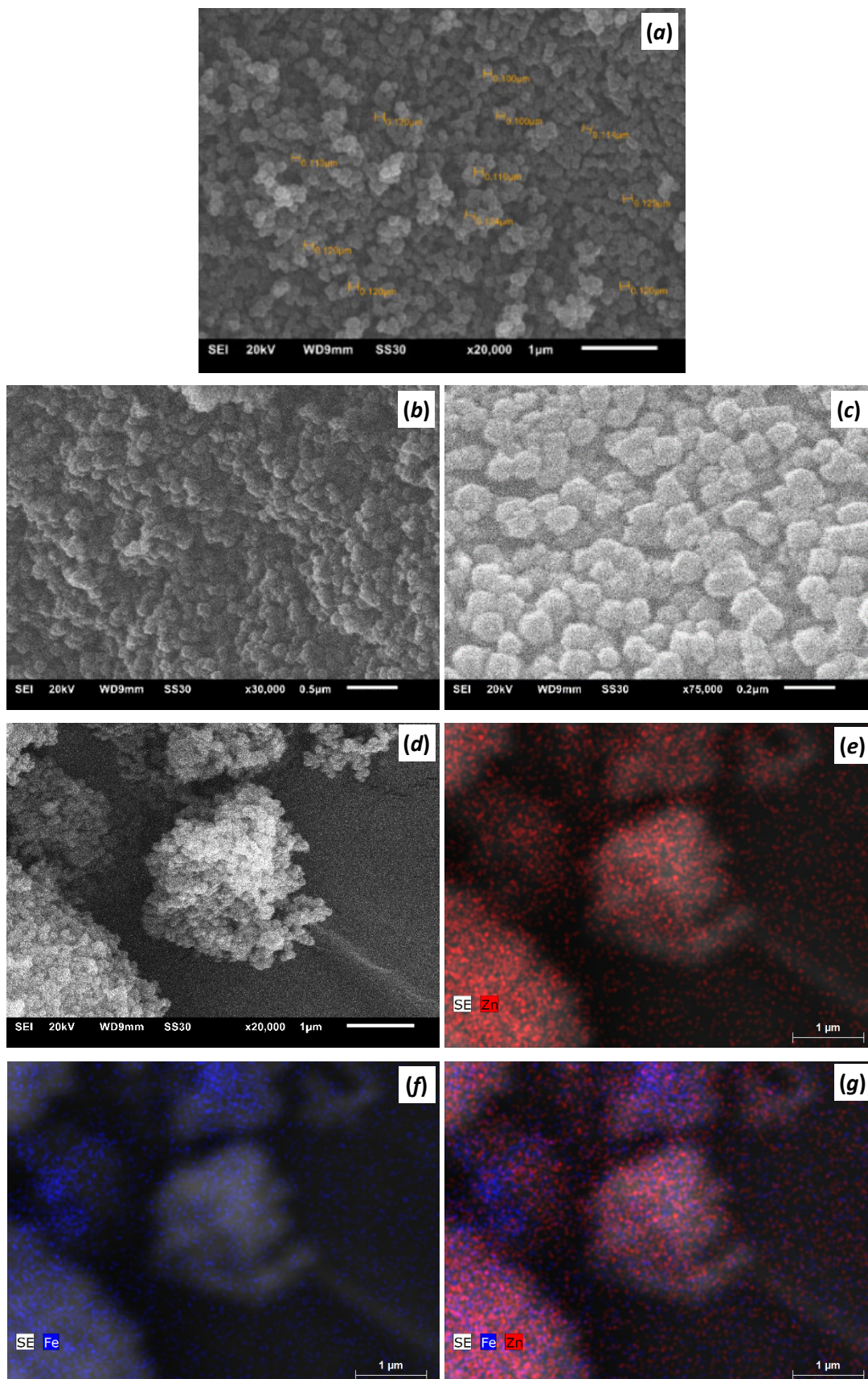


Fig. S43 SEM micrographs of: (a) ZIF8-NP and (b-d) Fe₃O₄-on-ZIF8-NP materials. (e-g) EDX-Mapping of Fe₃O₄-on-ZIF8-NP. Zn:Pd ratio is 4.98.

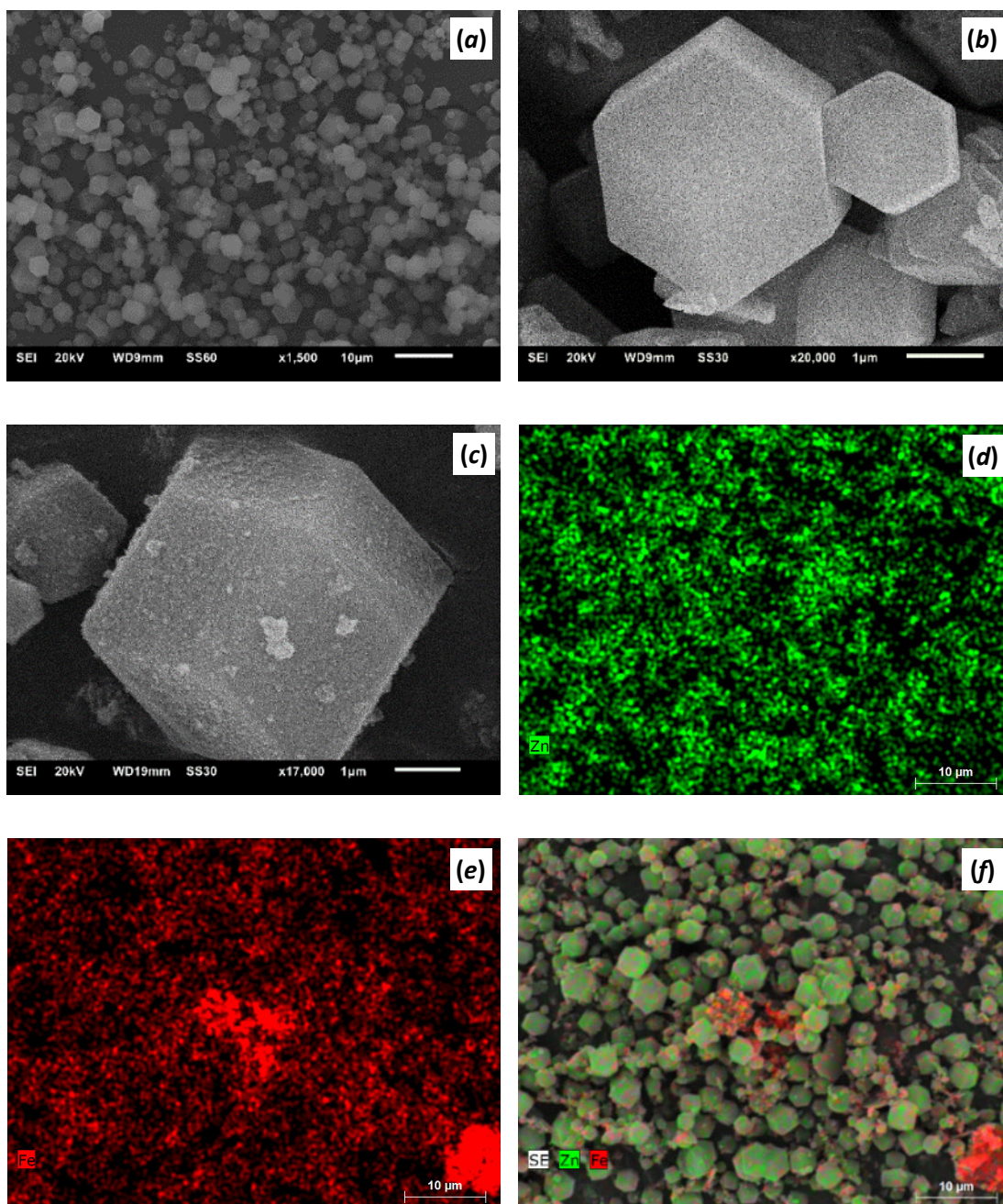


Fig. S44 SEM micrographs of (a,b) ZIF90NH₂ and (c) Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂.(d-f) EDX element mapping for Fe₃O₄-on-ZIF-90NH₂. Note that while there are some places with locally concentrated deposition of iron, the general distribution is fairly uniform, which is well visible on the overlay, pane (f). **Zn:Pd ratio is 3.24.**

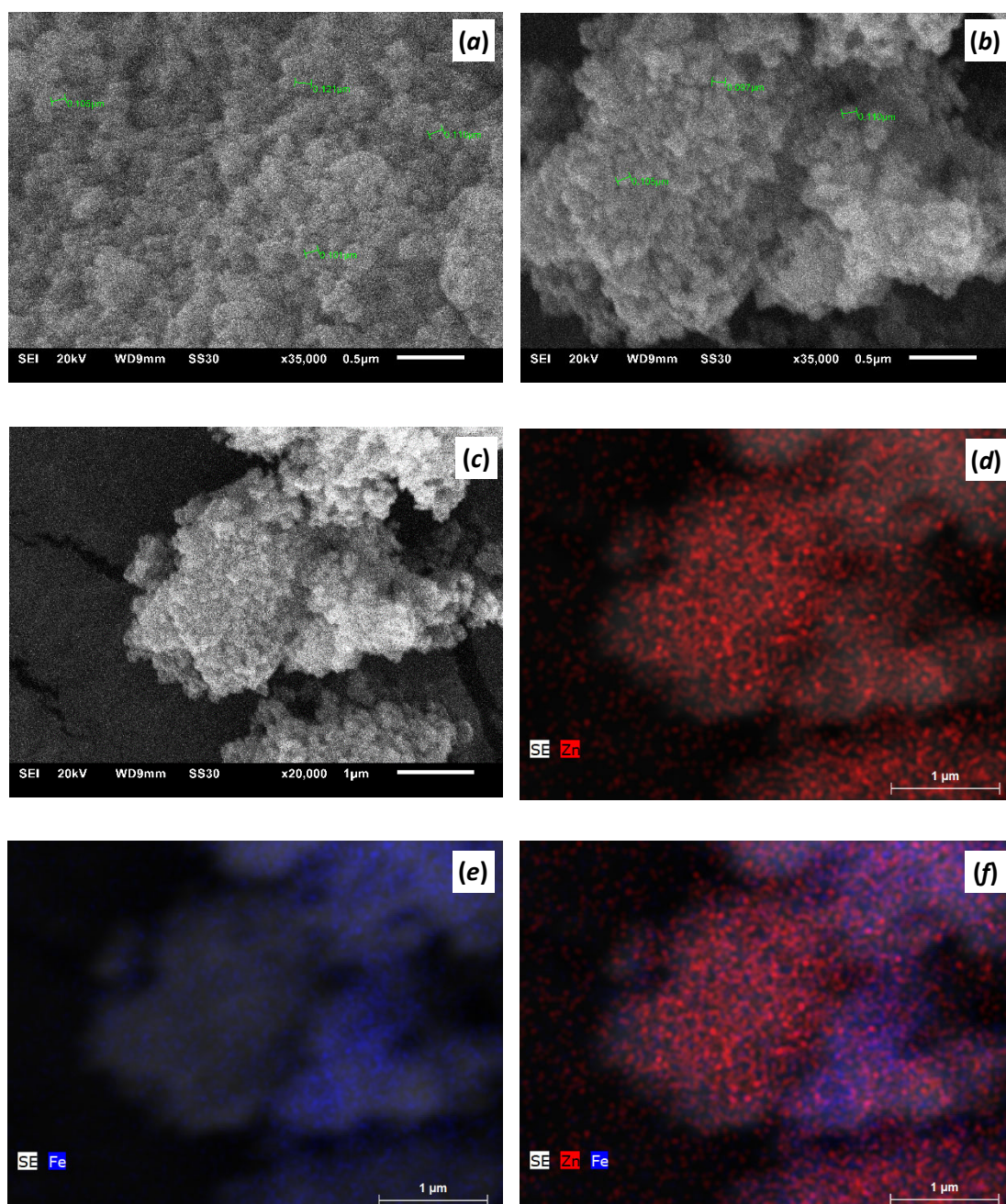


Fig. S45 SEM micrographs of: (a) ZIF90NH₂-NP; (b,c) Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP; (d-f) EDX element mapping for Fe₃O₄-on-ZIF-90NH₂-NP. Note the presence of Fe on all surface, even if certain variation is noticeable. **Zn:Fe ratio is 0.79.**

AAS and SEM/EDX based Fe-content comparison

Sample	AAS Fe-content [% _{atom}]	SEM-EDX Fe-content [% _{atom}]
Fe ₃ O ₄ -on-ZIF8-NP	11.86	16.71
Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂	21.54	1.38 (outlier)*
Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂ -NP	16.69	55.58 (outlier)*

*-outliers were sometimes observed for SEM and particularly TEM due to the limited amount of measurements (samplings). The problem is particularly typical for STEM with a very small sampling area (see also Table S6 for an example).

PXRD

The PXRD patterns of the Fe_3O_4 -on-MOFNP particles are nearly coinciding with the ones for the MOFs, suggesting the amorphicity of the iron-containing species. However, the presence of Fe_3O_4 is unambiguous due to the ferromagnetism of the samples, both before and after exposure to air. In a number of cases, the presence of Fe_3O_4 is evident from the SAED imaging.

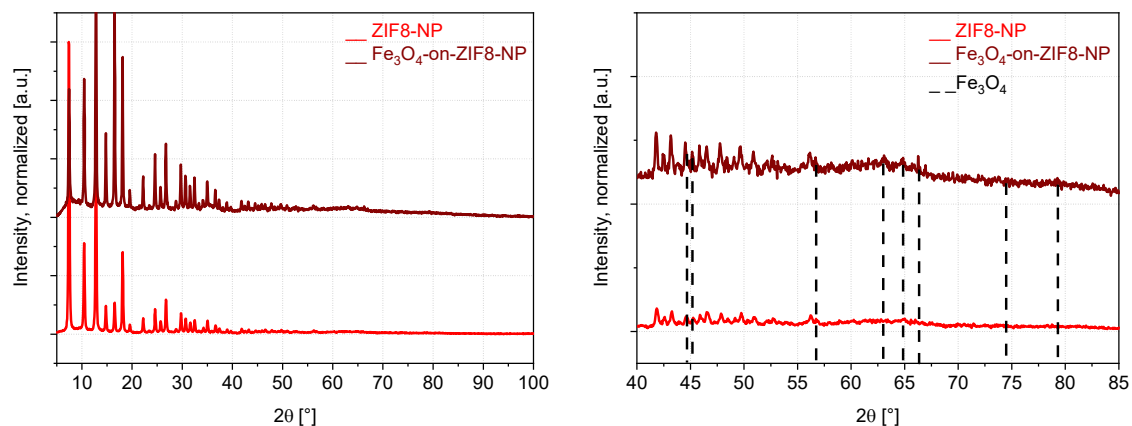


Fig. S46 Comparison of the PXRD patterns of Fe_3O_4 -on-ZIF8-NP and the ZIF8 support. The peak positions corresponding to Fe_3O_4 are overlaid in the expansion (right).

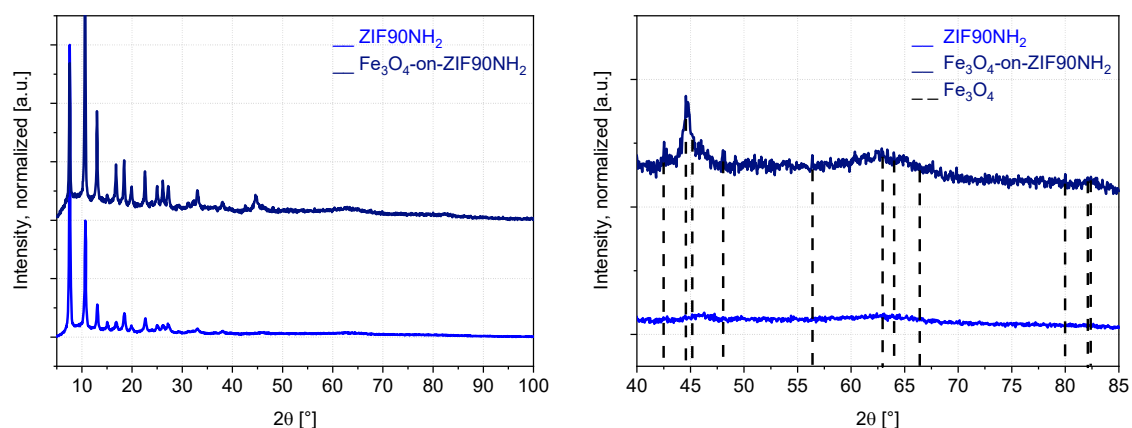


Fig. S47 Comparison of the PXRD patterns for the Fe_3O_4 -on-ZIF90NH₂ and the ZIF90NH₂ support. The peak positions corresponding to Fe_3O_4 are overlaid in the expansion (right).

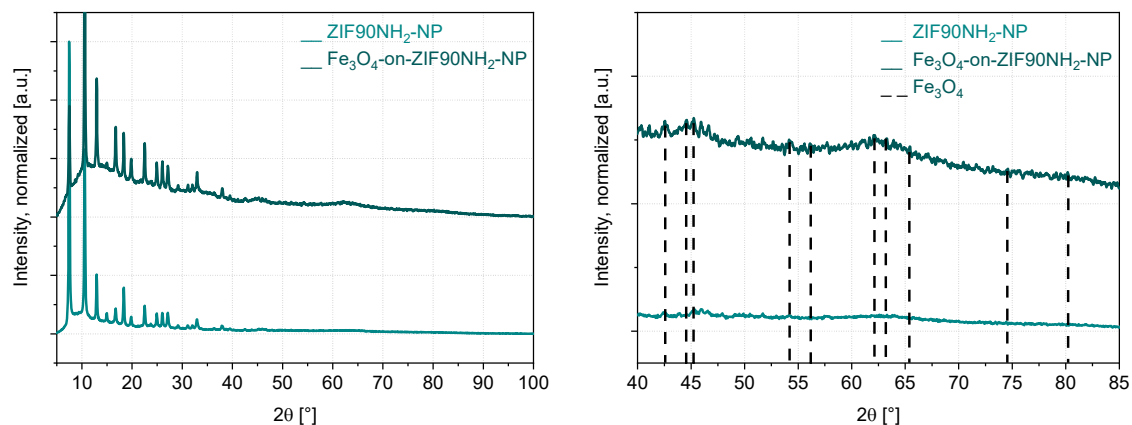


Fig. S48 Comparison of the PXRD patterns for the Fe_3O_4 -on-ZIF-90-NH₂-NP and the ZIF90NH₂-NP support. The peak positions corresponding to Fe_3O_4 are overlaid in the expansion (right).

N₂ adsorption

The samples were activated at ~120-140 °C during ~12 h. The strong decrease of the surface area of Fe₃O₄-on-ZIF8-NP compared to ZIF8-NP is believed to take place due to pore obturation.

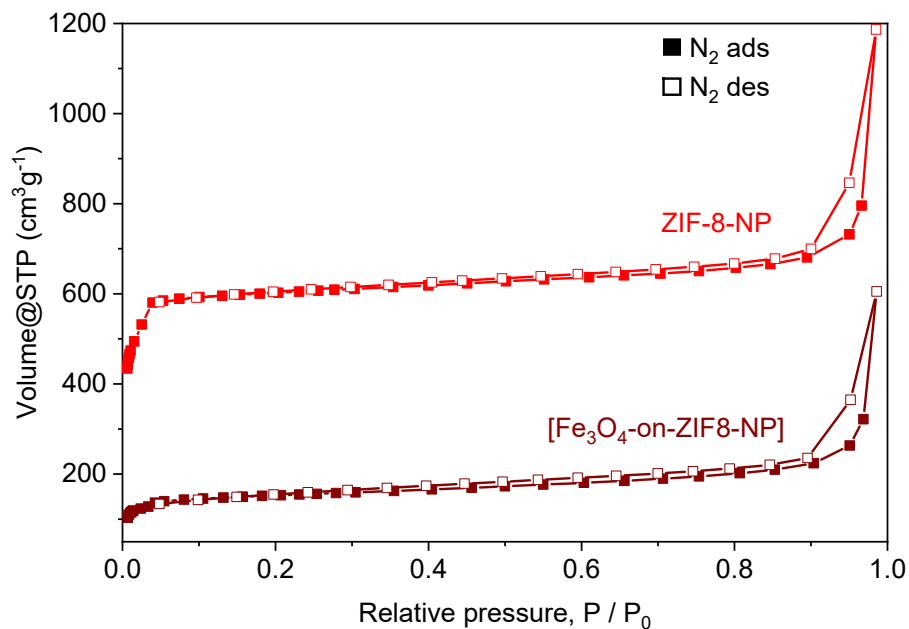


Fig. S49 N₂ adsorption isotherms for the Fe₃O₄-on-ZIF8-NP composite ($S_{\text{BET}} = 568 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and the respective ZIF8-NP support ($S_{\text{BET}} = 2295 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for this case; note that the supports were synthesized in different batches, hence the value is varied).

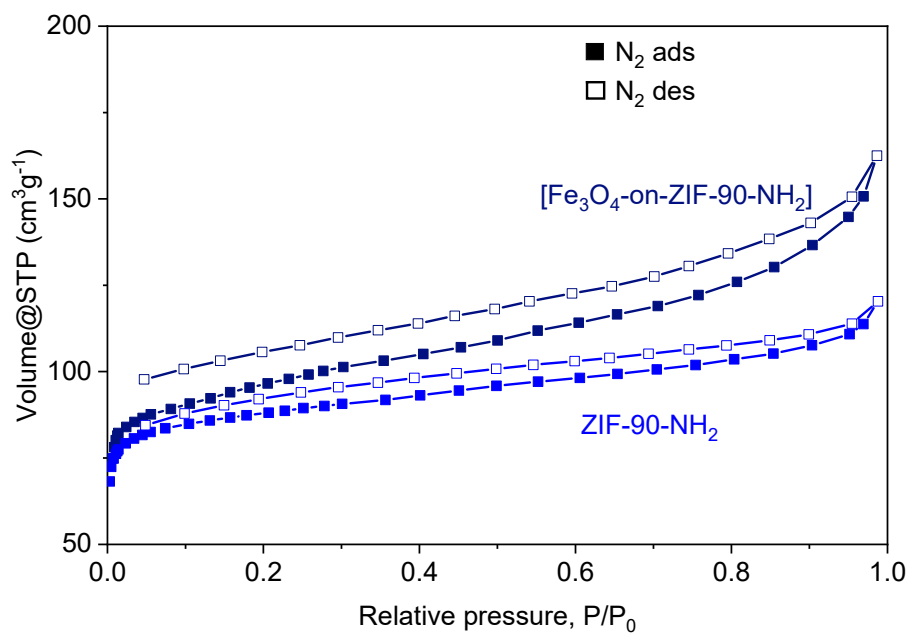


Fig. S50 N₂ adsorption isotherms for the Fe₃O₄-on-ZIF-90-NH₂ composite ($S_{\text{BET}} = 362 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and the Fe₃O₄-on-ZIF-90-NH₂ support ($S_{\text{BET}} = 344 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

6.3 Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NPs, Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂, Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP, Pd/Fe₃O₄-on-MAF66

The MW tubes were charged by PdCl₂, MOF materials, and [BMIm]NTf₂ in a glovebox; the mixture was processed in the MW reactor (see the Methods section on p.32; the quantities of the reactants and the reaction parameters are summarized in Table S5). After the treatment and cooling, the tubes were returned to the glove box and Fe₂(CO)₉ was added. The MW-treatment was repeated, followed by a standard work up with 4 ml of CH₃CN used during each of the three washing cycles per 1 g of the initially used ionic liquid (Methods section).



Fig. S51 Photos demonstrating the ferromagnetism of the Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP after washing in the MW-tube via the action of the magnet (the black layer near the cube-shaped magnet is the sample with the magnetic stirring bar on top of it). The photo is taken on a sample under inert atmosphere, but the ferromagnetism is retained in the air for days at least (seemingly indefinite time).

Analytics

TEM

Pd-on-ZIF8-NP (1-st stage towards Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP)

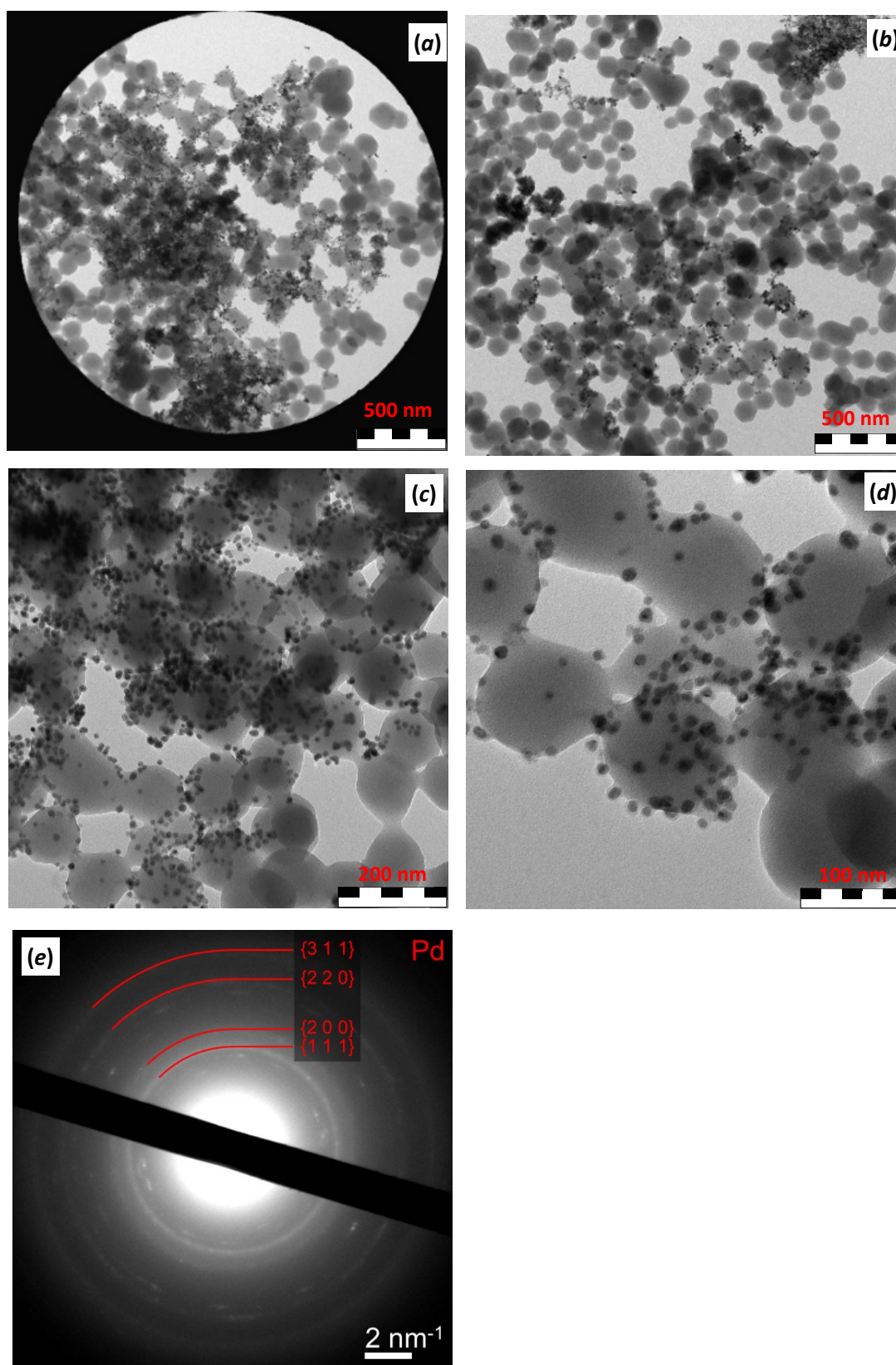


Fig. S52 (a-d) TEM images of Pd-on-ZIF8-NP [Pd: 11±2 nm; ZIF-8: 113±17 nm]; (e) SAED.

Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP (2-nd stage towards Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP)

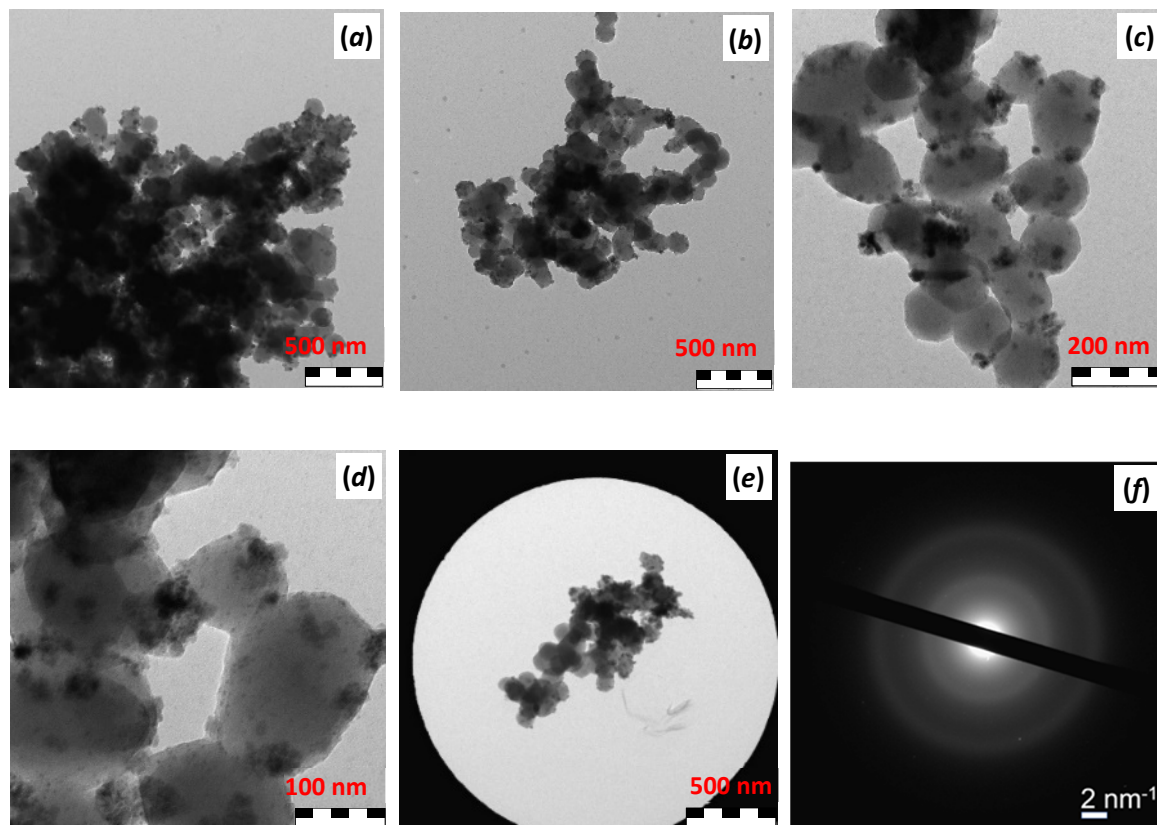


Fig. S53 (a-e) TEM images of Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP [Pd: 11±2 nm; Fe: could not be reliably determined due to low contrast; ZIF-8: 113±17 nm]; (f) SAED.

Pd-on-ZIF90NH₂ (1-st stage towards Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂)

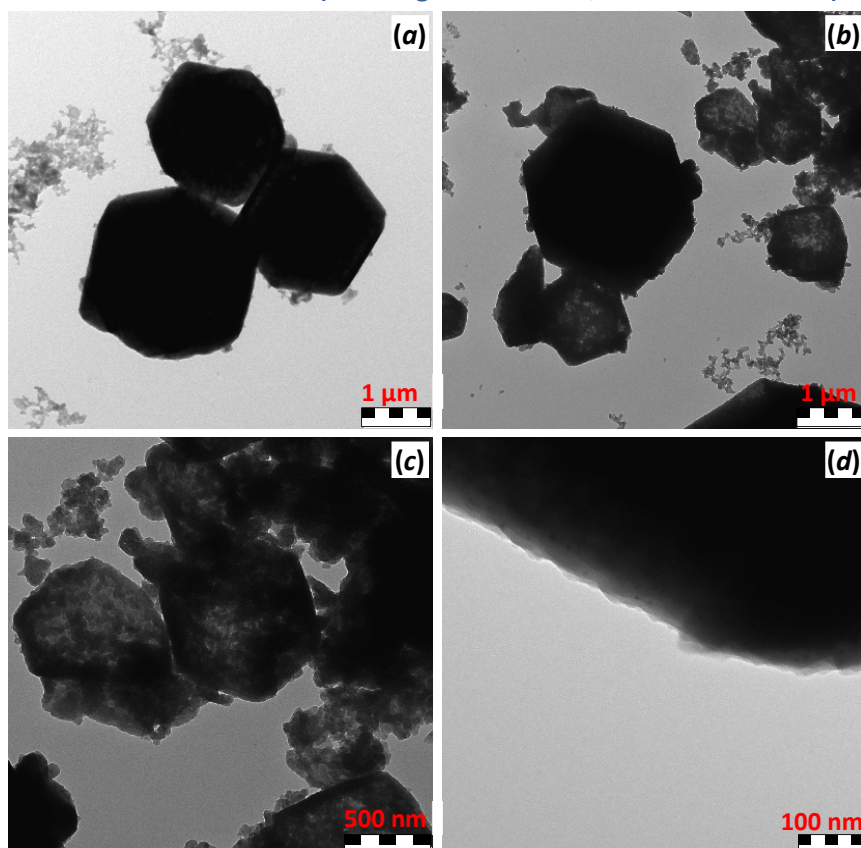


Fig. S54 (a-d) TEM images of Pd-on-ZIF90NH₂ [Pd: 6±1 nm; ZIF-90-NH₂: 2.4±0.6 μm].

Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂ (2-nd stage towards Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂)

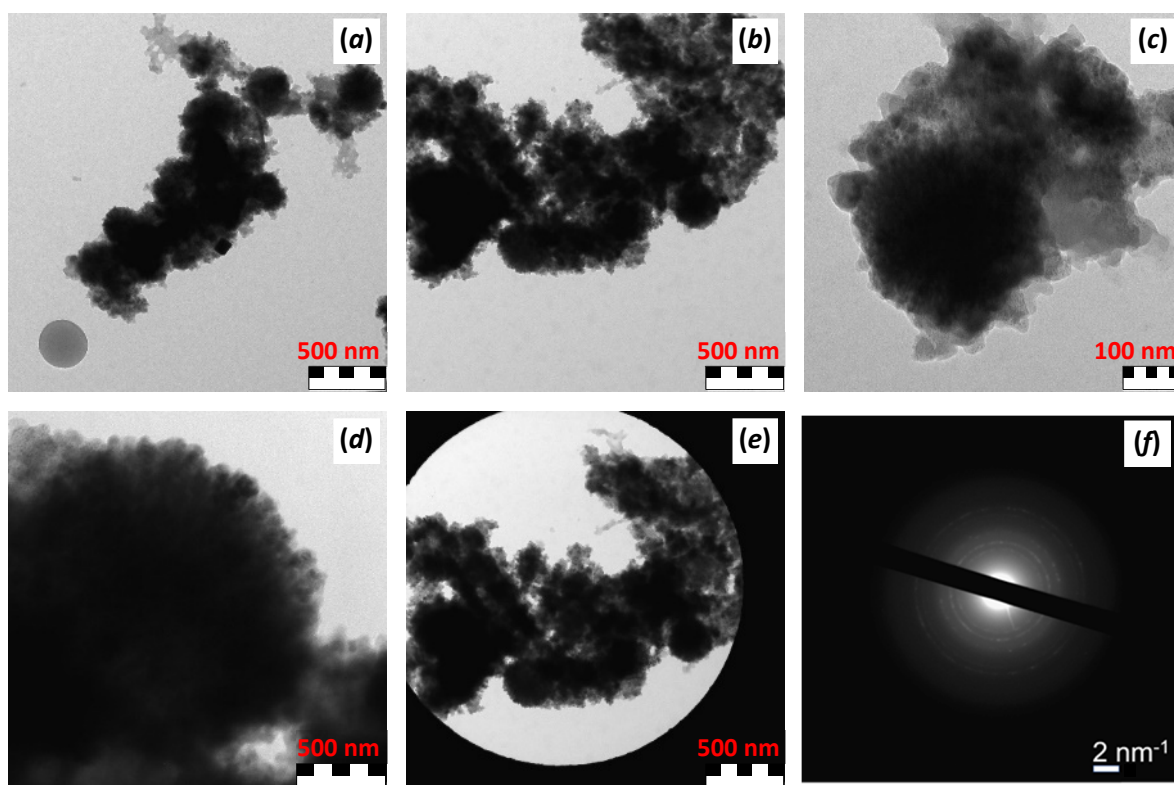


Fig. S55 (a-e) TEM images of Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂ [Pd: 6±1 nm; Fe: could not be reliably determined due to low contrast; ZIF-90-NH₂: 2.4±0.6 μm]; (f) SAED.

Pd-on-ZIF90NH₂-NP (1-st stage towards Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP)

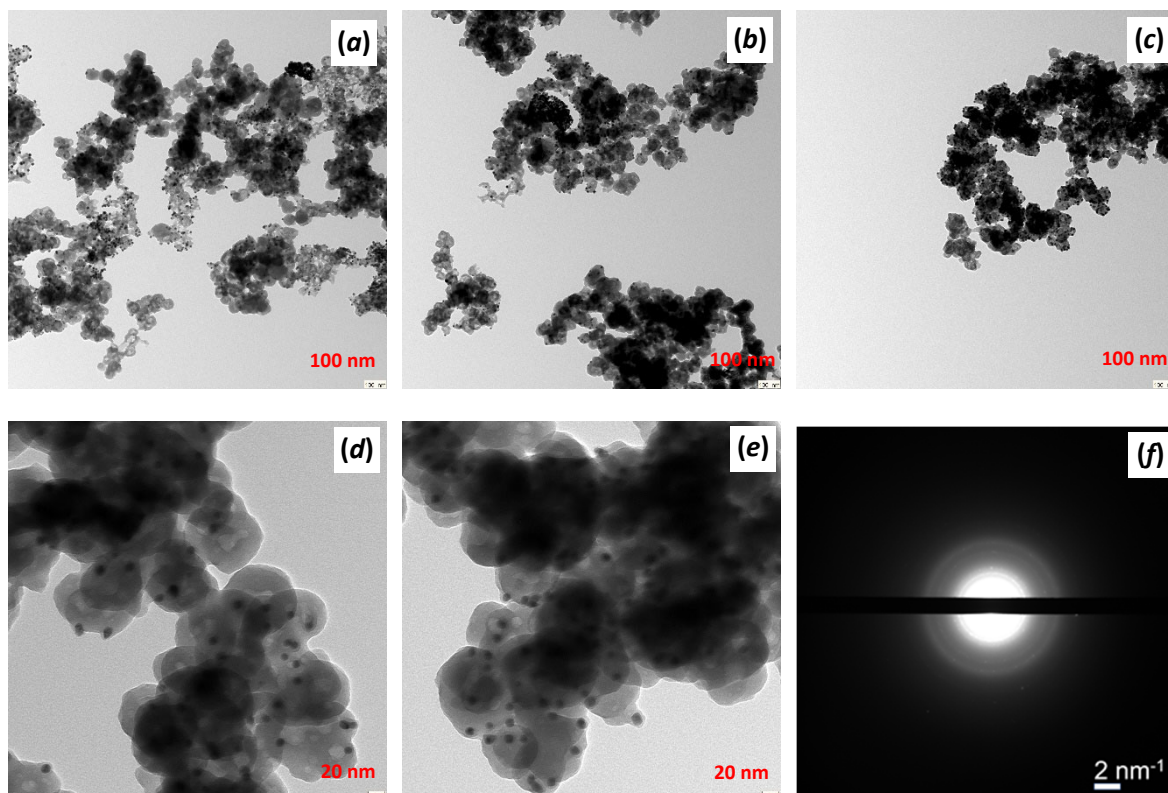


Fig. S56 (a-e) TEM images of Pd-on-ZIF90NH₂-NP [Pd: 10±3 nm; ZIF-90-NH₂-NP: 74±12 nm]; (f) SAED

Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP (2-nd stage towards Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP)

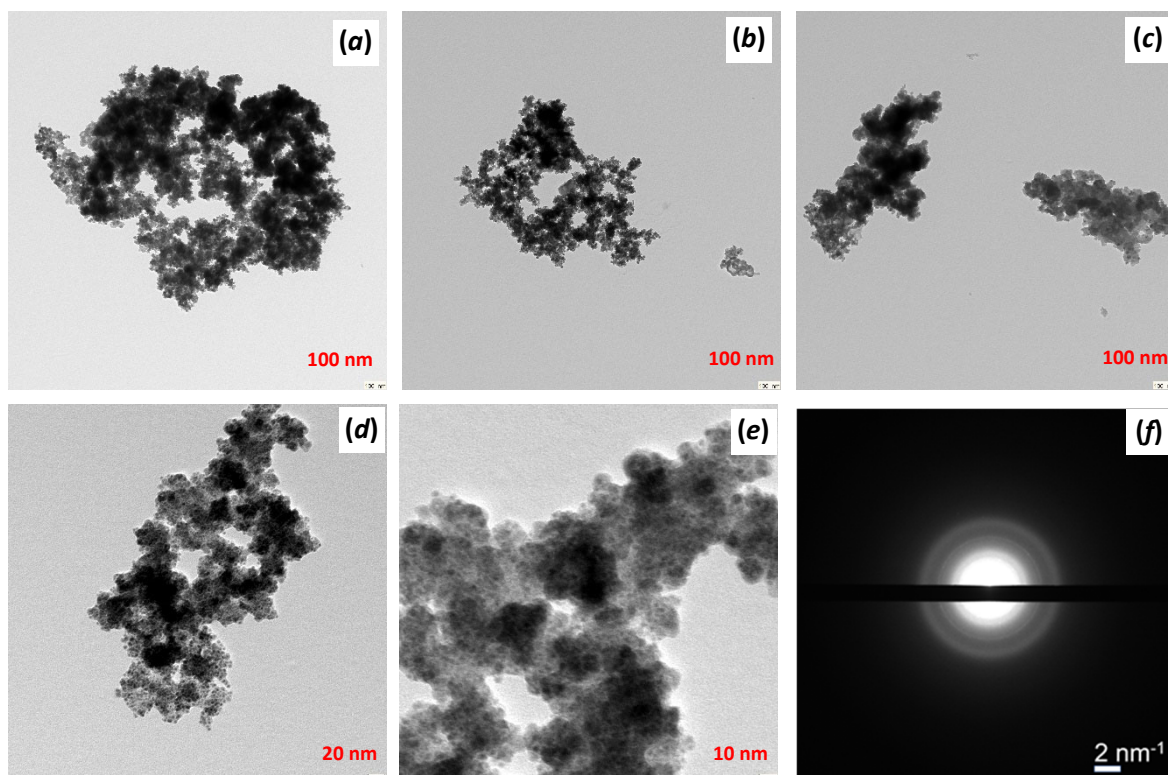


Fig. S57 (a-e) TEM images of Pd-Fe-on-ZIF90NH₂-NP [Pd: 10±3 nm; Fe: cannot be reliably determined due to low contrast; ZIF-90-NH₂-NP: 70±22 nm]; (f) SAED.

Pd-on-MAF66 (1-st stage towards Pd/Fe₃O₄-on-MAF66)

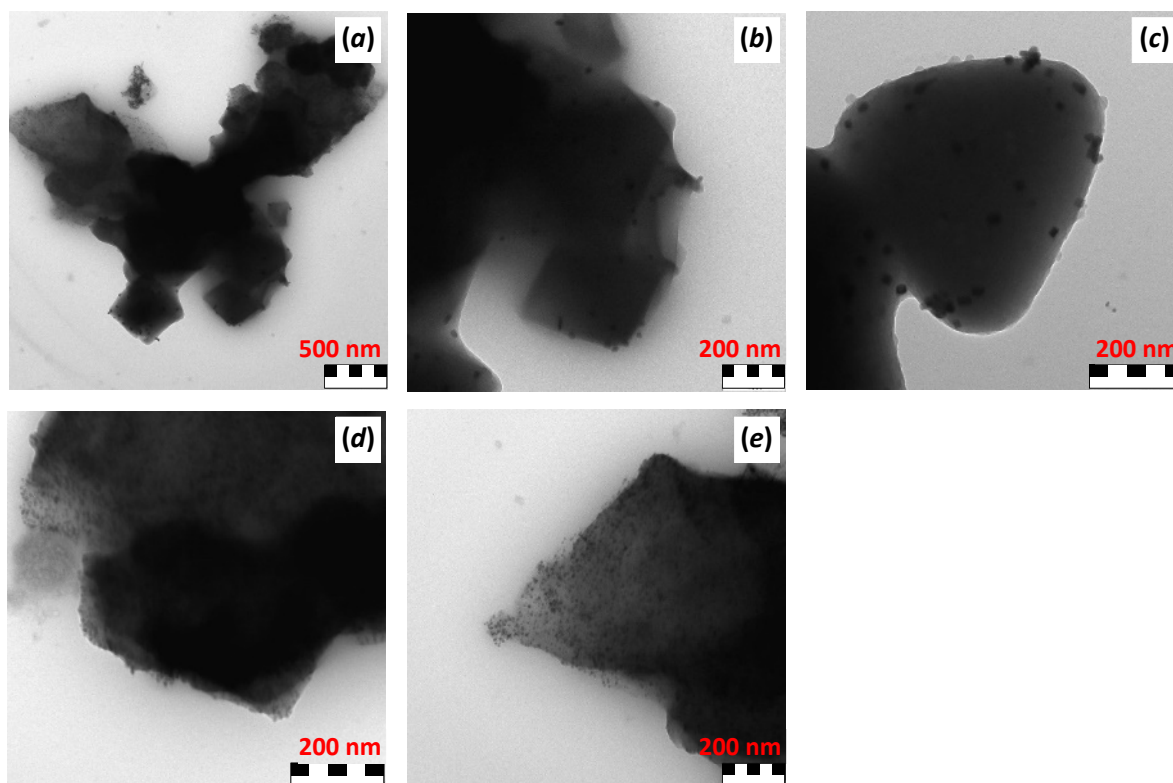


Fig. S58 (a-e) TEM images of Pd-on-MAF66 [Pd: 8 ± 5 nm; MAF-66: 430 ± 180 nm]

Pd/Fe₃O₄-on-MAF66 (2-nd stage towards Pd/Fe₃O₄-on-MAF66)

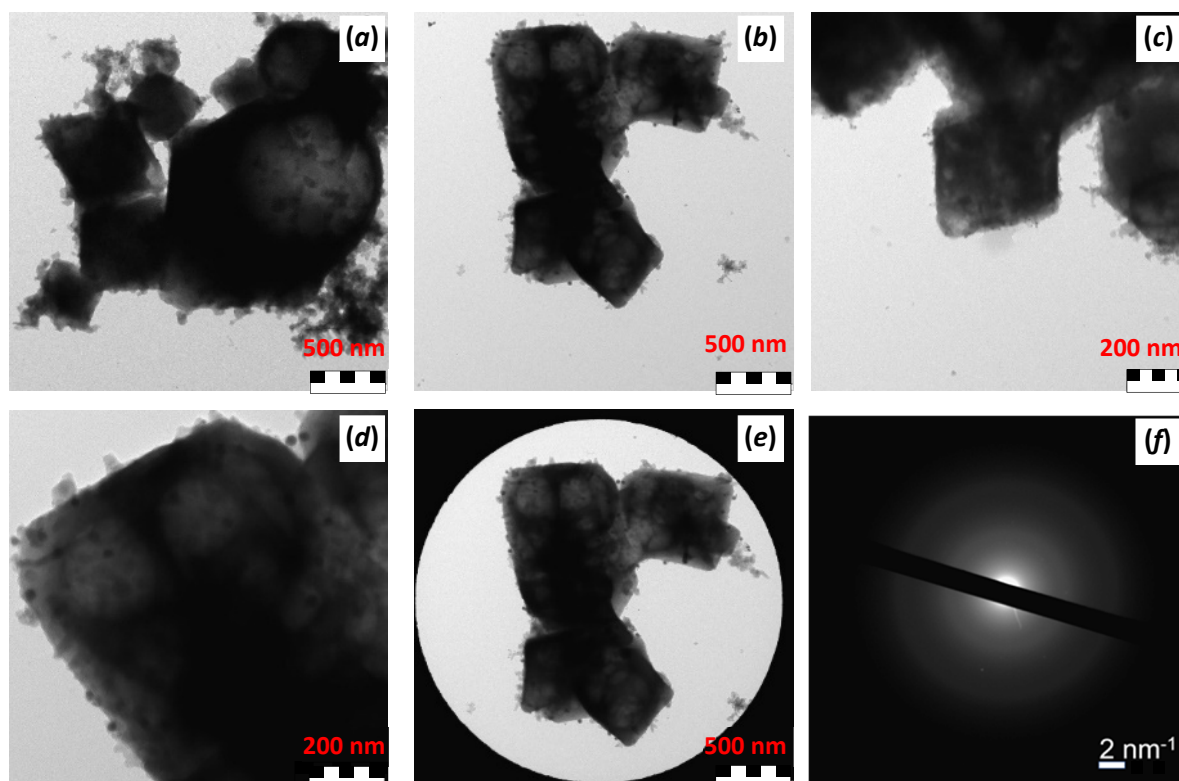


Fig. S59 (a-e) TEM images of Pd/Fe₃O₄-on-MAF-66 [Pd: 8 ± 5 nm; Fe: could not be reliably determined due to low contrast; MAF-66: 430 ± 180 nm]; (f) SAED.

STEM and EDX element mapping

Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP

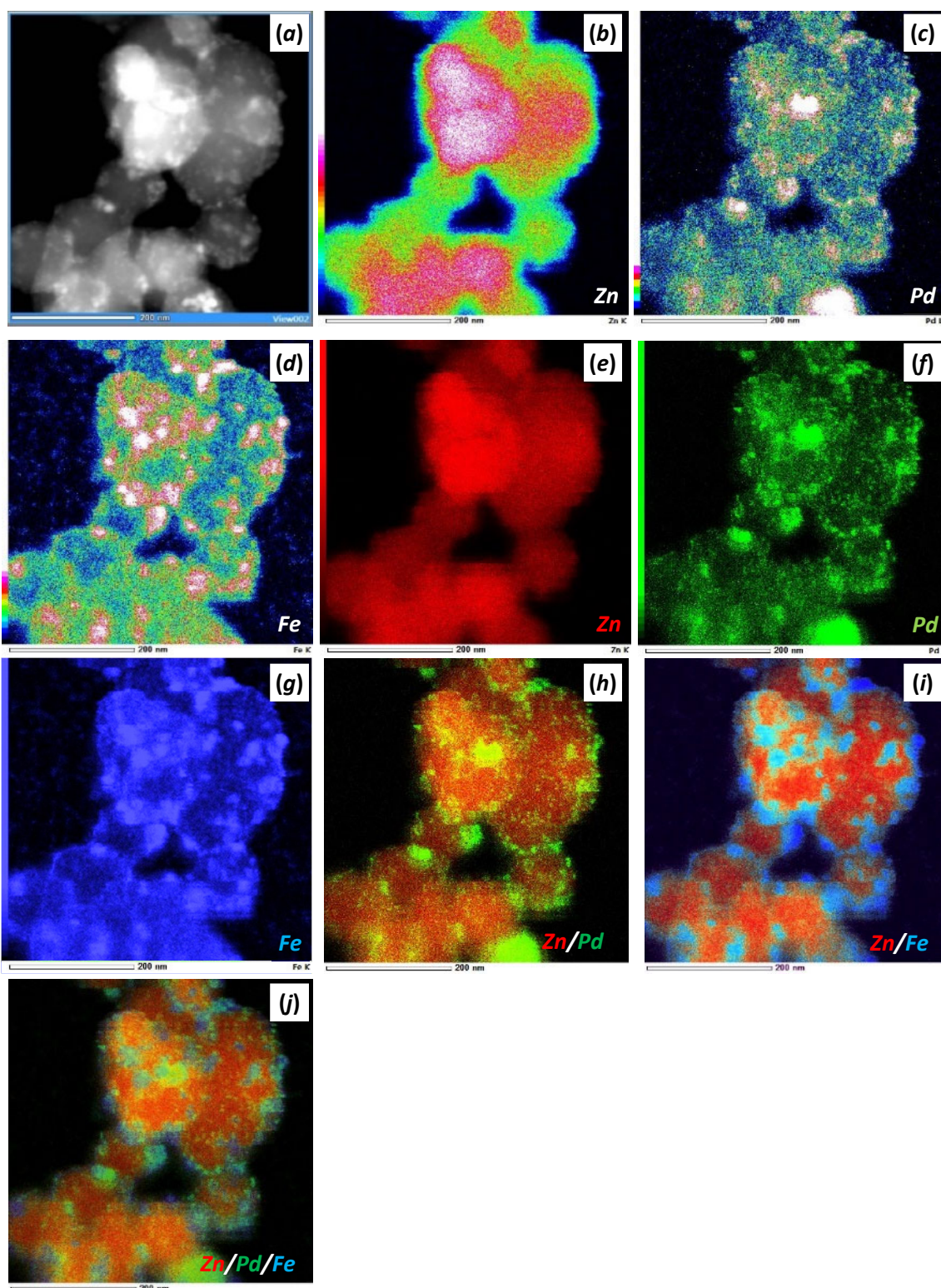


Fig. S60 (a) STEM image Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP; (b-k) TEM-EDX element mappings for Zn, Pd and Fe and their combinations using different approaches (200 nm scalebar): (b-d) the color-based mapping, where the concentration is represented by the color's wavelengths: [black = minimum]-blue-...-red-[white = maximum]]; (e-j) the color saturation based mapping, where the concentration is represented by the color's saturation, with black and white corresponding to the minimum and maximum concentrations.

Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP

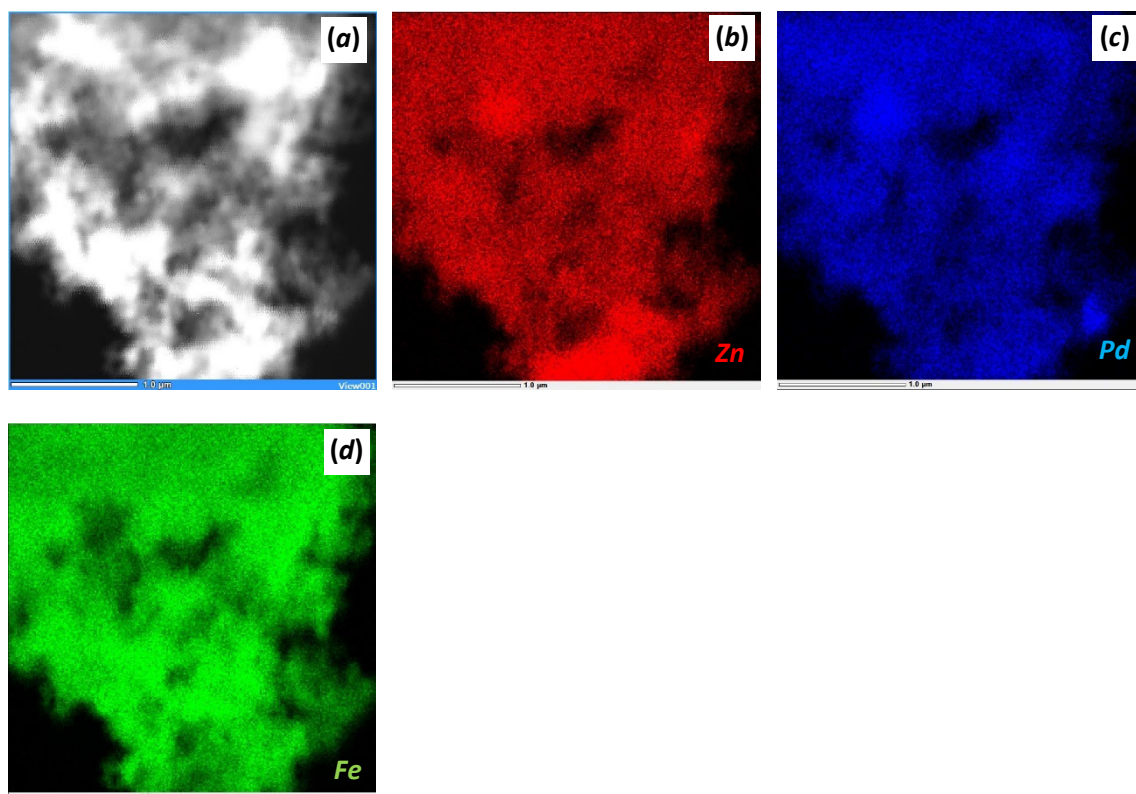


Fig. S61 (a) STEM image Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP with black and white corresponding to the minimum and maximum concentrations, followed by (b-d) TEM-EDX element mappings for Zn, Pd, and Fe (1.0 μm scalebar) with color saturation increasing with concentration (pure color corresponds to maximum and black to minimum concentrations).

SEM and EDX element mapping/composition

Pd-on-ZIF8-NP (1-st stage towards Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP)

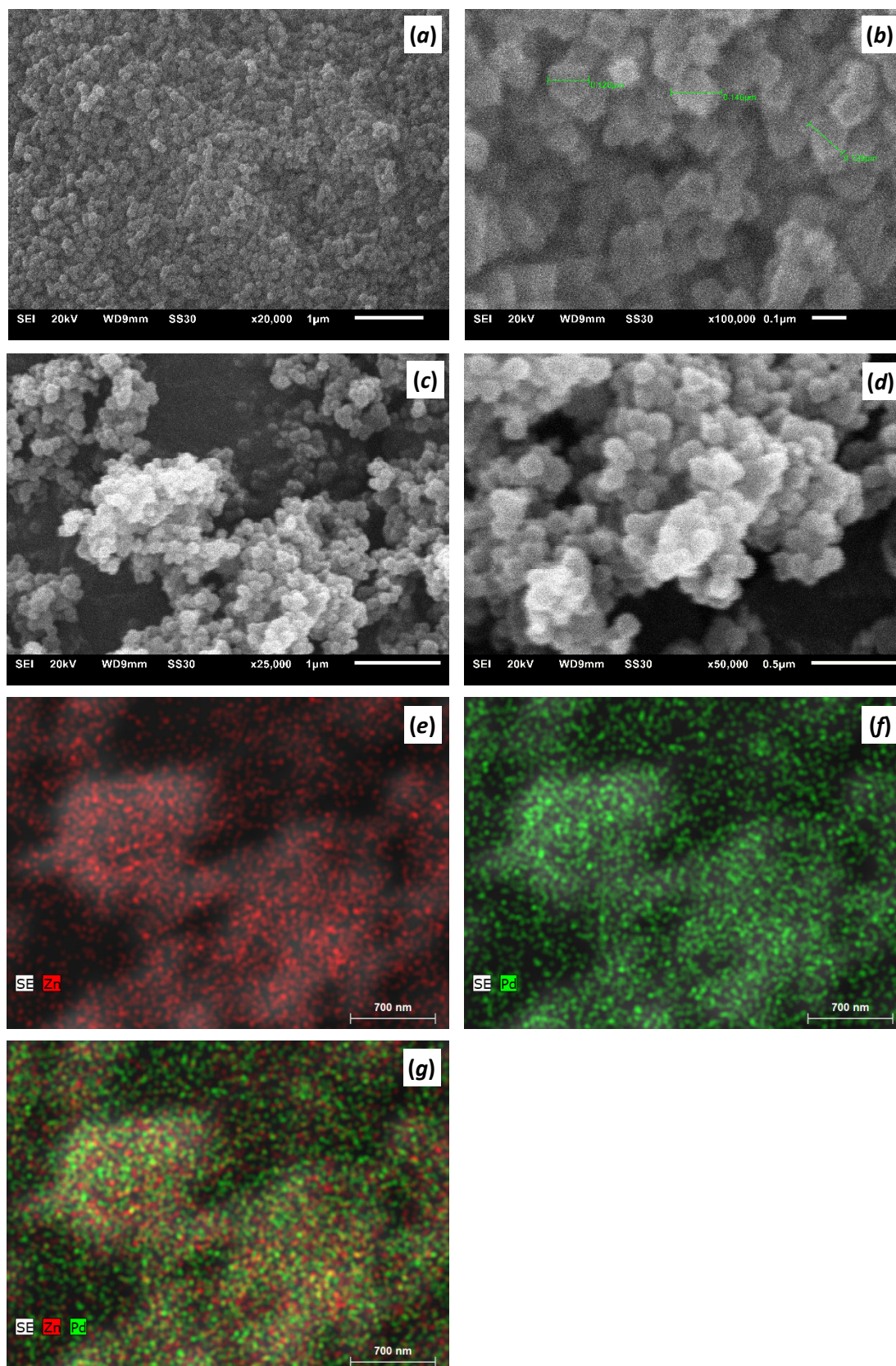


Fig. S62 SEM micrographs of (a,b) the ZIF8-NPs prior to synthesis and (c,d) the resultant Pd-on-ZIF8-NP (first stage towards Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP). (e-g) EDX element mapping for Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP. **Zn:Pd ratio is 34.3** (outlier, see Table S6 for more explanations).

Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP (2-nd stage towards Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP)

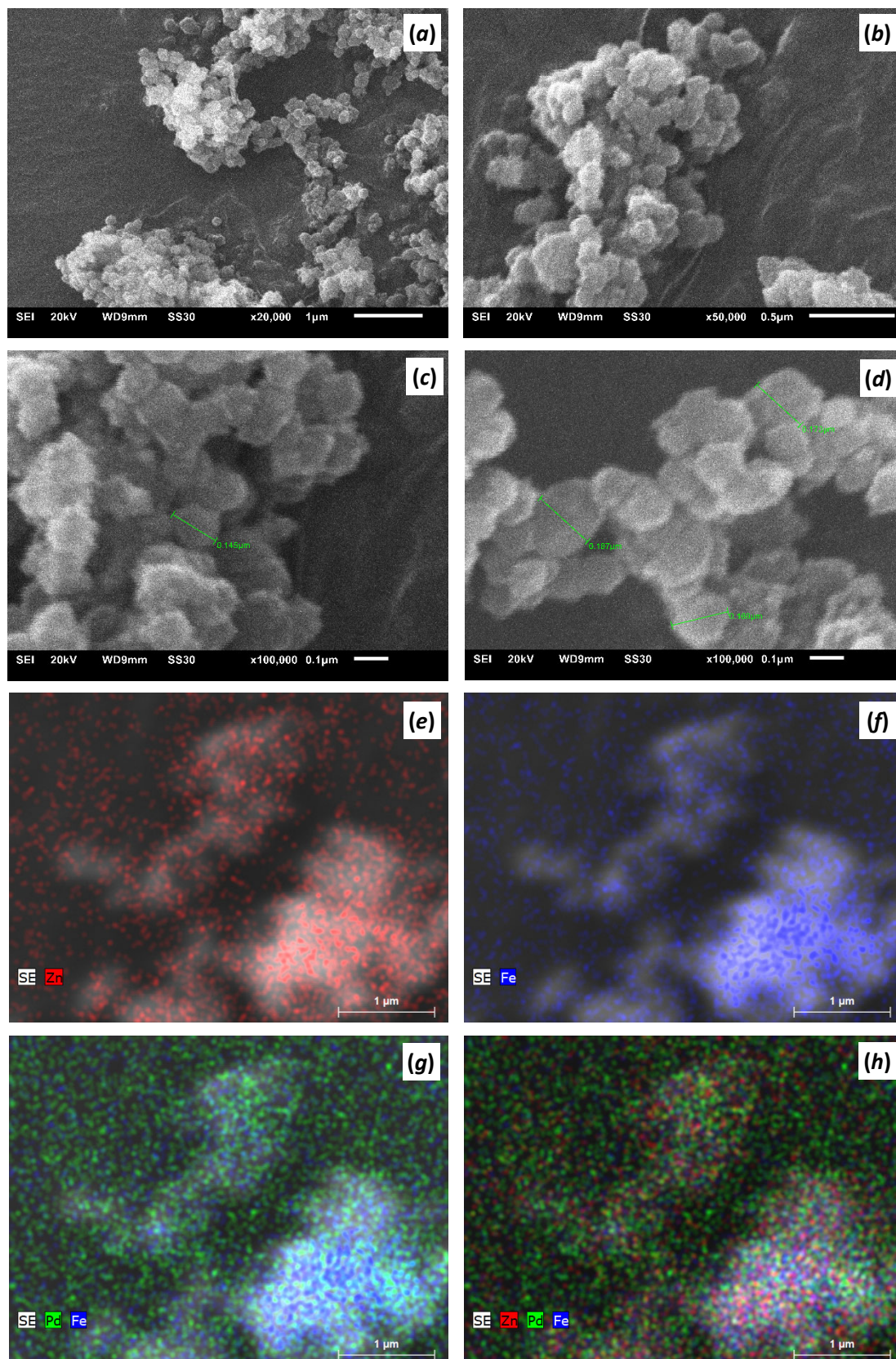


Fig. S63 (a-d) SEM micrographs of Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP; (e-h) Zn/Pd/Fe₃O₄-EDX element mapping for Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP material; note the uniform distribution on overlay, pane (h). Zn:Pd:Fe ratio is 5.34:6.93:1.

Pd-on-ZIF90NH₂ (1-st stage towards Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂)

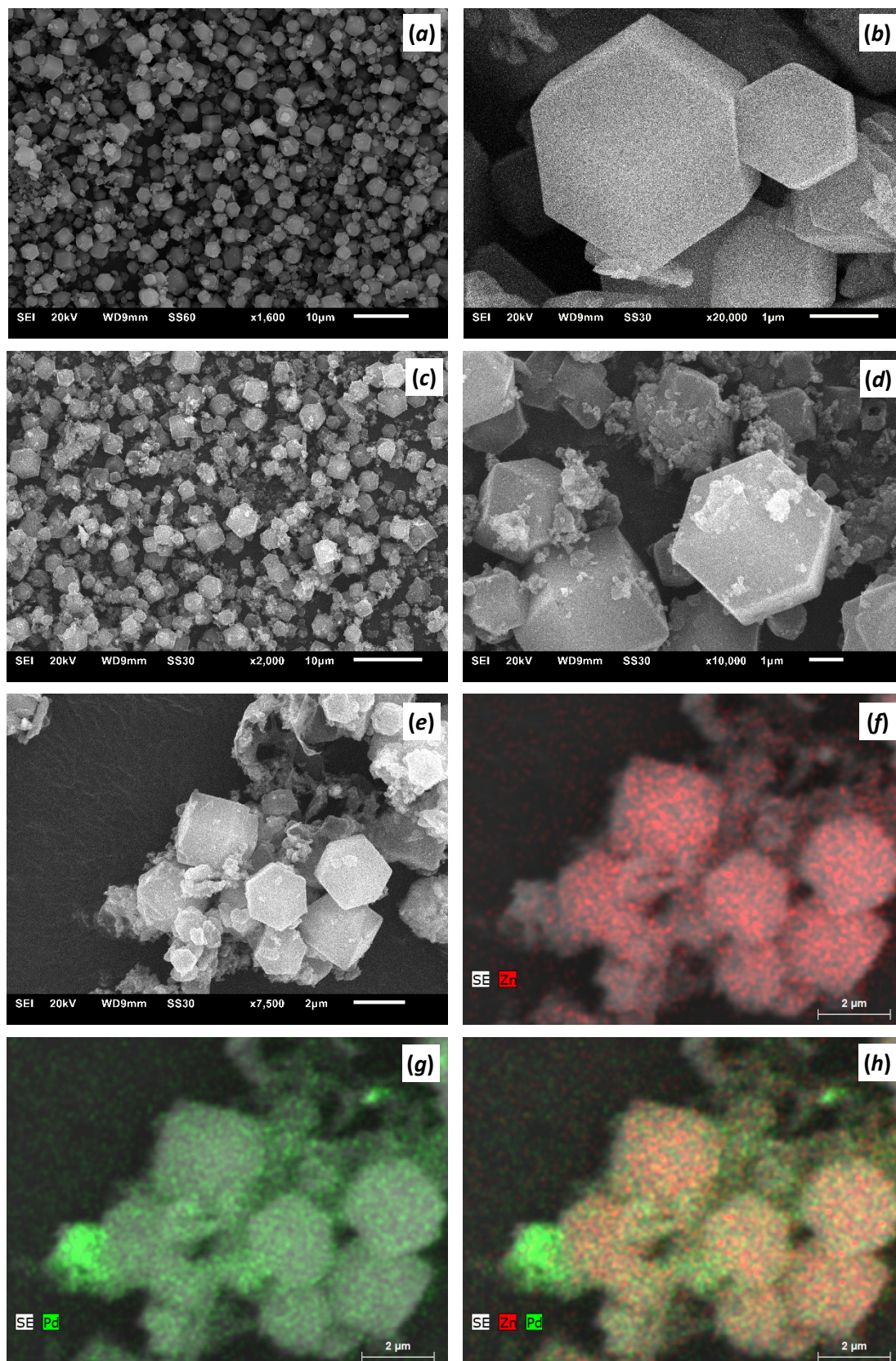


Fig. S64 (a-b) SEM micrographs of ZIF90NH₂; (c-e) SEM micrographs of Pd-on-ZIF90NH₂; (f-h) Zn/Pd-EDX element mapping for Pd-on-ZIF90NH₂ material. **Zn:Pd ratio is 5.22** (outlier, see Table S6 for more explanations).

Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂ (2-nd stage towards Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂)

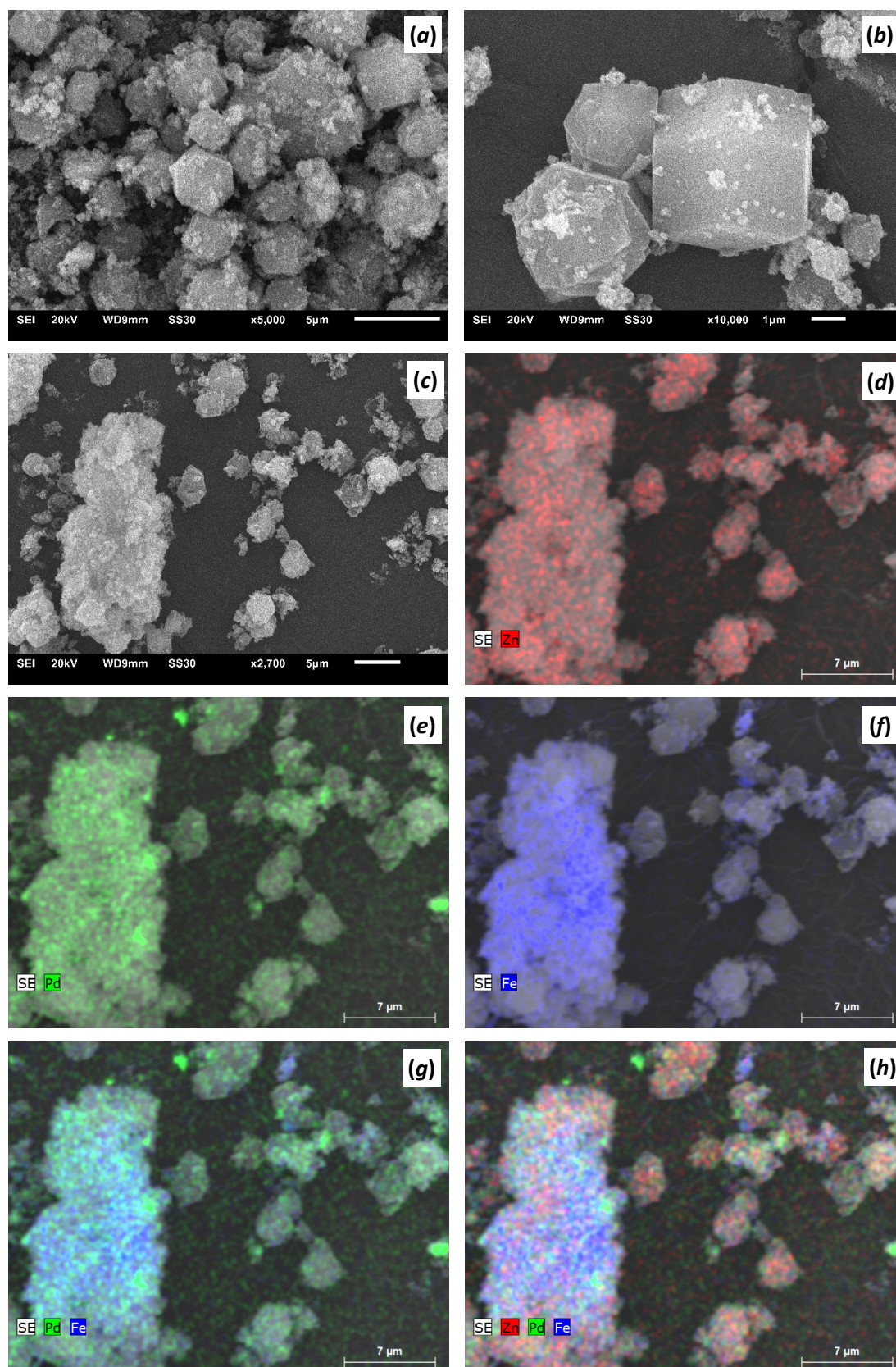


Fig. S65 (a-c) SEM micrographs of Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂; (d-h) Zn/Pd/Fe₃O₄-EDX element mapping for Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂ material. Note the generally even elemental distribution with some spots of locally increased concentration of Pd and Fe, overlay pane (h) (taken from a representative average fragment). The irregularities are more typical for large particles, with lower surface area and hence lesser possibilities for uniform deposition. **Zn:Pd:Fe ratio is 2.43:1:6.87.**

Pd-on-ZIF90NH₂-NP (1-st stage towards Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP)

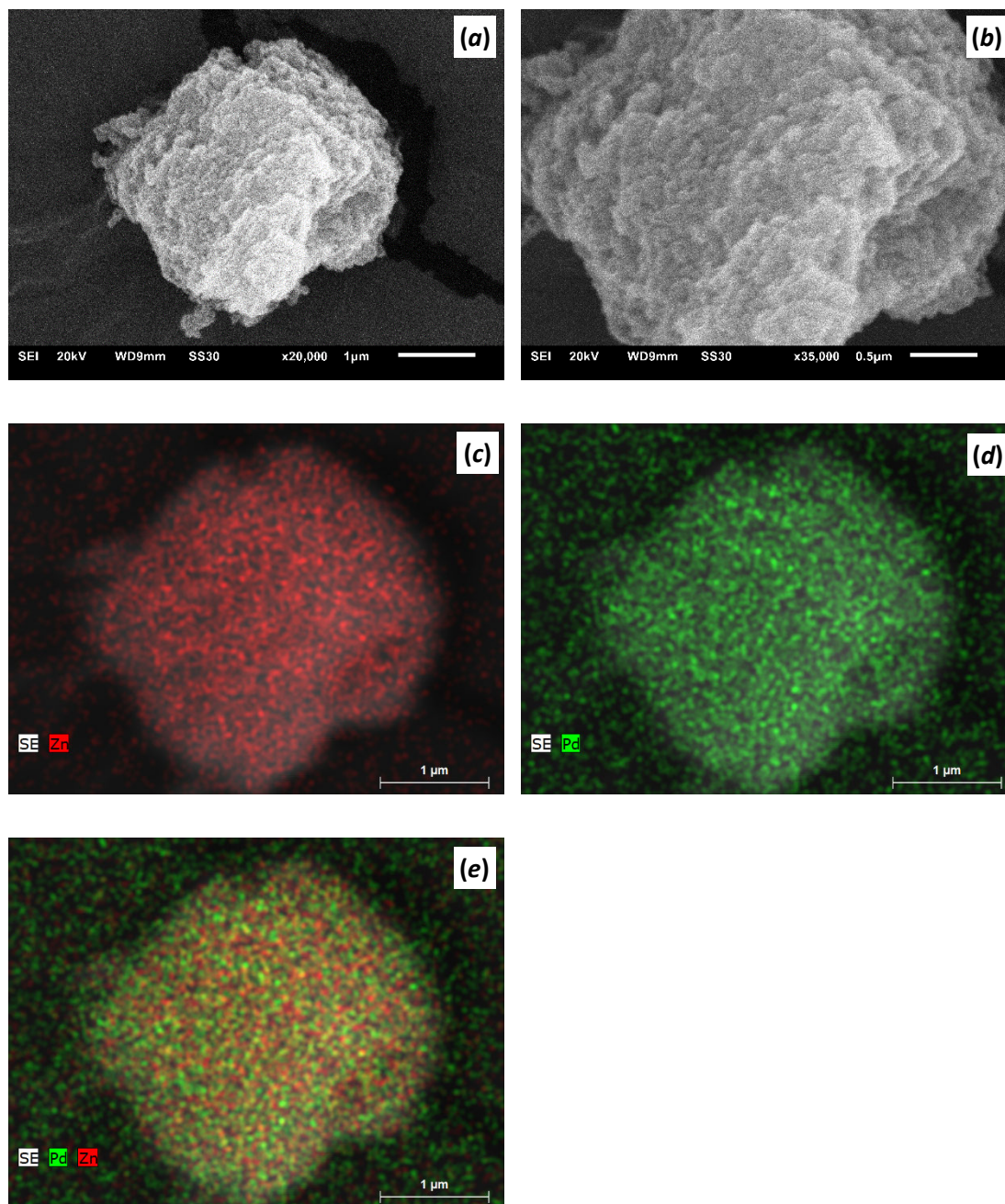


Fig. S66 (a-b) SEM micrographs of Pd-on-ZIF90NH₂-NP (first stage of Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP); (c-e) Zn/Pd-EDX element mapping for Pd/Zn-on-ZIF90NH₂-NP material. **Zn:Pd ratio is 17.1.**

Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP (2-nd stage towards Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP)

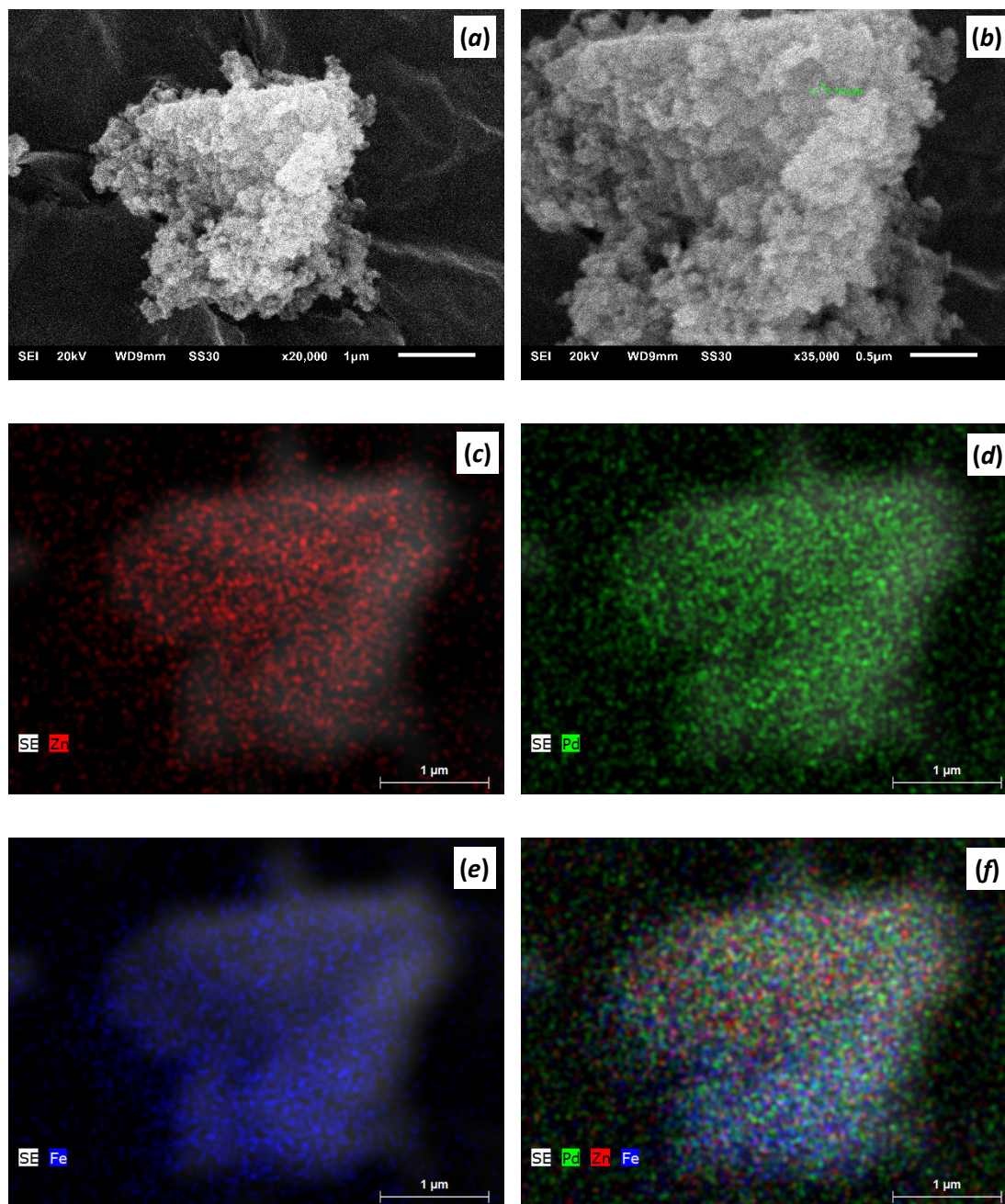


Fig. S67 (a-b) SEM micrographs of Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP; (c-f) Zn/Pd/Fe₃O₄-EDX element mapping for Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP material; note the even elemental distribution on the overlay, pane f. **Zn:Pd:Fe ratio is 4.49:1:6.11.**

Pd-on-MAF66 (1-st stage towards Pd/Fe₃O₄-on-MAF66)

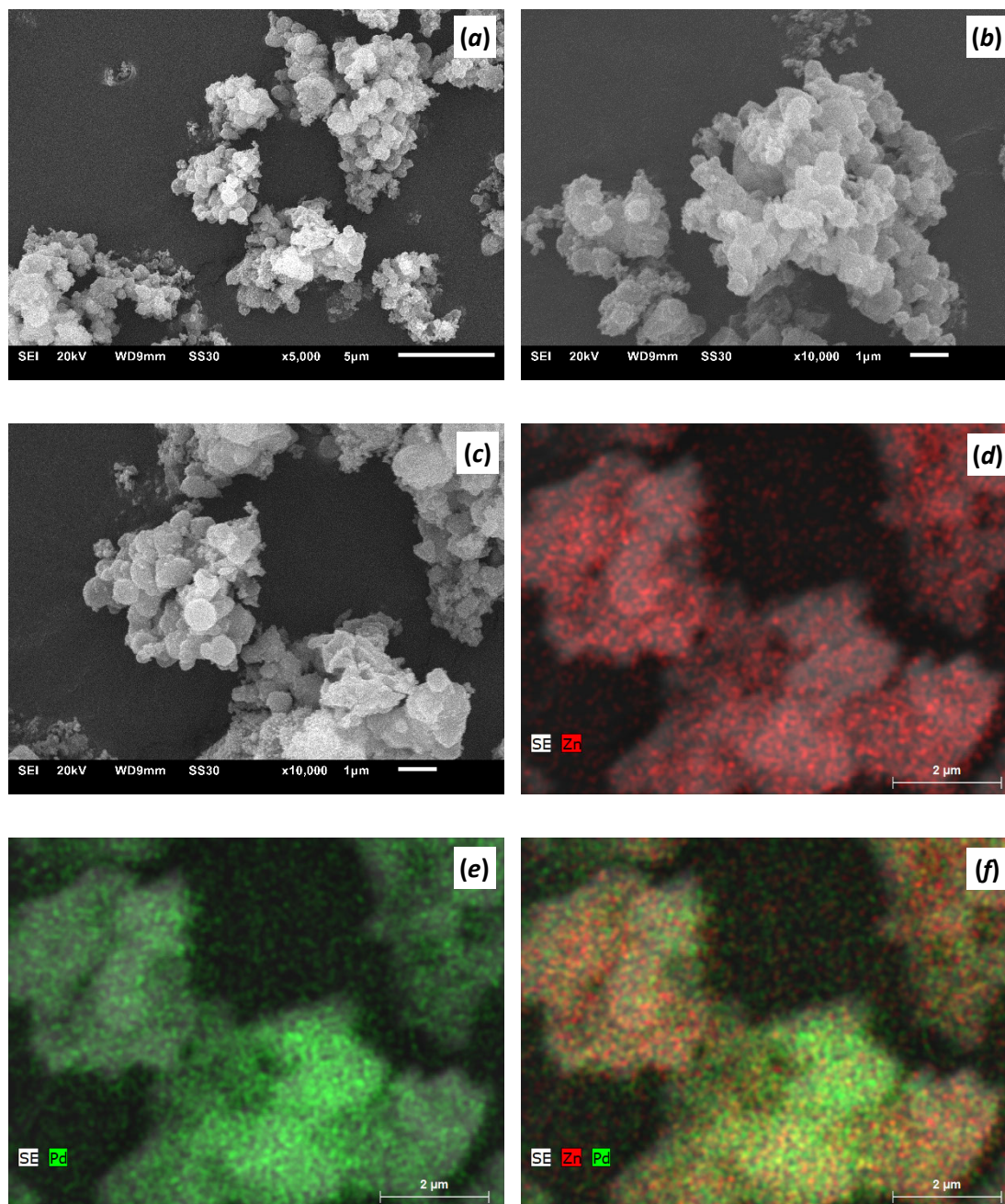


Fig. S68 (a-c) SEM micrographs of Pd-on-MAF66; (d-f) Zn/Pd-EDX element mapping for Pd-on-MAF66. **Zn:Pd ratio is 3.04.**

Pd/Fe₃O₄-on-MAF66 (2-nd stage towards Pd/Fe₃O₄-on-MAF66)

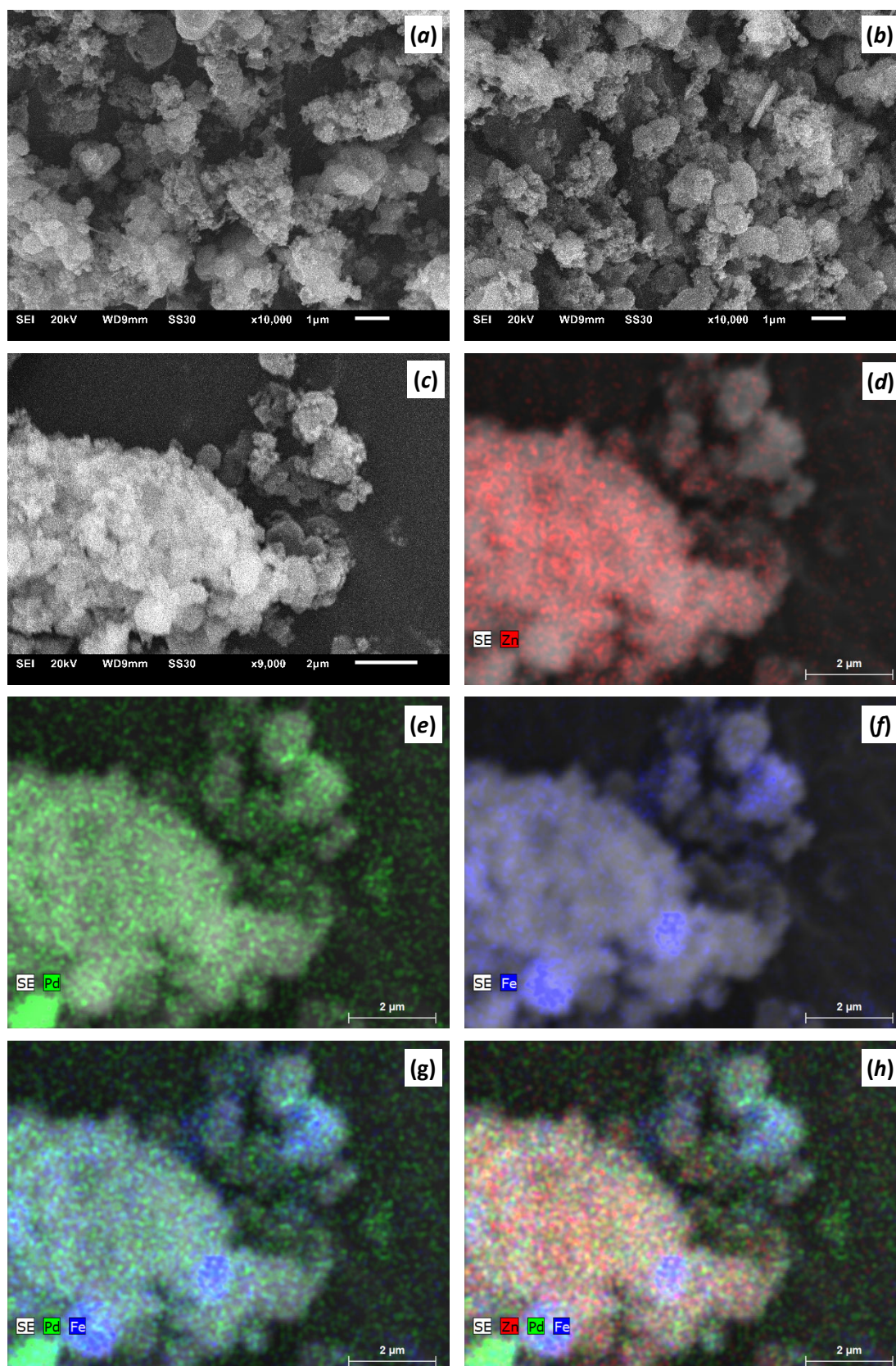


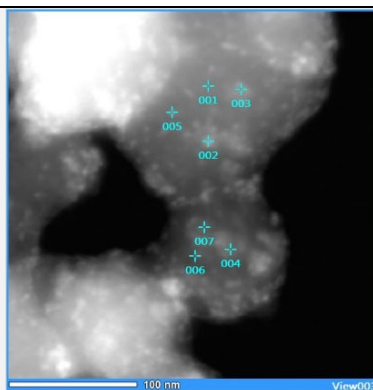
Fig. S69 (a-c) SEM micrographs of Pd/Fe₃O₄-on-MAF66; (d-h) Zn/Pd/Fe₃O₄-EDX element mapping for Pd/Fe₃O₄-on-MAF66. Note the generally even elemental distribution with some spots of locally increased concentration of Pd and Fe, overlay pane h (taken from a representative average fragment). The irregularities are more typical for large particles, with lower surface area and hence lesser possibilities for uniform deposition. **Zn:Pd:Fe ratio is 8.35:1:3.61.**

AAS and S(T)EM/EDX based Pd and Fe content comparison

Sample	AAS Pd-content [% _{atom}]	AAS Fe-content [% _{atom}]	SEM-EDX Pd-content [% _{atom}]	SEM-EDX Fe-content [% _{atom}]	SEM-EDX Zn-content [% _{atom}]
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF8-NP	14.65	9.39	5.74	39.78	30.64
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂	9.47	10.58	8.13	55.88	19.81
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂ -NP	5.08	18.68	7.24	44.21	32.52
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-MAF66	8.79	11.13	5.26	19.00	43.94

Tab. S6 Sampling problem on the example of STEM result for Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP: the local variation could be relatively high (sometimes evident outliers were found due to small amount of measured points; this situation is noted explicitly in the image captions). Accordingly, AAS-data were used for the evaluation of the catalytic results.

STEM-EDX results on Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP



Point-Nr.	Pd-content [% _{atom}]	Fe ₃ O ₄ -content [% _{atom}]	Zn-content [% _{atom}]
1	1.27	5.27	40.69
2	15.36	15.05	30.17
3	2.93	6.32	41.12
4	6.90	10.33	36.81
5	6.37	4.35	44.13
6	5.91	9.34	40.91
7	6.33	13.01	40.49
∅ (average)	6.44	9.09	39.19

PXRD

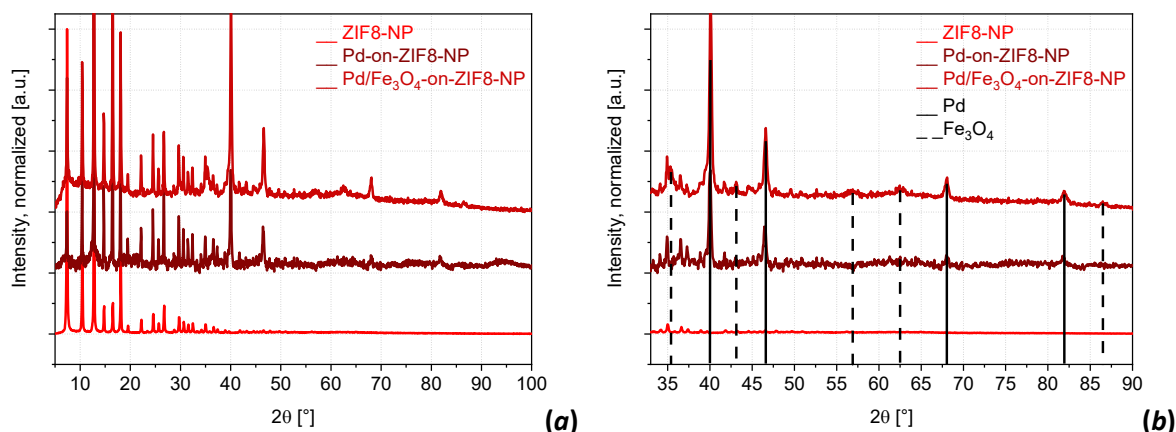


Fig. S70 Comparison of the PXRD patterns for the Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP and Pd-on-ZIF8-NP with the ZIF8-NP support material and the simulated PXRDs for Pd-metal and Fe₃O₄ crystalline phases: (a) full pattern, (b) expansion. Note the evident crystallinity of the Pd- and near-complete amorphicity of the Fe₃O₄ constituents (the peaks corresponding to the latter could be, however, discerned as very weak and broad peaks).

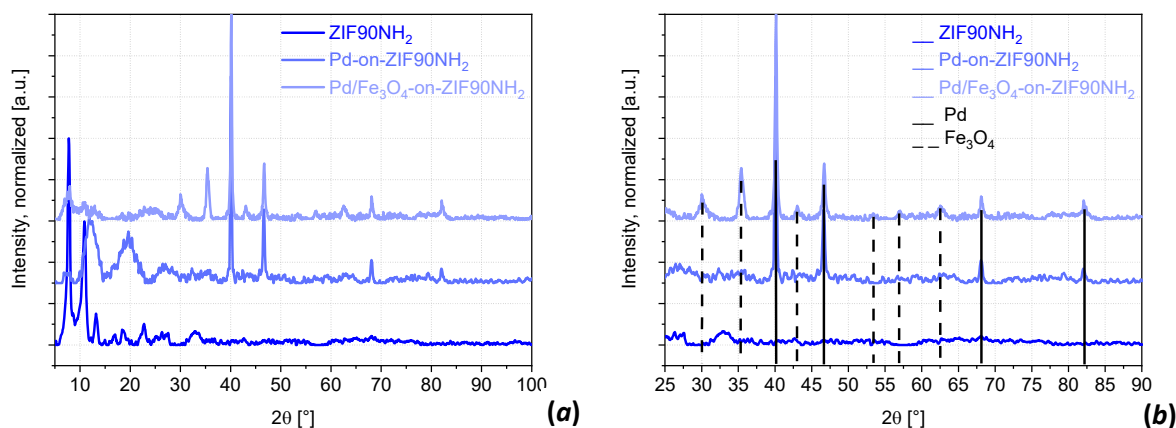


Fig. S71 Comparison of the PXRD patterns for the Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂ material: (a) full pattern, (b) expansion. Note the evident crystallinity of the Pd- and the near-complete amorphicity of the Fe₃O₄ constituents (the peaks corresponding to the latter could be, however, discerned as a very weak and broad peaks).

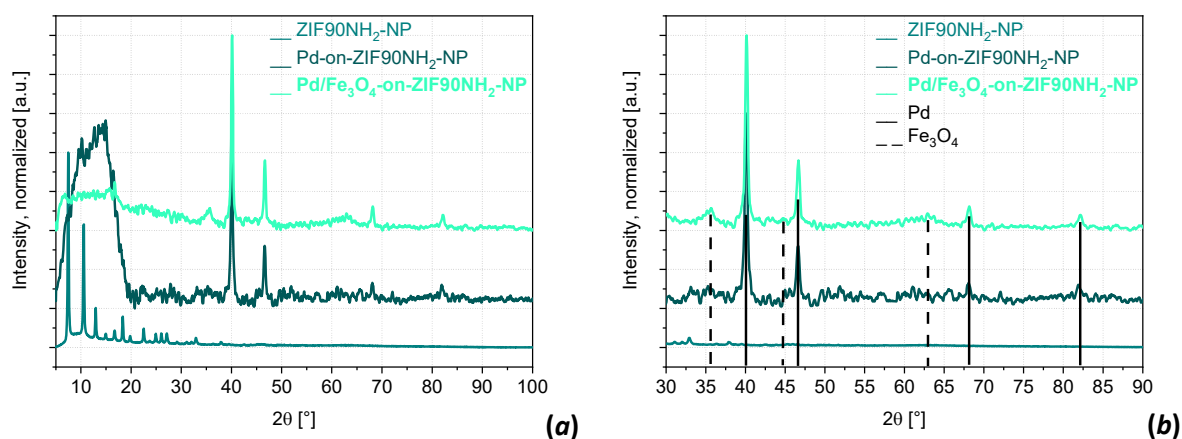


Fig. S72 Comparison of the PXR D patterns for the Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP and Pd-on-ZIF90NH₂-NPs: (a) full pattern, (b) expansion. Note the loss of crystallinity by the support, very weak crystallinity of the Pd- and amorphicity of the Fe₃O₄ constituents.

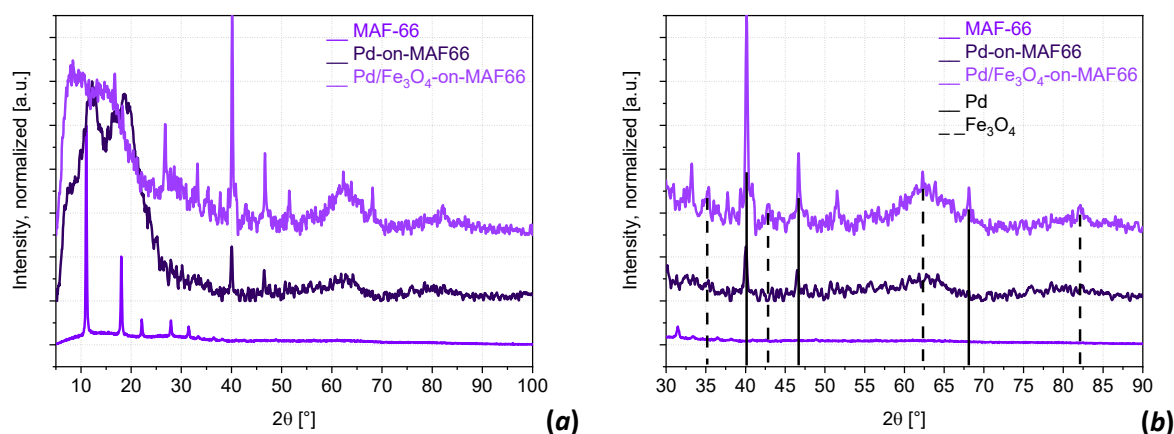


Fig. S73 Comparison of the PXR D patterns for the Pd/Fe₃O₄-on-MAF66 and Fe₃O₄-on-MAF66: (a) full pattern, (b) expansion. Note loss of the crystallinity by the support, very weak crystallinity of the Pd- and amorphicity of the Fe₃O₄ constituents.

6.4 Fe₃O₄-/Pd-on-ZIF8-NPs and Fe₃O₄-/Pd-on-ZIF90NH₂-NP

General method (analogous to the synthesis of Pd/Fe₃O₄-on-MOF materials, but the stages are reversed): the MW-tubes were charged by [BMIm][NTf₂] (liquid at room temperature) and Fe₂(CO)₉ in a glovebox; the mixture was processed in the MW reactor (see the Methods section on p.32; the quantities of the reactants and the reaction parameters are summarized in Table S5). After the treatment and cooling, the tubes were returned to the glove box and the PdCl₂ was added. The MW-treatment was repeated, followed by a standard workup with 4 ml of CH₃CN used during each of the three washing cycles per 1 g of the initially used ionic liquid (Methods section).

SEM and EDX element mapping/composition

Fe_3O_4 -on-ZIF8-NP (1-st stage towards Fe_3O_4 /Pd-on-ZIF8-NP)

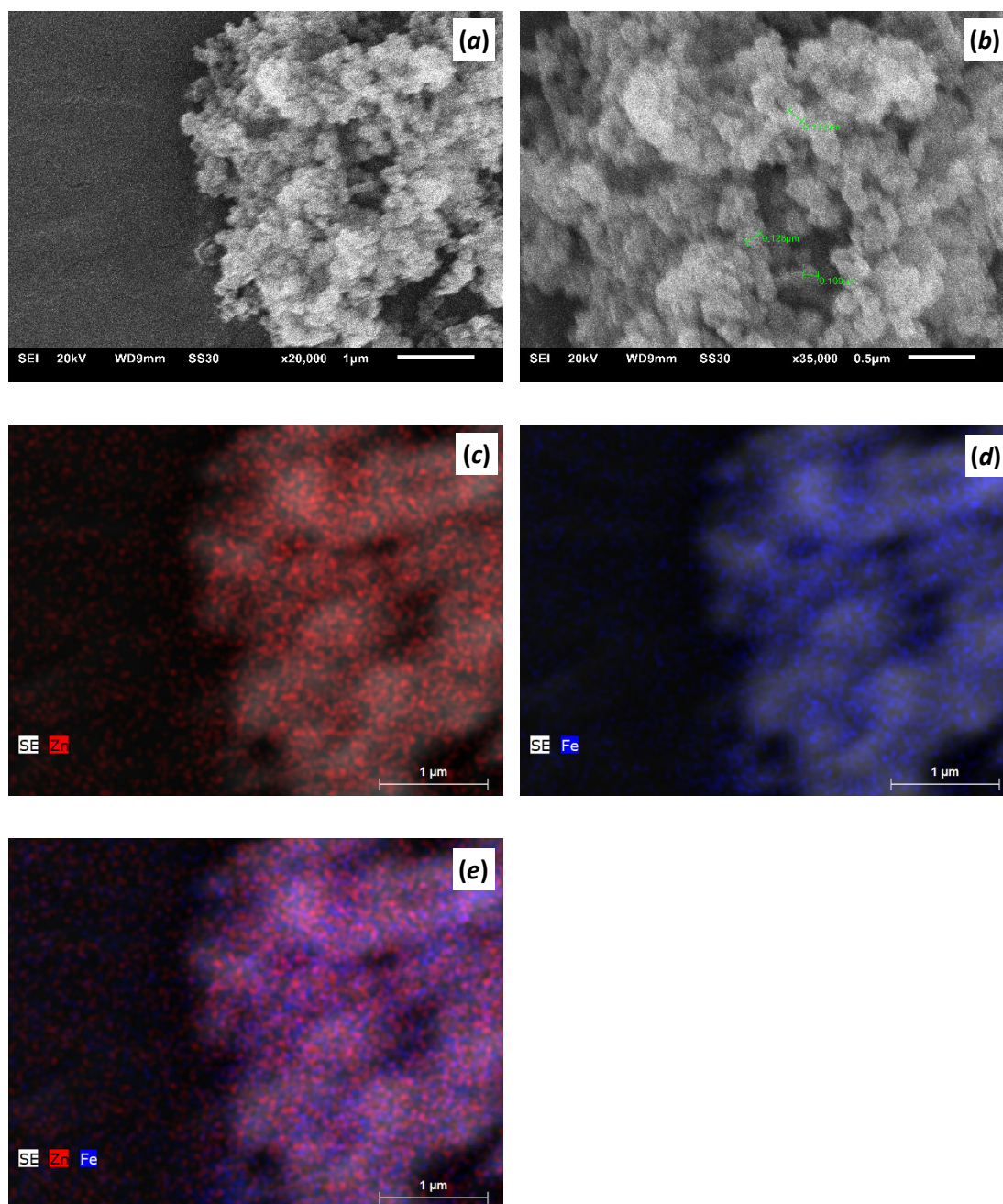


Fig. S74 SEM micrographs of (a,b) Fe_3O_4 -on-ZIF8-NP (1-st stage towards Fe_3O_4 /Pd-on-ZIF8-NP). (c-e) EDX element mapping for Fe_3O_4 -on-ZIF8-NP. **Zn:Fe ratio is 1.09.**

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF8-NP}$ (2-nd stage towards $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF8-NP}$)

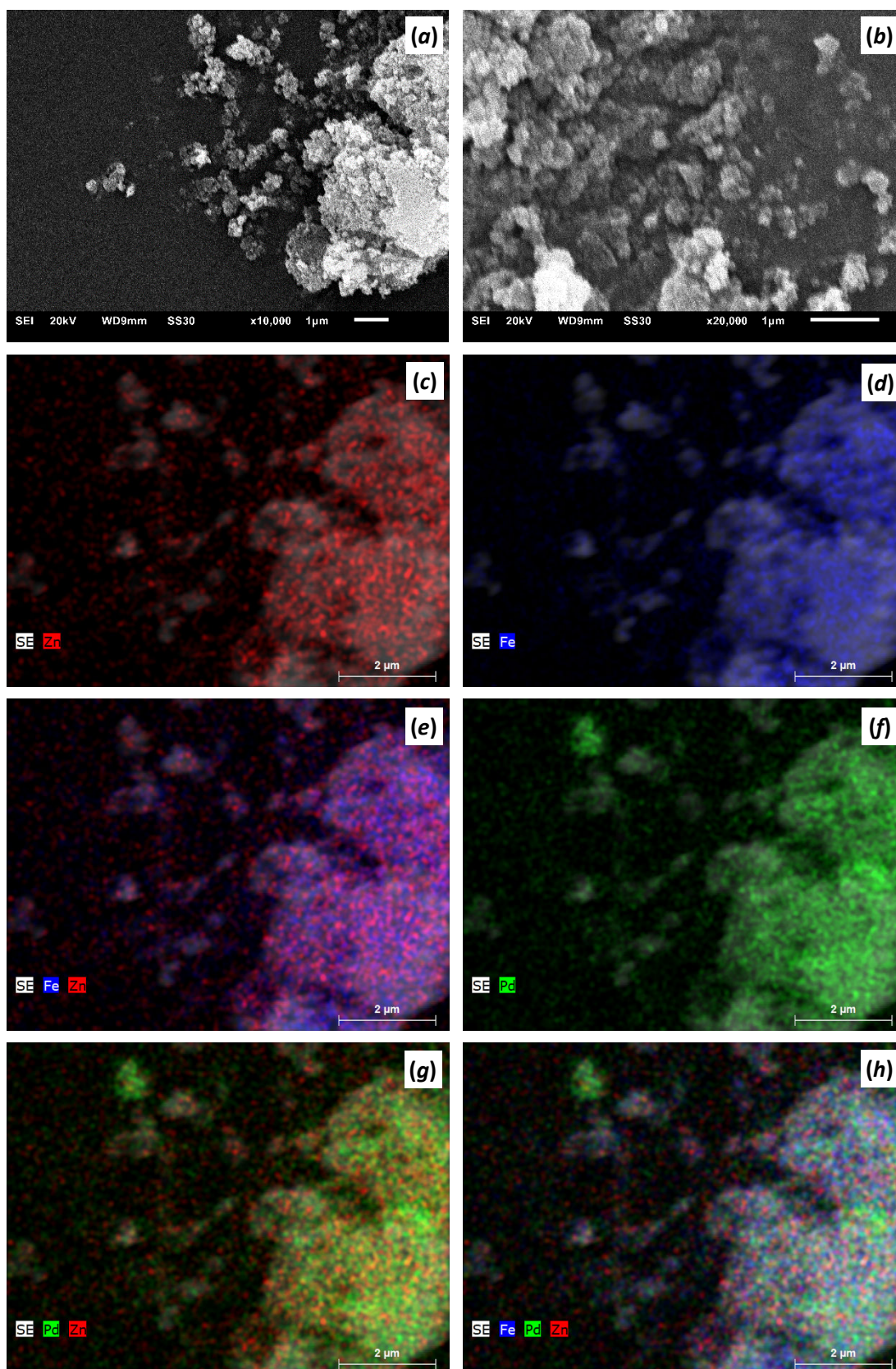


Fig. S75 SEM micrographs of (a,b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF8-NP}$. (c-h) EDX element mapping for $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF8-NP}$. Zn:Fe:Pd ratio is 1.29:3.61:1.

Fe_3O_4 -on-ZIF90NH₂-NP (1-st stage towards Fe_3O_4 /Pd-on-ZIF90NH₂-NP)

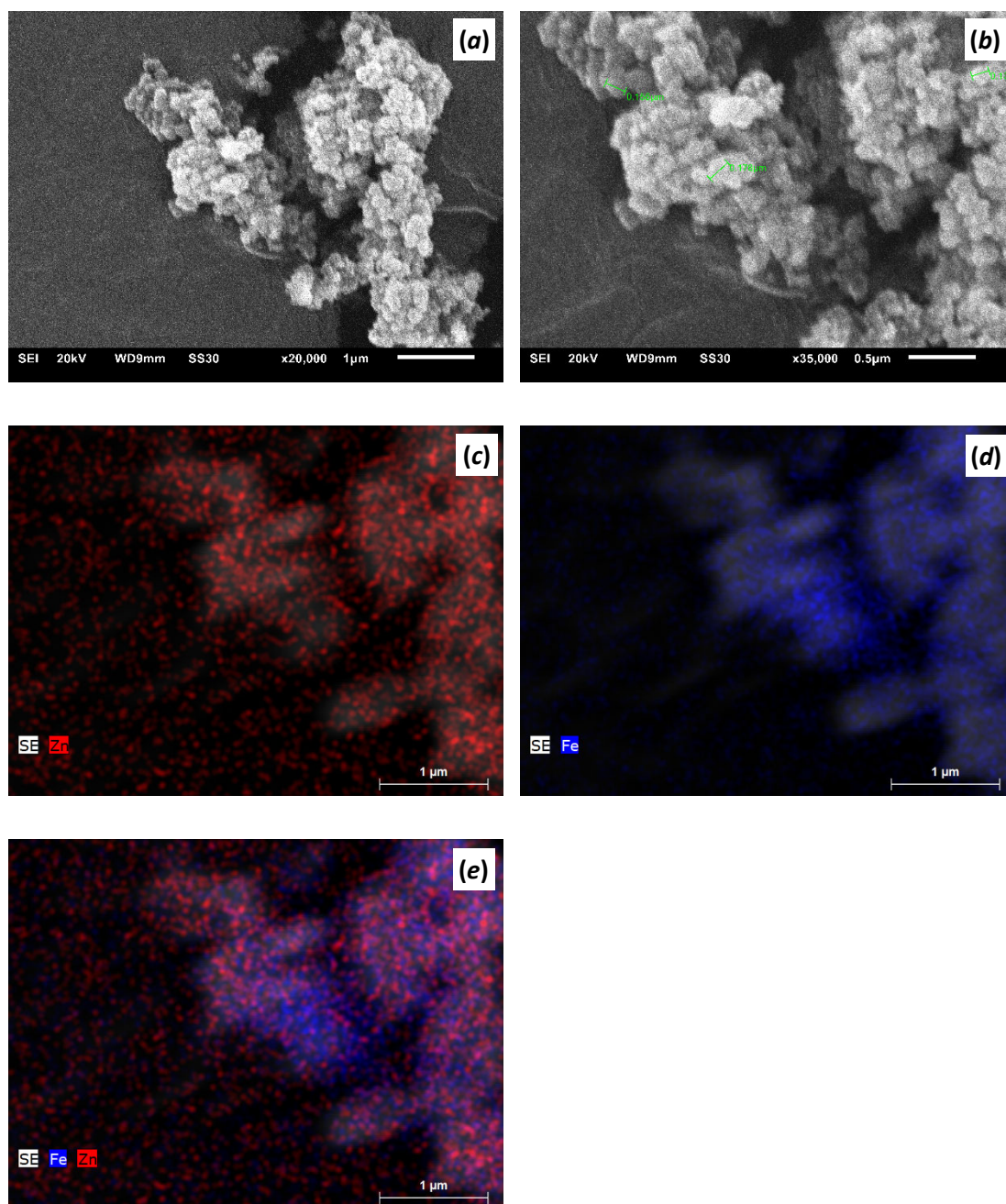


Fig. S76 SEM micrographs of (a,b) Fe_3O_4 -on-ZIF90NH₂-NP. (c-e) EDX element mapping for Fe_3O_4 -on-ZIF90NH₂-NP. Zn:Fe ratio is 0.35 (outlier).

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF90NH}_2\text{-NP}$ (2-nd stage towards $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF90NH}_2\text{-NP}$)

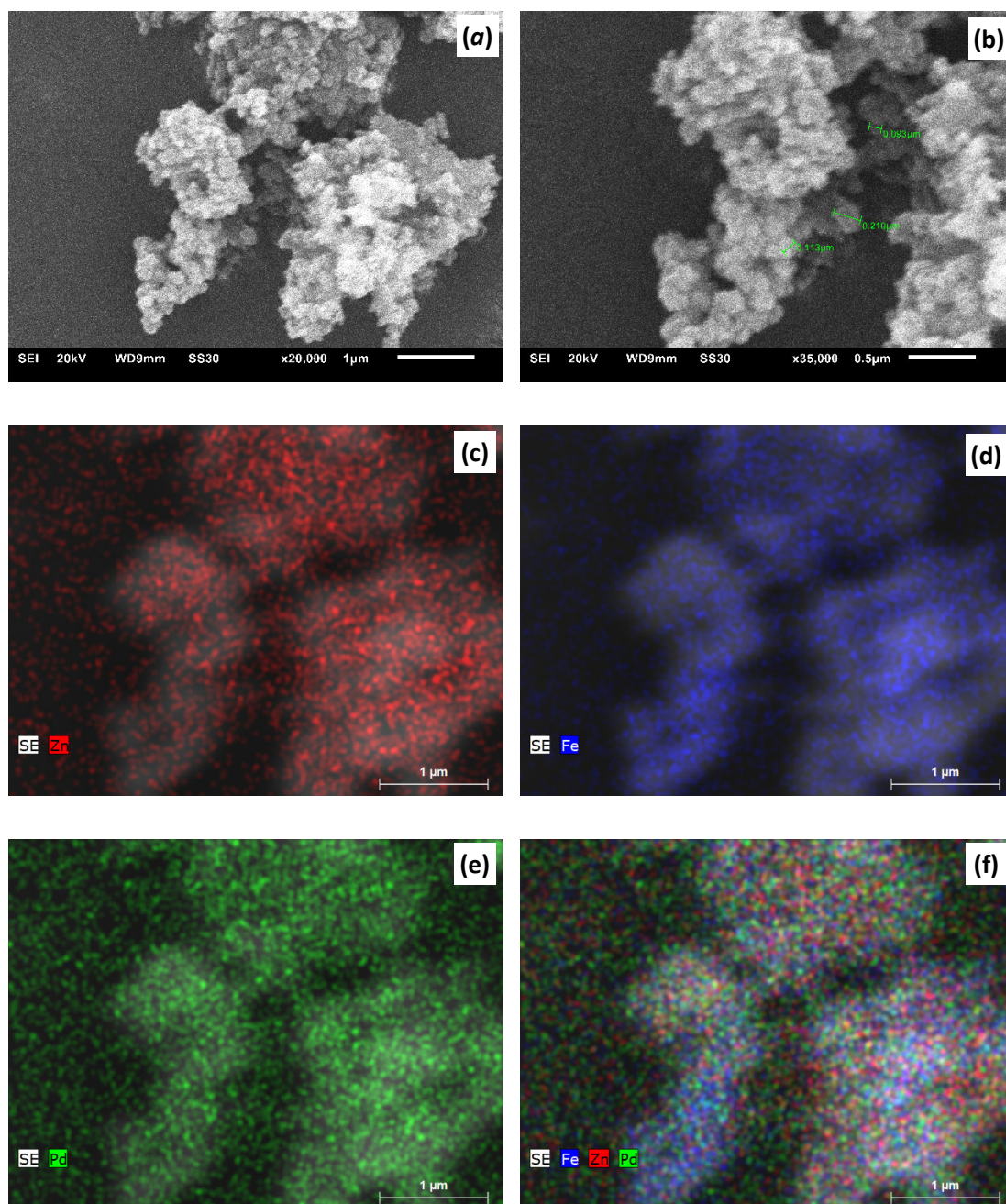


Fig. S77 SEM micrographs of (a,b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF90NH}_2\text{-NP}$. (c-f) EDX element mapping for $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF90NH}_2\text{-NP}$. Zn:Fe:Pd ratio is 7.69:10.37:1.

TEM

Fe_3O_4 -on-ZIF8-NP (1-st stage toward Fe_3O_4 /Pd-on-ZIF8-NP)

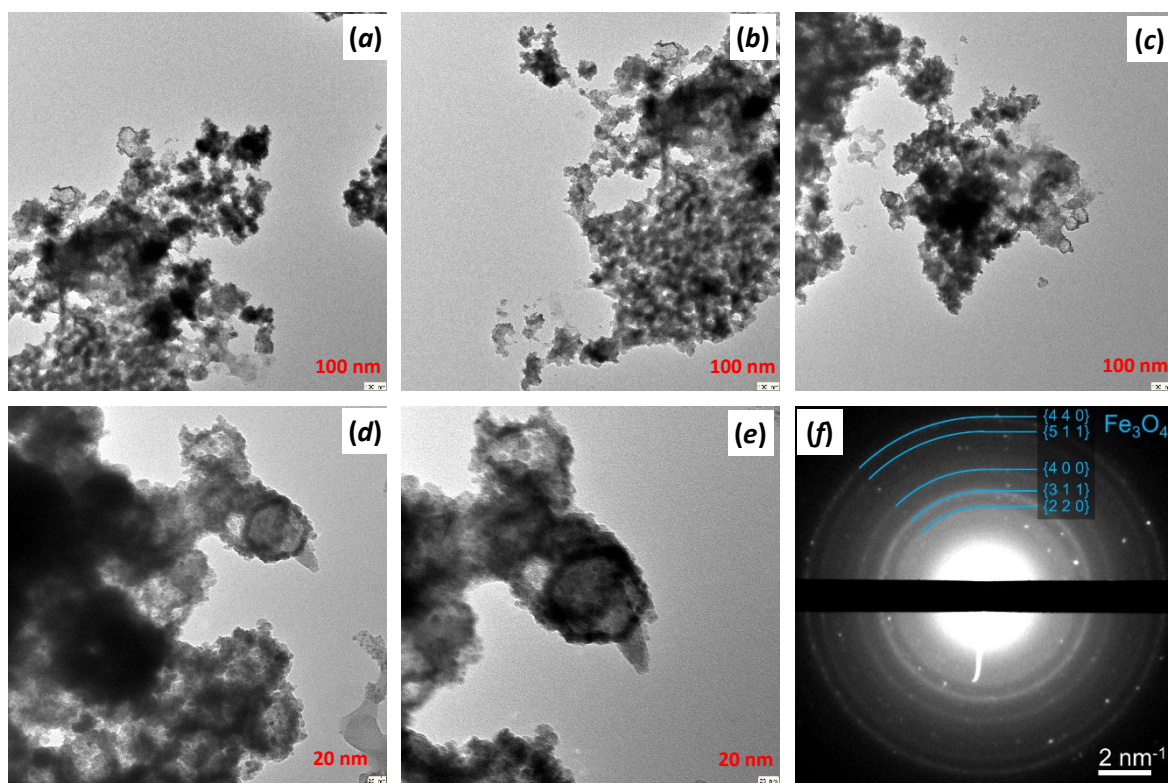


Fig. S78 (a-e) TEM images of Fe_3O_4 -on-ZIF8-NP [Fe: 5 ± 2 or $3?$ nm; ZIF-8: 103.9 ± 16.6 nm]; (f) SAED

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF8-NP}$ (2-nd stage toward $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF8-NP}$)

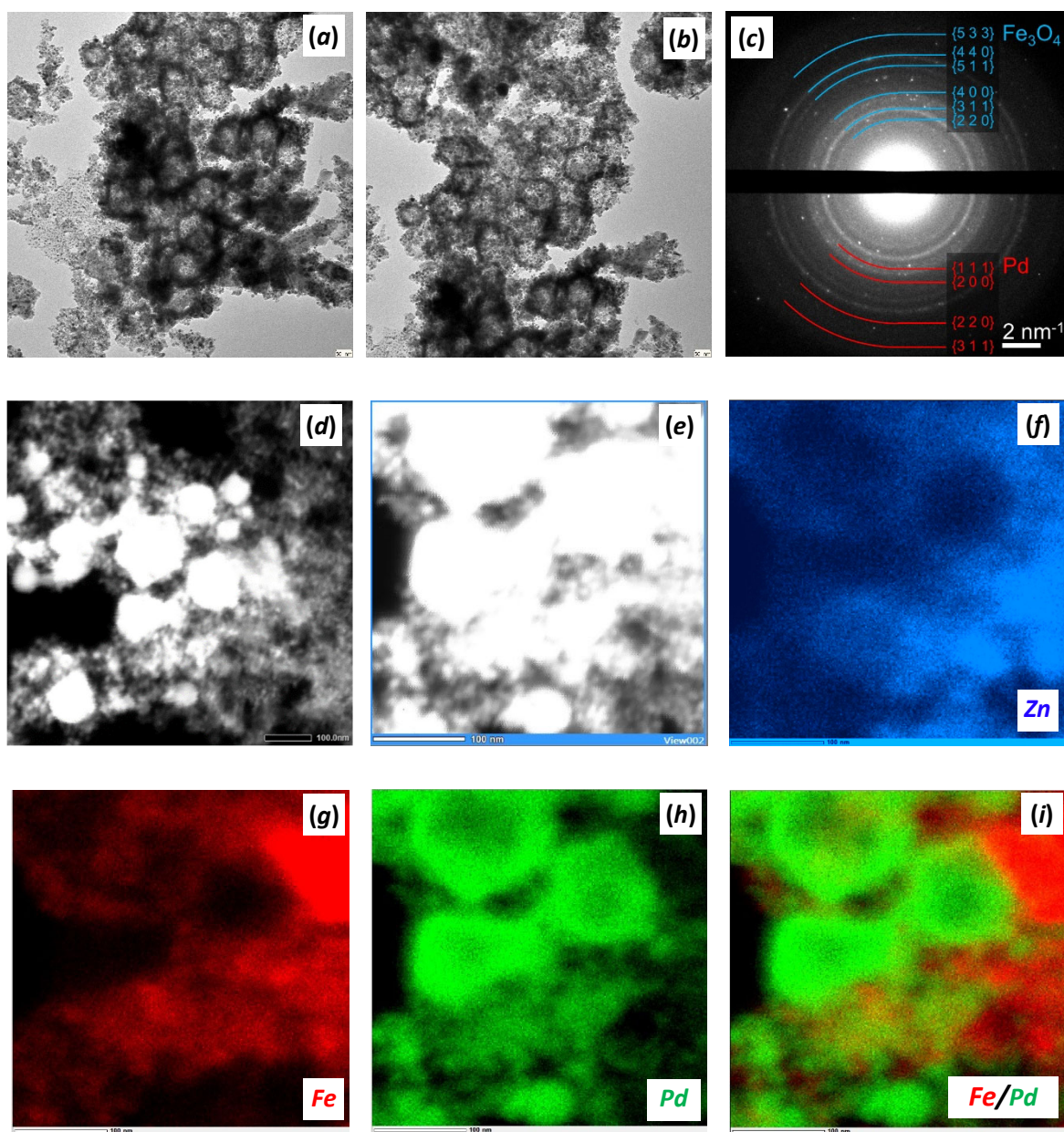


Fig. S79 (a-b) TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF8-NP}$ [Fe: 5 ± 2 or 3 nm; Pd: - (no reliable sizes could be derived); ZIF-8: 104 ± 17 nm]; (c) SAED (d-e) STEM image $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF8-NP}$ followed by (f-i) TEM-EDX element mappings for Zn, Fe, Pd and Fe/Pd combination (100 nm scale bar).

Fe_3O_4 -on-ZIF90NH₂-NP (1-st stage toward Fe_3O_4 /Pd-on-ZIF90NH₂-NP)

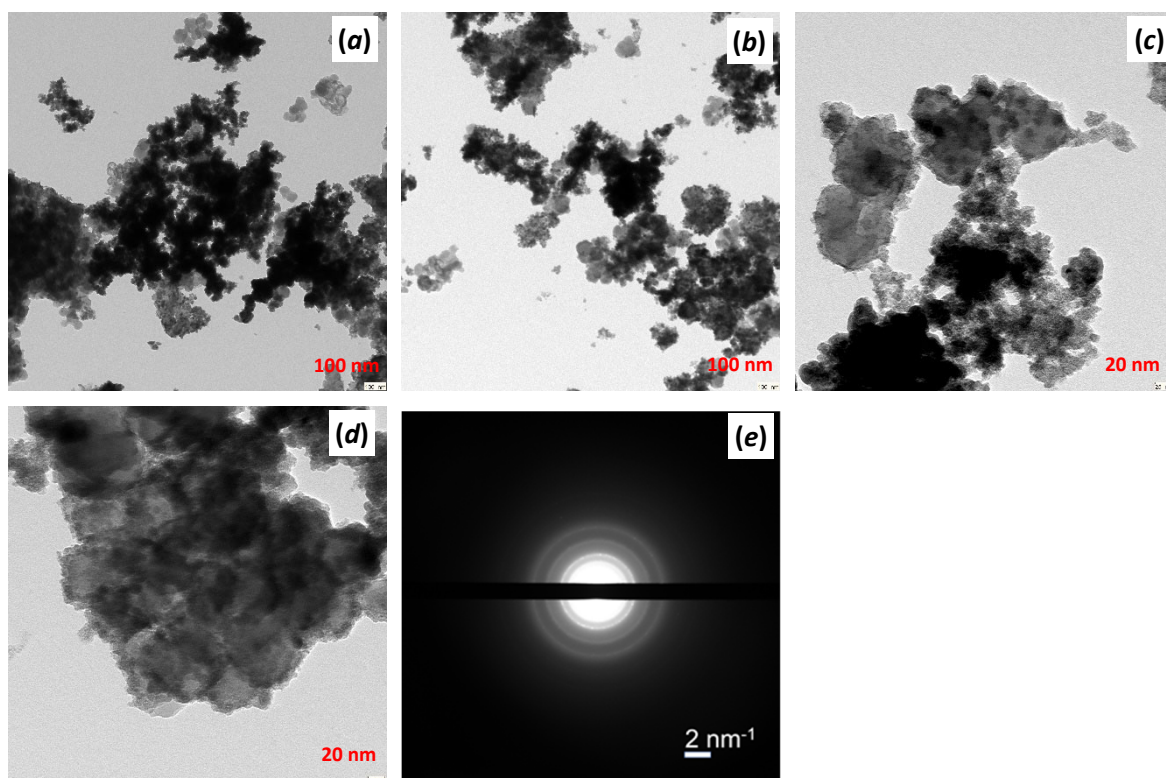


Fig. S80 (a-d) TEM images of Fe_3O_4 -on-ZIF90NH₂-NP [Fe_3O_4 : 13 ± 4 nm; ZIF-90NH₂-NP: 83 ± 16 nm]; (e) SAED.

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF90NH}_2\text{-NP}$ (2-nd stage toward $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF90NH}_2\text{-NP}$)

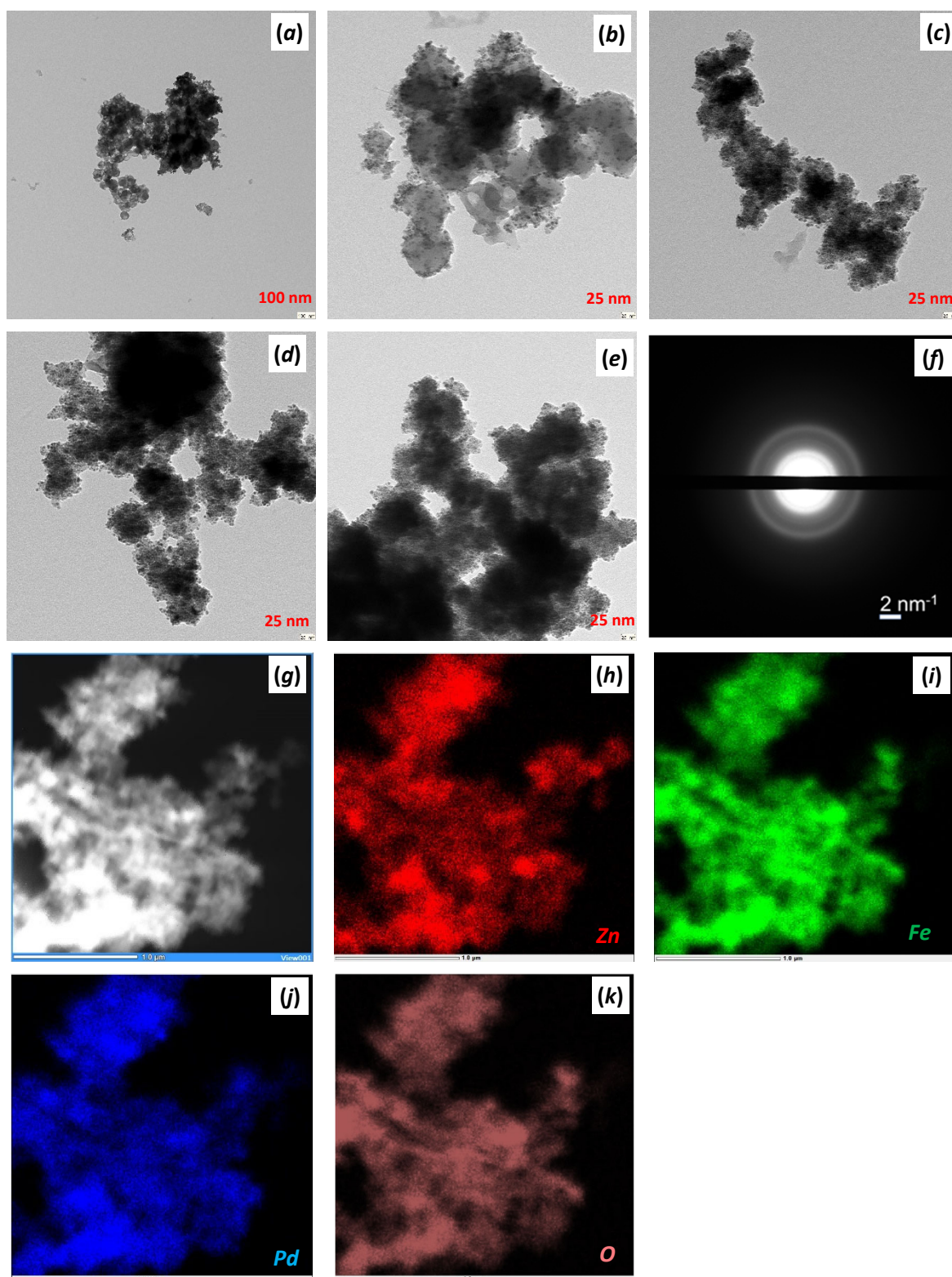


Fig. S81 (a-e) TEM images of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF90NH}_2\text{-NP}$ [Fe_3O_4 : 13 ± 4 nm; Pd: - nm; ZIF-90 NH_2 -NP: 71 ± 13 nm]; (f) SAED; (g) STEM image $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd-on-ZIF90NH}_2\text{-NP}$ with black and white corresponding to the minimum and maximum concentrations, followed by (h-k) TEM-EDX element mappings for Zn, Fe, Pd and O (1.0 μm scalebar): (h-k) the color saturation based mapping, where the concentration is represented by the color's saturation, with black and colored corresponding to the minimum and maximum concentrations.

**AAS, SEM-EDX and STEM-EDX results of Fe₃O₄/Pd-on-ZIF8-NP,
Fe₃O₄/Pd-on-ZIF90NH₂-NP:**

Sample	AAS Fe ₃ O ₄ -content [% _{atom}]	AAS Pd-content [% _{atom}]	SEM-EDX Fe ₃ O ₄ -content [% _{atom}]	SEM-EDX Pd-content [% _{atom}]
Fe ₃ O ₄ /Pd-on-ZIF8-NP	5.05	5.20	49.36	13.64
Fe ₃ O ₄ /Pd-on-ZIF90NH ₂ -NP	20.36	16.71	45.45	4.38

STEM-EDX results on Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP (given as an example to show the high variation):

Point-Nr.	Pd-content [% _{atom}]	Fe ₃ O ₄ -content [% _{atom}]	Zn-content [% _{atom}]
1	1.27	5.27	40.69
2	15.36	15.05	30.17
3	2.93	6.32	41.12
4	6.90	10.33	36.81
5	6.37	4.35	44.13
6	5.91	9.34	40.91
7	6.33	13.01	40.49

STEM-EDX results on Fe₃O₄/Pd-on-ZIF8-NP (given as an example to show the high variation):

Point-Nr.	Pd-content [% _{atom}]	Fe ₃ O ₄ -content [% _{atom}]	Zn-content [% _{atom}]
1	6.43	17.33	3.40
2	26.98	1.58	0.80
3	16.57	6.52	3.94

PXRD

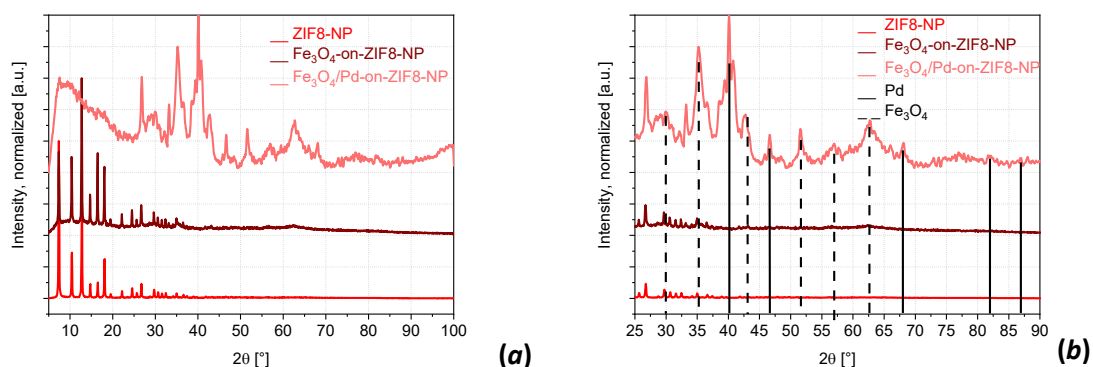


Fig. S82 Comparison of the PXRD patterns for the Fe_3O_4 -/Pd-on-ZIF8-NP and Pd-on-ZIF8-NP with the ZIF8-NP support material and the simulated PXRDs for Pd-metal and Fe_3O_4 crystalline phases: (a) full pattern, (b) expansion. Note the evident crystallinity of the Pd- and near-complete amorphicity of the Fe_3O_4 constituents (the peaks corresponding to the latter are practically absent).

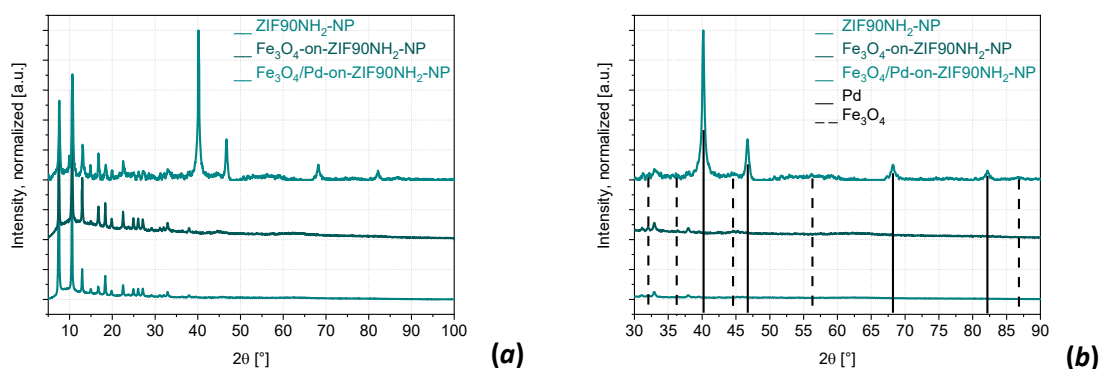


Fig. S83 Comparison of the PXRD patterns for the Fe_3O_4 -/Pd-on-ZIF90NH₂-NP and Fe_3O_4 -on-ZIF90NH₂-NP with the ZIF90NH₂-NP support material and the simulated PXRDs for Pd-metal and Fe_3O_4 crystalline phases: (a) full pattern, (b) expansion. Note the evident crystallinity of the Pd- and near-complete amorphicity of the Fe_3O_4 constituents (the peaks corresponding to the latter are practically absent).

6.5 Pd(PPh₃)₄ as a precursor in the attempted synthesis of Pd-on-ZIF-8-NP

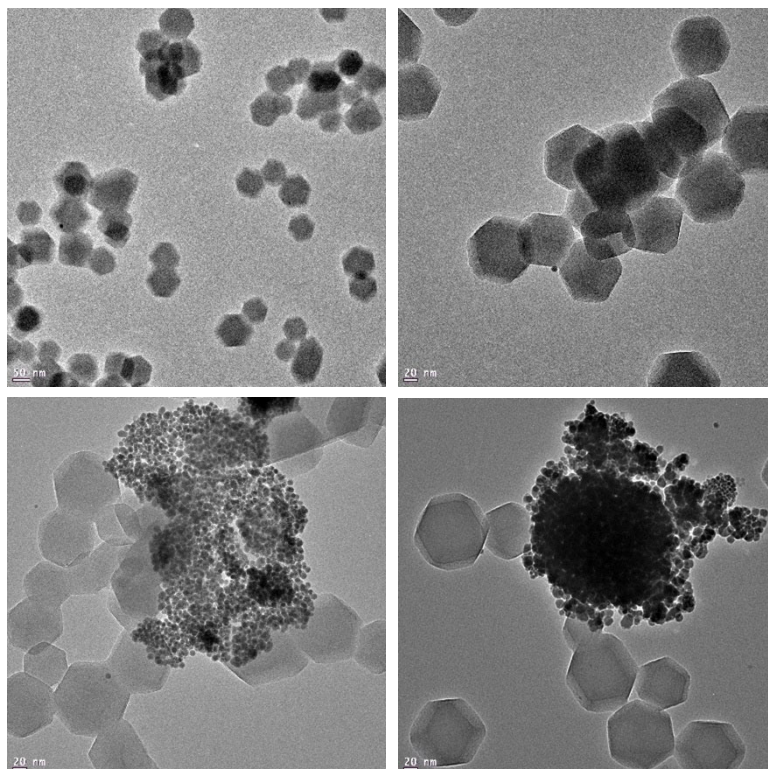


Fig. S84 The product of Pd deposition on ZIF-8-NPs starting from Pd(PPh₃)₄ using standard conditions (3 min at 230 °C)

When Pd(PPh₃)₄ is used as a precursor instead of PdCl₂ with ZIF-8-NP as a support (3 min at 230 °C in [BMIm][NTf₂]); the molar concentration of Pd was kept the same, see Table S5 for Pd-ZIF-8-NP), the formed nanoparticles (~1-5 nm) are not distributed uniformly, but mostly agglomerated, even if showing good adhesion to ZIF-8 particles (Fig. S84). Non-agglomerated deposited Pd particles are also observable, but rare.

It is possible that the presence of PPh₃ provided in this case additional sterical stabilization during the growth of the NPs and prevented an efficient uniform deposition. The use of PdCl₂ was found to be the most consistent regarding composite quality. The chlorido-ligand, present only in small concentration, might play a minor role in 'etching' the surface of the ZIF-NPs at high temperatures as it is more nucleophilic compared to NTf₂⁻.

6.6 Rh deposition on ZIF-8-NP and ZIF-90-NH₂

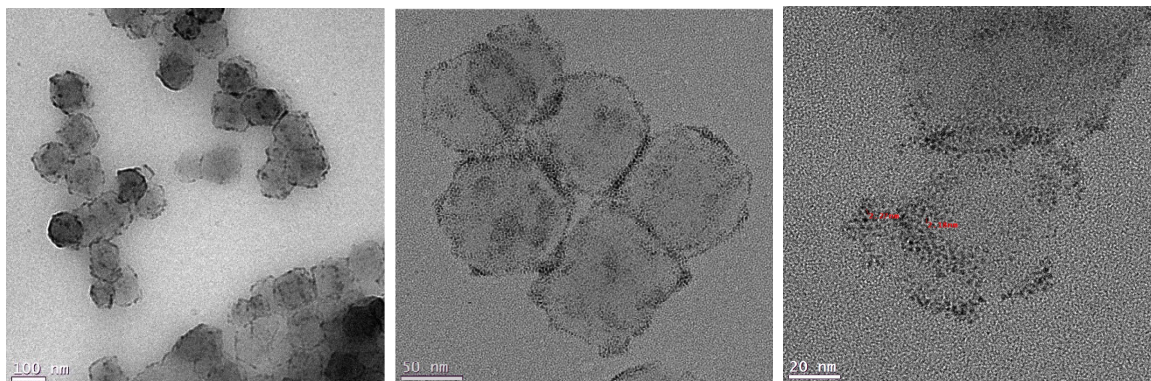


Fig. S85. The product of Rh-NP deposition (1-3 nm) on ZIF-8-NPs (50-100 nm) starting from Rh₆(CO)₁₆ as a precursor (3 min 230 °C; standard conditions).

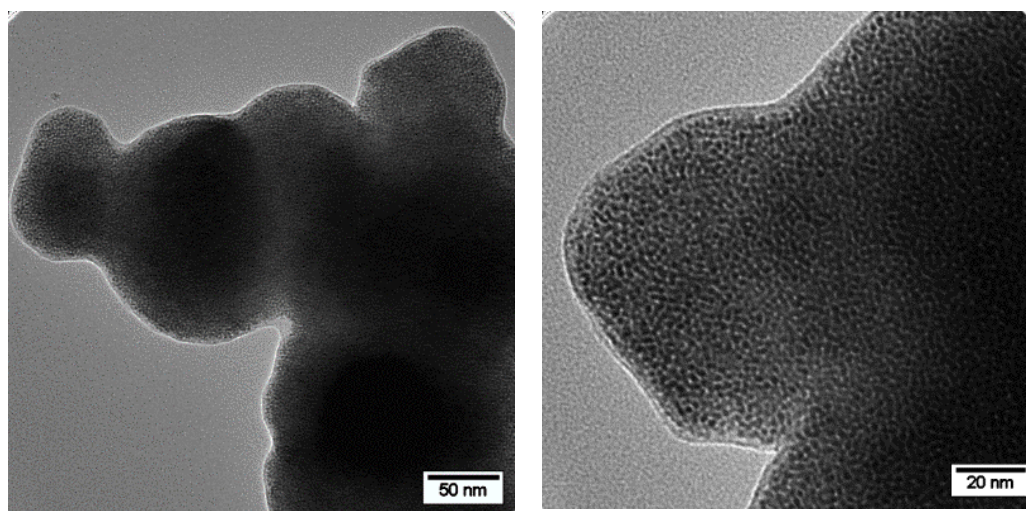


Fig. S86. The product of Rh-NP deposition (1-3 nm) on microcrystals of ZIF-90-NH₂ starting from Rh₆(CO)₁₆ as a precursor (3 min 230 °C; standard conditions).

The standard synthesis conditions (incl. the same molar concentrations), used for deposition of Pd were suitable for some other noble metals, but particularly well for rhodium, when Rh₆(CO)₁₆ was used as a precursor. The Rh-NPs with a size of 1-3 nm were very well formed, though some non-attached 'loose' particles were also observed.

7 Pd-on-MOF nanocomposites as catalysts

Syringe filters with cellulose acetate filtration layer having a porosity of 0.2 μ m (supplied by VWR) were used for the filtration of the reaction medium aiming the separation of the major part of the heterogeneous catalyst (see the discussion regarding the filter pore-size in the context of the experiment in the Methodology section below, p. 85). The spectra in the range of 200-600 nm were collected; polystyrene cuvettes 10 x 4 x 45 mm, with light beam path length of $l = 10$ mm, were used.

7.1 Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol

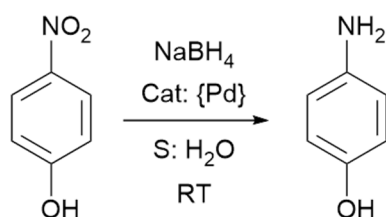


Fig. S87 The reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol in an aqueous solution of sodium borohydride.

Motivation

The reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol was selected as an interesting model reaction allowing efficient UV-VIS spectroscopic monitoring. While the possibility of a convenient kinetic study was primary, the catalysis of the nitro-group reduction, as well as the particular reagent/reactant pair, poses a general interest.

4-aminophenol is an industrially viable intermediate in the production of pharmaceuticals, primarily of the analgesic/antipyretic paracetamol (previously also the considerably toxic phenacetine of the same drug group), as well in the production of dyes (primarily diazo-dyes, like the “fast yellow” histological dye, while 4-aminophenol it is itself a wood stain, imparting to a wood a rose-like coloration) [8] and corrosion inhibitor formulations (see also [9]).

4-Nitrophenol is the simplest synthetic precursor to 4-aminophenol. The former has significant toxicity and is recognized as a “priority pollutant” by U.S. EPA, [10] calling for developments of removal/deactivation methods (see [11] and references therein). Hence, the maximally complete reduction of 4-nitrophenol and analogous nitroarenes is significant in the industrial context.

The catalytic reduction of nitro- to amino-group by NaBH₄ is a classical topic and a variety of catalysts, including Pd, Ru, Fe compounds, are known (see [12] and references therein). The reaction

is very slow without a catalyst, while not enough catalyst efficiency combined with special conditions might lead to products of partial reduction (the latter by-product might include the azoxy-, azo- and hydrazo- compounds similar to the intermediaries of the classical Zinin's reduction of nitroarenes by ammonium sulfide or Zn/HCl in aqueous medium). Pd, particularly often used for this reaction in a form of Pd/C with H₂ as a reductant, is one of the best catalysts known, while NaBH₄ is a milder, but more conveniently handled reagent compared to H₂. Overall, the reduction of nitroarenes with NaBH₄ represents a good model reaction for Pd-on-MOF due to convenient rates (typical time scale from minutes to hours) and easy spectrophotometric detection.

Methodology

The used method is inspired by the recent publication on the catalytic reduction of nitrophenols by NaBH₄ using Pd@MIL-100(Fe) as a catalyst [13].

4-Nitrophenol was dissolved in 26.6 ml of precisely "Millipore water" in a 100 ml flask with a tight stopper. The addition of a weighted amount of a large excess of NaBH₄, app. 260 mg (Table S7) was followed (all operations were performed in air); the latter was dissolved within ~2 minutes (the reaction progress without the added catalyst was negligible for tens of minutes, as by a blank reaction). A UV-Vis measurement was taken from the 'initial' state ($\tau = 0$). The addition of a specified amount of the catalyst followed and the content of the round flask was continuously stirred (small elongated magnets, with relatively low magnetization, were used at medium-to-high rotation speeds, which ensured minor capture of the magnetic NPs and rapid exchange of medium in the vicinity of the magnet. From the purist's point of view, shaking might have been a better approach for the magnetic nanoparticles, but magnetic stirring was chosen for uniformity of the procedure and in favor of accurate sampling under continuous mixing). ~0.5 ml of the reaction mixture was taken by a syringe equipped by a syringe filter (0.2 μm), which ensured the removal of the majority of the catalyst in certain intervals depending on the evident reaction rate perceptible from the change of color. For the UV-Vis measurements, 25 μl of the filtered sample was transferred to a UV-Vis cuvette *via* a precision syringe, prefilled with 2 ml of "Millipore water". After a thorough mixing, the measurement was taken. (Fig. S88)

Notes:

- The addition of NaBH₄ was performed immediately after 4-nitrophenol and the dissolution was performed in less than 2 minutes. Blank tests confirmed that the reaction progress without the added catalyst was negligible within experimental error for tens of minutes).

- The catalyst was added at once, simultaneously with the start of the timer. Too rapid stirring (> 1000 rpm) was avoided to preclude possible mechanical stress and release of the Pd-NPs from the surface of the composite).
- The filtration of the sample for the spectrophotometric determination did not remove all the catalytic particles, but the majority of them (it is known from our experience that for example, the ZIF-8 nanoparticles in methanol are existing in a form of both separate particles and aggregates, detectable using DLS as peaks corresponding to ~50-100 nm and ~1-2 nm particles).
- The UV-Vis measurements were performed as soon as possible (within 1-2 h) after the sample was collected. Repeated measurements of selected samples showed that the concentration did not change significantly after a few hours, which proved that the approach is viable (however, the storage for one day or more had a significant influence).



Fig. S88 An example sequence ($n \times 1$ min) of spectrophotometric cuvettes with the diluted reaction medium. The yellow coloration, gradually disappearing in the course of the reaction, is conditioned by 4-nitrophenol.

Assessment of the spectroscopic data. The NaBH_4 reductant was taken in ~50 molar excess compared to 4-nitrophenol, which allows postulating a pseudo 1-st order kinetics, i.e. $\ln[c_0 / c(\tau)] = k\tau$ is assumed, where c_0 and $c(\tau)$ is the initial and current (corresponding to time τ) concentration of 4-nitrophenol. $c(\tau)$ was calculated as $c(\tau) = c_0(I(\tau)/I_0)$, where I_0 and $I(\tau)$ are the signal intensities at ν_{\max} at the beginning of the experiment and after time τ (the maximum of absorbance, ν_{\max} , for 4-nitrophenol in water is 317 nm, while for the 4-aminophenol is 298 nm). The reaction rate constant, k , was obtained as a linear regression of the $\ln(c_0/c(\tau))$ vs τ dependence.

TOF_τ , is the nominal turnover frequency (rate), $\text{TOF} [\text{s}^{-1}]$, at time τ . For the reaction, where the amount of reacted substrate is equal to the amount of the product, the TOF, i.e. the number of reacted molecules to the number of catalyst molecules for a unit of time is, by definition:

$$\text{TOF}_\tau = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{[c(\tau + \Delta t) - c(\tau)] / \Delta t * V}{\{(m_{\text{cat}} * x_{\text{Pd}}) / (M_{\text{Pd}})\}} \right) =$$

$$\left\{ -\left(\frac{dc}{dt}\right)_{|t=\tau} * V \right\} / \{(m_{\text{cat}} * x_{\text{Pd}}) / (M_{\text{Pd}})\} \quad (\text{Eq. 7.1})$$

where c_0 , $c(\tau)$ the initial and actual molar concentrations of the substrate (4-nitrophenol); V is the volume of the solution; m_{cat} is the weight of the catalyst composite; x_{Pd} is the palladium weight share (0-1); M is the molecular weight of palladium.

For a pseudo-first order reaction, $c(\tau) = C_0 \cdot \exp(-k \cdot \tau)$, hence $(dc/dt)|_{t=\tau} = -kc_0 e(-k \cdot \tau)$

$$\text{TOF}_0 = k \cdot c_0 \cdot V \cdot M_{\text{Pd}} / m_{\text{cat}} \cdot x_{\text{Pd}} \quad (\text{Eq. 7.2})$$

While the fitting of the data with an exponential function was not always good, the linear approximation of the TOF_0 was also calculated as a linear approximation:

$$\text{TOF}_0, \text{ l.a.} \sim \{[(c_0 - c_{t_1})/t_1] \cdot V \cdot M_{\text{Pd}}\} / \{m_{\text{cat}} \cdot x_{\text{Pd}}\} \quad (\text{Eq. 7.3})$$

Where c_0 is the initial concentration and c_{t_1} is the concentration of the first measured sample after the start of the reaction at time t_1 .

The TOF approximations above follow a formal approach, which allows comparing the catalysts without analyzing the nature of the active sites. The catalytic activity of Pd is assumed to be approximately proportional to the surface area of the Pd-particles (approximately, because the specific influence of the surface part, blocked by the support is somewhat dependent on the particle size). Accordingly, a $\text{TOF}_{\tau, S}$ [$\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$] value was also computed for surface-specific comparison, with the surface area calculated as a

$$\text{TOF}_{\tau, S} \sim \text{TOF}_{\tau} / S_{1/2, \text{Pd}} \equiv \text{TOF} / (3 \cdot m_{\text{cat}} \cdot x_{\text{Pd}} / \rho \cdot d) \quad (\text{Eq. 7.4})$$

Where d is the diameter of the particles found from TEM and ρ is their density. The surface area in this case is formally approximated as consisting of isolated geometrical hemispheres – while the other hemisphere is blocked by the surface of the support -- with a total accessible surface area of $S_{1/2, \text{Pd}} = [(m_{\text{Pd}}/\rho_{\text{Pd}})/V_{\text{particle}}] \cdot (0.5 \cdot S_{\text{particle}}) = [(m_{\text{Pd}}/\rho)/(4\pi \cdot r^3/3)] \cdot 2\pi r^2 = (3/2) \cdot m_{\text{Pd}}/(\rho \cdot r) = 3 \cdot m_{\text{cat}} \cdot x_{\text{Pd}}/(\rho \cdot d)$.

Limitations of the experimental method. It is necessary to mention the inherent limitations of the used simple methodology, which intends an express testing rather than a precise physicochemical study. The important point is that most of the errors are systematic in nature and distort the perception of the catalyst's relative performance much less compared to absolute kinetics estimates (the later were of secondary importance in this preliminary report):

- During the filtration some of the nanoparticles could go through the filter, because the filter pore-size (~200 nm) is relatively large. In any case, we did not observe significant turbidity in the filtrated sample, and evidently, most of the black-colored nanoparticles were filtered off due to their moderate tendency to agglomerate, particularly in aqueous conditions. Moreover, the complete re-dispersion was avoided (contrary to

the possible application of strong stirring or ultrasonication). The incomplete redispersion and hence the lower surface area might have affected the results, giving a lower, or more “conservative” estimate of the catalytic activity.

The filtration procedure was chosen instead of centrifugation because the former is faster: a rapid decrease in the concentration of the nanoparticles in the sample was targeted instead of complete removal. The near freeze of the reaction progress is sufficient for assessment experiments with the expected significant experimental error level. In order to decrease the experimental error, the UV measurements on the samples were taken in parallel with their harvesting of the samples. The maximal delay was around 30 minutes, which is at the same order of magnitude as the time between the sampling.

The experimental error, associated with the nanoparticle leakage through the filter, is $< \sim 10\%$ at an arbitrary 95% retention and a typical 15 min period. While the latter estimate seems large, this error is systematic and affects all the experiments. Hence, the relative values are much more precise; the error, in this case, could be held equivalent with a systematic time measurement error for all the measurements.

The volume, 0.5 ml (26.6 ml of total initial volume), removed for each sample is substantial (such volume is dictated by the necessity of convenient filtration). The removal of a large volume could have enriched the reaction medium by the partially coagulated catalyst. The influence of this effect was neglected.

- The concentration determination through the intensity of the absorption peak at ν_{\max} , $c(\tau) = c_0 I(\tau)/I_0$, is satisfactory at relatively low concentration difference from C_0 , but decreases at significant differences (two and more times).
- The concentration of the product, 4-aminophenol, $C_p(\tau)$ is taken to be $c_0 - c(\tau)$, where c_0 and $c(\tau)$ are the initial concentration and the concentration at time τ of the substrate, 4-nitrophenol, respectively. It is a reasonably good approximation taking into account that the conversion is nearly complete. However, it is still an approximation, which is evident in the “smearing” of the isosbestic point on some of the UV-Vis temporal development graphs.

Results

The results are summarized in Tables S6,7. The temporal development of the UV-Vis spectra is shown on Fig. 100-116, while the HPLC-based raw data (also used for the calculation of $TOF_{0,l.a.}$ for cross-checking) is also listed in selected cases.

Table S6 Overview of the selected catalysts, their performance and kinetics in the reduction of 4-nitrophenol by NaBH₄ in water (minimum dataset).

Catalyst	4-Nitro-phenol weight, [mg]	Catalyst weight [mg]	c ₀ substrate [mmol L ⁻¹]	c(t1), relative conc. substrate, [mmol L ⁻¹]	t ₁ , [s]	k _{raw} , log(c/c ₀) - t regression, [min ⁻¹]	k, ln(c/c ₀) - t regression, [s ⁻¹]	x _{Pd} , AAS	<d> _{Pd} particles, [nm]	S _{1/2,Pd} , [m ²]	TOF ₀ , I.a. HPLC [s ⁻¹]	TOF ₀ , UV-Vis [s ⁻¹]	TOF _{0,5} [s ⁻¹ m ⁻²]
Pd-on-ZIF8-NP	18.6	3.0	5.027	0.103	60	-0.0270	0.00104	0.15	6	0.0189	0.473	0.033	1.73
Pd-on-ZIF90NH ₂ _1	18.6	3.0	5.027	0.867	60	-0.0959	0.00368	0.0457	11	0.0031	0.230	0.38	122
Pd-on-ZIF90NH ₂ -NP_1	18.6	3.1	5.027	0.594	60	-0.1989	0.00763	0.1236	12	0.0080	0.251	0.28	35.2
Pd-on-ZIF90NH ₂ _2	18.5	3.1	5.000	0.867	60	-0.0829	0.00318	0.0457	11	0.0032	0.221	0.32	97.9
Pd-on-ZIF90NH ₂ -NP_2	18.7	3.2	5.054	0.273	60	-0.2167	0.00832	0.1236	12	0.0083	0.438	0.30	36.2
Pd-on-MAF66	18.5	3.0	5.000	0.0738	60	-0.5182	0.01989	0.0875	8	0.0083	0.832	1.07	130
Fe ₃ O ₄ -on-ZIF8-NP	18.7	2.9	5.054					-	-	-	-	low	-
Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂	18	2.3	4.864					-	-	-	-	low	-
Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂ -NP	18.5	3.1	5.000					-	-	-	-	low	-
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF8-NP	18.5	3.5	5.000	0.644	600	-0.0134	0.00051	0.1465	11	0.0118	0.016	0.014	1.21
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂	18.5	3.0	5.000	0.054	15	-1.9480	0.07476	0.0947	6	0.0119	3.142	3.72	312
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂ -NP	18.5	3.0	5.000	0.264	30	-0.3470	0.01332	0.0508	10	0.0038	2.278	1.24	322
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-MAF66	18.4	4.0	4.973	0.0603	20	-2.6690	0.10243	0.0879	8	0.0111	1.881	4.10	370
Fe ₃ O ₄ /Pd-on-ZIF8-NP	18.5	3.0	5.000	0.819	60	-0.2632	0.01010	0.052	?	-	0.274	0.92	?
Fe ₃ O ₄ /Pd-on-ZIF90NH ₂ -NP	18.7	3.0	5.054	0.094	20	-2.4920	0.09564	0.1671	?	-	1.293	2.73	?
Pd/C, 10%	18.5	3.0	5.000			-0.0485	0.00186	0.1		?	-	0.088	-
Blank	18.5	-	5.000				0.00000	-		?	-	low	-
ZIF-8-NP	18.7	3.3	5.054				0.00000	-		-	-	low	-
ZIF-90NH ₂	18.7	3.4	5.054				0.00000	-		-	-	low	-
ZIF-90NH ₂ -NP	18.5	3.3	5.000				0.00000	-		-	-	low	-
MAF-66	18.5	3.3	5.000				0.00000	-		-	-	low	-

Color codes:

- input data headers for the calculation of the kinetics, - output data headers of the TOF values, - poor fit of the k-value.

Explanations on the headers:

4-nitrophenol weight is the precise weight of the substrate dissolved in 26.6 ml of distilled water.

c_0 is the calculated initial concentration of the substrate; c_{t1} and $t1$ are the concentration for the first measured point (both HPLC-based, unlike the other UV-Vis data), used for cross-checking and calculation of the linear-approximation $TOF_{0, l.a.}$.

k-raw is the fitting of the $\log(c/c_0)$ - t [min] dependence.

k is the reaction rate for the assumed pseudo first-order reaction, corresponding to $\ln(C/C_0)$ - t [s], and converted from **k-raw**; x_{Pd} is the weight content of Pd in the catalyst; $\langle d \rangle_{Pd}$ size of the Pd nanoparticles in the composites as determined by TEM based statistics.

$S_{1/2, Pd}$ is the half-surface area of the Pd-nanoparticles calculated from the known content and their size, while assuming a spherical shape.

$TOF_{0, l.a.}$ is the TOF_0 estimation using the $c(0)$ and $c(1)$ values corresponding to the initial concentration of the substrate and the first measured point. The **$TOF_{0, l.a.}$** is HPLC-based, unlike the other UV-Vis spectroscopy-based kinetic data, and serves the purpose of comparison with TOF_0 (see below). If the discrepancy is large, there is a poor fit of the data by pseudo-first-order kinetics (marked by color), of a discrepancy between the UV-Vis and HPLC data. In this work, the latter discrepancy is not large in nearly all cases and the major source of the disagreement is the poor fit. For a poor fit of the k the **$TOF_{0, l.a.}$** gives somewhat more meaningful approximation, but otherwise, TOF_0 is preferred.

TOF_0 is the turnover frequency calculated from the fitted k -value

$TOF_{0,s}$ equals $TOF_0 / S_{1/2, Pd}$, i.e. it is the surface area-specific TOF related to the half-surface (\sim accessible surface) of the Pd-nanoparticles.

Table S7 Overview of the kinetics of the reduction of 4-nitrophenol by NaBH₄ by selected catalysts together with parameters of indirect influence, primarily Fe-content and surface areas).

Catalyst	4-Nitrophenol weight, [mg]	Catalyst weight [mg]	NaBH ₄ weight, [mg]	k, ln(c/c ₀) - t regression, [s ⁻¹]	x _{Pd} , AAS	<d> Pd particles, [nm]	x _{Fe} , AAS	<d>Fe ₃ O ₄ particles, [nm]	<d>, MOF-particles, [nm]	S _{surf} , exp. [m ² g ⁻¹]	S _{1/2,Pd} rel. [m ² g ⁻¹]	S _{1/2,Pd} , abs. [m ²]	TOF ₀ , UV-Vis [s ⁻¹]	TOF _{0,s} [s ⁻¹ m ²]
Pd-on-ZIF8-NP	18.6	3.0	266.8	0.00104	0.15	6	-	-	85	1646	42.0	0.0189	0.033	1.73
Pd-on-ZIF90NH ₂ _1	18.6	3.0	265.8	0.00368	0.0457	11	-	-	1200	362	22.9	0.0031	0.38	122
Pd-on-ZIF90NH ₂ -NP_1	18.6	3.1	266.8	0.00763	0.1236	12	-	-	88		21.0	0.0080	0.28	35.2
Pd-on-ZIF90NH ₂ _2	18.5	3.1	265.2	0.00318	0.0457	11	-	-	1200	362	22.9	0.0032	0.32	97.9
Pd-on-ZIF90NH ₂ -NP_2	18.7	3.2	265.2	0.00832	0.1236	12	-	-	88		21.0	0.0083	0.30	36.2
Pd-on-MAF66	18.5	3.0	265.8	0.01989	0.0875	8	-	-	426	362	31.5	0.0083	1.07	130
Fe ₃ O ₄ -on-ZIF8-NP	18.7	2.9	265.7	-	-	-	0.1186	5	83	568	-	-	low	-
Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂	18	2.3	256.5	-	-	-	0.2154	13	2500		-	-	low	-
Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂ -NP	18.5	3.1	266.2	-	-	-	0.1669	11	81		-	-	low	-
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF8-NP	18.5	3.5	265.8	0.00051	0.1465	11	0.0939	?	117		22.9	0.0118	0.014	1.21
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂	18.5	3.0	265.6	0.07476	0.0947	6	0.1058	?	2400		42.0	0.0119	3.72	312
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-ZIF90NH ₂ -NP	18.5	3.0	265.4	0.01332	0.0508	10	0.1868	?	70		25.2	0.0038	1.24	322
Pd/Fe ₃ O ₄ -on-MAF66	18.4	4.0	266.7	0.10243	0.0879	8	0.1113	?	420		31.5	0.0111	4.10	370
Fe ₃ O ₄ /Pd-on-ZIF8-NP	18.5	3.0	265.2	0.01010	0.052	?	0.0505	4.7			-	-	0.92	?
Fe ₃ O ₄ /Pd-on-ZIF90NH ₂ -NP	18.7	3.0	265.5	0.09564	0.1671	?	0.2036	?	-		-	-	2.73	?
Pd/C, 10%	18.5	3.0	257.4	0.00186	0.1		-	-		900 (as given)	?	?	0.088	-
Blank	18.5	-	265.5	-	-	-	-	-			?	?	low	-
ZIF-8-NP	18.7	3.3	265.9	-	-	-	-	-	114	1641	-	-	low	-
ZIF-90NH ₂	18.7	3.4	265.6	-	-	-	-	-		344	-	-	low	-
ZIF-90NH ₂ -NP	18.5	3.3	266.8	-	-	-	-	-	107		-	-	low	-
MAF-66	18.5	3.3	266.5	-	-	-	-	-	800		-	-	low	-

Color codes:

□ - data headers that represent fundamental information about the materials, which are not directly influencing the kinetics within the used model
□ - output data headers of the TOF values.

Explanations on the headers (only for cases, which are not given for the previous table):

NaBH₄ weight is the used amount of sodium borohydride. As a large excess was used it is considered to be a value that does not affect the kinetics.

x_{Fe}, AAS is the weight-based iron content (0-1) according to the AAS.

<d> Fe₃O₄ particles is the average TEM-based size of the Fe₃O₄ (in some cases it was not possible to determine reliably due to low contrast).

<d> MOF particles are the sizes of the MOF particles (individual or within the composite), which is roughly similar to the particle size of the composite.

S_{surf exp.} is the experimental BET surface area based on N₂ adsorption data for all cases except the Pd/C commercial catalyst, where the surface area from the specification is given.

S_{1/2,Pd} is the half-surface area of spherical Pd-nanoparticles per gram for the given TEM-based particle size.

Calibration curves (proof of linear response regarding the concentration of the analyte via UV-Vis spectroscopy and instrumental HPLC)

4-Nitrophenol

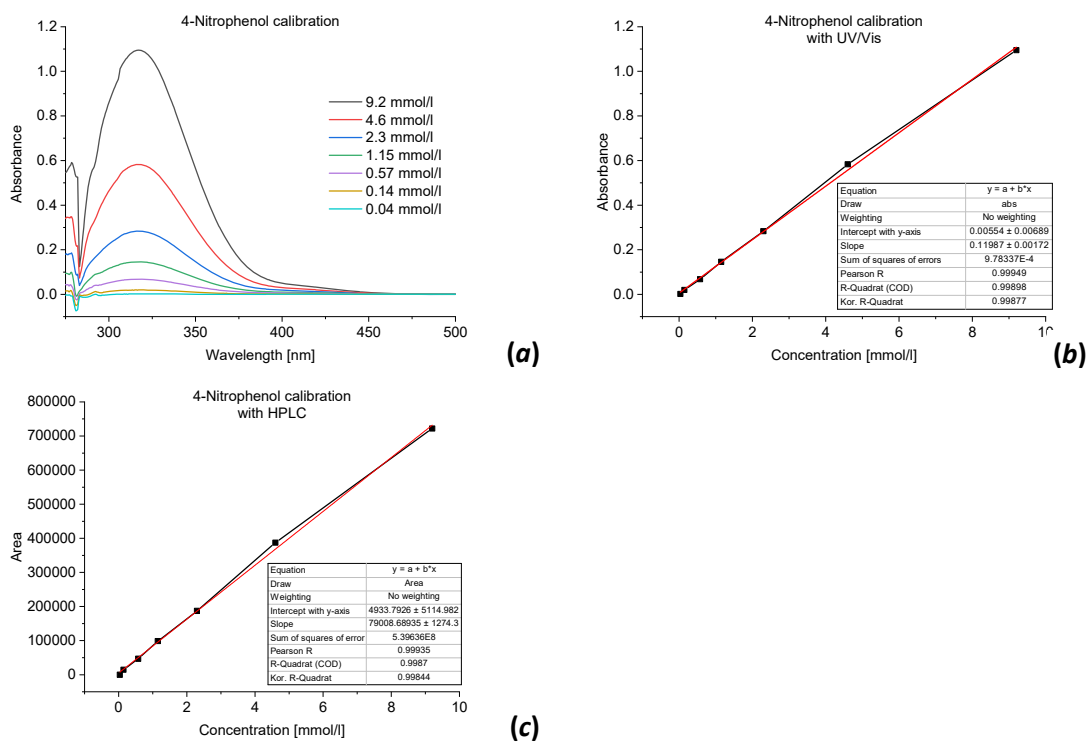


Fig. S89 (a) UV-Vis spectra for the calibration of 4-nitrophenol in water; (b) The concentration change of 4-nitrophenol. (c) HPLC measurement for a calibration experiment with 4-nitrophenol in water.

4-Aminophenol

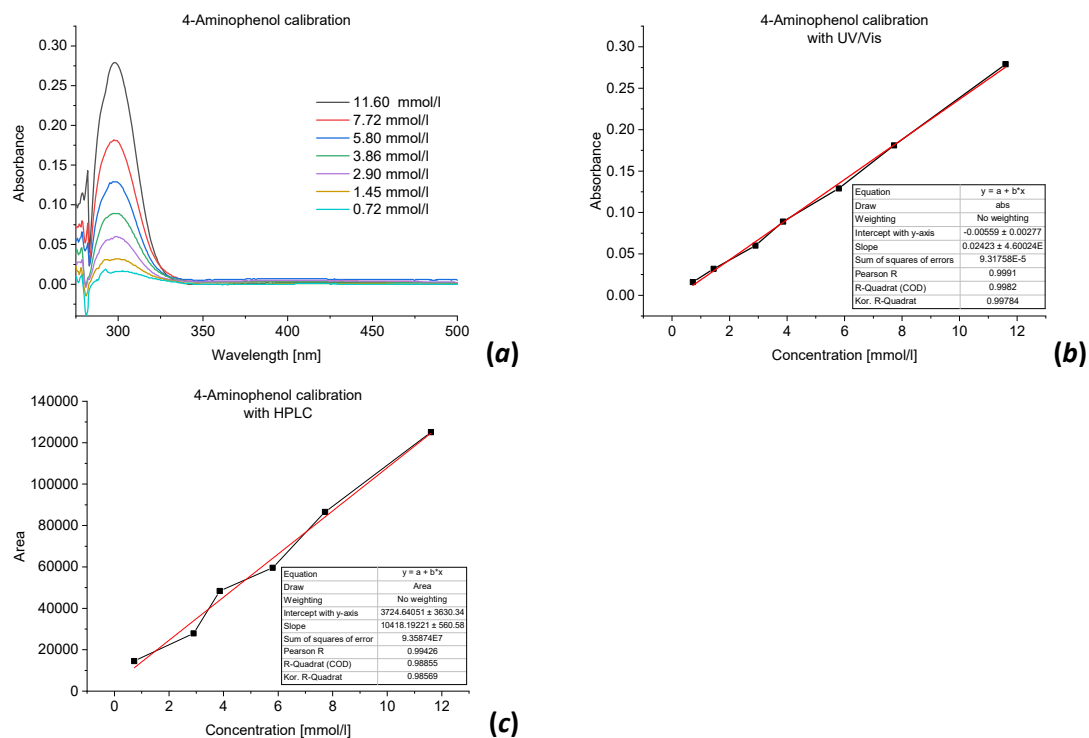


Fig. S90 (a) UV-Vis spectra for the calibration of 4-aminophenol in water; (b) The concentration change of 4-aminophenol. (c) HPLC measurement for a calibration experiment with 4-aminophenol in water.

Note: UV-Vis spectroscopic determination of 4-aminophenol was not performed in practice, because the extinction coefficient is much lower, compared to 4-nitrophenol and the relative closeness of the peaks might have influenced the precision of the determination.

Blank experiments with compounds containing no palladium

NP+NaBH₄

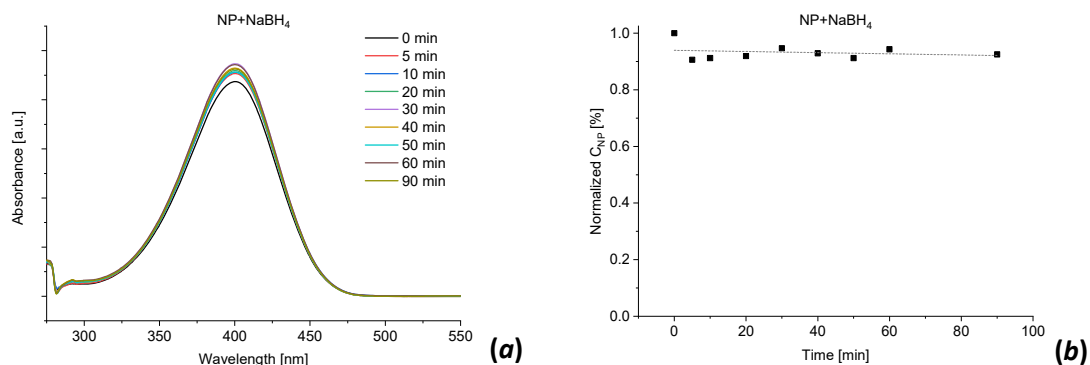


Fig. S91 Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment, with an aqueous solution of 4-nitrophenol and sodium borohydride.

ZIF8-NP

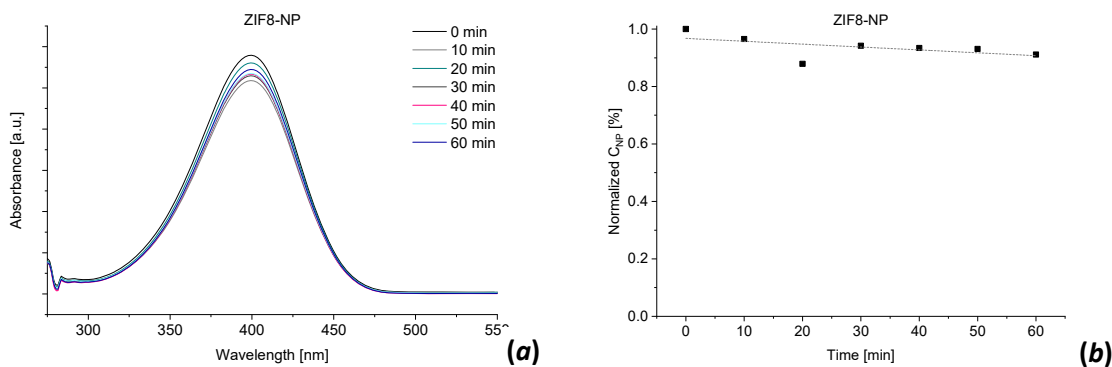


Fig. S92 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added ZIF-8-NP support and sodium borohydride; (b) The concentration change of 4-nitrophenol with time.

ZIF90NH₂

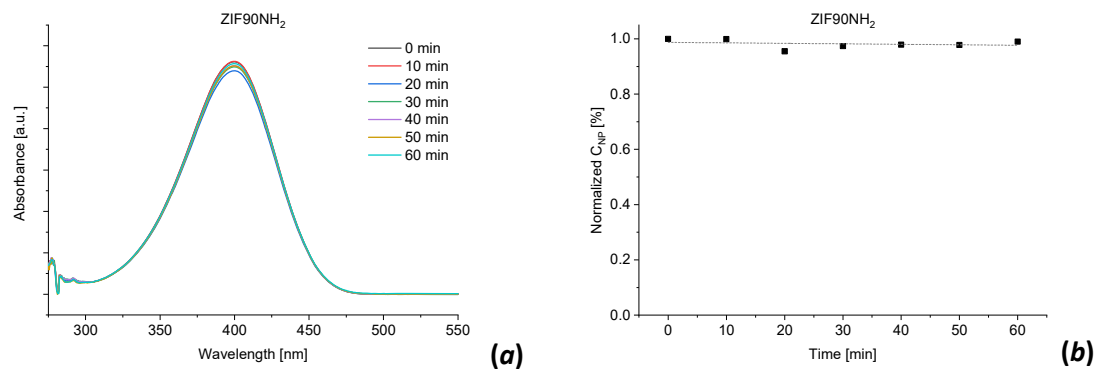


Fig. S93 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added ZIF90NH₂ catalyst and sodium borohydride; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time.

ZIF90NH₂-NP

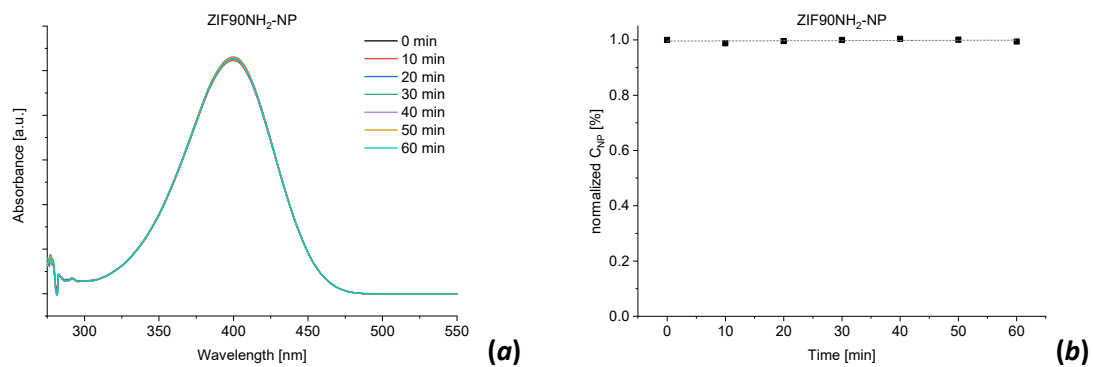


Fig. S94 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added ZIF90NH₂-NP catalyst and sodium borohydride; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time.

MAF-66

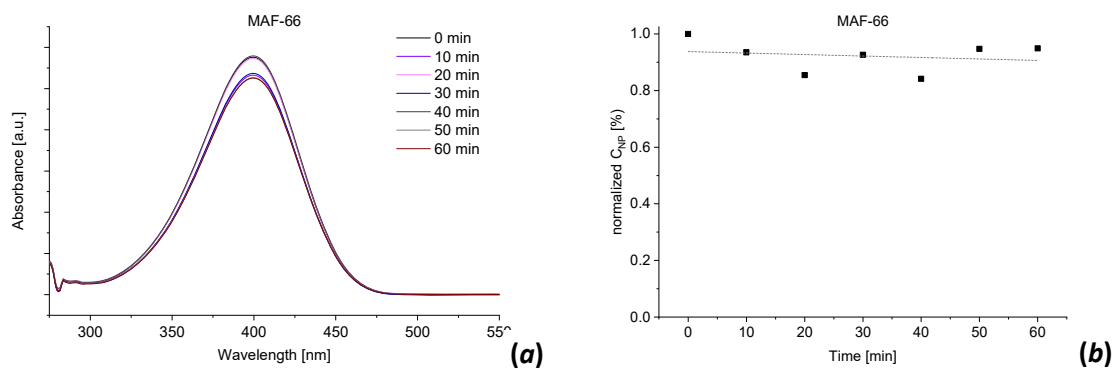


Fig. S95 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added MAF-66 catalyst and sodium borohydride; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time.

Fe₃O₄-on-MOF “supports”

Fe₃O₄-on-ZIF8-NP

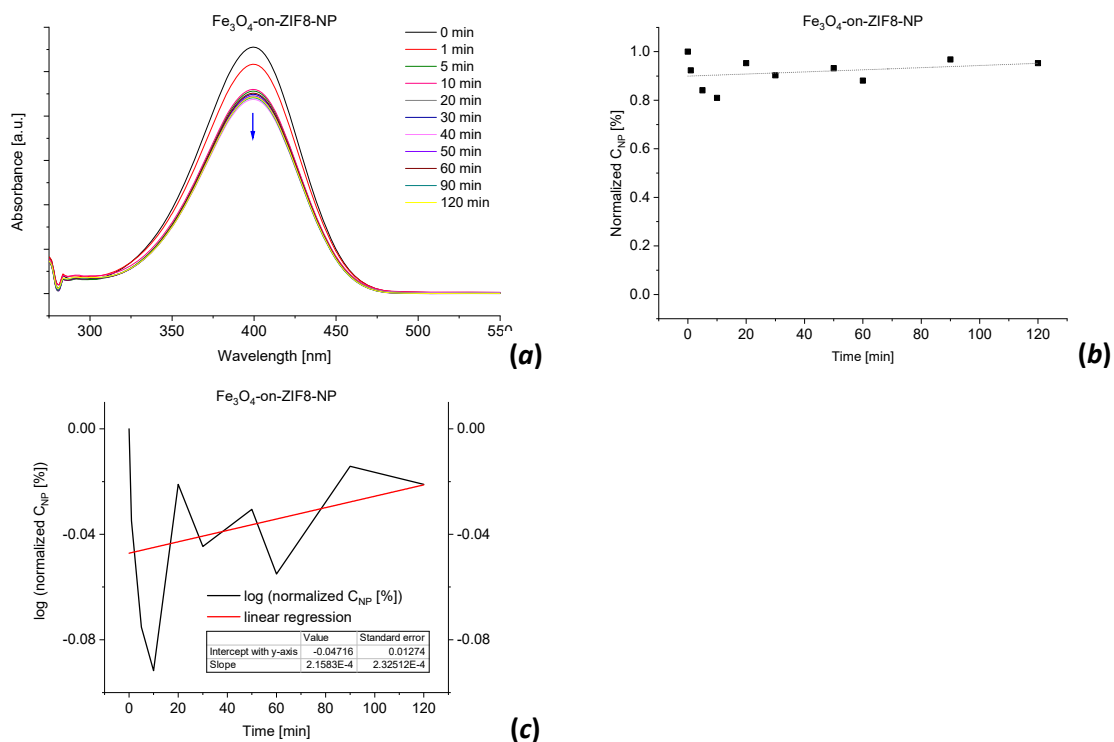


Fig. S96 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Fe₃O₄-on-MOF composite; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time.

Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂

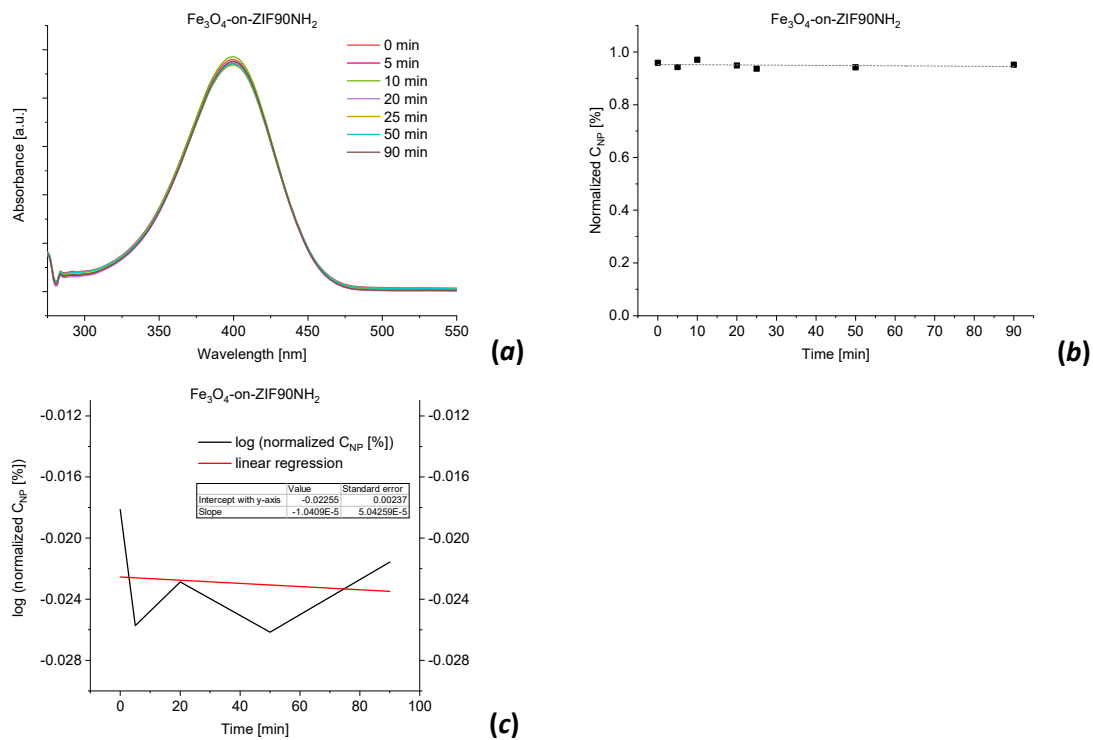


Fig. S97 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Fe₃O₄-on-MOF composite; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time.

Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP

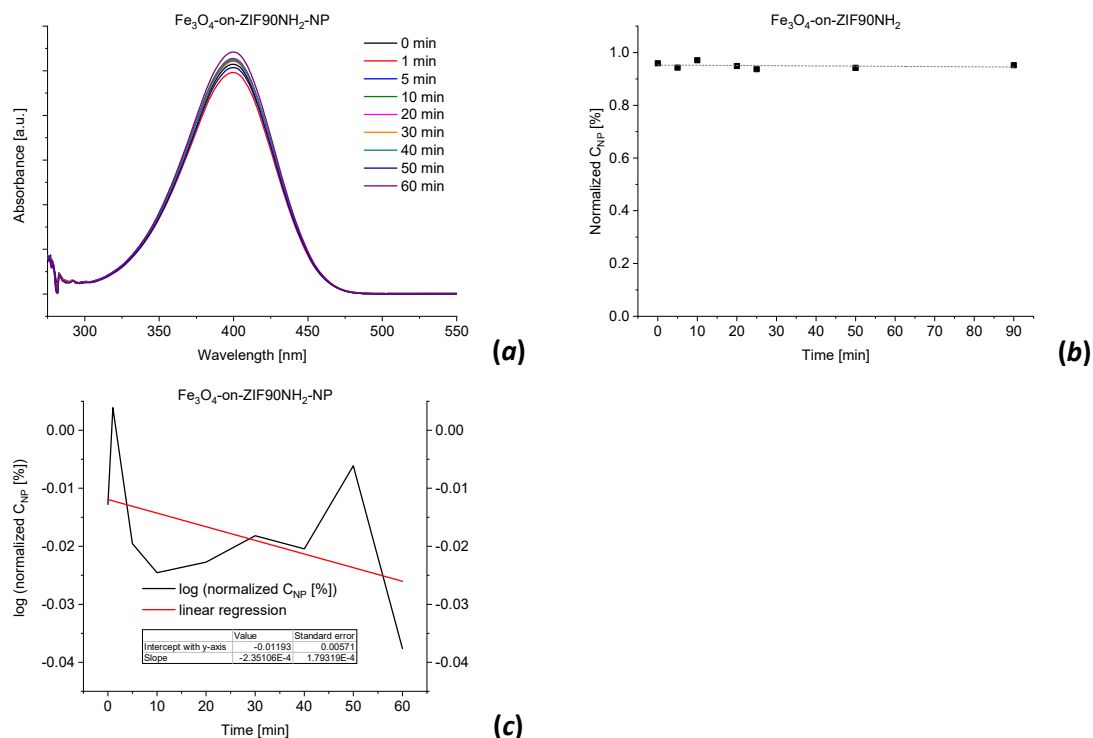


Fig. S98 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Fe₃O₄-on-MOF composite; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time.

Pd/C, 10%wt standard catalyst

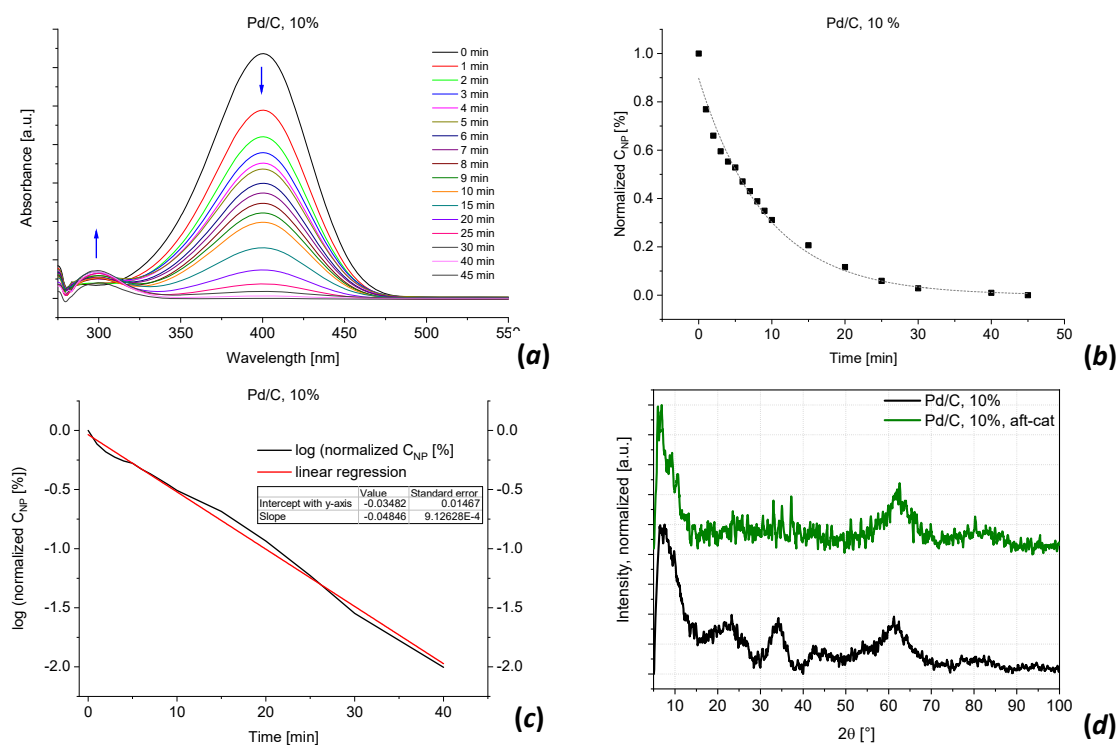


Fig. S99 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Pd/C catalyst and sodium borohydride; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time; (c) log(c(τ)) graph and the respective linear regression.

Pd-on-MOFs

Pd-on-ZIF8-NP

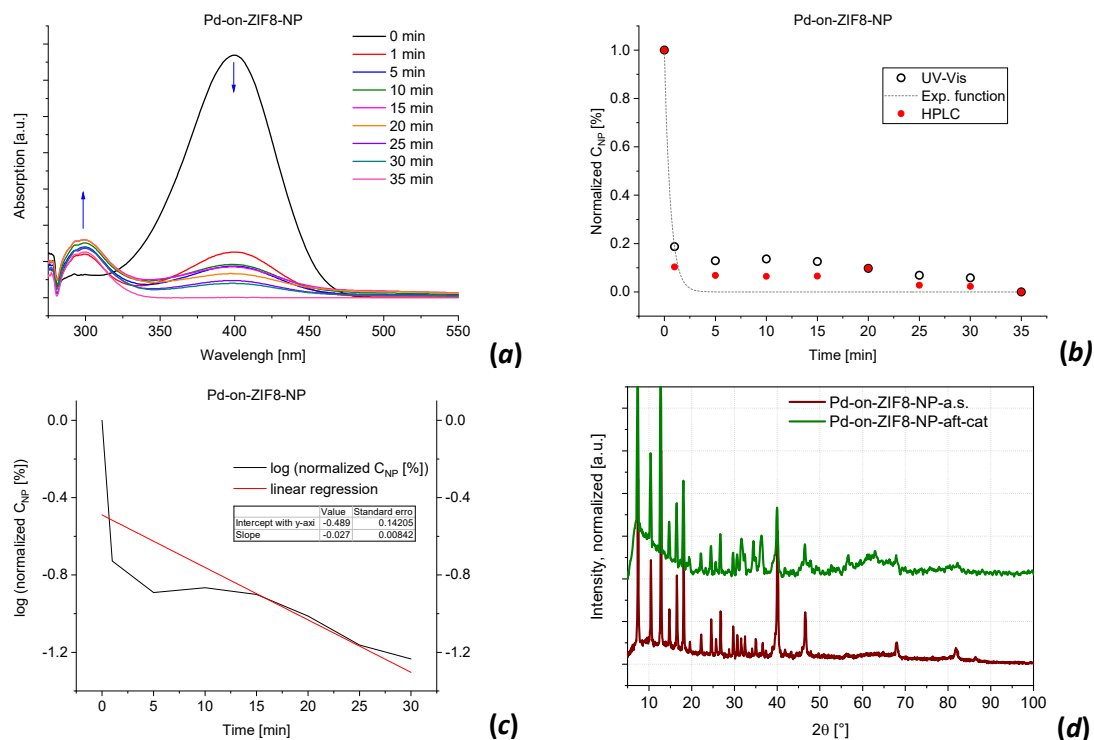


Fig. S100 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Pd-on-ZIF8-NP catalyst; (b) the concentration change of 4-nitrophenol, determined by UV-Vis spectroscopy and checked by HPLC c) $\log(c(\tau))$ graph and the respective linear regression; (d) the PXR patterns before (below) and after (above) the catalytic tests.

TEM

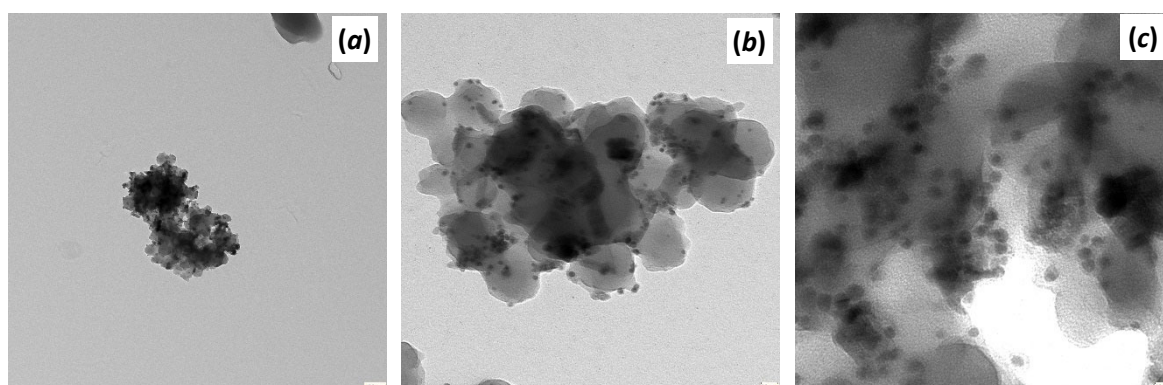


Fig. S101 (a-c) TEM images of Pd-on-ZIF8-NP after catalytic reduction of 4-nitrophenol [Pd: 7 ± 1 nm; ZIF-8: 72 ± 12 nm].

Pd-on-ZIF90NH₂

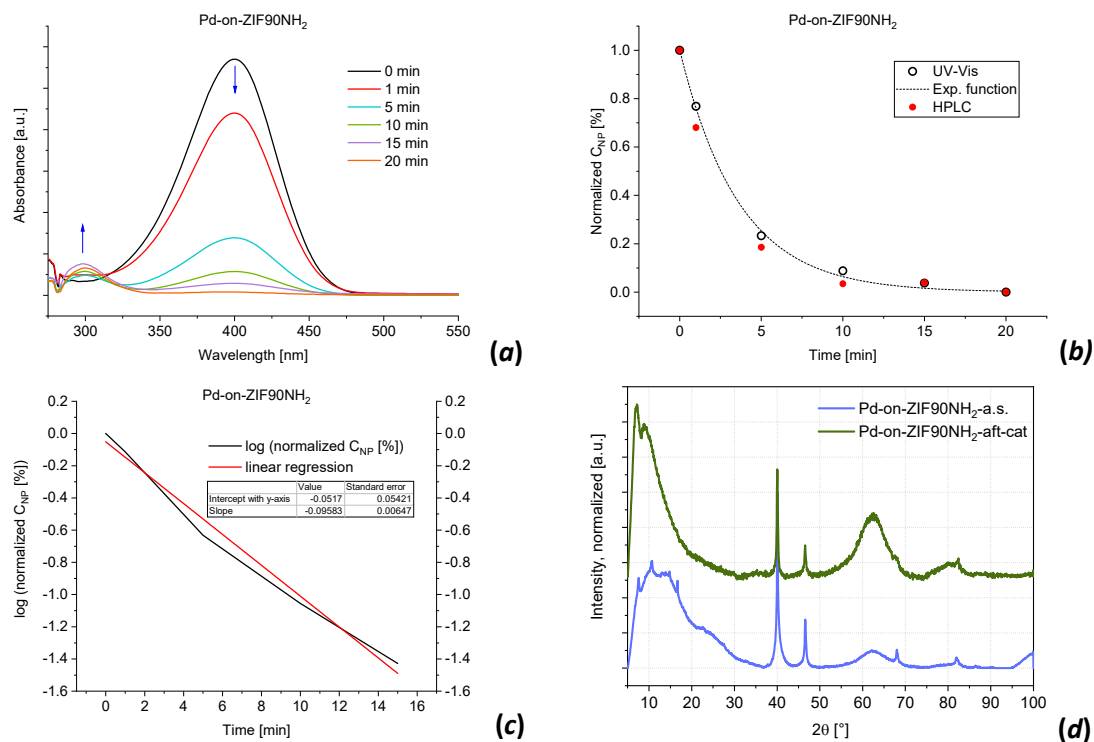


Fig. S102 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Pd-on-ZIF90NH₂-catalyst; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time; (c) log(c(τ)) graph and the respective linear regression; (d) the PXRD patterns before (below) and after (above) the catalytic tests.

Pd-on-ZIF90NH₂-NP

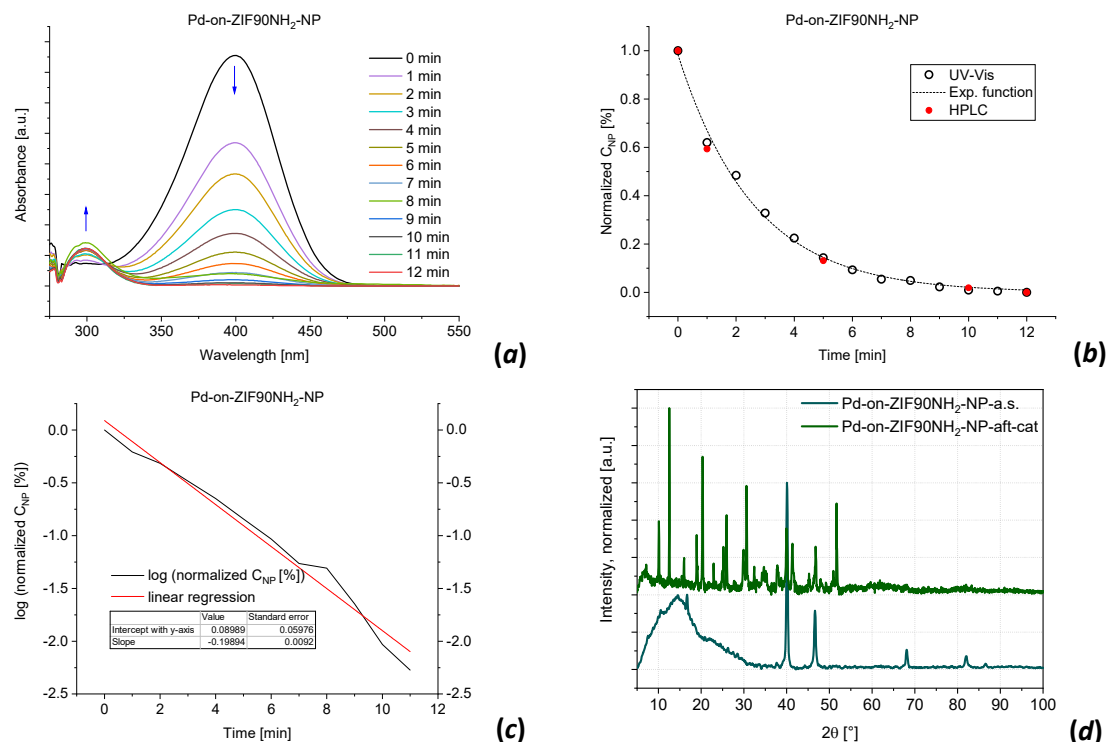


Fig. S103 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Pd-on-ZIF90NH₂-NP catalyst; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time; c) log(c(τ)) graph and the respective linear regression; (d) the PXR patterns before (below) and after (above) the catalytic tests.

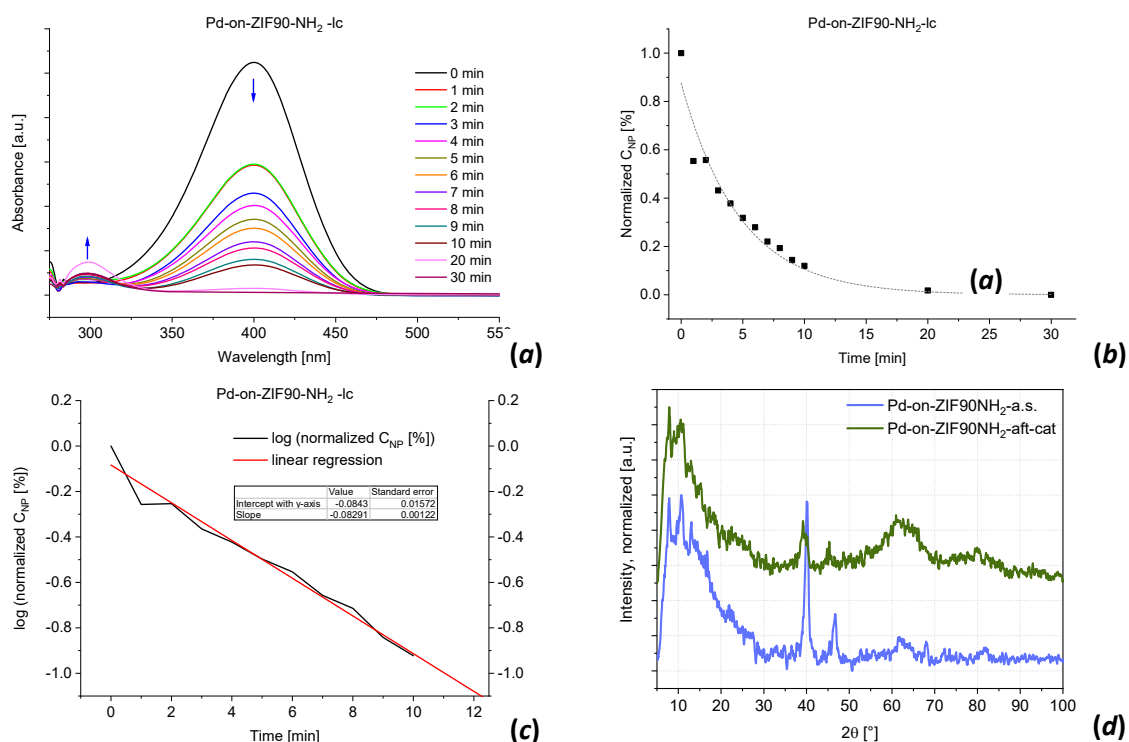


Fig. S104 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Pd-on-ZIF90NH₂-lc catalyst; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time; c) log(c(τ)) graph and the respective linear regression; (d) the PXR patterns before (below) and after (above) the catalytic tests.

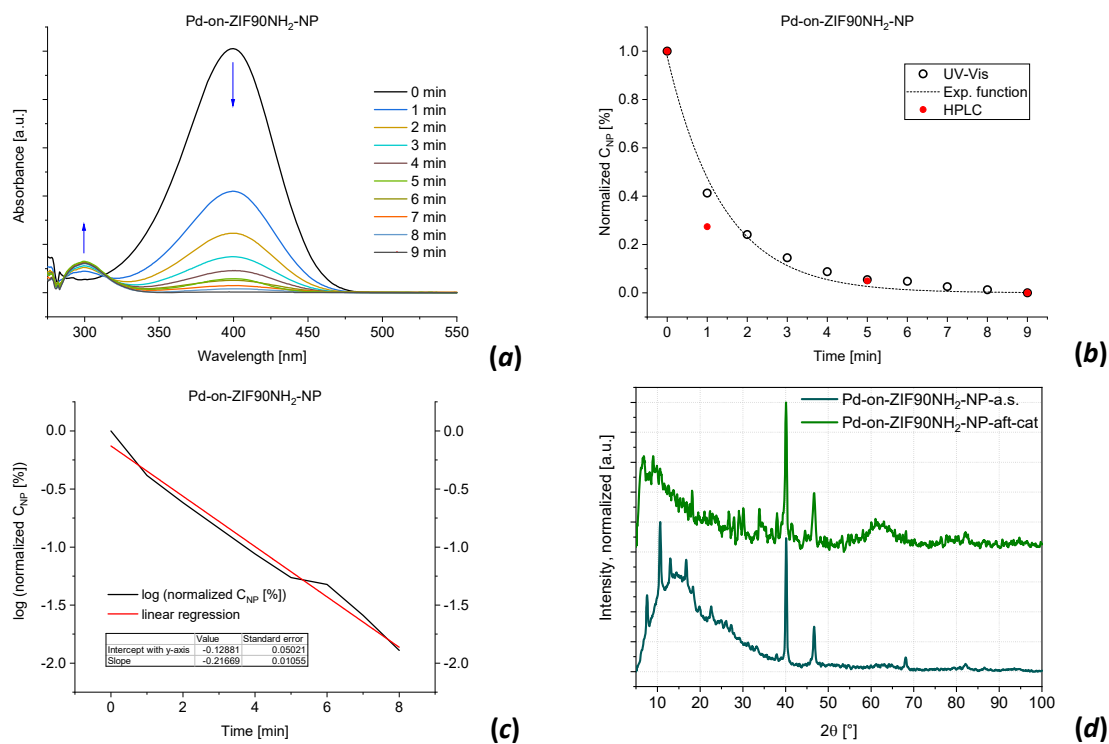


Fig. S105 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Pd-on-ZIF90NH₂-NP catalyst; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time; (c) log(c(τ)) graph and the respective linear regression; (d) the PXRD patterns before (below) and after (above) the catalytic tests.

Pd-on-MAF66

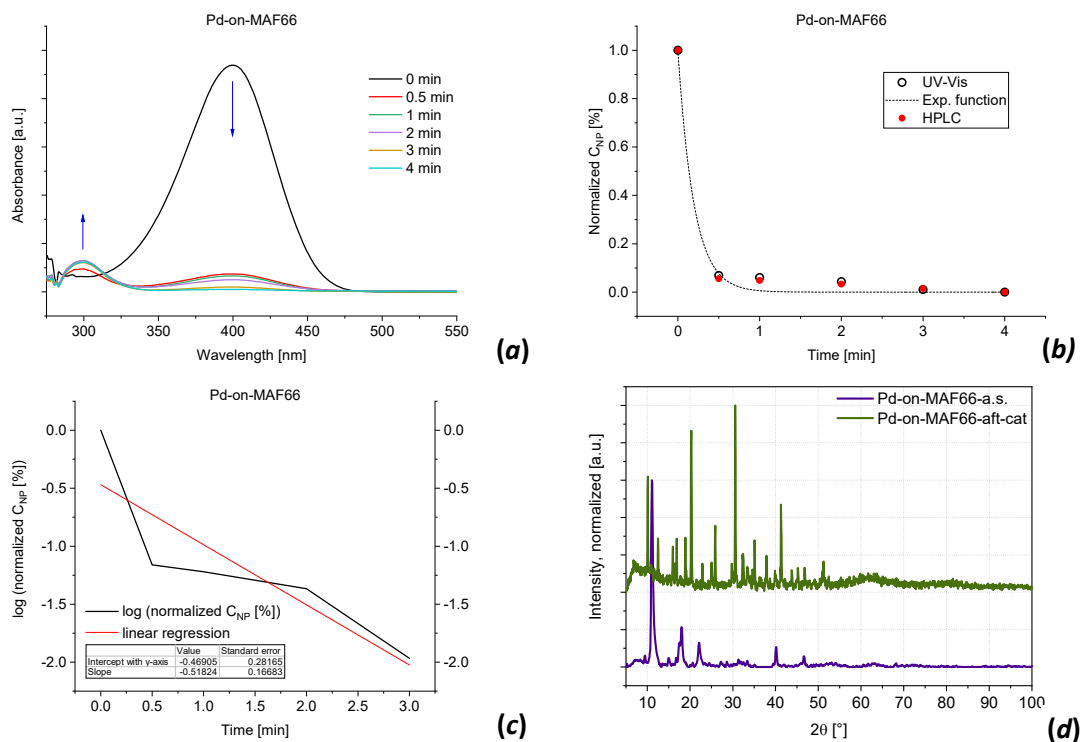


Fig. S106 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Pd-on-MAF66 catalyst; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time; (c) $\log(c(\tau))$ graph and the respective linear regression; (d) the PXR D patterns before (below) and after (above) the catalytic tests.

Pd-on-ZIF90-CHO (secondary experiment: substandard quality material).

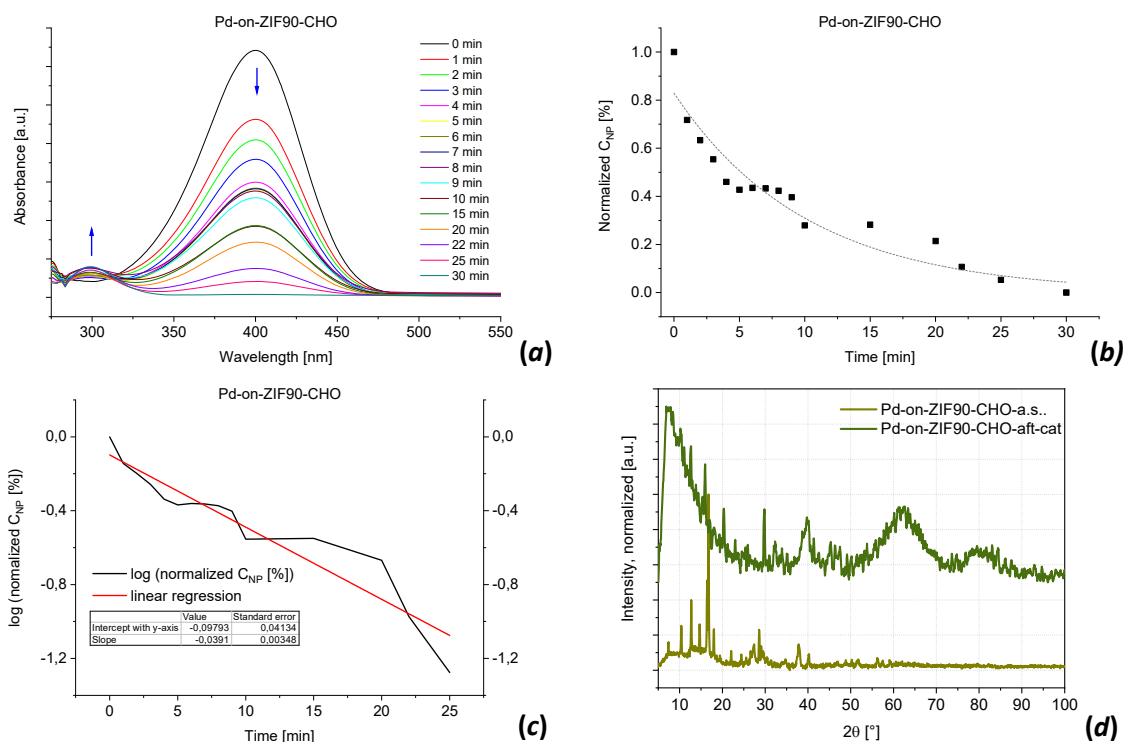


Fig. S107 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Pd-on-ZIF90-CHO catalyst; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time; (c) $\log(c(\tau))$ graph and the respective linear regression; (d) the PXRD patterns before (below) and after (above) the catalytic tests.

Note: the sample has a relatively poor quality regarding the crystallinity of the Pd particles (see the PXRD below) and hence it was not analyzed in-depth. The testing of kinetics was done for the sake of general comparison.

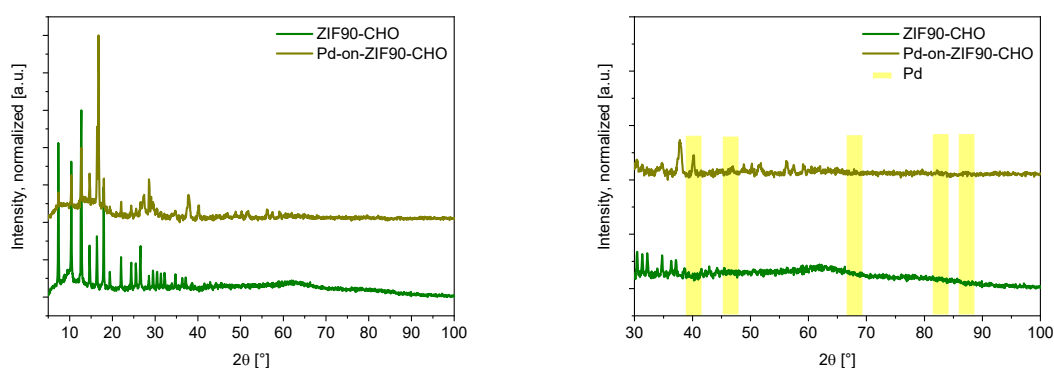


Fig. S108 PXRD spectra of the ZIF90-CHO before and after catalysis (the expansion on the right features the zones where the Pd-peaks are expected).

Pd-on-ZIF90-COOH (secondary experiment: low quality material).

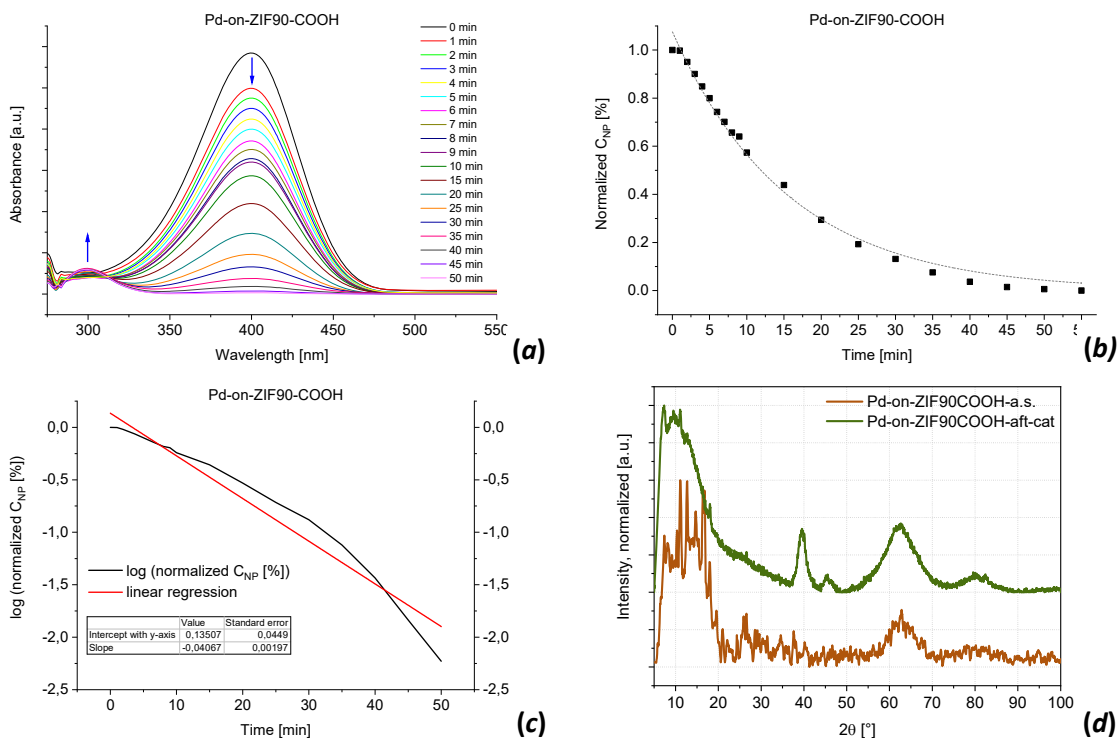


Fig. S109 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Pd-on-ZIF90-COOH catalyst; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time; (c) $\log(c(\tau))$ graph and the respective linear regression; (d) the PXR patterns before (below) and after (above) the catalytic tests.

Note: the sample has a particularly poor quality regarding the crystallinity of both the MOF-support and the Pd particles (see the PXR below) and hence it was not analyzed in-depth. The testing of kinetics was done as a part of general screening.

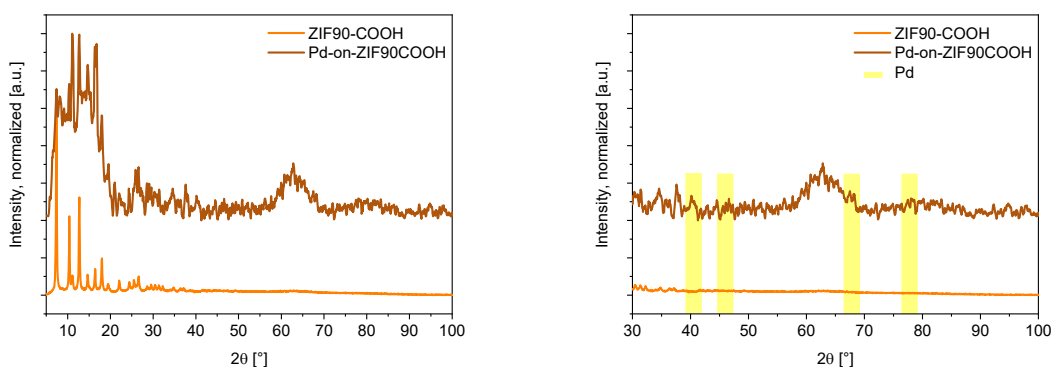


Fig. S110 PXR spectra of the ZIF90-COOH before and after catalysis (the expansion on the right features the zones where the Pd-peaks are expected).

Pd/Fe₃O₄-on-MOFs

Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8-NP

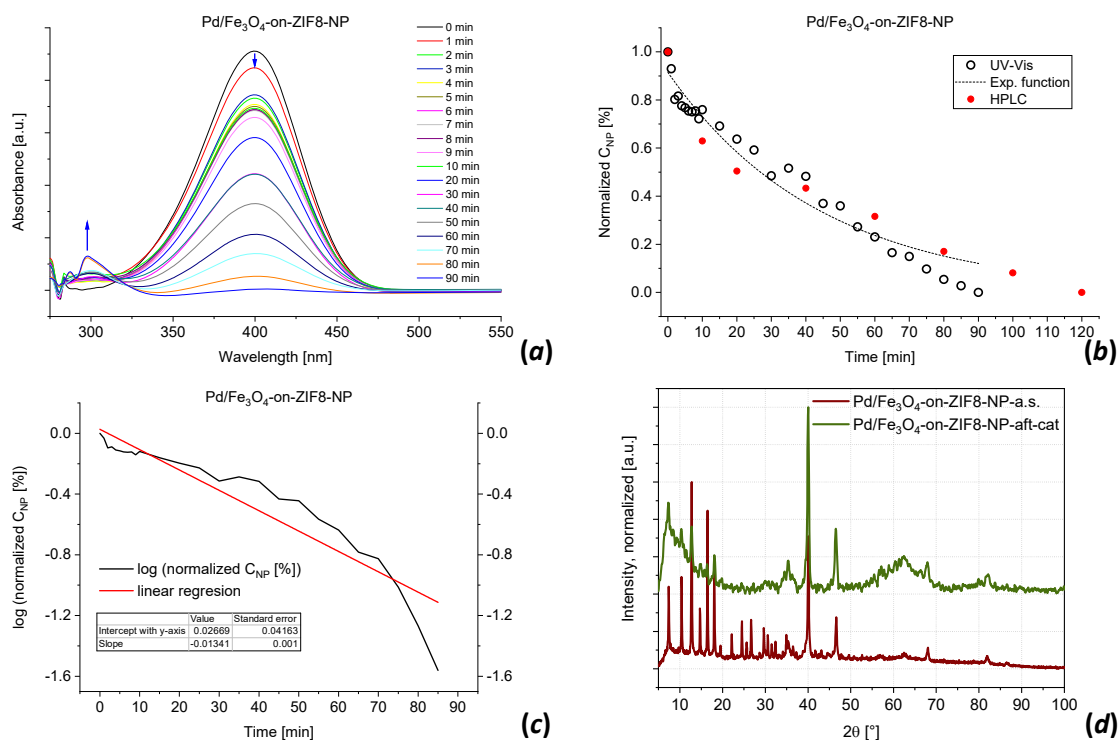


Fig. S111 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Pd/Fe₃O₄-on-ZIF8 catalyst; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time; (c) log(c(τ)) graph and the respective linear regression; (d) the PXRD patterns before (below) and after (above) the catalytic tests.

Pd/Fe₃O₄-ZIF90NH₂

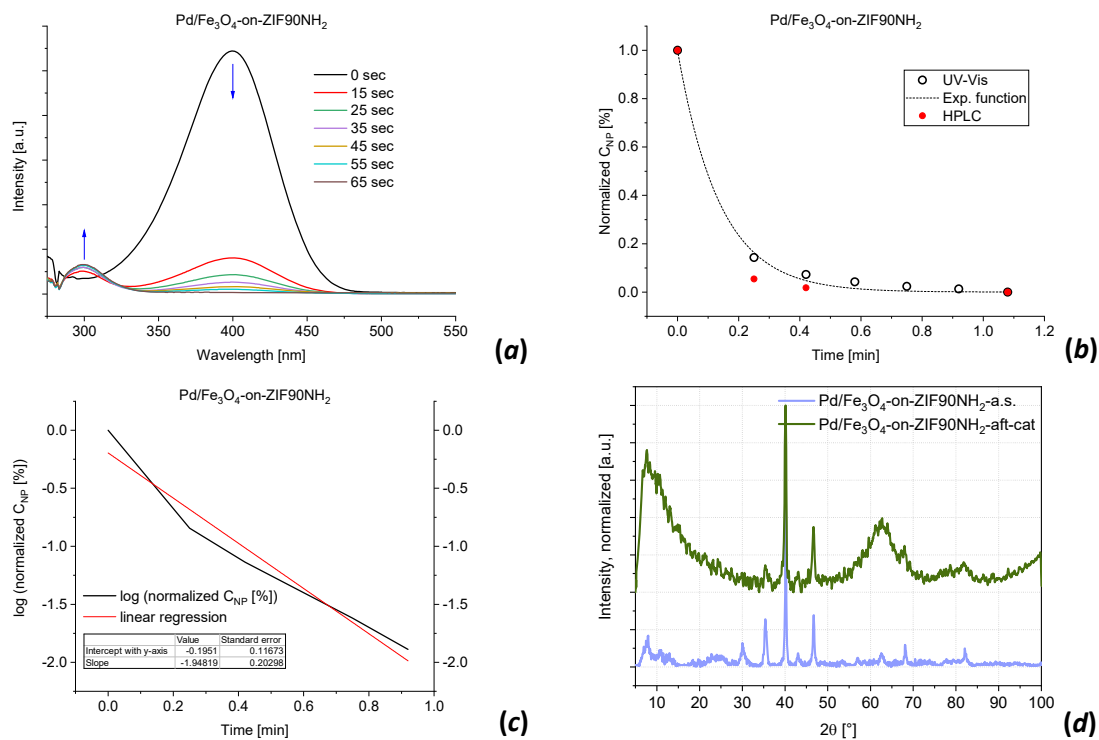


Fig. S112 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Pd-Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-catalyst; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time; (c) log(c(τ)) graph and the respective linear regression; (d) the PXRD patterns before (below) and after (above) the catalytic tests.

Pd/Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP

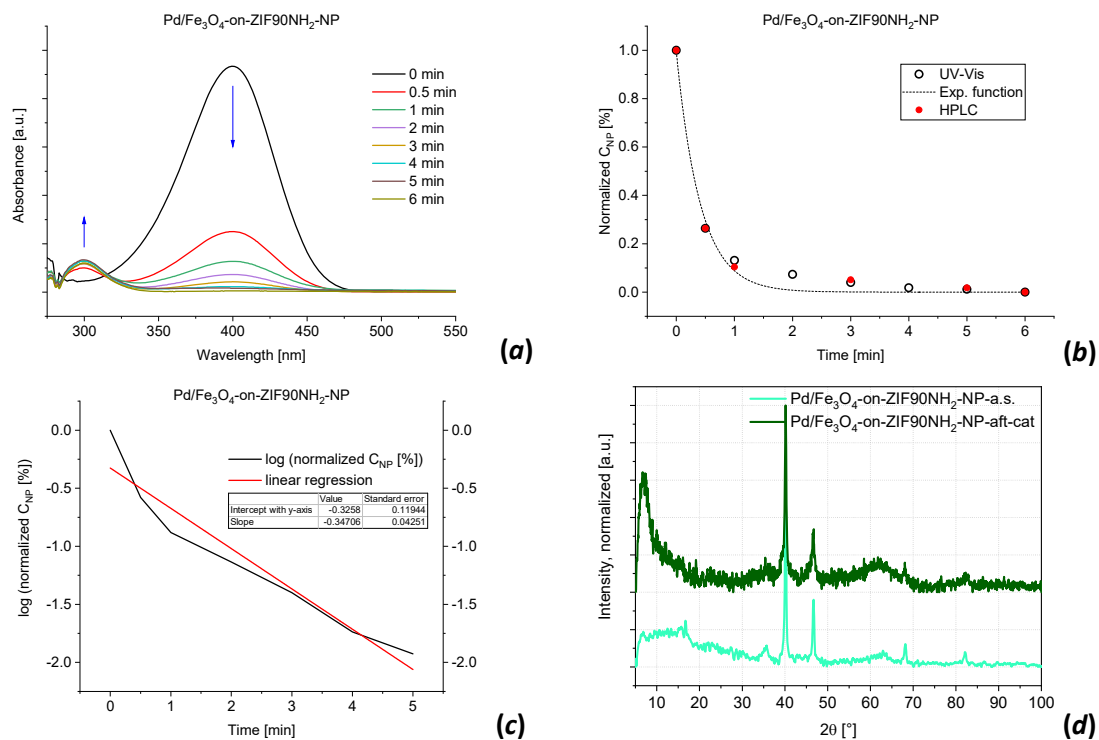


Fig. S113 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Pd-Fe₃O₄-on-ZIF90NH₂-NP catalyst; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time; (c) log($c(\tau)$) graph and the respective linear regression; (d) the PXR patterns before (below) and after (above) the catalytic tests.

Pd/Fe₃O₄-on-MAF66

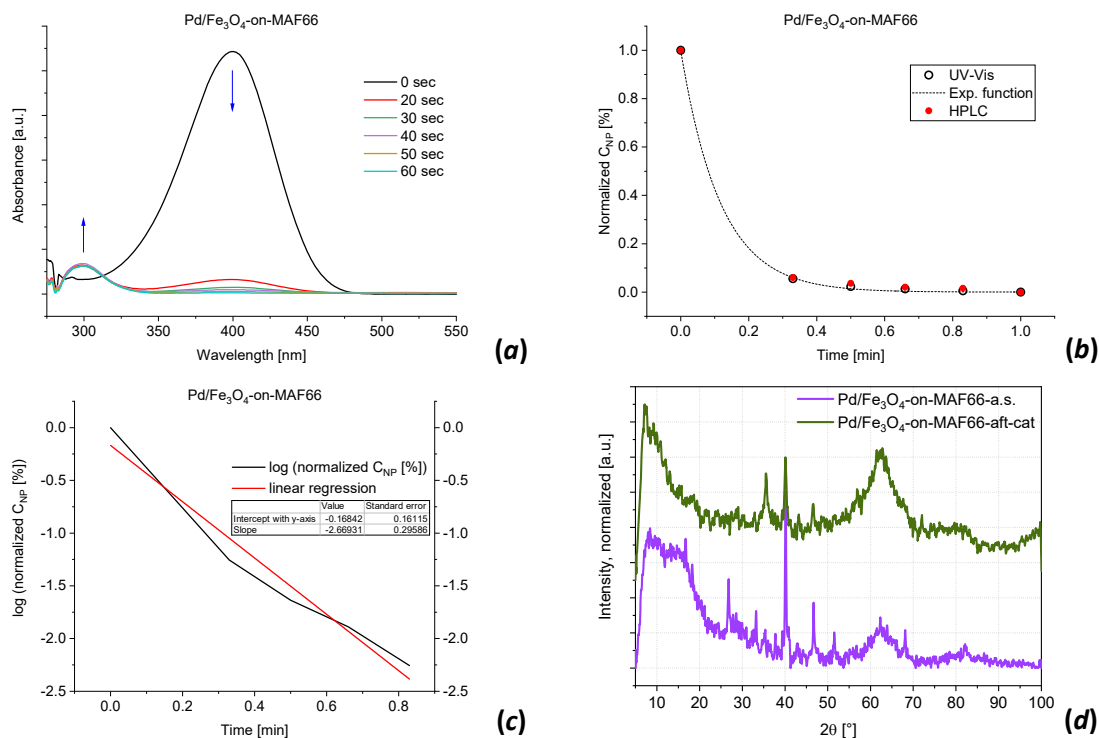


Fig. S114 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Pd-Fe₃O₄-on-MAF66 catalyst; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time; (c) log(c(τ)) graph and the respective linear regression; (d) the PXRD patterns before (below) and after (above) the catalytic tests.

Fe₃O₄/Pd-on-MOFs

Fe₃O₄/Pd-on-ZIF8-NP

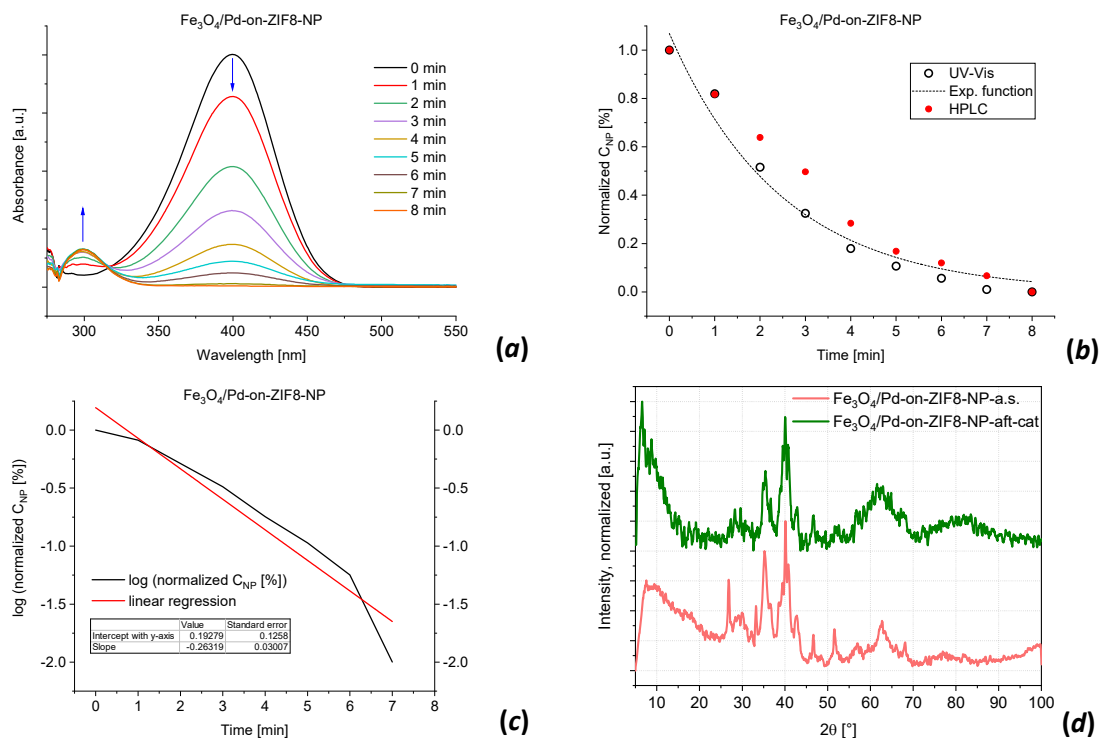


Fig. S115 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Fe₃O₄/Pd-on-ZIF8-NP catalyst; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time; (c) log(c(τ)) graph and the respective linear regression; (d) the PXRD patterns before (below) and after (above) the catalytic tests.

Fe₃O₄/Pd-on-ZIF90NH₂-NP

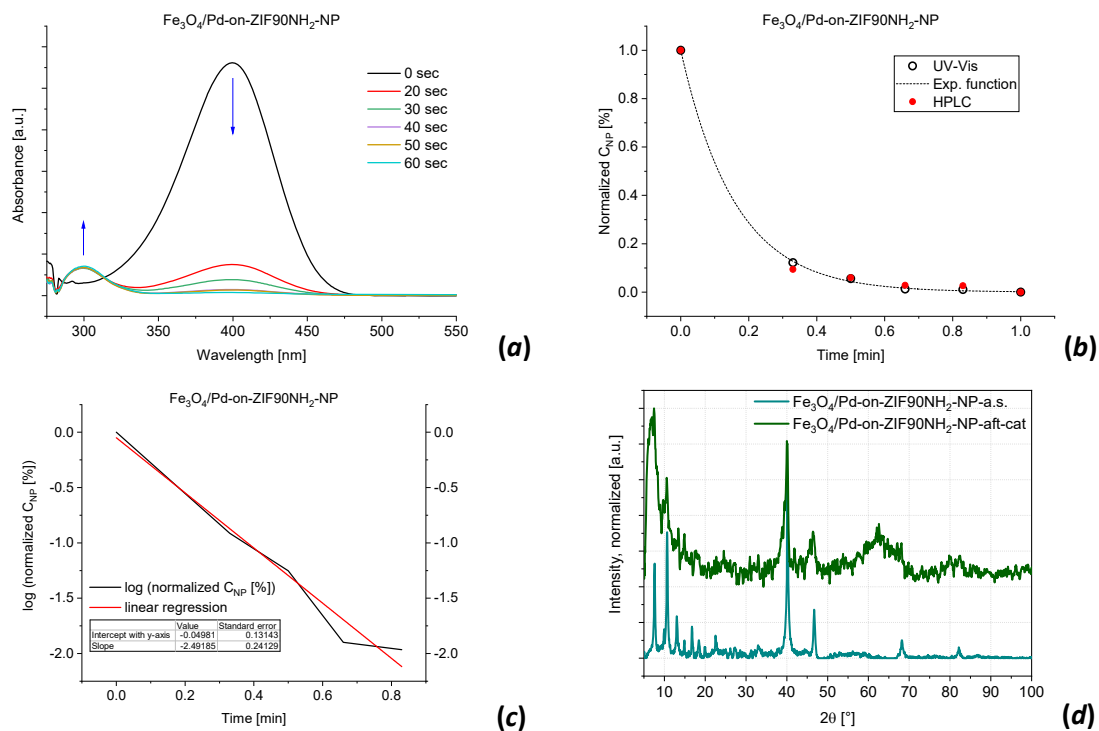


Fig. S116 (a) Temporal development of UV-Vis spectra for a blank experiment with the added Fe₃O₄-Pd-on-ZIF90NH₂-NP catalyst; (b) the concentration change of 4-nitrophenol with time; (c) log(c(τ)) graph and the respective linear regression; (d) the PXRD patterns before (below) and after (above) the catalytic tests.

7.2 Hydrogenation of cyclohexene

Hydrogenation set-up: the hydrogenation was performed in a glass insert, equipped with the magnetic stirrer in a stainless-steel autoclave (Fig. 114). In order to keep the volume low, 10 ml MW-reactor glass tubes, similar to the ones used for the MW-assisted syntheses of the composite NPs were used (functionally, only the robustness of the thick-wall reactor tubes were used in this case). Strong rare-earth metal magnets were proven to be necessary for efficient stirring, due to significant separation from the magnetic stirrer (this might mean that the results featuring the Fe_3O_4 -containing magnetic composite NPs, secondary in importance, are only of qualitative use. The preservation of the identity of Fe_3O_4 under the aggressive hydrogenation conditions was also not proven).

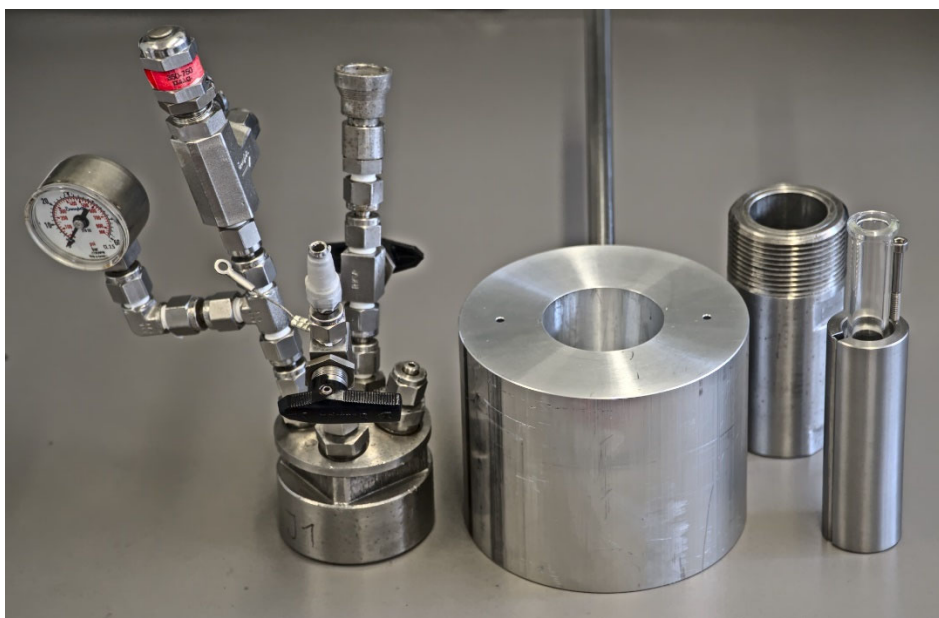


Fig. S117 The hydrogenation set-up. Left to right:

- Cap of the autoclave with the manometer and valves,
- Aluminum thermostat (heated directly on the stirrer-hotplate; the small holes are the thermometric probe inlets. Alternatively, silicon-bath with inferior precision of the thermal control was also used in early experiments),
- Bottom part of the autoclave

Autoclave insert with the glass reaction tube (the insert serves the minimization of the residual volume; the removable screw acts as an extractor).

Gas exchange in the autoclaves: the ambient air was triple exchanged first by N_2 gas (filling at ~ 2 bars and emptying against atmospheric pressure under stirring). A triple exchange by H_2 -gas was followed strictly without stirring (filling at ~ 4 -5 bars and slow emptying against atmospheric pressure. It is implied that in the absence of stirring the reaction rates were negligible compared

with the case of stirring. This assumption is evidently correct only for reactions, relatively slow at room temperature – the majority of cases in this work –because the H₂ gas exchange causes some foaming and, hence, mixing).

H₂ pressure control: the hydrogenation was done using the Büchi pressflow controller hydrogenation system (bpc). The addition of H₂ was performed automatically to maintain the given pressure, while the volume/amount of the added gas was measured against time, serving as a primary analytical tool for fast assessment.

Method, catalytic experiment: a 10 mL reaction tube was charged in the air by the composite-catalyst, the substrate (typically cyclohexene), and the internal standard/solvent (typically octane, in some cases decane). The tube was transferred to an autoclave and sealed. After the exchange of the atmosphere to H₂, the autoclave was transferred to the preheated thermostat / bath. After ~20 min of thermostating, the pressure of H₂ had been set to nominal (typically 2 bars) and the stirring has been started, marking the starting time point. The reaction monitoring was performed *via* observing the amount of H₂ consumed.

At the time, corresponding to the end of the experiment, the H₂ feed was stopped, the overpressure accurately vented and the stirring was switched off, marking the final time. The autoclave was removed from the thermostat / bath and left to be cooled. The glass tube was extracted, the stirring rod removed, and the residue centrifuged out (in selected cases it was stored for subsequent experiments after ×3 washing with the same solvent, as had been used in the reaction, and drying in 10⁻³ Torr vacuum at room temperature during a few hours). The obtained solution was analyzed by gas chromatography (GC) to estimate the final yield and, in selected cases, compare the result with the monitoring based on H₂-adsorption.

Analytics, methodology

The yield for was calculated using a simplified formula (see a short explanation of the limitations below):

$$\text{Yield}(\text{product}) : C_{\text{product}} / (C_{\text{product}} + C_{\text{substrate}}) \quad (\text{Eq. 7.5})$$

$$\text{Yield}(\text{product}) = \frac{C_{\text{product}}}{C_{\text{product}} + C_{\text{substrate}}} = \frac{\frac{C_{\text{ref,product}}}{I_{\text{ref,product}}} * I_{\text{product}}}{\frac{C_{\text{ref,product}}}{I_{\text{ref,product}}} * I_{\text{product}} + \frac{C_{\text{ref,substrate}}}{I_{\text{ref,substrate}}} * I_{\text{substrate}}} \quad (\text{Eq. 7.6})$$

Where the C_{compound} is the concentration of the respective compound calculated from the $F_{\text{cal}} = C_{\text{compound}}(I_{\text{compound}})$ calibration function, where C_{compound} is the concentration of the compound,

while $I_{compound}$ is the integral intensity, *i.e.* area under the peak. While the calibration function was highly linear and passing through (0,0) point with reasonable precision in all cases, the $C_{compound} = (C_{ref}/I_{ref}) * I_{compound}$ approximation, where $C_{ref, compound}/I_{ref, compound}$ is the slope of the $c(I)$ dependence for the respective compound, was used.

When the reaction was performed with a standard, the yield was calculated using the standard as the reference (the approach is exactly the same, if the calibration curves are strictly linear and their intercepts are zero. If carried out consequently, the relation to the intermediary concentrations of the standard could give better precision. The results in this work were very close, the tabulated yields are given interchangeably).

$$Yield(\text{product, standard based}) = \frac{I_{\text{product}} / (RRF_{\text{product:standard}})}{(I_{\text{product}} / (RRF_{\text{product:standard}})) + (I_{\text{substrate}} / (RRF_{\text{substrate:standard}}))} \quad (\text{Eq. 7.7})$$

Where $I_{compound}$ is the area under the peak for the respective compound, while RRF is the *relative response factor*, used to relate the response signal intensities of the analyte to the response signal of the standard ($RRF_{\text{compound:standard}} = (I_{\text{ref, compound}}/C_{\text{ref, compound}})/(I_{\text{ref, standard}}/C_{\text{ref, standard}})$), at I_{ref-S} interpolated to be equal to the respective $I_{compound}$ concentrations. Due to linearity and negligible intercept of the calibration curves the approximated $I_{compound}(C_{compound})$ slopes were used in this work).

The limitation of the taken approach is that it explicitly takes as granted that $C_{\text{substrate}}(0) = C_{\text{substrate}}(t) + C_{\text{product}}(t)$, where $C_{\text{compound}}(t)$ is the respective concentration at time t. This assumption neglects the possible formation of side products and/or intermediaries (like in the case of the hydrogenation of cyclohexene those could be 1,3-cyclohexadiene and benzene).

To avoid cases, when the assumption of significant discrepancies the obtained the yield was compared with the

$$Yield(\text{product, cross-check}) = \frac{C_{\text{product}}(\text{time final})}{C_{\text{substrate}}(0)} \quad (\text{Eq. 7.8})$$

If the discrepancy was more than ~10% the result was not analyzed further (there were only a few cases, which might be indications of high experimental errors. *No accumulation of significant amounts of side products were observed*).

8 References

- [1] “Match!” software. Crystal Impact - Dr. H. Putz. GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Ger. <http://www.crystalimpact.com/diamond>.
- [2] J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, and M. Wiebcke, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 2130–2141.
- [3] W.-S. Lo, S.-M. Liu, S.-C. Wang, H.-P. Lin, N. Ma, H.-Y. Huang, and F.-K. Shieh, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 52883–52886.
- [4] D. Hua, Y. K. Ong, Y. Wang, T. Yang, and T.-S. Chung, *J. Memb. Sci.*, 2014, **453**, 155–167
- [5] C.-I. Yen, S.-M. Liu, W.-S. Lo, J.-W. Wu, Y.-H. Liu, R.-J. Chein, R. Yang, K. C.-W. Wu, J. R. Hwu, N. Ma, and F.-K. Shieh, *Chem. - A Eur. J.*, 2016, **22**, 2925–2929.
- [6] R.-B. Lin, D. Chen, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, and X.-M. Chen, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 9950–9955.
- [7] S. Gražulis, D. Chateigner, R. T. Downs, A. F. T. Yokochi, M. Quirós, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, and A. Le Bail, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 726–729.
- [8] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, 2000.
- [9] M. J. Vaidya, S. M. Kulkarni, and R. V. Chaudhari, *Org. Process Res. Dev.*, 2003, **7**, 202–208.
- [10] Eckenfelder, W. W. *Industrial Water Pollution Control* Vol. 1 (ed W. W., Eckenfelder) Ch. 1, 1–4 (McGraw-Hill Science, 1999).
- [11] Z. Wu, X. Yuan, H. Zhong, H. Wang, G. Zeng, X. Chen, H. Wang, L. Zhang, and J. Shao, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 25638.
- [12] Reduction of Nitro Compounds to Amines, Azo Compounds, Hydroxylamines, and Oximes, and Reduction of N-Oxides to Amines. In *Catalytic Reduction in Organic Synthesis 2*; de Vries, J. G., Ed.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2018.
- [13] B. Xu, X. Li, Z. Chen, T. Zhang, and C. Li, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2018, **255**, 1–6.

4. Zusammenfassung

Während des ganzen Projektes konnten die Synthesemethoden und -techniken so optimiert und durchgeführt werden, dass die gewünschten Kompositmaterialien sich, wie deklariert, herstellen ließen. Genauer betrachtet, ist es hauptsächlich gelungen, die MOFs in **SOD**- und **dia**-Topologie, in größenunterschiedlichen Dimensionen (in Mikro- und Nanogrößen), unter Erhalt der charakteristischen Eigenschaften (Kristallinität und Porosität) zu synthetisieren. Insgesamt wurden drei MOFs (ZIF-8, MAF-66 und ZIF-90-CHO) hergestellt, wobei ZIF-90-CHO postsynthetisch jeweils mit Amino- (-NH₂) bzw. Carboxylfunktion (-COOH) modifiziert werden konnte. Die Größe der MOFs erstreckte sich für die nanopartikulären Proben insgesamt von ~60-130 nm, für die mikropartikulären insgesamt von ~200-3000 nm, wobei die Kristallinität zusammen mit der Größenbestimmung, mittels PXRD-, REM- und TEM-Methoden bestätigt wurden. Die gemessenen Stickstoffadsorptionsisothermen wiesen bei allen MOF-Proben eine permanente Porosität zusammen mit repräsentativen inneren Oberflächen (S_{BET}) nach, die mit den Literaturangaben vergleichbar waren. Ebenfalls wurde die thermische Stabilität aller MOF-Proben anhand thermogravimetrischer Analyse nahe den Literaturwerten bestimmt.

Die zwei ILs, [BMIm]Cl und [BMIm]NTf₂, ließen sich erfolgreich synthetisieren, deren Zusammensetzung wurde mithilfe von ¹H-, ¹³C-NMR- und IR-Methoden nachgewiesen. Der Wassergehalt von der IL [BMIm]NTf₂ zeigte nach der KFT-Bestimmung einen Wert von < 5 ppm an, welcher darauf hinweist, dass die IL nahezu wasserfrei erhalten werden konnte. Der Ionengehalt wurde durch die IC-Methode bestimmt und stellte für den NTf₂⁻-Anion einen Wert von 97,5 % fest. Hierbei wurde die Anwesenheit weiterer störender Anionen (insgesamt 2,5 %) auf die Verunreinigung der Messapparatur gedeutet, da für die Herstellung eine möglichst neue Glasapparatur ausgewählt wurde, die anschließend gründlich gereinigt und ausgeheizt wurde. Ebenfalls wurden nur die vorher destillierten und wasserfreien Edukte eingesetzt. Außerdem sei an dieser Stelle angemerkt, dass die festgestellten Verunreinigungen in den nachfolgenden Synthesen und Charakterisierungsmethoden keine gravierenden Störfaktoren hinzugefügt haben. Die kommerziell erhaltenen ILs wurden dagegen ohne weiteren Reinigungs- bzw. Trocknungsmaßnahmen verwendet.

Aufgrund bestätigter Identität und Funktionalität der MOFs und ILs durften diese Materialien für die weiteren Umsetzungen zu Kompositproben genutzt werden. Für die Herstellung diverser Kompositmaterialien, bestehend aus MOFs und metallischen NPs, wurde die temperaturkontrollierte Mikrowellensynthese (bei 20 W, 180-230 °C für 1-10 min) gewählt, wobei die Vorteile der Mikrowellensynthese im Kapitel 1.3.5 ausführlich beschrieben sind. Die Synthese der metallischen NPs verlief unter der Argon-Atmosphäre in der Dispersion aus MOFs und ILs, es wurden keine weiteren Additive hinzugefügt. Während der MNPs-Ausbildung fand die gleichzeitige Immobilisierung auf die MOF-Oberfläche statt. Anschließend wurden die Kompositmaterialien mehrmals dem Reinigungsprozess mit trockenem Acetonitril unterzogen und folglich im Feinvakuum ($\sim 10^{-3}$ mbar) bei Raumtemperatur getrocknet. Diese Reinigungs-Maßnahmen waren notwendig, um die viskosen ILs möglichst komplett von den Kompositproben, genauer genommen von den MOFs- sowie den MNPs-Oberflächen, herauszuwaschen. Ebenfalls, um die eventuellen nicht umgesetzten MNPs-Präkursorreste als auch die eventuellen nicht immobilisierten „freien“-MNPs von den Kompositmaterialien zu trennen. Nach dieser Prozedur konnten die synthetisierten MNP-on-MOF-Proben in der pulverähnlichen Form durch die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden (PXRD, REM, TEM, AAS, N₂-Sorption, externer Magnet) untersucht werden. Insgesamt sind dreiundzwanzig MNP-on-MOF-Proben entstanden, wobei acht davon in kommerziell erhaltenen ILs synthetisiert wurden, die übrigen fünfzehn in der hergestellten IL [BMIm]NTf₂. Die kommerziell erworbenen ILs dienten zum Synthese-Screening der Kompositmaterialien für die Auswahl geeigneter IL, die Einheitlichkeit der Methode und zum Vergleichszweck für die hergestellte IL. Hierzu muss direkt angemerkt werden, dass leider nicht mit allen kommerziell erhaltenen ILs, die Synthese der gewünschten MNP-on-MOF-Materialien erfolgreich verlief. Unter anderem wurden entweder die Pd-NPs nicht auf die ZIF8-NP-Oberfläche geträgert, die Pd-NPs teilweise stark agglomeriert, oder die MOF-Struktur selbst wurde durch die ILs angegriffen, wobei es bis zur Netzwerk-Degradation (Schlussfolgerungen anhand PXRD- und TEM-Aufnahmen, Kapitel 3.1), wie z.B. im Falle der kommerziell erworbenen [BMIm]Cl, geführt hat. Die aufgelisteten Probleme lassen sich mit mehreren Faktoren begründen. Wie schon erwähnt, wurden die kommerziell erhaltenen ILs ohne aufwendigen Reinigungs- und Trocknungsprozesse in der Synthese verwendet, d.h. dass diese ILs auch mögliche Verunreinigungen enthalten könnten, die nicht nur auf den pH-Wert

dieser ILs sondern auch gravierend auf die Endprodukte ausgewirkt haben. Auch für den robusten ZIF-8 (wie im Kapitel 1.2.3 beschrieben) könnte der extreme pH-Wertbereich der (bei 230 °C erhitzten) ILs eine nicht vernachlässigbare Rolle spielen. Ausgehend davon wurde die Wahl der hergestellten IL [BMIm]NTf₂ gerechtfertigt, da diese IL einen neutralen pH-Wert (~7) aufweist und vor der Verwendung zusätzlich intensiv aufbereitet war. So ließen sich die monometallischen Pd-, Rh-, Fe₃O₄- und die heterometallischen Pd/Fe₃O₄- bzw. Fe₃O₄/Pd-on-MOF-Kompositproben gut synthetisieren, wobei die Pd-NPs (~6-12 nm) und Rh-NPs (~1-3 nm) bei allen Proben in einer sphärischen Form und die Fe₃O₄-NPs im Durchschnitt ~5-13 nm ausgebildet waren. Durch die genauen Untersuchungen von TEM-Aufnahmen konnte die Deposition der verschiedenen NPs ausschließlich auf der MOF-Oberfläche nachgewiesen werden, dazu musste auch die Beziehung zwischen den verschiedenen Polaritäten der gewählten Materialien für die Synthese, sowie die MOF-Porengrößen gegenüber der Größen der MNPs berücksichtigt werden. Auch die MOF-Struktur wurde bei der Interpretation der Ergebnisse nicht außer Acht gelassen, wobei bei den meisten Kompositmaterialien die MOF-Struktur, sogar nach der doppelt ausgeführten Synthese (im Fall von heterometallischen Proben), intakt geblieben ist (weitere Einzelheiten sind im Kapitel 3.1, *Electronic Supporting Information*, ausführlicher beschrieben). Zusammenfassend hat sich die ausgewählte Synthesemethode und -medium für das Vorhaben und die Umsetzung dieses Projektes als allgemein universell und praktisch anwendbar erwiesen.

Des Weiteren wurden die fertigen MNP-on-MOF-Kompositproben in katalytischen Reduktions- sowie Hydrierungsreaktionen auf deren Aktivität getestet. Hierbei verlief die katalytische Reduktionsreaktion von 4-Nitrophenol (4-NP) zu 4-Aminophenol (4-AP), unter der Zugabe von NaBH₄ in Wasser (polares Medium), und die katalytische Hydrierungsreaktion von Cyclohexen (gleichzeitig Reaktionsmedium) zu Cyclohexan in apolarem Medium. Aufgrund der bekannten Eigenschaften der Pd-NPs (Kapitel 1.1.2), die sich in vielseitigen katalytischen Prozessen beteiligen, sollte ebenfalls die Multifunktionalität der hergestellten Kompositmaterialien gezeigt und bestätigt werden. Als eine Vergleichsquelle in den beiden katalytischen Reaktionen wurde ein kommerziell erworbener Standardkatalysator Pd/C mit 10 %-ger (Gew.-%) Pd-Beladung verwendet. Die MNP-on-MOF-Kompositproben wiesen insgesamt eine Pd-NPs-Beladung von ~4-17 Gew.-% auf. Der Verlauf der katalytischen Reduktionsreaktion von 4-NP nach 4-AP wurde direkt an einem UV-Vis-Spektrometer

verfolgt, anschließend wurden die Ergebnisse anhand der Messungen an einem HPLC-Gerät überprüft. Es wurden keine Zwischenprodukte gebildet. Nach der Auswertung der gesammelten Daten für die Reaktion von 4-NP zu 4-AP haben die neuen MNP-on-MOF-Kompositmaterialien den Standardkatalysator - Pd/C in der katalytischen Aktivität mehrfach übertroffen. Hierzu wurden die TOF-Werte für die Kompositproben in dem Bereich von $0,38 \text{ s}^{-1}$ bis $4,10 \text{ s}^{-1}$ berechnet, wobei der Standardkatalysator bei den gleichen Reaktionsbedingungen einen TOF-Wert von $0,088 \text{ s}^{-1}$ gezeigt hat. Die herausragende Aktivität wurde vor allem bei den folgenden MNP-on-MOF-Kompositmaterialien festgestellt (Tabelle 1):

Tabelle 1: Zusammenfassung der TOF-Werte für die katalytische Reduktionsreaktion von 4-NP zu 4-AP mit NaBH_4 in Wasser.

Probenbezeichnung	MOF-Größenordnung	TOF-Wert [s^{-1}]
Pd/C, 10 Gew.-%, Standardkatalysator	-	0,088
Pd-on-MAF66	mikropartikulär	1,07
Pd/ Fe_3O_4 -on-ZIF90NH ₂ -NP	nanopartikulär	1,24
Fe_3O_4 /Pd-on-ZIF90NH ₂ -NP	nanopartikulär	2,73
Pd/ Fe_3O_4 -on-ZIF90NH ₂	mikropartikulär	3,72
Pd/ Fe_3O_4 -on-MAF66	mikropartikulär	4,10

Die heterometallischen Kompositproben ließen sich zudem sehr effektiv, mithilfe von einem externen Magnet, nach der Katalyse von der Reaktionslösung abtrennen, so konnten die wertvollen Proben wieder restlos gewonnen werden. Nach dem mehrstufigen Reinigungsprozess wurden die Kompositproben mittels PXRD- und TEM-Technik analysiert, wobei festgestellt wurde, dass die Größe und Struktur der immer noch auf die MOF-Oberfläche immobilisierten NPs, sowie die MOF-Struktur selbst, auch nach der katalytischen Umsetzung beibehalten wurden. Bei dem Einsatz der MNP-on-MOF-Kompositmaterialien in die katalytische Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan wurde die Reaktion aufgrund des Wasserstoffgas-Verbrauchs ausgewertet. Nach dem Ablauf der Katalyse wurde ebenfalls die Zusammensetzung der Reaktionslösung mittels vorher optimierter GC-Methode charakterisiert. Auch bei dieser katalytischen Reaktion wurden keine weiteren Produkte außer Cyclohexen detektiert, jedoch konnten die TOF-Werte von Kompositmaterialien bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen noch nicht die TOF-Werte von dem Standardkatalysator, Pd/C, 10 Gew.-%, übertreffen (detaillierte Datenauswertung der

katalytischen Reaktionen ist im Kapitel 3.1, in der Publikation sowie in *Electronic Supporting Information*, wiedergegeben).

Zusammenfassend wurde das vorgestellte Projekt „Ionische Flüssigkeit als Reaktionsmedium für Kompositmaterialien bestehend aus MOFs und metallischen Nanopartikeln“ vom Thema, über die entwickelten Methoden und somit erfolgreichen Synthesen, bis zur Anwendung in verschiedenen katalytischen Reaktionen, vollständig entfaltet und realisiert. Auf dieser Grundlage ist es gelungen alle Ergebnisse dieses Projektes in einem internationalen Journal „*Journal of Materials Chemistry A*“ (Kapitel 3.1) zu veröffentlichen.

5. Literaturverzeichnis

- ¹ R. W. Kelsall, I. W. Hamley, M. Georghegan, eds., *Nanoscale Science and Technology*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, **2005**. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/0470020873>
- ² N. Abid, A. M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2022**, *300*, 102597. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>
- ³ N. Srivastava, M. Srivastava, P. K. Mishra, V. K. Gupta, eds., *Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, **2021**. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/9781119576785>
- ⁴ J. A. García-Calzón, M. E. Díaz-García, *TrAC - Trends Analyt. Chem.* **2012**, *35*, 27–38. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.01.003>
- ⁵ L. A. Kolahalam, I. V. K. Viswanath, B. S. Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, Y. L. N. Murthy, *Mater. Today: Proc.* **2019**, *18*, 2182–2190. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.371>
- ⁶ B. P. Kafle, "Introduction to Nanomaterials and Application of UV–Visible Spectroscopy for their Characterization" in *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, ed. B. P. Kafle, Elsevier, **2020**, 147–198. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814866-2.00006-3>
- ⁷ S.-Z. Qiao, J. Liu, G. Q. Max Lu, "Synthetic Chemistry of Nanomaterials", in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, ed. R. Xu, Y. Xu, 2nd ed., Elsevier B.V., **2017**, 613–640. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63591-4.00021-5>
- ⁸ R. S. Geonmonond, A. G.M. Da Silva, P. H. C. Camargo, *An. Acad. Bras. Cienc.* **2018**, *90*, 719–744. <https://doi.org/10.1590/0001-3765201820170561>
- ⁹ Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103. <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>
- ¹⁰ G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, London, UK, **2004**. <http://dx.doi.org/10.1142/9781860945960>
- ¹¹ H.-K. Chan, P. C. L. Kwok, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2011**, *63*, 406–416. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.03.011>
- ¹² H. Lu, S.-Y. Tang, G. Yun, H. Li, Y. Zhang, R. Qiao, W. Li, *Biosensors* **2020**, *10*, 1–34. <https://doi.org/10.3390/bios10110165>
- ¹³ M. F. Al-Hakkani, *SN Appl. Sci.* **2020**, *2*, 1–20. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2279-1>
- ¹⁴ L. J. De Jongh, ed., *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1994**. <https://doi.org/10.1007/978-94-015-1294-7>
- ¹⁵ S. M. K. Nzaba, B. B. Mamba, A. T. Kuvarega, "Platinum Group Metal Based Nanocatalysts for Environmental Decontamination" in *Nanocatalysts*, eds. I. Sinha, M. Shukla, IntechOpen, **2019**, 1–12. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84192>
- ¹⁶ A. Verma, M. Shukla, I. Sinha, "Introductory Chapter: Salient Features of Nanocatalysis" in *Nanocatalysts*, eds. I. Sinha, M. Shukla, IntechOpen, **2019**, 1–9. <https://www.intechopen.com/chapters/67023>
- ¹⁷ C. M. The, A. R. Mohamed, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 1648–1660. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.181>

- ¹⁸ M. Votsmeier, T. Kreuzer, J. Gieshoff, G. Lepperhoff, B. Elvers, "Automobile Exhaust Control" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2019**. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/14356007.a03_189.pub3
- ¹⁹ H. Renner, G. Schlamp, I. Kleinwächter, E. Drost, H. M. Lüscho, P. Tews, P. Panster, M. Diehl, J. Lang, T. Kreuzer, A. Knödler, K. A. Starz, K. Dermann, J. Rothaut, R. Drieselmann, C. Peter, R. Schiele, J. Coomers, M. Hosford, D. F. Lupton, "Platinum Group Metals and Compounds" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2018**. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/9783527306732.a21_075.pub2
- ²⁰ D. W. Flaherty, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1520–1527. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04107>
- ²¹ I. Bauer and H. J. Knölker, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3170–3387. <https://doi.org/10.1021/cr500425u>
- ²² R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2003**. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/3527602097>
- ²³ L. S. Ganapathe, M. A. Mohamed, R. M. Yunus, D. D. Berhanuddin, *Magnetochemistry* **2020**, *6*, 1-35. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040068>
- ²⁴ M. D. Nguyen, H.-V. Tran, S. Xu, T. R. Lee, *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 11301. <https://doi.org/10.3390/app112311301>
- ²⁵ S. Xuan, F. Wang, Y.-X. J. Wang, J. C. Yu, K. C.-F. Leung, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5086–5094. <https://doi.org/10.1039/c0jm00159g>
- ²⁶ U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 33–60. <https://doi.org/10.1002/adma.200600674>
- ²⁷ A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222–1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
- ²⁸ I. Koh, L. Josephson, *Sensors* **2009**, *9*, 8130–8145. <https://doi.org/10.3390/s91008130>
- ²⁹ Y.-T. Chen, A. G. Kolhatkar, O. Zenasni, S. Xu, T. R. Lee, *Sensors* **2017**, *17*, 2300. <https://doi.org/10.3390/s17102300>
- ³⁰ K. Wu, R. Saha, D. Su, V. D. Krishna, J. Liu, M. C.-J. Cheeran, J.-P. Wang, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 9560–9580. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02048>
- ³¹ S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064–2110. <https://doi.org/10.1021/cr068445e>
- ³² F. Lu, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *356*, 147–164. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.003>
- ³³ P. Xu, G. M. Zeng, D. L. Huang, C. L. Feng, S. Hu, M. H. Zhao, C. Lai, Z. Wie, C. Huang, G. X. Xie, Z. F. Liu, *Sci. Total Environ.* **2012**, *424*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023>
- ³⁴ M. Colombo, S. Carregal-Romero, M. F. Casula, L. Gutierrez, M. P. Morales, I. B. Böhm, J. T. Heverhagen, D. Prospero, W. J. Parak, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4306–4334. <https://doi.org/10.1039/c2cs15337h>
- ³⁵ H. Jin, Y. Qian, Y. Dai, S. Wiao, C. Huang, L. Lu, Q. Luo, J. Chen, Z. Zhang, *Theranostics* **2016**, *6*, 2000–2014. <https://doi.org/10.7150/thno.15102>
- ³⁶ Y.-L. Su, J.-H. Fang, C.-Y. Liao, C.-T. Lin, Y.-T. Li, S.-H. Hu, *Theranostics* **2015**, *5*, 1233–1248. <https://doi.org/10.7150/thno.12843>

- ³⁷ S. Zhao, X. Yu, Y. Wian, W. Chen, J. Shen, *Theranostics* **2020**, *10*, 6278–6309. <https://doi.org/10.7150/thno.42564>
- ³⁸ M. Y. Naz, S. Shukrullah, A. Ghaffar, K. Ali, S. K. Sharma, “Synthesis and Processing of Nanomaterials” in *Solar Cells: From Materials to Device Technology*, eds. S.K. Sharma, K. Ali, Springer International Publishing, Cham, Switzerland, **2020**, 1–23. https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-030-36354-3_1.pdf
- ³⁹ P. Serp, K. Philippot, eds., *Nanomaterials in Catalysis*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2013**. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epub/10.1002/9783527656875>
- ⁴⁰ J. Cookson, *Platin. Met. Rev.* **2012**, *56*, 83–98. <https://doi.org/10.1595/147106712X632415>
- ⁴¹ K. Manojkumar, A. Sivaramakrishna, K. Vijayakrishna, *J. Nanopart. Res.* **2016**, *18*, 103. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3409-y>
- ⁴² C. Janiak, *Z. Naturforsch. B* **2013**, *68 b*, 1059–1089. <https://doi.org/10.5560/znb.2013-3140>
- ⁴³ H. Bönemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *10*, 2455–2480. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200109\)2001:10<2455::aid-ejic2455>3.0.co;2-z](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200109)2001:10<2455::aid-ejic2455>3.0.co;2-z)
- ⁴⁴ E. Pérez-Mayoral, V. Calvino-Casilda, E. Soriano, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 1265–1291. <https://doi.org/10.1039/c5cy01437a>
- ⁴⁵ D. Astruc, ed., *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2007**. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/9783527621323>
- ⁴⁶ C. Hou, G. Zhao, Y. Ji, N. Zhiqiang, D. Wang, Y. Li, *Nano Res.* **2014**, *7*, 1364–1369. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0501-4>
- ⁴⁷ P. Falcaro, R. Ricco, A. Yazdi, I. Imaz, S. Furukawa, D. MasPOCH, R. Ameloot, J. D. Evans, C. J. Doonan, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 237–254. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.08.002>
- ⁴⁸ A. Taubert, Z. Li, *Dalton Trans.* **2007**, *7*, 723–727. <https://doi.org/10.1039/B616593A>
- ⁴⁹ G. Schmid, ed., *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2004**. https://www.academia.edu/5517804/NANOPARTICLES_from_theory_to_application_gunter_schmid
- ⁵⁰ D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852–7872, <https://doi.org/10.1002/anie.200500766>.
- ⁵¹ E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Dover Publications, Mineola, New York, **1999**, 1–218.
- ⁵² L. S. Ott, R. G. Finke, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075–1100. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.08.016>
- ⁵³ S. Wang, Q. Wang, X. Feng, B. Wang, L. Yang, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1–17. <https://doi.org/10.1002/adma.201701898>
- ⁵⁴ A. Gutiérrez-Serpa, I. Pacheco-Fernandez, J. Pasan, V. Pino, *Separations* **2019**, *6*, 1–29. <https://doi.org/10.3390/separations6040047>
- ⁵⁵ G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214. <https://doi.org/10.1039/b618320b>
- ⁵⁶ D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 176–199. <https://doi.org/10.1002/anie.201002451>
- ⁵⁷ O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15507–15509. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11821>

- ⁵⁸ B. Rungtaweivoranit, C. S. Diercks, M. J. Kalmutzki, O. M. Yaghi, *Faraday Discuss.* **2017**, *201*, 9-45. <https://doi.org/10.1039/c7fd00160f>
- ⁵⁹ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- ⁶⁰ M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodrigues-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- ⁶¹ K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10186–10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>
- ⁶² J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>
- ⁶³ H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, (6149). <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
- ⁶⁴ S. Gulati, ed., *Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Catalysts*, 1st ed., Springer Nature Singapore Pte Ltd., Singapore, **2022**. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-981-16-7959-9.pdf>
- ⁶⁵ B. Wang, L.-H. Xie, X. Wang, X.-M. Liu, J. Li, J.-R. Li, *Green Energy Environ.* **2018**, *3*, 191–228. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2018.03.001>
- ⁶⁶ J. L.C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>
- ⁶⁷ M. O’Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 3–20. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8723>
- ⁶⁸ B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1554. <https://doi.org/10.1021/ja00160a038>
- ⁶⁹ H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279. <https://www.nature.com/articles/46248>
- ⁷⁰ W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. G. III, M. Bosch, J.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561–5593. <https://doi.org/10.1039/c4cs00003j>
- ⁷¹ S. Kaskel, ed., *Chemistry of Metal – Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2016**. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/9783527693078>
- ⁷² M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319–330. <https://doi.org/10.1021/ar000034b>
- ⁷³ D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 123–133. <https://doi.org/10.1021/ar100112y>
- ⁷⁴ N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>
- ⁷⁵ C. Dey, T. Kundu, B. P. Biswal, A. Mallick, R. Banerjee, *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.* **2014**, *70*, 3–10. <https://doi.org/10.1107/S2052520613029557>
- ⁷⁶ D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553–8557. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.036>
- ⁷⁷ A. M. Joaristi, J. Juan-Alcaniz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn, J. Gascon, *Cryst. Growth and Des.* **2012**, *12*, 3489–3498. <https://doi.org/10.1021/cg300552w>

- ⁷⁸ Mueller U.; Puetter H.; Hesse M.; Schubert M.; Wessel H.; Huff J.; Guzman M.; US Patent: *Method for electrochemical production of a crystalline porous metal organic skeleton material*, US 7968739 B2, Fraunhofer Gesellschaft zur Forderung der Angewandten Forschung eV; **2011**; <https://patents.google.com/patent/US7968739B2/en>
- ⁷⁹ A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S. L. James, *Cryst. Eng. Comm.* **2006**, *8*, 211–214. <https://doi.org/10.1039/b513750k>
- ⁸⁰ S. S. Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150. <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>
- ⁸¹ J. Winarta, B. Shan, S. M. McIntyre, L. Ye, C. Wang, J. Liu, B. Mu, *Cryst. Growth and Des.* **2020**, *20*, 1347–1362. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00955>
- ⁸² I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Föba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.02.020>
- ⁸³ T. J. Matemb Ma Ntep, H. Reinsch, B. Moll, E. Hastürk, S. Gökpınar, H. Breitzke, C. Schlüsener, L. Schmolke, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14048–14053. <https://doi.org/10.1002/chem.201802838>
- ⁸⁴ D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang, Z. Wie, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10307–10310. <https://doi.org/10.1002/anie.201204475>
- ⁸⁵ R.-B. Lin, D. Chen, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9950–9955. <https://doi.org/10.1021/ic301463z>
- ⁸⁶ J. P. Zhang, X.-M. Chen, *Chem. Commun.* **2006**, (16), 1689–1699. <https://doi.org/10.1039/b516367f>
- ⁸⁷ C. Yélamos, K. R. Gust, A. G. Baboul, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6451–6462. <https://doi.org/10.1021/ic0109389>
- ⁸⁸ J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang, J.-B. Lin, X.-M. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1001–1033. <https://doi.org/10.1021/cr200139g>
- ⁸⁹ J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1410–1412. <https://doi.org/10.1021/cm900166h>
- ⁹⁰ H. Yin, H. Kim, J. Choi, A. C. K. Yip, *Chem. Eng. J.* **2015**, *278*, 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.075>
- ⁹¹ A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58–67. <https://doi.org/10.1021/ar900116g>
- ⁹² D. Fairen-Jimenez, S.-A. Moggach, M. T. Wharmby, P. A. Wright, S. Parsons, T. Düren, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8900–8902. <https://doi.org/10.1021/ja202154j>
- ⁹³ R. J. Sundberg, R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 471–517. <https://doi.org/10.1021/cr60290a003>
- ⁹⁴ W. Morris, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12626–12627. <https://doi.org/10.1021/ja805222x>
- ⁹⁵ R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939–943. <https://doi.org/10.1126/science.1152516>
- ⁹⁶ Ausgedrückt von J. Fraser Stoddart in Bezug auf die retikuläre Chemie von MOFs, Reading, U.K. (26. Juni 2008)
- ⁹⁷ T. Gadzikwa, O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *Chem. Commun.* **2009**, *25*, 3720–3722. <https://doi.org/10.1039/b823392f>

- ⁹⁸ H. Giang T. Nguyen, M. H. Weston, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, *14*, 4115–4118. <https://doi.org/10.1039/c2ce06666a>
- ⁹⁹ F.-M. Zhang, H. Dong, X. Zhang, X.-J. Sun, M. Liu, D.-D. Yang, X. Liu, J.-Z. Wei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 27332–27337. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08451>
- ¹⁰⁰ P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172–178. <https://doi.org/10.1038/nmat2608>
- ¹⁰¹ C.-I. Yen, S.-M. Liu, W.-S. Lo, J.-W. Wu, Y.-H. Liu, R.-J. Chein, R. Yang, K. C.-W. Wu, J. R. Hwu, N. Ma, F.-K. Shieh, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2925–2929. <https://doi.org/10.1002/chem.201505005>
- ¹⁰² E. V. Perez, C. Karunaweera, I. H. Musselman, K. J. Balkus Jr., J. P. Ferraris, *Processes* **2016**, *4*, 32. <https://doi.org/10.3390/pr4030032>
- ¹⁰³ R. B. Lin, S. Xiang, W. Zhou, B. Chen, *Chem* **2020**, *6*, 337–363. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.10.012>
- ¹⁰⁴ Y. Wang, D. Zhao, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 2291–2308. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00287>
- ¹⁰⁵ O. K. Farha, J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1166–1175. <https://doi.org/10.1021/ar1000617>
- ¹⁰⁶ H. G. Karge, J. Weitkamp, eds., *Molecular Sieves: 2. Science and Technology, Structures and Structure Determination*, 1st ed., Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, **1999**. <https://link.springer.com/book/10.1007/3-540-69749-7>
- ¹⁰⁷ S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375. <https://doi.org/10.1002/anie.200300610>
- ¹⁰⁸ Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5468–5512. <https://doi.org/10.1039/C3CS60472A>
- ¹⁰⁹ M. Aghayi-Anaraki, V. Safarifard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 1916–1937. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000012>
- ¹¹⁰ S. Yang, V. V. Karve, A. Justin, I. Kochetygov, J. Espin, M. Asgari, O. Trukhina, D. T. Sun, L. Peng, W. L. Queen, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *427*, 213525. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213525>
- ¹¹¹ W. Liang, P. Wied, F. Carraro, C. J. Sumbly, B. Nidetzky, C.-K. Tsung, P. Falcaro, C. J. Doonan, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 1077–1129. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01029>
- ¹¹² A. Bavykina, N. Kolibov, I. S. Khan, J. A. Bau, A. Ramirez, J. Gascon, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8468–8535. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00685>
- ¹¹³ J. Liu, J. Liang, J. Xue, K. Liang, *Small* **2021**, *17*, 1–21. <https://doi.org/10.1002/smll.202100300>
- ¹¹⁴ H. Fan, M. Peng, I. Strauss, A. Mundstock, H. Meng, J. Caro, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20298-7>
- ¹¹⁵ X. Fang, B. Zong, S. Mao, *Nano-Micro Lett.* **2018**, *10*, 1–19. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0218-0>
- ¹¹⁶ B. Huang, Y. Li, W. Zeng, *Chemosensors* **2021**, *9*, 1–56. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080226>
- ¹¹⁷ K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala, S. B. Jonnalagadda, *J. Energy Chem.* **2019**, *30*, 132–144. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.04.012>

- ¹¹⁸ Y. Sun, L. Zheng, Y. Yang, X. Qian, T. Fu, X. Li, Z. Yang, H. Yan, C. Cui, W. Tan, *Nano-Micro Lett.* **2020**, *12*, 1–29. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00423-3>
- ¹¹⁹ M. Meilikhov, K. Yusenko, D. Esken, S. Turner, G. V. Tendeloo, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *24*, 3701–3714. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000473>
- ¹²⁰ C. Rösler, R. A. Fischer, *Cryst. Eng. Comm.* **2015**, *17*, 199–217. <https://doi.org/10.1039/c4ce01251h>
- ¹²¹ W. Xiang, Y. Zhang, H. Lin, C.-J. Liu, *Molecules* **2017**, *22*, 2103. <https://doi.org/10.3390/molecules22122103>
- ¹²² P. Walden, *Bull. Acad. imp. sci. St.-Petersbg.* **1914**, *8*, 405–422. http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=im&paperid=6491&option_lang=eng
- ¹²³ F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 207–212. <https://doi.org/10.1149/1.2778133>
- ¹²⁴ T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084. <https://doi.org/10.1021/cr980032t>
- ¹²⁵ J. S. Wilkes, *Green Chem.* **2002**, *4*, 73–80. <https://doi.org/10.1039/b110838g>
- ¹²⁶ E. I. Cooper, *ECS Proc. Vol.* **1992**, *1992–16*, 386–396. <https://doi.org/10.1149/199216.0386PV>
- ¹²⁷ J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, (13), 965–967. <https://doi.org/10.1039/C39920000965>
- ¹²⁸ Y. Chauvin, L. Mußmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2941–2943. <https://doi.org/10.1002/ange.19951072341>
- ¹²⁹ P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178. <https://doi.org/10.1021/ic951325x>
- ¹³⁰ H. Weingärtner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670. <https://doi.org/10.1002/anie.200604951>
- ¹³¹ W. L. Hough, M. Smiglak, H. Rodriguez, R. P. Swatloski, S. K. Spear, D. T. Daly, J. Pernak, J. E. Grisel, R. D. Carliss, M. D. Soutullo, J. H. Davis Jr., R. D. Rogers, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1429–1436. <https://doi.org/10.1039/b706677p>
- ¹³² T. B.V. Dinis, F. A. E. Silva, F. Sousa, M. G. Freire, *Materials* **2021**, *14*, 1–43. <https://doi.org/10.3390/ma14216231>
- ¹³³ S. Wegner, C. Janiak, *Top. Curr. Chem. (Z)* **2017**, *375*, 65, 1–32. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0148-1>
- ¹³⁴ R. Ratti, *Adv. Chem.* **2014**, *2014*, 1–16. <https://doi.org/10.1155/2014/729842>
- ¹³⁵ C. Feldmann, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 2–2. <https://doi.org/10.1002/zaac.201700001>
- ¹³⁶ K. Fumino, S. Reimann, R. Ludwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 21903–21929. <https://doi.org/10.1039/c4cp01476f>
- ¹³⁷ R. Atkin, G. G. Warr, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *11*, 4164–4166. <https://doi.org/10.1021/jp801190u>
- ¹³⁸ J. N. A. C. Lopes, A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3330–3335. <https://doi.org/10.1021/jp056006y>
- ¹³⁹ T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1096–1120. <https://doi.org/10.1039/c2cs35339c>

- ¹⁴⁰ T. L. Greaves, D. F. Kennedy, S. T. Mudie, C. J. Drummond, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 10022–10031. <https://doi.org/10.1021/jp103863z>
- ¹⁴¹ S. Chen, S. Zhang, X. Liu, Wang, Jinqun, Wang, Jianji, Dong, K., Sun, J., Xu, B., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5893–5906. <https://doi.org/10.1039/c3cp53116c>
- ¹⁴² Ueki, T., Watanabe, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3739–3749. <https://doi.org/10.1021/ma800171k>
- ¹⁴³ J. Łuczak, M. Paszkiewicz, A. Krukowska, A. Malankowska, A. Zaleska-Medynska, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *230*, 13–28. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.08.006>
- ¹⁴⁴ R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6357–6426. <https://doi.org/10.1021/cr500411q>
- ¹⁴⁵ J. Dupont, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 1223–1231. <https://doi.org/10.1021/ar2000937>
- ¹⁴⁶ M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988–4992. <https://doi.org/10.1002/anie.200460091>
- ¹⁴⁷ L. K. Harada, J. F. B. Pereira, W. F. Campos, E. C. Silva, C. G. Moutinho, M. D. C. Vila, J. M. Oliveira Jr., J. A. Teixeira, V. M. Balcão, M. Tubino, *J. Braz. Chem. Soc.* **2018**, *29*, 1983–1998. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180141>
- ¹⁴⁸ S. L. Craig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2645–2647. <https://doi.org/10.1002/anie.200805603>
- ¹⁴⁹ J. Ding, D. W. Armstrong, *Chirality* **2005**, *17*, 281–292. <https://doi.org/10.1002/chir.20153>
- ¹⁵⁰ E. Santos, J. Albo, A. Irabien, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 40008–40018. <https://doi.org/10.1039/c4ra05156d>
- ¹⁵¹ D. Mecerreyes, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1629–1648. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007>
- ¹⁵² Y. Shen, D. F. Kennedy, T. L. Greaves, A. Weerawardena, R. J. Mulder, N. Kirby, G. Song, C. J. Drummond, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7981–7992. <https://doi.org/10.1039/c2cp40463j>
- ¹⁵³ O. Zech, M. Kellermeier, S. Thomaier, E. Maurer, R. Klein, C. Schreiner, W. Kunz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1341–1345. <https://doi.org/10.1002/chem.200801806>
- ¹⁵⁴ H. Ohno, K. Fukumoto, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1122–1129. <https://doi.org/10.1021/ar700053z>
- ¹⁵⁵ S. Ahrens, A. Peritz, T. Strassner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7908–7910. <https://doi.org/10.1002/anie.200903399>
- ¹⁵⁶ T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11379–11448. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00158>
- ¹⁵⁷ S. Wellens, B. Thijs, K. Binnemans, *Green Chem.* **2013**, *15*, 3484–3485. <https://doi.org/10.1039/c3gc41328d>
- ¹⁵⁸ M. Smiglak, C. C. Hines, W. M. Reichert, A. S. Vincek, A. R. Katritzky, J. S. Thrasher, L. Sun, P. D. McCrary, P. A. Beasley, S. P. Kelley, R. D. Rogers, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 702–722. <https://doi.org/10.1039/c1nj20677j>
- ¹⁵⁹ X. Lu, G. Burrell, F. Separovic, C. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 9160–9170. <https://doi.org/10.1021/jp304735p>
- ¹⁶⁰ T. Beyersdorff, T. J. S. Schubert, U. Welz-Biermann, W. Pitner, A. P. Abbott, K. J. McKenzie, K. S. Ryder, "Synthesis of Ionic Liquids" in *Electrodeposition from Ionic Liquids*, eds. F. Endres, D. MacFarlane, A. Abbott, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**. <https://doi.org/10.1002/9783527622917.ch2>

- ¹⁶¹ P. A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6762–6775. <https://doi.org/10.1002/chem.200600103>
- ¹⁶² J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341–350. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532004000300002>
- ¹⁶³ E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 14–16. <https://doi.org/10.1021/ic702071w>
- ¹⁶⁴ K. Izutsu, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 1719–1731. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1246-y>
- ¹⁶⁵ T. Y. Wu, S. G. Su, S. T. Gung, M. W. Lin, Y. C. Lin, W. C. Ou-Yang, I. W. Sun, C. A. Lai, *J. Iran. Chem. Soc.* **2011**, *8*, 149–165. <https://doi.org/10.1007/BF03246212>
- ¹⁶⁶ C. Zhao, G. Burrell, A. A. J. Torriero, F. Separovic, N. F. Dunlop, D. R. MacFarlane, A. Bond, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 6923–6936. <https://doi.org/10.1021/jp711804j>
- ¹⁶⁷ A. P. de los Ríos, F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1584–1588. <https://doi.org/10.1039/c2gc35196j>
- ¹⁶⁸ R. F. M. Frade, A. A. Rosatella, C. S. Marques, L. C. Branco, P. S. Kulkarni, N. M. M. Mateus, C. A. M. Afonso, C. M. M. Duarte, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1660–1665. <https://doi.org/10.1039/b914284n>
- ¹⁶⁹ P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- ¹⁷⁰ P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301–312. <https://doi.org/10.1039/B918763B>
- ¹⁷¹ K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351–356. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199704\)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4)
- ¹⁷² R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2003**, *5*, 361–363. <https://doi.org/10.1039/b304400a>
- ¹⁷³ K. M. Docherty, C. F. Kulpa, *Green Chem.* **2005**, *7*, 185–189. <https://doi.org/10.1039/b419172b>
- ¹⁷⁴ X. Kang, X. Sun, B. Han, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1011–1030. <https://doi.org/10.1002/adma.201502924>
- ¹⁷⁵ O. S. Hammond, A.-V. Mudring, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 3865–3892. <https://doi.org/10.1039/d1cc06543b>
- ¹⁷⁶ J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780–1804. <https://doi.org/10.1039/b822551f>
- ¹⁷⁷ R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1709–1723. <https://doi.org/10.1039/c001176m>
- ¹⁷⁸ I. Szilagyi, T. Szabo, A. Desert, G. Trefalt, T. Oncsik, M. Borkovec, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 9515–9524. <https://doi.org/10.1039/C4CP00804A>
- ¹⁷⁹ E. Vanecht, K. Binnemans, S. Patskovsky, M. Meunier, J. W. Seo, L. Stappers, J. Fransaer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5662–5671. <https://doi.org/10.1039/c2cp23677j>
- ¹⁸⁰ K. Ueno, A. Inaba, M. Kondoh, M. Watanabe, *Langmuir* **2008**, *24*, 5253–5259. <https://doi.org/10.1021/la704066v>
- ¹⁸¹ F. Bernardi, J. D. Scholten, G. H. Fecher, J. Dupont, J. Morais, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *479*, 113–116. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.07.110>
- ¹⁸² M. H. G. Precht, P. S. Campbell, J. D. Scholten, G. B. Fraser, G. Machado, C. C. Santini, J. Dupont, Y. Chauvin, *Nanoscale* **2010**, *2*, 2601–2606. <https://doi.org/10.1039/c0nr00574f>

-
- ¹⁸³ H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5046–5047. <https://doi.org/10.1021/ja049759r>
- ¹⁸⁴ B. Léger, A. Denicourt-Nowicki, H. Olivier-Bourbigou, A. Roucoux, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6531–6533. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.09.039>
- ¹⁸⁵ J. Huang, T. Jiang, B. Han, H. Gao, Y. Cjang, G. Zhao, W. Wu, *Chem. Commun.* **2003**, *3*, 1654–1655. <https://doi.org/10.1039/b302750c>
- ¹⁸⁶ M. Anouti, J. Jacquemin, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *445*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.064>
- ¹⁸⁷ J. Łuczak, A. Latowska, J. Hupka, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *471*, 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.02.008>
- ¹⁸⁸ J. Łuczak, M. Paszkiewicz, A. Krukowska, A. Malankowska, A. Zaleska-Medynska, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *227*, 1–52. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.08.010>
- ¹⁸⁹ J. Dupont, G. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228–4229. <https://doi.org/10.1021/ja025818u>
- ¹⁹⁰ L. M. Rossi, J. Dupont, G. Machado, P. F. P. Fichtner, C. Radtke, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 904–910. <https://doi.org/10.1590/s0103-50532004000600018>
- ¹⁹¹ J. An, D. Wang, Q. Luo, X. Yuan, *Mater. Sci. Eng. C* **2009**, *29*, 1984–1989. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.03.015>
- ¹⁹² C. W. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738–4742. <https://doi.org/10.1021/ic034453r>
- ¹⁹³ T. Gutel, C. C. Santini, K. Philippot, A. Padua, K. Pelzer, B. Chaudret, Y. Chauvin, J.-M. Basset, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3624–3631. <https://doi.org/10.1039/b821659b>
- ¹⁹⁴ E. Redel, J. Krämer, R. Thomann, C. Janiak, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1069–1075. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.09.050>
- ¹⁹⁵ D. Zhao, Z. Fei, W. H. Ang, P. J. Dyson, *Small* **2006**, *2*, 879–883. <https://doi.org/10.1002/smll.200500317>
- ¹⁹⁶ M. Dong, Z. Nan, P. Liu, Y. Zhang, Z. Xue, X. Lu, X. Liu, *Electrochim. Acta* **2014**, *132*, 465–471. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.142>
- ¹⁹⁷ T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 243117. <https://doi.org/10.1063/1.2404975>
- ¹⁹⁸ T. Torimoto, Y. Ohta, K. Enokida, D. Sugioka, T. Kameyama, T. Yamamoto, T. Shibayama, K. Yoshii, T. Tsuda, S. Kuwabata, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6177–6186. <https://doi.org/10.1039/c4ta06643j>
- ¹⁹⁹ J. Hoffmann, M. Nüchter, B. Ondruschka, P. Wasserscheid, *Green Chem.* **2003**, *5*, 296–299. <https://doi.org/10.1039/b212533a>
- ²⁰⁰ R. Martínez-Palou, *Mol. Divers.* **2010**, *14*, 3–25. <https://doi.org/10.1007/s11030-009-9159-3>
- ²⁰¹ M. Deetlefs, K. R. Seddon, *Green Chem.* **2003**, *5*, 181–186. <https://doi.org/10.1039/b300071k>
- ²⁰² Z. Li, Z. Liu, J. Zhang, B. Han, J. Du, Y. Gao, T. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14445–14448. <https://doi.org/10.1021/jp0520998>

- ²⁰³ J. Yan, M.-T. F. Rodrigues, Z. Song, H. Li, H. Xu, H. Liu, J. Wu, Y. Xu, Y. Song, Y. Liu, P. Yu, W. Yang, R. Vajtai, H. Li, S. Yuan, P. M. Ajayan, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1700653. <https://doi.org/10.1002/adfm.201700653>
- ²⁰⁴ S. Shafiu, B. Ünal, A. Baykal, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2013**, *23*, 1335–1340. <https://doi.org/10.1007/s10904-013-9928-4>
- ²⁰⁵ Y. Wang, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5316–5317. <https://doi.org/10.1021/ja043625w>
- ²⁰⁶ J. M. Andanson, S. Marx, A. Baiker, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 1403–1409. <https://doi.org/10.1039/c2cy00533f>
- ²⁰⁷ E. Kowsari, M. R. Ghezelbash, *Mater. Lett.* **2012**, *68*, 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.10.028>
- ²⁰⁸ J. Shen, M. Shi, B. Yan, H. Ma, N. Li, M. Ye, *Nano Res.* **2011**, *4*, 795–806. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0136-7>
- ²⁰⁹ Z. Liu, Z. Sun, B. Han, J. Zhang, J. Huang, J. Du, S. Miao, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 175–179. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.027>
- ²¹⁰ X. Zhou, T. Wu, B. Hu, G. Yang, B. Han, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3663–3665. <https://doi.org/10.1039/c0cc00049c>
- ²¹¹ X. Sang, L. Peng, J. Zhang, B. Han, Z. Xue, C. Liu, G. Yang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8128–8130. <https://doi.org/10.1039/C4CC02191F>
- ²¹² Z. Zhou, D. He, Y. Guo, Z. Cui, L. Zeng, G. Li, R. Yang, *Polym. Bull.* **2009**, *62*, 573–580. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0038-y>
- ²¹³ C. Liu, B. Zhang, J. Zhang, L. Peng, X. Kang, B. Han, T. Wu, X. Sang, X. Ma, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11445–11448. <https://doi.org/10.1039/C5CC02503F>
- ²¹⁴ Ling Xu, S. Yan, E.-Y. Choi, J. Y. Lee, Y.-U. Kwon, *Chem. Commun.* **2009**, *3*, 3431–3433. <https://doi.org/10.1039/b902223f>
- ²¹⁵ R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3465–3520. <https://doi.org/10.1002/anie.201410738>
- ²¹⁶ J. A. Dumesic, G. W. Huber, M. Boudart, “Principles of Heterogeneous Catalysis” in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, eds. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**, 1–15. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/9783527610044.hetcat0001>
- ²¹⁷ J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, 1st ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, **1997**. https://www.academia.edu/31658949/HETEROGENEOUS_CATALYSIS
- ²¹⁸ C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2006**. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/9780471730071>
- ²¹⁹ J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, 3rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/9783527684625>
- ²²⁰ A. T. Bell, *Science* **2003**, *299*, 1688–1691. <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1083671>
- ²²¹ Y. Zhao, M. Liu, B. Fan, Y. Chen, W. Lv, N. Lu, R. Li, *Catal. Commun.* **2014**, *57*, 119–123. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.08.015>

- ²²² A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5262–5284. <https://doi.org/10.1039/c2cs35047e>
- ²²³ J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, A. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450–1459. <https://doi.org/10.1039/b807080f>
- ²²⁴ F. A. A. Paz, J. Klinowski, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, J. Rocha, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1088–1110. <https://doi.org/10.1039/c1cs15055c>
- ²²⁵ Y. Pan, B. Yuan, Y. Li, D. He, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2280–2282. <https://doi.org/10.1039/b922061e>
- ²²⁶ A. Aijaz, A. Karkamkar, Y. J. Choi, N. Tsumori, E. Rönnebro, T. Autrey, H. Shioyama, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13926–13929. <https://doi.org/10.1021/ja3043905>
- ²²⁷ T. Aditya, A. Pal, T. Pal, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9410–9431. <https://doi.org/10.1039/C5CC01131K>
- ²²⁸ T. Vincent, E. Guibal, *Langmuir* **2003**, *19*, 8475–8483. <https://doi.org/10.1021/la034364r>
- ²²⁹ US EPA, “EPA’s Priority Pollutant List”, **2014**, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf> (heruntergeladen am 18.08.2022)
- ²³⁰ S. C. Mitchell, R. H. Waring, “Aminophenols” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/14356007.a02_099
- ²³¹ N. K. Chaturvedi, S. S. Katoch, *J. Health Pollut.* **2020**, *10*, 1–11. <https://doi.org/10.5696/2156-9614-10.25.200302>
- ²³² H. Zhang, Y. Zhou, S. Guo, Z. Wang, Q. Wang, *Water* **2022**, *14*, 630. <https://doi.org/10.3390/w14040630>
- ²³³ S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana, A. Pal, S. K. Ghosh, T. Pal, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4596–4605. <https://doi.org/10.1021/jp067554u>
- ²³⁴ M. L. Campbell, “Cyclohexane” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2011**. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/14356007.a08_209.pub2
- ²³⁵ S. D. Jackson, ed., *Hydrogenation: Catalysts and Processes*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2018**. <https://doi.org/10.1515/9783110545210>
- ²³⁶ U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. da Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinacé, E. L. Pires, *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *211*, 1–17. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00472-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00472-0)
- ²³⁷ Vinny R. Sastri, “6 - Engineering Thermoplastics: Acrylics, Polycarbonates, Polyurethanes, Polyacetals, Polyesters, and Polyamides” in *Plastics in Medical Devices*, ed. V. R. Sastri, 3rd ed., William Andrew Publishing, **2022**, 167–232. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-85126-8.00011-4>
- ²³⁸ L. L. Estes, M. Schweizer, “Fibers, 4. Polyamide Fibers” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2011**. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/14356007.a10_567.pub2
- ²³⁹ O. Koikolainen, L. Sondermann, S. Roitsch, I. Simon, D. Dietrich, V. Gvilava, J. Barthel, J. Thomas, C. Janiak, I. Boldog, *J. Mater. Chem. A*, **2022**, *10*, 11955–11970. <https://doi.org/10.1039/d2ta00883a>