

# Auf dem Weg zur oberflächenverstärkten homogenen Katalyse: Maßgeschneiderte Anreicherung von Metallkomplexen an der Oberfläche von ionischen Flüssigkeiten

Daniel Hemmeter, Marco Haumann, Federico J. Williams, Thomas M. Koller, Peter Wasserscheid, Karsten Meyer, Florian Maier,\* und Hans-Peter Steinrück\*

**Abstract:** In der homogenen Katalyse geht man üblicherweise davon aus, dass sich die Konzentrationen der Übergangsmetallkomplexe an der Gas-Flüssig-Grenzfläche und im Volumen der Lösung nicht unterscheiden. Tatsächlich zeigen aber umfangreiche Untersuchungen an gelösten Metallkomplexen in ionischen Flüssigkeiten (Englisch: Ionic Liquids, ILs) ausgeprägte Oberflächenanreicherungs- und Segregationseffekte, die auch für praktische Anwendungen von großer Bedeutung sein können. Diese Untersuchungen basieren auf Methoden der Oberflächenforschung, die aufgrund der vernachlässigbaren IL-Dampfdrücke unter wohldefinierten Vakuumbedingungen anwendbar sind. Dieser Übersichtsartikel bietet einen Überblick über die jüngsten Fortschritte bei der Steuerung der Grenzflächenzusammensetzung von katalytischen Systemen auf der Basis ionischer Flüssigkeiten. Ein besonderer Schwerpunkt liegt auf der gezielten Oberflächenanreicherung. Insbesondere werden eine Vielzahl von Parametern vorgestellt, welche die lokale Komplexkonzentration an der Oberfläche beeinflussen wie etwa die Wahl der Liganden, die Konzentration im Volumen, die Temperatur und die Natur des IL-Lösungsmittels. Als experimentelle Methoden wurden vor allem winkelaufgelöste Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Englisch: Angle-Resolved X-Ray-Photoelectron Spectroscopy, ARXPS) und Oberflächenspannungsmessungen mit der Methode des hängenden Tropfens (Englisch: Pendant Drop Method) unter ultrareinen Vakuumbedingungen eingesetzt. Die hier zusammengefassten Ergebnisse bilden die Grundlage für die Weiterentwicklung von maßgeschneiderten katalytischen Anwendungen mit großer innerer Oberfläche, z.B. in der Katalyse mit geträgerten ionischen Flüssigphasen (Englisch: Supported Ionic Liquid Phase, SILP); bei solchen Systemen hat das Design der Grenzfläche einen erheblichen Anteil an der katalytischen Effizienz.

## Einführung

Die Notwendigkeit zur nachhaltigen Herstellung und Verarbeitung von Materialien über die gesamte Wertschöpfungs-

kette hinweg prägt heutzutage ganz wesentlich die moderne Wissenschaft und Technologie. Damit verbunden ist auch eine umfassende Transformation der chemischen Industrie hin zu Prozessen mit effizienter Vermeidung von Abfällen

[\*] Dr. D. Hemmeter, Dr. F. Maier, Prof. Dr. H.-P. Steinrück  
Lehrstuhl für Physikalische Chemie 2, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 3, 91058 Erlangen, Deutschland  
E-mail: florian.maier@fau.de  
hans-peter.steinrueck@fau.de

Prof. Dr. M. Haumann, Prof. Dr. P. Wasserscheid  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik (CRT), Egerlandstr. 3, 91058 Erlangen, Deutschland

Prof. Dr. M. Haumann  
Research Centre for Synthesis and Catalysis, Department of Chemistry, University of Johannesburg, P.O. Box 524, Auckland Park 2006, South Africa

Prof. Dr. F. J. Williams  
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina

Prof. Dr. F. J. Williams  
Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía, CONICET-Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentinien

Dr. T. M. Koller  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Lehrstuhl für Advanced Optical Technologies – Thermophysical Properties (AOT-TP), Paul-Gordan-Straße 8, 91052 Erlangen, Deutschland

Prof. Dr. P. Wasserscheid  
Forschungszentrum Jülich GmbH, Helmholtz-Institute Erlangen-Nürnberg (IET-2), Cauerstr. 1, 91058 Erlangen und  
Institut für nachhaltige Wasserstoffwirtschaft, Marie-Curie-Straße 5, 52428 Jülich, Deutschland

Prof. Dr. K. Meyer  
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), Department für Chemie und Pharmazie, Anorganische Chemie, Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen, Deutschland

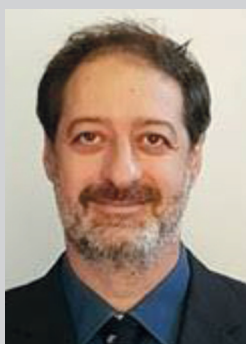
© 2025 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



Nach einer 3-jährigen Berufsausbildung in der chemischen Pigmentindustrie studierte Daniel Hemmeter Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU) und schloss sein Studium 2021 ab. Dies wurde durch das Deutschlandstipendium und ein Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes gefördert. An der FAU promovierte er 2024 als Kekulé-Stipendiat des Verbands der Chemischen Industrie (VCI) in Chemie, betreut durch Hans-Peter Steinrück.



Marco Haumann promovierte 2001 in Chemie an der TU Berlin. Nach einem Postdoc bei Sasol Technology wurde er Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Seine Forschungsinteressen liegen in der Entwicklung hybrider Materialien für die Katalyse und für Trennverfahren, darunter unter anderem geträgerte ionische Flüssigkeiten (SILP- und SCILL-Katalyse) sowie geträgerte Flüssig-Legierungen (SCALMS). 2011 erhielt er den Arnold-Eucken-Preis der VDI-GVC für seine Beiträge zur SILP-Technologie. Er ist Mitherausgeber des ersten Buches über Supported Ionic Liquids (Wiley-VCH, 2014). [www.crt.tf.fau.eu](http://www.crt.tf.fau.eu)



Federico Williams ist außerordentlicher Professor an der Universität Buenos Aires und leitender Forscher am Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas in Argentinien. Seine Promotion schloss er 2001 an der Universität Cambridge ab, wo er von 2000 bis 2003 als Oppenheimer Research Fellow und von 2001 bis 2005 als Trapnell Fellow am King's College tätig war. Während seiner Zeit in Cambridge erhielt er außerdem ein Leverhulme Trust Early Career Stipendium (2003–2005). Von 2018 bis 2019 war er als Mercator Fellow Gastprofessor an der Universität Erlangen-Nürnberg. Schwerpunkt seiner Forschung sind Oberflächenphänomene in molekularen Systemen für die Energieerzeugung und -speicherung. <http://superficies.qi.fcen.uba.ar>



Thomas M. Koller erhielt seinen Dokortitel in Chemieingenieurwesen im Jahr 2016 und seine Habilitation im Fachgebiet Thermodynamik im Jahr 2024 an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU). Seit 2017 ist er als Akademischer Rat am Lehrstuhl für Advanced Optical Technologies – Thermophysical Properties (AOT-TP) der FAU tätig. Er ist Mitglied der International Association for Transport Properties und im Editorial Board der Zeitschrift International Journal of Thermophysics. Die Forschung seiner Arbeitsgruppe beschäftigt sich vor allem mit der Charakterisierung von Mehrphasensystemen in der Chemie- und Energietechnik mittels der Untersuchung ihrer thermophysikalischen Eigenschaften. [www.aot-tp.tf.fau.de/person/thomas-koller/](http://www.aot-tp.tf.fau.de/person/thomas-koller/)



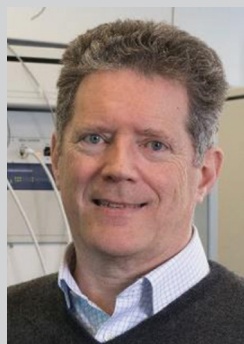
Katalyse, die Erforschung grundlegender Reaktivität sowie neue Strategien zur Aktivierung kleiner Moleküle. [www.inorgchem2.nat.fau.de](http://www.inorgchem2.nat.fau.de)



Peter Wasserscheid leitet das Institut für Chemische Reaktionstechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU) und ist Direktor am Forschungszentrum Jülich. Er studierte Chemie an der RWTH Aachen und promovierte dort 1998. Nach einem Industrie-Postdoc bei BP Chemicals habilitierte er sich an der RWTH Aachen. Seit 2003 ist er Lehrstuhlinhaber an der FAU und seit 2014 zusätzlich Direktor am Forschungszentrum Jülich. Seine wissenschaftlichen Arbeiten beschäftigen sich mit der Erforschung und Nutzung ionischer Flüssigkeiten in der Mehrphasenkatalyse und mit katalytischen Verfahren zur chemischen Wasserstoffspeicherung. 2006 erhielt er den Leibniz-Preis der Deutschen Forschungsgemeinschaft und 2010 und 2018 jeweils einen ERC Advanced Grant. [www.crt.tf.fau.eu](http://www.crt.tf.fau.eu), [www.hi-ern.de/en](http://www.hi-ern.de/en), [www.hch2.de/en/](http://www.hch2.de/en/)



F. Maier (1969) studierte Physik in Würzburg und Grenoble. An der FAU promovierte er bei L. Ley über die elektronischen Eigenschaften von Diamant-Grenzflächen und wurde Postdoc am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II in der Gruppe von H.-P. Steinrück. 2003 erhielt er dort eine permanente Stelle als Akademischer Rat und ist jetzt Akademischer Direktor. Seit 2005 leitet F. Maier am Lehrstuhl die Forschungsgruppe Ionic Liquid Surface Science (ILSS). Seine Arbeit umfasst die Entwicklung innovativer Methoden und Instrumentierungen zur Untersuchung von Ober- und Grenzflächen ionischer Flüssigkeitssysteme unter Ultrahochvakuumbedingungen. Als Autor veröffentlichte er mehr als 80 Publikationen in diesem Forschungsbereich. [www.chemistry.nat.fau.eu/maier-group/](http://www.chemistry.nat.fau.eu/maier-group/)



Hans-Peter Steinrück promovierte 1985 in Physik an der TU Graz, war Postdoc an der Stanford University, habilitierte sich an der TU München und wurde 1993 Professor für Physik an der Universität Würzburg. Seit 1998 leitet er einen Lehrstuhl für Physikalische Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Er ist Mitglied der Europäischen Akademie der Wissenschaften, der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina, der Österreichischen Akademie der Wissenschaften und der Academia Europaea. Im Jahr 2016 erhielt er einen ERC Advanced Grant. Seine Forschung konzentriert sich auf Oberflächen und Grenzflächen, ionische Flüssigkeiten, Porphyrine, flüssige Metalle und flüssige organische Wasserstoffträger sowie chemisch modifiziertes Graphen. [www.chemistry.nat.fau.eu/steinrueck-group/](http://www.chemistry.nat.fau.eu/steinrueck-group/)

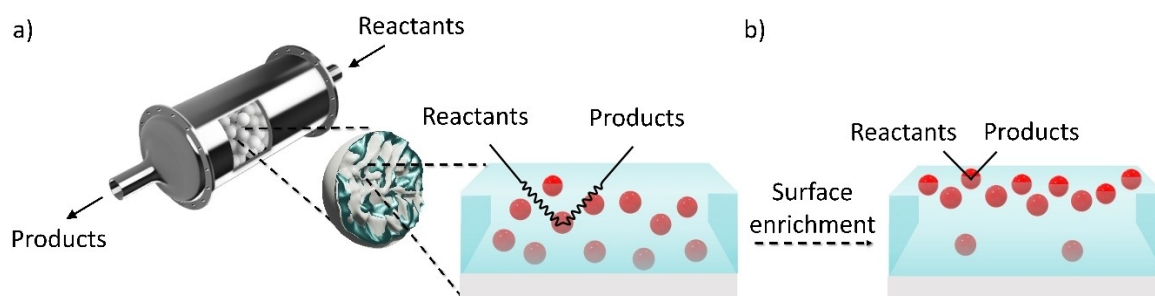
und Nebenprodukten bzw. deren Wiederverwertung.<sup>[1]</sup> Bei diesem Paradigmenwechsel spielen insbesondere die Entwicklung, Optimierung und Hochskalierung neuartiger katalytischer Systeme und Prozesse mit besonderem Fokus auf atomökonomische und selektive Umsetzungen eine entscheidende Rolle.<sup>[2]</sup>

Die Leistungsfähigkeit von Katalysatoren wird ganz wesentlich von ihrer mikroskopischen Beschaffenheit beeinflusst, d. h. von der Zusammensetzung, der Struktur und den elektronischen Eigenschaften der aktiven Zentren.<sup>[3,4]</sup> Technische heterogene Katalysatoren weisen in der Regel eine unregelmäßige und defektreiche Oberflächenstruktur mit unterschiedlichen katalytischen Zentren auf, die sich in ihrer Aktivität und Selektivität unterscheiden.<sup>[5]</sup> Insbesondere bei der Herstellung von Produkten mit hoher Wertschöpfung kann eine potenziell geringe Selektivität aufgrund der erforderlichen nachgeschalteten Trennung des Produktgemischs wirtschaftliche und ökologische Einschränkungen mit sich bringen.<sup>[6]</sup> Trotz erheblicher Fortschritte bei der Erhöhung der Selektivität heterogener Katalysatoren in den letzten Jahrzehnten<sup>[7–9]</sup> gewinnt die metallorganische homogene Katalyse zunehmend an Attraktivität, da sie eine einheitliche Reaktivität gepaart mit gut zugänglichen Informationen über Struktur-Leistungs-Beziehungen bietet.<sup>[10]</sup> Darauf basierend ermöglicht die strukturelle Variabilität der metallorganischen Chemie in Lösung ein gezieltes Design der Katalysatoren und damit eine präzise Kontrolle von Aktivität und Selektivität auf molekularer Ebene. Im Gegensatz zu heterogenen Systemen stellen jedoch aufwendige Verfahren zur Katalysatorabtrennung und -rückgewinnung eine erhebliche Beschränkung dar.<sup>[11]</sup>

Mit dem Ziel, die prozesstechnisch einfache Handhabung heterogener Systeme mit der herausragenden katalytischen Leistungsfähigkeit von Metallkomplexen zu kombinieren, hat die Immobilisierung homogener Katalysatoren zur einfachen Trennung von Katalysator und Produkt große Aufmerksamkeit erfahren.<sup>[12,13]</sup> Ein intensiv untersuchter Ansatz ist die direkte Heterogenisierung von Organometallkomplexen durch physikochemisches Verankern an Oberflächen fester Trägermaterialien, z. B. durch kovalente Bindungen<sup>[14]</sup> oder elektrostatische Wechselwirkungen.<sup>[15]</sup> Diese statische Fixierung kann jedoch die Flexibilität sowie die

Homogenität der katalytischen Zentren erheblich verändern und sich negativ auf Aktivität und Selektivität<sup>[16,17]</sup> – die Hauptvorteile der homogenen organometallischen Katalyse – auswirken. Folglich wurde die Umsetzung solcher verankerter Systeme für den kommerziellen Einsatz in Frage gestellt.<sup>[17]</sup> Eine alternative Strategie ist die Immobilisierung eines homogenen Katalysators in einer geträgerten flüssigen Phase (Englisch: Supported Liquid Phase, SLP).<sup>[18,19]</sup> Dazu wird ein fester Träger mit großer Oberfläche mit einem dünnen Film einer Katalysatorlösung imprägniert. Die makroskopischen Eigenschaften des katalytischen Systems werden nach wie vor durch das pulverförmige Trägermaterial bestimmt, was die günstige Reaktionstechnik der heterogenen Katalyse mit effizienter Trennung von Katalysator und Produkten ermöglicht. Innerhalb des immobilisierten Flüssigkeitsfilms jedoch bietet die wohldefinierte homogene flüssige Umgebung grundsätzlich alle chemischen Vorteile der metallorganischen Katalyse. Dieses Konzept ist in Abbildung 1a dargestellt.

Die Materialklasse der ionischen Flüssigkeiten (Englisch: Ionic Liquids, ILs) bietet einen immensen Spielraum für wissenschaftliche und technologische Innovationen für diese Art der Katalysatorimmobilisierung, die als Konzept der geträgerten ionischen Flüssigphase (Englisch: Supported Ionic Liquid Phase (SILP) bezeichnet wird.<sup>[20,21]</sup> ILs sind flüssige Salze, die typischerweise sterisch-gehinderte organische Kationen und/oder Anionen mit relativ geringer Ladungsdichte enthalten, was zu niedrigen Schmelzpunkten führt; ILs sind oft sogar unterhalb Raumtemperatur flüssig. Aufgrund ihres ionischen Charakters haben ILs extrem niedrige Dampfdrücke. Als Folge weisen IL-Beschichtungen daher eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Verlust in die umgebende Gasphase auf; dies konnte z. B. in stabilen Hydroformylierungsexperimenten mittels Rh-katalysierter SILP-Systeme demonstriert werden (> 800 h time-on-stream).<sup>[22]</sup> Die organische Grundstruktur der IL-Ionen ermöglicht darüber hinaus ein aufgabenangepasstes molekulares Design zur gezielten Einstellung der physikalisch-chemischen Eigenschaften für eine optimale Leistungsfähigkeit, z. B. in Bezug auf Solvations- und Koordinationsverhalten, Hydrophobie, Mischbarkeit und Benetzungsfähigkeit. SILP-Systeme wurden erfolgreich auch für verschiedene andere



**Abbildung 1.** a) Schematische Darstellung der homogenen Katalyse im geträgerten Flüssigphasenkonzept (Englisch: Supported Liquid Phase, SLP), bekannt im Fall ionischer Flüssigkeiten auch als SILP (Englisch: Supported Ionic Liquid Phase), von makroskopischen (links) zu mikroskopischen (rechts) Dimensionen. Edukte (Englisch: reactants) und Produkte (Englisch: products) werden dabei in der Regel über die Gasphase transportiert. b) Darstellung der reduzierten Diffusionswege von Edukten und Produkten aufgrund einer Anreicherung der katalytisch aktiven Spezies (rote Kugeln) an der Flüssigkeits-/Gasgrenzfläche verglichen mit einer Gleichverteilung des homogenen Katalysators.



industriellrelevante Prozesse getestet, wie z.B. Hydrierung,<sup>[23,24]</sup> Hydroformylierung,<sup>[25,26]</sup> Carbonylierung<sup>[27]</sup> und Hydrosilylierung,<sup>[28,29]</sup> um nur einige zu nennen. Darüber hinaus demonstrierten Untersuchungen von Werner et al. die Variabilität des SILP-Konzepts durch systematische Variation der IL, des Trägermaterials und des Katalysator-komplexes, wodurch bemerkenswert milde Bedingungen bei der Wassergas-Shift-Katalyse erreicht wurden.<sup>[30]</sup>

In diesem Zusammenhang bietet ein grundlegendes Verständnis der Beschaffenheit der IL/Gas-Grenzfläche einen weiteren interessanten Parameter für die Optimierung in der SILP-Katalyse.<sup>[31]</sup> Grundsätzlich ist für eine möglichst effiziente Katalysatorausnutzung eine hohe Katalysatorkonzentration in der Nähe der IL/Gas-Grenzfläche besonders vorteilhaft, da dort das Angebot der Reaktionsedukte am höchsten ist, wie in Abbildung 1b dargestellt. Dieser Vorteil wird besonders deutlich, wenn man die hohen Viskositäten von ILs und die damit verbundenen viel langsameren Diffusionsraten von gelösten Stoffen im Vergleich zu jenen in herkömmlichen wässrigen/organischen Lösemitteln berücksichtigt.<sup>[32–34]</sup> Folglich würde eine Oberflächenanreicherung des Katalysators Diffusionswege innerhalb der flüssigen IL-Phase erheblich verringern.

In einer der ersten Arbeiten an in ILs gelösten Komplexverbindungen konnte unsere Gruppe mittels winkelaufgelöster Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Englisch: Angle-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy, ARXPS) zeigen, dass an der IL/Vakuum-Grenzfläche eine starke Anreicherung von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  in der IL  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{C}_2\text{OSO}_3]$  stattfindet, während sich die freien Gegenionen des Komplexes ( $\text{Cl}^-$ ) abreichern.<sup>[35]</sup> Die Oberflächenaktivität des kationischen Pt-Komplexes wurde auf seine höhere Polarisierbarkeit verglichen mit jener der umgebenden IL Ionen zurückgeführt.<sup>[35]</sup> In einer nachfolgenden Studie wurde der Phosphinligand Trinatrium-3,3',3''-phosphintrityltribenzolsulfonat (TPPTS) als geeigneter oberflächenaktiver Ligand identifiziert, der – verglichen mit dem Rh-Vorstufenkomplex ohne TPPTS-Ligand – zu einer Anreicherung an der Flüssig/Vakuum-Grenzfläche führte.<sup>[36]</sup> In einer neueren Studie wurden die chemische Reaktivität und das Grenzflächenverhalten eines anderen Rh-Komplexes,  $[\text{Rh}(\text{COD})_2][\text{TfO}]$ , in ILs untersucht; auch in dieser Arbeit wurde TPPTS zur Erhöhung der Oberflächenkonzentration eines *in situ* gebildeten Komplexes vom Schrock-Osborn Typ verwendet.<sup>[37]</sup>

Dieser Artikel gibt einen Überblick über die jüngsten Ergebnisse zum Verhalten von metallorganischen Komplexen in IL-Lösungen an der IL/Vakuum-Grenzfläche, mit einem Schwerpunkt auf Anreicherungs- und Verarmungseffekten. Die Untersuchungen wurden größtenteils mit ARXPS durchgeführt. Diese Methode liefert detaillierte Informationen über die Oberflächenzusammensetzung der Lösungen und chemische Informationen über die untersuchten Metallkomplexe. Der letztgenannte Aspekt wurde bereits durch die Gruppe von Peter Licence im Jahr 2005 für einen gelösten Pd-Komplex demonstriert; dies war eine der ersten XPS-Untersuchungen an ILs überhaupt.<sup>[38]</sup> Seitdem wurde XPS intensiv zur Erforschung der elektronischen Eigenschaften und der Grenzflächenbeschaffenheit von ILs

eingesetzt, sowohl für reine ILs als auch deren Mischungen und Lösungen.<sup>[39–52]</sup> Unsere Gruppe hat innerhalb der letzten Jahre eine ganze Reihe von Daten zur Oberflächenanreicherung von metallorganischen Komplexen in ILs erarbeitet. Diese werden im vorliegenden Review in einen größeren Kontext gestellt, zusammen mit den Ergebnissen anderer Gruppen, die teilweise mit anderen experimentellen Techniken erhalten wurden. Wir werden insbesondere das Grenzflächenverhalten und die chemischen Eigenschaften von Komplexen mit verschiedenen Ligandensystemen in IL-Lösungen behandeln, sowie Strategien zur gezielten Modifizierung der Liganden für eine optimale Anreicherung an der IL/Vakuum-Grenzfläche aufzeigen. Darüber hinaus wird der Einfluss der Komplexkonzentration im Volumen, der Temperatur und der Natur der IL auf die lokale Konzentration der Komplexe an der Grenzfläche diskutiert. Für ausgewählte Beispiele werden wir die ARXPS-Daten und die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen auf molekularer Ebene mit makroskopischen Oberflächenspannungsmessungen für verschiedene Komplexkonzentrationen vergleichen und unsere Daten mithilfe der Gibbs-Adsorptionsisotherme analysieren.

Da die Reinheit der verwendeten ILs ebenso wie die entwickelten Methoden und Routinen zur Herstellung der IL-Lösungen mit gelösten Metallkomplexen von entscheidender Bedeutung sind, gehen wir im Folgenden zunächst auf diese beiden Aspekte ein. Nach einer kurzen experimentellen Darstellung werden dann Oberflächenorientierung und Anreicherungseffekte in reinen ILs bzw. deren Mischungen diskutiert. Dies dient als Grundlage für die Behandlung des Hauptthemas dieses Übersichtsartikels, nämlich der Oberflächenanreicherung von Komplexkatalysatoren mit verschiedenen Liganden in IL-Lösungen. Besonderes Augenmerk wird dabei auf den Einfluss der Katalysator-Konzentration, der Temperatur und der Natur der Lösungsmittel-IL gelegt. Aus den Befunden leiten wir am Ende dieses Reviews detaillierte Strategien für die gezielte Oberflächenanreicherung von Katalysatorkomplexen im Allgemeinen ab.

Die spezifischen Systeme, die in diesem Übersichtsartikel behandelt werden, wurden auf Grundlage der folgenden Kriterien ausgewählt: 1) Die Reinheit der verwendeten ILs wurde überprüft und deren Oberflächen waren frei von oberflächenaktiven Verunreinigungen (eine häufige Herausforderung bei ILs kommerzieller Anbieter). 2) Die eingesetzten Metallkomplexe waren in ILs über einen weiten Zusammensetzungsbereich löslich (geringe Komplexlöslichkeiten in ILs sind eine grundsätzliche Herausforderung für viele Komplex/IL-Kombinationen; diese kann aber z.B. durch die Einführung von Seitengruppen/Liganden mit einer IL-ähnlichen chemischen Struktur erhöht werden). 3) Die Komplexe zeigten eine Oberflächenanreicherung. 4) Die Oberflächenanreicherung wurde systematisch über einen breiten Zusammensetzungsbereich untersucht. 5) Wir wollten sowohl geladene als auch neutrale Komplexe einbeziehen, und 6) Studien berücksichtigen, bei denen katalytische Untersuchungen verfügbar waren.



## Materialien

Die in dieser Übersicht behandelten ILs und Metallkomplexe sind in den Tabellen 1 bzw. 2 aufgeführt, einschließlich der verwendeten Abkürzungen und der vollständigen IL-Bezeichnungen, der Molekulargewichte, der Molekülstrukturen und der farb-kodierten Zuordnung der spezifischen Kohlenstoffspezies, die in den vorgestellten C 1s XP-Spektren unterschieden werden. Der Einfachheit halber werden alle im Folgenden besprochenen Metallkomplexe generell als "Katalysatoren" bezeichnet, auch wenn für einige der verwendeten Komplexe eine katalytische Aktivität in einer bestimmten Reaktion noch nicht nachgewiesen wurde.

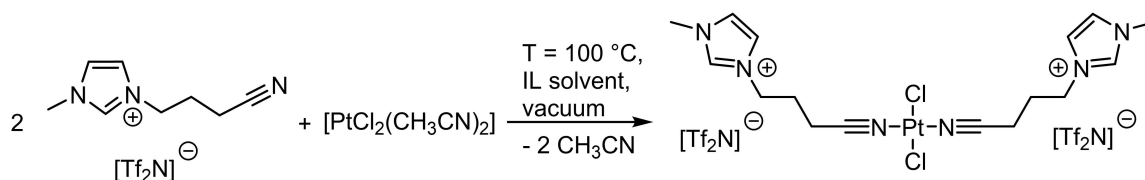
Einige der in dieser Übersicht behandelten IL wiesen zu Beginn oberflächenaktive Verunreinigungen auf, die mit ARXPS deutlich erkennbar waren, z.B. durch unerwartet hohe C<sub>alkyl</sub> und O 1s Signale, insbesondere in den oberflächensensitiven Messungen (die experimentellen Details zu ARXPS sind im nächsten Abschnitt aufgeführt).<sup>[53,54]</sup> Da Verunreinigungen die Aussagekraft von oberflächensensitiven Experimenten stark einschränken,<sup>[55]</sup> wurden die entsprechenden ILs durch verschiedene Verfahren gereinigt.<sup>[53,54]</sup> Alle anderen ILs wurden eingesetzt wie erhalten (das Nichtvorhandensein üblicher oberflächenaktiver Verunreinigungen mit Poly(organo)siloxanen aufgrund von Schliff fett-Kontamination<sup>[55]</sup> wurde für jede untersuchte IL oder Lösung mit ARXPS separat überprüft).

Die detaillierten Synthesewege der untersuchten funktionalisierten ILs sind in den Referenzen<sup>[53,56–59]</sup> zu finden. Im Folgenden fassen wir kurz einige der Verfahren zusammen, die angewandt wurden, um wohldefinierte und saubere Oberflächen zu erhalten. Lösungen, für die ein fester Katalysator oder Ligand zur Verfügung stand, wurden in der Regel durch mehrstündiges Rühren des zu lösenden Stoffes in der IL unter Umgebungsbedingungen hergestellt. Für die Lösungen der Komplexe **1–5** galt das folgende allgemeine Verfahren (weitere Einzelheiten, siehe Referenzen):<sup>[53,56,57,60]</sup> Mischungen der Ausgangskomplexe (Präkursoren) *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] oder [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] und der jeweiligen Liganden wurden in stöchiometrischen Mengen in der jeweiligen IL bei 100 °C unter Schlenk-Vorvakuumbedingungen zu einer klaren Lösung umgesetzt; danach war der Ausgangskomplex vollständig aufgebraucht und die freigesetzten flüchtigen CH<sub>3</sub>CN-Liganden vollständig abgepumpt (siehe auch Schema 1). In der Regel wurden die Lösungen unter den angewandten Bedingungen eine Stunde lang weiter gerührt, um eine quantitative Umwandlung sicherzu-

stellen. Für die Lösungen von **5** wurden *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] und der IL-Ligand [C<sub>3</sub>CNPFC<sub>4</sub>Im][PF<sub>6</sub>] (letzterer bei 100 °C flüssig) zunächst 1 h lang ohne zusätzliches IL-Lösungsmittel unter den oben genannten Bedingungen bis zur Erstarrung des Gemischs umgesetzt, bevor das IL-Lösungsmittel zugegeben wurde, um die Reaktion wie oben beschrieben fortzusetzen.<sup>[53,57,60]</sup> 1 %<sub>mol</sub> Lösungen wurden durch einfaches Verdünnen frisch synthetisierter konzentrierter Lösungen hergestellt.<sup>[53,60]</sup> Bei einer 1 %<sub>mol</sub>-Lösung von **5** in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] und Lösungen von **5** in [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] wurde im Verlauf der XPS-Untersuchungen eine deutliche Zersetzung des Komplexes während der Röntgenexposition beobachtet, die aufgrund geringer Mengen einer Iod-haltigen Verunreinigung in den ILs stattfand.<sup>[53,60]</sup> Um diesen Effekt zu verhindern, wurden die ILs durch Extraktion mit Millipore-Wasser (Widerstand 18.2 MΩ·cm) vor der Herstellung der Katalysatorlösungen gewaschen.<sup>[53]</sup> Dieses Reinigungsverfahren wurde vorsorglich auch bei allen anderen ILs angewandt für die 1 %<sub>mol</sub>-Lösungen von **5** in diesen ILs, und auch im Fall der 10 %<sub>mol</sub>-Lösung von **5** in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N].<sup>[60]</sup> Für die erfolgreiche Herstellung einer 33,3 %<sub>mol</sub>-Lösung von **3** in [C<sub>1</sub>CNC<sub>1</sub>Pip][Tf<sub>2</sub>N] waren Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen erforderlich, wohingegen unter mittlerem Vakuum das Gemisch mit fortschreitender Reaktion erstarrte.<sup>[56]</sup> Bei der Ligandensubstitutionsreaktion von **12** mit TPPTS in [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][C<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>] wurde zuerst TPPTS 70 h lang in der IL unter Inertgasbedingungen gelöst, im Anschluss **12** zugegeben, und das Reaktionsgemisch dann 24 h lang unter Vakuum gerührt, um am Ende eine klare Lösung zu erhalten.<sup>[37]</sup>

## Experimentelle Aspekte

Die in dieser Übersicht enthaltenen Daten wurden größtenteils durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) unter Verwendung monochromatischer<sup>[61]</sup> (und für ein System nicht-monochromatischer)<sup>[62]</sup> Al-Kα-Röntgenstrahlung mit einer Photonenenergie von  $h\nu = 1486,6$  eV gemessen. XPS liefert quantitative Erkenntnisse über die Zusammensetzung des oberflächennahen Bereichs sowie chemische Informationen, z.B. über den Oxidationszustand, Bindungsverhältnisse und andere Wechselwirkungen der untersuchten Atome. Die Oberflächenempfindlichkeit von XPS kann durch Variation des Elektronenemissionswinkels  $\vartheta$  eingestellt werden – eine Technik, die als winkelaufgelöstes XPS (ARXPS) bezeichnet wird. Bei den mehr volumensensitiven 0°-Messungen in Richtung der Oberflächennormalen beträgt



**Schema 1.** Herstellung von Komplex **1** mit Überschuss der IL [C<sub>3</sub>CNC<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N], die sowohl als Lösungsmittel als auch als Ligand wirkt. Die Komplexe **1–5** wurden in ähnlicher Weise auch direkt in anderen ILs hergestellt.<sup>[53,56,57,60]</sup> Man beachte, dass auch nicht-funktionalisierte ILs erfolgreich als Lösungsmittel eingesetzt wurden, wobei die CN-funktionalisierte Liganden-IL in stöchiometrischen Mengen mit dem Metallpräkursor umgesetzt wurde.<sup>[53,57,60]</sup>

**Tabelle 1:** Bezeichnungen, Molekulargewichte und Strukturen der verwendeten ILs. Die Farbkodierung bezieht sich auf die diskutierten XPS-Signale der Kohlenstoffspezies (grün: C<sub>C2</sub> bzw. C<sub>2</sub>/COO<sup>−</sup>, violett: C<sub>hetero</sub>, blau: C<sub>alkyl</sub>).

Abkürzung	Name	Molekulargewicht /g/mol	Molekulare Struktur
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	1-Ethyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat	256.13	
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im][OAc]	1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetat	170.21	
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im][TfO]	1-Ethyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat	260.24	
[C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im][C <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> ]	1-Ethyl-3-methylimidazolium-ethylsulfat	236.29	
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat	284.18	
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][Tf <sub>2</sub> N]	1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid	419.37	
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im][TfO]	1-Butyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat	288.29	
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im]Cl	1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid	174.68	
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	1-Methyl-3-octylimidazolium-hexafluorophosphat	340.29	
[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> Im][TfO]	1-Methyl-3-octylimidazolium-trifluormethansulfonat	344.40	
[C <sub>3</sub> CNC <sub>1</sub> Im][Tf <sub>2</sub> N]	1-(3-Cyanopropyl)-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid	430.34	
[C <sub>1</sub> CNC <sub>1</sub> Pip][Tf <sub>2</sub> N]	1-(1-Cyanomethyl)-1-methylpiperidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid	419.36	
[C <sub>3</sub> CNC <sub>1</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	1-(3-Cyanopropyl)-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat	295.16	

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Abkürzung	Name	Molekulargewicht /g/mol	Molekulare Struktur
$[\text{C}_3\text{CNPFC}_4\text{Im}][\text{PF}_6]\text{um-}$ hexafluorophosphat	1-(3-Cyanopropyl)-3-(3,3,4,4,4-pentafluorbutyl)imidazoli-	427.20	
$[(\text{mPEG}_2)_2\text{Im}]\text{I}$	1,3-Bis(2-(2-methoxy-ethoxy)ethyl)- imidazoliumiodid	400.26	
$[(\text{mPEG}_2)_2\text{Im}][\text{PF}_6]$	1,3-Bis(2-(2-methoxy-ethoxy)ethyl)- imidazoliumhexafluorophosphat	418.31	

die Informationstiefe (Englisch: Information Depth, ID) in organischen Materialien 6–9 nm,<sup>61</sup> was mehreren Molekülschichten im oberflächennahen Bereich der Probe entspricht. Bei 80°-Messungen, d. h. streifender Emission, reduziert sich ID ungefähr um ein Sechstel auf 1.0–1.5 nm; die oberflächenempfindlichen 80°-Spektren liefern also im Wesentlichen Informationen über die oberste Moleküllage.<sup>[61]</sup>

Wenn nicht anders angegeben, wurden die untersuchten Lösungen unter Umgebungsbedingungen auf die entsprechenden Probenhalter<sup>[61]</sup> als ~0.5 mm dicker Film aufgetragen; bei diesen makroskopisch dicken Filmen hat die fest/flüssig-Grenzfläche der IL mit der Unterlage keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der IL/Gas-Grenzfläche. Deswegen bezieht sich der Begriff “Oberfläche” in diesem Review in der Regel auf diese äußere IL/Gas (Vakuum)-Grenzfläche (feste Rückstände in Form von Partikeln am Boden des Probenhalters werden aufgrund der limitierten ID der XPS-Messungen nicht erfasst). IL-Proben, die bei Raumtemperatur fest sind, wurden in der Regel bei ca. 80 °C aufgeschmolzen und nach gründlicher Entgasung unter Vorvakuum-Bedingungen mit Standard-Schlenk-Techniken aufgetragen.

Detaillierte Verfahren zum Fitten und Referenzieren der aufgenommenen ARXP-Spektren sind in den Referenzen<sup>[37,53,56,57,60,63–65]</sup> zu finden; die etablierten Verfahren zur Vermessung reiner ILs im sogenannten DASSA-Spektrometer im Fall von reinen ILs<sup>[61]</sup> wurden auf die hier vorgestellten Lösungen erweitert. Im Fall der etwas komplexeren C 1s Spektren ist die Entfaltung im Bindungsenergiebereich von ca. 289 bis 284 eV in Abbildung 2 beispielhaft dargestellt (farbliche Zuordnung der C-Atome zu den XPS-Signalen, siehe Tabellen 1 und 2). Beim Fitten der Spektren unterscheiden wir drei verschiedenen Arten von C-Atomen, die zur Einhüllenden beitragen: C-Atome, die an zwei Heteroatome im Imidazoliumring gebunden sind,  $\text{C}_{\text{C2}}$  (grün), C-Atome, die an ein Heteroatom gebunden sind,  $\text{C}_{\text{hetero}}$  (violett), und C-Atome, die nur an andere Kohlenstoffatome und Wasserstoff gebunden sind,  $\text{C}_{\text{alkyl}}$  (blau). Die daraus erhaltenen Intensitäten spiegeln die tatsächliche Zusammensetzung innerhalb eines Unsicherheitsbereichs von 5–10 % wider. Dabei werden die ursprünglichen Peak-Intensitäten mit den atomaren Empfindlichkeitsfaktoren (Englisch: Atomic Sensitivity Factors, ASFs) aus Referenz<sup>[66]</sup> gewichtet.

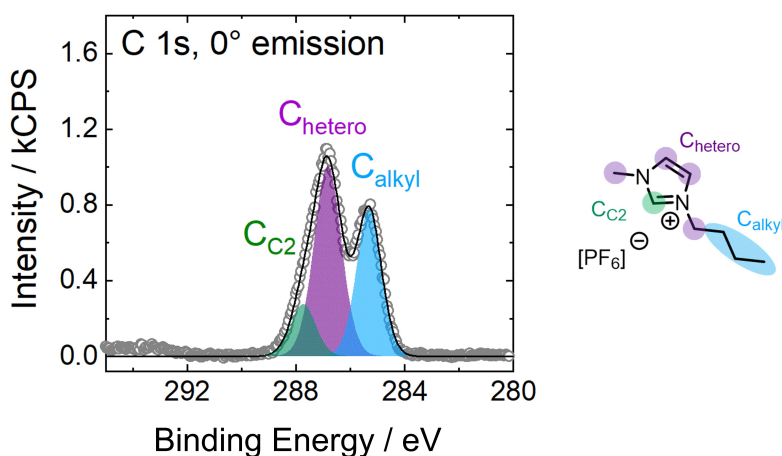


Abbildung 2. Exemplarischer Fit des C 1s Spektrums der reinen IL  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ , gemessen in 0°-Emission, mit farbllicher Zuordnung der jeweiligen Kohlenstoffe im Kation.





Tabelle 2: (Fortsetzung)

Formel	Verwendete Abkürzungen	Molekulargewicht /g/mol	Molekulare Struktur
$[\text{Ru}(\text{dcbNa})_2((\text{C}_1)_2\text{bpy})][\text{PF}_6]_2$	9	1151.58	
$[\text{Ru}(\text{dcbNa})_2((\text{OC}_2)_2\text{bpy})][\text{PF}_6]_2$	10	1211.63	
$[\text{Ru}(\text{dcbNa})_2((\text{t-C}_4)_2\text{bpy})][\text{PF}_6]_2$	11	1235.74	
$\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{mPEG}_3\text{C}_8\text{Im})_2]$	12	918.93	
$[\text{Rh}(\text{COD})_2][\text{TfO}]$	13	468.34	
$[\text{Rh}(\text{COD})(\text{TPPTS})_2][\text{TfO}]$	14	1497.00	

Um die geringere Gesamtintensität bei streifender Emission auszugleichen, wurden für einen direkten Vergleich von 0°- und 80°-Spektren letztere mit einem Geometriekorrekturfaktor gemäß Referenz<sup>[61]</sup> multipliziert, um Orientierungs- und Anreicherungseffekte zeigen zu können.

Die hier vorgestellten Oberflächenspannungswerte wurden mit der Methode des hängenden Tropfens ermittelt. Die Messungen wurden in einer neuartigen Kammer unter ultrareinen Hochvakuumbedingungen bei 10<sup>-7</sup> mbar durchgeführt, um den Einfluss von Feuchtigkeit oder gelösten

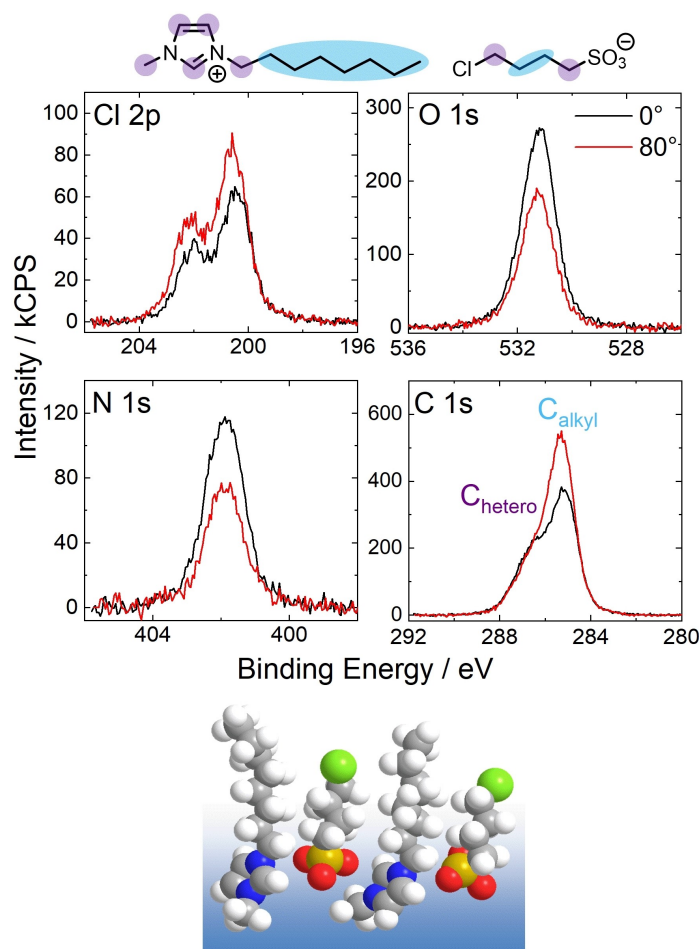
Gasen zu minimieren.<sup>[67]</sup> Die Sauberkeit der ILs und Katalysatorlösungen wurde vor den Messungen mittels XPS überprüft.

### Oberflächenorientierung und Anreicherungs-effekte in ionischen Flüssigkeiten und deren Mischungen

Aufgrund der anisotropen Umgebung an der Oberfläche einer Flüssigkeit können Ionen und Moleküle im oberflächennahen Bereich eine ausgeprägte strukturelle und molekulare Ordnung aufweisen, die durch die Minimierung der freien Oberflächenenergie bedingt ist. Diese Ordnung kann (1) in Form von Orientierungsphänomenen an der Oberfläche auftreten, d.h. bevorzugte Orientierungen, Konfigurationen und Ausrichtungen von Ionen, Molekülen oder bestimmten funktionellen Gruppen, oder (2) in Form von Anreicherungsphänomenen an der Oberfläche von IL-Gemischen oder -Lösungen, was zu einer deutlichen Abweichung der lokalen Konzentration von Ionen und Molekülen

verglichen zur mittleren Volumenkonzentration führen kann. Da Orientierungs- und Anreicherungsphänomene gleichzeitig auftreten und sich in den hier vorgestellten XP-Spektren unserer Lösungen überlagern können, werden wir diese Effekte im Folgenden anhand von instruktiven Beispielen der reinen IL  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{ClC}_4\text{SO}_3]^{[62]}$  und von binären Mischungen von  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  und dem fluorierten Analogon  $[\text{PFC}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]^{[68]}$  illustrieren.

Abbildung 3 zeigt die entsprechenden XP-Spektren der reinen IL  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{ClC}_4\text{SO}_3]$  unter  $0^\circ$  (schwarz, eher volumenempfindlich) und  $80^\circ$  Emission (rot, eher oberflächenempfindlich). Der Vergleich der Spektren in diesen beiden Geometrien lässt Rückschlüsse auf die bevorzugte Oberflächenorientierung beider Ionen zu: Während die Spin-Bahn aufgelösten Cl 2p Signale bei  $80^\circ$  zunehmen, nimmt das O 1s Signal stark ab, was eindeutig zeigt, dass die Cl-Endgruppe des  $[\text{ClC}_4\text{SO}_3]^-$ -Anions bevorzugt in Richtung des Vakuums gerichtet ist, während die  $\text{SO}_3^-$ -Gruppe in Richtung des Volumens zeigt. Ein ähnlicher Orientierungseffekt lässt sich ebenso für das Kation  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}]^+$  beobachten, wenn man die N 1s und C 1s Spektren betrachtet: Das N 1s Signal nimmt



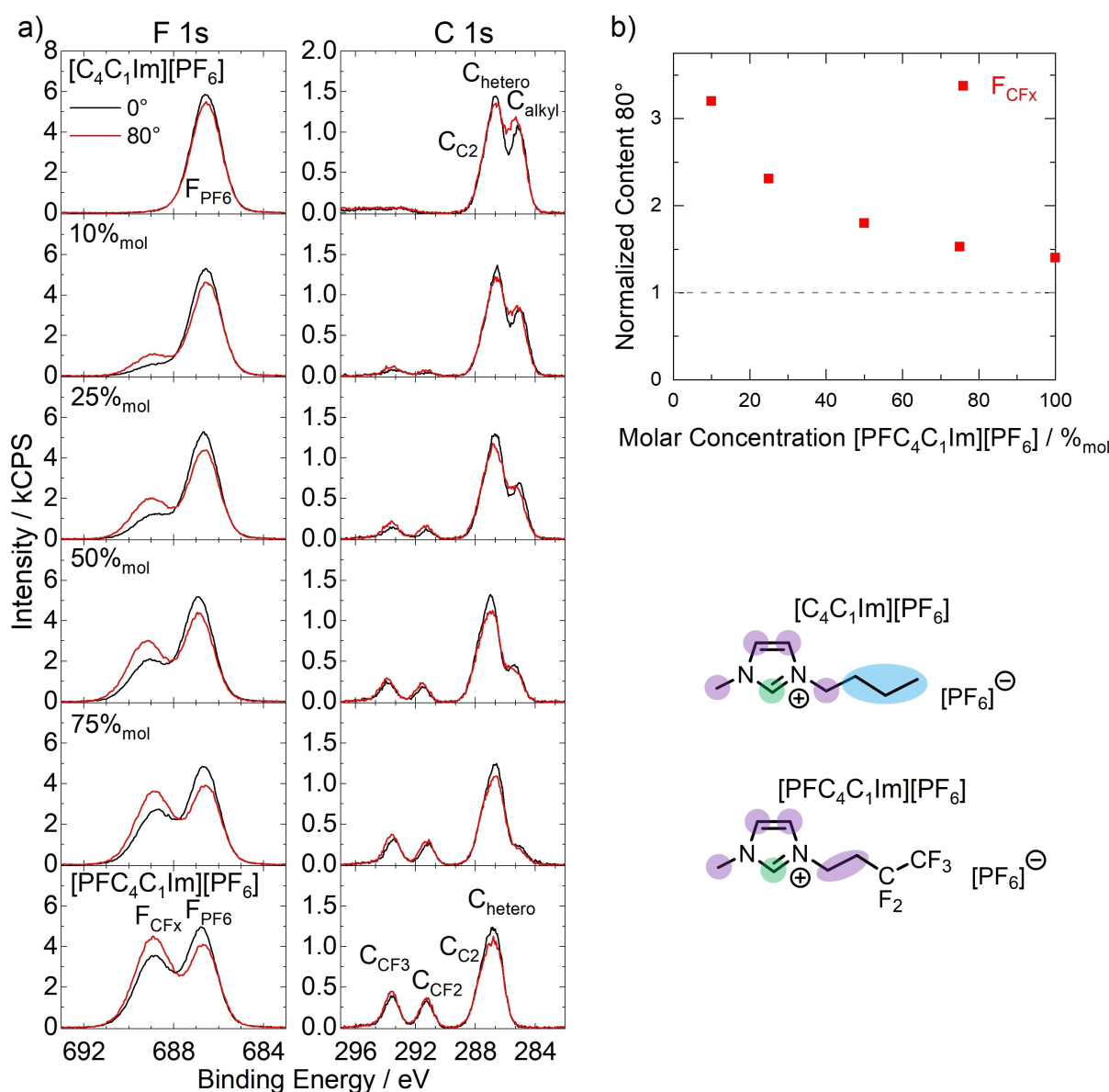
**Abbildung 3.** Cl 2p, N 1s, O 1s und C 1s XP-Spektren der reinen IL  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{ClC}_4\text{SO}_3]$  aufgenommen unter  $0^\circ$  (schwarz) und  $80^\circ$  (rot) Emission bei Raumtemperatur (oben: Molekülstruktur mit farblich kodierter Zuordnung der Kohlenstoff-Spezies für die C 1s Fits), sowie die daraus mittlere abgeleitete Orientierung in der obersten Lage (unten). Anzumerken ist, dass diese XP Spektren mit einer unterschiedlichen Anlage aufgenommen wurden<sup>[62]</sup> verglichen mit allen weiteren in diesem Artikel gezeigten Spektren, die in einer anderen Anlage vermessen wurden. Nachdruck aus Ref.<sup>[43]</sup> mit Genehmigung der PCCP-Eigentümergeellschaften.



unter 80° ab, während das  $C_{alkyl}$  Signal der  $C_8$ -Ketten stark ansteigt. Diese Ergebnisse belegen, dass die  $C_8$ -Ketten bevorzugt die äußere Oberfläche terminieren, während die geladenen Kopfgruppen in Richtung Volumen zeigen.<sup>[62]</sup> Die Ausrichtung der beiden Ionen ist in Abbildung 3 unter den XP-Spektren schematisch dargestellt.<sup>[43,62]</sup>

Bevorzugte Orientierungen werden auch für reinen ILs  $[C_4C_1Im][PF_6]$  und  $[PFC_4C_1Im][PF_6]$  beobachtet.<sup>[68]</sup> Im C 1s Spektrum von reinem  $[C_4C_1Im][PF_6]$  (oberstes C 1s Spektrum in Abbildung 4a) erhöht sich das  $C_{alkyl}$  Signal der  $C_4$ -Kette unter 80° aufgrund der Orientierung der  $C_4$ -Ketten an der Oberfläche hin zum Vakuum. Dieser Effekt ist gut untersucht und insbesondere für ILs mit längeren Alkylketten bekannt.<sup>[42,43,69–74]</sup>  $[PFC_4C_1Im][PF_6]$  weist ebenfalls eine

bevorzugte Oberflächenorientierung auf, wobei die  $PFC_4$ -Ketten zum Vakuum hin zeigen. Dieser Effekt ist am besten im F 1s Spektrum der reinen IL (unterstes F 1s Spektrum in Abbildung 4a) ersichtlich durch den ausgeprägten Anstieg des  $F_{CFx}$  Signals bei 80°, während gleichzeitig das  $F_{PF6}$  Signal der Anionen abnimmt. Bei den binären Mischungen der beiden ILs wurde bei allen untersuchten Konzentrationen eine Oberflächenanreicherung der fluorierten IL beobachtet. Diese Anreicherung zeigte sich schon in 0° in einer höheren  $F_{CFx}$  Intensität als aufgrund der nominellen Zusammensetzung zu erwarten war, sowie in einem deutlichen Signalanstieg bei 80°. Gleichzeitig war die  $C_{alkyl}$  Intensität bei allen Konzentrationen in 0° durchweg niedriger als von der nominellen Zusammensetzung zu erwarten und blieb bei



**Abbildung 4.** a) F 1s und C 1s XP-Spektren der binären Mischungen von  $[C_4C_1Im][PF_6]$  und  $[PFC_4C_1Im][PF_6]$  mit unterschiedlichen  $[PFC_4C_1Im][PF_6]$ -Konzentrationen. b) Normierter Gehalt an  $F_{CFx}$  in 80°-Emission, aufgetragen gegen die molare Volumenkonzentration. Die Probertemperatur betrug in allen Fällen 95 °C. Die grau gestrichelte horizontale Linie bei einem Wert von eins in b) zeigt die nominale Zusammensetzung im Fall fehlender Anreicherungseffekte bzw. fehlender Orientierungseffekte an der Oberfläche an. Angepasst aus Ref.<sup>[68]</sup>

80° konstant oder nahm leicht ab, was auf die Anreicherung von  $[\text{PFC}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  und die damit verbundene Oberflächenverarmung von  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  zurückzuführen ist. Die Oberflächenanreicherung von  $[\text{PFC}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  ist auch aus Abbildung 4b ersichtlich, wo der normierte  $F_{\text{CFX}}$ -Gehalt (rot) dargestellt ist, d.h. der experimentell unter 80° ermittelte  $F_{\text{CFX}}$ -Anteil geteilt durch den Volumenanteil aufgrund des Mischungsverhältnisses: Der Anstieg des normierten  $F_{\text{CFX}}$ -Gehalts mit abnehmender Konzentration deutet auf einen höheren Anreicherungsgrad bei niedrigeren  $[\text{PFC}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ -Konzentrationen hin.<sup>[68]</sup> Diese ausgeprägte Oberflächenaffinität der PFC<sub>4</sub>-Ketten dient im Folgenden als Grundlage zur gezielten Anreicherung eines Pt-Katalysators in Lösung.

## Oberflächenzusammensetzung von Katalysatoren mit unterschiedlichen Liganden gelöst in ionischen Flüssigkeiten

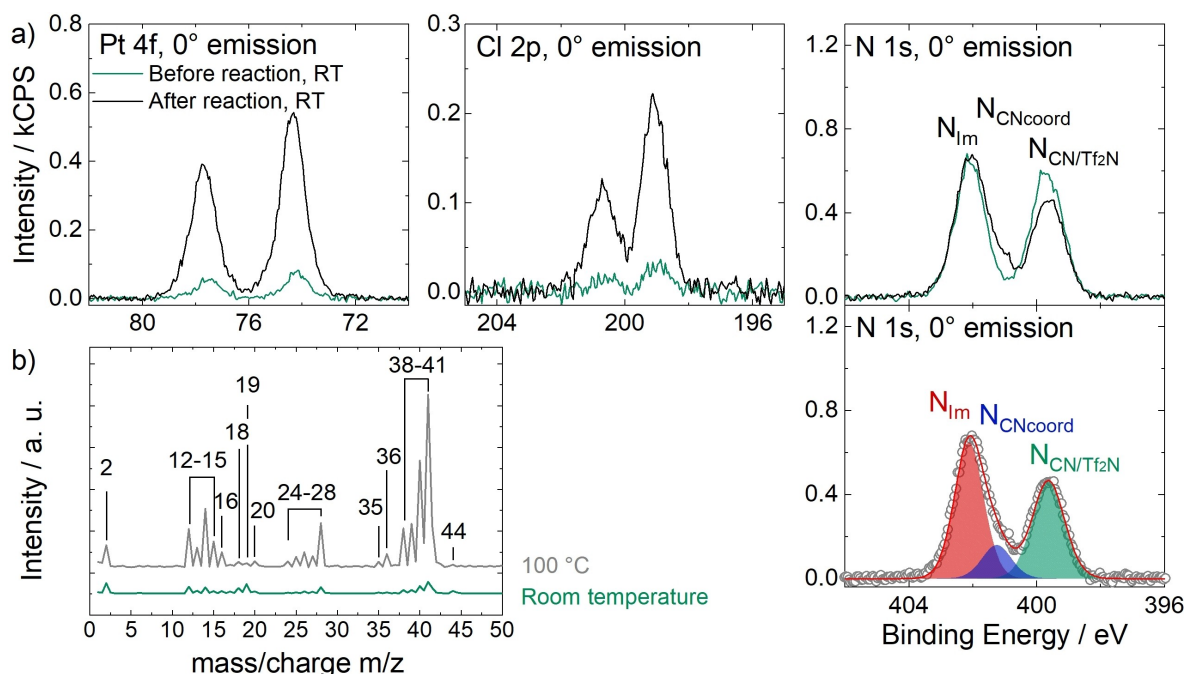
### Katalysatoren mit IL-abgeleiteten Ligandensystemen

Eine grundlegende Voraussetzung für die Untersuchung von Katalysatorlösungen mit ARXPS ist die ausreichende Löslichkeit des Katalysators in der IL. Während für katalytische Umsetzungen eine geringe Löslichkeit im ppm-Bereich typischerweise ausreichend ist, sind für ARXPS Katalysatorsignale mit nennenswerten Intensitäten erst ab einer Konzentration von etwa 1 %<sub>mol</sub> nachweisbar. Durch die Einführung von IL-ähnlichen Gruppen innerhalb des Ligan-

densystems konnten wir Komplexe erhalten, die in verschiedenen ILs ausreichend gut löslich sind. Im Hinblick auf potenzielle katalytische Anwendungen haben geladene Komplexe zusätzlich eine besonders hohe Resistenz gegen das Auswaschen des Katalysators gezeigt, darunter - neben vielen Beispielen<sup>[75,76]</sup> - Katalysatoren mit Nitril-funktionalisierten IL-Kationen als Liganden.<sup>[77–79]</sup> Im Folgenden werden die Synthesen solcher Katalysatoren und ihr Grenzflächenverhalten beschrieben, sowie das rationale Design von Liganden zum Erreichen einer ausgeprägten Oberflächenanreicherung und die Auswirkungen der Oberflächenanreicherung bei der Hydrierung von Ethen diskutiert.

Frühere Herstellungswege für Pd-Komplexe mit IL-abgeleiteten Liganden basierten auf der Reaktion von  $\text{PdCl}_2$  und stöchiometrischen Mengen des entsprechenden Liganden bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck in flüchtigen Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Acetonitril, wie von der Dyson-Gruppe berichtet.<sup>[77–79]</sup> Für die hier aufgeführten Lösungen wurde ein ganz anderer Weg gewählt, nämlich eine direkte Synthese im jeweiligen IL-Lösungsmittel unter Vakuumbedingungen.<sup>[56]</sup> Schema 1 zeigt diesen Ansatz beispielhaft für die Bildung des Pt-Komplexes **1** in der IL  $[\text{C}_3\text{CNC}_1\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$  aus dem Vorstufenkomplex *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ . Das Konzept besteht darin, dass die flüchtigen  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Liganden unmittelbar nach der Ligandensubstitution durch das Nitril-funktionalisierte IL-Kation bei erhöhter Temperatur (100°C) mit einer Vakuumpumpe aus dem Reaktionsgefäß entfernt werden.

Die Bildung des Endprodukts **1** wurde erfolgreich mit XPS in 0°-Emission und mittels Quadrupolmassenspektrometrie (QMS) überwacht. In Abbildung 5 ist dies für ein



**Abbildung 5.** a) Pt 4f, Cl 2p und N 1s XP-Spektren einer Suspension des Pt-Präkursors  $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  in  $[\text{C}_3\text{CNC}_1\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$  mit einem Molverhältnis von 1:4 vor (grün) und nach (schwarz) der Ligandensubstitution (die in einer klaren Lösung von **1** resultierte), jeweils aufgenommen in 0°-Emission bei Raumtemperatur. Rechts unten: Farbmarkierte Entfaltung des N 1s-Spektrums nach der Reaktion, b) Massenspektren der ursprünglichen Reaktionsmischung bei Raumtemperatur (grün) und bei 100 °C (grau). Angepasst aus Ref.<sup>[56]</sup> unter CC-BY-NC-ND-Lizenz.

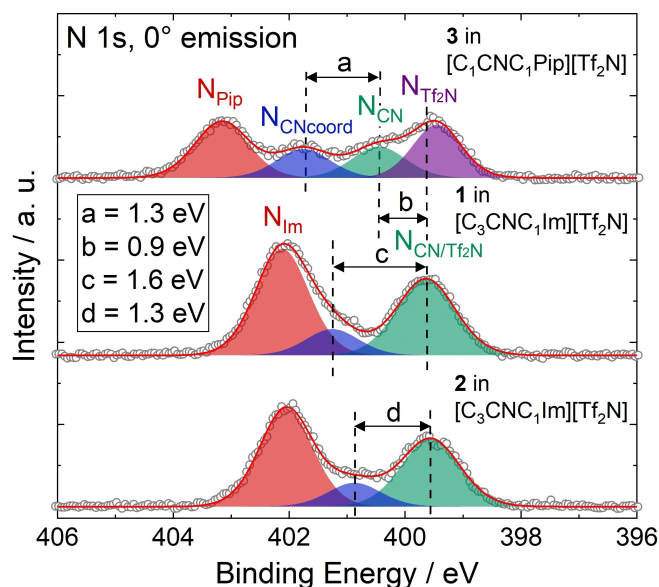
Gemisch aus der Pt-Vorstufe *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] und der IL [C<sub>3</sub>CNC<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] im Molverhältnis von 1:4 dargestellt (aufgrund des Verbrauchs des Lösungsmittels als Ligandenquelle ergibt sich am Ende ein Molverhältnis von **1** zu freier IL von 1:2, d.h. 33.3 %<sub>mol</sub> von **1** in der IL). Der Metallpräkursor zeigte eine relativ geringe Löslichkeit in der IL und bildete nur eine Suspension, so dass auch die in Abbildung 5 dargestellten grünen XP-Spektren der Präkursorlösung bei Raumtemperatur nur relativ geringe Intensitäten der spezifischen Pt 4f und Cl 2p Signale bei 74.2 bzw. 199.0 eV aufwiesen.<sup>[56]</sup> Der N 1s Bereich zeigte zwei unterschiedliche Peaks, zum einen das N<sub>Im</sub> Signal bei 402.1 eV, das den N-Atomen im Imidazoliumring entspricht, und zum anderen das gemeinsame N<sub>CN/Tf<sub>2</sub>N</sub> Signal bei 399.7 eV, das den N-Atomen in den unkoordinierten CN-Gruppen des IL-Kations und in den [Tf<sub>2</sub>N]<sup>−</sup> Anionen zugeordnet wird (aufgrund der geringen Löslichkeit des Präkursors bilden die N-Atome der koordinierten CN-Gruppen der CH<sub>3</sub>CN-Liganden nur einen geringen Signalbeitrag N<sub>CNcoord</sub> bei ~401.3 eV; siehe nachfolgende Diskussion). Das bei Raumtemperatur gemessene Massenspektrum der Vorstufenmischung in Abbildung 5b (grün) zeigte kleine Signale bei 12–15, 24–28 und 38–41 amu, welche CH<sub>3</sub>CN in der Gasphase zuzuordnen sind,<sup>[80]</sup> was auf eine langsame Abstraktion der labilen Acetonitril-Liganden unter UHV-Bedingungen schon bei niedrigen Temperaturen hinweist. Das Erhitzen der Mischung auf 100 °C (grau in Abbildung 5b) führte zu einem starken Anstieg dieser QMS-Signale, was eine beschleunigte Reaktion mit praktikablen Umsatzraten belegt. Im Laufe der Reaktion sanken die CH<sub>3</sub>CN-spezifischen Signale und der Gesamtdruck in der Kammer auf ein Minimum (nicht gezeigt), während sich die festen Vorstufenpartikel sichtbar auflösten und am Ende eine klare Lösung vorlag.<sup>[56]</sup>

Der Erfolg dieser Präparationsroute wird aus dem Vergleich der XP-Spektren der Vorstufensuspension (grün) mit der vollständig umgesetzten Lösung (schwarz) in Abbildung 5 ersichtlich, die einen starken Anstieg der Pt 4f und Cl 2p Signale bei 74.4 bzw. 199.1 eV zeigen. Die Intensitäten und Atomverhältnisse entsprechen hervorragend den erwarteten Werten für die quantitative Bildung von **1** (33.3 %<sub>mol</sub>).<sup>[56]</sup> Nach der Reaktion zeigte der N 1s Bereich einen zusätzlichen dritten Peak, N<sub>CNcoord</sub>, bei 401.3 eV, dessen Intensität gut mit dem von der Struktur von **1** erwarteten Verhältnis von Pt:N<sub>CNcoord</sub> = 1:2 übereinstimmte.<sup>[56]</sup> Das Fitten der N 1s Spektren mit den farbcodierten Peaks ist ebenfalls in Abbildung 5a dargestellt. Die Beobachtung, dass das Auftreten des N<sub>CNcoord</sub> Peaks mit einer entsprechenden Abnahme des N<sub>CN/Tf<sub>2</sub>N</sub> Signals bei 399.6 eV einherging, bestätigt die erfolgreiche Koordination von [C<sub>3</sub>CNC<sub>1</sub>Im]<sup>+</sup> an das Metall über die CN-Gruppen: Bei der Koordination agiert die CN-Gruppe als Elektronendonator (Ligand), was zu einer Verschiebung zu einer höheren Bindungsenergie führt.<sup>[56]</sup>

Unsere *in-vacuo*-Herstellungsmethode hat sich für eine Vielzahl von Komplexlösungen mit verschiedenen Konzentrationen als machbar erwiesen, nämlich von **1–3** in den entsprechenden CN-funktionalisierten ILs<sup>[56]</sup> oder von **4** und **5** in der nicht-funktionalisierten IL [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>]<sup>[53,57]</sup> bzw. von **5** in [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>], [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] und [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im]-

[Tf<sub>2</sub>N].<sup>[60]</sup> In fast allen Fällen gelang die Reaktion auch unter Vorvakuumbedingungen mit Schlenk-Techniken, die ein Rühren der Mischungen und damit eine praktische und breiter anwendbare Synthese ermöglicht (siehe auch Abschnitt Experimentelle Aspekte für weitere Details).<sup>[56]</sup> Für eine 33.3 %<sub>mol</sub> Lösung von **3** in [C<sub>1</sub>CNC<sub>1</sub>Pip][Tf<sub>2</sub>N] waren jedoch UHV-Bedingungen für eine erfolgreiche Präparation erforderlich.<sup>[56]</sup> Anzumerken ist auch, dass in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im]Cl die konkurrierende Koordination von Cl<sup>−</sup> am Metallzentrum eine erfolgreiche CN-Liganden-Koordination verhinderte und damit die Synthese der Komplexlösung auf diesem Weg nicht möglich war.<sup>[60]</sup>

Der Vergleich der XP-Spektren der Komplexe **1–3** in den jeweiligen CN-funktionalisierten ILs liefert interessante Informationen über die elektronischen Eigenschaften der koordinierenden Gruppen und der Metallzentren. In Abbildung 6 sind die bei 0°-Emission aufgenommenen N 1s Spektren der 33.3 %<sub>mol</sub>-Lösungen von **1** (Mitte; wie vorher besprochen), dem Pd-Analogon **2** in [C<sub>3</sub>CNC<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] (unten) sowie dem Pt-Piperidinium-Komplex **3** in [C<sub>1</sub>CNC<sub>1</sub>Pip][Tf<sub>2</sub>N] (oben) gegenübergestellt. Während bei den Lösungen von **1** und **2** die N<sub>CN</sub>-Atome ein gemeinsames Signal mit den N<sub>Tf<sub>2</sub>N</sub>-Atomen, N<sub>CN/Tf<sub>2</sub>N</sub>, bei 399.6 eV zeigten, war das N<sub>CN</sub>-Signal aus der Lösung von **3** bei 400.5 eV zu deutlich höherer Bindungsenergie verschoben (+0.9 eV, Abstand *b* in Abbildung 6).<sup>[56]</sup> Dieser Unterschied deutet auf eine deutlich höhere Elektronendichte an der CN-Gruppe in [C<sub>3</sub>CNC<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] hin, was auf den größeren räumlichen Abstand zwischen der Funktionalisierung und den elektronenziehenden N-Atomen der Heterozyklen zurückzuführen ist, verglichen mit dem Fall der kurzkettigen IL [C<sub>1</sub>CNC<sub>1</sub>Pip][Tf<sub>2</sub>N]. Dies stimmt mit den Ergebnissen einer <sup>15</sup>N NMR -Studie an Pyridinium-ILs überein, die zeigt,



**Abbildung 6.** N 1s-Spektren von 33.3 %<sub>mol</sub> Lösungen von **1** (Mitte) und **2** in [C<sub>3</sub>CNC<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] (unten), und **3** in [C<sub>1</sub>CNC<sub>1</sub>Pip][Tf<sub>2</sub>N] (oben). Alle Spektren wurden bei 0° Emissionswinkel und Raumtemperatur aufgenommen. Angepasst aus<sup>[56]</sup> unter CC-BY-NC-ND-Lizenz.



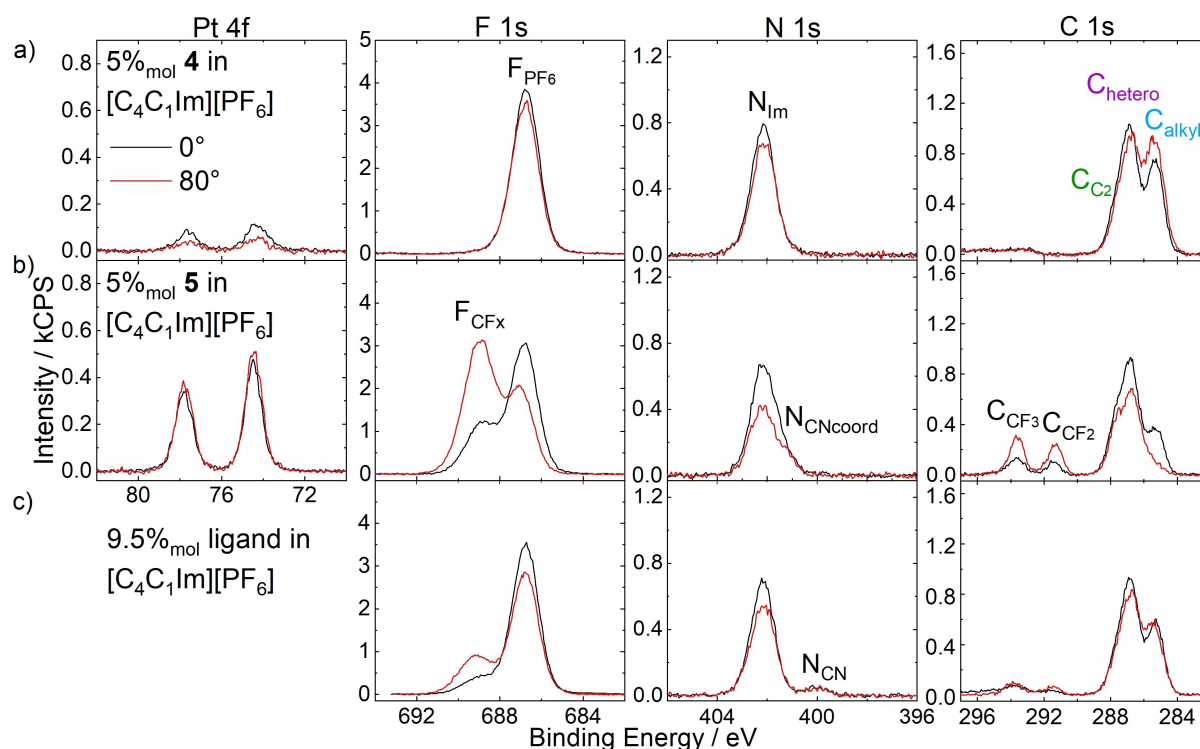
dass längere CN-funktionalisierte Ketten tatsächlich zu höheren negativen Ladungsdichten an den Nitril-N-Atomen führen.<sup>[81]</sup>

Diese Unterschiede in der Elektronendichte am koordinierenden Atom deuten wiederum auf eine stärkere Koordinationskraft des Kations  $[C_3CNC_1Im]^+$  hin verglichen mit  $[C_1CNC_1Pip]^+$ : Die Bindungsenergiedifferenz zwischen den  $N_{CN}$  und  $N_{CNcoord}$ -Signalen von **1** in  $[C_3CNC_1Im][Tf_2N]$  (1.6 eV, Abstand *c* in Abbildung 6, Mitte) und **3** in  $[C_1CNC_1Pip][Tf_2N]$  (1.3 eV, oben), die durch die Koordination der CN-Gruppen an das Metall hervorgerufen wird, ist für das langkettige Derivat um etwa +0.3 eV höher, was mit einer stärkeren Abgabe von Elektronendichte an das Metall bei der Koordination übereinstimmt. Eine entsprechende Verschiebung der Pt 4f Signale um 0.2 eV zu niedrigerer Bindungsenergie für die Lösung von **1** wurde ebenfalls festgestellt, obwohl dies knapp an der Grenze unserer experimentellen Unsicherheit liegt.<sup>[56]</sup> Interessanterweise zeigte die Lösung von **2** in  $[C_3CNC_1Im][Tf_2N]$  ebenfalls eine  $N_{CN} \rightarrow N_{CNcoord}$ -Verschiebung von 1.3 eV, d. h. 0.3 eV weniger im Vergleich zur Lösung des Pt-Analogons **1**, und könnte auf eine schwächere Pd–N-Bindung verglichen mit der von Pt–N hinweisen, worauf auch theoretische Arbeiten hindeuten.<sup>[82]</sup>

In den folgenden Abschnitten werden das Grenzflächenverhalten der Komplexe und eine erfolgreiche Modifikation des Ligandensystems zur gezielten Maximierung der lokalen Katalysatorkonzentration an der Oberfläche anhand zweier

Modellsysteme diskutiert: **4** und **5** gelöst in der gut untersuchten, kommerziell erhältlichen IL  $[C_4C_1Im][PF_6]$ . **4** ist äquivalent zu **1**, jedoch mit  $[PF_6]^-$  als Gegenanion anstelle von  $[Tf_2N]^-$ . Das Ligandensystem von **5** wurde durch fluoridierte Butylketten (PFC<sub>4</sub>) ergänzt, die in den binären IL-Mischungen aus dem vorigen Abschnitt eine hohe Oberflächenaktivität aufwiesen.<sup>[68,83,84]</sup> Die Komplexe wurden als  $[PF_6]^-$ -Salze hergestellt, um eindeutig unterscheidbare Peaks in den XP-Spektren für die PFC<sub>4</sub>-Ketten zu gewährleisten, die sich sonst mit den CF<sub>3</sub> Signalen der  $[Tf_2N]^-$  Anionen überlagert hätten.<sup>[53,56,57,60]</sup> Dementsprechend wurde auch eine  $[PF_6]^-$  Lösungs-IL gewählt. Ihre nicht-funktionalisierte  $[C_4C_1Im]^+$  Butylkette führt im XPS zu einem separaten IL-spezifischen C<sub>alkyl</sub> Signal (siehe experimenteller Abschnitt und Diskussion unten), das es ermöglicht, den Ort des IL-Kations an der Oberfläche zu extrahieren.<sup>[53,57,60]</sup>

Abbildung 7a zeigt die Pt 4f, F 1s, N 1s und C 1s XP-Spektren einer 5 %<sub>mol</sub>-Lösung von **4** in  $[C_4C_1Im][PF_6]$  gemessen unter 0° (schwarz, eher volumensensitiv) und 80° (rot, eher oberflächensensitiv). Das Pt 4f<sub>7/2</sub> Signal liegt bei 74.3 eV. Das F<sub>PF6</sub> Signal bei 686.8 eV und das N<sub>Im</sub> Signal bei 402.2 eV stammen sowohl vom Komplex als auch von der IL. Aufgrund der geringen Katalysatorkonzentration von 5 %<sub>mol</sub> und der Überlagerung mit dem großen N<sub>Im</sub> Signal (vgl. Abbildungen 5 und 6) ließ sich der  $N_{CNcoord}$ -Peak nicht eindeutig fitten. Auch ließ sich kein eindeutiges  $N_{CN}$ -Signal (~400 eV, vgl. Abbildungen 5 und 6) feststellen, da das Lösungsmittel  $[C_4C_1Im][PF_6]$  keine CN-Gruppe enthält.



**Abbildung 7.** Pt 4f, F 1s, N 1s und C 1s Spektren der 5 %<sub>mol</sub>-Lösungen von a) **4**, b) **5** und c) 9,5 %<sub>mol</sub>-Lösung von  $[C_3CNPFC_4Im][PF_6]$  in  $[C_4C_1Im][PF_6]$  unter 0° (schwarz) und 80° (rot) Emission. Zu beachten ist, dass die in b) und c) gezeigten Lösungen das gleiche IL: PFC<sub>4</sub>-Verhältnis von 2:19 besitzen. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Adaptiert aus den Referenzen<sup>[53,57]</sup> unter CC-BY-NC-ND und CC-BY-NC Lizenzen.

Die C 1s Region zeigte eine breite einhüllende Kurve, die üblicherweise mit drei Peaks gefittet wird (siehe experimenteller Abschnitt); die Zuordnung der Kohlenstoffspezies von Komplex und Lösungsmittel sind aus der Farbkodierung in den Tabellen 1 und 2 ersichtlich. Die 0°-Intensitäten stimmten hervorragend mit der nominellen Zusammensetzung der Lösung überein.<sup>[57]</sup> Unter 80° gingen die Pt 4f Signale jedoch auf ~50 % der Intensität bei 0° zurück, während die F 1s und N 1s Signale leicht abnahmen und das C<sub>alkyl</sub> Signal bei 80° deutlich um ~30 % zunahm.<sup>[57]</sup> Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit einer Oberfläche, die vorzugsweise von den C<sub>4</sub>-Ketten des [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im]<sup>+</sup>-Kations terminiert ist, während die Imidazoliumringe und [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Anionen eine polare Schicht darunter bilden; dies ist ein bekannter Effekt für ILs mit längeren Alkylketten, wie bereits oben diskutiert.<sup>[42,43,69–74]</sup> Die Tatsache, dass das Pt Signal von **4** bei 80° am stärksten abnahm, deutet auf eine bevorzugte Orientierung des Komplexes in der obersten Molekülschicht hin, bei der die geladenen Imidazoliumringe der Liganden in die Imidazolium/[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Schicht eingebettet und das Pt-Zentrum etwas unterhalb dieser Ionenlage positioniert ist.

Die XP-Spektren einer äquivalenten Lösung von Komplex **5**, welcher sich von **4** nur in zusätzlichen endständigen PFC<sub>4</sub>-Ketten unterscheidet, sind in Abbildung 7b dargestellt. Die zusätzlichen Signale in den F 1s und C 1s Regionen, F<sub>CFx</sub> bei 688.8 eV, C<sub>CF3</sub> bei 293.7 eV und C<sub>CF2</sub> bei 291.4 eV, stammen von den PFC<sub>4</sub>-Ketten. Während die F<sub>CFx</sub>-Atome alle zu einem einzigen Signal beitragen, können die fluorierten Kohlenstoffatome C<sub>CF3</sub> und C<sub>CF2</sub> aufgrund der Anzahl der an sie gebundenen F-Atome unterschieden werden.<sup>[68]</sup> Die nicht-fluorierten C-Atome aus den PFC<sub>4</sub>-Ketten tragen zum C<sub>hetero</sub> Signal bei (siehe Tabelle 2 für eine detaillierte Zuordnung). Im Gegensatz zu der obigen Lösung von **4** in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] ließ sich nun das Signal N<sub>CNcoord</sub> bei 401.3 eV deutlich vom N<sub>Im</sub> Signal unterscheiden und zeigte eine viel höhere Intensität. Die komplexspezifischen Pt 4f, F<sub>CFx</sub>, N<sub>CNcoord</sub>, C<sub>CF3</sub> und C<sub>CF2</sub> Signale wiesen deutlich höhere Intensitäten auf als bei der Lösung von **4**, nicht nur in 80° sondern sogar in 0° Emission. Darüber hinaus war beim gelösten Komplex **5** die Intensität des lösungsmittelspezifischen C<sub>alkyl</sub> Signals bei 285.2 eV deutlich geringer als bei **4**. All diese Beobachtungen belegen eine starke Anreicherung von Komplex **5** an der IL/Gas-Grenzfläche und die damit verbundene Verarmung der [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im]<sup>+</sup> Kationen. Die Anreicherung ist allein auf die Anwesenheit der PFC<sub>4</sub>-Ketten zurückzuführen, welche den Komplex präferentiell an der Grenzfläche “verankern”, was wir als “Bojen-Effekt” bezeichnet haben.<sup>[57]</sup>

Detailliertere Einblicke in die mit Katalysatoren angereicherte Oberfläche können aus einem Vergleich der Spektren bei 0° und 80° in Abbildung 7b entnommen werden. Alle komplexspezifischen Signale nehmen bei 80° zu, wobei dies vor allem für die F<sub>CFx</sub>, C<sub>CF3</sub>, und C<sub>CF2</sub> Signale der PFC<sub>4</sub>-Ketten gilt, während die Pt 4f Peaks nur einen schwachen Anstieg aufweisen. Wir ordneten dieses Verhalten einer bevorzugten Oberflächenorientierung von **5** zu, wobei die PFC<sub>4</sub>-Ketten zum Vakuum hin zeigen und sich das Pt-Zentrum darunter befindet. Das C<sub>alkyl</sub> Signal zeigte einen drastischen Rückgang bei 80° und zeigt nur noch eine kleine

Schulter der C 1s Einhüllenden, was die extreme Anreicherung von **5** und die gleichzeitige Verarmung der Lösungsmittel-Ionen an der Oberfläche unterstreicht.<sup>[57]</sup>

Zusätzliche Informationen über den Bojen-Effekt wurden durch die Untersuchung der Oberflächenspannung der beiden Lösungen mit Hilfe der Pendant Drop Methode (PD) gewonnen.<sup>[53]</sup> Die Oberflächenspannung der Katalysatorlösungen wurde unter ultrasauberen Vakuum-Bedingungen in einer neu entwickelten Kammer bestimmt.<sup>[53,67]</sup> Bei 298 K zeigte die 5 %<sub>mol</sub>-Lösung von **4** eine Oberflächenspannung von 43.9 mN/m, also sogar etwas höher als der Wert von 43.4 mN/m der reinen IL [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>].<sup>[53]</sup> Im Gegensatz dazu wurde für die 5 %<sub>mol</sub>-Lösung von **5** bei 298 K ein Wert von 40.0 mN/m ermittelt, also deutlich niedriger als für die Lösung des nicht-oberflächenaktiven Derivats und der reinen IL. Diese Messungen belegen, dass die erzielte Verringerung der freien Oberflächenenergie eine Triebkraft für die starke Anreicherung von **5** an der IL/Vakuum-Grenzfläche ist.<sup>[53]</sup>

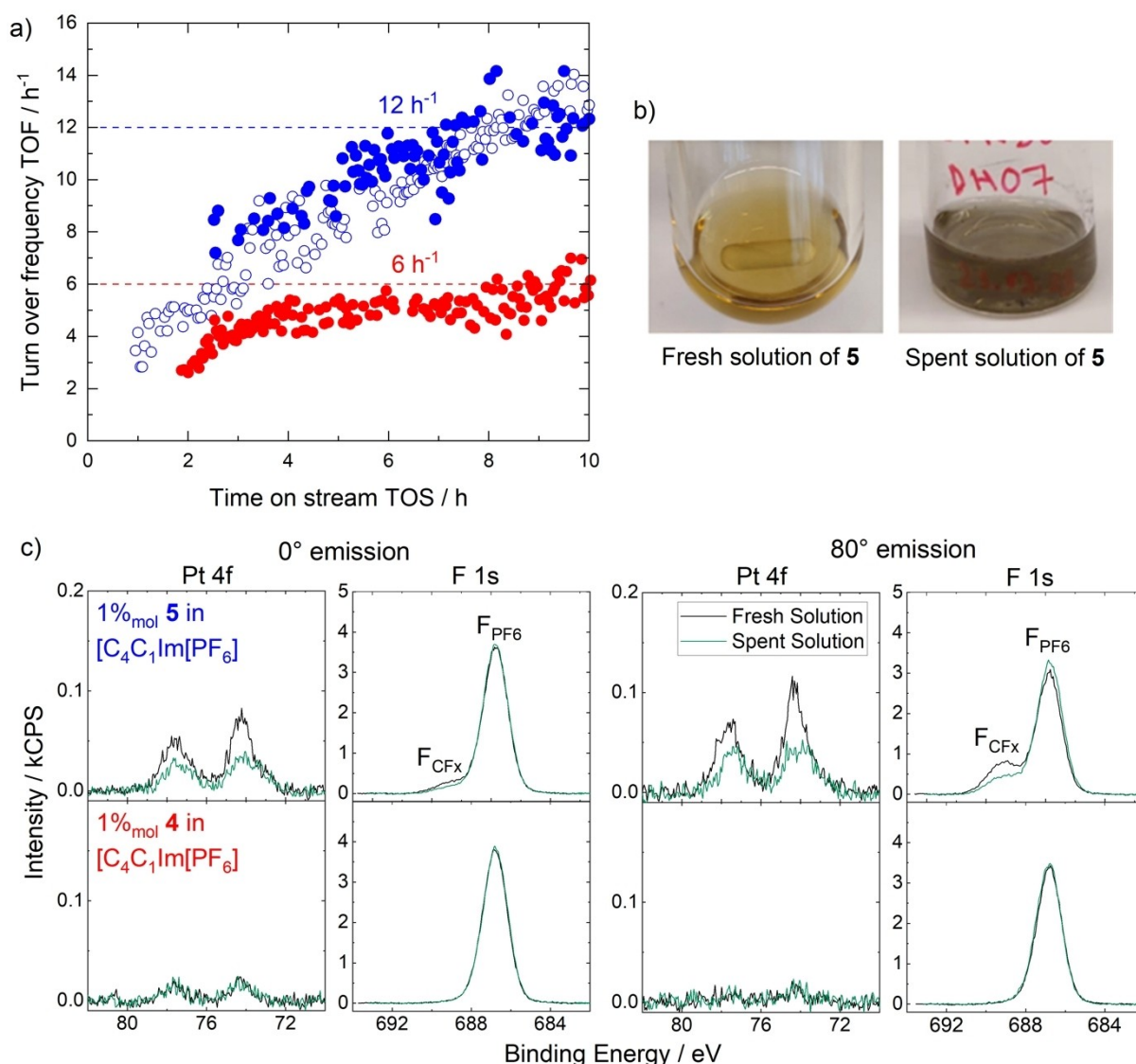
Da die starke Anreicherung von **5** an der IL/Vakuum-Grenzfläche allein durch den Bojen-Charakter der beiden PFC<sub>4</sub>-funktionalisierten Liganden hervorgerufen wurde, wurde auch das Grenzflächenverhalten dieser Liganden alleine ohne Bindung an das Metallzentrum untersucht.<sup>[53]</sup> Dazu wurde eine Lösung mit einer 9.5 %<sub>mol</sub>-Konzentration (nur) des Liganden [C<sub>3</sub>CNPFC<sub>4</sub>Im][PF<sub>6</sub>] in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] hergestellt, also ein identisches IL:Liganden-Verhältnis von 2:19 wie in der 5 %<sub>mol</sub>-Lösung von **5**; der einzige Unterschied ist das Fehlen der Cl<sub>2</sub>Pt-Einheit als Koordinationspartner. Die in Abbildung 7c gezeigten ARXP-Spektren zeigen im Vergleich zur Lösung von **5** in Abbildung 7b vor allem unter 80° wesentlich geringere Intensitäten für die ligandenspezifischen Signale und eine wesentlich höhere Intensität für das IL-spezifische C<sub>alkyl</sub> Signal. Dies entspricht einer nur mäßigen Oberflächenanreicherung der einzelnen (unkoordinierten) Liganden in der IL im Gegensatz zu der Situation, bei der zwei Liganden in **5** an das Pt-Zentrum koordiniert sind. Die starke Anreicherung von **5** liegt vermutlich an der Stabilisierung durch zwei anstelle einer einzigen Bojen-Gruppe: um **5** von der IL/Vakuum-Grenzfläche entfernen zu können – mit anschließender Diffusion ins Volumen – müssen gleichzeitig zwei oberflächenaffine PFC<sub>4</sub>-Ketten abgelöst werden, was man analog zum Chelat-Effekt in der Koordinationschemie als “Oberflächen-Chelat-Effekt” bezeichnen könnte.<sup>[53]</sup> Im weiteren Sinne deuten unsere Ergebnisse darauf hin, dass das Katalysatordesign mit zwei (oder sogar mehr) oberflächenaktiven Liganden am Metallzentrum anstelle von einem einen deutlich höheren Anreicherungsgrad des Komplexes ergibt.<sup>[53]</sup>

Mit der nachgewiesenen Anreicherung von **5** an der IL/Vakuum-Grenzfläche mittels Bojen-Liganden und – zum Vergleich – einem analogen nicht-angereicherten Katalysator **4** in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] wurden die Auswirkungen der Oberflächenanreicherung auf die katalytische Performance bei der Hydrierung von Ethen untersucht.<sup>[63]</sup> Der Reaktoraufbau bestand aus einem Pool mit einem stationären Film der jeweiligen IL-Lösung und damit einer gut definierten planaren Gas-Flüssigkeits-Kontaktfläche (71.0×22.5 mm<sup>2</sup>), um die Auswirkungen unterschiedlicher Katalysatorkonzentration

nen an der Oberfläche zu untersuchen.<sup>[63]</sup> 0.05 %<sub>mol</sub> und 1 %<sub>mol</sub> Lösungen von **5** und von **4** in  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  wurden bezüglich der Ethenhydrierung bei gleichen Reaktionsbedingungen untersucht. In der Tat ergaben die Lösungen von **5** eine doppelt so hohe Aktivität, ausgedrückt als Umsatzrate (Englisch: Turnover Frequency, TOF) bei 313 K nach 9 bzw. 10 h Betriebszeit. Die katalytischen Ergebnisse für zwei Durchläufe (volle und offene Symbole) der 1 %<sub>mol</sub> Lösungen von **5** (blau) und **4** (rot) in  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  sind in Abbildung 8a dargestellt. Wie mit bloßem Auge aufgrund der dunklen Verfärbung nach der Reaktion erkennbar (siehe Abbildung 8b), und zusätzlich durch *in situ*-Lichtstreuung bestätigt (nicht gezeigt), bildeten sich jedoch als Nebenreaktion metallische Pt-Partikel, die unter den redu-

tiven Bedingungen der Hydrierungsreaktion zusätzlich als heterogene Katalysatoren wirkten.<sup>[63]</sup>

Vor und nach den Hydrierexperimenten wurden ARXPS-Analysen für die 1 %<sub>mol</sub>-Lösungen durchgeführt.<sup>[63]</sup> Die zugehörigen Pt 4f und F 1s Spektren in 0° (links) und 80° (rechts) der Lösungen von **5** (oben) und **4** (unten) sind in Abbildung 8c dargestellt. Während des Transfers zwischen dem Katalyse-Aufbau und dem ARXPS-System setzten sich relativ große Pt-Partikel sichtbar auf dem Boden des Gefäßes ab, weit außerhalb der XPS Informationstiefe; daher konnte auch in der verbleibenden Lösung kein XPS-Signal von metallischem Pt bei einer Bindungsenergie von 71.7 eV<sup>[53]</sup> beobachtet werden. Vor der katalytischen Reaktion ähnelten die Spektren den oben diskutierten Charakte-



**Abbildung 8.** a) Berechnete Umsatzrate (TOF) von zwei Durchgängen (offene und volle Symbole) bei der katalytischen Hydrierung von Ethen mittels 1 %<sub>mol</sub> Lösungen des nicht-oberflächenaktiven Komplexes **4** (rot) und des Bojenkomplexes **5** (blau) in  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  (Reaktionsbedingungen: 1.6 ml Lösung, T = 313 K, Druck 0.62 MPa, Zusammensetzung Gastrom: 68 %<sub>vol</sub> Ar, 16 %<sub>vol</sub> H<sub>2</sub>, 16 %<sub>vol</sub> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; Verweilzeit 42 s), b) Fotos der 5-Katalysatorlösung vor (fresh) und nach (spent) 10 h katalytischer Reaktion bei 313 K, c) zugehörige Pt 4f und F 1s XP-Spektren der frischen (schwarz) und der verwendeten (grün) 1 %<sub>mol</sub> Lösungen von **5** (oben) und **4** (unten) in  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ , aufgenommen unter 0° (links) und 80° Emission (rechts) bei Raumtemperatur. Reproduziert aus Ref.<sup>[63]</sup>



ristika der 5 %<sub>mol</sub>-Lösungen und spiegelten damit die Oberflächenanreicherung von **5** wider, während **4** keine Oberflächenaffinität zeigte. Nach dem Katalyse-Experiment (grün) zeigte die Lösung von **5** eine deutliche Abnahme der Intensität der komplexspezifischen Pt 4f- und F<sub>CF<sub>x</sub></sub>-Signale, sowohl unter 0° als auch unter 80°, während das F<sub>PF<sub>6</sub></sub>-Signal in 0° konstant blieb und in 80° eine geringfügige Zunahme zeigte. Alle anderen Rumpfniveaus (nicht gezeigt) wiesen kaum Veränderungen auf.<sup>[63]</sup> Dies weist klar auf eine Abnahme der in Lösung verbleibenden Menge von **5** hin aufgrund gebildeter metallischer Pt-Partikel, die jedoch außerhalb der Informationstiefe von XPS liegen.<sup>[63]</sup> Die Partikel werden möglicherweise durch an deren Oberfläche gebundene N-heterozyklische Carbene (NHC) stabilisiert, zumindest als transiente Spezies.<sup>[85–87]</sup> Bei der Lösung von **4** (Abbildung 8c, untere Spektren) bleiben die Signalintensitäten vor und nach dem katalytischen Experiment auf einem konstanten Niveau, was auf einen geringeren Grad der Pt-Partikelbildung aufgrund der geringeren Oberflächenaktivität von **4** zurückzuführen ist, im Gegensatz zu **5** mit seiner entsprechend höheren Katalysatorkonzentration an der IL/Gas-Grenzfläche.<sup>[63]</sup>

### Katalysatoren auf Basis von Polypyridyl-Systemen

Polypyridyl-Liganden besitzen eine Vielzahl von Strukturmotiven und sind in verschiedenen metallorganischen Anwendungsbereichen weit verbreitet – Bipyridin wurde um die Jahrtausendwende sogar als der “am häufigsten verwendete Ligand” bezeichnet.<sup>[88]</sup> Bezüglich katalytischer Anwendungen sind Polypyridylkomplexe außerordentlich interessant für die Wasseroxidation,<sup>[89,90]</sup> die Wassergas-Shiftreaktion<sup>[91,92]</sup> und die CO<sub>2</sub>-Reduktion,<sup>[93]</sup> neben weiteren Beispielen.<sup>[94]</sup> Darüber hinaus wurde ein Polypyridylkomplex auf Ru-Basis für die Koordination von CO<sub>2</sub> in [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] untersucht, um eine Formiat-Spezies zu erzeugen.<sup>[95]</sup>

Zunächst wurde eine Reihe von Ru(II)-basierten Polypyridylkomplexen, **6** und **7**, in den ILs [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] und [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][OAc] untersucht.<sup>[64]</sup> Die Komplexe enthielten jeweils einen dreizähligen Terpyridin-Liganden (tpy), einen zweizähligen Bipyridin (bpy) bzw. einen dicarboxylierten bpy-dcb Liganden, sowie einen Cl-Liganden (siehe Tabelle 2). Die mit nominell 2.5 %<sub>mol</sub> hergestellten IL-Lösungen zeigten nur für **6** in [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][OAc] eine vollständige Auflösung, während sich **6** in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] und **7** in [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][OAc] nur unvollständig löste mit sichtbaren Resten des ungelösten Komplexes. XPS der Lösungen zeigte jeweils eine Komplex-Konzentration von etwa ~1.3 %<sub>mol</sub>. Verbindung **7** war in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] praktisch unlöslich, so dass keine XP-Signale des Komplexes beobachtet werden konnten. Die Lösungsmittel-ILs wurden gezielt ausgewählt, da die hydrophobere IL [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] eine deutlich geringere Oberflächenspannung aufweist (43.4 mN/m bei 298 K)<sup>[53]</sup> als die eher hydrophile IL [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][OAc] (47.1 mN/m bei 298 K).<sup>[96]</sup> Darüber hinaus ist [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][OAc] gegenüber der relativ inerten IL [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] deutlich basischer und besitzt das Potenzial für eine Deprotonierung der C<sub>2</sub>-

Atome des [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im]<sup>+</sup> Kations unter Bildung von Essigsäure und des entsprechenden N-heterozyklischen Carbens (NHC), wobei letzteres zur Ru-Koordination fähig ist.<sup>[64]</sup> In der Gasphase über [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][OAc] wurden bereits flüchtige NHC-Essigsäure-Komplexe und Essigsäure durch UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) und Massenspektrometrie (MS) nachgewiesen;<sup>[97]</sup> das generelle Vorhandensein von freien NHCs in [OAc]<sup>−</sup>-basierten ILs wird noch diskutiert.<sup>[98]</sup>

Unsere XPS-Untersuchungen deuteten in der Tat auf ein unterschiedliches chemisches Verhalten von **6** in den beiden ILs hin: Während der Ru-Komplex in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] chemisch intakt vorlag, zeigten die Messungen der [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][OAc]-Lösung eine zweite Ru-Spezies, die durch Ligandensubstitution gebildet wurde, möglicherweise mit koordinierenden [OAc]<sup>−</sup>- und/oder N-heterozyklischen Carben-Liganden, die in der IL unter Vakuumbedingungen entstanden waren. Im Verlauf dieser Studie wurde mittels QMS tatsächlich über der reinen IL und über der Katalysatorlösung gasförmige Essigsäure nachgewiesen, die sich zusammen mit den NHC-Spezies bildete; dies bestätigte das Vorhandensein von NHCs in Lösung analog zu den UPS- und MS-Ergebnissen von Hollóczki et al.<sup>[97]</sup> Interessanterweise wurde diese chemische Transformation bei **7** in [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][OAc] nicht beobachtet, was darauf hindeutet, dass die Carbonsäuregruppen den (teilweisen) Abbau des Komplexes in der IL verhinderten.<sup>[64]</sup>

Für alle Lösungen zeigten die komplexspezifischen Signale eine starke Abnahme unter 80° Emission, was nicht durch einen alleinigen Orientierungseffekt erklärt werden konnte, sondern eindeutig auf eine Abreicherung von **6** und **7** an der IL/Vakuum-Grenzfläche hinweist.<sup>[64]</sup> Im Gegensatz dazu zeigte die zweite Ru-Spezies, die in der Lösung von **6** in [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][OAc] gefunden wurde, keine Winkelabhängigkeit, was auf ein anderes Grenzflächenverhalten dieser Spezies hindeutet, aufgrund der unterschiedlichen Ligandensphären in der jeweiligen IL.<sup>[64]</sup>

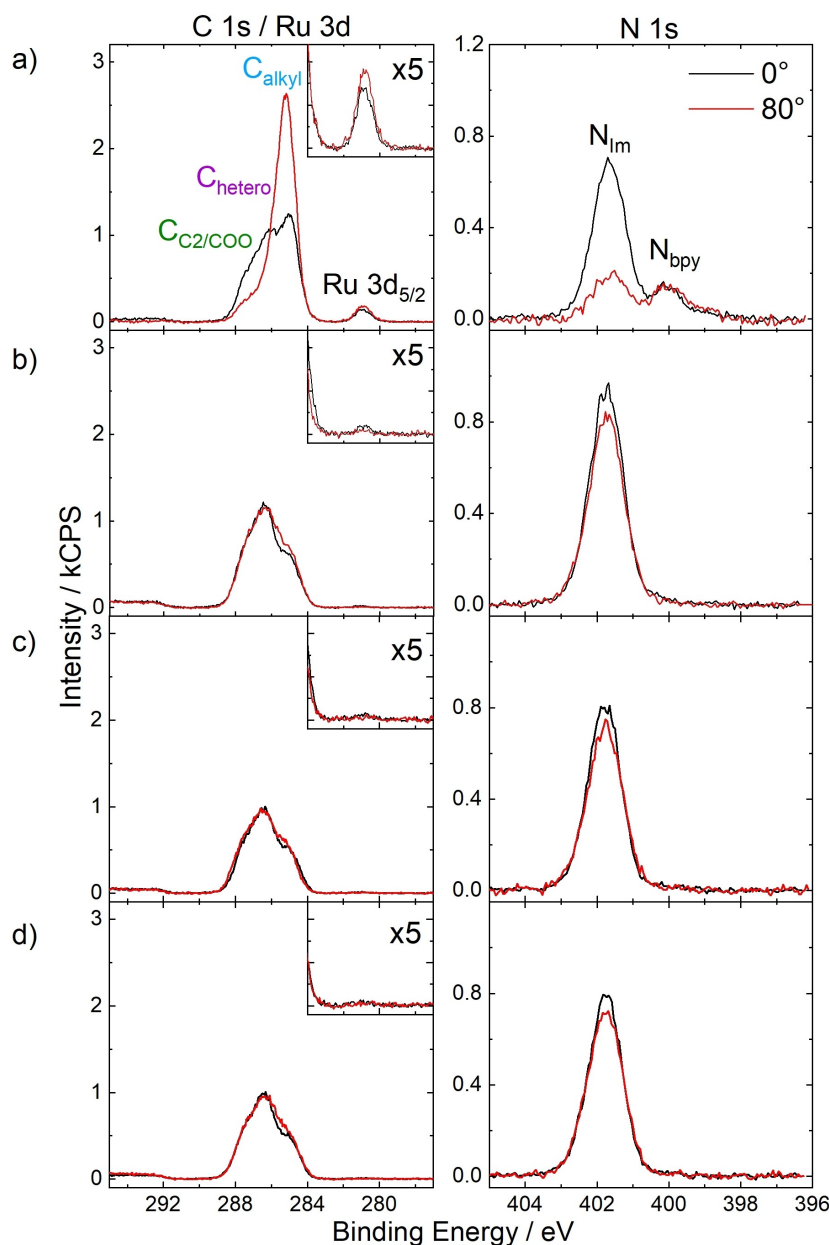
Da die nicht-funktionalisierten und auch die COOH/COO<sup>−</sup>-funktionalisierten Polypyridyl-Liganden von **6** bzw. **7** insgesamt keine An- sondern eher eine Abreicherung der Komplexe an der Oberfläche zeigten, führten wir eine systematische Studie an einer zweiten Reihe von Polypyridyl-Komplexen **8–11** durch, bei denen die Liganden mit verschiedenen Seitenketten funktionalisiert wurden, um eine Oberflächensegregation zu erreichen.<sup>[65]</sup> Wegen der ökologischen und toxikologischen Bedenken gegenüber CF<sub>x</sub>-Seitenketten auf Basis von Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS),<sup>[99,100]</sup> wie sie oben für die Oberflächenanreicherung von **5** beschrieben sind, und eines angekündigten PFAS-Verbotes auf Ebene der Europäischen Union, haben wir nur nicht-fluorierte Modifikationen berücksichtigt.<sup>[65]</sup>

In den Komplexen **8–11** sind alle Koordinationsstellen mit insgesamt drei bpy-Liganden besetzt: Zwei davon wurden mit Carboxylatgruppen (dcbNa) funktionalisiert, die aufgrund ihrer Ladungen die Löslichkeit verbessern. Der dritte bpy-Ligand wurde entweder mit zwei C<sub>9</sub> (in Komplex **8**), C<sub>1</sub> (**9**), Ethoxy (OC<sub>2</sub>, **10**) oder tert-Butyl (t-C<sub>4</sub>, **11**) Gruppen modifiziert, die als potenziell oberflächenaktive Einheiten fungieren sollten. Die Verwendung langer C<sub>9</sub>

Alkylketten zur Oberflächenanreicherung wurde durch eine zuvor veröffentlichte Studie über einen Ru-Komplex mit Trioctylphosphin- (mit C<sub>8</sub> Ketten) und einem para-Cymol-Liganden inspiriert, was zu einer starken Anreicherung in [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] an der IL/Vakuum-Grenzfläche führte, nachgewiesen mit XPS, reaktiver Atomstreuung (RAS) und Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS).<sup>[101]</sup> Die Autoren dieser Studie untersuchten jedoch nur einen einzigen Komplex; außerdem wies die Lösung eine hoch-oberflächenaktive Polysiloxan-Kontamination auf, die unter Umständen auch die Komplex-Anreicherung beeinflusst haben könnte.<sup>[101]</sup> Anzumerken ist, dass in der Vergangenheit „Metallosurfactant“-ähnliche Komplexe in

wässriger Lösung eine Oberflächenanreicherung zeigten; hierbei lag das besondere Augenmerk vor allem auf den strukturellen Eigenschaften der Wasser/Luft-Grenzfläche und der Mizellen-Bildung.<sup>[102–105]</sup>

Im Folgenden werden homogene 1 %<sub>mol</sub>-Lösungen der Komplexe **8–11** in [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][OAc] diskutiert, um das Grenzflächenverhalten der angehängten organischen Gruppen systematisch zu vergleichen. Abbildung 9a zeigt C 1s/Ru 3d und N 1s XP-Spektren der Lösung von **8**. Sehr intensive Ru 3d<sub>5/2</sub> und N<sub>bpy</sub> Signale treten bei 280.9 bzw. 400.0 eV auf, d.h. bei ähnlichen Bindungsenergien, wie sie für die oben beschriebenen Ru-Katalysatorlösungen gefunden wurden.<sup>[64,65]</sup> Das Ru 3d<sub>5/2</sub> Signal zeigt nur eine Ru-Spezies (siehe



**Abbildung 9.** C 1s/Ru 3d und N 1s XP-Spektren der 1 %<sub>mol</sub>-Lösungen von a) **8**, b) **9**, c) **10** und d) **11** in [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][OAc] unter 0° (schwarz) und 80° (rot) Emission. In den Bildausschnitten sind hochskalierte Ru 3d<sub>5/2</sub>-Signale (Faktor 5) abgebildet. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Angepasst aus Ref.<sup>[65]</sup> unter CC BY-Lizenz.

Detailabbildung mit fünffacher Vergrößerung), was eine chemische Veränderung von **8** in Lösung ausschließt, also deutlich anders als für **6** in  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{OAc}]$ . Zusätzlich stimmt das Verhältnis  $\text{Ru } 3d$  zu  $\text{N}_{\text{bpy}}$  hervorragend mit der Stöchiometrie des Komplexes überein, was seine Stabilität in Lösung unterstreicht.<sup>[64,65]</sup> Sowohl die  $\text{Ru } 3d_{5/2}$  als auch die  $\text{N}_{\text{bpy}}$  Signale zeigen in  $0^\circ$  und  $80^\circ$  eine stark erhöhte Intensität im Vergleich zur nominalen Zusammensetzung, was unmittelbar auf eine ausgeprägte Anreicherung an der IL/Vakuum-Grenzfläche hinweist.<sup>[65]</sup> Das  $\text{C}_{\text{alkyl}}$  Signal, das Beiträge der IL und des Ligandensystems von **8** enthält, zeigt einen starken Anstieg unter  $80^\circ$ , während die  $\text{Ru } 3d_{5/2}$  und  $\text{N}_{\text{bpy}}$  Signale nur geringfügig zunehmen; dies beweist, dass die  $\text{C}_9$ -Ketten als oberflächenaktivste Spezies die Oberfläche terminieren.<sup>[65]</sup> Entsprechend der starken Anreicherung von **8** an der Oberfläche ist das Lösungsmittel IL dort unterrepräsentiert, wie aus dem  $\text{N}_{\text{Im}}$  Signal ersichtlich ist. Letzteres zeigt unter  $0^\circ$  eine viel geringere Intensität als nominell erwartet und nimmt unter  $80^\circ$  weiter stark ab. Insgesamt sind die Befunde für den Ru-Komplex **8** mit seinen zwei fluorfreien Alkylketten sehr ähnlich zur Bojen-artigen Anreicherung des Pt-Komplexes **5** mit seinen PFA-basierten Seitenketten. Solche Alkylketten stellen daher eine interessante und ökologisch weniger bedenkliche Alternative zu PFAS-Systemen dar.<sup>[65]</sup>

Bemerkenswerterweise trat dieser "fluorfreie Bojen-Effekt" nicht auf bei äquivalenten  $1\%_{\text{mol}}$ -Lösungen von **9–11**, also den Komplexen ohne lange Alkylketten.<sup>[65]</sup> Die komplexspezifischen  $\text{Ru } 3d_{5/2}$  und  $\text{N}_{\text{bpy}}$  Signale in den Abbildungen 9b–d heben sich kaum vom Untergrund ab, und die Spektren ähneln insgesamt den oben diskutierten Lösungen der Komplexe **6** und **7**, was darauf hindeutet, dass sich auch **9–11** in  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{OAc}]$  eher an der IL/Vakuum-Grenzfläche abreichern. Offensichtlich sind die  $\text{C}_1$ –,  $\text{OC}_2$ – oder  $\text{t-C}_4$ -modifizierten bpy-Liganden ungeeignet, um eine Oberflächenanreicherung der hier besprochenen Komplexe in  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{OAc}]$  zu induzieren.<sup>[65]</sup>

### N-heterozyklische Carben (NHC)-Systeme

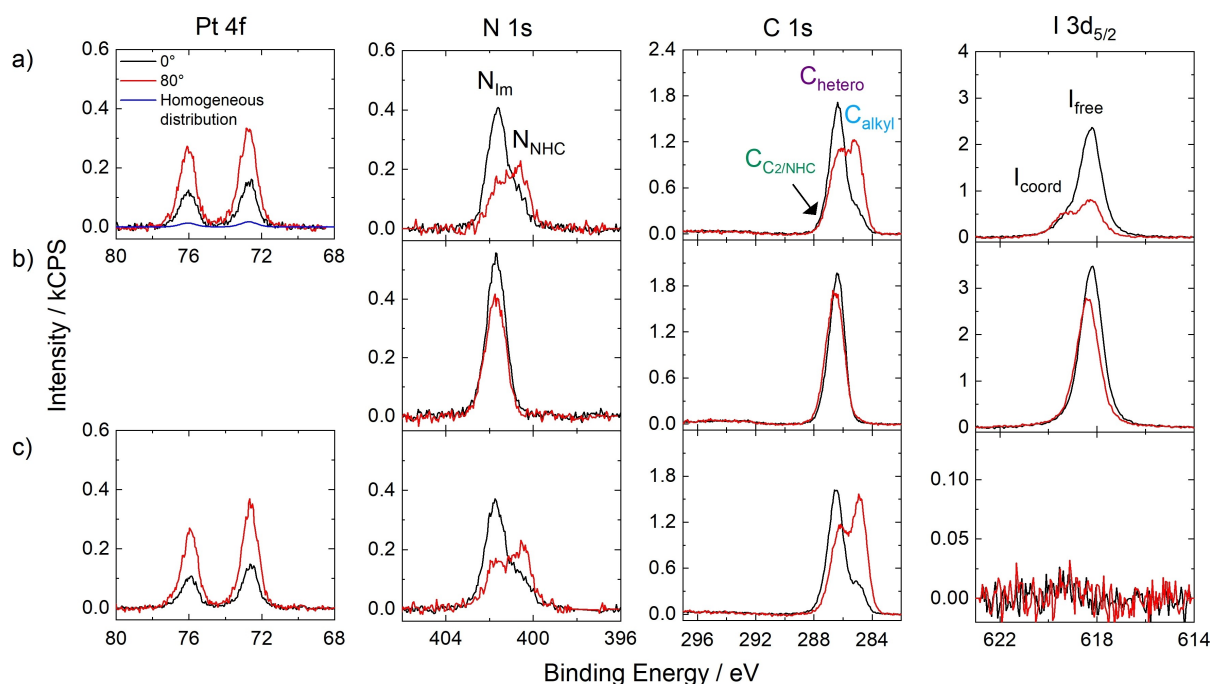
Aufgrund der sehr ausgeprägten Anreicherung des Komplexes **8** in  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{OAc}]$ , die durch die Funktionalisierung eines bpy-Liganden mit zwei  $\text{C}_9$ -Ketten erreicht wurde, haben wir einen weiteren Pt-Komplex (**12**) mit zwei N-heterozyklischen Carben (NHC)-Liganden mit jeweils einer  $\text{C}_8$ -Alkylkette synthetisiert und sein Grenzflächenverhalten charakterisiert.<sup>[54]</sup> Ziel war einerseits, einen Neutralkomplex in unsere Betrachtungen miteinzubeziehen und andererseits, ein für Hydrierreaktionen geeignetes System bereitzustellen, welches unter typischen Reaktionsbedingungen als homogener Katalysator verbleibt, anders als die oben beschriebenen Komplexe **4** und **5**.<sup>[54]</sup> Die NHC-Liganden wurden zusätzlich mit einer mPEG<sub>3</sub>-Kette funktionalisiert, um eine zufriedenstellende Löslichkeit in PEG-funktionalisierten ILs zu gewährleisten, die in der jüngsten Vergangenheit als Lösungsmittel und Elektrolyte große Beachtung gefunden haben.<sup>[58,106–108]</sup> Das liegt unter anderem daran, dass der Einbau von Ether- und Esterfunktionalitäten in die IL-

Molekülstruktur zu einer verbesserten biologischen Abbaubarkeit und geringeren Toxizität<sup>[109,110]</sup> sowie zu interessanten physikochemischen Eigenschaften führt, wie relativ guten Katalysatorlöslichkeiten und niedrigen Viskositäten.<sup>[110,111]</sup> Bis-PEG-ILs, einschließlich  $[(\text{PEG}_2)_2\text{Im}] \text{I}$ , das eines der hier verwendeten Lösungsmittel war, wurden vor Kurzem in ARXPS- und PD-Untersuchungen von uns charakterisiert.<sup>[58,67,112]</sup> Diese Messungen an den reinen ILs ergaben eine bevorzugte Terminierung der IL/Vakuum-Grenzfläche mit den PEG-Ketten.<sup>[58,112]</sup>

Abbildung 10a zeigt die Pt 4f, N 1s, C 1s und I 3d<sub>5/2</sub> Spektren einer  $1\%_{\text{mol}}$  Lösung von **12** in  $[(\text{PEG}_2)_2\text{Im}] \text{I}$ . Zur eindeutigen Identifizierung der komplexbezogenen Signale sind in Abbildung 10b zusätzlich auch die entsprechenden Spektren von reinem  $[(\text{PEG}_2)_2\text{Im}] \text{I}$  dargestellt. Die Spin-Bahn aufgelösten Pt 4f<sub>5/2</sub> und 4f<sub>7/2</sub> Signale von **12** liegen bei 76.1 und 72.7 eV. In der N 1s-Region gibt es neben dem  $\text{N}_{\text{Im}}$  Signal bei 401.7 eV eine erkennbare  $\text{N}_{\text{NHC}}$ -Schulter bei niedriger Bindungsenergie (400.6 eV), die den N-Atomen der NHC-Liganden entspricht.<sup>[54]</sup> Das aus den  $0^\circ$ -Spektren abgeleitete Pt: $\text{N}_{\text{NHC}}$ -Verhältnis von 1.0:4.3 stimmt hervorragend mit dem nominellen 1:4 Verhältnis überein und belegt die Intaktheit von **12** in Lösung.<sup>[54]</sup> In der C 1s Region wurden die  $\text{C}_{\text{C}_2}$  Atome der IL und die koordinierten  $\text{C}_{\text{NHC}}$  Atome der NHC-Liganden mit einem  $\text{C}_{\text{C}_2/\text{NHC}}$  Peak bei 287.3 eV gefittet. Die  $\text{C}_{\text{hetero}}$  Atome von **12** und der IL ergaben einen gemeinsamen Peak bei 286.4 eV, während das  $\text{C}_{\text{alkyl}}$ -Signal bei 285.0 eV ausschließlich von den Alkylketten in **12** stammt.<sup>[54]</sup>

Die I 3d<sub>5/2</sub> Region wird von einem großen Peak,  $\text{I}_{\text{free}}$ , bei 618.2 eV dominiert, der auch in der reinen IL auftritt und den freien I-Anionen zugeordnet wird. Die zusätzliche, unerwartete Schulter  $\text{I}_{\text{coord}}$  bei höherer Bindungsenergie (619.4 eV) liegt vermutlich an einer teilweise stattgefundenen Koordination von  $\text{I}^-$ -Anionen am Pt-Zentrum, wahrscheinlich durch den Austausch mit den Cl-Liganden.<sup>[54]</sup> Dieser mögliche Ligandentausch würde auch den messbaren Verlust von Cl 2p Signalen erklären: anstelle des nominellen Pt:Cl-Verhältnisses von 1:2 ergab sich in XPS unter  $0^\circ$  Emission nur ein Verhältnis von 1.0:1.3.<sup>[54]</sup> NMR-Untersuchungen zeigten zudem ein Pt-haltiges Nebenprodukt aus der Synthese, das in seiner Stöchiometrie von **12** abweicht; dieses konnte mit ARXPS zwar nicht identifiziert werden, könnte aber das Pt:Cl-Verhältnis eventuell beeinflussen.<sup>[54]</sup> Die Synthese einer durch Waschen intensiv gereinigten Charge ohne diese zweite Pt-Spezies ergab zwar ein Pt:Cl-Verhältnis, das nur geringfügig unter dem nominalen 1:2-Wert lag; diese Charge war jedoch aufgrund einer zusätzlichen, stark oberflächenaktiven Si-Kontamination nicht geeignet zur Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung.<sup>[54]</sup> Der koordinierende Charakter der Iodid-IL wurde durch einen Vergleich mit einer äquivalenten Lösung von **12** in  $[(\text{PEG}_2)_2\text{Im}][\text{PF}_6]$  bestätigt, da darin kein I 3d<sub>5/2</sub> Signal auftrat: so konnten wir ausschließen, dass es sich bei dem  $\text{I}_{\text{coord}}$  Peak um eine Verunreinigung handelte, die während der NHC-Synthese in den Komplex eingebaut worden war.<sup>[54]</sup>

Wie bei allen oberflächenaktiven Komplexen **5** und **8**, zeigten auch hier die komplexspezifischen Pt 4f,  $\text{N}_{\text{NHC}}$  und



**Abbildung 10.** Pt 4f, N 1s, C 1s und I 3d<sub>5/2</sub> XP-Spektren der 1%<sub>mol</sub> Lösungen von **12** in a) [(mPEG<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im] I und in c) [(mPEG<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im][PF<sub>6</sub>]. b) N 1s, C 1s, I 3d<sub>5/2</sub> XP-Spektren der reinen IL [(mPEG<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im] I. Die XP-Spektren wurden unter 0° (schwarz) und 80° (rot) Emission bei Raumtemperatur aufgenommen; zusätzlich ist die Pt 4f Intensität im Fall einer homogenen Verteilung dargestellt (blau in a), d. h. im Fall fehlender Oberflächenanreicherung. Reproduziert aus Ref.<sup>[54]</sup> unter CC-BY-NC-ND-Lizenz.

C<sub>alkyl</sub> Signale bei 0° viel höhere Intensitäten als aufgrund der nominellen Lösungskonzentration zu erwarten war. Die Signale nahmen bei 80° sogar noch weiter zu, wobei der stärkste Anstieg für das C<sub>alkyl</sub> Signal der C<sub>8</sub>-Ketten beobachtet wurde; dies bestätigt eindeutig den (PFA-freien) Bojen-Effekt auch für **12**. Wie aus den N<sub>Im</sub> und I<sub>free</sub> Signalen ersichtlich ist, sind die Lösungsmittel-Ionen an der Oberfläche stark angereichert. Die starke Anreicherung des Komplexes ist auch in Abbildung 10a zu sehen, wo die erwartete Pt 4f Intensität (blaue Kurve) viel geringer ist als die experimentell gemessene in 0° (schwarz).<sup>[54]</sup> Die PEG<sub>3</sub>-Ketten hingegen sind präferentiell zum Volumen hin ausgerichtet und daher kaum an der äußeren Oberfläche vorhanden, obwohl die PEG-Ketten für reine PEG-ILs eine mäßige Oberflächenaktivität aufweisen (siehe oben).<sup>[54]</sup> Im Gegensatz dazu zeigen die C<sub>8</sub>-Ketten eine stärkere Oberflächenaktivität,<sup>[54]</sup> ähnlich wie für eine binäre Mischung aus [(PEG<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im] I und [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>], für die ebenfalls eine sehr ausgeprägte Anreicherung der [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im]<sup>+</sup> Kationen nachgewiesen wurde.<sup>[112]</sup>

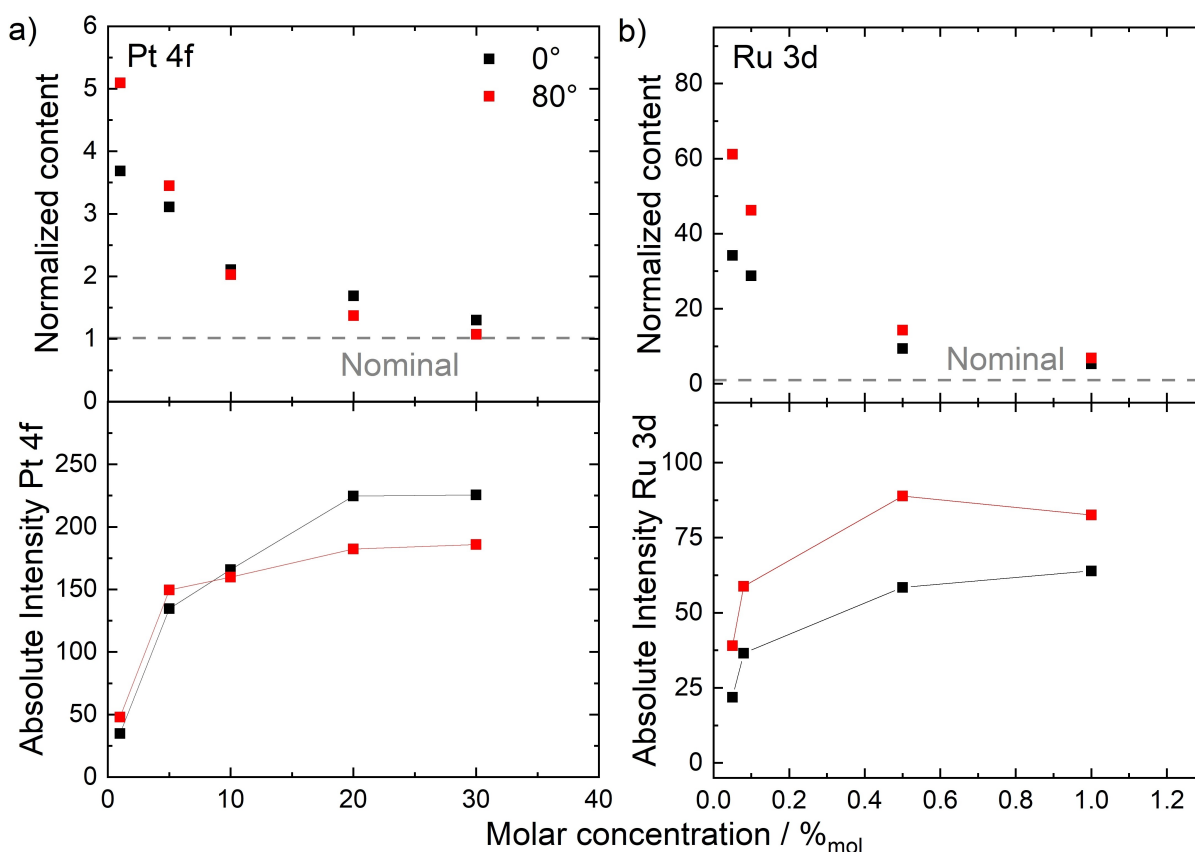
Bemerkenswert ist, dass in [(PEG<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im][PF<sub>6</sub>] **12** in ähnlichem Maße angereichert war wie in [(PEG<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im] I, wie aus den fast identischen XP-Spektren in den Abbildungen 10a und 10c hervorgeht.<sup>[54]</sup> Diese Beobachtung steht im Einklang mit der ähnlichen Oberflächenspannung der beiden ILs (46.7 mN/m für [(mPEG<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im] I und 45.6 mN/m für [(mPEG<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Im][PF<sub>6</sub>], jeweils bei 293 K);<sup>[59]</sup> es ist bekannt, dass die Oberflächenspannung die lokale Konzentration des Katalysators an der Grenzfläche beeinflusst, wie weiter unten erläutert werden wird.<sup>[60]</sup>

Die bisher vorgestellten Resultate lieferten Informationen über chemische Beschaffenheit, Ausrichtung und Anreicherungseffekte von Katalysatoren mit verschiedenen Ligandensystemen, die gezielt ausgewählt wurden um eine maximale Katalysatorkonzentration an der IL/Vakuum-Grenzfläche zu erreichen. Abgesehen vom Einfluss struktureller Merkmale, insbesondere der Liganden, auf Anreicherungseffekte ist zu erwarten, dass auch die Umgebung des Katalysators und die äußeren Bedingungen eine Rolle spielen.<sup>[37,53,57,60,65]</sup> In den folgenden Kapiteln werden wir den Einfluss der Volumenkonzentration des Katalysators, der Proben temperatur und der Natur des IL-Lösungsmittels diskutieren, insbesondere für die Lösungen der oberflächenaktiven Komplexe **5** und **8**.

### Einfluss der Volumenkonzentration

Aufgrund der hervorragenden Löslichkeit von **5** in ILs wurde für diesen Komplex das Grenzflächenverhalten über einen breiten Konzentrationsbereich von 1 bis 30%<sub>mol</sub> in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] untersucht, dem Lösungsmittel, welches bereits für den oben beschriebenen Bojen-Effekt bzgl. **5** verwendet wurde.<sup>[53,57]</sup> In Abbildung 11a ist der normierte Pt-Gehalt (oben) gegen die molare Konzentration aufgetragen. Der normierte Pt-Gehalt als Maß für die relative Oberflächenanreicherung ist definiert als die in 0° bzw. 80° gemessene Pt 4f Signalintensität geteilt durch die nominell erwartete: Ein Wert von 1 (angezeigt durch die graue) gestrichelte Horizontale entspricht einer Situation mit ho-





**Abbildung 11.** Normierter Pt- bzw. Ru-Anteil (oben) und Gesamtintensität (unten), abgeleitet aus den Metallsignalen von a) **5** in  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  und b) **8** in  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{OAc}]$  gemessen unter  $0^\circ$  (schwarz) und  $80^\circ$  Emission (rot) als Funktion der molaren Katalysatorkonzentration. Adaptiert aus den Referenzen<sup>[53,57,65]</sup> unter CC-BY-NC-ND, CC-BY-NC und CC BY Lizenzen.

mogener Verteilung des Katalysators im Volumen und an der Oberfläche mit statistisch verteilter Oberflächenorientierung und -konfiguration der Moleküle.<sup>[53,57]</sup> In Abbildung 11a steigt der normierte Pt-Gehalt sowohl in  $0^\circ$  (schwarz) als auch in  $80^\circ$  Emission (rot) mit abnehmender Konzentration des Katalysators an, und zeigt damit den höchsten Grad an (relativer) Oberflächenanreicherung bei der niedrigsten Volumenkonzentration.<sup>[53,57]</sup> Dieses Ergebnis ist sehr vielversprechend für katalytische Anwendungen, bei denen niedrige Katalysatorkonzentrationen im Volumen zu einer möglichst effizienten Ausnutzung führen, aufgrund der maximal erhöhten Konzentration an der relevanten Grenzfläche. Ein ähnlicher Trend, nämlich hohe Oberflächenanreicherung bei niedriger Konzentration, wurde zuvor für binäre Mischungen der strukturell verwandten IL  $[\text{PFC}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  mit  $[(\text{C}_1\text{O})_2\text{Im}][\text{PF}_6]$ <sup>[83]</sup> oder mit  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ <sup>[68]</sup> beobachtet.

Die in Abbildung 11a (unten) zusätzlich dargestellten absoluten Pt 4f Intensitäten liefern weitere Details zur Oberflächenzusammensetzung bei Variation der Katalysatorkonzentration.<sup>[53,57]</sup> Während in  $0^\circ$  (schwarz) die Intensitäten mit zunehmender Konzentration entsprechend dem höheren Volumen-Gehalt des Katalysators um bis zu 20 %<sub>mol</sub> zunehmen, zeigen die Intensitäten in  $80^\circ$  (rot) nur anfangs einen steilen Anstieg von 1 bis 5 %<sub>mol</sub>, bleiben aber bei höheren Konzentrationen mehr oder weniger auf einem

konstanten Niveau (man beachte, dass der leichte Anstieg der  $80^\circ$ -Daten von 5 %<sub>mol</sub> hin zu höheren Konzentrationen auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass der (kleine) Volumen-Beitrag zum  $80^\circ$  Signal mit zunehmendem Pt-Gehalt auch zunimmt).<sup>[53,57]</sup> Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich die Oberfläche bereits bei etwa 5 %<sub>mol</sub> im Sättigungsbereich befindet, wohingegen eine Konzentration von 1 %<sub>mol</sub> noch nicht ausreicht, um die Sättigung zu erreichen.<sup>[53,57]</sup>

Wie aus Abbildung 11b ersichtlich, ergab die Variation der Konzentration des PFA-freien Ru-Komplexes **8** in  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{OAc}]$  ein sehr ähnliches Verhalten wie für **5** in  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ . Für das Ru-basierte System konnten sogar besonders niedrige Konzentrationen von 0.05 %<sub>mol</sub> bis 1 %<sub>mol</sub> untersucht werden (man beachte die unterschiedlichen Skalen für Konzentration und normierten Metallgehalt in den Abbildungen 11a und b).<sup>[65]</sup> Die Anreicherung – d.h. der normierte Ru-Gehalt – stieg mit abnehmender Volumen-Konzentration stark an (Abbildung 11b, oben); die absoluten Ru 3d Intensitäten bei  $80^\circ$  (Abbildung 11b, unten, rot) erreichten bereits ab 0.5 %<sub>mol</sub> ein Plateau, was auf eine Sättigung der Oberfläche mit **8** bei dieser niedrigen Konzentration hinweist; diese ist deutlich kleiner als für den Pt-Komplex **5** beobachtet (Sättigung bei 5 %<sub>mol</sub>). Wir korrelieren diesen Effekt wiederum mit den Oberflächenspannungen der verschiedenen Lösungsmittel ( $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ :

43.4 mN/m im Vakuum<sup>[53]</sup> und  $[C_2C_1Im][OAc]$ : 47.1 mN/m; jeweils bei 298 K),<sup>[96]</sup> die nachweislich die Oberflächenaffinität von gelösten Stoffen in Lösung erheblich beeinflussen, siehe nachfolgende Diskussion. Anzumerken ist, dass die unterschiedlichen Strukturen der beiden Komplexe vermutlich aufgrund sterischer Effekte die Packungsdichte innerhalb der obersten Lage (n) beeinflussen, was ebenfalls zu den verschiedenen Sättigungskonzentrationen beitragen kann.<sup>[65]</sup>

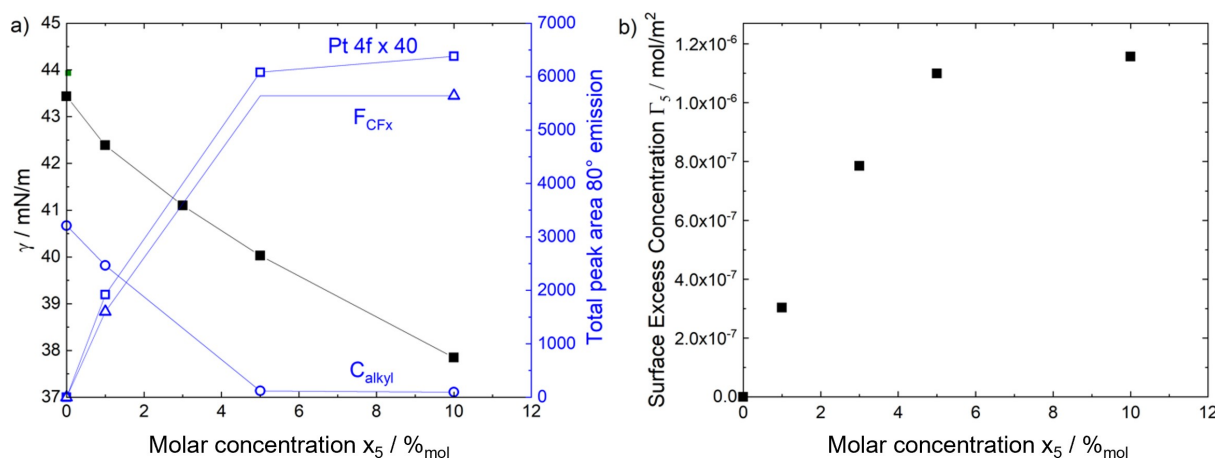
Die aus ARXPS abgeleiteten konzentrationsabhängigen Anreicherungseffekte wurden auch mit den Oberflächenspannungen der Lösungen korreliert, welche mittels der PD-Methode bestimmt wurden. Abbildung 12a zeigt die erhaltenen Oberflächenspannungen für Lösungen von **5** in  $[C_4C_1Im][PF_6]$  mit einer Katalysatorkonzentration zwischen 0 und 10 %<sub>mol</sub> bei 298 K (schwarz; linke vertikale Achse), zusammen mit der unter 80° gemessenen Pt 4f Intensität (integrierte Peakfläche, blaue offene Quadrate, rechte vertikale Achse) als Funktion der molaren Katalysatorkonzentration.<sup>[53]</sup> Neben dem Pt 4f wurden auch  $F_{CFx}$  (blaue offene Dreiecke) und  $C_{alkyl}$  Signale (blaue offene Kreise) unter 80° gemessen.<sup>[53]</sup> In Übereinstimmung mit dem Pt 4f Signal zeigen diese eine Zu- bzw. eine Abnahme mit zunehmender Konzentration, bis ein Plateau bei 5 %<sub>mol</sub> erreicht wird; dieses Verhalten unterstreicht erneut die Sättigung der Oberfläche mit dem Pt-Komplex bei Konzentrationen von 5 %<sub>mol</sub> oder höher.<sup>[53,57]</sup> Die Oberflächenspannungswerte (schwarze volle Quadrate) nehmen dagegen mit zunehmender Konzentration ab, ohne dass sich ein Plateauverhalten bei 5 oder 10 %<sub>mol</sub> abzeichnet, obwohl aus XPS bei 80° eine unveränderte Zusammensetzung der obersten Oberflächenschicht geschlossen wird.<sup>[53,57]</sup> Dieses Verhalten wurde auf eine signifikante Änderung der Kohäsionskräfte bei Änderung der Katalysatorkonzentration in den Schichten unterhalb der obersten Oberflächenschicht (also im Volumen) zurückgeführt, was zur Änderung der Oberflächenspannung beiträgt; dieser Effekt ist auch für wässrige Tensidlösungen

bekannt, bei denen die Oberflächenspannung auch noch über die Absättigung der Oberfläche mit Tensidmolekülen hinaus abnimmt, bis zum Erreichen der kritischen Mizellkonzentration.<sup>[53,113]</sup> Obwohl die aus ARXPS abgeleitete mikroskopische Zusammensetzung der Oberfläche von IL-Mischungen in der jüngeren Vergangenheit gut mit den zugehörigen Oberflächenspannungen korreliert werden konnte,<sup>[84,112,114]</sup> fehlte bisher eine umfassende Darstellung, die ARXPS-Daten und Oberflächenspannungsmessungen für die hier untersuchten Systeme in Einklang brachte.<sup>[53,57]</sup>

Die Gibbs-Adsorptionsisotherme (siehe Gleichung 1) ermöglicht jedoch die Analyse der Oberflächenüberschusskonzentration (Englisch: surface excess concentration, SEC); diese ist definiert als die Abweichung der Zahl der oberflächenaktiven Moleküle in der Oberflächenlage von der Zahl der oberflächenaktiven Moleküle, die sich nominell in einer vergleichbaren Ebene im Volumen befinden (typischerweise angegeben in mol·cm<sup>-2</sup>). Gemäß Ref.<sup>[115]</sup> kann die SEC für verdünnte Lösungen in vereinfachter Form aus der konzentrationsabhängigen Oberflächenspannungskurve für **5** gelöst in  $[C_4C_1Im][PF_6]$  bei einer bestimmten Temperatur abgeleitet werden:

$$\Gamma_s = \frac{-1}{RT} \left( \frac{d\gamma}{d \ln x_s} \right)_{p,T} = \frac{-x_s}{RT} \left( \frac{d\gamma}{dx_s} \right)_{p,T} \quad (1)$$

Dabei ist  $\Gamma_s$  die Oberflächenüberschusskonzentration (SEC) von **5**,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $\gamma$  die gemessene Oberflächenspannung bei einer bestimmten Temperatur und  $x_s$  die molare Volumenkonzentration von **5**. Die gemessenen Datenpunkte der Oberflächenspannung bei 298 K als Funktion der molaren Konzentration wurden dazu mit einem Polynom zweiten Grades angepasst, um die in Abbildung 12b dargestellte SEC zu berechnen. Die SEC steigt mit zunehmender Konzentration an bis bei etwa 5 %<sub>mol</sub> ein Plateau bei  $1.1\text{--}1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$  (dies entspricht etwa einer Fläche von  $1.5\text{--}1.4 \text{ nm}^2$  pro



**Abbildung 12.** a) Änderung der Oberflächenspannung  $\gamma$  bei 298 K (schwarze volle Quadrate, bezogen auf die linke vertikale Achse) der Lösung **5** in  $[C_4C_1Im][PF_6]$  im Konzentrationsbereich 0–10 %<sub>mol</sub> sowie die zugehörigen Intensitäten der Pt 4f (blaue offene Quadrate,  $\times 40$ ),  $F_{CFx}$  (blaue offene Dreiecke) und  $C_{alkyl}$  (blaue offene Kreise) Signale, aufgenommen unter 80°-Emission bei Raumtemperatur (rechte vertikale Achse); adaptiert aus Ref.<sup>[53]</sup> unter CC-BY-NC-Lizenz. b) Oberflächenüberschusskonzentration (SEC)  $\Gamma_s$  von **5** gegen die molare Konzentration von  $x_5$  berechnet aus der Gibbs-Adsorptionsisotherme.

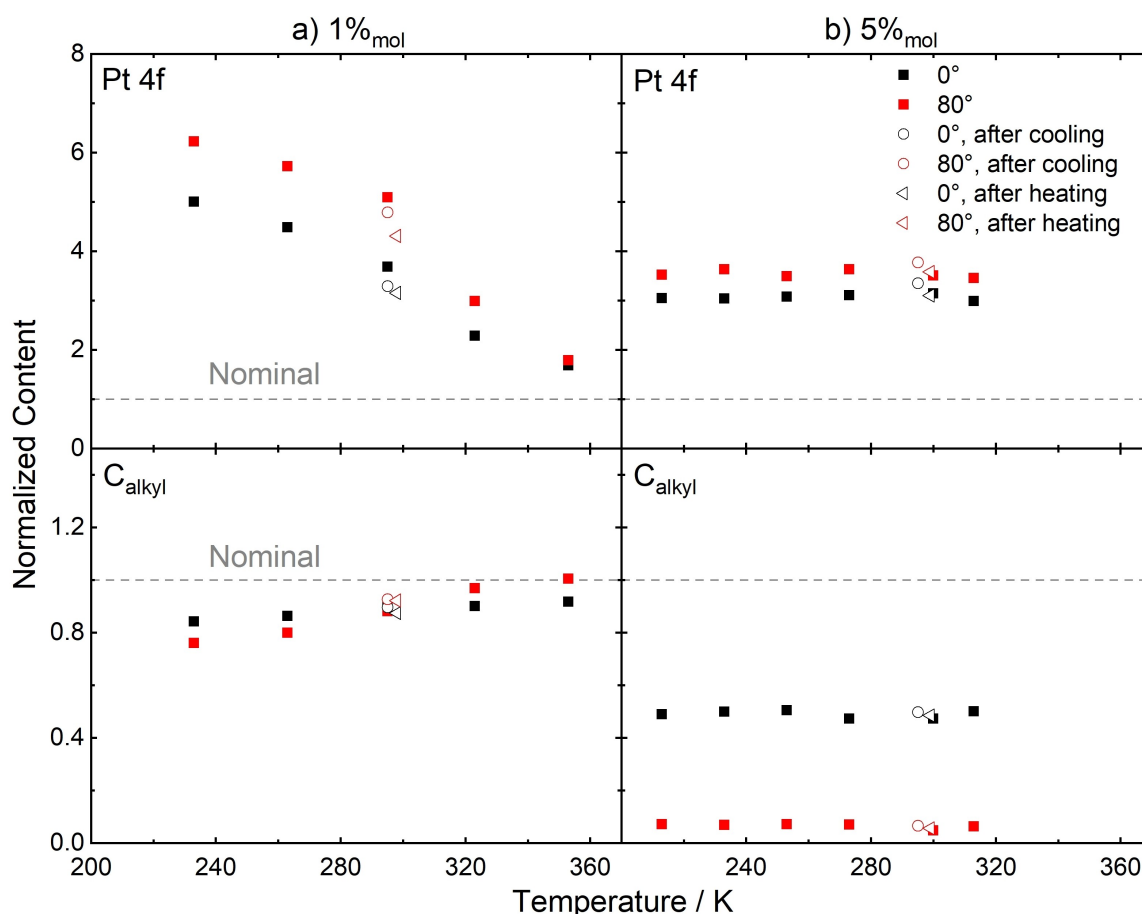
Komplex) erreicht ist. Dieses Verhalten ist analog zu den gemessenen absoluten Intensitäten der komplexspezifischen Pt 4f und  $F_{\text{CFx}}$  Signale in XPS in Abbildung 12a. Dieses Verhalten unterstreicht die vorige Schlussfolgerung einer Komplexsättigung in der obersten Lage ab 5 %<sub>mol</sub>, die hingegen bei 3 und 1 %<sub>mol</sub> noch nicht erreicht ist. Diese sehr konsistenten Ergebnisse weisen klar darauf hin, dass sich die aus Oberflächenspannungsmessungen abgeleiteten SECs unmittelbar mit den aus XPS abgeleiteten Oberflächenzusammensetzungen verknüpfen lassen.

### Einfluss der Temperatur

Da die homogene Katalyse über einen weiten Temperaturbereich ablaufen kann, befassen wir uns auch mit dem thermischen Verhalten der lokalen Katalysatorkonzentration an der Oberfläche.<sup>[53]</sup> Die thermische Stabilität von **5** und das breite Flüssigkeitsfenster der entsprechenden  $[C_4C_1\text{Im}][PF_6]$ -Lösungen haben sich für dieses Vorhaben als sehr geeignet erwiesen.<sup>[53]</sup> In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der 1 %<sub>mol</sub>-Lösung besprochen, bei der die Oberfläche bei Raumtemperatur nicht mit dem Komplex gesät-

tigt ist (siehe vorheriges Kapitel), und anschließend mit jenen für die 5 %<sub>mol</sub> Lösung verglichen, deren Oberfläche bereits bei dieser Temperatur gesättigt ist.

Abbildung 13a zeigt die normierten Pt und  $C_{\text{alkyl}}$  Gehalte der 1 %<sub>mol</sub>-Lösung, die unter 0° (schwarz) und 80° (rot) in einem Temperaturbereich von 233 bis 353 K bestimmt wurden. Beide Datensätze spiegeln deutlich eine Abnahme des Pt-Gehalts bei Erhöhung der Temperatur wider, während der IL-spezifische  $C_{\text{alkyl}}$  Gehalt gegenläufig ansteigt,<sup>[53]</sup> was klar eine Verringerung der Katalysatoranreicherung mit zunehmender Temperaturen belegt. Die im Anschluss der Heizserie erneut bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektren (offene Kreise und Dreiecke in Abbildung 13a) zeigen die Reversibilität des Vorgangs.<sup>[53]</sup> Damit stellt die Temperatur einen interessanten Parameter dar, mit dem sich einfach, empfindlich und reversibel die Katalysatorkonzentration an der Oberfläche beeinflussen lässt. Eine entsprechende Temperaturabhängigkeit wurde zuvor für eine binäre Mischung der fluorierten IL  $[PFC_4C_1\text{Im}][PF_6]$  mit  $[C_4C_1\text{Im}][PF_6]$  berichtet und mit Hilfe des zunehmenden Beitrages des Entropie-Terms  $-T\Delta S$  zur freien Oberflächenenergie erklärt: mit zunehmender Temperatur wird die



**Abbildung 13.** Normierter Pt (oben) und  $C_{\text{alkyl}}$  Anteil (unten) a) einer 1 %<sub>mol</sub>- und b) einer 5 %<sub>mol</sub>-Lösung von **5** in  $[C_4C_1\text{Im}][PF_6]$ , bestimmt anhand der Pt 4f und C 1s Signale gemessen unter 0° (schwarze Quadrate) und 80° Emission (rote Quadrate) bei verschiedenen Temperaturen. Am Ende der Messreihe bei den Extremtemperaturen wurde die Probe wieder auf Raumtemperatur gebracht und erneut vermessen (offene Kreise nach der Kühlserie und offene Dreiecke nach der Heizserie). Angepasst aus Ref.<sup>[53]</sup> unter CC-BY-NC-Lizenz.

weniger geordnete (d.h. die isotropere und damit katalysatorabgereicherte) Oberfläche bevorzugt.<sup>[68]</sup>

Im Gegensatz zum Verhalten bei niedrigen Konzentrationen ergaben die in Abbildung 13b dargestellten temperaturabhängigen Messungen der 5 %<sub>mol</sub>-Lösung von **5** in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] praktisch konstante normierte Anteile an Komplex bei allen gemessenen Temperaturen (213–313 K). Offensichtlich wurde die Sättigung der Oberfläche mit dem Komplex über den gesamten Temperaturbereich aufrechterhalten. Es ist erwähnenswert, dass bei dieser hohen 5 %<sub>mol</sub>-Katalysatorkonzentration bei Temperaturen oberhalb von 313 K Strahlenschäden auftraten; es ist daher nicht ganz ausgeschlossen, dass bei diesen Temperaturen eine thermisch induzierte Abnahme der Komplexkonzentration auftritt, ähnlich wie für die 1 %<sub>mol</sub>-Serie beobachtet.<sup>[53]</sup>

### Einfluss der Ionischen Flüssigkeit als Lösungsmittel

Die Eigenschaften der Lösungsmittel-IL sollen im Folgenden als weiterer Einflussparameter auf die diskutierten Phänomene der Oberflächenanreicherung diskutiert werden. Während der Einfluss der umgebenden IL auf die elektronischen Eigenschaften von gelösten Organometall-Komplexen anhand chemischer Verschiebungen im XPS früher bereits adressiert wurde,<sup>[46,48,116]</sup> ist unseres Wissens nach die Grenzflächenzusammensetzung bei Lösungen von Organometallkatalysatoren als Funktion der Lösungsmittel-IL erst kürzlich in unserer Gruppe untersucht worden. Wie im Folgenden diskutiert, haben sich Lösungen mit dem oberflächenaktiven Katalysator **5** als sehr vielversprechend erwiesen;<sup>[60]</sup> ergänzt werden die Resultate durch IL-Lösungen von **12**.<sup>[37]</sup>

Komplex **5** wurde in [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>], [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>], [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] und [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] synthetisiert; in diesen ILs ist **5** für alle hier besprochenen Konzentrationen vollständig löslich. Die [PF<sub>6</sub>]<sup>−</sup> ILs unterschieden sich nur in ihrer Alkylkettenlänge *n* des [C<sub>*n*</sub>C<sub>1</sub>Im]-Kations<sup>+</sup>; die zusätzlich untersuchte IL [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] diente dazu, im Vergleich mit [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] (identisches Kation) den Einfluss des Anions auf die Oberflächenanreicherung zu bestimmen. Um den Datensatz mit einem weiteren Anion zu erweitern, wurden Lösungen der Liganden-IL [C<sub>3</sub>CNPFC<sub>4</sub>Im][PF<sub>6</sub>] in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im]Cl als Lösungsmittel verwendet; diese wurden mit verwandten Systemen des Liganden gelöst in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] verglichen, da die Herstellung von **5** in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im]Cl, wie oben beschrieben, nicht erfolgreich war.<sup>[60]</sup>

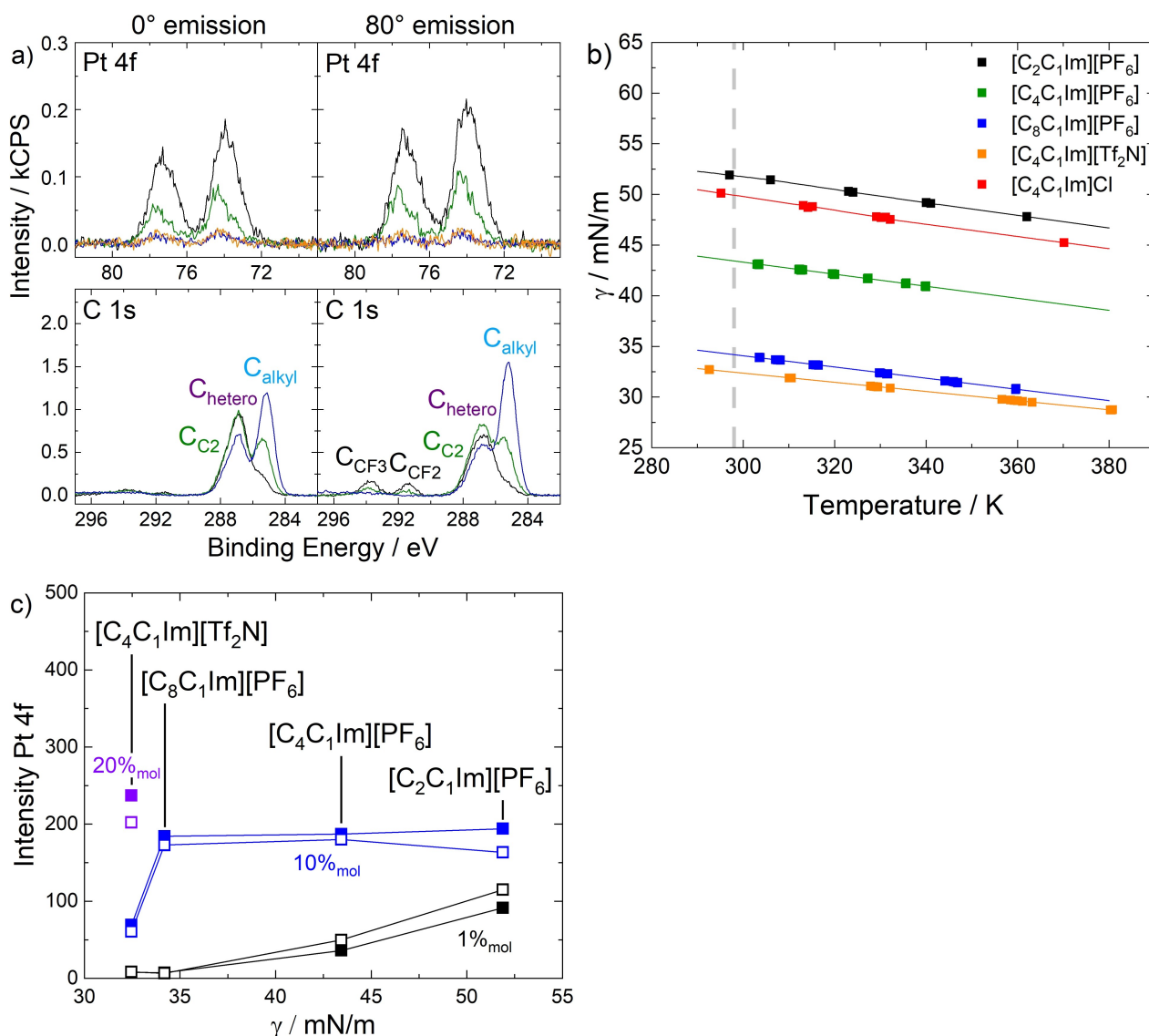
In Abbildung 14a sind Pt 4f und C 1s XP-Spektren der 1 %<sub>mol</sub>-Lösungen von **5** in [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] (schwarz), [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] (grün), [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] (blau) in 0° (linke Hälfte) und 80° (rechte Hälfte) dargestellt. Zum Vergleich sind auch die Pt 4f Spektren einer 1 %<sub>mol</sub>-Lösung von **5** in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] (orange) gezeigt. Innerhalb der [PF<sub>6</sub>]<sup>−</sup> basierten IL-Lösungen nahm das Pt 4f Signal von **5** mit zunehmender C<sub>*n*</sub> Kettenlänge kontinuierlich und sehr deutlich ab, sowohl in 0° als auch in 80°. Diese Abnahme wurde auch für alle anderen komplexspezifischen Signale beobachtet (nicht gezeigt), während die IL-spezifischen C<sub>alkyl</sub> Signale einen umgekehrten Trend aufwiesen, der am deutlichsten in

den 80°-Spektren zu sehen ist: Die Lösung von **5** in [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] zeigte nur eine geringe C<sub>alkyl</sub> Intensität, die in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] eine nahe dem nominellen Wert, und die in [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] eine viel höhere als nominell erwartet.<sup>[60]</sup> Insgesamt belegen diese Ergebnisse einen abnehmenden Grad der Oberflächenanreicherung von **5** in den jeweiligen ILs aufgrund der zunehmenden konkurrierenden Oberflächenaffinität der langen C<sub>*n*</sub> Ketten in der Lösungsmittel-IL. Die in der [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>]-Lösung nachgewiesene Pt 4f Intensität entsprach letztlich der nominellen Zusammensetzung der Lösung. Dies zeigt, dass die Oberflächenaffinität von **5** sogar unterdrückt werden kann und bei geeigneter Wahl des IL-Lösungsmittels zu einer homogenen Oberflächenverteilung führen kann.<sup>[60]</sup>

Der direkte Vergleich der Pt 4f Intensitäten in Abbildung 14a für die 1 %<sub>mol</sub>-Lösungen von **5** in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] (grün) und [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] (orange) belegt unmittelbar ein viel geringeres Signal für die [Tf<sub>2</sub>N]<sup>−</sup>-Lösung und folglich einen starken Einfluss des Anions auf die Oberflächenkonzentration des gelösten Stoffes.<sup>[60]</sup> Die für die [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N]-Lösung gefundenen Intensitäten der Komplex-Signale entsprechen quantitativ eher einer homogenen Verteilung von **5** ohne Oberflächenanreicherung, ähnlich wie im Fall der [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>]-Lösung. Diese Verteilung erklärt auch die beobachtete leichte Zunahme des C<sub>alkyl</sub> Signals beim Wechsel von 0° auf 80° für die [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N]-Lösung (nicht gezeigt) aufgrund der stärkeren Präsenz der Alkylketten an der Oberfläche verglichen mit der Lösung von [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>]; bei letzterer nimmt das C<sub>alkyl</sub> Signal in 80° leicht ab.<sup>[60]</sup> Auch für äquimolare Lösungen der Liganden-IL [C<sub>3</sub>CNPFC<sub>4</sub>Im][PF<sub>6</sub>] in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im]Cl bzw. in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] konnte die Wirkung verschiedener Anionen auf die Oberflächenzusammensetzung erfolgreich bestätigt werden.<sup>[60]</sup> Obwohl der Anionen-Effekt in den XP-Spektren für die freien Liganden weniger stark ausgeprägt war als im Fall des gelösten Komplexes **5** (siehe obige Diskussion), zeigte der Ligand dennoch eine höhere Anreicherung in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im]Cl als in [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>].<sup>[60]</sup>

Insgesamt wird also die lokale Konzentration des Katalysators an der Oberfläche der 1 %<sub>mol</sub>-Lösungen stark von der Länge der C<sub>*n*</sub>-Kette in den [C<sub>*n*</sub>C<sub>1</sub>Im]<sup>+</sup>-Kationen und von der Natur des IL Anions beeinflusst.<sup>[60]</sup> Diese strukturellen Merkmale führen zu einem unterschiedlichen Grenzflächenverhalten, das mit den unterschiedlichen Oberflächenspannungen der reinen ILs verknüpft ist.<sup>[117]</sup> Diese Unterschiede in den temperaturabhängigen Oberflächenspannungen der verwendeten reinen ILs sind in Abbildung 14b dargestellt. Sie wurden jeweils unter ultrasauberen Hochvakuumbedingungen vermessen, um Verfälschungen durch Kontaminationen auszuschließen.<sup>[60,67,112]</sup> Mit zunehmender C<sub>*n*</sub>-Kettenlänge nimmt die Oberflächenspannung der [C<sub>*n*</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] ILs ab; für die verschiedenen [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im]<sup>+</sup> ILs nimmt diese in der Reihenfolge Cl<sup>−</sup> > [PF<sub>6</sub>]<sup>−</sup> > [Tf<sub>2</sub>N]<sup>−</sup> ebenso ab. In Abbildung 14c schließlich sind für alle untersuchten Lösungen mit verschiedenen ILs und Konzentrationen die absoluten Pt 4f Intensitäten (gemessen in 0° und 80°) gegen die jeweiligen Oberflächenspannungswerte  $\gamma$  der reinen ILs bei 298 K aufgetragen. Die zunehmende Oberflächenanreicherung von **5** (erkennbar an der höheren Pt 4f Intensität sowohl bei 0°





**Abbildung 14.** a) Pt 4f (oben) und C 1s (unten) XP-Spektren der 1%<sub>mol</sub> Lösungen von 5 in  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  (schwarz), in  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  (grün) und in  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  (blau) unter 0° (links) und 80° Emission (rechts) bei Raumtemperatur, sowie die entsprechenden Pt 4f-Spektren einer 1%<sub>mol</sub>-Lösung von 5 in  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (orange), b) temperaturabhängige Oberflächenspannung  $\gamma$  von reinem  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  (schwarz),  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  (grün),  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  (blau),  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$  (orange) und  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{Cl}$  (rot); die grau gestrichelte Linie entspricht 298 K, c) absolute Pt 4f Intensitäten der Lösungen von 5 in den ILs mit Konzentrationen von 1%<sub>mol</sub> (schwarz), 10%<sub>mol</sub> (blau) und 20%<sub>mol</sub> (violett) unter 0° (volle Symbole) und 80° Emission (offene Symbole) als Funktion der Oberflächenspannungen  $\gamma$  der reinen ILs bei 298 K (Anmerkung: für 1%<sub>mol</sub> 5 in  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$  und  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  liegen die Datenpunkte für 0° (voll) und 80° (offen) übereinander). Angepasst aus Ref.<sup>[60]</sup> unter CC BY-Lizenz.

als auch bei 80°) mit abnehmender  $\text{C}_n$ -Kettenlänge, wie oben für die 1%<sub>mol</sub>-Lösungen der  $[\text{PF}_6]$ -ILs (volle und offene schwarze Quadrate) diskutiert, korreliert eindeutig mit dem Anstieg der Oberflächenspannung für abnehmende  $\text{C}_n$ -Kettenlänge: je höher die Oberflächenspannung der reinen IL ist, desto effektiver verringert sich die freie Oberflächenenergie der Lösung bei der Akkumulation des oberflächenaktiven Komplexes 5 an der IL/Vakuum-Grenzfläche.<sup>[60]</sup> Die Oberflächenspannungen der ILs  $[\text{C}_8\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  und  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$  sind anscheinend beide niedrig genug, um die gefundene homogene Verteilung von 5 aufgrund der fehlenden thermodynamischen Triebkraft erklären zu können.<sup>[60]</sup> Die jeweiligen Lösungen der Liganden-

IL (also ohne Metallzentrum) in  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{Cl}$  und  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$  unterstützen den festgestellten Einfluss der Oberflächenspannung der IL auf den Grad der Anreicherung des gelösten Stoffes: die deutlich höhere Oberflächenspannung von 49.9 mN/m für  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{Cl}$  führt zu einer wesentlich höheren Ligandenanreicherung verglichen mit 43.4 mN/m für  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ , jeweils bei 298 K bestimmt.

Bei höheren Konzentrationen zeigten die Lösungen von 5 ein anderes Verhalten. Im Gegensatz zu den 1%<sub>mol</sub>-Lösungen führten 10%<sub>mol</sub> von 5 in den  $[\text{PF}_6]$ -ILs zu einer nahezu konstanten Pt 4f Intensität bei 0° und 80° (volle und offene blaue Quadrate in Abbildung 14c) aufgrund der Sättigung der Oberfläche mit 5, wie oben die IL  $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]-$

[PF<sub>6</sub>] beschrieben;<sup>[53,57]</sup> diese Sättigung wurde auch bei den hohen Konzentration der [C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] und [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] Lösungen beobachtet.<sup>[60]</sup> Im letzteren Fall war das überraschend, da für die 1 %<sub>mol</sub> Lösung in [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][PF<sub>6</sub>] gar keine präferentielle Anreicherung von **5** an der Oberfläche nachweisbar war sondern eher eine homogene Verteilung vorlag; offenbar begünstigt eine höhere Volumenkonzentration von **5** die Anreicherung des Komplexes an der Grenzfläche, und dies sogar bis hin zur vollständigen Absättigung der Oberfläche.<sup>[60]</sup> Für [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] wurde ein etwas anderes Verhalten beobachtet, nämlich dass bei 10 %<sub>mol</sub> (blaue volle und offene Quadrate) noch keine Anreicherung vorlag, während bei 20 %<sub>mol</sub> (violette Quadrate) die Oberfläche mit **5** gesättigt war.<sup>[60]</sup> Anscheinend verhindert die niedrige Oberflächenspannung von [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] bei 10 %<sub>mol</sub> noch eine signifikante Anreicherung von **5**, und erst eine Erhöhung auf 20 %<sub>mol</sub> führt zu einer Situation, in der die Absättigung an der Oberfläche günstiger ist als eine homogene Verteilung.<sup>[60]</sup>

## Schlussfolgerungen

Der vorliegende Übersichtsartikel fasst die jüngsten Entwicklungen zur gezielten Anpassung des Grenzflächenverhaltens (zusammen mit chemischen Aspekten) von metallorganischen Komplexen in Lösungen ionischer Flüssigkeiten zusammen und soll als Grundlage für zukünftige grenzflächenverstärkte Katalyseanwendungen dienen. Während die ursprünglich untersuchten einfachen Ligandensysteme eine homogene Verteilung der Katalysatoren oder sogar eine Abreicherung an der IL/Vakuum-Grenzfläche zeigten, führte der gezielte Einbau oberflächenaktiver Ligandengruppen zu einer drastischen Erhöhung der lokalen Katalysatorkonzentration an der IL/Vakuum-Grenzfläche relativ zur Volumenkonzentration. Systematische weitere Untersuchungen zeigten, dass die Anreicherung der Metallkomplexe gezielt durch Veränderung der Volumenkonzentration, der Temperatur und die Wahl der Lösungsmittel-IL auf Basis ihrer Oberflächenspannung beeinflusst werden kann. Basierend auf den hier vorgestellten Studien werden folgende Design-Strategien für eine maximale Oberflächenanreicherung eines Katalysators vorgeschlagen:

- I) Anbringen von oberflächenaktiven Gruppen an das Ligandensystem (Bojen-Effekt), um eine ausgeprägte Oberflächenanreicherung zu erreichen, z.B. endständige perfluorierte Alkylgruppen oder lange, nicht-fluorierte Alkylketten
- II) Anbringen von mehr als einer Boje am Metallzentrum (Oberflächen-Chelat-Effekt)
- III) Verwendung von möglichst niedrigen Katalysatorkonzentration im Volumen für einen möglichst hohen relativen Anreicherungseffekt an der Oberfläche
- IV) Betrieb bei möglichst niedrigen Temperaturen
- V) Auswahl eines Lösungsmittels mit möglichst hoher Oberflächenspannung, damit die ligandeninduzierte Absenkung der Oberflächenspannung möglichst groß ausfällt

Erste Experimente im Rahmen einer grenzflächenverstärkten Katalyse durch gezielte Oberflächenanreicherung von metallorganischen Katalysatoren erwiesen sich als vielversprechend: im Vergleich zu einem homogen verteilten Katalysator zeigte das oberflächenangereicherte Pendant eine doppelt so hohe katalytische Aktivität. Zukünftige Untersuchungen zur Weiterentwicklung des Konzepts der grenzflächenverstärkten Katalyse sollten Komplexe in ILs identifizieren, die unter katalytischen Reaktionsbedingungen stabil als homogene Katalysatoren vorliegen, und für relevante Umwandlungen in der SILP-Katalyse Verwendung finden. Außerdem ist zu erwarten, dass die Art der Gasatmosphäre einen erheblichen Einfluss auf die Oberflächenanreicherungsphänomene haben wird.

## Danksagung

Die Autoren danken Dr. Ulrike Paap, Nicolas Wellnhofer, Afra Gezmis, Dr. Jade Barreto (Gruppe Maier/Steinrück, FAU), Sharmin Khan Antara (Gruppe Haumann, FAU), Luciano Sanchez Merlinsky (Gruppe Williams, Universidad de Buenos Aires), Ziwen Zhai (Gruppe Koller, FAU), Dr. Nicola Taccardi, Dr. Peter Schulz, Dr. Julian Mehler, Daniel Kremitzl (Gruppe Wasserscheid, FAU), Alexander Bergen, Dr. Andreas Scheurer, Dr. Frank W. Heinemann (Gruppe Meyer) und Prof. L. M. Baraldo (Universidad de Buenos Aires) für die Unterstützung bei den Messungen, der Synthese der Metallkomplexe und Liganden und den wissenschaftlichen Diskussionen. Sie danken auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Unterstützung durch den Sonderforschungsbereich (SFB) 1452 Catalysis at Liquid Interfaces (CLINT, Projekt-ID 431791331). D. H. dankt außerdem der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI) für ein Kekulé-Stipendium. Hinweis: Für die Erstellung einer ersten deutschen Fassung des englischen Originalartikels wurde DEEPL als KI-Übersetzungswerkzeug mit verwendet. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

## Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Data sharing is not applicable to this article as no new data were created or analyzed in this study.

**Stichwörter:** geträgerte ionische Flüssigphasen (SILP)-Katalyse · homogene Katalyse · ionische Flüssigkeiten · Oberflächenanreicherung · winkelaufgelöste Röntgenphotoelektronenspektroskopie (ARXPS)

- [1] J. B. Anastas Zimmerman, P. T. Erythropel, H. C. W. Leitner, *Science* **2020**, 367(6476), 397–400.
- [2] P. Lanzafame, S. Perathoner, G. Centi, S. Gross, E. J. M. Hensen, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7(22), 5182–5194.
- [3] I. L. C. Buurmans, B. M. Weckhuysen, *Nat. Chem.* **2012**, 4(11), 873–886.
- [4] D. B. Eremin, V. P. Ananikov, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 346(C), 2–19.
- [5] J. K. Nørskov, T. Bligaard, B. Hvolbæk, F. Abild-Pedersen, I. Chorkendorff, C. H. Christensen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37(10), 2163–2171.
- [6] F. Cavani, G. Centi, C. Perego, A. Vaccari, *Catal. Today* **2005**, 99(1), 1–3.
- [7] A. Wang, J. Li, T. Zhang, *Nat. Chem. Rev.* **2018**, 2(6), 65–81.
- [8] X. Deng, J. Wang, N. Guan, L. Li, *Cell Reports Physical Science* **2022**, 3(9), 101017.
- [9] F. Zaera, *Chem. Rev.* **2022**, 122(9), 8594–8757.
- [10] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36(10), 1048–1067.
- [11] D. J. Cole-Hamilton, R. P. Tooe, *Catalyst Separation, Recovery and Recycling Chemistry and Process Design* D. J. Cole-Hamilton, R. P. Tooe, Eds. Springer Netherlands, Dordrecht, **2006**, pp 1–8.
- [12] X. Marset, D. J. Ramón, G. Guillena, *Catalyst Immobilization Methods and Applications* M. Benaglia, A. Puglisi, Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2020**, pp 187–216.
- [13] O. Piermatti, R. Abu-Reziq, L. Vaccaro, *Catalyst Immobilization* M. Benaglia, A. Puglisi, Eds. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2020**, pp 1–22.
- [14] C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346(11), 1316–1328.
- [15] M. Mazzel, W. Marconi, M. Riocci, *J. Mol. Catal.* **1980**, 9(4), 381–387.
- [16] H.-U. Blaser, B. Pugin, M. Studer, D. E. De Vos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Chiral Catalyst Immobilization and Recycling* **2000**, pp 1–17.
- [17] S. Hübner, J. G. de Vries, V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358(1), 3–25.
- [18] G. J. K. Acres, G. C. Bond, B. J. Cooper, J. A. Dawson, *J. Catal.* **1966**, 6(1), 139–141.
- [19] J. M. Herman, P. J. van den Berg, J. J. F. Scholten, *Chem. Eng. J.* **1986**, 32(2), 101–110.
- [20] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006(4), 695–706.
- [21] P. Migowski, P. Lozano, J. Dupont, *Green Chem.* **2023**, 25(4), 1237–1260.
- [22] M. Jakuttis, A. Schönweiz, S. Werner, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50(19), 4492–4495.
- [23] C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook, *Chem. Commun.* **2002**, 24, 3010–3011.
- [24] J. Brünig, Z. Csendes, S. Weber, N. Gorgas, R. W. Bittner, A. Limbeck, K. Bica, H. Hoffmann, K. Kirchner, *ACS Catal.* **2018**, 8 (2), 1048–1051.
- [25] J. M. Marinkovic, A. Riisager, R. Franke, P. Wasserscheid, M. Haumann, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58(7), 2409–2420.
- [26] M. Hatanaka, T. Yasuda, E. Uchiage, M. Nishida, K.-I. Tominaga, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, 9(35), 11674–11680.
- [27] A. Riisager, B. Jørgensen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Chem. Commun.* **2006**, 9, 994–996.
- [28] R. Kukawka, A. Pawłowska-Zygarowicz, J. Działkowska, M. Pietrowski, H. Maciejewski, K. Bica, M. Smiglak, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7(5), 4699–4706.
- [29] O. Bartlewicz, M. Pietrowski, M. Kaczmarek, H. Maciejewski, *RSC Adv.* **2021**, 11(38), 23355–23364.
- [30] S. Werner, N. Szesni, M. Kaiser, R. W. Fischer, M. Haumann, P. Wasserscheid, *ChemCatChem* **2010**, 2(11), 1399–1402.
- [31] H.-P. Steinrück, P. Wasserscheid, *Catal. Lett.* **2015**, 145(1), 380–397.
- [32] D. Morgan, L. Ferguson, P. Scovazzo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44(13), 4815–4823.
- [33] D. Camper, C. Becker, C. Koval, R. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45(1), 445–450.
- [34] M. He, S. Peng, X. Liu, P. Pan, Y. He, *J. Chem. Thermodyn.* **2017**, 112, 43–51.
- [35] F. Maier, J. M. Gottfried, J. Rossa, D. Gerhard, P. S. Schulz, W. Schwieger, P. Wasserscheid, H.-P. Steinrück, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45(46), 7778–7780.
- [36] C. Kolbeck, N. Paape, T. Cremer, P. S. Schulz, F. Maier, H.-P. Steinrück, P. Wasserscheid, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16(40), 12083–12087.
- [37] D. Hemmeter, U. Paap, F. Maier, H.-P. Steinrück, *Catalysts* **2023**, 13(5), 871.
- [38] E. F. Smith, I. J. Villar Garcia, D. Briggs, P. Licence, *Chem. Commun.* **2005**, 45, 5633–5635.
- [39] V. Lockett, R. Sedev, C. Bassell, J. Ralston, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10(9), 1330–1335.
- [40] V. Lockett, R. Sedev, S. Harmer, J. Ralston, M. Horne, T. Rodopoulos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12(41), 13816–13827.
- [41] K. R. J. Lovelock, I. J. Villar-Garcia, F. Maier, H.-P. Steinrück, P. Licence, *Chem. Rev.* **2010**, 110(9), 5158–5190.
- [42] K. R. J. Lovelock, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14(15), 5071–5089.
- [43] H.-P. Steinrück, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14(15), 5010–5029.
- [44] T. Kurisaki, D. Tanaka, Y. Inoue, H. Wakita, B. Minofar, S. Fukuda, S.-I. Ishiguro, Y. Umebayashi, *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116(35), 10870–10875.
- [45] A. Ulbrich, M. Reinmoller, W. J. D. Beenken, S. Krischok, *J. Mol. Liq.* **2014**, 192, 77–86.
- [46] S. Men, K. R. J. Lovelock, P. Licence, *RSC Adv.* **2015**, 5(45), 35958–35965.
- [47] S. Caporali, M. Pedio, C. Chiappe, C. S. Pomelli, R. G. Acres, U. Bardi, *Surf. Sci.* **2016**, 648, 360–365.
- [48] S. Men, J. Jiang, *Chem. Phys. Lett.* **2016**, 646, 125–129.
- [49] A. Dimitrova, M. Walle, M. Himmerlich, S. Krischok, *J. Mol. Liq.* **2017**, 226, 78–84.
- [50] Y. Khalifa, A. Broderick, J. T. Newberg, *J. Phys. Condens. Matter* **2018**, 30(32), 325001.
- [51] S. Men, P. Licence, C.-L. Do-Thanh, H. Luo, S. Dai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22(21), 11976–11983.
- [52] S. Men, Y. Sun, P. Licence, J. Qu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24(40), 24845–24851.
- [53] D. Hemmeter, U. Paap, N. Wellenhofer, A. Gezmis, D. Kremitzl, P. Wasserscheid, H.-P. Steinrück, F. Maier, *ChemPhysChem* **2023**, 24(24), e202300612.
- [54] A. Bergen, D. Hemmeter, J. Barreto, F. Maier, A. Scheurer, F. W. Heinemann, H.-P. Steinrück, K. Meyer, *Chem. Eur. J.* **2025**, 31, e202402827, 1–7. DOI: 10.1002/chem.202402827.
- [55] J. M. Gottfried, F. Maier, J. Rossa, D. Gerhard, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, H.-P. Steinrück, *Z. Phys. Chem.* **2006**, 220(10), 1439–1453.
- [56] D. Hemmeter, U. Paap, N. Taccardi, J. Mehler, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, F. Maier, H.-P. Steinrück, *ChemPhysChem* **2023**, 24(2), e202200391.
- [57] D. Hemmeter, D. Kremitzl, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, F. Maier, H.-P. Steinrück, *Chem. Eur. J.* **2023**, 29(3), e202203325.



- [58] V. Seidl, M. Bosch, U. Paap, M. Livraghi, Z. Zhai, C. R. Wick, T. M. Koller, P. Wasserscheid, F. Maier, A.-S. Smith, J. Bachmann, H.-P. Steinrück, K. Meyer, *J. Ionic Liq.* **2022**, 2(2), 100041.
- [59] S. Mayer, A. Bergen, Z. Zhai, S. Trzeciak, J. Chu, D. Zahn, T. M. Koller, K. Meyer, N. Vogel, *Langmuir* **2024**, 40(18), 9529–9542.
- [60] D. Hemmeter, A. Gezmis, D. Kremitzl, P. Wasserscheid, F. Maier, H.-P. Steinrück, *Adv. Mater. Interfaces* **2024**, 11(15), 2301085.
- [61] I. Niedermaier, C. Kolbeck, H.-P. Steinrück, F. Maier, *Rev. Sci. Instrum.* **2016**, 87(4), 045105.
- [62] I. Niedermaier, C. Kolbeck, N. Taccardi, P. S. Schulz, J. Li, T. Drewello, P. Wasserscheid, H.-P. Steinrück, F. Maier, *Chem-PhysChem* **2012**, 13(7), 1725–1735.
- [63] S. K. Antara, D. Hemmeter, Z. Zhai, D. Kremitzl, F. Maier, T. M. Koller, H.-P. Steinrück, M. Haumann, *ChemCatChem* **2024**, 16(18), e202400574.
- [64] D. Hemmeter, L. S. Merlinsky, L. M. Baraldo, F. Maier, F. J. Williams, H.-P. Steinrück, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, 26(9), 7602–7610.
- [65] L. Sanchez Merlinsky, D. Hemmeter, L. M. Baraldo, F. Maier, H.-P. Steinrück, F. J. Williams, *ChemistryOpen* **2024**, 13(7), e202400092.
- [66] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, L. H. Gale, *Surf. Interface Anal.* **1981**, 3(5), 211–225.
- [67] U. Paap, B. Kreß, H.-P. Steinrück, F. Maier, *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23(21), 13158.
- [68] B. S. J. Heller, M. Lexow, F. Greco, S. Shin, G. Partl, F. Maier, H.-P. Steinrück, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26(5), 1117–1126.
- [69] C. S. Santos, S. Baldelli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39(6), 2136–2145.
- [70] R. Costa, C. M. Pereira, A. F. Silva, P.-F. Brevet, E. Benic-hou, *J. Phys. Chem. B* **2020**, 124(19), 3954–3961.
- [71] K. Nakajima, M. Lisal, K. Kimura, *Surface and Interface Science* Wandelt, K., Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2020** Vol. 7, pp. 351–389.
- [72] K. R. J. Lovelock, C. Kolbeck, T. Cremer, N. Paape, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, F. Maier, H. P. Steinrück, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113(9), 2854–2864.
- [73] G. Hantal, M. N. D. S. Cordeiro, M. Jorge, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13(48), 21230–21232.
- [74] B. L. Bhargava, S. Balasubramanian, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128(31), 10073–10078.
- [75] J. Limberger, B. C. Leal, A. L. Monteiro, J. Dupont, *Chem. Sci.* **2015**, 6(1), 77–94.
- [76] R. Šebesta, I. Kmentová, Š. Toma, *Green Chem.* **2008**, 10(5), 484–496.
- [77] D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2004**, 43(6), 2197–2205.
- [78] Z. Fei, D. Zhao, D. Pieraccini, W. H. Ang, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, C. Chiappe, P. J. Dyson, *Organometallics* **2007**, 26(7), 1588–1598.
- [79] Y. Cui, I. Biondi, M. Chaubey, X. Yang, Z. Fei, R. Scopelliti, C. G. Hartinger, Y. Li, C. Chiappe, P. J. Dyson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12(8), 1834–1841.
- [80] P. J. Linstrom, W. G. Mallard *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Eds. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, (retrieved April 13, 2022).
- [81] K. C. Lethesh, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, P. Nockemann, B. Kirchner, S. Zahn, T. N. Parac-Vogt, W. Dehaen, K. Binnemans, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115(26), 8424–8438.
- [82] M. L. Kuznetsov, V. Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.* **2008**, 10, 1312–1322.
- [83] B. S. J. Heller, U. Paap, F. Maier, H.-P. Steinrück, *J. Mol. Liq.* **2020**, 305, 112783.
- [84] T. M. Koller, F. D. Lenahan, P. S. Schmidt, T. Klein, J. Mehler, F. Maier, M. H. Rausch, P. Wasserscheid, H.-P. Steinrück, A. P. Fröba, *Int. J. Thermophys.* **2020**, 41(10), 144.
- [85] L. S. Ott, M. L. Cline, M. Deetlefs, K. R. Seddon, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(16), 5758–5759.
- [86] J. D. Scholten, G. Ebeling, J. Dupont, *Dalton Trans.* **2007**, 47, 5554–5560.
- [87] F. Bernardi, J. D. Scholten, G. H. Fecher, J. Dupont, J. Morais, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 479(1–3), 113–116.
- [88] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, 100(10), 3553–3590.
- [89] D. J. Wasylenko, C. Ganesamoorthy, B. D. Koivisto, M. A. Henderson, C. P. Berlinguette, *Inorg. Chem.* **2010**, 49(5), 2202–2209.
- [90] S. E. Domínguez, M. V. Juarez, G. E. Pieslinger, L. M. Baraldo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, 2022(1), e202100843.
- [91] D. Mahajan, C. Creutz, N. Sutin, *Inorg. Chem.* **1985**, 24(13), 2063–2067.
- [92] H. Ishida, K. Tanaka, M. Morimoto, T. Tanaka, *Organometallics* **1986**, 5(4), 724–730.
- [93] N. Elgrishi, M. B. Chambers, X. Wang, M. Fontecave, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46(3), 761–796.
- [94] A. Winter, G. R. Newkome, U. S. Schubert, *ChemCatChem* **2011**, 3(9), 1384–1406.
- [95] S. Kern, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **2012**, 51(13), 7340–7345.
- [96] H. F. D. Almeida, A. R. R. Teles, J. A. Lopes-da-Silva, M. G. Freire, J. A. P. Coutinho, *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, 54, 49–54.
- [97] O. Hollóczki, D. Gerhard, K. Massone, L. Szarvas, B. Németh, T. Veszprémi, L. Nyulászai, *New J. Chem.* **2010**, 34(12), 3004–3009.
- [98] I. Chiarotto, L. Mattiello, F. Pandolfi, D. Rocco, M. Feroci, *Front. Chem.* **2018**, 6, 355.
- [99] S. Brendel, É. Fetter, C. Staude, L. Vierke, A. Biegel-Engler, *Environmental Sciences Europe* **2018**, 30(1), 9.
- [100] M. Bonato, F. Corrà, M. Bellio, L. Guidolin, L. Tallandini, P. Irato, G. Santovito, *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2020**, 17(21), 8020.
- [101] E. J. Smoll, X. Chen, L. M. Hall, L. D'Andrea, J. M. Slattey, T. K. Minton, *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124(1), 382–397.
- [102] J. Bowers, M. J. Danks, D. W. Bruce, R. K. Heenan, *Langmuir* **2003**, 19(2), 292–298.
- [103] J. Bowers, M. J. Danks, D. W. Bruce, J. R. P. Webster, *Langmuir* **2003**, 19(2), 299–305.
- [104] J. Bowers, K. E. Amos, D. W. Bruce, J. R. P. Webster, *Langmuir* **2005**, 21(4), 1346–1353.
- [105] J. Bowers, K. E. Amos, D. W. Bruce, R. K. Heenan, *Langmuir* **2005**, 21(13), 5696–5706.
- [106] L. V. N. R. Ganapatibhotla, J. Zheng, D. Roy, S. Krishnan, *Chem. Mater.* **2010**, 22(23), 6347–6360.
- [107] M. Döbelin, I. Azcune, M. Bedu, A. Ruiz de Luzuriaga, A. Genua, V. Jovanovski, G. Cabañero, I. Odriozola, *Chem. Mater.* **2012**, 24(9), 1583–1590.
- [108] M. M. Cecchini, C. Charnay, F. De Angelis, F. Lamaty, J. Martinez, E. Colacino, *ChemSusChem* **2014**, 7(1), 45–65.
- [109] Y. Deng, P. Besse-Hoggan, M. Sancelme, A.-M. Delort, P. Husson, M. F. Costa Gomes, *J. Hazard. Mater.* **2011**, 198, 165–174.
- [110] S. Tang, G. A. Baker, H. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41(10), 4030–4066.
- [111] E. Kuhlmann, S. Himmler, H. Giebelhaus, P. Wasserscheid, *Green Chem.* **2007**, 9(3), 233–242.
- [112] U. Paap, V. Seidl, K. Meyer, F. Maier, H.-P. Steinrück, *Molecules* **2022**, 27(23), 8561.
- [113] H. Schott, *J. Pharm. Sci.* **1980**, 69(7), 852–854.



- [114] K. Shimizu, B. S. J. Heller, F. Maier, H.-P. Steinrück, J. N. C. Lopes, *Langmuir* **2018**, 34(14), 4408–4416.
- [115] G. Wedler, H.-J. Freund, *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2018**, Vol. 7, p 252.
- [116] S. Men, Y. Jin, *Russ. J. Phys. Chem. A* **2018**, 92, 2472.
- [117] M. Tariq, M. G. Freire, B. Saramago, J. A. P. Coutinho, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41(2), 829–868.

Manuskript erhalten: 21. November 2024

Endgültige Fassung online: 19. Februar 2025