

Kurzzusammenfassung

Die Metallselenide des p-Blocks gewinnen aufgrund ihrer vielversprechenden Eigenschaften zunehmende Bedeutung in der aktuellen Forschung. Sie finden einen möglichen Einsatz in Bereichen wie der Energiespeicherung, der Erzeugung von grünem Wasserstoff, der Speicherung und Verarbeitung von Informationen oder der Solarenergie. Zur Synthese von nanostrukturierten Materialien dieser Gattung bieten sich molekulare Vorstufen an, deren gezielte Zersetzung eine ausgezeichnete Kontrolle über die Struktur, Morphologie und Phasenreinheit ermöglichen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein optimierter Syntheseweg zu einem zyklischen Diselenid $(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})_2$ entwickelt, das sich zu einem tridentaten (Se-N-Se), dianionischen Chelatliganden $(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})^{2-}$ reduzieren lässt. Dieser Ligand kann mit diversen Metallen des p-Blocks luftstabile Komplexe bilden. Durch die Salzmetathesereaktion mit SnCl_4 konnte je nach der Stöchiometrie der eingesetzten Reagenzien der homoleptische Komplex $[\text{Sn}(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})_2]$ oder der heteroleptische Komplex $[\text{SnCl}_2(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})]$ erhalten werden. Eine alternative Syntheseroute für heteroleptische Komplexe der Formel $[\text{SnX}_2(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) führte über die oxidative Addition des Diselenids an die Zinn(II)-halogenide SnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Ebenso führte die Salzmetathesereaktion mit den Chloriden der trivalenten Metalle Indium, Antimon und Bismut zu Komplexen mit der Formel $[\text{MCl}(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})]$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Sb}, \text{Bi}$). Ein heteroleptischer Komplex der Formel $[\text{Sn}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{S})(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})]$ wurde auf verschiedenen Wegen als mögliche Vorstufe für ternäres SnSSe synthetisiert. Um auch die Eignung des Ligandensystems zur Synthese entsprechender Komplexe der Nebengruppenmetalle zu prüfen, konnte der Komplex $[\text{W}(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})_2]$ durch eine Reduktion des Diselenids und eine anschließende Reaktion mit WCl_6 synthetisiert werden. Die Komplexe wurden mittels der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie), der Einkristalldiffraktometrie (SC-XRD), der Massenspektrometrie (MS), der Elementaranalyse (CHNS) oder der thermogravimetrischen Analyse (TGA) charakterisiert. Die Kristallstrukturbestimmung bestätigte die erwartete dreifache Zähligkeit des Liganden.

Um die Eignung dieser neuen Komplexe als molekulare Vorstufen für die Synthese von nanoskaligen Seleniden zu überprüfen, wurden ausgewählte Komplexe mittels einer mikrowellenunterstützten Solvothermalsynthese zu entsprechenden Partikeln umgesetzt. Auf diese Weise wurden SnSe_2 -, SnSSe -, $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ -, Sb_2Se_3 - und Bi_2Se_3 -Partikel erhalten. Die Partikel wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD), energiedispersiver

Röntgenspektroskopie (EDX), Raman-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) auf ihre Phase, Morphologie und Zusammensetzung hin untersucht.

Abstract

Due to their promising properties, p-block metal selenides are becoming increasingly important in current research. They have potential applications in areas such as energy storage, green hydrogen production, information storage and processing, and solar energy. Molecular precursors are ideal for synthesizing nanostructured materials of this type, as their targeted decomposition allows excellent control over the structure, morphology, and phase purity.

As part of this work, an optimized synthesis route was developed for a cyclic diselenide $(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})_2$, which can be reduced to a tridentate (Se-N-Se), dianionic chelate ligand $(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})^{2-}$. This ligand can form air-stable complexes with various p-block metals. Depending on the stoichiometry of the reagents used, the salt metathesis reaction with SnCl_4 yielded either the homoleptic complex $[\text{Sn}(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})_2]$ or the heteroleptic complex $[\text{SnCl}_2(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})]$. An alternative synthesis route for heteroleptic complexes of the formula $[\text{SnX}_2(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) was achieved via the oxidative addition of diselenide to the tin(II) halides SnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Similarly, the salt metathesis reaction with the chlorides of the trivalent metals indium, antimony, and bismuth led to complexes with the formula $[\text{MCl}(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})]$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Sb}, \text{Bi}$). A heteroleptic complex of the formula $[\text{Sn}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{S})(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})]$ was synthesized in various ways as a possible precursor for ternary SnSSe . In order to also test the suitability of the ligand system for the synthesis of corresponding complexes of transition metals, the complex $[\text{W}(\text{SeC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}_2\text{H}_4\text{Se})_2]$ was synthesized by reducing the diselenide and subsequently reacting it with WCl_6 . The complexes were characterized using nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR spectroscopy), single crystal diffraction (SC-XRD), mass spectrometry (MS), elemental analysis (CHNS), and thermogravimetric analysis (TGA). Crystal structure determination confirmed the expected tridentate character of the ligand.

To verify the suitability of these new complexes as molecular precursors for the synthesis of nanoscale selenides, selected complexes were converted into corresponding particles using microwave-assisted solvothermal synthesis. In this way, SnSe_2 , SnSSe , $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$, Sb_2Se_3 , and Bi_2Se_3 particles were obtained. The particles were characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and atomic force microscopy (AFM).