

Abstract

Nanomaterials based on main group chalcogenides of aluminum (Al), indium (In), and antimony (Sb) have gained significant attention due to their unique properties and potential applications in various fields such as electronics, optoelectronics, energy storage, and sensing. These nanomaterials can be synthesized using various methods such as solvothermal synthesis, hydrothermal synthesis, chemical vapor deposition (CVD), and colloidal synthesis. The properties and potential applications of these materials depend on factors such as size, morphology, crystallinity, and chemical composition, which can be tailored through controlled synthesis techniques. This PhD thesis describes the synthesis of novel molecular chalcogenide complexes of aluminium, indium and antimony and their subsequent conversion into binary metal chalcogenides via chemical vapor deposition or microwave assisted synthesis.

Firstly, two novel aluminum hydrido enaminate complexes were synthesized through the reaction of AlH_3 with the enaminone ligand N-(4,4,4-trifluorobut-1-en-3-on)-tert-butylamine (HTFB-TBA) in varying molar ratios to produce mono- and di-hydrido-aluminum enaminate complexes. These moisture and air-sensitive compounds were successfully purified by sublimation under reduced pressure. The monohydrido compound $[\text{Al}(\text{H})(\text{TFB-TBA})_2]$ displayed a monomeric 5-coordinated Al(III) center with two chelating enaminone units and a terminal hydride ligand, as revealed by spectroscopic analysis and structural characterization. On the other hand, the dihydrido compound underwent rapid C-H bond activation and C-C bond formation, resulting in the formation of $[\text{Al}(\text{H})(\text{TFB-TBA})_2]_2$, as confirmed by single crystal structural data. The intramolecular hydride shift, involving the migration of a hydride ligand from the aluminum center to the alkenyl carbon of the enaminone ligand, was investigated and validated through multi-nuclear spectral studies (^1H , ^1H NOESY, ^{13}C , ^{19}F , and ^{27}Al NMR).

Secondly, N-Methyldiethanthiolamine ligand $[(\text{HSC}_2\text{H}_4)_2\text{MeN}]$ was employed to synthesize aluminium thiolate hydride complex $[\text{Al}(\text{H})\{(\text{SC}_2\text{H}_4)_2\text{MeN}\}(\text{THF})]$, that exhibited a trigonal bipyramidal Al center, as verified by single crystal XRD, FT-IR and NMR studies.

Moreover, three new heteroleptic indium aminothiolate compounds of $[\text{InCl}\{(\text{SC}_2\text{H}_4)_2\text{NMe}\}]_3$, $[\text{In}(\text{PhS})\{(\text{SC}_2\text{H}_4)_2\text{NMe}\}]_2$ and $[\text{In}\{(\text{SC}_2\text{H}_4)_2\text{NMe}\}(\text{PyCHC}(\text{CF}_3)\text{O})]$ were synthesized by *in situ* salt metathesis reaction involving indium trichloride, $[(\text{HSC}_2\text{H}_4)_2\text{MeN}]$ and (3,3,3-trifluoro-1-(pyridine-2-yl)propen-2-ol) $\text{H-PyCH}=\text{COCF}_3$ ligands. These complexes were subsequently purified and thoroughly characterized by nuclear magnetic resonance (NMR) analysis, elemental studies, mass spectroscopy, and X-ray diffraction single crystal analysis that showed different coordination environment around In(III) center. Thermogravimetric analysis

of $[\text{InCl}(\{\text{SC}_2\text{H}_4\}_2\text{NMe})_3]$ and $[\text{In}(\text{PhS})(\{\text{SC}_2\text{H}_4\}_2\text{NMe})_2]$ revealed a multistep decomposition pathway and the formation of In_2S_3 at $350\text{ }^\circ\text{C}$, which differed from the pattern of $[\text{In}(\{\text{SC}_2\text{H}_4\}_2\text{NMe})(\text{PyCHC}(\text{CF}_3)\text{O})]$ due to the lower thermal stability of $[\text{InCl}(\{\text{SC}_2\text{H}_4\}_2\text{NMe})_3]$ and $[\text{In}(\text{PhS})(\{\text{SC}_2\text{H}_4\}_2\text{NMe})_2]$. Compound $[\text{In}(\{\text{SC}_2\text{H}_4\}_2\text{NMe})(\text{PyCHC}(\text{CF}_3)\text{O})]$ exhibited a three-step decomposition process, resulting in the formation of In_2S_3 at $300\text{ }^\circ\text{C}$. The chemical vapor deposition of compound $[\text{In}(\{\text{SC}_2\text{H}_4\}_2\text{NMe})(\text{PyCHC}(\text{CF}_3)\text{O})]$ as precursor was conducted on FTO substrate, resulting in the production of singular-phase In_2S_3 deposits. A comprehensive characterization of CVD deposits, including crystal structure analysis via X-ray Diffraction (XRD), surface topography examination through Scanning Electron Microscopy (SEM) showed phase purity and regular morphology. The presence of In-S units was also supported by the Raman spectra and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). Moreover, the electronic structure and thermal properties of compound $[\text{In}(\{\text{SC}_2\text{H}_4\}_2\text{NMe})(\text{PyCHC}(\text{CF}_3)\text{O})]$ were investigated through DFT calculations. Electron density localization analysis revealed that the highest occupied molecular orbital (HOMO) exhibited dense concentration at the aminothiolate moiety of the complex, while the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) predominantly resided at the heteroarylalkenol ligand. Furthermore, our computational investigation has validated the formation of indium sulfide by elucidating an intermediate state, effectively identified through EI-MS analysis, as one of the plausible pathway for the achieving of In_2S_3 . This intermediate state comprises the aminothiolate ligand coordinated with indium metal. As a result, MoS_2 was deposited onto the In_2S_3 layer using MoO_3 and S as precursors in a hot wall CVD process. The uniform distribution of Mo, In, and S atoms in the heterostructure was confirmed through SEM studies with chemical mapping, ensuring sample uniformity. The presence of 2H-MoS_2 and $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ in the grown heterostructures was confirmed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy results. However, it was noticed the $\text{MoS}_2@\text{In}_2\text{S}_3$ heterostructures underwent noticeable conversion to MoO_3 due to partial oxidation, as indicated by Raman studies.

Finally, to facilitate a comparative analysis of their chemical properties with those of indium thiolate complexes, new antimony thiolates were synthesized. The structural elucidation of compounds $[\text{SbCl}(\{\text{SC}_2\text{H}_4\}_2\text{NMe})]$ and $[\text{Sb}(\text{PhS})(\{\text{SC}_2\text{H}_4\}_2\text{NMe})]$ revealed their monomeric structure, unlike the indium thiolates. The dimeric or trimeric nature of the indium complexes can be attributed to the relatively larger size of the indium ion (In^{3+}) when compared to the antimony ion (Sb^{3+}). On the other hand, due to their smaller size, antimony ions (Sb^{3+}) tend to form stable monomeric structures in their complexes. The structural integrity of the antimony complexes both in solution and solid state were confirmed by NMR and single crystal

diffraction studies. The subsequent transformation of one of the antimony complex $[\text{Sb}(\text{PhS})(\{\text{SC}_2\text{H}_4\}_2\text{NMe})]$ into Sb_2S_3 by microwave assisted process was confirmed by XRD and EDX analysis.

Zusammenfassung

Nanomaterialien auf der Grundlage von Hauptgruppen-Chalkogeniden von Aluminium (Al), Indium (In) und Antimon (Sb) haben aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften und ihrer potenziellen Anwendungen in verschiedenen Bereichen wie Elektronik, Optoelektronik, Energiespeicherung und Sensorik große Aufmerksamkeit erregt. Diese Nanomaterialien können mit verschiedenen Methoden synthetisiert werden, z. B. durch solvothermische Synthese, hydrothermische Synthese, chemische Gasphasenabscheidung (CVD) und kolloidale Synthese. Die Eigenschaften und potenziellen Anwendungen dieser Materialien hängen von Faktoren wie Größe, Morphologie, Kristallinität und chemischer Zusammensetzung ab, die durch kontrollierte Synthesetechniken maßgeschneidert werden können. In dieser Dissertation wird die Synthese neuartiger molekularer Chalkogenidkomplexe aus Aluminium, Indium und Antimon und ihre anschließende Umwandlung in binäre Metallchalkogenide durch chemische Gasphasenabscheidung oder mikrowellenunterstützte Synthese beschrieben.

Die neuartigen Aluminiumhydrido-Enaminonat-Komplexe wurden durch die Reaktion von AlH_3 mit dem Enaminon-Liganden N-(4,4,4-trifluorobut-1-en-3-on)-tert-butylamine (HTFB-TBA) in unterschiedlichen molaren Verhältnissen synthetisiert, um Mono- und Di-Hydrido-Aluminium-Enaminonate herzustellen. Diese feuchtigkeits- und luftempfindlichen Verbindungen wurden erfolgreich durch Sublimation unter vermindertem Druck gereinigt. Monohydrido-Verbindung $[\text{Al}(\text{H})(\text{TFB-TBA})_2]$ wies ein monomeres 5-koordiniertes Al(III)-Zentrum mit zwei chelatbildenden Enaminon-Einheiten und einem terminalen Hydrid-Liganden auf, wie die spektroskopische Analyse und die strukturelle Charakterisierung zeigten. Die Dihydrido-Verbindung hingegen unterlag einer raschen C-H-Bindungsaktivierung und C-C-Bindungsbildung, was zur Bildung von $[\text{Al}(\text{H})(\text{TFB-TBA})_2]$ führte, wie durch Einkristallstrukturdaten bestätigt wurde. Die intramolekulare Hydridverschiebung, bei der ein Hydridligand vom Aluminiumzentrum zum Alkenylkohlenstoff des Enaminonliganden wandert, wurde untersucht und durch multinukleare Spektralstudien (^1H , ^1H NOESY, ^{13}C , ^{19}F und ^{27}Al NMR) bestätigt.

Zweitens wurde der N-Methyldiethanthiolamin-Ligand $[(\text{HSC}_2\text{H}_4)_2\text{MeN}]$ zur Synthese des Aluminiumthiolat-Hydrid-Komplexes $[\text{Al}(\text{H})\{(\text{SC}_2\text{H}_4)_2\text{MeN}\}(\text{THF})]$ verwendet, der ein trigonales bipyramidales Al-Zentrum aufweist, wie durch Einkristall-XRD-, FT-IR- und NMR-Studien bestätigt wurde.

Darüber hinaus wurden drei neue heteroleptische Indiumaminothiolat-Verbindungen von $[\text{InCl}(\{\text{SC}_2\text{H}_4\}_2\text{NMe})_3]$, $[\text{In}(\text{PhS})(\{\text{SC}_2\text{H}_4\}_2\text{NMe})_2]$ und $[\text{In}(\{\text{SC}_2\text{H}_4\}_2\text{NMe})(\text{PyCHC}(\text{CF}_3)\text{O})]$

durch *In-situ* Salzmetathese-Reaktion unter Beteiligung von Indiumtrichlorid, [(HSC₂H₄)₂MeN] und (3,3,3-Trifluor-1-(pyridin-2-yl)propen-2-ol) H-PyCH=COCF₃-Liganden synthetisiert. Diese Komplexe wurden anschließend gereinigt und gründlich durch kernmagnetische Resonanzanalyse (NMR), Elementaruntersuchungen, Massenspektroskopie und Röntgenbeugungs-Einkristallanalyse charakterisiert, die unterschiedliche Koordinationsumgebungen um das In(III)-Zentrum zeigten. Die thermogravimetrische Analyse von [InCl({SC₂H₄)₂NMe)]₃ und [In(PhS)({SC₂H₄)₂NMe)]₂ zeigte einen mehrstufigen Zersetzungsweg und die Bildung von In₂S₃ bei 350 °C, die sich aufgrund der geringeren thermischen Stabilität von [InCl({SC₂H₄)₂NMe)]₃ und [In(PhS)({SC₂H₄)₂NMe)]₂ von dem Muster von [In({SC₂H₄)₂NMe)(PyCHC(CF₃)O)] unterscheidet. Die Verbindung [In({SC₂H₄)₂NMe)(PyCHC(CF₃)O)] zeigte einen dreistufigen Zersetzungsprozess, der zur Bildung von In₂S₃ bei 300 °C führte. Die chemische Gasphasenabscheidung der Verbindung [In({SC₂H₄)₂NMe)(PyCHC(CF₃)O)] als Vorläufer wurde auf einem FTO-Substrat durchgeführt, was zur Herstellung von einphasigen In₂S₃-Ablagerungen führte. Eine umfassende Charakterisierung der CVD-Ablagerungen, einschließlich der Analyse der Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung (XRD) und der Untersuchung der Oberflächentopographie mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM), zeigte die Phasenreinheit und die regelmäßige Morphologie. Das Vorhandensein von In-S-Einheiten wurde auch durch die Raman-Spektren und die Energiedispersions-Röntgenspektroskopie (EDX) bestätigt. Außerdem wurden die elektronische Struktur und die thermischen Eigenschaften der Verbindung [In({SC₂H₄)₂NMe)(PyCHC(CF₃)O)] durch DFT-Berechnungen untersucht. Die Analyse der Elektronendichte-Lokalisierung ergab, dass das am höchsten besetzte Molekülorbital (HOMO) eine dichte Konzentration an der Aminothiolateinheit des Komplexes aufwies, während sich das am niedrigsten unbesetzte Molekülorbital (LUMO) überwiegend am Heteroarylalkenol-Liganden befand. Darüber hinaus hat unsere rechnerische Untersuchung die Bildung von Indiumsulfid durch die Aufklärung eines Zwischenzustands bestätigt, der durch die EI-MS-Analyse als einer der plausiblen Wege für die Bildung von In₂S₃ identifiziert wurde. Dieser Zwischenzustand umfasst den Aminothiolatliganden, der mit dem Indiummetall koordiniert ist. Daraufhin wurde MoS₂ auf der In₂S₃-Schicht unter Verwendung von MoO₃ und S als Vorstufen in einem Heißwand-CVD-Verfahren abgeschieden. Die gleichmäßige Verteilung von Mo-, In- und S-Atomen in der Heterostruktur wurde durch REM-Untersuchungen mit chemischem Mapping bestätigt, wodurch die Einheitlichkeit der Probe sichergestellt wurde. Das Vorhandensein von 2H-MoS₂ und β-In₂S₃ in den gewachsenen Heterostrukturen wurde durch Röntgenbeugung und Raman-Spektroskopieergebnisse bestätigt.

Es wurde jedoch festgestellt, dass die MoS₂@In₂S₃-Heterostrukturen aufgrund einer teilweisen Oxidation eine deutliche Umwandlung in MoO₃ erfahren, wie Raman-Studien zeigen.

Um eine vergleichende Analyse ihrer chemischen Eigenschaften mit denen von Indiumthiolat-Komplexen zu ermöglichen, wurden schließlich neue Antimonthiolate synthetisiert. Die Strukturaufklärung der Verbindungen [SbCl({SC₂H₄})₂NMe] und [Sb(PhS)({SC₂H₄})₂NMe] ergab, dass sie im Gegensatz zu den Indiumthiolaten monomer aufgebaut sind. Die dimere oder trimere Natur der Indiumkomplexe kann auf die relativ größere Größe des Indiumions (In³⁺) im Vergleich zum Antimonion (Sb³⁺) zurückgeführt werden. Andererseits neigen die Antimonionen (Sb³⁺) aufgrund ihrer geringeren Größe dazu, in ihren Komplexen stabile monomere Strukturen zu bilden. Die strukturelle Integrität der Antimonkomplexe sowohl in Lösung als auch im festen Zustand wurde durch NMR- und Einkristallbeugungsstudien bestätigt. Die anschließende Umwandlung eines der Antimonkomplexe [Sb(PhS)({SC₂H₄})₂NMe] in Sb₂S₃ durch einen mikrowellenunterstützten Prozess wurde durch XRD- und EDX-Analyse bestätigt.