



Synthese von Metall- und Metallchalkogenid-Nanopartikeln

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Karsten Klauke
aus Düsseldorf

Düsseldorf, Juni 2018

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

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

Berichtersteller:

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

Tag der mündlichen Prüfung: 24.08.2018

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides statt, dass diese Abschlussarbeit eigenständig, ohne fremde Hilfe, nach bestem Wissen und Gewissen angefertigt wurde. Sie wurde ohne die Verwendung von Quellen – bis auf die nachfolgend genannten – erstellt. Ergebnisse sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Ort, Datum

Unterschrift

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2013 bis Juni 2018 unter Anleitung von Prof. Dr. Christoph Janiak am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine Universität zu Düsseldorf angefertigt. Daher möchte ich mich im Folgenden bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Hierbei gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak für die äußerst interessante Aufgabenstellung und insbesondere für die wissenschaftliche Freiheit, Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. Christian Ganter danke ich für die freundliche Übernahme der Zweitkorrektur.

Für seine Geduld und stete Unterstützung bei den Messungen am Transmissionselektronenmikroskop FEI TECNAI möchte ich Dr. Juri Barthel vom Ernst Ruska Zentrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen des Forschungszentrums Jülich danken. In diesem Bezug gilt ein weiterer Dank meinen ehemaligen Kollegen Dr. Susann Wegner, Dr. Katrin Verlinden, Dr. Kai Schütte und Dr. Hajo Meyer für die meist langen aber nie langweiligen Tage am Mikroskop.

Für die weiteren analytischen Beiträge danke ich Dr. Klaus Schaper und Maria Beuer für die NMR-Messungen, Dr. Susann Wegner und Laura Schmolke für die XPS-Messungen, Irina Gruber, Dr. Gamall Makhloufi, Maximilian Klopotoski und Tim-Oliver Knedel für die Einkristallstrukturbestimmungen, Carsten Schlüsener, Dennis Dietrich und Sandra Nießing für REM-Messungen, sowie Ralf Bürgel und Dr. Peter Tommes für die massenspektrometrischen Analysen. Für die Festkörper-NMR-Messungen der Platin Nanopartikel danke ich Dr. Hergen Breitzke und Herrn Prof. Dr. Gerd Buntkowski von der Technischen Universität Darmstadt. Mark Bülow und Herrn Prof. Dr. Christoph Heldt von der Technischen Universität Dortmund sowie Dr. Dzmitry Zaitsau und Herrn Prof. Dr. Sergey Verevkin von der Universität Rostock danke ich für die theoretischen Berechnungen in Bezug auf die Lösungseigenschaften der Selenoether-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten sowie für die Dampfdruckmessungen dieser.

Den Bachelor und Master of Science Absolventen Alexa Schmitz, Björn Hahn, Li He, Sven Steckel und Vesko Ilievski danke ich für ihr Interesse und ihre engagierte Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten.

Außerdem danke ich allen ehemaligen und aktuellen Kollegen für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die vielen netten Grillfeiern, Umtrünke, Kinoabende, Nano-nicht-MOF-Treffen, Promotions-, Karnevals- und Weihnachtsfeiern.

Daher danke an: Kai Schütte, Sebastian Appel, Hajo Meyer, Susann Wegner, Niels Tannert, Janina Dechnik, Sebastian Glomb, Martin Wickenheiser, Annika Herbst, Roland Thoma, Dietmar Frunzke, Anna Goldman, Surbana Dey, Maximilian Klopotoski, Ines Dumsch, Christian Heering, Marvin Siebels, Katrin Verlinden, Markus Jonek, Bahareh Nateghi, Simon Millan, Dennis Dietrich, Christina Rutz, Phillip Brandt, Moritz Steinert, Anna Kautz, Gamall Makhloufi, Vasily Gvilava, Serkan Gökpınar, Laura Schmolke, Alexa Schmitz, Thorsten Hölzel, Harold Tanh, Secil Öztürk, Hannes Buhl, Michaela Wahl, Yangyang Sun Bastian Moll, Olga Koikolaïen, Ülkü Kökcam-Demir, Tobie Matemb Ma Ntep, Nader Amadeu, Irina Gruber, Simon-Patrick Höfert, Sandra Nießing, Alexander Nuhnen, Carsten Schlüsener, Emrah Hastürk, Beatriz Melara, Tian Zhao, Marcell Demandt, Birgit Tommes, Ilka Simon Raquel Marcos Esteban, Tim-Oliver Knedel, Laure Cuignet, Anas Thali, Anette Ricken, Linda Kronenberg, Peter Brüggeman und Claudia Schäfer

Ein ganz besonderer Dank gilt abschließend meiner Familie und meiner Lebensgefährtin Linda Kronenberg für ihre Unterstützung, ihr Verständnis und ihre endlose Geduld. Vielen Dank!

Summary

In this thesis the synthesis of metal chalcogenide nanoparticles in ionic liquids has been investigated. Thereby, the main focus was on the targeted production, use and further development of molecular precursor compounds with respect to the microwave-assisted synthesis of nanoparticles. In addition, the influence of ionic liquids on parameters such as particle growth, particle shape, particle size and phase composition of the nanoparticles obtained was analyzed critically.

Thus, six different bis(dialkylamino)alkylselenolato complexes with zinc and cadmium were prepared from three amine-functionalized diselenides. These complexes were then transformed into cubic or hexagonal ZnSe and hexagonal CdSe nanoparticles with a particle diameter of 4 – 7 nm and 10 – 19 nm using a microwave-assisted method in [BMIm][BF₄].

In Addition, five different N-heterocyclic carbene complexes with silver, gold, palladium and platinum were prepared from the selenoether-functionalized imidazolium salt *N*-methyl-*N'*-[(phenylseleno)methylene]-imidazolium chloride. The microwave assisted decomposition of the palladium compound in [BMIm][NTf₂] or propylene carbonate led to Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles with a particle diameter of 51 ± 17 and 26 ± 7 nm, respectively. Under the same conditions the decomposition of the platinum compound led to platinum clusters of 1 nm and less and nanoparticles of 3 ± 1 nm, respectively, wherein it could be shown that the resulting nanoparticles/cluster are surrounded by a ligand shell containing a selenium and imidazolium containing species. The nanoparticles and clusters produced were further investigated for their suitability as catalysts in a coupling of iodobenzene with phenylboronic acid.

Moreover, three selenoether-functionalized ionic liquids were prepared and converted into ZnSe nanoparticles with a size of 3 – 6 nm respectively 5 – 9 nm. Additional investigations by Prof. Dr. Sergey P. Verevkin from the University of Rostock and PD Dr. Christoph Held from the Technical University of Dortmund were carried out to determine the evaporation enthalpies of the functionalized ionic liquids and to measure their densities. Based on the obtained data, the miscibility of ionic liquids with conventional solvents was determined using both the Hildebrandt solubility parameters and the "electrolyte perturbed-chain statistical associating fluid theory" (ePC-SAFT), which showed good agreement to the observations made in the laboratory.

Kurzfassung

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Synthese von Metallchalkogenid-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten untersucht. Dabei lag der Fokus zum einen auf der gezielten Herstellung, Verwendung und Weiterentwicklung molekularer Vorläuferverbindungen in Hinblick auf eine mikrowellengestützte Nanopartikelsynthese. Zum anderen galt es den Einfluss ionischer Flüssigkeiten auf Faktoren wie Partikelwachstum, Partikelform, Partikelgröße und Phasenzusammensetzung der erhaltenen Nanopartikel kritisch zu analysieren.

So wurden ausgehend von drei Amin-funktionalisierten Diseleniden sechs verschiedene Bis(dialkylamino)alkylselenolato-Komplexe mit Zink und Cadmium hergestellt und in einer mikrowellengestützten Synthese in [BMIm][BF₄] zu kubischen bzw. hexagonalen ZnSe und hexagonalen CdSe Nanopartikeln mit einem Partikeldurchmesser von 4 – 7 nm bzw. 10 – 19 nm umgesetzt.

Zudem wurden ausgehend von dem Selenoether-funktionalisierten Imidazoliumsalz *N*-Methyl-*N'*[(phenylseleno)methylen]-imidazolium Chlorid fünf verschiedene *N*-heterocyclische Carben-Komplexe mit Silber, Gold, Palladium und Platin hergestellt. Die mikrowellengestützte Zersetzung der Palladiumverbindung in [BMIm][NTf₂] und Propylen-carbonat führte zu Pd₁₇Se₁₅ Nanopartikeln mit einem Partikeldurchmesser von 51 ± 17 bzw. 26 ± 7 nm. Unter den gleichen Bedingungen führte die Zersetzung der Platinverbindung zu Platin Clustern von 1 nm und weniger bzw. Nanopartikeln von 3 ± 1 nm, wobei gezeigt werden konnte, dass die erhaltenen Nanopartikel/Cluster von einer Selen- und Imidazolium-haltigen Ligandenhülle umgeben sind. Weiter wurden die hergestellten Nanopartikel und Cluster auf ihre Eignung als Katalysatoren in einer Kupplung von Iodbenzol mit Phenylboronsäure untersucht.

Des Weiteren wurden drei Selenoether-funktionalisierte ionische Flüssigkeiten hergestellt und in der mikrowellengestützten Synthese in Gegenwart von Zinkacetat mit zwei unterschiedlichen Methoden zu ZnSe Nanopartikeln mit einer Größe von 3 – 6 nm bzw. 5 – 9 nm umgesetzt. In weiterführenden Untersuchungen durch Prof. Dr. Sergey P. Verevkin von der Universität Rostock und PD Dr. Christoph Held von der Technischen Universität Dortmund konnten zudem die Verdampfungsenthalpien der funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten bestimmt und ihre Dichten gemessen werden. Ausgehend von den erhaltenen Daten sowohl unter Verwendung der Hildebrandt-Löslichkeitsparameter als auch über die sogenannte „electrolyte perturbed-chain statistical associating fluid theory“ (ePC-SAFT) die Mischbarkeit der ionischen Flüssigkeiten mit konventionellen Lösungsmitteln bestimmt, wobei sich eine gute Übereinstimmung mit den im Labor getätigten Beobachtungen ergab.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1: Einordnung von Nanopartikeln anhand einer Größenskala (entnommen aus Referenz 3b © 2010 mit Erlaubnis von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim). 1	1
Abb. 1.2: Verhältnis von inneren Atomen zu Oberflächenatomen mit zunehmender Partikelgröße (links) und größenabhängige Änderung des Schmelzpunkts von Goldnanopartikeln (rechts) (entnommen aus Referenz 3b © 2010 mit Erlaubnis von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).....	2
Abb. 1.3: Größenabhängige Fluoreszenz von CdSe Nanopartikeln durch Bestrahlung mit UV-Licht.	4
Abb. 1.4: Entwicklung der energetischen Struktur ausgehend von einem einzelnen Molekül, bis hin zu makroskopischen Volumenmaterial (Darstellung in Anlehnung an Referenz 19). ...	4
Abb. 1.5: Darstellung von Nanopartikeln durch „top-down“- und „bottom-up“-Methoden (entnommen aus Referenz 26 © 2013 mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry).....	6
Abb. 1.6: Schematische Darstellung des Modells von laMer unter Berücksichtigung einer schnellen und langsamen Nukleationsphase (Darstellung in Anlehnung an Referenz 34).	7
Abb. 1.7: Oberflächenpolarisation einiger repräsentativer Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten (Entnommen aus Referenz 39 © 2010 mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry).....	9
Abb. 1.8: Beispiele häufig verwendeter Kationen (oben) und Anionen (unten) ionischer Flüssigkeiten.	9
Abb. 1.9: Stabilisierung von Nanopartikeln durch ionische Flüssigkeiten (Wiederdarstellung nach Referenz 61b, © 2011 mit Erlaubnis von Elsevier, , entnommen aus Referenz 58).....	11
Abb. 1.10: Kristallstrukturen von kubischem ZnSe, COD-ID: 9008879 (links) und hexagonalem ZnSe, COD-ID: 9008879 (rechts) (Referenz 81).....	14
Abb. 1.11: Schematische Darstellung der Stapelfolge im Zinkblendelende-Gitter (entnommen aus Referenz 82d© 1999 mit Erlaubnis von Springer Nature); (a) intrinsischer Stapelfehler; (b) extrinsischer Stapelfehler und (c) HR-TEM-Aufnahme eines CdSe Nanopartikels mit Zwillingsbildung und Stapelfehlern (gekennzeichnet mit SF).....	15
Abb. 1.12: Kristallstruktur von PbSe, COD-ID: 99996665 (Referenz 85).....	15
Abb. 1.13: Kristallstruktur von kubischem Pd ₁₇ Se ₁₅ , COD-ID: 9011053 (Referenz 95g).....	16

Abb. 3.1: Reaktionsschema für die Synthese von Bis((dialkylamino)alkylselenolato)-blei(II)/PbSe Partikel.....	151
Abb. 3.2: TEM-Aufnahmen, Partikelgrößenverteilungen und EDX-Spektren der PbSe Partikel nach Zersetzung des Bis((dialkylamino)alkylselenolato)blei(II)-Komplexes für 5 min (a) und 15 min (b).....	152
Abb. 3.3: Pulverdiffraktogramme der PbSe Partikel nach Zersetzung des Bis((dialkylamino)-alkylselenolato)blei(II)-Komplexes für 5 min (links) und 15 min (rechts) (COD-ID: 99996665).....	152
Abb. 3.4: Reaktionsschema für die Synthese von Bis(2-aminoethyltelluolato)-cadmium(II)/CdTe-Nanopartikeln.....	154
Abb. 3.5: HR-TEM-Aufnahmen der, durch Zersetzung des Bis(2-aminoethyltelluolato)-cadmium(II)-Komplexes erhaltenen, CdTe Nanopartikel.....	154
Abb. 3.6: EDX-Spektrum (links) und Pulverdiffraktogramm (COD-ID: COD-ID: 1010539) (rechts) der, durch Zersetzung des Bis(2-aminoethyltelluolato)cadmium(II)-Komplexes erhaltenen, CdTe Nanopartikel.....	154
Abb. 3.7: Reaktionsschema für die Synthese des CdTe@TRGO-400 Nanokomposits.	155
Abb. 3.8: HR-TEM-Aufnahmen des erhaltenen CdTe@TRGO-400 Nanokomposits.....	155
Abb. 3.9: EDX-Spektrum (links) und Pulverdiffraktogramm (rechts) von CdTe@TRGO-400 (COD-ID: 1010539).	156
Abb. 3.10: Reaktionsschema für die Synthese des Di(bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)ethyl)-diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat.....	156
Abb. 3.11: Kristallstruktur von Di(bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat (Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%).....	157
Abb. 3.12: Se-F-Wechselwirkungen von Di(bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat (Zur Übersicht sind nur die relevanten Teile der Kationen dargestellt, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%, Symmetrie-Operationen: (i) = $x, 1+y, z$; (ii) = $x, -1+y, z$).....	158
Abb. 3.13: Reaktionsschema für die mikrowellengestützte Zersetzung des Di(bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat-Komplexes.	159
Abb. 3.14: TEM-Aufnahmen (links) und Pulverdiffraktogramm (mitte) der, durch Zersetzung des Di(bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat-Komplexes erhaltenen, CuSe (COD-ID: 9012063) und CuSe ₂ (COD-ID: 9009854) Nanoplättchen, sowie	

das Pulverdiffraktogramm des durch Zugabe von drei Äquivalenten $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erhaltenen Produkts (rechts) (Referenz: CuFeSe_2 , COD-ID: 2106764).	160
Abb. 4.1: Übersicht über die hergestellten Bis(dialkylamino)alkylselenolato-Komplexe.	161
Abb. 4.2: Übersicht über die hergestellten Selenoether-funktionalisierten <i>N</i> -heterocyclischen Carben-Komplexe.	163
Abb. 4.3: Übersicht über die hergestellten Selenoether-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten	163
Abb. 5.1: Beispielhafte Darstellung eines Williamson-Hall-Plots	168

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1: Übersicht über die strukturellen und elektronischen Parameter von ZnSe, CdSe und CdTe (Referenz 79).....	14
Tab. 1.2: Kristallographische Daten intermetallischer Pd/Se-Verbindungen (Referenz 94)...	17
Tab. 3.1: Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel [$\text{\AA}$, $^\circ$] von Di(bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat	158
Tab 3.2: Geometrische Parameter signifikanter Se-F Wechselwirkungen von Di(bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat [$^\circ$, $\text{\AA}$].....	159
Tab 3.3: Geometrische Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen von Di(bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat [$^\circ$, $\text{\AA}$].....	159

Abkürzungsverzeichnis

Physikalische Einheiten

Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 100 \text{ pm}$, $1 \text{ pm} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ m}$)
°C	Grad Celsius
eV	Elektronenvolt ($1 \text{ ev} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$)
mol	Mol ($6.023 \cdot 10^{23}$ Teilchen)
nm	Nanometer ($1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$)

Sonstige Abkürzungen

Abb.	Abbildung
BMIIm	<i>N</i> -Butyl- <i>N</i> '-methyl-imidazolium-Kation
bzw.	beziehungsweise
COD	Cyclooctadien
CP-MAS-NMR	Cross-polarisation-magic-angle-spinning
EI-MS	Elektronenstoß-Ionisations Massenspektrometrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESI-MS	Elektrospray-Ionisations Massenspektrometrie
HR-TEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
IL	Ionische Flüssigkeit
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NTf ₂	Bis(Trifluormethansulfonyl)imid-Anion
ppm	Parts per million
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THT	Tetrahydrothiophen
TRGO	Thermisch reduziertes Graphitoxid
W	Wurtzit
wt-%	Gewichtsprozent
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
ZB	Zinkblende

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Nanopartikel und Nanotechnologie	1
1.1.1 Größenquantisierungseffekt	3
1.1.2 Synthese von Nanopartikeln.....	5
1.2 Ionische Flüssigkeiten.....	8
1.2.1 Nanopartikel in ionischen Flüssigkeiten.....	11
1.3 Metallchalkogenide	12
1.3.1 Zinkselenid, Cadmiumselenid und Cadmiumtellurid (II-VI-Halbleiter)	13
1.3.2 Bleiselenid (IV-VI-Halbleiter).....	15
1.3.3 Palladiumselenide	16
2 Zielsetzung und Motivation	18
3 Ergebnisse und Diskussion.....	18
3.1 Bis((dialkylamino)alkylselenolato)metal complexes as precursors for microwave-assisted synthesis of semiconductor metal selenide nanoparticles of zinc and cadmium in the ionic liquid [BMIm][BF ₄]	19
3.2 Silver, gold, palladium and platinum <i>N</i> -heterocyclic carbene complexes containing a selenoether-functionalized imidazol-2-ylidene moiety.....	45
3.3 Thermodynamic properties of selenoether-functionalized ionic liquids and their use for the synthesis of zinc selenide nanoparticles.....	90
3.4 Unveröffentlichte Ergebnisse	150
3.4.1 Mikrowellengestützte Synthese von PbSe Mikropartikeln in [BMIm][BF ₄]	150
3.4.2 Mikrowellengestützte Synthese von CdTe Nanopartikeln und CdTe@TRGO Nanokompositen in [BMIm][BF ₄].....	152
3.4.3 Bis(di(N,N-dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat	155
4 Zusammenfassung und Ausblick	160
5 Experimentalteil.....	160
6 Literaturverzeichnis.....	178

1 Einleitung

1.1 Nanopartikel und Nanotechnologie

Am 29. Dezember 1959 am California Institute of Technology hielt der amerikanische Physiker Richard Feynman einen Vortrag mit dem Titel: „There's Plenty of Room at the Bottom“,¹ wobei er diverse Ideen vorstellte, wie Technologie auf kleinster Ebene funktionieren könnte. Somit gilt Feynman als einer der Begründer der Nanotechnologie. Nanopartikel und Nanotechnologie sind allerdings Begriffe, die in ihrer heutigen Bedeutung erstmals 1974 von dem japanischen Physiker Norio Taniguchi verwendet wurden.² Die Vorsilbe „Nano“ leitet sich dabei von dem griechischen Wort „nanos“ ab, was so viel wie „Zwerg“ oder „zwergenhaft“ bedeutet.

Die Nanotechnologie gilt als ein interdisziplinäres Forschungsgebiet bei dem die Grenzen von Chemie, Physik, Biologie und Ingenieurwissenschaften verschwimmen, welches sich erst im Laufe der letzten Jahrzehnte entwickelt hat. Dennoch gilt sie als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts.³ Sie umfasst die Untersuchung, Anwendung, Herstellung von Strukturen und Materialien im Bereich von 1–100 nm.³ Anders ausgedrückt handelt es sich dabei um Systeme zwischen hundert und einem Milliardstel Meter, was sich am einfachsten anhand der in Abbildung 1.1 dargestellten Größenskala veranschaulichen lässt.^{3b} Dabei wird deutlich, dass sich Nanopartikel zwischen komplexeren biologischen Systemen, wie Bakterien oder Viren und einzelnen Molekülen befinden, was unter anderem einen immensen Einfluss auf diverse Materialeigenschaften hat.

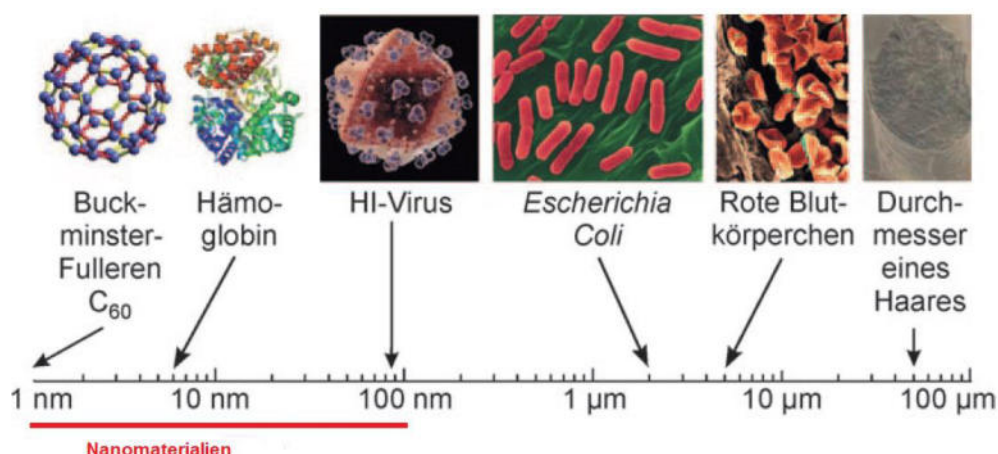


Abb. 1.1: Einordnung von Nanopartikeln anhand einer Größenskala (entnommen aus Referenz 3b © 2010 mit Erlaubnis von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.).

1 Einleitung

Innerhalb dieser Dimensionen werden die Eigenschaften eines Materials verstärkt über die Oberfläche des Nanopartikels bestimmt.³ Dies lässt sich durch ein einfaches Gedankenmodell beschreiben: Ein Würfel mit einer Kantenlänge von 1 cm besitzt ein Volumen von 1 cm³ und eine Oberfläche von 6 · 10⁴ m². Wird dieser Würfel in kleinere Würfel mit einer Kantenlänge von 1 nm unterteilt, steigt bei gleichem Volumen die Oberfläche auf 6000 m². Ein Partikel mit einem Durchmesser von 10 nm liegen etwa 15 % der Atome an der Oberfläche, bei 2 nm sind es bereits etwa 55 % und bei einem 1 nm großen Partikel liegt der Anteil an Oberflächenatomen bei fast 90 %, wie in Abbildung 1.2 zu erkennen ist.^{3b}

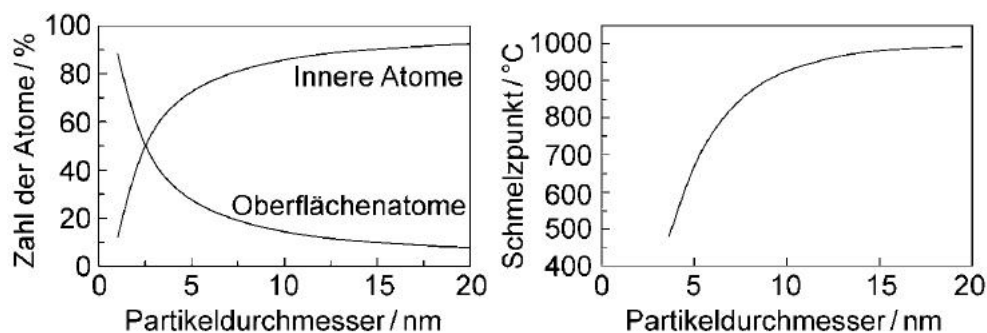


Abb. 1.2: Verhältnis von inneren Atomen zu Oberflächenatomen mit zunehmender Partikelgröße (links) und größenabhängige Änderung des Schmelzpunkts von Goldnanopartikeln (rechts) (entnommen aus Referenz 3b © 2010 mit Erlaubnis von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.).

Die Zunahme an schwach gebundenen Oberflächenatomen führt zu einer Erhöhung der inneren Energie des Systems und somit unter anderem zu einer Abnahme des Schmelzpunktes, wie in Abbildung 1.2 am Beispiel von Goldnanopartikeln dargestellt ist.^{3b} Eine weitere Eigenschaft nanostrukturierter Materialien stellt eine Erhöhung der Reaktivität dar, wie es etwa im Falle pyrophoren Eisens oder nanopartikulärer Katalysatoren beobachtet werden kann.⁴ Eines der bekanntesten Beispiele in Bezug auf die Bedeutung von Oberflächeneigenschaften ist wohl die Farbigkeit von Goldnanopartikeln, welche nicht etwa golden oder gelb, sondern entsprechend ihrer Form und Größe rötlich bis violett erscheinen.⁵ Dieser Effekt beruht auf der Streuung und Absorption elektromagnetischer Strahlung, welche wiederum zu einer Polarisierung der Oberflächenatome und als Resultat zu einer kollektiven Oszillation der Leitungselektronen führt.⁶ Dieser Oberflächenplasmonenresonanzeffekt ist in nanopartikulären Systemen auf Grund ihrer hohen Oberfläche besonders ausgeprägt. Gleichzeitig beschränken bei Partikeln kleiner 10 nm die Partikelausmaße die Wellenlänge der oszillierenden Elektronen, womit es zu einer Diskretisierung der energetischen Zustände sowie einer Verschiebung des Absorptionsmaximums mit der Veränderung der Partikelgröße kommt.^{5,6} Dieser sogenannte Größenquantisierungseffekt ist insbesondere in

nanostrukturierten Halbleitern, zu denen auch ein Großteil der Metallchalkogenide zählt, von großer Bedeutung und wird im Folgenden in Abschnitt 1.1.1. weiter ausgeführt.

In Anbetracht der außergewöhnlichen und größenabhängigen Eigenschaften nanostrukturierter Materialien erfuhr die Nanotechnologie im Laufe der letzten Jahrzehnte einen regelrechten „Hype“. So existiert nun fast 60 Jahre nach der Ansprache Feynmans eine immense Bandbreite etablierter Produkte und Verfahren rund um das Thema Nanopartikel und Nanotechnologie.⁷ Sie finden unter anderem Verwendung in Brennstoffzellen,⁸ Katalyse,⁹ Photovoltaik,¹⁰ Sensorik,¹¹ Datenspeicherung,¹² Medizin und Biotechnologie,¹³ Pharmazie¹⁴ sowie der Kosmetik-,¹⁵ Verpackungs-,¹⁶ Lack-¹⁷ und Baustoffindustrie.¹⁸

1.1.1 Größenquantisierungseffekt

An dieser Stelle soll auf Grund seiner Bedeutung im Bereich nanostrukturierter Halbleiter der Größenquantisierungseffekt noch mal ausführlich betrachtet werden.

Wie in Abschnitt 1.1 bereits dargelegt kommt es in nanopartikulären Systemen in Abhängigkeit von der Partikelgröße zu einer Änderung der elektronischen Struktur und optischen Eigenschaften eines Materials. Im Falle von Gold zeigt sich dies in einer Verschiebung des Absorptionsmaximums als Resultat einer Änderung der Oberflächenplasmonenresonanzenergie.^{5,6} Quantenmechanisch betrachtet lässt sich das Verhalten der Elektronen in Metall-Nanopartikeln durch das dreidimensionale Modell des „Teilchens-im-Kasten“ veranschaulichen. Die Quantisierung der Energie lässt sich folglich also durch die eindimensionale Schrödinger-Gleichung beschreiben:

$$E = \frac{n^2 h^2}{8md^2} \quad (1)$$

Dabei ist n die Hauptquantenzahl, h die Planck'sche Konstante, m die Masse des Elektrons und d der Partikeldurchmesser. Demzufolge ergibt sich übertragen auf ein Elektron in einem Nanopartikel, dass die Wellenlänge der Wellenfunktion mit fallender Partikelgröße sinken muss. Gleichzeitig steigt unter Berücksichtigung der De-Broglie-Gleichung der Impuls des Elektrons. Ausgehend von einer De-Broglie-Wellenlänge eines Elektrons im Vakuum von 7.6 nm ergibt sich somit eine Grenze für das Auftreten der Größenquantisierung in Metallen.

In Halbleiter-Nanopartikeln äußert sich der Größenquantisierungseffekt anders als bei Metallen in einer Vergrößerung der Bandlückenenergie mit abnehmender Partikelgröße, wie sich beispielhaft in Abbildung 1.3 anhand der größenabhängigen Verschiebung der Fluoreszenz von CdSe Nanopartikeln darstellen lässt.

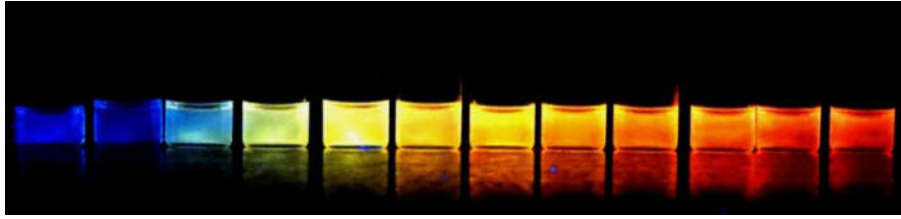


Abb. 1.3: Größenabhängige Fluoreszenz von CdSe Nanopartikeln durch Bestrahlung mit UV-Licht.

In Abbildung 1.4 ist dieses Phänomen schematisch anhand eines Vergleichs der energetischen Struktur eines Moleküls, eines Nanokristalls und des makroskopischen Volumenmaterials dargestellt. So kann die elektronische Struktur im Volumenmaterial als wiederholte Kombination der Atom- bzw. Molekülorbitale betrachtet werden. Durch die daraus resultierende hohe Zahl an Zuständen entstehen im Gegensatz zu diskreten Energieniveaus breite Energiebänder, in denen die Elektronen delokalisiert sind. In Nanopartikeln ist die Dichte der Energieniveaus hingegen so gering, dass diese noch diskret vorliegen. Damit wird deutlich, dass Nanopartikel wie bereits erläutert den Übergang zwischen Molekül und Volumenmaterial darstellen.

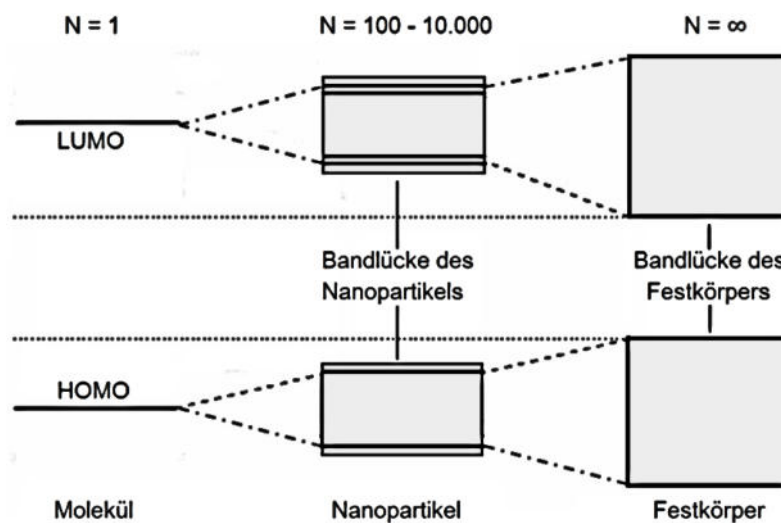


Abb. 1.4: Entwicklung der energetischen Struktur ausgehend von einem einzelnen Molekül bis hin zu makroskopischen Volumenmaterial (Darstellung in Anlehnung an Referenz 19)

Anders als bei Metallen muss für die quantenmechanische Betrachtung der energetischen Zustände in Halbleitern das beim Übergang eines Elektrons ins Leitungsband gebildete Loch berücksichtigt werden. Diese Elektronen-Loch-Paare oder auch Exzitonen sind Quasiteilchen, in denen Elektron und Loch, beschrieben durch effektive Massen, einander in einem verhältnismäßig großen Abstand umkreisen (Mott-Wannier-Exziton), sodass die Coulomb-Wechselwirkung vernachlässigt werden kann.^{20,21} Sie sind im Volumenmaterial in der Regel frei beweglich und lassen sich quantenmechanisch wie ein Wasserstoffatom beschreiben.²¹ In Nanopartikeln hingegen sind durch die eingeschränkte räumliche

Ausdehnung Elektron und Loch wesentlich näher beieinander als im Festkörper, weshalb die Coulomb-Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden kann.²² Unter Berücksichtigung dieser Zusammenhänge kann die Zunahme der Bandlückenenergie, also die größenabhängige Energie des ersten exzitonischen Übergangs, mit Hilfe der nach dem Chemiker Louis E. Brus benannten Gleichung, bestimmt werden.²³ Ihre vereinfachte Form ist gegeben durch:

$$\Delta E \cong \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \right) \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \left(\frac{1,8e^2}{\epsilon R} \right) \quad (2)$$

Hierbei ist ΔE die Energiedifferenz, $\hbar$ die Planck'sche Konstante, R der Radius des Partikels, ϵ die Dielektrizitätskonstante, sowie m_e und m_h die effektiven Massen des Elektrons bzw. des entsprechenden Loches. Der erste Term der Gleichung entspricht der Begrenzung der Wellenfunktion, während der zweite Term die Stabilisierung des entstehenden Elektron-Loch-Paares durch Coulomb-Wechselwirkungen darstellt. Es wird ersichtlich, dass die Bandlückenenergie umgekehrt proportional mit dem Radius der Partikel größer wird.

1.1.2 Synthese von Nanopartikeln

So vielfältig die Eigenschaften und Anwendungen von Nanopartikeln und Nanomaterialien auch sind, so problematisch ist ihre gezielte Herstellung auf Grund diverser Einflussgrößen. Heutzutage existiert daher eine große Bandbreite von Methoden zur Darstellung von Nanopartikeln, welche dabei zwei übergeordneten und konträren Herstellungsverfahren zugeordnet werden können.^{3b,24,26} Auf der einen Seite befinden sich die sogenannten Top-Down-Verfahren, deren Ursprung und Methodik in der Mikrosystemtechnik zu finden ist. Durch Mahlen, Ätzen oder andere mechanische Bearbeitungsmethoden werden makroskopische Materialien zu nanoskalinen Strukturen zerkleinert.²⁵ Diese Art von Herstellungsverfahren umfasst unter anderem Mahlprozesse, Ultraschallverfahren, Lithographie und Laserablation. Obwohl Top-Down-Verfahren verhältnismäßig simpel erscheinen und oftmals auch die Darstellung größerer Mengen Nanopartikel erlauben, ist die Zahl der einstellbaren Parameter prozessbedingt oft limitiert.²⁶ In Folge dessen besteht wiederum eine eingeschränkte Kontrolle über wichtige Partikeleigenschaften wie eine exakte Größen- oder Formeinstellung.²⁷ Als Resultat weisen die hergestellten Nanopartikel meist eine sehr breite Partikelgrößenverteilung auf. Bei vielen mechanischen Verfahren, wie bei der Verwendung von Kugelmøhlen, müssen ebenfalls Verunreinigungen durch beispielsweise Abrieb der verwendeten Edelstahl- oder Wolframcarbid-Kugeln berücksichtigt werden.²⁸

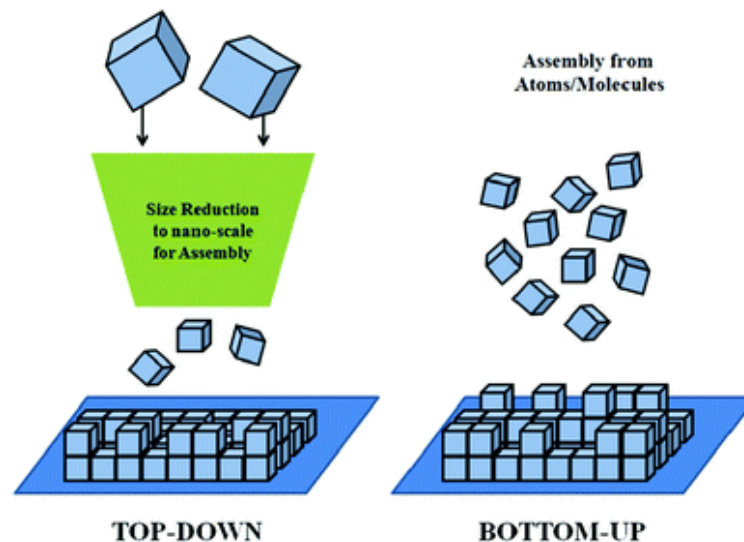


Abb. 1.5: Darstellung von Nanopartikeln durch „top-down“- und „bottom-up“-Methoden (entnommen aus Referenz 26 © 2013 mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry).

Im Gegensatz zu Top-Down-Verfahren, beruhen Bottom-Up-Verfahren auf der Darstellung von Partikeln ausgehend von atomaren oder molekularen Vorstufen, sogenannten Precursoren.^{26,27,29} Diese Verfahren können weiter in Aerosolverfahren³⁰ und Verfahren in der Flüssigphase, wie Fällungsreaktionen³¹ und Sol-Gel-Prozesse³² unterteilt werden. Einen großen Teil dieser Verfahren stellen hierbei Fällungsreaktionen dar, bei denen Partikel beispielsweise durch Reduktion von Metallsalzen oder Zersetzung labiler Komplexe Nanokolloide erhalten werden. Dabei kommt es in der Regel in einem mehrstufigen Prozess. Zunächst bilden sich sogenannte Monomere, welche hierbei vereinfacht die kleinste Untereinheit eines Kristalls oder Kolloids darstellen und in einem darauf folgenden Reifungsprozess zu nanopartikulären Strukturen heranwachsen. Nach dem amerikanischen Chemiker Viktor LaMer werden dabei drei Phasen unterschieden³³:

- Phase I:** Monomerbildung, kontinuierliche Zunahme einzelner Moleküle, Ionen, Atome oder Cluster (Monomeren)
- Phase II:** Nukleation; Erreichen einer kritischen Monomerkonzentration und schlagartiger Beginn der Keimbildung
- Phase III:** Wachstum, Agglomeration, Alterung; wachsen der Nukleationskeime unter Verbrauch der Monomere und Agglomeration der Partikel

Anhand dieses Modells lässt sich schließen, dass monodisperse Nanopartikel entstehen, wenn Nukleation und Wachstum in zwei getrennten Schritten erfolgen. Für die Darstellung möglichst kleiner Nanopartikel sind, wie in Abbildung 1.6 dargestellt, eine hohe Nukleationsrate und ein langsamer Wachstumsprozess bevorzugt.³³ Im Folgenden werden diese beiden Aspekte separat voneinander betrachtet.

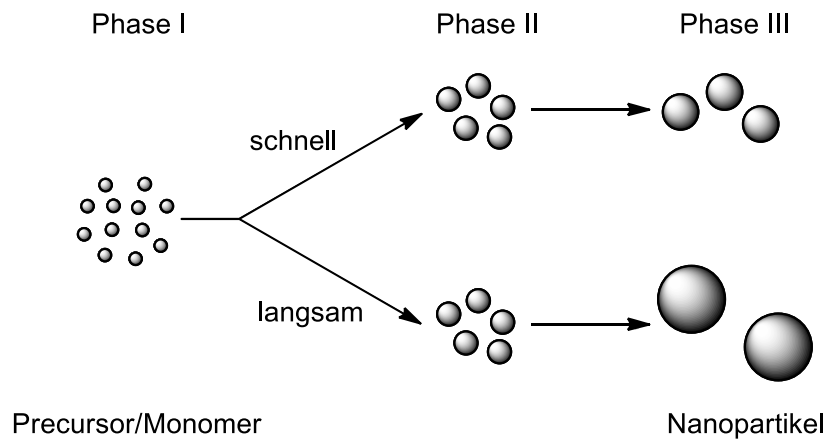


Abb. 1.6: Schematische Darstellung des Modells von LaMer unter Berücksichtigung einer schnellen und langsamen Nukleationsphase (Darstellung in Anlehnung an Referenz 34).

Im Falle der Nukleationsphase stellt dabei der sogenannte Übersättigungsgrad S einen wichtigen Faktor dar. Im Gleichgewicht ist dieser der Quotient aus Übersättigungskonzentration c und Gleichgewichtskonzentration c_{eq} :

$$S = \frac{c}{c_{eq}} \quad (3)$$

Der Übersättigungsgrad wiederum fließt in die Berechnung des kritischen Radius r^* , welcher überschritten werden muss, damit die Nukleationskeime stabil sind und wachsen können. Dieser Radius ist neben dem Übersättigungsgrad ebenfalls von der Oberflächenenergie und der Grenzfläche γ und dem molaren Volumen des Kristalls V_m abhängig und ist gegeben durch:

$$r^* = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (4)$$

Daraus folgt, dass ein hoher Übersättigungsgrad einen kleinen kritischen Radius bedingt und somit die Bildung einer hohen Zahl stabiler Nukleationskeime begünstigt. Im Jahre 1896 ergänzte der deutsche Chemiker Wilhelm Ostwald die von LaMer aufgezeigten Gesetzmäßigkeiten zum Wachstum kolloidaler Partikel um die nach ihm benannte Ostwald-Reifung. Dabei handelt es sich um einen Wachstumsprozess in kolloidalen Lösungen, welcher durch Auflösung kleinerer Kristalle oder Partikel und die Wiederablagerung der gelösten Monomere auf der Oberfläche größerer Partikel gekennzeichnet ist.³⁵ Die Ursache für diesen thermodynamisch bedingten spontanen Prozess besteht darin, dass größere Teilchen gegenüber kleineren Teilchen einen energetisch günstigeren Zustand darstellen, wie bereits in Abschnitt 1.1 erwähnt wurde. Dabei tritt neben der Ostwald-Reifung gemäß der

1 Einleitung

DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek)³⁶ die Agglomeration von Partikeln auf. Diese führt ebenfalls zu einer Verringerung der Oberfläche und somit zu einem Herabsetzen der Gesamtenergie des Systems. In Folge dessen gilt es in kolloidalen Lösungen sowohl die Ostwald-Reifung als auch die Agglomeration zu unterbinden um die einzigartigen katalytischen, optischen und magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel zu erhalten.⁵⁹ Dies kann zum Einen durch den Einsatz oberflächenaktiver Substanzen oder aber zum Anderen durch die Variation der Ionenkonzentration bzw. des pH-Wertes erfolgen. Als Resultat sollten innerhalb des Gleichgewichts zwischen anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen die repulsiven interpartikulären Kräfte überwiegen. Die im Laufe der letzten Jahre vermehrt in den Vordergrund gerückte elektrosterische Stabilisierung durch Einbindung der Partikel in ein supramolekulares Netzwerk, wie es bei ionischen Flüssigkeiten der Fall ist, bietet eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung kolloidaler Lösungen (siehe Abschnitt 1.3.2).⁶²

1.2 Ionische Flüssigkeiten

Bei ionischen Flüssigkeiten (ILs) handelt es sich definitionsgemäß um Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C.³⁷ ILs, welche sogar bei Raumtemperatur flüssig sind werden als „room-temperature-ILs“ (RT-ILs) bezeichnet.^{37,38} Dieser niedrige Schmelzpunkt ionischer Flüssigkeiten gründet sich dabei im Wesentlichen auf Ionengröße, sterische Effekte sowie Ladungsdelokalisierung, womit die Ausbildung eines stabilen Kristallgitters verhindert wird. Beispielsweise lässt sich der Effekt der Ionengröße anhand der Kapustinskii-Gleichung zur Bestimmung der Gitterenergie verdeutlichen.

$$U_g = W \frac{\nu z_K z_A}{r_K r_A} \left(1 - \frac{0.345}{r_K r_A} \right) \quad (5)$$

Hierbei ist W eine Konstante, ν die Anzahl an Ionen pro Formeleinheit, z die Ladung der Ionen und r der Ionenradius. Aus der Gleichung wird ersichtlich, dass bei geringen Ladungen und großen Radien die Gitterenergie und folglich der Schmelzpunkt einer ionisch aufgebauten Verbindung sinkt.

Der Effekt der Ladungsdelokalisation ist wiederum anhand der Oberflächenpolarisation einiger repräsentativer Kationen und Anionen in Abbildung 1.7 dargestellt.³⁹ So zeigt sich, dass die Oberfläche der Kationen hauptsächlich unpolar ist (grün), wobei auch stärker polarisierte Bereiche (blaugrün) existieren.

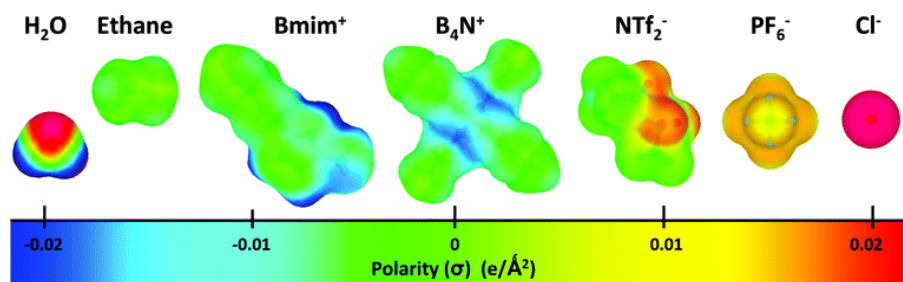
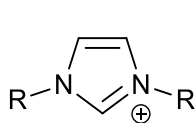


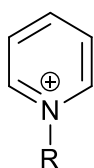
Abb. 1.7: Oberflächenpolarisation einiger repräsentativer Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten (Entnommen aus Referenz 39 © 2010 mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry).

Geschichtlich betrachtet lässt sich die Substanzklasse der ionischen Flüssigkeiten auf Paul Walden zurückführen. Dieser stellte im Jahr 1914 die erste noch stark hydrolyseempfindliche IL durch die Reaktion von Ethylamin mit Salpetersäure her, deren niedriger Schmelzpunkt nach neueren Erkenntnissen auf einen Restwasseranteil von 180 – 600 ppm zurückzuführen ist.^{40,41} 1948 folgte dann die Untersuchung von Ethylpyridinium Chloroaluminaten und deren Anwendung in der Elektrochemie, wobei allerdings die entsprechenden Verbindungen nicht näher charakterisiert wurden.⁴² Erst 1970 beschäftigten sich Osteryoung und Wilkes gezielt mit der Synthese ionischer Flüssigkeiten, sowie deren strukturellen und physikochemischen Charakterisierung.⁴³ Es dauerte nichtsdestotrotz noch bis 1992 ehe die Synthese der heute gängigen hydrolysestabilen ionischen Flüssigkeiten mit schwach koordinierenden Anionen, wie Hexafluorophosphat und Tetrafluoroborat gelang⁴⁴ und ILs ihren Weg in die chemischen und physikalischen Laboratorien als sogenannte „designer Solvents“ fanden.⁴⁵

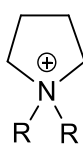
Kationen:



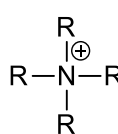
Imidazolium



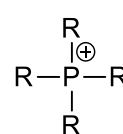
Pyridinium



Pyrrolidinium

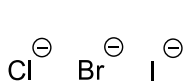


Ammonium

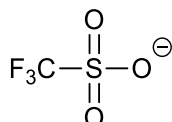


Phosphonium

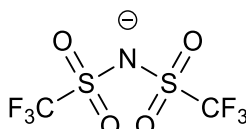
Anionen:



Halogenide



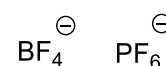
Triflat



Bis(trifluormethylsulfonyl)imid



Halometallate



Tetrafluoroborat/
Hexafluorophosphat

Abb. 1.8: Beispiele häufig verwendeter Kationen (oben) und Anionen (unten) ionischer Flüssigkeiten.

1 Einleitung

1999 wurde von Holbrey und Seddon eine Zahl von 10^{18} theoretisch möglichen ILs durch Kombination der Vielzahl an Kationen und Anionen bekannt gegeben.⁴⁶ In Abbildung 1.8 sind beispielhaft einige der verbreitetsten Kationen und Anionen aufgeführt. Gerade diese Modularität und Flexibilität macht moderne ionische Flüssigkeiten interessant, da ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften so in einem weiten Bereich variierbar sind und auf die jeweilige Applikation angepasst werden können. Dazu zählen Schmelzpunkt, Viskosität, Dichte, Hydrophilie und das Lösevermögen gegenüber anderen Stoffen.

Die grundlegenden Eigenschaften moderner ionischer Flüssigkeiten sind neben dem definitionsgemäß niedrigen Schmelzpunkt eine hohe thermische und elektrochemische Stabilität, eine hohe Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit sowie ein vernachlässigbarer Dampfdruck. Damit gelten sie als eine vielversprechende Alternative zu herkömmlichen flüchtigen organischen Lösungsmitteln.⁴⁷ Ebenfalls abseits der Verwendung als alternative oder gar „grüne“ Lösungsmittel oder Elektrolyte hat sich die Chemie ionischer Flüssigkeiten stetig weiterentwickelt und ist seit Jahren ein zentrales Forschungsthema mit vielversprechenden Anwendungen, beispielsweise in der Gasspeicherung,⁴⁸ in der Energiespeicherung und -erzeugung,⁴⁹ als Katalysatoren⁵⁰ oder als Extraktionsmedium.⁵¹ Dabei werden ionische Flüssigkeiten oft als inerte Lösungsmittel betrachtet und insbesondere ihre hohe chemische und thermische Stabilität immer wieder hervorgehoben.

Seit dem Jahr 2000 stellt jedoch eine zunehmende Zahl an Publikationen, die sich stärker mit dem Aspekt der Stabilität ionischer Flüssigkeiten befassen, die angenommene Inertheit in Frage.^{52,53} So liegt der hervorgehobenen thermischen Stabilität oftmals allein eine thermogravimetrische Analyse zugrunde, welche lediglich Informationen über eine kurzzeitige Stabilität der Verbindungen gibt.^{52c,52g} Die thermische Zersetzung einer IL kann allerdings über einen längeren Zeitraum, wie Stunden oder Tage auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen erfolgen, als dass die thermogravimetrische Analyse es vermuten lässt.^{52a,52c,52f} Auch in Bezug auf die chemische Stabilität ionischer Flüssigkeiten konnte gezeigt werden, dass eine Vielzahl von Reaktionen unter geeigneten Bedingungen möglich ist. Hierzu zählen unter anderem die Bildung von Carben-Komplexen, Reaktionen mit CO_2 , CS_2 , OCS oder Chalkogenen, die Spaltung von C-N-Bindungen sowie nukleophile Reaktionen oder Hydrolyse der Anionen.⁵³

Obwohl dies zunächst die Euphorie um ionische Flüssigkeiten zu bremsen scheint, zeugen diese Ergebnisse von einem tieferen Verständnis der Eigenschaften und Grenzen der Verbindungen, was für potentielle Anwendungen entscheidend sein kann. Eine vorhandene oder vorsätzlich designte Reaktivität der ILs kann sogar von Vorteil sein, wie beispielsweise der Einsatz von ILs als Vorläuferverbindungen für die Synthese von Nanopartikeln (Ionic Liquid Precursors, ILPs) deutlich macht. Beispiele hierfür sind die Synthese von Metallfluorid oder Metalloxid-Nanopartikel unter Verwendung der ILs

[BMIm][BF₄], [BMIm][PF₆]⁵⁴ oder Tetrabutylammoniumhydroxid⁵⁵ oder die Herstellung von CuCl-, Sb₂Se₃- und Bi₂Se₃- Nanoplättchen ausgehend von entsprechenden Halometallaten unter Verwendung von 6-O-Palmitoylascorbinsäure⁵⁶ bzw. (Et₃Si)₂Se⁵⁷.

1.2.2 Nanopartikel in Ionischen Flüssigkeiten

Wie in Abschnitt 1.1 bereits eingehend erläutert, weisen Nanopartikel ein energetisch ungünstiges Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen auf. Als Resultat kommt es, als auf Grund der Alterung des Systems, sowohl zum Wachstum als auch zur Agglomeration von Partikeln. Eine Stabilisierung kolloidaler Systeme erfolgt in der Regel entweder als Folge sterischer oder elektrostatischer Effekte, das heißt, durch Zusatz sterisch anspruchsvoller Substanzen oder durch eine Veränderung des elektrokinetischen Potentials der Partikel. Eine weitere Alternative hierzu bietet die Verwendung ionischer Flüssigkeiten, welche Nanopartikel über verschiedene gerichtete intermolekulare Wechselwirkungen elektrosterisch, also durch eine Kombination sterischer und elektrostatischer Effekte, stabilisieren können.

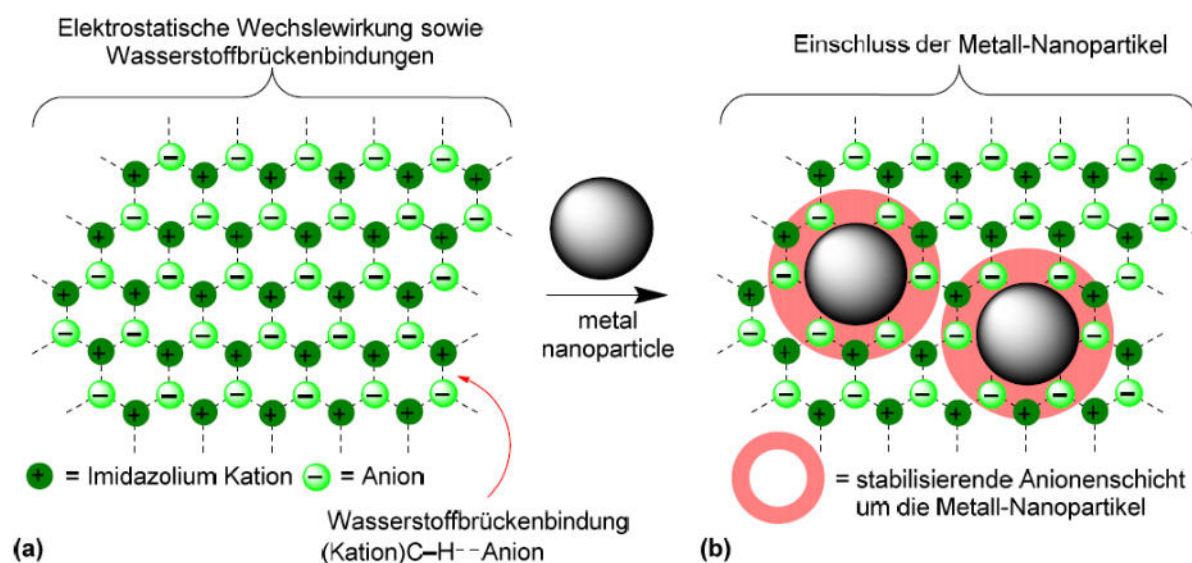


Abb. 1.9: Stabilisierung von Nanopartikeln durch ionische Flüssigkeiten (Wiederdarstellung nach Referenz 62b, © 2011 mit Erlaubnis von Elsevier, entnommen aus Referenz 58).

Ionische Flüssigkeiten, welche genau genommen nicht als „flüssig“ im herkömmlichen Sinne betrachtet werden können, weisen eine hochstrukturierte intrinsische Nanostruktur auf, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische und Van-der-Waals Wechselwirkungen hervorgerufen wird.⁵⁹ Sie können daher als sogenannte „Mesophasen“ vergleichbar zu Flüssigkristallen verstanden werden, da sie einerseits flüssig sind, andererseits aber auch richtungsabhängige Eigenschaften aufweisen.^{59,60,61} Diese Selbstorganisation kann, wie in Abbildung 1.9 dargelegt, in der Synthese von Nanopartikeln

1 Einleitung

genutzt werden, um diese durch Einlagerung in das vorhandene supramolekulare Netzwerk zu stabilisieren.⁶² So konnte anhand von Kleinwinkel-Röntgenbeugungs-Untersuchungen an dispergierten Ir- und Pt-Nanopartikeln gezeigt werden, dass es in ionischen Flüssigkeiten zur Ausbildung eines Zwei-Phasen-Systems um die Partikel kommt, wobei es je nach Polarisierung der Partikeloberfläche zu einem Ladungsausgleich innerhalb der Doppelschicht kommt. So gilt für Partikel mit positiv polarisierter Oberfläche, dass die erste Schicht zunächst ein dreidimensionales Netzwerk mit einem Defizit von Kationen ausbildet, welches in der folgenden zweiten Schicht durch einen Überschuss an Kationen wieder ausgeglichen wird.⁶³ Somit fungiert die ionische Flüssigkeit sowohl als Reaktionsmedium als auch gleichzeitig als Templat. Im Gegensatz zu der „klassischen“ Stabilisierung von Nanopartikeln über sterisch anspruchsvolle Stabilisatoren kommt es hierbei weder zur Bildung chemischer Bindungen, noch zu starken attraktiven Wechselwirkungen zwischen ionischer Flüssigkeit und Partikeloberfläche. Somit werden sowohl die Agglomeration als auch das Partikelwachstum unterbunden, wobei die Oberflächeneigenschaften erhalten bleiben.

Weiterhin sind ionische Flüssigkeiten in der Lage, auf Grund eines starken Dipolmoments und der supramolekularen ionischen Struktur, Mikrowellenstrahlung effizient zu absorbieren. So führt, in Bezug auf die Synthese von Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten, der schnelle Wärmeeintrag zu einer schnellen Reaktion und damit gemäß dem Prinzip von LaMer zur Bildung kleiner Partikel.⁶⁴

1.3 Metallchalkogenide

Metallchalkogenid-Nanopartikel gehören bereits seit Jahrzehnten, aufgrund ihrer vielfältigen und einstellbaren elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften, zu „Spitzenreitern“ in den Bereichen der Nanotechnologie und Materialwissenschaften.⁶⁵ Sie besitzen Potential für eine Vielzahl unterschiedlichster Anwendungen wie Photovoltaik,⁶⁶ Wasserspaltung,⁶⁷ in optoelektronischen Bauelementen,⁶⁸ als thermoelektrische⁶⁹ oder supraleitende⁷⁰ Materialien oder in biologischen Bildgebungsverfahren.⁷¹

Metallchalkogenide stellen dabei eine Gruppe anorganisch chemischer Verbindungen dar, welche aus mindestens einem Chalkogenid-Anion und einem oder mehreren Metallkationen bestehen. Obwohl im Grunde alle Elemente der Gruppe 16 als Chalkogene bezeichnet werden, beschreibt der Begriff Metallchalkogenid häufiger nur Sulfide, Selenide und Telluride und weniger Oxide oder Poloniumverbindungen. Dies liegt daran, dass mit steigender Periode innerhalb der Gruppe der metallische Charakter der Elemente zunimmt. Somit unterscheiden die extrem nicht-metallischen Eigenschaften von Sauerstoff sowie die stark metallischen Eigenschaften von Polonium diese beiden Elemente von den anderen drei Vertretern der Gruppe. So handelt es sich bei Sauerstoff als einziges Element der Gruppe 16 um ein Gas. Zusätzlich besitzt Sauerstoff mit einem Wert von 3.44 eine deutlich höhere

Elektronegativität als alle anderen Elemente der Gruppe sowie ein positives Standardpotential. Polonium auf der anderen Seite, gilt auf Grund seines deutlich höheren metallischen Charakters, als klassisches Metall, dessen chemische Eigenschaften vergleichbar mit denen des Bismuths sind.⁷² Anders als die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen oder Tellur, verfügt es somit beispielsweise über einen positiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands und ist metallisch leitend.⁷³ Aufgrund der nicht-metallischen Eigenschaften der Chalkogene existieren zahlreiche Typen von Metallchalkogeniden unterschiedlichster Strukturen und Zusammensetzungen.^{65a} Sie umfassen im Wesentlichen binäre (Na_2S , CdSe oder Cu_2Se), ternäre (Cu_5FeS_4 , CuFeSe_2 oder CuInS_2) und quartäre Systeme ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$). Durch das Vorkommen verschiedener Polychalkogenid-Anionen sowie nicht-stöchiometrischer Verbindungen wie beispielsweise im Falle von Indiumselenid (InSe , In_3Se_2 , In_4Se_3) oder Kupfersulfid ($\text{Cu}_{1,97}\text{S}$, Cu_2S) nimmt ihre strukturelle Diversität sogar noch weiter zu. Deshalb soll im Weiteren auf ausgewählte und für diese Arbeit relevante Beispiele eingegangen werden.

1.3.1 Zinkselenid, Cadmiumselenid und Cadmiumtellurid (II-VI-Halbleiter)

Die binären Chalkogenide des Zinks und des Cadmiums zählen zu den II-VI-Halbleitern. Dabei handelt es sich um Verbindungen, welche sich aus den Elementen der II. Haupt- bzw. Nebengruppe sowie aus Atomen der VI. Hauptgruppe des Periodensystems zusammensetzen. Diese Verbindungshalbleiter zeichnen sich durch eine große, oftmals direkte Bandlücke von 1.46 eV (CdTe) bis 3.68 eV (ZnS) aus,⁷⁹ was sie für kurzwellige Anwendungen in der Optoelektronik sehr beliebt macht. Allgemein sind moderne Anwendungen von II-VI-Halbleitern wie Quantenpunkt-Laser,^{74,75} Quantenpunkt-Leuchtdioden⁷⁶ oder Dünnschichtsolarzellen^{74,77,78} sehr stark mit der Nanotechnologie und damit mit dem Konzept der Größenquantisierung (siehe Abschnitt 1.1.1) verbunden. Nicht zuletzt haben Quantenpunkte der II-VI-Verbindungshalbleiter durch die Forschung von Brus und später seiner Mitarbeiter an entsprechenden quasi nulldimensionalen Nanostrukturen ein einige Aufmerksamkeit erhalten.²³ Wichtige Vertreter stellen dabei die prototypischen Verbindungen ZnSe , CdSe und CdTe dar, deren grundlegende strukturelle und elektronische Parameter in Tabelle 1.1 aufgeführt sind. Beispielsweise stellt CdTe neben Silicium und den III-V-Halbleitern eine der attraktivsten Verbindungen für photovoltaische Anwendungen dar, wobei es normalerweise in Schichtstrukturen mit CdS verwendet wird.⁷⁸ Auf Grund einer Bandlückenenergie nahe dem theoretisch berechneten Optimalwert für Solarzellen sowie einen hohen Absorptionsgrad in Zusammenhang mit einer kostengünstigen Herstellung und Verarbeitung wenige Nanometer dicker Schichten stellt CdTe mittlerweile das zweithäufigst verwendete Solarzellenmaterial der Welt dar.^{78,79c}

1 Einleitung

Tab. 1.1: Übersicht über die strukturellen und elektronischen Parameter von ZnSe, CdSe und CdTe (Referenz 79).

	ZnSe	CdSe	CdTe
Strukturtyp bei RT	Zinkblende Wurtzit	Zinkblende Wurtzit	Zinkblende
Gitterkonstanten [$\text{\AA}$]	$a = 5.667$ (ZB) $a = 3.99, c = 6.53$ (W)	6.081 (ZB) $a = 4.30, c = 6.53$ (W)	$a = 6.483$
U_g (ZB) [eV mol^{-1}]	34.443	32.375	30.529
U_g (W) [eV mol^{-1}]	34.387	32.328	–
ΔU_g [eV mol^{-1}]	+0.056	+0.047	–
Bandlücke [eV]	2.67	1.70	1.46
Bohr'scher Radius			
Exziton [nm]	4.5	4.3	6.4

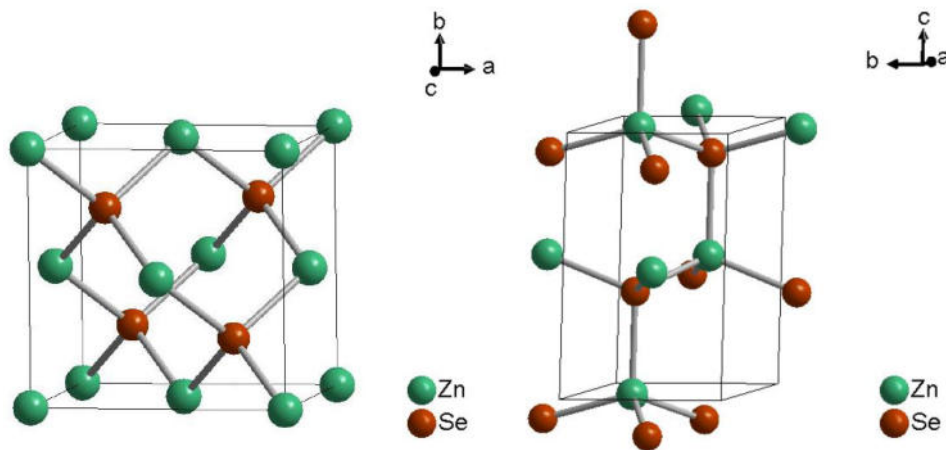


Abb. 1.10: Kristallstrukturen von kubischem ZnSe, COD-ID: 9008879 (links) und hexagonalem ZnSe, COD-ID: 9008879 (rechts) (Referenz 80).

Strukturell betrachtet können II-VI-Halbleiter sowohl in der kubischen Zinkblende- (ZB) als auch in der hexagonalen Wurtzit-Struktur (W) vorliegen (Abbildung 1.10). Eine Ausnahme bildet hierbei Cadmiumtellurid, welches nur in der Zinkblende-Struktur auftritt.^{79,80} Kristallographisch unterscheiden sich die beiden Strukturtypen nur durch die Stapelfolge der Netzebenen entlang der $[111]$ -Haupttrichtung, wobei auch die Gitterenergien beider Strukturtypen oft nur geringfügig differieren, wie in Tabelle 1.1 für ZnSe und CdSe dargelegt ist.⁷⁹ Dadurch kann es in Abhängigkeit des Herstellungsverfahrens zu Stapelfehlern, Verzwillingungen oder auch polykristallinen Strukturen kommen. Exemplarisch ist dies in Abbildung 1.11 anhand eines CdSe Nanopartikels mit vergleichsweise hoher Defektkonzentration gezeigt. Dieser weist sowohl eine deutliche Zwillingsbildung als auch diverse Stapelfehler auf. Dabei werden, wie in Abbildung 1.11 gezeigt, intrinsische und extrinsische Stapelfehler unterschieden.⁸¹ Während intrinsische Stapelfehler durch das

Fehlen einer Doppelschicht beschrieben werden können, entsprechen extrinsische Stapelfehler der Einführung einer weiteren Schicht. Je nach Ausmaß und Konzentration solcher Defekte habe diese einen Einfluss auf die elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften des Materials, da sie Rekombinationszentren darstellen. Dies ist gerade in nanopartikulären II-VI-Halbleitern, in Anbetracht einer im Vergleich zum Volumenmaterial höheren Gesamtenergie nanostrukturierter Materialien, sehr interessant, da diese weder rein kubisch noch rein hexagonal zu sein scheinen.⁸²

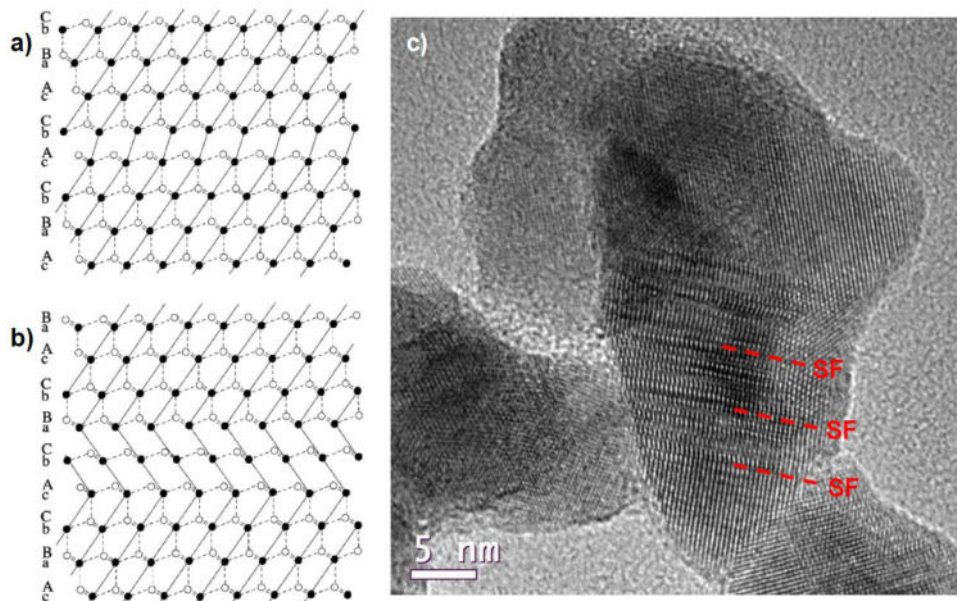


Abb. 1.11: Schematische Darstellung der Stapelfolge im Zinkblendelende-Gitter (entnommen aus Referenz 81d © 1999 mit Erlaubnis von Springer Nature); (a) intrinsischer Stapelfehler; (b) extrinsischer Stapelfehler und (c) HR-TEM-Aufnahme eines CdSe Nanopartikels mit Zwillingsbildung und Stapelfehlern (gekennzeichnet mit SF).

1.3.2 Bleiselenid (IV-VI-Halbleiter)

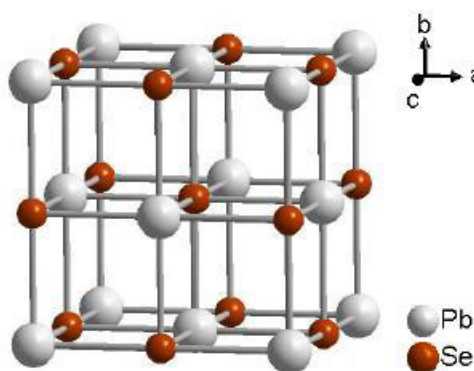


Abb. 1.12: Kristallstruktur von PbSe, COD-ID: 99996665 (Referenz 84).

Die Chalkogenide der Elemente der Ge, Sn und Pb, welche als IV-VI-Verbindungshalbleiter bezeichnet werden, gehören zu den ältesten bekannten Halbleitermaterialien.^{83a} Die wichtigsten Vertreter, PbS, PbSe und PbTe werden bereits seit mehr als 100 Jahren für die Herstellung elektronischer und optoelektronischer Bauelemente eingesetzt.⁸³ Diese bleihaltigen Chalkogenide besitzen eine kubische NaCl-Struktur⁸⁴ und zeichnen sich durch eine Bandlücke im Infrarot-Bereich (0.27 – 0.46 eV),⁸⁵ sowie im Vergleich

zu anderen Halbleitern ganz anderen elektronischen und optischen Eigenschaften aus. Diese Eigenschaften lassen sich wiederum auf die vorliegenden zehn anstelle von acht Valenzelektronen pro Grundeinheit, wie es für Halbleiter der Gruppe der III-V, II-VI oder

1 Einleitung

Silicium der Fall ist, zurückführen. Dazu zählen unter anderem niedrige Widerstände, hohe Ladungsträgermobilitäten und positive Temperaturkoeffizienten, die einen Anstieg der Bandlückenenergie mit der Temperatur zur Folge haben.⁸⁶ In nanopartikulärer Form kommt es zudem durch die hohen Dielektrizitätskonstanten, sowie die kleinen effektiven Massen der Ladungsträger zu Exzitonen mit relativ großen Bohrradien von 20 – 46 nm.^{87,88} Als Folge dessen zeigen Bleichalkogenide einen ausgeprägten Größenquantisierungseffekt,⁸⁸ was sie in Zusammenhang mit ihren schmalen Bandlücken für Anwendungen wie IR-Laser oder Detektoren interessant macht.⁸⁹ So wurde PbSe bereits in den 1930er Jahren als erstes infrarotsensitives Material für die Verwendung in Wärmebildkameras untersucht. Weiterhin eignet sich PbSe für Anwendungen in thermoelektrischen Generatoren⁹⁰ sowie in Solarzellen.^{91,93} Dabei wurde 2004 an PbSe Quantenpunkten erstmals das Phänomen der Multi-Exziton-Erzeugung oder auch MEG (multiple exciton generation) beobachtet⁹² und 2011 in einer funktionierenden Solarzelle angewandt.⁹³ Diesem Phänomen liegt zu Grunde, dass durch hochenergetische Photonen mehr als ein Elektron ins Leitungsband angeregt werden kann, also mehrere Exzitone gebildet werden. In konventionellen Solarzellen wird hingegen jeweils nur ein Elektron ins Leitungsband angeregt und die überschüssige Energie als Wärme abgeführt. Somit kann trotz der kurzen Lebensdauer der Multiexzitone potentiell der Wirkungsgrad von Solarzellen auf Basis von Quantenpunkten gesteigert werden.⁹³

1.3.3 Palladiumselenide

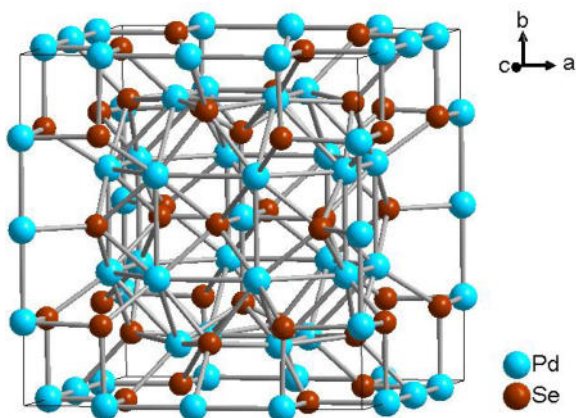


Abb. 1.13: Kristallstruktur von kubischem Pd₁₇Se₁₅, COD-ID: 9011053 (Referenz 95g)

bekannt, wodurch sich eine genauso große Variabilität an elektronischen und katalytischen Eigenschaften bietet. So bildet Palladium mit Selen diverse stabile Phasen wie Pd₉Se₂, Pd₄Se, Pd₇Se₂, Pd₃₄Se₁₁, Pd₇Se₄, Pd₁₇Se₁₅, PdSe und PdSe₂.⁹⁵ Diese werden, wie die anderen Chalkogenide der Platinmetalle, üblicherweise aus den Elementen im richtigen Verhältnis bei hohen Temperaturen in einem evakuierten und versiegelten Quarzrohr für mehrere Tage hergestellt.⁹⁵

Die Chalkogenide der Platinmetalle, also der Elemente der Gruppen 8 bis 10 der 5. und 6. Periode, haben in den letzten Jahren auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften größere Aufmerksamkeit erhalten, die zu Anwendungen in der Katalyse, in halbleitenden elektronischen Bauelementen sowie der Lithographie führte.⁹⁴ Dabei ist eine Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen und Strukturen wie binäre, pseudobinäre und ternäre Verbindungen mit Spinell-Struktur

Tab. 1.2: Kristallographische Daten intermetallischer Pd/Se-Verbindungen (Wiederdarstellung aus Referenz 95a).

Phase	Struktur	Gitterkonstanten [Å]		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Pd ₉ Se ₂	Trigonal	–	–	–
Pd ₄ Se	Tetragonal	5.2324	–	5.6470
Pd ₇ Se ₂	Monoklin	9.441	5.370	5.495
Pd ₃₄ Se ₁₁	Monoklin	21.413	5.504	12.030
Pd ₇ Se ₄	Orthorhombisch	10.162	6.863	5.375
Pd ₁₇ Se ₁₅	Kubisch	10.606	–	–
PdSe	Tetragonal	11.5646(6)	–	6.9978(6)
PdSe ₂	Orthorhombisch	5.741	5.866	7.691

Unter den Seleniden des Palladiums ist dabei insbesondere Pd₁₇Se₁₅ auf Grund seiner hohen thermischen Stabilität, seiner guten katalytischen Aktivität⁹⁶ und seines supraleitenden Verhaltens in den Fokus der Forschung gerückt. Dieses besitzt eine große Elementarzelle mit vier kristallographisch unterschiedlichen Palladiumatomen (Abbildung 1.13) und ist isostrukturell zu Rh₁₇S₁₅, welches ebenfalls für seine supraleitenden Eigenschaften bekannt ist.⁹⁷ Pd₁₇Se₁₅-Nanopartikel wurden unter anderem durch thermische Zersetzung von Palladium Diselenoimidodiphosphinaten,⁹⁸ Selenoureato-,⁹⁹ Benzylselenolato,¹⁰⁰ 2-(Diethylamino)ethylselenolato,¹⁰¹ Selenocarboxylato-¹⁰² und Selenoether-Komplexen⁹⁶ hergestellt und für die Katalyse von C-C- und C-O-Kupplungsreaktionen verwendet.⁹⁶

2 Zielsetzung und Motivation

Definitionsgemäß sind ionische Flüssigkeiten Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C, welche aus schwach koordinierenden Anionen und Kationen aufgebaut sind. Sie weisen eine hochstrukturierte intrinsische Nanostruktur auf, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische und Van-der-Waals Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Diese Nanostruktur kann in der Synthese von Nanopartikeln genutzt werden, um diese durch Einlagerung in das vorhandene supramolekulare Netzwerk elektrosterisch zu stabilisieren, ohne dabei die Oberflächeneigenschaften der Partikel zu verändern. In Zusammenhang mit einem vernachlässigbaren Dampfdruck, einer relativ hohen thermischen Stabilität und der Eigenschaft Mikrowellenstrahlung effektiv zu absorbieren macht dies ionische Flüssigkeiten zu besonders Reaktionsmedien in der Synthese unterschiedlichster Nanostrukturen. Dabei liegt der Fokus der Forschung auf Grund ihrer, in der hohen Oberfläche begründeten, katalytischen Aktivität verstärkt auf der Synthese von Metallnanopartikeln. Dementsprechend ist die Synthese Metallchalkogenid-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten im Vergleich unterrepräsentiert, wobei diese bereits seit Jahrzehnten, auf Grund ihrer vielfältigen und einstellbaren elektronischen und optoelektronischen Eigenschaften, zu den „Spitzenreitern“ in den Bereichen der Nanotechnologie und Materialwissenschaften gehören.

Im Zuge dieser Arbeit wurde daher die Synthese von Metallchalkogenid-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten untersucht. Der Fokus lag dabei zum einen auf der gezielten Herstellung, Verwendung und Weiterentwicklung molekularer Vorläuferverbindungen in Hinblick auf eine mikrowellengestützte Nanopartikelsynthese. Zum anderen galt es den Einfluss ionischer Flüssigkeiten auf Faktoren wie Partikelwachstum, Partikelform, Partikelgröße und Phasenzusammensetzung der erhaltenen Nanopartikel kritisch zu analysieren.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Dissertation wurden in Form von Veröffentlichungen in internationalen Journalen publiziert. Die Publikationen werden so präsentiert, wie sie in der wissenschaftlichen Fachzeitschriften erschienen sind. Es handelt sich um vollständige Publikationen mit eigenen Referenzlisten, Abbildungen, Schemata und Tabellen, welche nicht der Nummerierung dieser Dissertation, sondern der Nummerierung der entsprechenden Publikation selbst folgen. Jede Veröffentlichung wird durch ein Kurzprofil eingeleitet, das den Namen der Zeitschrift, den eigenen Beitrag zum Werk [%] und eine kurze Zusammenfassung enthält. Weiter werden noch nicht veröffentlichte Ergebnisse in einem zusätzlichen Abschnitt dargelegt.

- 3.1 Bis((dialkylamino)alkylselenolato)metal complexes as precursors for microwave-assisted synthesis of semiconductor metal selenide nanoparticles of zinc and cadmium in the ionic liquid [BMIm][BF₄]¹²¹**
- 3.2 Silver, Gold, Palladium, and Platinum N-heterocyclic Carbene Complexes Containing a Selenoether-Functionalized Imidazol-2-ylidene Moiety¹⁰⁴**
- 3.3 Thermodynamic properties of selenoether-functionalized ionic liquids and their use for the synthesis of zinc selenide nanoparticles¹⁰⁵**
- 3.4 Unveröffentlichte Ergebnisse**

3.1 Bis((dialkylamino)alkylselenolato)metal complexes as precursors for microwave-assisted synthesis of semiconductor metal selenide nanoparticles of zinc and cadmium in the ionic liquid [BMIm][BF₄]

Karsten Klauke, Björn Hahn, Kai Schütte, Juri Barthel, Christoph Janiak

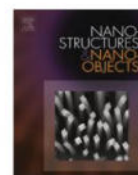
Nano-Structures & Nano-Objects **2015**, 1, 24–31.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoso.2015.06.001>¹²¹

Ausgehend von drei strukturell verwandten Diseleniden ((Dimethylamino)-ethyldiselenid, (Diethylamino)ethyldiselenid und (Dimethylamino)propyldiselenid) wurden insgesamt sechs verschiedene Bis(dialkylamino)alkylselenolato-Komplexe mit Zink und Cadmium hergestellt und in einer mikrowellengestützten Synthese in der ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF₄] zu den entsprechenden Metallchalkogenid Nanopartikeln zersetzt. Dabei wurden im Vergleich zu klassischen Methoden darauf geachtet wie sich die Variationen des Ligandensystems sowie unterschiedliche Zersetzungszeiten auf die Nanopartikelsynthese, in Bezug auf Größe, Form, Kristallinität und Kristallphase der hergestellten Nanopartikel, auswirken. Neben der ionischen Flüssigkeit wurden dabei keine weiteren Stabilisatoren für die Darstellung der ZnSe bzw. CdSe Nanopartikel verwendet. Die Charakterisierung der erhaltenen Dispersionen in der [BMIm][BF₄] erfolgte durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, energiedispersive Röntgenspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass die Zersetzung der Zink- und Cadmiumverbindungen in der fluorhaltigen IL zu sphärischen, kristallinen und leicht agglomerierten Nanopartikeln führte. Während die Zersetzung der Zinkverbindungen zur Bildung hexagonalem und kubischem ZnSe mit einem Partikeldurchmesser zwischen 4 – 7 nm führte, ergab die Zersetzung der Cadmiumverbindungen ausschließlich hexagonales CdSe mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 10 – 19 nm. Anders als bei der ebenfalls untersuchten Synthese ausgehend von zwei Vorläufersubstanzen wurde dabei die Bildung von ZnF₂ oder CdF₂ nicht beobachtet. Zusätzlich führte eine Verlängerung der Zersetzungszeit von 5 auf 15 Minuten meist zu vergleichbaren Ergebnissen hinsichtlich Partikelgröße und Kristallphase. Im Vergleich mit der „Hot-Injection“ Methode, welche oft ein stark mit der Reaktionszeit voranschreitendes Partikelwachstum zeigt, deutet dies auf einen entscheidenden Einfluss der ionischen Flüssigkeit auf Wachstum und Stabilisierung der Nanopartikel hin.

Anteil an der Veröffentlichung:

- Synthese und Charakterisierung der Dieselenide und Vorläuferverbindungen, sowie mikrowellengestützte Zersetzung der Verbindungen zu Nanopartikeln mit Unterstützung durch Herrn Björn Hahn.¹⁰³
- Unterstützung bei den TEM-Aufnahmen erfolgte durch Herrn Dr. Juri Barthel und Herrn Dr. Kai Schütte.
- Erstellen des Manuskripts mit Abbildungen und Tabellen.
Korrekturen erfolgten durch Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.



Bis((dialkylamino)alkylselenolato)metal complexes as precursors for microwave-assisted synthesis of semiconductor metal selenide nanoparticles of zinc and cadmium in the ionic liquid [BMIm][BF₄]



Karsten Klauke^a, Björn Hahn^a, Kai Schütte^a, Juri Barthel^b, Christoph Janiak^{a,*}

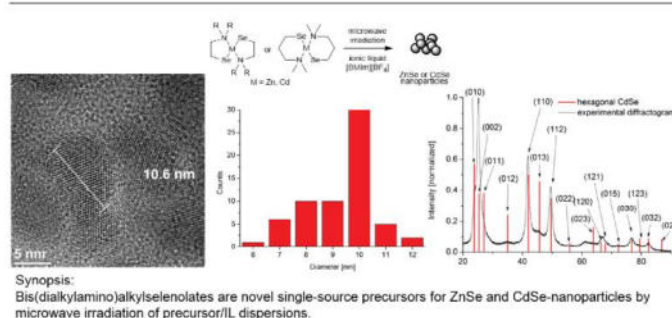
^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

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

HIGHLIGHTS

- (Dialkylamino)alkylselenolates as new single-source precursors for ZnSe and CdSe-NPs.
- ZnSe- and CdSe-NPs were obtained by microwave irradiation of precursor/IL suspensions.
- Obtained particles were mostly spherical, crystalline and only slightly agglomerated.
- No further stabilizing agents needed and no formation of metal fluorides observed.
- For ZnSe the particle diameter was 4–7 nm, while for CdSe the diameter was 10–19 nm.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 February 2015

Received in revised form

6 May 2015

Accepted 7 June 2015

Dedicated to Prof. Dr. Manfred Scheer on the occasion of his 60th birthday

Keywords:

Metal selenide

Ionic liquid

Zinc selenide

Cadmium selenide

Microwave irradiation

Nanoparticles

ABSTRACT

Based on (dimethylamino)ethylselenide, (diethylamino)ethylselenide and (dimethylamino)propylselenide six different bis((dialkylamino)alkylselenolates with zinc and cadmium were decomposed by microwave irradiation in the ionic liquid (IL) 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([BMIm][BF₄]) to give the respective metal selenide nanoparticles. In comparison to common methods like the hot injection method attention was paid how variations of the ligand system and different decomposition times affect the nanoparticle synthesis with respect to size, shape, crystallinity and crystal phase. The decomposition of the single-source zinc and cadmium precursors in the fluoros IL led mostly to spherical, crystalline and only slightly agglomerated nanoparticles. No formation of ZnF₂ or CdF₂ was observed which is different from the known dual-source synthesis. In case of the zinc precursors, hexagonal and cubic ZnSe with a particle diameter between 4–7 nm were obtained, whereas in case of the cadmium precursors hexagonal CdSe with an average particle diameter of 10–19 nm were prepared. An increase in decomposition time from 5 to 15 min at 250 °C mostly led to similar results concerning the particle size and crystal phase which is different from the hot injection method, thereby suggesting that the IL has a decisive role for nanocrystal growth and stabilization. No further stabilizing agents were necessary to reproducibly prepare ZnSe or CdSe particles with an average diameter below 10 or 20 nm,

* Corresponding author. Fax: +49 0 211 8112287.

E-mail address: janik@uni-duesseldorf.de (C. Janiak).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoso.2015.06.001>

2352-507X/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

respectively. All dispersions of the metal selenide nanoparticles in [BMIm][BF₄] were characterized by high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray powder diffraction (PXRD).

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

One of the emerging areas of nanotechnology is the field of semiconductor nanoparticles, whose interesting properties have attracted much attention in the past few decades. One of the most important concepts in relation to semiconductor nanoparticles is the quantum confinement which describes the particle-size-dependent discretization of the electronic energy levels. Among others this has direct influence on the thermoelectric and optoelectric properties of the material. Therefore, due to various possible applications especially II–VI and IV–VI semiconductors such as ZnSe, CdSe or PbSe belong to the best studied systems of this class of materials. They can be used in LEDs, photovoltaics, biological imaging, thermoelectric devices or single-electron transistors [1–11]. In terms of selenium-containing semiconductor nanoparticles a wide variety of starting materials is known [1,12–14]. In the literature metal selenide nanoparticles are mostly prepared by a dual-source approach from the reaction of different metal salts like M₂SO₄ or M(OAc)₂ and Na₂SeO₃ [1,15]. The metal complexes of aminoalkylselenoles like selenocysteamine for example have proven to be excellent single-source precursors for the preparation of metal selenide nanoparticles. Most of these complexes are air and moisture stable solids with moderate decomposition temperatures and are easily synthesized through cleavage of the respective diselenide (Scheme 1) [12–14].

One of the main goals of nanomaterial science is to develop economically and environmentally efficient methods for the design of novel nanostructured materials, preparation of thin films and highly dispersed systems, as well as the fabrication of functional nanostructures. Common methods for the synthesis of semiconductor nanoparticles include ball milling and chemical vapor deposition processes as well as precipitation methods. In wet chemical precipitation, sterically demanding stabilizing agents like hexadecylamine (HDA) or trioctylphosphine oxide (TOPO) have to be used to stabilize the nanoparticles and to prevent agglomeration. Another notable fact is, that in other methods like the classical hot injection method the particle size increases drastically with the reaction time, except when working in non-coordinating solvents like 1-octadecene, where the final size is quickly reached and remains stable for long time [1].

Due to their unique physicochemical properties ionic liquids, especially room temperature ionic liquids like 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [BMIm][BF₄], have recently received attention as media for the synthesis of different types of nanoparticles [16–21] and inorganic materials [22,23] such as metal oxides including ZnO [24] or CuO semiconductor nanoparticles [25,26], metal chalcogenides [27,28], polynuclear metal complexes [29–31]. Among others, the properties of ILs include a high dielectric constant, polarity, thermal stability and a negligible vapor pressure. The stabilization of nanoparticles in ionic liquids is based on the integration of the particles in the network-like structure of the ionic liquid by weakly coordinating interactions, resulting in an enhancement of the repulsive energy [32–34]. Furthermore, through choice of the anion and cation, ionic liquids can be specifically designed for different tasks. Accordingly, a variety of different techniques and methods has been employed,

including solvothermal [35–38], sol–gel [39–41], electrodeposition [42,43] and radiation assisted syntheses [44–50]. However, reports about the preparation of semiconductor nanoparticles in ionic liquids are quite rare [15,27,51,52]. There are gaps, for example in the selection of suitable precursors and methods, as well as in the investigation of the growth and shape-determining processes. Although ionic liquids are still expensive, their recycling makes progress and ILs are often considered a “green” alternative to classical organic solvents due to their less-harmful nature [53]. Therefore, we describe here for the first time the microwave assisted decomposition of single-source (alkylamino)alkylselenolates precursors of zinc and cadmium (1–6) in an ionic liquid, here [BMIm][BF₄]. Initial attempts to form MSe from metal acetate hydrates and bis(dialkylamino)alkyldiselenides in a dual-source approach yielded samples where the X-ray powder diffraction pattern showed the formation of MSe (M = Zn or Cd), albeit together with MF₂ impurities from the reaction with the BF₄[−] anion of the IL (Figure S1 in Suppl. Mater.). In the literature the formation of MF₂ impurities is prevented through the use of non-fluoride containing ILs, such as [BMIm][EtSO₄] [15].

In this work we test the single-source approach to prevent the formation of metal fluorides from BF₄[−] in the fluorine IL. Different from most other methods like the hot injection method we show that variations in ligand system of the precursor and different decomposition times do not affect the nanoparticle synthesis in the IL. Also, no further stabilizing agents are needed to reproducibly prepare MSe particles with average diameters of less than 20 nm.

2. Results and discussion

2.1. Precursor compounds

The synthesis of the bis((dialkylamino)alkylselenolato)metal(II) compounds is depicted in Scheme 1 and follows the literature [12,13,54].

2.2. Thermogravimetric analysis of Zn complexes 1–3

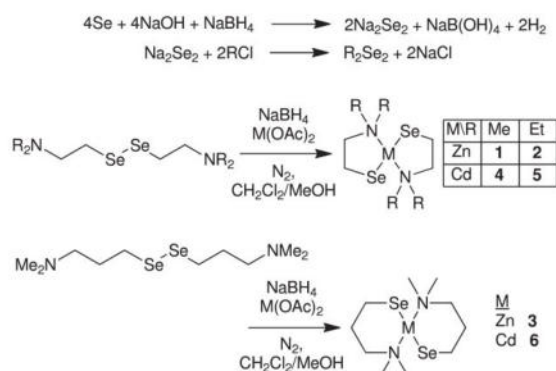
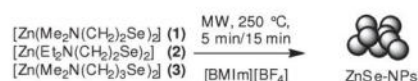
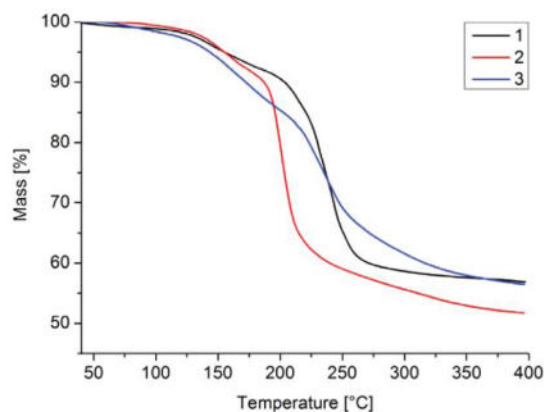
The thermogravimetric analysis of the prepared bis((dialkylamino)alkylselenolato)zinc(II) complexes (1–3) (Fig. 1) verifies their decomposition temperature of about 250 °C, which corresponds to similar zinc selenolate complexes in the literature [13]. The residual mass (Δm) is close to the expected values for ZnSe ($\Delta m_{\text{theor.}}$), as shown in Table 1. Also formation of ZnSe as decomposition product was positively identified by X-ray powder diffraction of the residues (Figure S2 in Suppl. Mater.). The diffraction patterns showed the formation of either hexagonal or cubic ZnSe (Table 1).

2.3. ZnSe-NPs in [BMIm][BF₄]

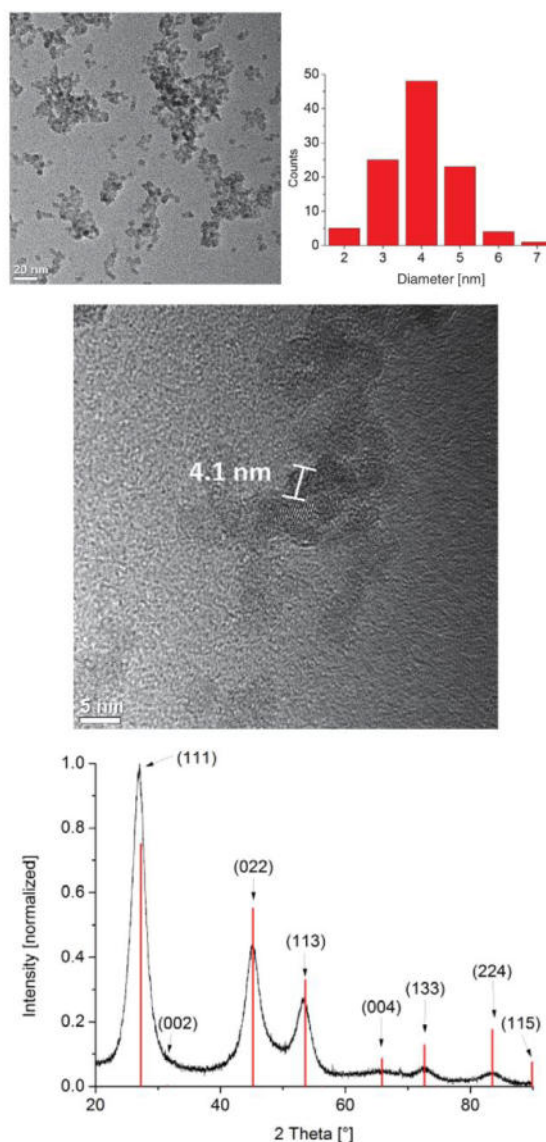
Dispersions of pure ZnSe nanoparticles in [BMIm][BF₄] were obtained by suspending a defined amount of the respective precursor in the ionic liquid and then decomposing it via microwave assisted heating for 5 or 15 min at 250 °C as shown in Scheme 2.

Table 1Thermogravimetric analyses of selenolate zinc precursors (**1–3**) and crystal phase of ZnSe formed.

Precursor	Δm [%]	$\Delta m_{theor.}$ [%]	Decomp. temp. (°C)	ZnSe crystal system ^a
1	43	39	220	hexagonal P6 ₃ mc
2	48	45	210	cubic F-43m
3	43	43	215	cubic F-43m

^a From PXRD analysis of the residue of the thermal analysis (cubic ZnSe, reference: COD-database: 9008857; hexagonal ZnSe, reference: COD-database: 9008879).**Scheme 1.** Synthesis of the bis((dialkylamino)alkylselenolato)metal(II) precursors.**Scheme 2.** Decomposition of the bis((dialkylamino)alkylselenolato)zinc(II) complexes (**1–3**) to ZnSe-NPs.**Fig. 1.** Thermogravimetric analyses of bis((alkylamino)alkylselenolato)zinc(II) complexes (**1–3**).

In Fig. 2 the HR-TEM images of ZnSe nanoparticles obtained after the decomposition of **2** for 5 min indicate agglomerated, spherical and crystalline particles with a diameter distribution of 4.7 ± 1.3 nm. The particle diameter determined by the Scherrer equation from the corresponding powder diffraction pattern (Fig. 2) was 4.3 ± 0.5 nm (Table 2). In addition, the diffraction pattern of this sample proves the formation of the expected product. The decomposition of the same precursor for 15 min gave similar results despite the reaction time being three times longer. The particle diameter distribution from TEM (Figures S9 and S10 in Suppl. Mater.) was 4.4 ± 1.1 nm again in good agreement with

**Fig. 2.** HR-TEM images (top left and middle) of cubic ZnSe-NPs from decomposition of **3** (5 min, 250 °C) in [BMIm][BF₄], particle diameter distribution (top right) and PXRD-pattern (bottom) with cubic ZnSe reference (red COD-database: 9008879). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the diameter determined from the powder diffraction pattern as 4.8 ± 1.0 nm.

Decomposition of the bis((alkylamino)alkylselenolato)zinc(II) complexes (**1–3**) led mostly to cubic ZnSe. Thereby impurities of

Table 2
Results of the microwave assisted synthesis of ZnSe NPs from **1–3** in [BMIm][BF₄].

Precursor	Ø-NPs TEM ^a (nm)	Ø-NPs PXRD ^b (nm)	ZnSe crystal system ^c	E _{gap} (eV) ^d
1 (5 min)	7.0 ± 1.9 ^{e,f}	4.0 ± 0.8 ^e	hexagonal P6 ₃ mc	3.02
1 (15 min)	5.0 ± 2.3 ^f	4.2 ± 0.4	cubic F-43m	3.21
2 (5 min)	4.7 ± 1.3	4.3 ± 0.5	cubic F-43m	3.26
2 (15 min)	4.4 ± 1.1	4.8 ± 1.0	cubic F-43m	3.32
3 (5 min)	4.0 ± 0.9	4.2 ± 0.7	cubic F-43m	3.40
3 (15 min)	4.7 ± 2.1	4.5 ± 0.7	cubic F-43m	3.26

^a Value with standard deviation σ .

^b From the PXRD analysis of ZnSe-NPs with a Scherrer factor of 1.

^c From the PXRD analysis of ZnSe-NPs (cubic ZnSe, reference: COD-database: 9008857; hexagonal ZnSe, reference: COD-database: 9008879).

^d From Ø-NPs TEM with $m_e^* = 0.21 m_e$, $m_h^* = 0.60 m_e$ and E_{bulk} (at 300 °C) = 2.821 eV [57,58]; we chose the TEM diameter over the PXRD diameter as we view the TEM value as more accurate.

^e The difference in the average particle diameter determined by TEM and by the Scherrer equation in case of precursor **1** (5min) is explained by peak broadening in the powder diffraction pattern due to the strain induced by crystal imperfection and distortions in the hexagonal (instead of cubic) crystal system.

^f Concerning the decrease of size from TEM for NPs from **1** with increasing time we note the high variance (1σ). In view of this variance we cannot assign much significance to the diameter difference.

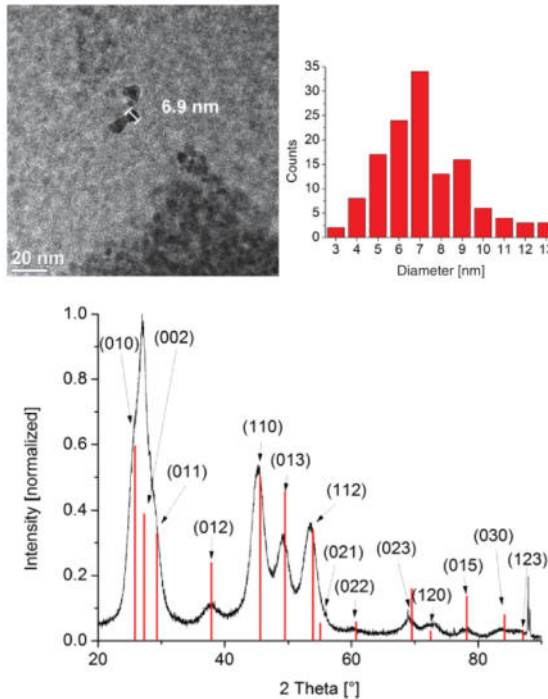


Fig. 3. HR-TEM image (top left) of hexagonal ZnSe-NPs from decomposition of **1** (5 min, 250 °C) in [BMIm][BF₄], particle diameter distribution (top right) and PXRD-pattern (bottom) with hexagonal ZnSe, reference (red COD-database: 9008879). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

hexagonal ZnSe cannot be ruled out due to the generally broad reflections and the appearance of a shoulder at about 50° 2-theta in the powder diffraction pattern.

The formation of hexagonal ZnSe particles could only be observed in case of the decomposition of **1** within 5 min. The phase change from cubic to hexagonal does not influence the particle size, as shown in Fig. 3. While the average diameter of the cubic ZnSe particles after 5 or 15 min decomposition time was typically between 4–5 nm (Table 2), the diameter of the hexagonal ZnSe nanoparticles was 7.0 nm. No additional stabilizing agents were necessary to reproducibly achieve such a small particle size. The significant difference in the average particle diameter determined

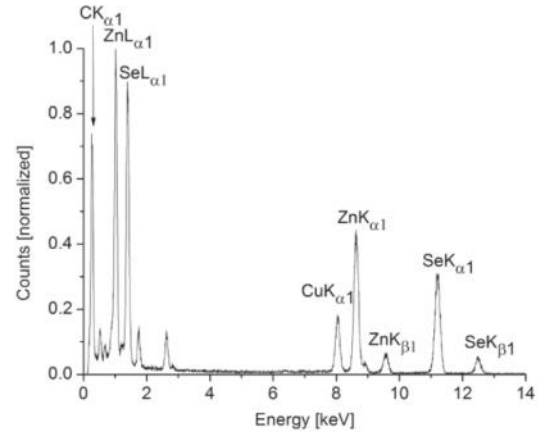


Fig. 4. EDX-spectrum of ZnSe-NPs from decomposition of **1** within 15 min.

by TEM and by Scherrer equation (Table 2) can be explained by peak broadening in the powder diffraction pattern due to the strain induced by crystal imperfection and distortions in the hexagonal crystal system.

For further characterization of the nanoparticles energy-dispersive X-ray spectra of each sample were recorded, as exemplified in Fig. 4. The spectrum shows, in addition to the signals of the carbon and copper containing sample holder no unexpected impurities. The quantification of the signals yields a molar ratio of nearly 1:1 for zinc and selenium, which also supports the formation of ZnSe nanoparticles.

Based on the “effective mass approximation” (EMA), Brus gave the first theoretical calculation for semiconductor nanoparticles [55]. By using a simplified form of the Brus equation (Eq. (1)) [56] the band gap energies of the synthesized ZnSe nanoparticles can be determined.

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{bulk}} + \frac{h^2}{8r^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right]. \quad (1)$$

Here E_{bulk} is the band gap energy of the bulk material, h is Planck constant, r is the radius of the particle and m_e and m_h are the effective masses of the electron and the resulting hole. The calculated values of the band gap energies of the prepared ZnSe nanoparticles are listed in Table 2. Considering the small size of the synthesized particles a UV-Vis reflectance spectrum of the cubic ZnSe particles obtained by decomposition of **1** within 15 min was recorded as an example (Fig. 5). The particles were precipitated

Table 3
Thermal analysis of the cadmium precursors (**4–6**) and analysis of the resulting residues by PXRD.

Precursor	Δm (%)	$\Delta m_{\text{theor.}}$ (%)	Decomp. temp. (°C)	CdSe crystal system ^a
4	38	35	150	hexagonal P6 ₃ mc
5	39	39	165	hexagonal P6 ₃ mc
6	39	39	155	hexagonal P6 ₃ mc

^a From PXRD analysis of the residue of the thermal analysis (hexagonal CdSe, reference: COD-database: 9008863).

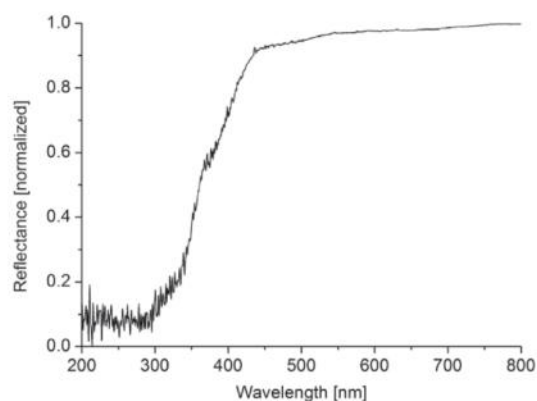


Fig. 5. UV-Vis reflectance spectrum of freshly prepared ZnSe-NPs from decomposition of **1** within 15 min.

upon addition of acetonitrile. The UV-Vis reflectance spectrum shows an absorption edge at 371 nm (at the inflection point). From $E = h \cdot c / \lambda$ this translates into a band gap energy of the particles of 3.34 eV, which corresponds relatively well to the calculated value of 3.21 eV (Table 2).

In all prepared ZnSe samples no significant fluorescence could be observed upon irradiation with a UV lamp of the precipitated nanoparticles.

2.4. Thermogravimetric analysis of Cd complexes **4–6**

For the bis((dialkylamino)alkylselenolato)cadmium(II) complexes (**4–6**) the thermogravimetric analysis (Fig. 6) indicates a lower decomposition temperature as the respective zinc complexes. The Cd complexes already start to decompose at temperatures of about 160 °C, which corresponds to known selenolate complexes of cadmium [12]. The residual mass (Δm) matches the expected values for CdSe ($\Delta m_{\text{theor.}}$) (Table 3). The formation of hexagonal CdSe as decomposition product was positively identified by X-ray powder diffraction (Figure S2 in Suppl. Mater.).

2.5. CdSe-NPs in [BMIm][BF₄]

CdSe/IL nanoparticle dispersions were obtained in the same manner as described above for the ZnSe nanoparticles. A defined amount of the precursor was suspended in ionic liquid and then decomposed by microwave assisted heating for 5 or 15 min at 250 °C as shown in Scheme 3.

Fig. 7 shows the CdSe particles obtained by decomposition of **6** within 5 min. The microwave assisted synthesis led to agglomerated, spherical and crystalline particles of hexagonal CdSe. The particle diameter distribution of the sample by TEM was 9.3 ± 1.3 nm, matching the particle diameter determined by the Scherrer equation as 7.9 ± 0.7 nm (Table 3).

The decomposition of the same precursor (**6**) for 15 min showed similar results with a particle diameter distribution (Figures S28

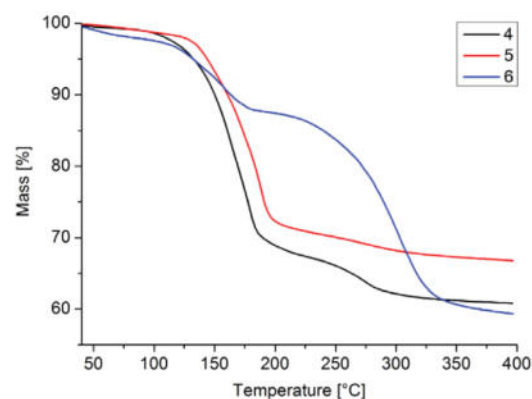


Fig. 6. Thermogravimetric analyses of bis((dialkylamino)alkylselenolato)cadmium(II) complexes (**4–6**).



Scheme 3. Decomposition of the bis((dialkylamino)alkylselenolato)cadmium(II) complexes (**4–6**).

and S29 in Suppl. Mater.) of 10.9 ± 1.7 nm and a diameter determined from the powder diffraction pattern by the Scherrer equation of 7.8 ± 0.5 nm. The decomposition of bis((dialkylamino)alkylselenolato)cadmium(II) complexes led to the formation of hexagonal CdSe with an average particle diameter between 10–19 nm. In comparison to the ZnSe particles, the obtained CdSe nanoparticles were not only larger, also the overall particle diameter distribution was wider, as can be seen in Table 4. A significant amount of strain on the lattice structure of the CdSe particles was determined to be responsible for peak broadening in the powder diffraction patterns, which can also be confirmed by the formation of an additional reflection at $\sim 61^\circ$ 2-theta. The extent of the strain was approximately calculated by a Williamson–Hall analysis considering a Pseudo-Voigt function and a Scherrer factor of 1 [59,60] as listed in Table 4. Even when the strain correction is taken into account, the corrected PXRD particle diameters differ from the TEM ones, which indicates an anisotropic amount of defects in the particles. The occurrence of defects in the crystal system, as well as their larger diameter may be induced by the reaction temperature and the reaction time.

For further characterization energy-dispersive X-ray spectra were recorded for each sample as exemplified in Fig. 8. Except for the signals of carbon and copper, which originate from the sample holder, only signals for cadmium and selenium can be seen. The quantification of the signals shows a molar ratio of nearly 1:1 for cadmium and selenium in each case. This is also evidence for the formation of CdSe nanoparticles.

From the example of an UV-Vis reflectance spectrum of the CdSe particles obtained from **4** within 5 min. (Fig. 9) with an absorption edge at 691 nm a band gap energy of 1.79 eV was

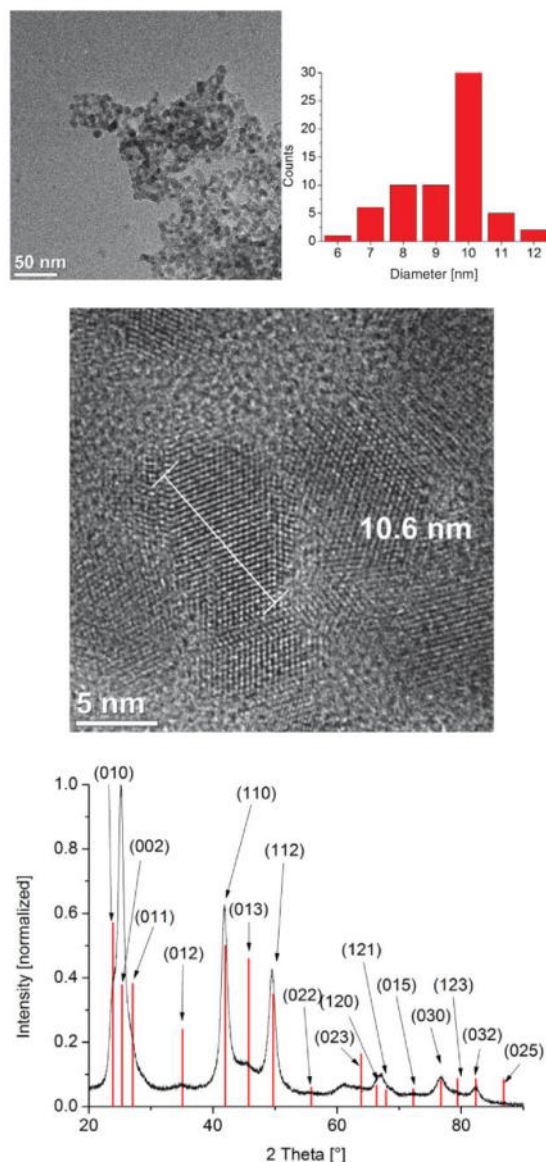


Fig. 7. CdSe-NPs from decomposition of **6** (5 min, 250 °C). HR-TEM images (top left and bottom), particle diameter distribution (top right) and PXRD-pattern (hexagonal CdSe, reference (red); COD-database: 9008863). Additional TEM images are given in Figure S26. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

calculated. This matches the value of 1.79 eV calculated from the particle diameter using the simplified Brus equation (Table 4).

Also in case of the CdSe nanoparticles no significant fluorescence could be observed upon UV-irradiation of the precipitated particles.

3. Conclusions

Aminoalkylselenolate metal precursors are well suited for the microwave-assisted synthesis of ZnSe and CdSe nanoparticles in ionic liquids. In all cases nanoparticles could be obtained without the use of other stabilizing agents besides the IL. Hexagonal and

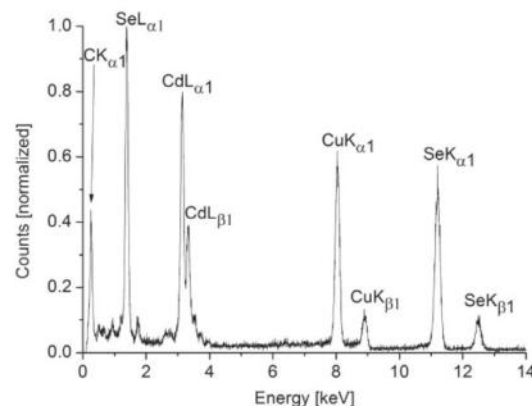


Fig. 8. EDX-spectrum of CdSe-NPs from decomposition of **4** within 15 min.

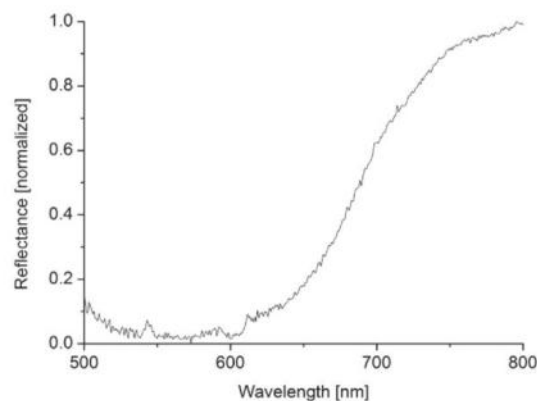


Fig. 9. UV-Vis reflectance spectrum of freshly prepared CdSe-NPs from decomposition of **4** within 5 min.

cubic ZnSe with a particle diameter between 4–7 nm were prepared. From the cadmium precursors hexagonal CdSe nanoparticles with an average particle diameter of 10–19 nm were obtained. No metal fluorides are observed despite the use of a fluoros IL (different from seen before in the dual source approach). Slight variations in ligand system or different decomposition times do only affect the particle diameter of the CdSe nanoparticles. For the cubic ZnSe particles there seems to be no influence, which is different from other known syntheses [1,15]. Furthermore there seems to be some strain to the hexagonal crystal system of ZnSe and CdSe, which in case of the CdSe particles may be caused by the high reaction temperature. For the chosen conditions it can be assumed that the ionic liquid has the decisive influence on the size, shape and crystallinity of the particles.

4. Experimental section

4.1. General remarks

Standard Schlenk techniques under inert gas atmosphere (N₂) were used for the syntheses of the Complexes. Methanol and n-hexane were dried over molecular sieves 3 Å; other common solvents were of solvent grade quality. 3-Dimethylamino-1-propyl chloride hydrochloride 99%, 2-Dimethylamino-1-ethyl chloride hydrochloride 99% and 2-Diethylamino-1-ethyl chloride hydrochloride 99% were received by Acros Organics, potassium borohydride 99.99% by Merck, selenium powder 99.99% by Strem,

Table 4
Results of the microwave assisted synthesis of CdSe-NPs.

Precursor	Ø-NPs TEM ^a (nm)	Ø-NPs PXRD ^b (nm)	Non-linear strain ^c (%)	Ø-NPs PXRD W-H ^{b,c} (nm)	CdSe crystal system ^d	E _{gap} (eV) ^e
4 (5 min)	15.4 ± 1.5	10.5 ± 1.3	0.38 ± 0.09	14.7 ± 2.1	hexagonal P6 ₃ mc	1.79
4 (15 min)	18.9 ± 3.3	8.0 ± 1.8	0.67 ± 0.31	11.4 ± 3.3	hexagonal P6 ₃ mc	1.76
5 (5 min)	11.9 ± 2.5	11.6 ± 0.8	0.91 ± 0.27	15.6 ± 4.9	hexagonal P6 ₃ mc	1.82
5 (15 min)	18.6 ± 2.9	9.6 ± 1.3	0.57 ± 0.15	15.1 ± 3.1	hexagonal P6 ₃ mc	1.76
6 (5 min)	9.3 ± 1.3	7.9 ± 0.7	0.53 ± 0.25	11.8 ± 2.0	hexagonal P6 ₃ mc	1.89
6 (15 min)	10.9 ± 1.7	7.8 ± 0.5	0.63 ± 0.15	11.1 ± 1.8	hexagonal P6 ₃ mc	1.84

^a Value with standard deviation σ .^b From the PXRD analysis of CdSe-NPs with a Scherrer factor of 1.^c From Williamson–Hall plot (Pseudo-Voigt).^d From the PXRD analysis of CdSe-NPs (hexagonal CdSe, reference: COD-database: 9008863).^e From Ø-NPs TEM with $m_e^* = 0.14 m_e$, $m_h^* = 0.45 m_e$ and E_{bulk} (at 300 °C) = 1.714 eV [61]; we chose the TEM diameter over the PXRD diameter as we view the TEM value as more accurate.

zinc(II) acetate dihydrate, cadmium(II) acetate dihydrate by Merck. The IL 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate was synthesized from 1-methylimidazol following the literature [62].

4.2. Instrumentation

The synthesis of metal selenide nanoparticles was carried out by decomposition of the precursors in the CEM Discover microwave reactor system.

The ¹H-, ¹³C- and ⁷⁷Se-NMR-spectra were measured on an Avance III-600 or a Bruker Avance III-300 NMR-spectrometer at 298 K. For the ⁷⁷Se-NMR-measurements a standard solution of KSeCN in D₂O was used.

The thermal analyses were performed on a NETSCH TG Tarsus 300 with a heating rate of 5 K/min.

The measurements of the PXRD-patterns were done at room temperature on a Bruker D2 phaser in 2-theta angles with a Cu-K α -radiation ($\lambda = 1.54182$ Å) at a voltage of 35 kV.

HR-TEM-images and EDX-spectra were collected at the Ernst-Ruska Centre Jülich for Microscopy and Spectroscopy with Electrons (Jülich Research Centre and RWTH Aachen University) on a FEI Tecnai G2 F20 with an acceleration voltage of 200 kV. The particle diameter distributions were determined by Gatan digital micrograph software.

The UV-Vis reflectance spectra were recorded on a SPECORD S600 from Analytik Jena using an integration sphere at ambient temperature.

4.3. General synthesis of the diselenides

In a 250 ml Schlenk-flask 8.00 g selenium (100 mmol) were suspended in 50.0 ml of water. To this suspension 4.00 g NaOH (100 mmol) and 0.50 and 0.50 g (14 mmol) of NaBH₄ dissolved in 10 ml of water were added, resulting in a dark red solution. The mixture was stirred for 1 h at room temperature and then 30 min at 90 °C until the selenium was dissolved completely. After cooling to room temperature the solution was treated with an aqueous solution of one equivalent (100 mmol) of the respective aminoalkyl chloride hydrochloride and 4.00 g (100 mmol) NaOH. The reaction mixture was again stirred 1 h at 70 °C. The reaction mixture was extracted with 20 ml of n-hexane three times, the combined organic phases were treated with magnesium sulfate and the solvent was removed. Finally the oily orange-red product was dried in vacuum.

(Dimethylamino)ethyldiselenide ([Me₂N(CH₂)₂Se]₂)

Yield: 84%–95%, Lit. [54]; 72%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.17 (s, 12 H, CH₃); 2.55 (t, ³J = 7.0 Hz, 4 H, SeCH₂); 2.96 (t, ³J = 7.0 Hz, 4 H, NCH₂); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 28.3 (SeCH₂); 45.2 (CH₃); 60.3 (NCH₂); ⁷⁷Se-NMR (57 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 295.0; MS (EI, 70 eV): m/z =

305 [C₈H₂₀N₂Se₂ + H]⁺; 233 [C₄H₁₁NSe₂]⁺; 153 [C₄H₁₁NSe]⁺; 73 [C₄H₁₁N]⁺; 58 [C₄H₁₀]⁺; 45 [C₂H₆N]⁺.

(Diethylamino)ethyldiselenide ([Et₂N(CH₂)₂Se]₂)

Yield: 71%–75%; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.18 (t, ³J = 7.6 Hz, 12 H, CH₃); 2.48 (t, ³J = 7.6 Hz, 4 H, SeCH₂); 2.56 (q, ³J = 7.3 Hz, 8 H, CH₂); 2.64 (t, ³J = 7.4 Hz, 4 H, NCH₂); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 11.1 (CH₃); 20.3 (SeCH₂); 46.0 (CH₂); 52.9 (NCH₂); ⁷⁷Se-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 294.85; MS (EI, 70 eV): m/z = 261 [C₆H₁₅NSe₂]⁺; 181 [C₆H₁₅NSe]⁺; 100 [C₆H₁₄N]⁺; 86 [C₅H₁₂N]⁺; 58 [C₄H₁₀]⁺.

(Dimethylaminopropyl)diselenide ([Me₂N(CH₂)₃Se]₂)

Yield: 82%–96%, Lit. [54]; 68%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.82 (quin, ³J = 7.2 Hz, 4 H, CH₂); 2.13 (s, 12 H, CH₃); 2.26 (t, ³J = 7.1 Hz, 4 H, SeCH₂); 2.87 (t, ³J = 7.2 Hz, 2 H, NCH₂); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 27.7 (SeCH₂); 28.8 (CH₂); 45.9 (CH₃); 59.0 (NCH₂); ⁷⁷Se-NMR (57 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 314.3; MS (EI, 70 eV): m/z = 167 [C₅H₁₃NSe]⁺; 166 [C₅H₁₂NSe]⁺; 137 [C₄H₁₀Se]⁺; 87 [C₅H₁₃N]⁺; 58 [C₄H₁₀]⁺.

4.4. General synthesis of the zinc and cadmium complexes

In a 100 ml Schlenk-flask 5.00 mmol of the respective diselenide was solved in 10 ml of dry methanol. Under nitrogen atmosphere 12.38 g (10.0 mmol) NaBH₄ was added, resulting in a discoloration of the solution under the formation of hydrogen gas. The selenolate solution was then added drop wise to either a suspension of 5.00 mmol Zn(OAc)₂ · 2H₂O or Cd(OAc)₂ · 2H₂O in 50 ml of dichloromethane or to a solution of the appropriate salt in methanol. The reaction mixture was stirred for 3 h at room temperature. The solvent was removed via rotary evaporation and the resulting residue was taken up with 80 ml of dichloromethane, filtered and washed again with 20 ml of dichloromethane. The resulting pale yellow solution was allowed to stand for crystallization, that a pale yellow microcrystalline solid was obtained.

[Zn(Me₂N(CH₂)₂Se)₂](1)

Yield: 59%–78%, Lit. [13]; 65%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.26 (s, 12 H, CH₃); 2.64 (t, ³J = 7.5 Hz, 4 H, SeCH₂); 3.06 (t, ³J = 7.5 Hz, 4 H, NCH₂); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.7 (SeCH₂); 45.3 (CH₃); 63.2 (NCH₂); TGA (Heating rate: 5 °C/min): Decomp. [°C] = 210; Δm [%] = 43 (39 theor.).

[Zn(Et₂N(CH₂)₂Se)₂](2)

Yield: 25%–35%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.72 (t, ³J = 7.1 Hz, 12 H, CH₃); 2.32 (q, ³J = 7.1 Hz, 8 H, CH₂); 2.50 (t, ³J = 7.2 Hz, 4 H, SeCH₂); 2.64 (t, ³J = 7.0 Hz, 4 H, NCH₂); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 11.1 (CH₃); 20.3 (SeCH₂); 46.0 (CH₂); 52.9 (NCH₂); TGA (Heating rate: 5 °C/min): Decomp. [°C] = 210; Δm [%] = 48 (45 theor.).

[Zn(Me₂N(CH₂)₃Se)₂](3)

Yield: 58%–67%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.61 (quin, ³J = 7.0 Hz, 4 H, CH₂); 1.92 (s, 12 H, CH₃); 2.0 (t, ³J = 6.8 Hz, 2 H, SeCH₂); 2.64 (t, ³J = 7.2 Hz, 2 H, NCH₂); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 27.1 (SeCH₂); 28.1 (CH₂); 44.8 (CH₂); 58.32 (NCH₂); TGA (Heating rate: 5 °C/min): Decomp [°C] = 210; Δm [%] = 43 (43 theor.).

[Cd(Me₂N(CH₂)₂Se)₂](4)

Yield: 51%, Lit. [12]: 68%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.27 (s, 12 H, CH₃); 2.65 (t, ³J = 7.2 Hz, 4 H, SeCH₂); 3.05 (t, ³J = 7.2 Hz, 4 H, NCH₂); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 28.1 (SeCH₂); 45.1 (CH₃); 60.3 (NCH₂); TGA (Heating rate: 5 °C/min): Decomp. [°C] = 155; Δm [%] = 38 (35 theor.).

[Cd(Et₂N(CH₂)₂Se)₂](5)

Yield: 17%–32%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.81 (t, ³J = 6.9 Hz, 12 H, CH₃); 2.32 (q, ³J = 7.0 Hz, 8 H, CH₂); 2.37–2.67 (m, 8 H, SeCH₂ & NCH₂); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 11.4 (CH₃); 20.8 (SeCH₂); 46.3 (CH₂); 53.3 (NCH₂); TGA (Heating rate: 5 °C/min): Decomp. [°C] = 185; Δm [%] = 34 (42 theor.).

[Cd(Me₂N(CH₂)₃Se)₂](6)

Yield: 18%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.90 (quin, ³J = 7.2 Hz, 4 H, CH₂); 2.21 (s, 12 H, CH₃); 2.35 (t, ³J = 7.1 Hz, 2 H, SeCH₂); 2.94 (t, ³J = 7.4 Hz, 2 H, NCH₂); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 27.1 (SeCH₂); 28.1 (CH₂); 44.8 (CH₃); 58.3 (NCH₂); TGA (Heating rate: 5 °C/min): Decomp. [°C] = 225; Δm [%] = 39 (39 theor.).

4.5. General synthesis of ZnSe- and CdSe-NPs in [BMIm][BF₄]

Dispersions with 1-mass% of the respective metal selenide in ionic liquid were received by suspending the required amount of the corresponding selenolate complex in [BMIm][BF₄]. The decomposition was carried out under microwave irradiation (40 W, 250 °C) for either 5 or 15 min. The gaseous byproducts were removed under reduced pressure. For the analysis of the particles, they were first precipitated with acetonitrile, and then washed several times.

Acknowledgment

Authors are thankful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for grant Ja466/31-1 within the priority project SPP 1708.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanos.2015.06.001>.

References

- [1] M.L. Landry, T.E. Morrell, T.K. Karagounis, C.-H. Hsia, C.Y. Wang, J. Chem. Educ. 91 (2014) 274–280.
- [2] W. Huynh, X.G. Peng, A.P. Alivisatos, Adv. Mater. 11 (1999) 923–928.
- [3] C.E. Fritts, Dingler's Polytechnisches J. 258 (1886) 44–45.
- [4] (a) W.C.W. Chan, S. Nie, Science 281 (1998) 2016–2020;
- (b) D.R. Larson, W.R. Zipfel, R.W. Williams, S.W. Clark, M.P. Bruchez, F.W. Wise, W.W. Webb, Science 300 (2003) 1434–1438;
- (c) M. Green, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 4129–4132;
- (d) S.P. Mucur, T.A. Tumay, S. Birdogan, S.E. San, E. Tekin, Nano-Struct. Nano-Objects 1 (2015) 7–14.
- [5] M. Brust, J. Fink, B. Bethel, D.J. Schiffrin, M. Kiely, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1995) 1655–1657.
- [6] J. Tanori, M.P. Pileni, Adv. Mater. 7 (1995) 862–865.
- [7] R.A. Andrievskii, Russ. Chem. Rev. 63 (1994) 411–427.
- [8] J.A. Smyder, T.D. Krauss, Mater. Today 14 (2011) 382–388.
- [9] G. Xiao, Y. Wang, J. Ning, Y. Wei, B. Liu, W.W. Yu, G. Zou, B. Zou, RSC Adv. 3 (2013) 8104–8131.

- [10] A. Rubin-Brusilovski, G. Maikov, D. Kolan, R. Vaxenburg, J. Tilchin, Y. Kauffmann, A. Sashchiuk, E. Lifshitz, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 18983–18990.
- [11] J. Tang, L. Brzozowski, D.A.R. Barkhouse, X. Wang, R. Debnath, R. Wolowiec, E. Palmiano, L. Levina, A.G. Pattantyus-Abraham, D. Jamakosmanovic, E.H. Sargent, ACS Nano 4 (2010) 869–879.
- [12] G. Kedarnath, S. Dey, V.K. Jain, G.K. Dey, B. Varghese, Polyhedron 25 (2006) 2383–2392.
- [13] S. Dey, V.K. Jain, S. Chaudhury, A. Knoedler, W. Kaim, Polyhedron 22 (2003) 489–492.
- [14] G. Kedarnath, L.B. Kumbhare, S. Dey, A.P. Wadawale, V.K. Jain, G.K. Dey, Polyhedron 28 (2009) 2749–2754.
- [15] A. Guleria, A.K. Singh, M.C. Rath, S.K. Sarkar, S. Adhikari, Dalton Trans. (2014) 11843–11844.
- [16] Z. Li, Z. Jia, Y. Luan, T. Mu, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 12 (2008) 1–8.
- [17] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 4988–4993.
- [18] K. Schütte, A. Doddi, C. Kroll, H. Meyer, C. Gemel, G. van Tendeloo, R.A. Fischer, C. Janiak, Nanoscale 6 (2014) 5532–5544.
- [19] K. Schütte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R.A. Fischer, C. Janiak, Nanoscale 6 (2014) 3116–3126.
- [20] D. Marquardt, F. Beckert, F. Pennetreau, F. Tölle, R. Mülhaupt, O. Riant, S. Hermans, J. Barthel, C. Janiak, Carbon 66 (2014) 285–294.
- [21] D. Marquardt, J. Barthel, M. Braun, C. Ganter, C. Janiak, CrystEngComm 14 (2012) 7607–7615.
- [22] M.F. Groh, U. Müller, E. Ahmed, A. Rothenberger, M. Ruck, Z. Naturforsch. B 68 (2013) 1108–1122.
- [23] E. Ahmed, J. Breternitz, M.F. Groh, M. Ruck, CrystEngComm 14 (2012) 4874–4885.
- [24] H. Zou, Y. Luan, J. Ge, Y. Wang, G. Zhuang, R. Li, Z. Li, CrystEngComm 13 (2011) 2656–2660.
- [25] A. Taubert, F. Stange, Z. Li, M. Junginger, C. Günter, M. Neumann, A. Friedrich, ACS Appl. Mater. Interfaces 4 (2012) 791–795.
- [26] T. Alamma, A. Birkner, A.-V. Mudring, Eur. J. Inorg. Chem. (2009) 2765–2768.
- [27] B. Rodríguez-Cabo, E. Rodil, H. Rodríguez, A. Soto, A. Arce, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 1424–1427.
- [28] Y. Lin, S. Dehnen, Inorg. Chem. 50 (2011) 7913–7915.
- [29] Y. Lin, W. Massa, S. Dehnen, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 4497–4500.
- [30] E. Ahmed, M. Ruck, Dalton Trans. 40 (2011) 9347–9357.
- [31] W.-W. Xiong, J.-R. Li, B. Hu, B. Tan, R.-F. Li, X.-Y. Huang, Chem. Sci. 3 (2012) 1200–1204.
- [32] C. Janiak, Metal nanoparticle synthesis in ionic liquids, in: J. Dupont, L. Kollar (Eds.), Ionic Liquids (ILs) in Organometallic Catalysis, Springer, Heidelberg, 2014, ISSN 1436–6002.
- [33] C. Janiak, Metal nanoparticle synthesis in ionic liquids, in: C. Hardacre, V. Parvulescu (Eds.), Catalysis in Ionic Liquids: From Catalyst Synthesis to Application, RSC Publishing, Cambridge, 2014, pp. 537–577. Chapter 11, ISBN: 978-1-84973-603-9.
- [34] C. Janiak, Z. Naturforsch. B 68 (2013) 1056–1059.
- [35] H.G. Zhu, J.F. Huang, Z.W. Pan, S. Dai, Chem. Mater. 18 (2006) 4473–4477.
- [36] Y. Wang, H. Yang, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 5316–5318.
- [37] Y. Wang, H. Yang, Chem. Commun. (2006) 2545–2548.
- [38] X. Zhou, Z.-X. Xie, Z.-Y. Jiang, Q. Kuang, S.-H. Zhang, T. Xu, R.B. Huang, L.-S. Zheng, Chem. Commun. (2005) 5572–5575.
- [39] (a) J. Jiang, S. Yu, W. Yao, H. Ge, G. Zhang, Chem. Mater. 17 (2005) 6094–6100;
- (b) G.S. Fonseca, G. Machado, S.R. Teixeira, G.H. Fecher, J. Morais, M.C.M. Alves, J. Dupont, J. Colloid Interface Sci. 301 (2006) 193–205.
- [40] S. Dai, Y.H. Ju, H.J. Gao, J.S. Lin, S.J. Pennycook, C.E. Barnes, Chem. Commun. (2000) 243–245.
- [41] T. Nakashima, N. Kimizuka, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 6386–6388.
- [42] J.F. Huang, L.-W. Sun, Adv. Funct. Mater. 15 (2005) 989–994.
- [43] S. Zein El Abedin, N. Borissenko, F. Endres, Electrochem. Commun. 6 (2004) 510–515.
- [44] T. Tsuda, T. Sakamoto, Y. Nishimura, S. Seino, A. Imanishi, S. Kuwabata, Chem. Commun. 48 (2012) 1925–1927.
- [45] T. Tsuda, T. Sakamoto, Y. Nishimura, S. Seino, A. Imanishi, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Uematsu, S. Kuwabata, RSC Adv. 2 (2012) 11801–11808.
- [46] S. Chen, Y. Liu, G. Wu, Nanotechnology 16 (2005) 2360–2366.
- [47] Z. Li, Z. Liu, J. Zhang, B. Han, J. Du, Y. Gao, T. Jiang, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 14445–14449.
- [48] Y. Jiang, Y.-J. Zhu, G.-F. Cheng, Cryst. Growth Des. 6 (2006) 2174–2177.
- [49] L.-X. Yang, Y.-J. Zhu, W.-W. Wang, H. Tong, M.-L. Ruan, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 6609–6614.
- [50] Y. Jiang, Y.-J. Zhu, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 4361–4364.
- [51] O. Hoeffft, F. Endres, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 13472–13478.
- [52] Y.M. Song, D.M. Jang, K.Y. Park, J. Park, E.H. Cha, J. Korean Electrochem. Soc. 14 (2011) 1–8.
- [53] S.I. Abu-Eishah, Ionic Liquids Recycling for Reuse, Ionic Liquids—Classes and Properties S. Handy (Ed.), 2011, p. 249–272 ISBN: 978-953-307-634-8.
- [54] (a) S. Dey, V.K. Jain, S. Chaudhury, A. Knoedler, F. Lissner, W. Kaim, Dalton Trans. (2001) 723–728;
- (b) S. Dey, V.K. Jain, A. Knoedler, W. Kaim, Inorg. Chim. Acta 349 (2003) 104–110.
- [55] L.E. Brus, J. Chem. Phys. 80 (1984) 4403–4411.
- [56] E.O. Chukwuocha, M.C. Onyeaju, T.S.T. Harry, World J. Condensed Matter Phys. 2 (2012) 96–100.
- [57] J. Singh, Physics of Semiconductors and Their Heterostructures, McGraw-Hill, New York, 1993.
- [58] O. Madelung, Data in Science and Technology: Semiconductors, Springer, Heidelberg, 1991.
- [59] V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole, J. Theor. Appl. Phys. 6 (2012) 1–8.
- [60] C. Suryanarayana, M. Grant, Norton: X-ray Diffraction: A Practical Approach, Springer, New York, 1998.
- [61] L. Brus, J. Phys. Chem. 90 (12) (1986) 2555–2560.
- [62] X. Creary, E.D. Willis, Org. Synth. (2005) 166–169.

Supplementary Material

Bis((dialkylamino)alkylselenolato)metal complexes as precursors for microwave-assisted synthesis of semiconductor metal selenide nanoparticles of zinc and cadmium in the ionic liquid [BMIm][BF₄]

Karsten Klauke^a, Björn Hahn^a, Kai Schütte^a, Juri Barthel^b and Christoph Janiak^{*a}

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Germany. E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de; Fax: +49-(0)211-8112287. Email: Karsten.Klauke@hhu.de; Kai.Schuette@hhu.de; Bjoern.Hahn1@web.de

^b Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie RWTH-Aachen, Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, D-52425, Jülich, Germany. Email: Ju.Barthel@fz-juelich.de

PXRD of the dual source approach in [BMIm][BF₄] and the residues of the thermogravimetric analysis

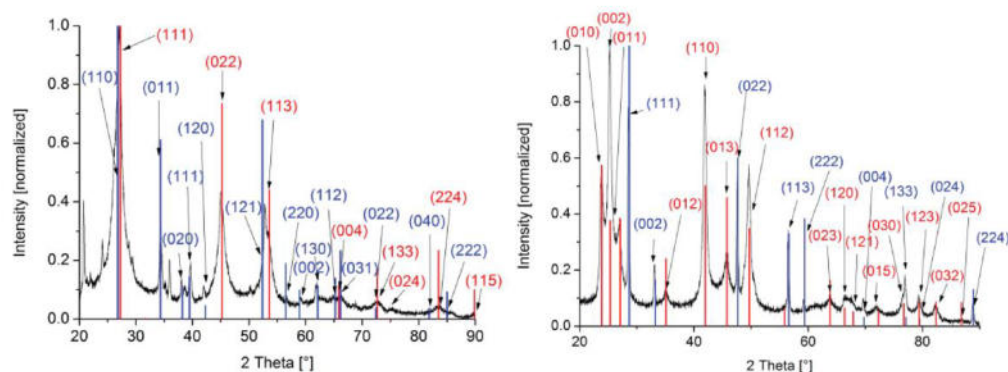


Fig. S1 PXRD pattern of ZnSe and ZnF₂ obtained by a dual source approach of Zn(OAc)₂ • 2H₂O and [Me₂N(CH₂)₂Se]₂ in [BMIm][BF₄] at 250 °C (left) (cubic ZnSe, reference (red): COD-database: 9008857 and cubic ZnF₂, reference (blue): COD-database: 2103615) and PXRD pattern of CdSe and CdF₂ obtained by a dual source approach of Cd(OAc)₂ • 2H₂O and [Me₂NPrSe]₂ in [BMIm][BF₄] at 250 °C (right) (hexagonal CdSe, reference (red): COD-database: 9008863 and cubic CdF₂, reference (blue): COD-database: 9009006)

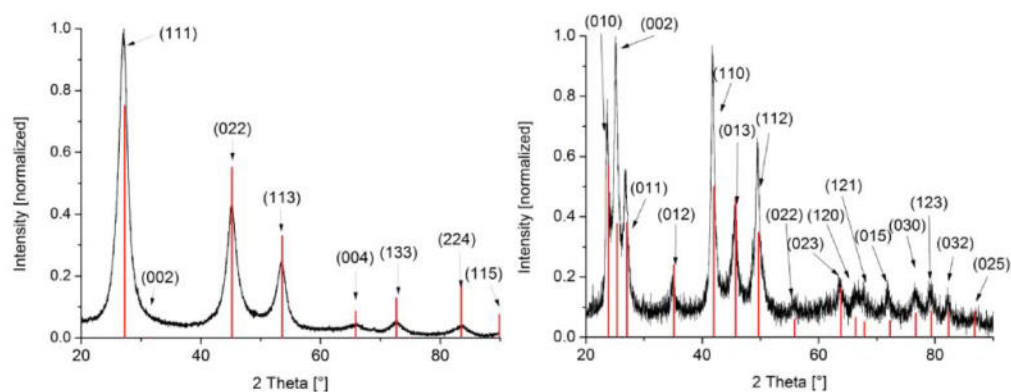


Fig. S2 PXRD pattern of the residues of the thermogravimetric analysis of precursor **3** (left) (cubic ZnSe, reference: COD-database: 9008857) and precursor **4** (right) (hexagonal CdSe, reference (red): COD- database: 9008863).

5

ZnSe-NPs in [BMIm][BF₄]

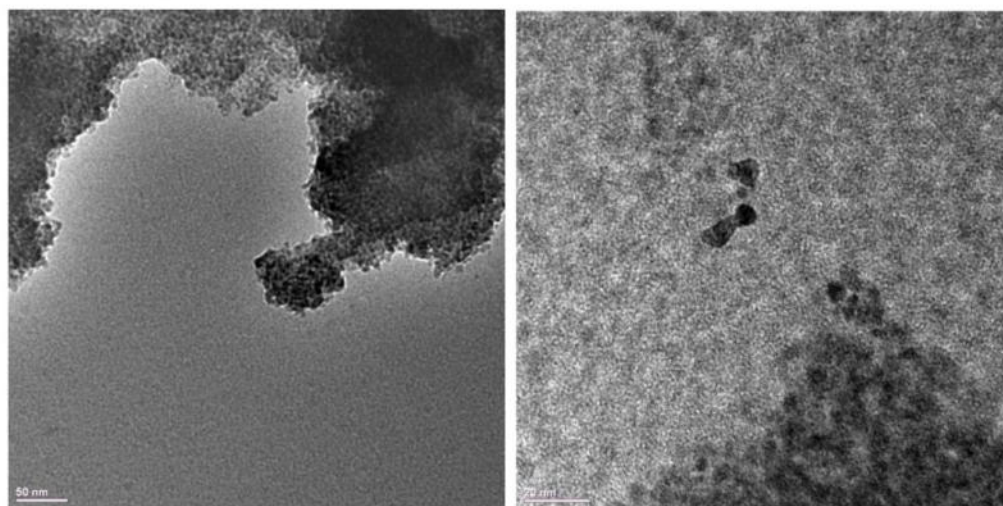


Fig. S3 HR-TEM images of ZnSe-NPs obtained by decomposition of **1** within 5 minutes at 250 °C.

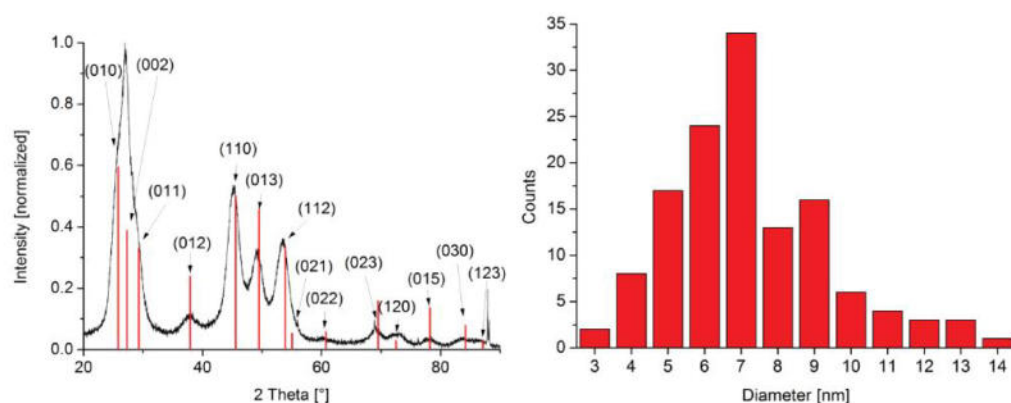


Fig. S4 PXRd-pattern (left) (hexagonal ZnSe, reference: COD-database: 9008879) and particle diameter distribution (right) of ZnSe-NPs obtained by decomposition of **1** within 5 minutes at 250 °C.

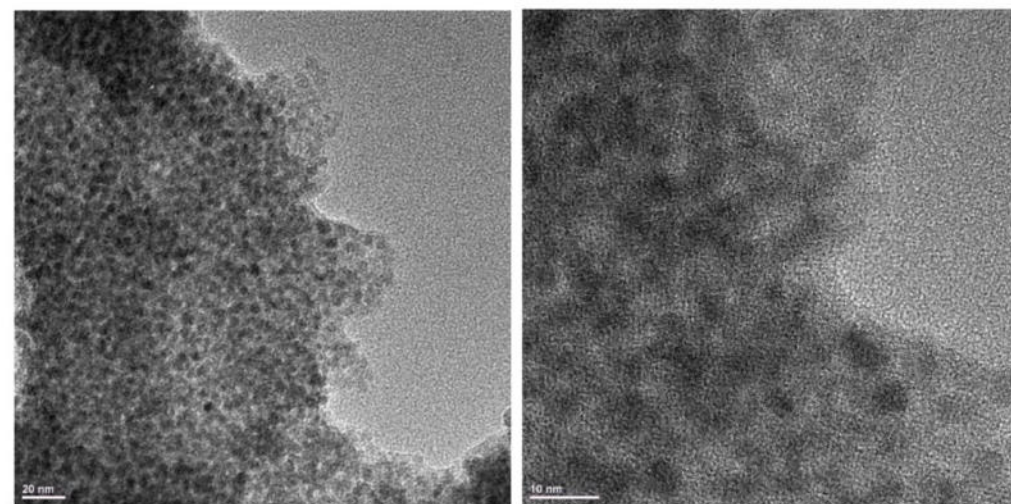


Fig. S5 HR-TEM images of ZnSe-NPs obtained by decomposition of **1** within 15 minutes at 250 °C.

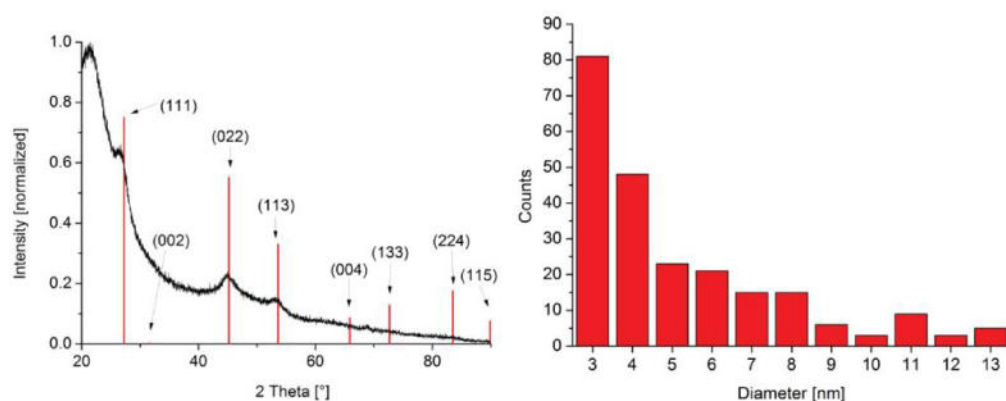


Fig. S6 PXR D-pattern (left) (cubic ZnSe, reference: COD-database: 9008857) and particle diameter distribution (right) of ZnSe NPs obtained by decomposition of **1** within 15 minutes at 250 °C.

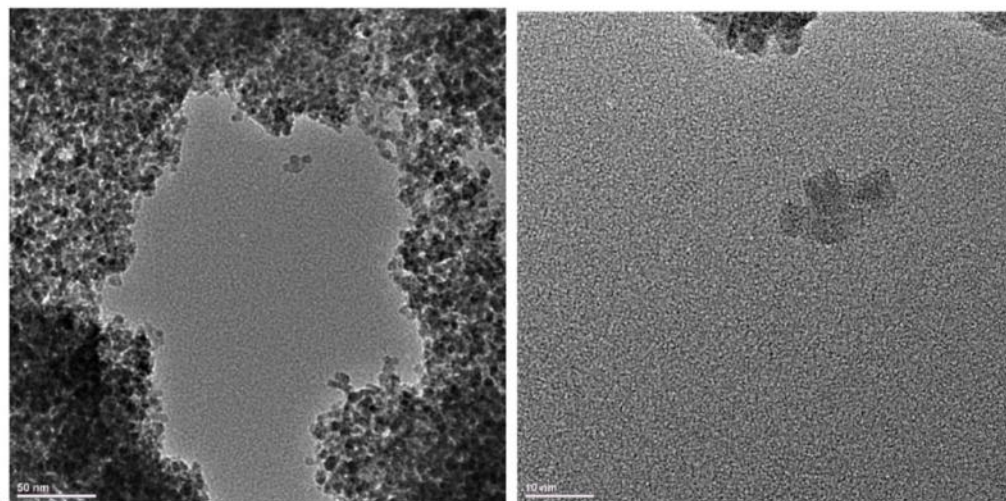


Fig. S7 HR-TEM images of ZnSe-NPs obtained by decomposition of **2** within 5 minutes at 250 °C.

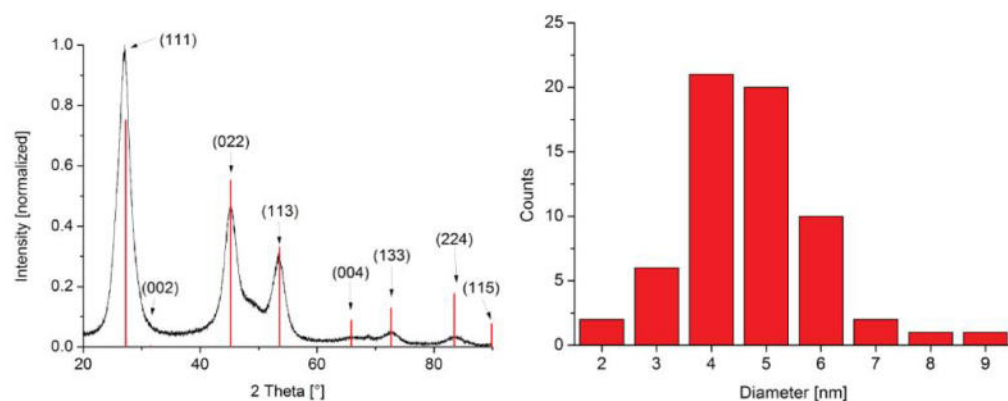


Fig. S8 PXR D-pattern (left) (cubic ZnSe, reference: COD-database: 9008857) and particle diameter distribution (right) of ZnSe-NPs obtained by decomposition of **2** within 5 minutes at 250 °C.

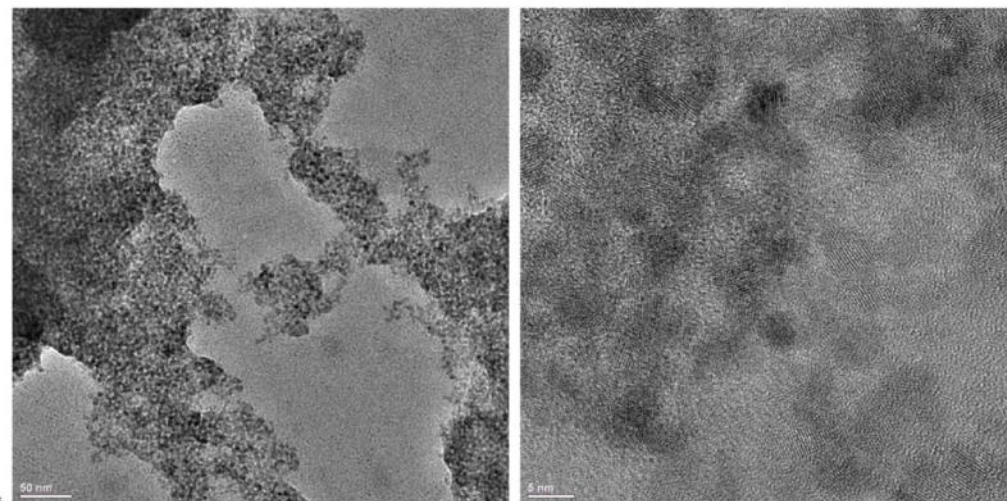


Fig. S9 HR-TEM images of ZnSe-NPs obtained by decomposition of **2** within 15 minutes at 250 °C.

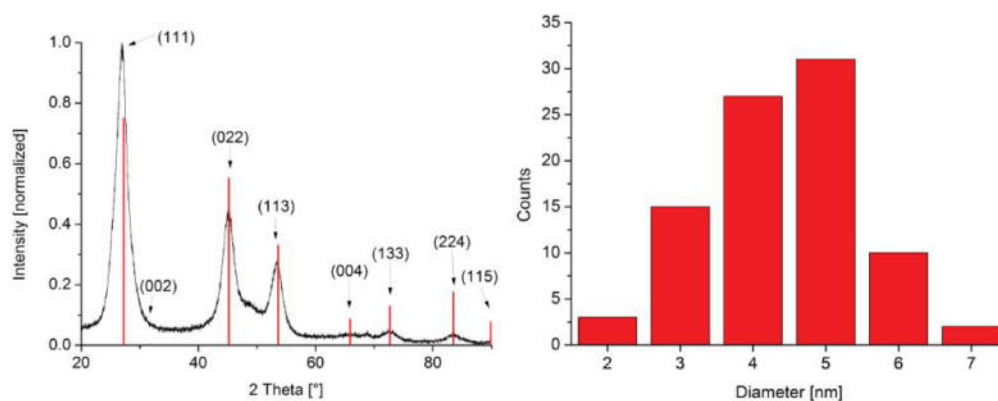


Fig. S10 PXRd-pattern (left) (cubic ZnSe, reference: COD-database: 9008857) and particle diameter distribution (right) of ZnSe-NPs obtained by decomposition of **2** within 15 minutes at 250 °C.

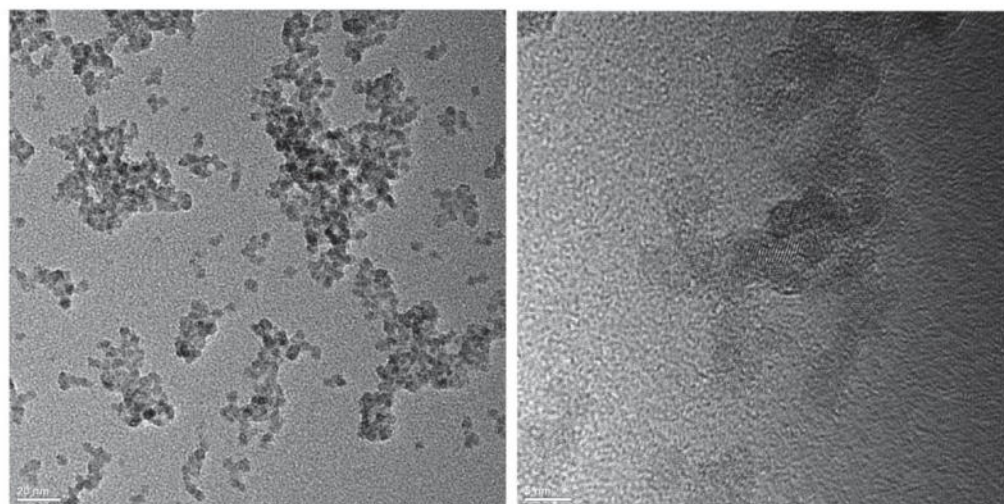


Fig. S11 HR-TEM images of ZnSe-NPs obtained by decomposition of **3** within 5 minutes at 250 °C.

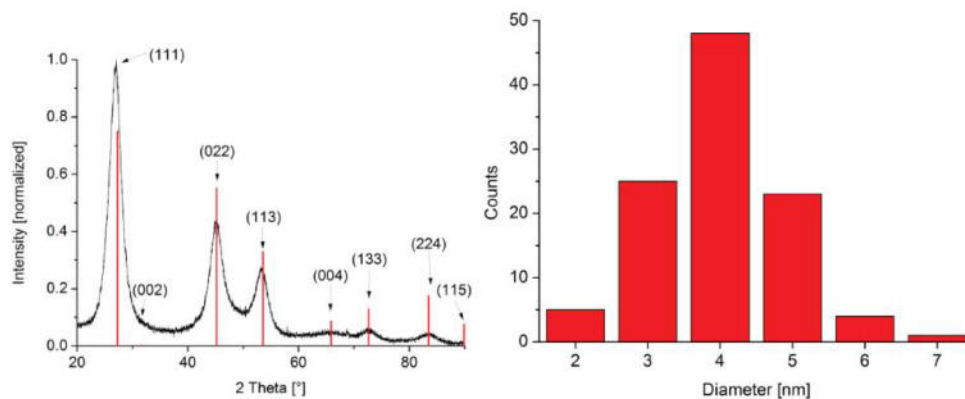


Fig. S12 PXR D-pattern (left) (cubic ZnSe, reference: COD-database: 9008857) and particle diameter distribution (right) of ZnSe-NPs obtained by decomposition of **3** within 5 minutes at 250 °C.

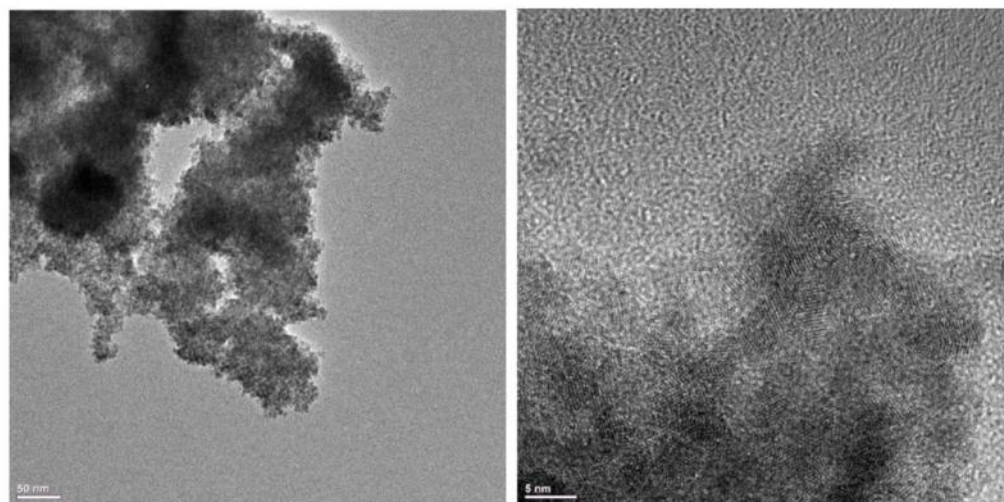


Fig. S13 HR-TEM images of ZnSe-NPs obtained by decomposition of **3** within 15 minutes at 250 °C.

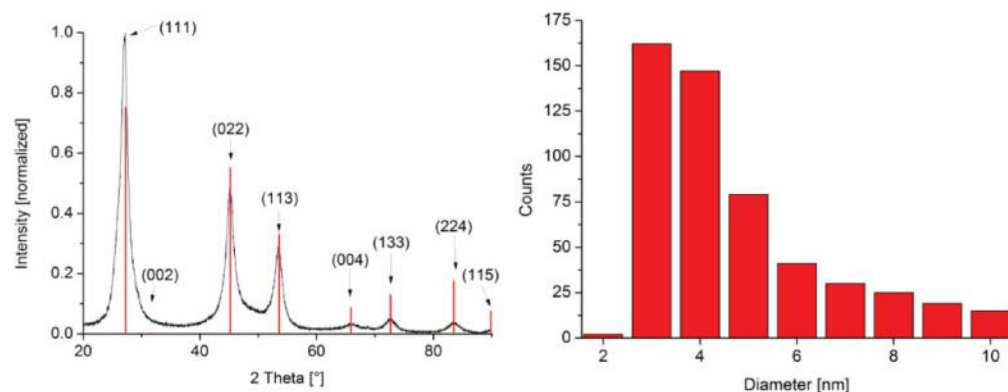


Fig. S14 PXR-pattern (left) (cubic ZnSe, reference: COD-database: 9008857) and particle diameter distribution (right) of ZnSe NPs obtained by decomposition of **3** within 15 minutes.

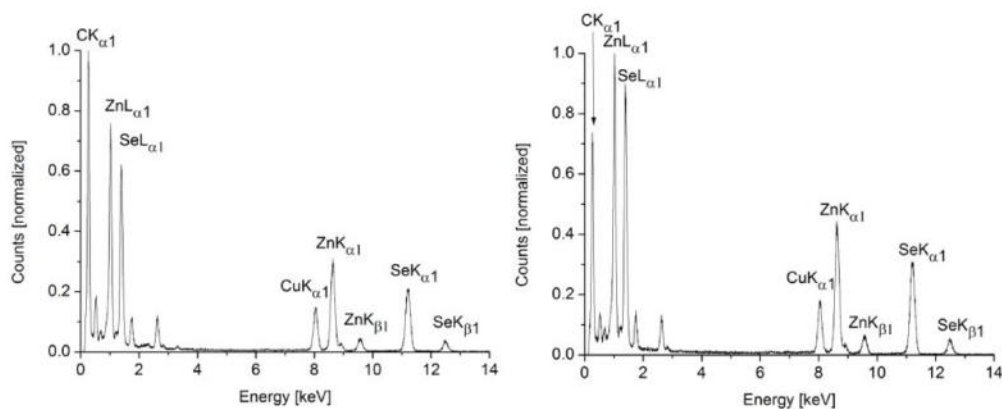


Fig. S15 EDX-spectra of ZnSe-NPs from decomposition of **1** within 5 min (left) and 15 min (right).

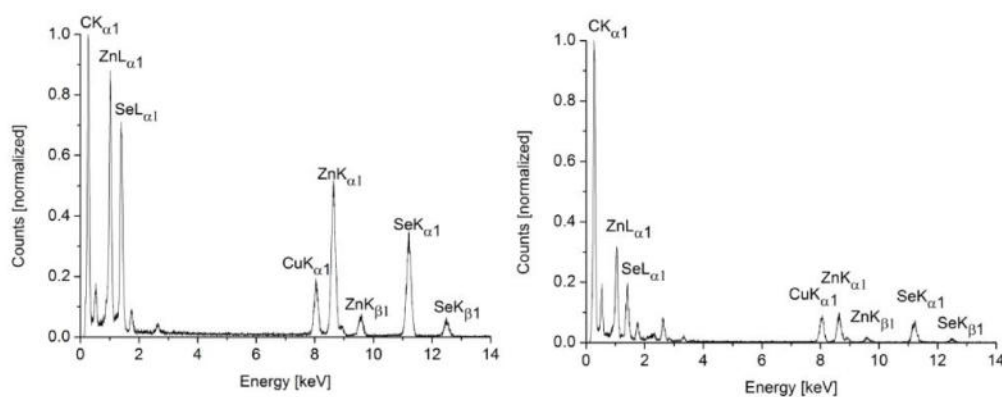


Fig. S16 EDX-spectra of ZnSe-NPs from decomposition of **2** within 5 min (left) and 15 min (right).

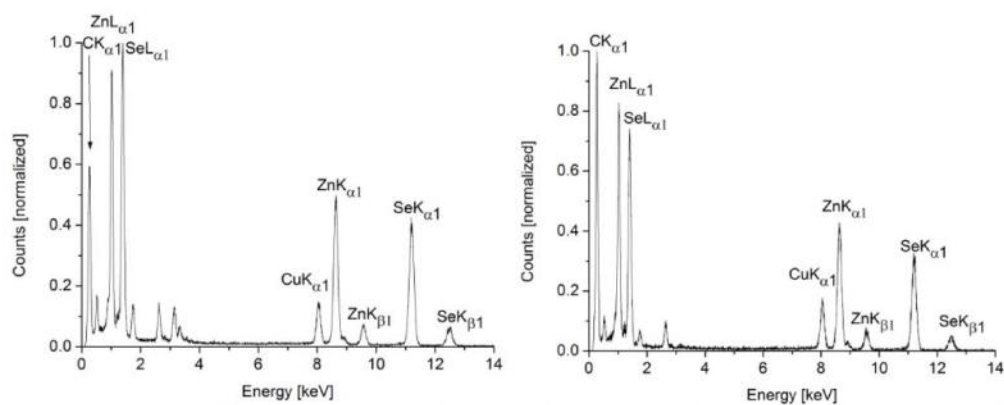


Fig. S17 EDX-spectra of ZnSe-NPs from decomposition of **3** within 5 min (left) and 15 min (right).

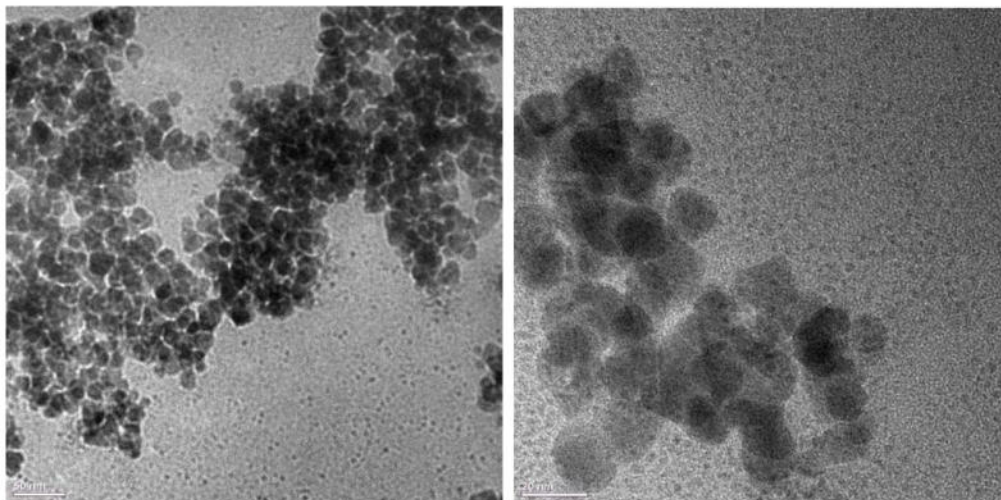
CdSe-NP's in [BMIm][BF₄]

Fig. S18 HR-TEM images of CdSe-NPs obtained by decomposition of **4** within 5 minutes at 250 °C.

5

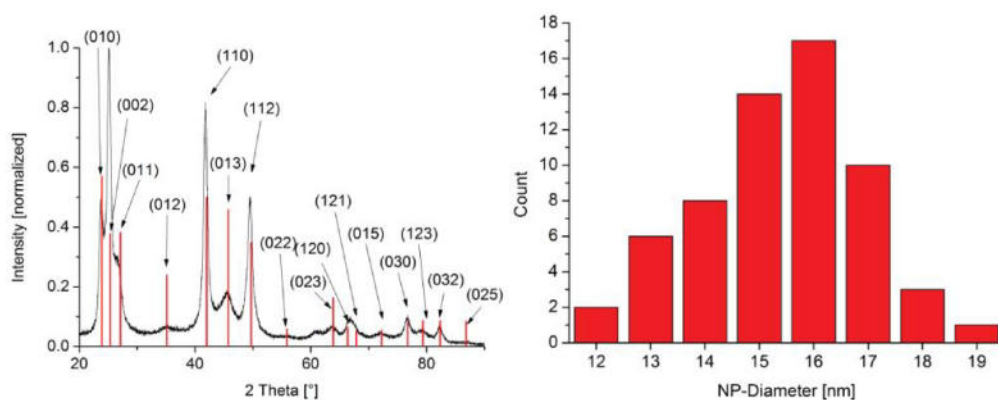


Fig. S19 PXRd-pattern (left) (hexagonal CdSe, reference (red): COD- database: 9008863) and particle diameter distribution (right) of CdSe-NPs obtained by decomposition of **4** within 5 minutes.

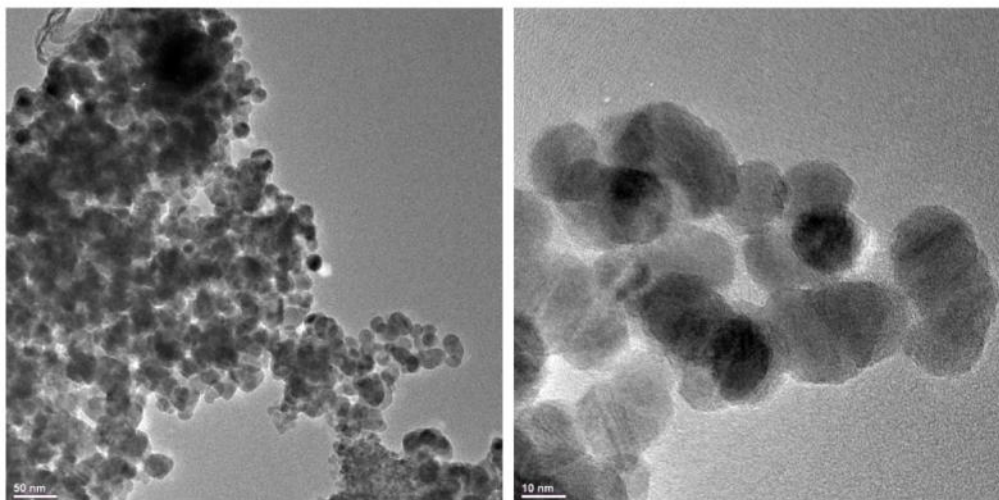


Fig. S20 HR-TEM images of CdSe-NPs obtained by decomposition of **4** within 15 minutes at 250 °C.

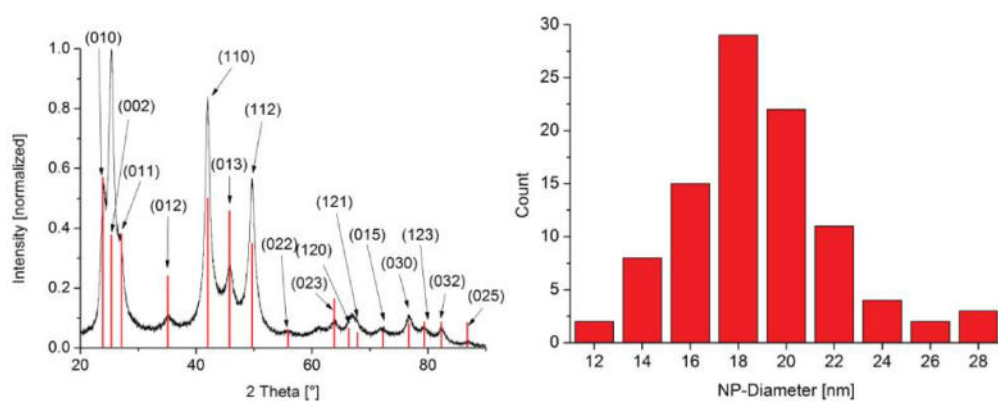


Fig. S21 PXR D-pattern (left) (hexagonal CdSe, reference (red): COD- database: 9008863) and particle diameter distribution (right) of CdSe-NPs obtained by decomposition of **4** within 15 minutes at 250 °C.

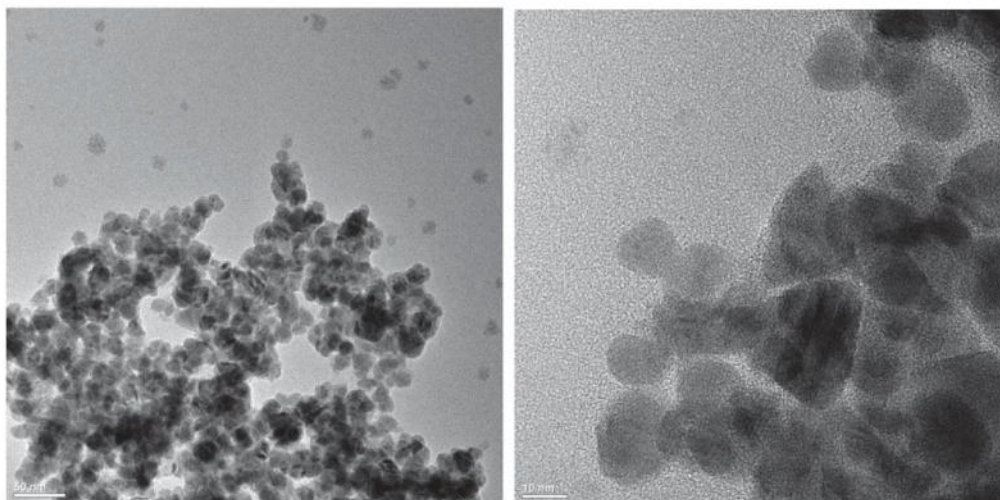


Fig. S22 HR-TEM images of CdSe-NPs obtained by decomposition of **5** within 5 minutes at 250 °C.

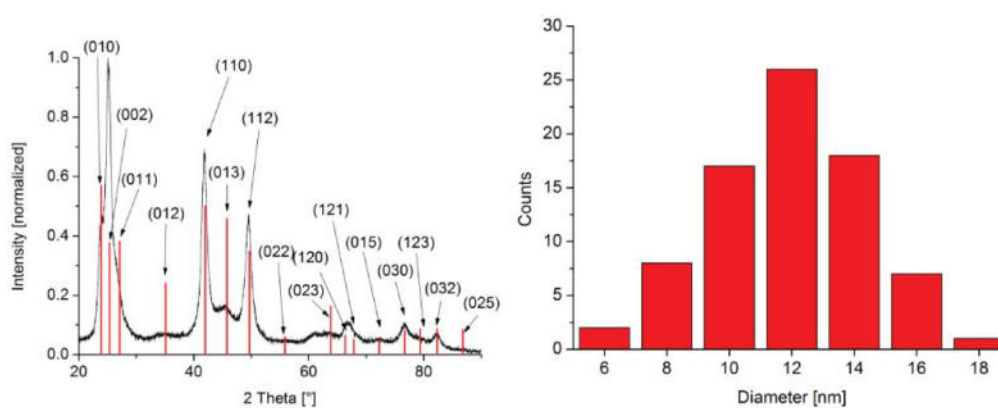


Fig. S23 PXRd-pattern (left) (hexagonal CdSe, reference (red): COD-database: 9008863) and particle diameter distribution (right) of CdSe-NPs obtained by decomposition of **5** within 5 minutes at 250 °C.

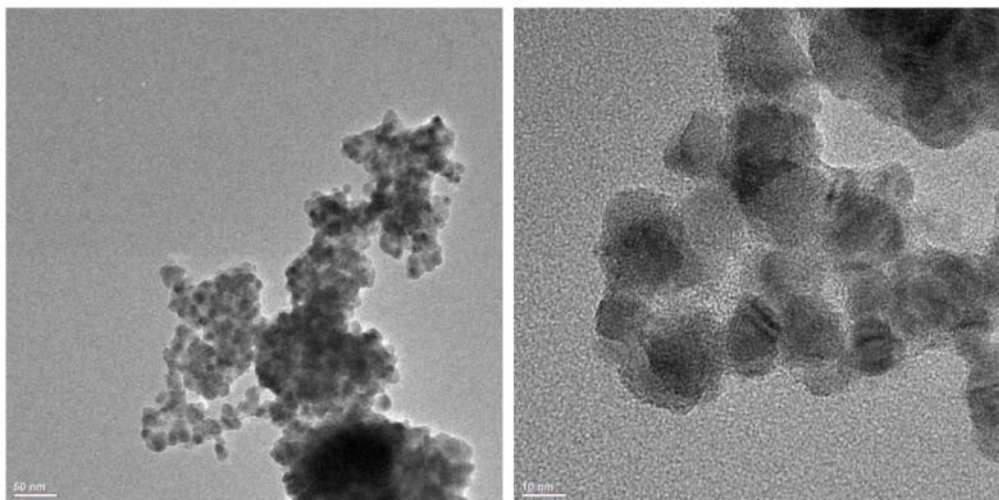


Fig. S24 HR-TEM images of CdSe-NPs obtained by decomposition of **5** within 15 minutes at 250 °C.

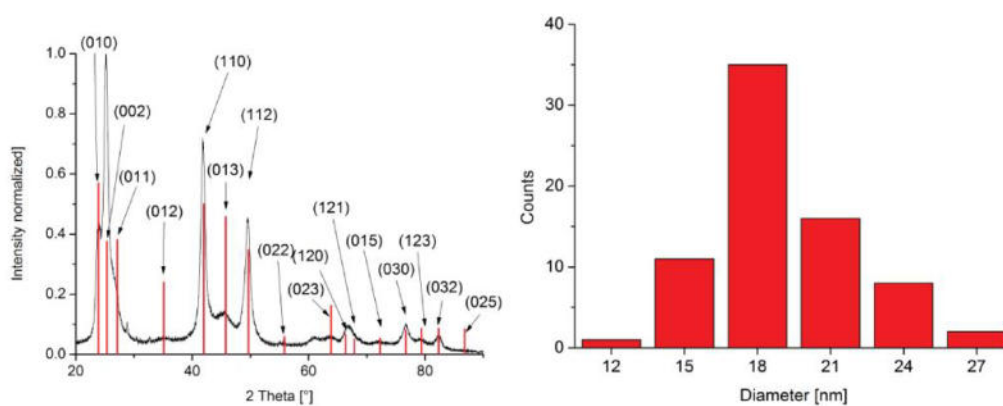


Fig. S25 PXRd-pattern (left) (hexagonal CdSe, reference (red): COD- database: 9008863) and particle diameter distribution (right) of CdSe-NPs obtained by decomposition of **5** within 15 minutes at 250 °C.

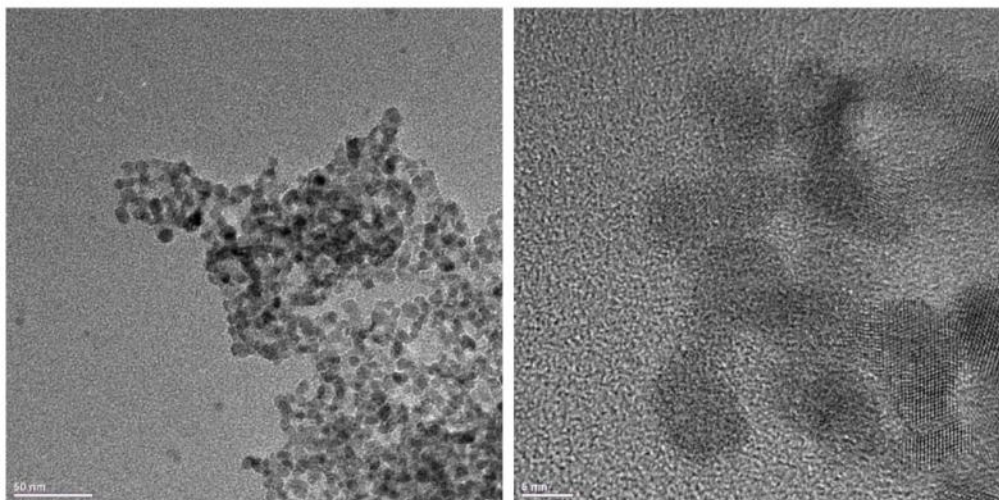


Fig. S26 HR-TEM images of CdSe-NPs obtained by decomposition of **6** within 5 minutes at 250 °C.

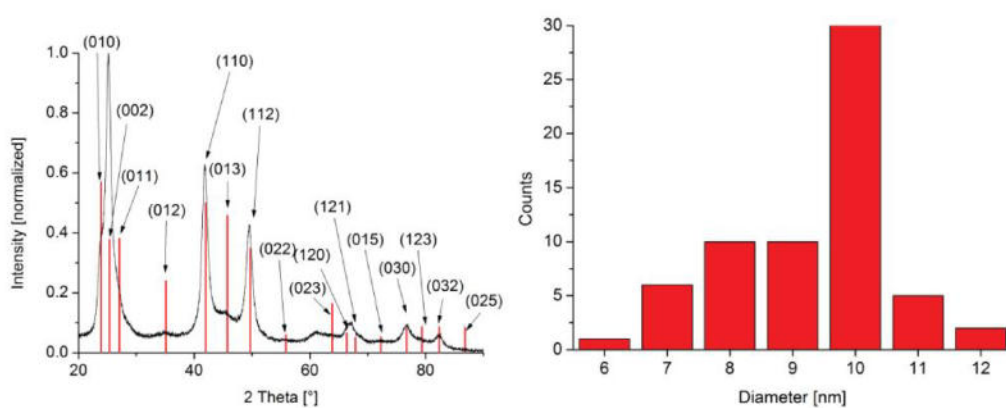


Fig. S27 PXRd-pattern (left) (hexagonal CdSe, reference (red): COD- database: 9008863) and particle diameter distribution (right) of CdSe-NPs obtained by decomposition of **6** within 5 minutes at 250 °C.

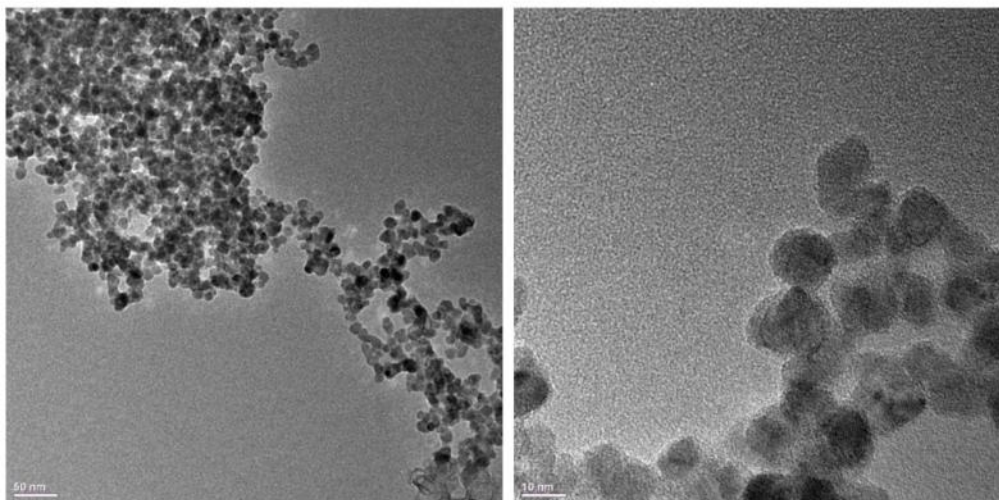


Fig. S28 HR-TEM images of CdSe-NPs obtained by decomposition of **6** within 15 minutes at 250 °C.

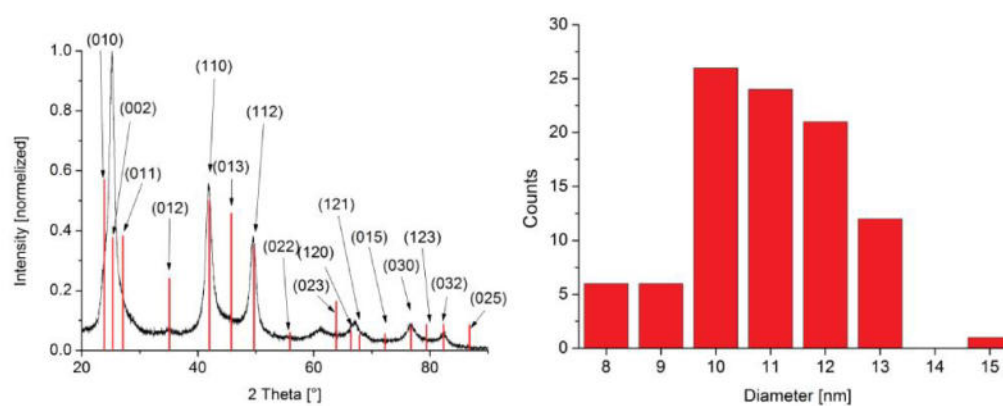


Fig. S29 PXRd-pattern (left) (hexagonal CdSe, reference (red): COD- database: 9008863) and particle diameter distribution (right) of CdSe-NPs obtained by decomposition of **6** within 15 minutes at 250 °C.

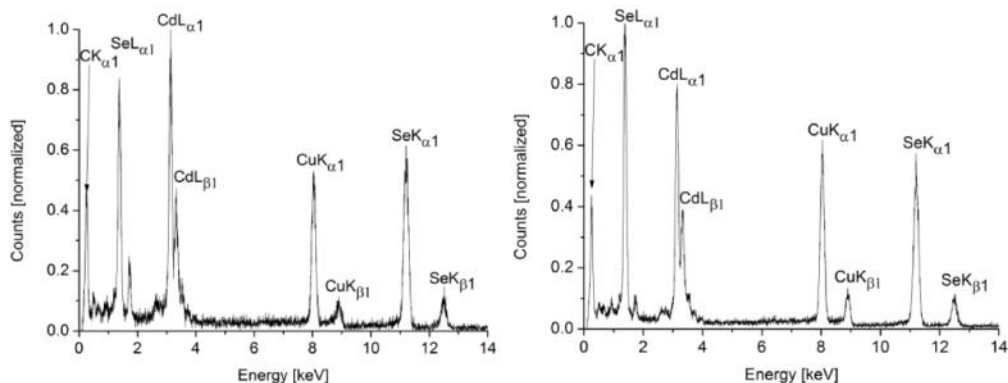


Fig. S30 EDX-spectra of CdSe-NPs after decomposition of **4** within 5 minutes (left) and 15 minutes (right).

5

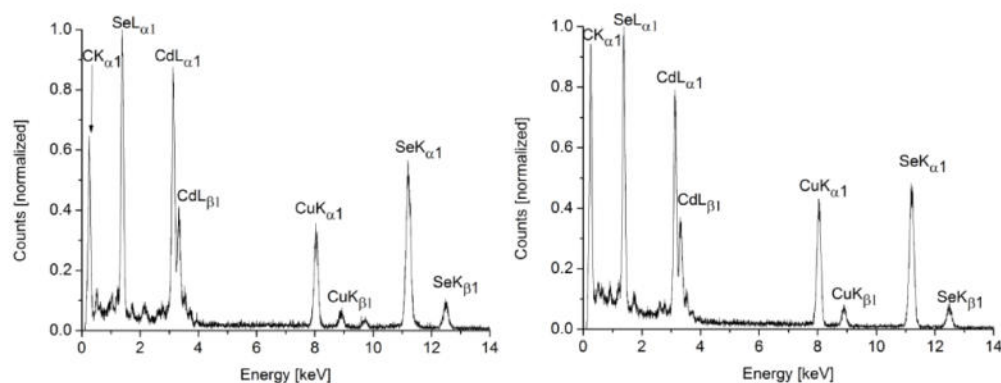
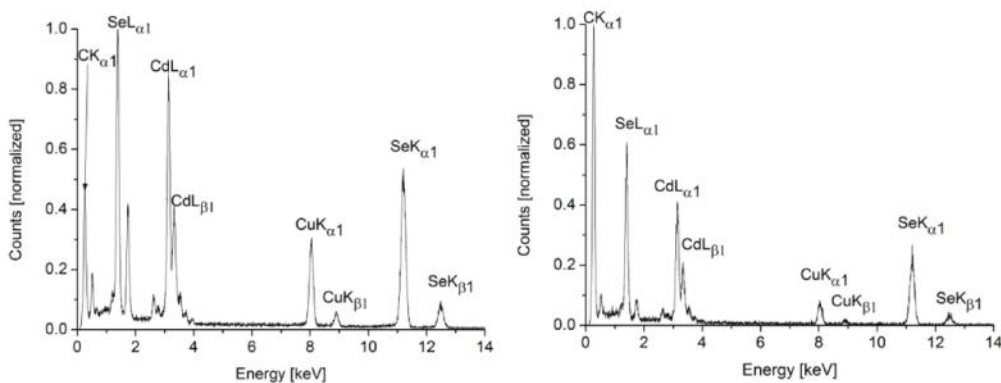


Fig. S31 EDX-spectra of CdSe-NPs after decomposition of **5** within 5 minutes (left) and 15 minutes (right).



10

Fig. S32 EDX-spectra of CdSe-NPs after decomposition of **6** within 5 minutes (left) and 15 minutes (right).

3.2 Silver, Gold, Palladium and Platinum N-heterocyclic Carbene Complexes Containing a Selenoether-Functionalized Imidazol-2-ylidene Moiety

Karsten Klauke, Irina Gruber, Tim-Oliver Knedel, Laura Schmolke, Juri Barthel, Hergen Breitzke, Gerd Buntkowsky und Christoph Janiak

Organometallics 2018, 37, 298–308.

<http://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.7b00678>¹⁰⁴

Ausgehend von dem selenoether-funktionalisierten Imidazoliumsalz *N*-Methyl-*N'*-[(phenyl-seleno)methylene]-imidazolium Chlorid wurden durch die Reaktion mit Ag₂O und einer anschließenden Transmetallierungsreaktion mit [(THT)AuCl], [(COD)PdCl₂] oder [(COD)PtCl₂] die Silber, Gold(I), Palladium- und Platin-Komplexe hergestellt. Durch die Oxidation der Gold(I)-Verbindung mit elementarem Iod konnte zudem der entsprechende Gold(III)-Komplex erhalten werden. Die mikrowellenunterstützte Zersetzung des Palladiumkomplexes in der ionischen Flüssigkeit *N*-Butyl-*N'*-methyl-imidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, [BMIm][NTf₂] oder Propylencarbonat führte zur Bildung von Pd₁₇Se₁₅ Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 51 ± 17 nm bzw. 26 ± 7 nm. Die Zersetzung des isostrukturellen Platin-Komplexes führte hingegen entweder zu kleinen Pt Clustern von etwa 1 nm Größe in der ionischen Flüssigkeit oder zu Pt Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 3 ± 1 nm in Propylencarbonat. Durch Kombination von hochauflösender Röntgenphotoelektronenspektroskopie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie und ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Pt Cluster und Pt Nanopartikel von einer Selen- und Imidazolium-haltigen Ligandenhülle umgeben sind, was womöglich auf einen Erhalt des Ligandensystems hindeutet. Untersuchungen zur Eignung der erhaltenen Nanopartikel und Cluster als Katalysatoren in einer Kupplung von Iodbenzol mit Phenylboronsäure zeigten eine hohe Aktivität für die Pd₁₇Se₁₅ Nanopartikel, wohingegen die Pt Nanopartikel bzw. Cluster unter den gewählten Bedingungen katalytisch inaktiv waren.

Anteil an der Veröffentlichung:

- Synthese und Charakterisierung der Vorläuferverbindungen, mikrowellengestützte Zersetzung dieser Verbindungen zu Nanopartikeln sowie Untersuchungen zur Eignung der erhaltenen Nanopartikel und Cluster als Katalysatoren.
- ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren wurden von Dr. Hergen Breitzke und Prof. Dr. Gerd Buntkowsky an der Technischen Universität Darmstadt.
- Die Kristallstrukturbestimmung der Verbindungen wurde von Frau Irina Gruber und Herrn Tim-Oliver Knedel durchgeführt.
- Die HR-XPS-Messungen wurden von Frau Laura Schmolke durchgeführt.
- Unterstützung bei den TEM-Aufnahmen erfolgte durch Herrn Dr. Juri Barthel.
- Erstellen des Manuskripts mit Abbildungen und Tabellen.
Korrekturen erfolgten durch Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.

Silver, Gold, Palladium, and Platinum N-heterocyclic Carbene Complexes Containing a Selenoether-Functionalized Imidazol-2-ylidene Moiety

Karsten Klauke,[†] Irina Gruber,[†] Tim-Oliver Knedel,[†] Laura Schmolke,[‡] Juri Barthel,[‡] Hergen Breitzke,[§] Gerd Buntkowsky,[§] and Christoph Janiak^{*,†,§}

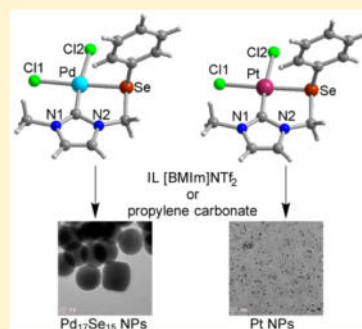
[†]Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

[‡]Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie RWTH-Aachen, Ernst-Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, D-52425 Jülich, Germany

[§]Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 4, D-64287 Darmstadt, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: The selenoether-functionalized imidazolium salt *N*-[(phenylseleno)methylene]-*N'*-methylimidazolium chloride (LH^+Cl^-) was transformed into the metal–carbene complexes $[\text{AgCl}(\text{L})]$, $[\text{AuCl}(\text{L})]$, $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$, and $[\text{PtCl}_2(\text{L})]$ by the reaction with Ag_2O and an additional transmetalation reaction of $[\text{AgCl}(\text{L})]$ with $[(\text{THT})\text{AuCl}]$, $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$, and $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$, respectively (THT = tetrahydrothiophene, COD = cyclooctadiene). The compound $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{L})]$ was prepared by oxidation of $[\text{AuCl}(\text{L})]$ with elemental iodine. The microwave-assisted decomposition of $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($[\text{BMIm}]\text{NTf}_2$) or in propylene carbonate led to the formation of $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ nanoparticles of 51 ± 17 or 26 ± 7 nm diameter, respectively. The decomposition of the platinum complex resulted in either small Pt clusters around 1 nm size from the ionic liquid suspension or Pt nanoparticles of 3 ± 1 nm diameter in propylene carbonate. High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS) and ^{13}C cross-polarization magic-angle spinning (CP MAS) NMR indicated that the surface of Pt clusters and crystalline Pt nanoparticles is formed by an amorphous Pt(II)/Se shell and by carbene ligand residues.



INTRODUCTION

Since the discovery of stable N-heterocyclic carbenes (NHCs) by Arduengo,^{1,2} imidazole-based carbenes and their metal complexes have been intensely investigated.^{3–5} Modification of the imidazol-2-ylidene ring substituents allows for control of both steric and electronic properties of the NHC ligand.^{6–14} In particular, coordinating heteroatom functionalities (N, O, P, or S) to give bi- or tridentate chelating NHC ligands are highly interesting compounds.^{6–9,12}

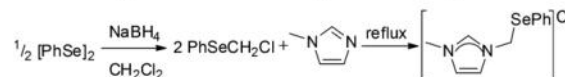
Like phosphine ligands, NHCs are increasingly used as neutral ligands to stabilize and functionalize nanoparticle surfaces.^{15–18} It has been shown that the nanoparticle size, polydispersity, and catalytic activity of these NHC-covered nanoparticles can be adjusted to a certain extent depending on the NHC-capping ligand structure.^{19–22}

There are three main methods to synthesize NHC-stabilized nanoparticles: (i) addition of the carbene ligand to nanoparticles,¹⁵ (ii) in situ generation of the carbene during nanoparticle generation,¹⁶ or (iii) decomposition of an NHC-transition metal complex to metal nanoparticles.¹⁷ Several nanoparticles (Au, Pd, Pt, or Ru) have already been produced

from different NHC-precursor compounds.^{17,23} In contrast, examples for the synthesis of potentially NHC stabilized metal chalcogenide nanoparticles from NHC precursors are quite rare and have been made by a dual-source approach from a Se and NHC-metal species.^{12,23,24} Such a dual-source approach can be difficult to control. Nanoparticulate metal chalcogenides also of noble metals have been a subject of continuous high interest due to their properties and are often made by a single-source approach.^{25–29}

Here, we describe the synthesis of *N*-[(phenylseleno)methylene]-*N'*-methylimidazolium chloride (Scheme 1) and its silver(I)-, gold(I)-, gold(III)-, palladium(II)-, and platinum-

Scheme 1. Synthetic Methodology for the Preparation of 1



Received: September 6, 2017

Published: January 17, 2018

(II)-carbene complexes to test their potential as single-source precursors for the synthesis of NHC-stabilized metal chalcogenide nanoparticles. We show that the Pd- and Pt-NHC(Se) compounds yield Pd₁₇Se₁₅ and Pt nanoparticles in the ionic liquid [BmIm]NTf₂ and in propylene carbonate. The catalytic activity of the resulting nanoparticles was tested in line with the known catalytic properties of Pd/Se nanoparticles.²⁶

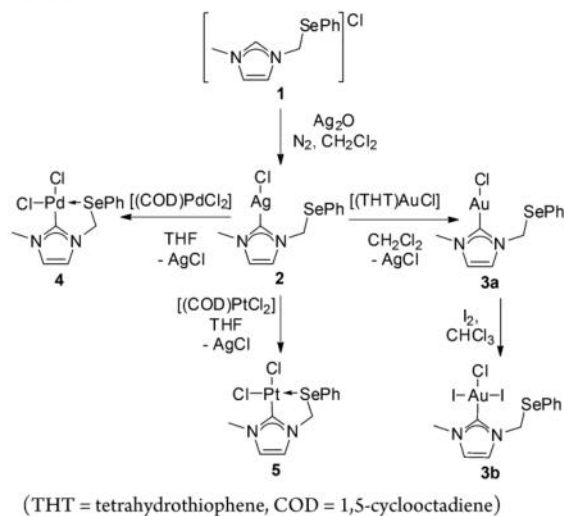
RESULTS AND DISCUSSION

NHC(Se)·HCl. *N*-[(Phenylseleno)methylene]-*N'*-methylimidazolium chloride (**1**) was synthesized from *N*-methylimidazole following the literature (Scheme 1).³⁰

The colorless to yellowish crystalline product was obtained in yields of 50–65%. The characterization by ¹H, ¹³C, and ⁷⁷Se NMR spectroscopy as well as ESI-MS agrees with the formation of the desired product (see Experimental Section). The ⁷⁷Se NMR spectrum shows a single characteristic signal at 434.16 ppm. The ¹H NMR spectrum reveals a high-field-shifted signal for the methylene group at 5.83 ppm with small selenium satellites (²*J*_{H,Se} = 17.4 Hz).

Silver and Gold Complexes. The reaction of compound **1** with Ag₂O, which reacts as both a base and a carbene capture agent, gave the respective complex {*N*-[(phenylseleno)methylene]-*N'*-methylimidazolyl}silver chloride (**2**) in yields of 68–75% (Scheme 2). The ¹H NMR signals of the imidazole

Scheme 2. Synthetic Methodology for the Preparation of **2**, **3a**, **4**, and **5**



backbone, the methyl group, and the bridging methylene group of this compound show a significant high-field shift, while the ¹³C NMR signal of the carbene carbon is shifted downfield by about 44 ppm in comparison to **1** (Table 1), which is in good agreement with other [Ag(NHC)] complexes.³¹

Compounds **2** and **3a,b** were crystallized from CH₂Cl₂/hexane as colorless or dark orange-red crystals. Single-crystal X-ray structure analysis of the [Ag(NHC(Se))Cl] complex reveals a nearly linear coordinated silver atom (C–Ag–Cl angle of 172.7(1)°) within the imidazolium plane (Figure 1). The

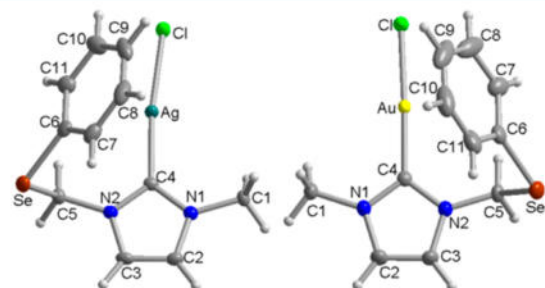


Figure 1. Molecular structures of compounds **2** (left) and **3a** (right) (50% thermal ellipsoids, H atoms of arbitrary radii).

phenyl group is facing toward the silver atom with a centroid–metal distance of 3.96 Å (Figure S1 in the Supporting Information) and a short Ag⋯C distance of 3.40 Å, which is within the range of the sum of the van der Waals radii (Ag + C = 3.42 Å) but is longer than Ag⋯C contacts described in the literature (Ag⋯C = 2.3–2.7 Å) for significant Ag⋯π interactions.³² The intermolecular packing in **2** is organized by Ag⋯Cl interactions, π stacking between two imidazole rings, and C–H⋯Cl interactions (Figure S2 in the Supporting Information).

The transmetalation of silver complexes represents a well-established and advantageous procedure to obtain other transition-metal carbene complexes.^{33,34} The isolation of the free carbene was not investigated, since the focus was on the isolation of different metal complexes as possible precursor compounds for the synthesis of metal/metal chalcogenide nanoparticles. We note that the isolation of the free carbene is difficult in the absence of sterically demanding groups at the N atoms. Here we only have a methyl group and a phenylselenomethylene group as substituents. Through the reaction of the silver complex **2** with [(THT)AuCl] under precipitation of AgCl the gold carbene complex **3a** was obtained in yields of 98% (Scheme 2).

The molecular structure of **3a** is similar to that of the silver compound **2** (Figure 1), with the C–Au–Cl angle being linear (177.5(1)°). Because of the larger diameter of the gold atom and the lower propensity for Au⋯π interactions the gold–phenyl ring centroid distance is 4.02(1) Å. Accordingly, the N–C–Se–C torsion angle (66.1(3)°) is wider in comparison to the silver complex (Table 2). In addition to π stacking (Figures S3 and S4 in the Supporting Information) between the imidazole rings and short distances between the phenyl rings aurophilic interactions (Au–Au' = 3.25(1) Å) occur in the

Table 1. Selected Signals from ¹H, ¹³C, and ⁷⁷Se NMR (ppm) of Compounds **1**, **2**, **3a**, **3b**, **4**, and **5**

	1	2	3a	3b	4	5
¹ H NMR (C5)	5.83	5.37	5.54	5.45	4.82/5.49	4.97/5.43
¹³ C NMR (C4)	137.11	180.74	171.25	n.o. ^a	n.a. ^a	n.o. ^a
⁷⁷ Se NMR	434.16	434.99	433.66	399.83	n.a. ^a	n.a. ^a

^an.o. = not observed. n.a. = spectrum could not be obtained due to low solubility.

Table 2. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) of Compounds 2, 3a,b, 4, and 5

	2	3a	3b	4	5
M–C4	2.08(1)	1.99(1)	1.99(1)	2.00(1)	1.990(7)
M–Cl	2.36(1)	2.29(1)	2.34(1)	2.32(1)/2.35(1)	2.33(1)/2.36(1)
Se–C5	1.95(1)	1.96(1)	1.94(1)	1.93(1)	1.96(1)
Se–C6	1.92(1)	1.92(1)	1.92(1)	1.93(1)	1.93(1)
C4–M–Cl	172.7(1)	177.5(1)	179.8(1)	172.4(2)/96.1(2)	173.8(2)/96.4(2)
N–C5–Se	113.0(2)	113.2(2)	115.0(2)	110.5(5)	109.0(5)
C5–Se–C6	95.7(1)	95.4(2)	98.0(2)	97.8(3)	97.8(3)
C5–Se–M				97.9(3)	96.3(2)
C4–M–Se				86.6(2)	86.8(2)
N–C5–Se–C6	64.1(2)	66.1(3)	70.0(3)	86.5(5)	88.2(5)

packing diagram of **3a** (Figures S3 and S4). The ^1H and ^{77}Se NMR spectra of **3a** showed no significant change in comparison to the silver complex **2** (Table 1 and Experimental Section). In the case of the ^{13}C NMR spectrum the signal of the carbene carbon exhibits a downfield shift of about 10 ppm in comparison to **2**, which is in good agreement with other $[\text{Au}(\text{NHC})\text{Cl}]$ complexes.³⁵

The oxidation of gold(I) carbene complexes through PhICl_2 , CsBr_3 , or dihalogens is a well-established method to obtain the respective gold(III) compounds.^{36–38} The choice of the oxidizing agent depends on steric constraints and the reactivity toward other functional groups. Here, the oxidation of compound **3a** with iodine (I_2) resulted in the formation of the gold(III) complex **3b** in a yield of 98% (Scheme 2), whereas the reaction with bromine (Br_2) led only to decomposition of the compound.

In comparison to the gold(I) complex the gold(III) compound shows only minor changes in the ^1H and ^{13}C NMR spectra (Table 1 and Experimental Section). Even with an extended relaxation time no signal for the carbene carbon atom could be observed in the ^{13}C NMR spectrum. An obvious indication for the oxidation of the gold atom is an upfield shift of about 34 ppm in the ^{77}Se NMR spectrum (Table 1).

The crystal structure of **3b** (Figure 2) shows the expected square-planar-coordinated gold(III) atom. With an angle of

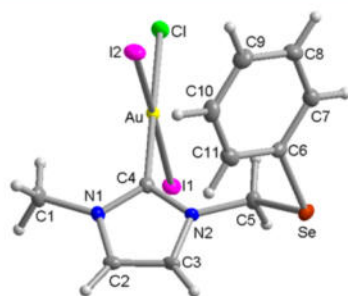


Figure 2. Molecular structure of compound **3b** (50% thermal ellipsoids, H atoms of arbitrary radii).

$94.5(3)^\circ$, the $\text{AuI}_2\text{Cl}(\text{C4})$ plane is approximately orthogonal to the plane of the imidazolium ring. As a result, the N–C–Se–C torsion angle with $70.0(1)^\circ$ is even larger than that of compound **3a**, which demonstrates the high flexibility of the selenoether side chain. The packing diagram indicates secondary interactions between the Se and I atoms: that is, $\text{Se}\cdots\text{Se}$ (3.42(1) Å), $\text{Se}\cdots\text{I}$ (3.87(1) Å), and $\text{I}\cdots\text{I}$ (4.05(1) Å) as

well as $\text{I}\cdots\pi$ (imidazole) interactions (3.84(1) Å) (Figures S5 and S6 in the Supporting Information).

Palladium and Platinum Complexes. The reaction of the silver complex **2** with $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ or $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ resulted in the formation of the dichlorido(NHC)palladium and -platinum complexes **4** and **5** in yields of 79 and 83%, respectively (Scheme 2).

Both compounds are poorly soluble in nonpolar organic solvents after crystallization and are soluble only in highly polar solvents such as nitromethane. In addition, the CH_2 signals in compound **5** feature platinum satellites ($^3J_{\text{H},^{195}\text{Pt}} = 16.4$ Hz).

Crystals suitable for single-crystal X-ray analysis were obtained by slowly evaporating the solvent from an acetonitrile/dichloromethane solution.

The bright yellow palladium and the pale yellow platinum complexes are isostructural. The metal complexes $[\text{M}(\text{NHC}(\text{Se}))\text{Cl}_2]$ crystallize with half a molecule of acetonitrile (Figures S7 and S9 in the Supporting Information; loss of crystal solvent leads to loss of crystallinity). The Se-functionalized imidazole now forms a nearly planar five-membered metallacycle by the chelating coordination of the carbene carbon and selenium to the metal atom (Figure 3). The Pd–Se

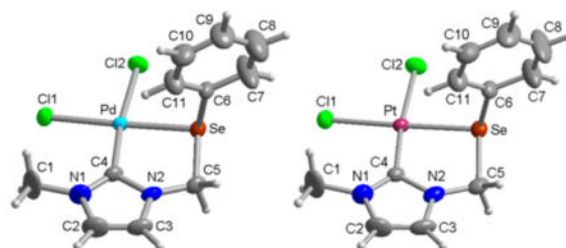


Figure 3. Molecular structure of compounds **4** (left) and **5** (right) (50% thermal ellipsoids, H atoms of arbitrary radii, acetonitrile crystal solvent not shown; cf. Figures S7 and S9 in the Supporting Information).

coordination is as seen in the related $[\text{Pd}(\text{NHC}'(\text{Se}))\text{Cl}_2]$ complexes with $\text{NHC}'(\text{Se}) = N\text{-alkyl-}N'-(2\text{-ethyl-1-selenophenyl})\text{imidazolyl}$ with a six-membered metallacycle (due to an ethylene-bridge between Se and imidazole N instead of the methylene bridge in **1**).¹² The ^1H NMR spectra in deuterated nitromethane show the metal–selenium coordination in **4** and **5** also in solution by a splitting of the signal of the then diastereotopic CH_2 group. The plane of the square-planar-coordinated metal atoms in **4** and **5** is twisted by $7\text{--}8^\circ$ to the plane of the imidazole ring. Due to the Se–metal coordination the N–C–Se–C torsion angles ($86.5(5)$ and

88.2(5)°, respectively) are significantly larger in comparison to the silver and gold complexes.

C–H...Cl interactions appear to be a dominant packing feature (Figures S8 and S10 in the Supporting Information). The molecules are oriented to one another by short Se...Cl distances of 3.61(1) and 3.67(1) Å. Metal–metal distances of 3.63(1) and 3.73(1) Å in **4** and **5**, respectively, are slightly longer than the respective sum of the van der Waals radii ($2 \times \text{Pd} = 3.26$ Å, $2 \times \text{Pt} = 3.60$ Å).

Nanoparticle Synthesis. Complexes **1–5** were considered as single-source precursors for metal selenide nanocrystals in a soft wet-chemical synthesis approach. Decomposition of the Ag and Au complexes in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonfyl)imide ([BMIm]NTf₂) led to bulk metal as a mirror on the glass surface. Only decomposition of the Pd- and Pt-NHC(Se) complexes yielded isolable nanoparticles.

The thermogravimetric analysis of **4** and **5** showed decomposition temperatures of 223 and 231 °C, respectively, as well as a broad decomposition range up to 400 °C for the platinum compound (Figures 4). The observed ~3–5% mass

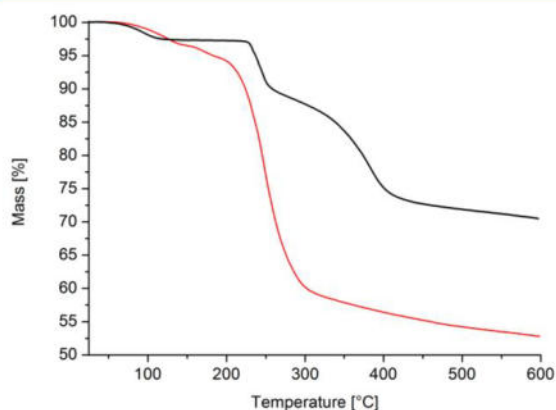


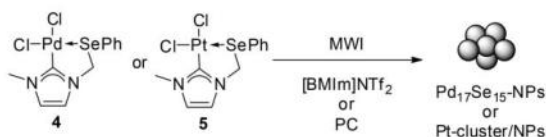
Figure 4. Thermogravimetric analysis of compounds **4** (red) and **5** (black).

loss below 100 °C originates from acetonitrile present in the structures (cf. Figures S7 and S9 in the Supporting Information; theoretical 5.4% for **4**, 4.4% for **5**).

For the synthesis of the nanoparticles, a suspension of the precursor compound **4** or **5** was decomposed either in the IL [BMIm]NTf₂ or in propylene carbonate (PC) under microwave irradiation (Scheme 3). The suspensions in the ionic liquid were heated to 250 °C, and the temperature was maintained for 10 min; the suspensions in propylene carbonate were heated to 250 °C within 2 min, cooled to 225 °C, and then kept at this temperature for a further 8 min.

From the decomposition of compound **4** large nanoparticles of 51 ± 17 nm were obtained in the ionic liquid suspension,

Scheme 3. Synthetic Methodology for the Preparation of the Nanoparticles/Clusters from Compounds **4** and **5**



while the same precursor in propylene carbonate led to nanoparticles of 26 ± 7 nm (Figure 6). In both cases the

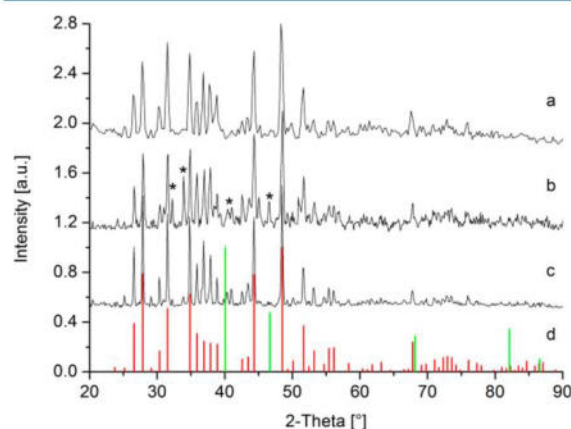


Figure 5. Powder X-ray diffraction patterns of the Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles obtained from compound **4** (a) in [BMIm]NTf₂, (b) in propylene carbonate as synthesized (asterisks indicate additional reflections not seen in the Pd₁₇Se₁₅ reference), (c) after additional thermal annealing at 250 °C, and (d) of reference simulations for Pd₁₇Se₁₅ (red from COD-ID 9011053) and for Pd metal (green from COD-ID 9008478).

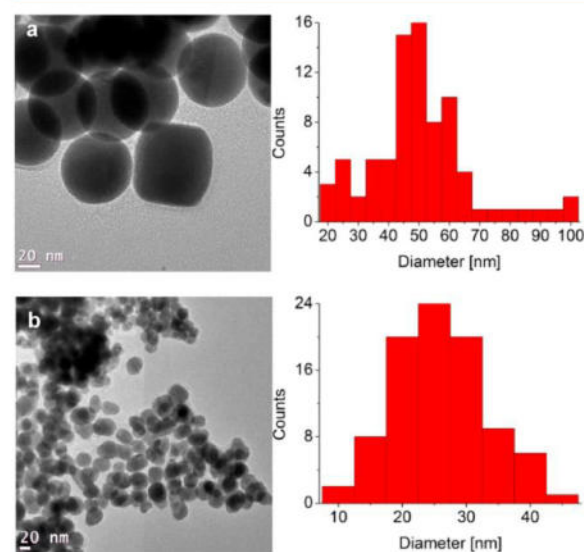


Figure 6. Transmission electron microscopy (TEM) images and diameter distributions of Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles obtained from compound **4** in the IL (a) and in propylene carbonate (b).

resulting powder X-ray patterns indicate the formation of Pd₁₇Se₁₅ (Figure 5; see also a selected area electron diffraction image (SAED) in Figure S12 in the Supporting Information). The powder pattern of the particles in propylene carbonate shows additional reflections not seen in the Pd₁₇Se₁₅ reference (Figure 5b). We attribute these additional reflections in part to palladium metal. Therefore, a transformation into more phase pure Pd₁₇Se₁₅ could be achieved after thermal treatment of the sample for 4 h at 250 °C.

The synthesis of Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles by thermal decomposition of coordination precursor compounds has

already been investigated. O'Brien et al. have used platinum and palladium dithio-/diselenoimidodiphosphinato or bis(*N,N*-diethyl-*N'*-naphthoylselenoureato) complexes for the synthesis of metal selenides using chemical vapor deposition techniques.²⁹ Jain et al. have studied the synthesis of palladium selenides by thermal decomposition of benzylselenolato, 2-(diethylamino)ethylselenolato, 2-(methoxycarbonyl)-ethylselenolato, and monoselenocarboxylato complexes.³⁹ In analogy to compound **4**, Singh et al. had previously described the synthesis of palladium selenides from selenoether complexes of palladium.^{12,26–28}

The size of the Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles from complex **4** is larger than the smallest Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles (~8 nm) mentioned in the literature,^{26c} but they are within the range of other typically published Pd₁₇Se₁₅ particles.^{27,29,39}

An overview of energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analyses in the TEM images of the particles from the ionic liquid suspension revealed an average molar ratio of palladium to selenium of 62:38 (±6 for 1σ) (Figure 7 and Figure S30 and

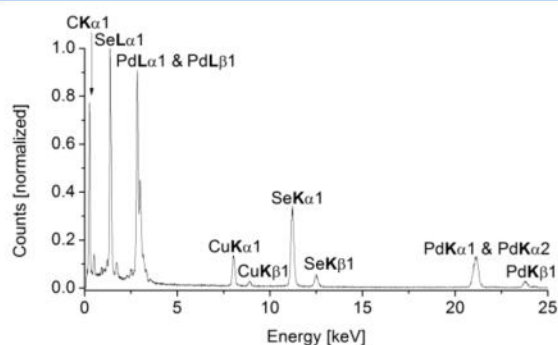


Figure 7. EDX spectrum of the Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles obtained from compound **4** in the IL.

Table S17 in the Supporting Information) and for the particles in propylene carbonate of 55:45 (±1) (Figure S31 in the Supporting Information), which was further confirmed by scanning electron microscopy (SEM)-EDX (Figures S33 and S34 in the Supporting Information). From the related [Pd(NHC'(Se))Cl₂] complexes, which feature an ethyl bridge between Se and imidazole N instead of the methyl bridge in **4**, the derived Pd/Se nanoparticles showed molar elemental compositions from the EDX analysis of 3:2, 4:5, and 1:1 for the different N-alkyl chains (CH₃, n-C₈H₁₇, n-C₁₈H₃₅). At the same time it was suggested that also Pd⁰ nanoparticles were formed in the decomposition process.¹²

The large Pd₁₇Se₁₅ particles, which were obtained from **4** in the IL suspension, were further examined with scanning (S)TEM-EDX in order to verify the homogeneity in the composition of the particles (Figure 8). The local EDX spectra at three different points within one particle gave a mean atomic ratio of palladium to selenium of 61:39 (±7 for 1σ) (Table 3), which is comparable to values determined from the TEM-EDX analysis across a larger particle assembly. The composition Pd₁₇Se₁₅ corresponds to a molar ratio of 53:47, which is in the range of the experimental values when the high measurement uncertainty of EDX is taken into account with ±3σ.

To exclude the formation and presence of possible Pd(0) species from the decomposition of complex **4**, a high-resolution X-ray photoelectron spectrum (HR-XPS) of the Pd/Se particles

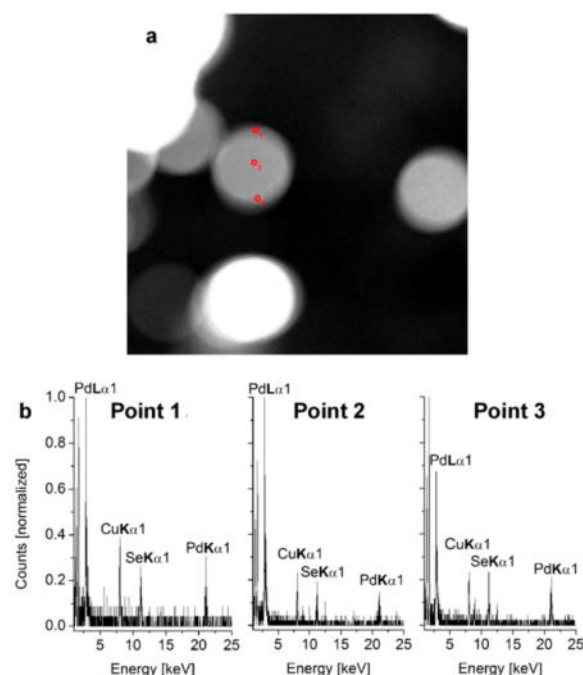


Figure 8. STEM image (a) and corresponding STEM EDX spectra (b) of the Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles obtained from compound **4** in IL.

Table 3. Atomic Ratios of Se and Pd from the STEM-EDX Spectra of the Pd₁₇Se₁₅ Nanoparticles Obtained from Compound **4** in IL

	point 1	point 2	point 3
Se(K) (atom %)	46	33	37
Pd(K) (atom %)	54	67	63

was recorded (Figure 9), showing signals for the 3d region of Pd at binding energies of 341.7 and 336.3 eV. In comparison to

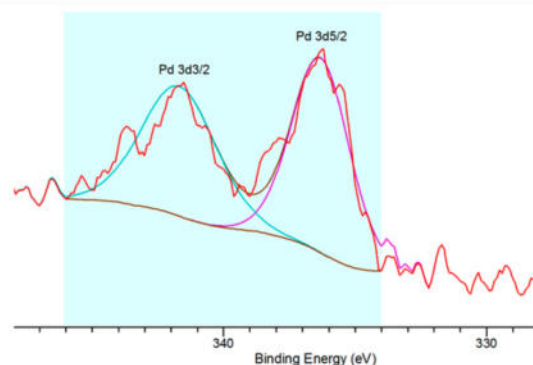


Figure 9. HR-XP spectrum of the Pd/Se (Pd₁₇Se₁₅) nanoparticle sample obtained from the decomposition of compound **4** in IL.

340.0 and 335.1 eV for Pd(0),⁴⁰ a clear shift of the binding energies is shown, which corresponds well to the values for Pd₁₇Se₁₅ of 341.4 and 336.2 eV given in the literature.⁴¹ An attempt to fit a contribution from Pd(0) into the deconvolution of the XP spectrum was rejected by the fit program. However,

in view of the low signal to noise ratio the presence of a few percent of Pd(0) cannot be completely ruled out.

In view of the stoichiometry set by the precursor and the high chalcogen affinity of the platinum-group metals the formation of $\text{Pt}_{17}\text{Se}_{15}$ is not surprising. Platinum selenides (Pt_5Se_4 and PtSe_2) are normally prepared by the reaction of the pure elements at temperatures of 500 to above 1000 °C.⁴² To date, no low-temperature method for the synthesis of corresponding nanoparticles from a metal–organic precursor seems to be known. The standard enthalpies of formation for PtSe_2 and Pt_5Se_4 (−116.7 and −298.4 kJ/mol)⁴² in comparison with the Gibbs energy for the reduction of Pt^{2+} to Pt^0 (−257 kJ/mol, calculated from the standard reduction potential in aqueous solution) may suggest that the formation of elemental platinum is kinetically favored.

The decomposition of the platinum complex **5** in the ionic liquid led to particles with a diameter of 1 nm (Figure 11) or less, which made a precise analysis of the phase composition difficult. A phase determination by powder X-ray diffraction or selected area electron diffraction (SAED) was not possible. TEM-EDX analysis of these clusters reveals the presence of selenium and platinum (Figure S36 in the Supporting Information), which was also confirmed by SEM-EDX, yielding a platinum to selenium ratio of 62:38 (Figure S38 in the Supporting Information). The decomposition of the compound in propylene carbonate, according to PXRD, led to crystalline platinum nanoparticles with an average diameter of 3 ± 1 nm (from TEM) (Figures 10 and 11). However, with an average

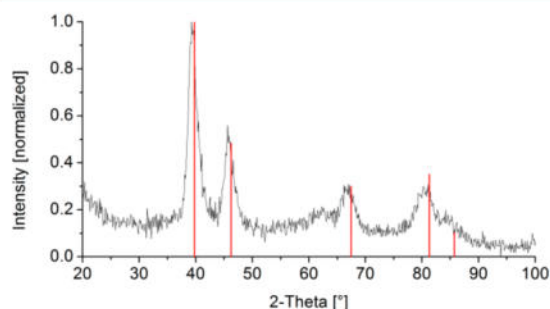


Figure 10. Powder X-ray diffraction pattern of the Pt nanoparticles obtained from compound **5** in propylene carbonate and reference (red bars Pt reference, COD-ID 4334349).

molar platinum to selenium ratio of 50:50 (± 6) the TEM-EDX analysis of these particles (Figure 12 and Figure S37 in the Supporting Information) reveals a high selenium content. This was confirmed by SEM-EDX (Figures S38 and S39 in the Supporting Information).

To check for platinum in an oxidation state other than 0, e.g. from amorphous Pt/Se phases such as PtSe_2 , HR-XPS measurements were carried out. The XP and HR-XP spectra show two signals for platinum in the 4f region with binding energies centered around 73.6 and 76.8 eV or 72.5 and 75.7 eV for the samples from propylene carbonate and IL, respectively (Figure 13 and Figures S40–S42 in the Supporting Information). These values are shifted to higher binding energies in comparison to those of bulk Pt(0) (71.1 and 74.5 eV)^{40,43} but are lower than that of PtSe_2 (74.1 and 77.3 eV).⁴⁴ The observed values are comparable to the binding energies for Pt(II) in K_2PtBr_4 or PtCl_2 , which range from 72.6 to 73.6 eV (for Pt 4f_{7/2})⁴⁰ or those of thiolate- or NHC-stabilized

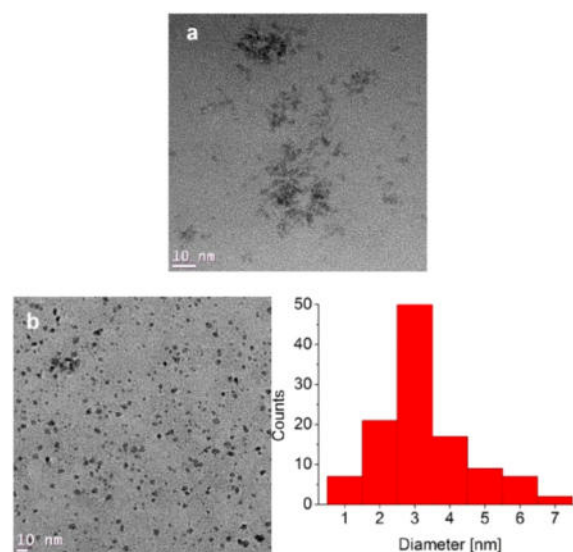


Figure 11. TEM images and diameter distribution of the Pt cluster/nanoparticles obtained from compound **5** in the IL (a) and in propylene carbonate (b).

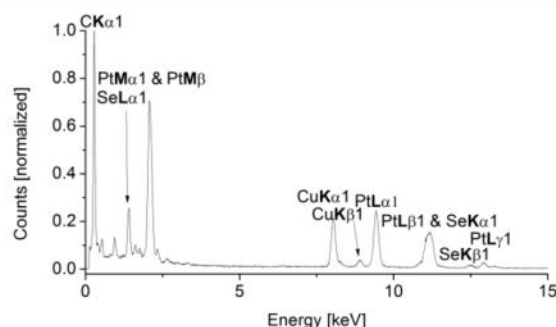


Figure 12. EDX spectrum of the Pt nanoparticles obtained from compound **5** in propylene carbonate.

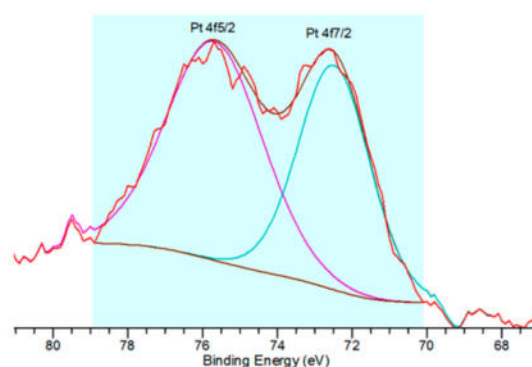


Figure 13. HR-XP spectrum of the Pt sample obtained from the decomposition of compound **5** in propylene carbonate.

platinum nanoparticles with diameters below 10 nm, which range from 71.2 to 72.7 eV (for Pt 4f_{7/2}).^{45–48} An attempt to fit a contribution from Pt(0) into the deconvolution of the XP spectrum at the Pt(0) binding energies was rejected by the fit

program. The single-species fit of the overlapping Pt $4f_{5/2}$ and Pt $4f_{7/2}$ peaks was the optimal one.

A shift caused by surface capping ligand effects, such as a charge transfer from Pt to a surface selenium (e.g., selenolate) species, and the presence of platinum in oxidation state II seems possible. We note that for small particles with a large proportion of surface atoms the influence of these surface atom states will be dominant. Often these surface atoms will be oxidized species due to the binding of stabilizing residual ligand species, while the core can be bulk metal. A combination of the results from PXRD (crystalline Pt metal nanoparticles), EDX (~50:50 Pt:Se ratio), and HR-XPS (Pt(II) species) suggests the formulation of the resulting nanoparticles as a crystalline Pt core and an amorphous Pt(II)/Se surface shell.

^{13}C CP-MAS NMR spectra of the metal selenide nanoparticles were collected for a particle-surface analysis toward residual carbene ligands. In the case of the $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ nanoparticles no spectra could be obtained, possibly due to a high electronic conductivity of the particles and a resulting rapid relaxation of the nuclear spins. The ^{13}C CP-MAS NMR spectra of both Pt samples, shown in Figure 14, reveal similar

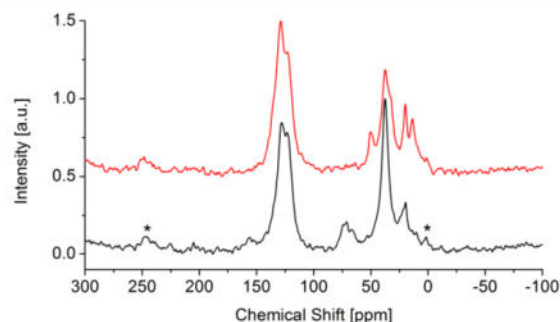


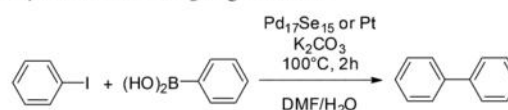
Figure 14. ^{13}C CP-MAS solid state NMR spectra of the Pt clusters/nanoparticles obtained from compound 5 in IL (red) and in propylene carbonate (black) (rotation sidebands are marked with asterisks).

signals at about 37.5, 123.2, and 128.5 ppm. These signals refer to either *N*-methylimidazole or remaining NHC(Se) ligand, taking into account the broad signal width and a resulting superposition of the signals. The additional signals observed in the aliphatic regions of the spectra from the IL or PC sample can be clearly assigned to the ionic liquid [BMIm]NTf₂ (13.6, 19.9, 32.9, and 50.4 ppm) or to propylene carbonate (19.7, 67.1, and 71.4 ppm). An attempt to further elucidate whether or not the selenium-functionalized carbene ligand remained present on the surface of the nanoparticles after the synthesis by using ^{77}Se CP-MAS NMR spectroscopy was unsuccessful, in that only background signals could be detected.

Nanoparticle-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling Reaction. Palladium and platinum complexes, metal nanoparticles derived therefrom, and Pd/Se nanoparticles have been used as catalysts for the coupling of aryl halides with arylboronic acids to biaryls, known as the Suzuki reaction.^{12,26,27,49–51}

Accordingly, the prepared particles were tested for their catalytic activity in an exemplary Suzuki cross-coupling reaction. The reaction was carried out as shown in Scheme 4 in an aqueous DMF solution (3/2 DMF/H₂O) at 100 °C for 2 h. The quantity of the added catalyst was ~2 mol % of metal versus substrate. The formation of the desired product was verified by means of GC-MS and ^1H NMR spectrometry

Scheme 4. Synthetic Methodology of the Nanoparticle-Catalyzed Suzuki Coupling Reaction



(Figures S43–S48 in the Supporting Information). The results show only catalytic activity for the $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ nanoparticles, and near-quantitative conversion could be reached under the selected conditions. The obtained Pt nanoparticles were catalytically inactive (Table 4).

Table 4. Results of the Suzuki Coupling Reactions Using the $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ and Pt Nanoparticles/Clusters

catalyst ^a	mass catalyst (mg) (mol % Pd/Pt) ^b	time (h)	conversion (%)
$\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ (IL)	3.1 (2)	2	91
$\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ (PC)	3.4 (2)	2	86
Pt (IL)	5.5 (2)	2	0
Pt (PC)	5.5 (2)	2	0

^aObtained in either the ionic liquid (IL) or propylene carbonate (PC).

^bThe quantity of the catalyst was determined by the metal content from an EDX investigation of the nanoparticles. For the Pt clusters (Pt(IL)) a Pt:Se ratio of 1:1 was suggested.

The catalytic activity of Pd/Se, including also $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ nanoparticles in Suzuki coupling reactions, was already demonstrated by Singh et al.^{12,26,27} With 0.01–0.5 mol % of Pd/Se nanoparticles they could reach almost quantitative conversion within 2–12 h at 90–100 °C.^{26,27} In particular for the related coupling of bromobenzene with phenylboronic acid nearly quantitative conversion could be reached within 2–3 h at 100 °C.^{26,27}

The inactivity of the Pt samples can be explained by the above combined PXRD, EDX, HR-XPS, and CP-MAS NMR interpretation that the resulting nanoparticles have a crystalline Pt core but an amorphous Pt(II)/Se surface shell with strongly binding NHC(Se) ligand residues.

CONCLUSIONS

N-[(Phenylseleno)methylene]-*N'*-methylimidazolium carbene complexes of silver(I), gold(I), gold(III), palladium(II), and platinum(II) were obtained by the reaction of the imidazolium salt with silver oxide and subsequent transmetalation reactions. All of these NHC-transition metal compounds are air- and moisture-stable crystalline solids. In the solid-state structures only the palladium and the platinum complex feature an intramolecular coordinative metal–selenium bond. Our rationale of the use of selenoether-functionalized NHC complexes was to derive metal/selenium nanoparticles which would be covered by NHC ligands from a single-source precursor in a soft wet-chemical synthesis. Accordingly, these compounds were tried as single-source precursors for the synthesis of metal selenide nanoparticles.

Admittedly we could only derive isolable nanoparticles from the NHC(Se)-Pd and -Pt complexes, possibly because of their metal–Se interaction, whereas decomposition of the Ag and Au complexes led to bulk metal as a mirror on the glass surface. The microwave-assisted decomposition of palladium complex 4 in the ionic liquid [BMIm]NTf₂ as well as in propylene

carbonate led to Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles of 51 ± 17 and 26 ± 7 nm, respectively. From the decomposition of the platinum complex **5** in the ionic liquid small clusters of 1 nm or less were obtained, while in propylene carbonate nanoparticles of 3 ± 1 nm formed. Combining the results from PXRD (crystalline Pt metal nanoparticles), EDX (~50:50 Pt:Se ratio), and HR-XPS (Pt(II) species) suggests the formulation of the resulting nanoparticles as a crystalline Pt core and an amorphous Pt(II)/Se surface shell. HR-XPS and ¹³C CP-MAS NMR suggest that the Pt clusters and crystalline Pt nanoparticles are surrounded by an amorphous Pt(II)/Se shell and by carbene ligand residues. An idea to derive NHC-covered metal selenide nanoparticles in a single-source approach would be to decompose an NHC-metal selenolate complex instead of NHC(Se)-metal halide complexes.

Testing both the Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles and the Pt/Se cluster/nanoparticles as catalysts in a Suzuki coupling reaction showed activity only for the Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles, while Pt/Se was inactive due to the Se and NHC surface coverage.

EXPERIMENTAL SECTION

General Remarks. Standard Schlenk techniques under an inert gas atmosphere (N₂) were used for the syntheses of the imidazolium salts and carbene complexes. Methanol, acetonitrile, dichloromethane, chloroform, and *n*-hexane were dried over molecular sieves 3 Å. Diphenyl diselenide (98%) was purchased from TCI, iodine (99%), silver oxide, sodium borohydride (99.99%), and sodium tetraphenylborate were obtained from Merck, and methylimidazole was purchased from Fluorochem and propylene carbonate from Roth. The ionic liquid [BMIm]NTf₂ as well as (1,5-cyclooctadiene)platinum dichloride and (1,5-cyclooctadiene)palladium dichloride were synthesized according to the literature.^{52–54}

The general procedure for the preparation of the ionic liquid [BMIm]NTf₂ was the reaction of 1-methylimidazole with 1-chlorobutane in acetonitrile at 60 °C for 3 days. The reaction was followed by ion exchange with lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide in water and an additional extractive treatment.

Instrumentation. The synthesis of the nanoparticles was carried out by decomposition of the precursors in a CEM Discover microwave reactor system.

Elemental (CHN) analyses were performed on a PerkinElmer CHN 2400 Analyzer.

¹H, ¹³C, and ⁷⁷Se NMR spectra were measured on an Avance III-600 or a Bruker Avance III-300 NMR spectrometer at 298 K. For the ⁷⁷Se NMR measurements a standard solution of KSeCN in D₂O was used.

Conventional CP-MAS solid state NMR measurements were carried out at room temperature on a Bruker AVANCE II⁺ spectrometer at 400 MHz proton resonance frequency, employing a Bruker 4 mm double-resonance probe. ¹³C spectra were recorded utilizing ramped CP-MAS sequences at a spinning rate of 12 kHz. The contact time was set to 1.5 ms, and tppm decoupling with a 15° phase jump was applied during data acquisition.⁵⁵ ¹³C NMR spectra were referenced with respect to TMS (tetramethylsilane).

Mass spectra were measured on a Finnigan LCQ Deca Ion-Trap API mass spectrometer (ESI) or a Finnigan MAT TSQ 7000 triple-quadrupole mass spectrometer (EI).

GC-MS measurements were performed on a Finnigan Trace DSQ GC-MS system with a Finnigan Trace GC Ultra apparatus (Thermo Electron Corp.).

Thermal analyses were performed on a NETZSCH TG Tarsus 209 F3 instrument with a heating rate of 5 K/min under an N₂ atmosphere.

The measurements of the powder patterns were done at room temperature on a Bruker D2 phaser in 2θ angles with Cu Kα radiation (λ = 1.54182 Å) at a voltage of 35 kV.

HR-TEM and STEM images as well as the EDX spectra were collected at the Ernst-Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, Jülich, Germany on a FEI Tecnai G2 F20 with an acceleration voltage of 200 kV. The particle diameter distributions were determined by Gatan digital micrograph software. For TEM-EDX the exposure time for individual EDX spectra was 3 min. (The EDX analyzes always showed traces of oxygen as a result of the preparation of the grids in air.)

HR-XPS (ESCA) measurements were performed on a Fisons/VG Scientific ESCALAB 200X xp spectrometer, operating at 80 °C, a pressure of 1.0 × 10^{−9} bar, and a sample angle of 33°. The spectra were recorded using polychromatic Al Kα excitation (11 kV, 20 mA) and an emission angle of 0° and were referenced to the carbon 1s orbital with a binding energy of 284.8 eV. Calibration of the XPS was carried out by recording spectra, using Al Kα X-rays, from clean samples of copper, silver, and gold at 50 and 10 eV pass energies and comparing with reference values. Fitting of the experimental XP spectra was done with the program CasaXPS, version 2.3.13Dev50, copyright 1999–2007 Neal Fairley. A short air contact during sample transfer into the XPS instrument cannot be avoided and may lead to surface oxidation. Due to the small particle size, surface sputtering was not possible. At the same time the influence of surface atom states becomes more and more dominant with smaller particle size. For particles with diameter of ~1 nm there are roughly 50% surface atoms. An inherent problem of measuring powder samples with the above XPS is that the sample powder has to be placed on a sticky copper tape. Thereby only a thin sample layer can be deposited. Placing a large amount of sample powder on the sticky tape without glue contact will lead to sample loss during sample transfer between the different vacuum chambers. Hence, from a rather thin powder sample we cannot obtain a high signal to noise ratio.

X-ray Crystallography. The single-crystal X-ray structure data were collected on a Bruker Kappa Duo APEX-II instrument with CCD area detector, Mo Kα radiation (λ = 0.71073 Å), microfocus tube, multilayer mirror, and ω and φ scans; data collection was carried out with Apex2,⁵⁶ cell refinement and data reduction with SAINT,⁵⁷ and experimental absorption correction with SADABS.⁵⁸ Structure solution was carried out by direct methods using SHELXS-97 and refinement by full-matrix least squares on F² using the SHELXL-97 program suite.⁵⁹ All non-hydrogen positions were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms on carbon atoms were positioned geometrically (with C–H = 0.95 Å for aromatic CH, C–H = 0.98 Å for CH₃, and C–H = 0.99 for CH₂) and refined using riding models (AFIX 43, 137, and 23, respectively) with U_{iso}(H) = 1.2U_{eq} and U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}. Details of the X-ray structure determination and data refinement are provided in Table S1 in the Supporting Information. Graphics were drawn with DIAMOND (Version 4.4.0).⁶⁰ CCDC files 1572749 (2), 1572750 (3a), 1572751 (3b), 1572752 (4), and 1572753 (5) contain supplementary crystallographic data for this paper.

N-[(Phenylseleno)methylene]-N'-methylimidazolium Chloride (1). In a 250 mL Schlenk flask 12.79 g (35.70 mmol) of diphenyl diselenide was dissolved in a mixture of 20 mL of dry EtOH and 20 mL of dry THF. The resulting orange-yellow solution was then added slowly within 15 min to a suspension of 4.03 g of NaBH₄ (106.50 mmol) in 250 mL of dry CH₂Cl₂ in a 500 mL Schlenk flask. The reaction mixture was stirred overnight to give a colorless suspension, which was then washed with 100 mL portions of 1 mol/L HCl, water, and brine. The organic phase was dried with MgSO₄, and the solvent was evaporated. Afterward 1 equiv (85.68 mmol) of freshly distilled N-methylimidazole was added to the residue, which then was refluxed for 4 h. After it was cooled to room temperature, the solution was diluted into 300 mL of dry Et₂O and stirred for an additional 1 h. The etherous solution was decanted, and the viscous residue was dissolved in CH₂Cl₂. After filtration the solvent was evaporated and the product was dried under vacuum for several hours to give the colorless to yellowish product, which crystallized upon standing.

Yield: 50–65%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 3.90 (s, 3H, NCH₃); 5.83 (s, 2H, NCH₂, ³J_{H⁷⁷Se} = 17.4 Hz); 7.23–7.27 (m, 3H, CH_{meta} + CH_{para}); 7.29 (s, 1H CH=CH); 7.44–7.47 (m, 2H,

CH_{ortho}); 7.66 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$); 9.85 (s, 1H, NCHN). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 36.60 (NCH_3); 44.53 (NCH_2 , $^1J_{\text{C},^{77}\text{Se}} = 94.1$ Hz); 121.75 ($\text{CH}=\text{CH}$); 123.68 ($\text{CH}=\text{CH}$); 126.08 (C_{ipso} , $^1J_{\text{C},^{77}\text{Se}} = 100.1$ Hz); 129.11 (C_{para}); 129.72 (C_{meta}); 134.59 (C_{ortho} , $^1J_{\text{C},^{77}\text{Se}} = 9.9$ Hz); 137.11 (NCHN). ^{77}Se NMR (114 MHz, CDCl_3): δ 434.13. ESI-MS: $[(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Se})^+]$: m/z 253.0.

[N-((Phenylseleno)methylene)]-N'-methylimidazolyl]silver(I) Chloride (2). In a 250 mL Schlenk flask 8 g of **1a** (27.80 mmol) was dissolved in 150 mL of dry CH_2Cl_2 . Under a nitrogen atmosphere an excess of Ag_2O was added, and the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. After filtration of the black suspension through Celite, the solvent was evaporated to give the raw product as a brownish viscous oil. The oily residue was again dissolved in 70 mL C_6H_6 , treated with a small amount of hexane, and allowed to stand for crystallization through evaporation of the solvent under a gentle nitrogen stream, to give colorless crystals.

Yield: 68–75%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 3.65 (s, 3H, NCH_3); 5.37 (s, 2H, NCH_2 , $^2J_{\text{H},^{77}\text{Se}} = 18.4$ Hz); 6.88 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J = 1.7$ Hz); 6.93 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J = 1.9$ Hz); 7.21–7.30 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{meta}} + \text{CH}_{\text{para}}$); 7.38–7.47 (m, CH_{ortho}). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 38.82 (NCH_3); 47.49 (NCH_2); 121.06 ($\text{CH}=\text{CH}$); 122.57 ($\text{CH}=\text{CH}$); 126.49 (C_{ipso}); 129.14 (C_{para}); 129.75 (C_{meta}); 135.38 (C_{ortho}); 180.74 (NCAgN). ^{77}Se NMR (114 MHz, CDCl_3): δ 434.99. EI-MS (70 eV): m/z 394 ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{AgN}_2\text{Se}$). Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{AgSe}$ (394.51 g/mol): C, 33.49; H, 3.07; N, 7.10. Found: C, 33.21; H, 2.91; N, 7.36.

[N-((Phenylseleno)methylene)]-N'-methylimidazolyl]gold(I) Chloride (3a). In a 50 mL Schlenk flask 123 mg (0.31 mmol) of **2** was dissolved in 30 mL of dry CH_2Cl_2 . Under a nitrogen atmosphere 100 mg of $[(\text{THT})\text{AuCl}]$ (0.31 mmol) in 20 mL of CH_2Cl_2 was added, and the reaction mixture was stirred overnight at room temperature. After filtration of the suspension through Celite, the solution was treated with a small amount of hexane and was allowed to stand for crystallization through evaporation of the solvent to give the desired product as a colorless to off-white solid.

Yield: 98%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 3.76 (s, 3H, NCH_3); 5.54 (s, 2H, NCH_2 , $^2J_{\text{H},^{77}\text{Se}} = 18.4$ Hz); 6.87 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$); 6.93 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$); 7.30–7.41 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{meta}} + \text{CH}_{\text{para}}$); 7.51–7.53 (m, CH_{ortho}). ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 38.23 (NCH_3); 46.55 (NCH_2 , $^1J_{\text{C},^{77}\text{Se}} = 87.0$ Hz); 120.43 ($\text{CH}=\text{CH}$); 122.17 ($\text{CH}=\text{CH}$); 126.48 (C_{ipso} , $^1J_{\text{C},^{77}\text{Se}} = 100.2$ Hz); 128.96 (C_{para}); 129.58 (C_{meta}); 135.23 (C_{ortho}); 171.25 (NCAuN). ^{77}Se NMR (114 MHz, CDCl_3): δ 433.66. EI-MS (70 eV): m/z 484 ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{AuN}_2\text{SeCl}$). Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{AuSe}$ (483.61 g/mol): C, 27.32; H, 2.50; N, 5.79. Found: C, 27.20; H, 2.38; N, 5.64.

[N-((Phenylseleno)methylene)]-N'-methylimidazolyl]gold(III) Chloride Diiodide (3b). A 70 mg portion (0.14 mmol) of **3a** was dissolved in 30 mL of dry CHCl_3 in a 50 mL Schlenk flask. The solution was treated with 1 molar equiv of iodine (36 mg, 0.14 mmol) and stirred overnight at room temperature. After evaporation of all volatile components the dark reddish to brownish residue was dissolved in CH_2Cl_2 , and filtered through Celite. Afterward the orange-red solution was treated with hexane to give the desired dark orange-red product **3b** after crystallization.

Yield: 98%. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 3.80 (s, 3H, NCH_3); 5.45 (s, 2H, NCH_2); 7.12 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$); 7.17 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$); 7.34–7.40 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{meta}} + \text{CH}_{\text{para}}$); 7.62 (d, CH_{ortho} , $^3J = 7.0$ Hz). ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 39.07 (NCH_3); 47.17 (NCH_2); 123.93 ($\text{CH}=\text{CH}$); 125.14 ($\text{CH}=\text{CH}$); 126.88 (C_{ipso}); 129.30 (C_{para}); 129.97 (C_{meta}); 134.97 (C_{ortho}). ^{77}Se NMR (114 MHz, CDCl_3): δ 399.83. ESI-MS $[(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SeAuI}_2)^+]$: m/z 702.8. Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{AuSe}$ (737.41 g/mol): C, 17.92; H, 1.64; N, 3.80. Found: C, 18.28; H, 1.69; N, 3.70.

[N-((Phenylseleno)methylene)]-N'-methylimidazolyl]palladium(II) Dichloride (4). In a 100 mL Schlenk flask 110 mg (0.28 mmol) of **2** was dissolved in 30 mL of CH_2Cl_2 . An 80 mg portion (0.28 mmol) of $[(\text{COD})\text{PdCl}_2]$ was added under a nitrogen atmosphere, and the resulting suspension was stirred for 1 h at room temperature. Afterward the suspension was filtered through Celite and the remaining Celite pad was additionally washed with 10 mL of

acetonitrile to give a yellow solution which was allowed to stand for crystallization. The residual solution was decanted, and the remaining bright yellow crystals were washed two times with 30 mL of hexane.

Yield: 79%. ^1H NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ (ppm) 4.19 (s, 3H, NCH_3); 4.83 (d, 1H, NCH_2 , $^3J = 8.7$ Hz); 5.49 (d, 1H, NCH_2 , $^3J = 8.7$ Hz); 6.88 (br s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$); 7.01 (br s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$); 7.38–7.56 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{meta}} + \text{CH}_{\text{para}}$); 7.79 (d, 2H, CH_{ortho} , $^3J = 5.5$ Hz). TGA (5 °C/min): decomposition (T_{onset} , °C) 223. Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PdSe}$ (428.51 g/mol): C, 30.83; H, 2.82; N, 6.54. Found: C, 30.83; H, 2.90; N, 6.69.

[N-((Phenylseleno)methylene)]-N'-methylimidazolyl]platinum(II) Dichloride (5). In a 100 mL Schlenk flask 110 mg (0.28 mmol) of **2** was dissolved in 30 mL of CH_2Cl_2 . A 105 mg portion (0.28 mmol) of $[(\text{COD})\text{PtCl}_2]$ was added under a nitrogen atmosphere, and the resulting suspension was stirred 1 h at room temperature. Afterward the suspension was filtered through Celite and the remaining Celite pad was additionally washed with 20 mL of acetonitrile to give a yellow solution which was allowed to stand for crystallization. The residual solution was decanted, and the remaining pale yellow crystals were washed two times with 20 mL of hexane.

Yield: 83%. ^1H NMR (600 MHz, CD_3NO_2): δ (ppm) 4.05 (s, 3H, NCH_3); 4.97 (d, 1H, NCH_2 , $^2J = 11.3$ Hz, $^2J_{\text{H},^{195}\text{Pt}} = 16.4$ Hz); 5.43 (d, 1H, NCH_2 , $^2J = 11.3$ Hz, $^2J_{\text{H},^{195}\text{Pt}} = 16.4$ Hz); 7.04 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$); 7.20 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$); 7.42 (t, 2H, CH_{meta} , $^3J = 7.5$ Hz); 7.49 (t, 1H, CH_{para} , $^3J = 7.1$ Hz); 7.52 (d, 2H, CH_{ortho} , $^3J = 7.5$ Hz). ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ 39.46 (NCH_3); 52.70 (NCH_2); 120.34 ($\text{CH}=\text{CH}$); 126.52 ($\text{CH}=\text{CH}$); 127.35 (C_{meta}); 131.23 (C_{ipso}); 132.63 (C_{para}); 134.03 (C_{ortho}). TGA (5 °C/min): decomposition (T_{onset} , °C): 231. Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PtSe} \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$ (538.71 g/mol): C, 26.80; H, 2.53; N, 5.41. Found: C, 26.54; H, 2.49; N, 6.10.

Nanoparticle Synthesis. Dispersions of the respective nanoparticles or clusters in ionic liquid were received by suspending the required amount of the corresponding complex according to get 10 mg of the respective metal or metal selenide in either 1 mL of $[\text{BmIm}]\text{NTf}_2$ or propylene carbonate.

In the case of the ionic liquid suspensions the decomposition was carried out under microwave irradiation (40 W, 250 °C) for 10 min, whereas the suspensions in propylene carbonate were first heated to 250 °C within 2–3 min and were then left at 225 °C for a further 8 min. Due to the high temperature, there is a strong increase in pressure, which can even exceed 17 bar. If the pressure is too high, the reaction must be stopped and the overpressure released before continuing the heating. In both cases the gaseous byproducts were removed under reduced pressure; for further analysis by powder X-ray diffraction and solid-state NMR, the particles were first precipitated with acetonitrile and then washed several times with 1 mL each of acetonitrile (4–5 mL in total).

General Procedure of the Nanoparticle-Catalyzed Suzuki Coupling Reactions. To a freshly prepared suspension of the respective nanoparticles (0.02 mmol (related to the metal content determined from the EDX analysis) in 5 mL DMF/water (1/1)) was added 276 mg of K_2CO_3 (2 mmol) followed by 0.11 mL of iodobenzene (1 mmol) and 283 g of phenylboronic acid (1.5 mmol). The reaction mixture was stirred at 100 °C in an open atmosphere for 2 h. Then the mixture was extracted two times with 20 mL of diethyl ether, washed with water, and dried with MgSO_4 . The solvent was removed to obtain the desired product.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.organomet.7b00678.

NMR and mass spectra, crystal and refinement data, and bond lengths and angles for the compounds **2**, **3a,b**, **4**, and **5** as well as further PXRD, SAED, TEM and SEM EDX data (PDF)

Accession Codes

CCDC 1572749–1572753 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*C.J.: fax, +49 0 211 8112287; e-mail, janiak@uni-duesseldorf.de.

ORCID

Gerd Buntkowsky: 0000-0003-1304-9762

Christoph Janiak: 0000-0002-6288-9605

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are thankful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for grants Ja466/31-1/2 within the priority project SPP 1708. The authors also thank PD Dr. Birger Dittich for his constant advice in single-crystal structure determinations.

REFERENCES

- (1) Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- (2) Arduengo, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921.
- (3) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- (4) Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- (5) (a) Verlinden, K.; Buhl, H.; Frank, W.; Ganter, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2416–2425. (b) Liske, A.; Verlinden, K.; Buhl, H.; Schaper, K.; Ganter, C. *Organometallics* **2013**, *32*, 5269–5272.
- (6) Rishu, R.; Prashanth, B.; Bawari, D.; Mandal, U.; Verma, V.; Choudhury, A. R.; Singh, S. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6291–6302.
- (7) Canovese, L.; Visentin, F.; Levi, C.; Santo, C.; Bertolasi, V. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *732*, 27–39.
- (8) Weck, M.; Jones, C. W. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1865–1875.
- (9) Canovese, L.; Visentin, F.; Levi, C.; Santo, C.; Bertolasi, V. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *390*, 105–118.
- (10) Lu, C.; Gu, S.; Chen, W.; Qiu, H. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4198–4204.
- (11) Jahnke, M. C.; Pape, T.; Hahn, F. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1960–1969.
- (12) Sharma, K. N.; Joshi, H.; Sharma, A. K.; Prakash, O.; Singh, A. K. *Organometallics* **2013**, *32*, 2443–2451.
- (13) Huynh, H. V.; Yeo, C. H.; Chew, Y. X. *Organometallics* **2010**, *29*, 1479–1486.
- (14) Yang, D.; Tang, Y.; Song, H.; Wang, B. *Organometallics* **2016**, *35*, 1392–1398.
- (15) (a) Lara, P.; Martínez-Prieto, L. M.; Roselló-Merino, M.; Richter, C.; Glorius, F.; Conejero, S.; Philippot, K.; Chaudret, B. *Nano-Struct. Nano-Obj.* **2016**, *6*, 39–45. (b) Martínez-Prieto, L. M.; Ferry, A.; Lara, P.; Richter, C.; Philippot, K.; Glorius, F.; Chaudret, B. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 17495–17502. (c) Lara, P.; Suárez, A.; Collière, V.; Philippot, K.; Chaudret, B. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 87–90. (d) Gonzalez-Galvez, D.; Lara, P.; Rivada-Wheelaghan, O.; Conejero, S.; Chaudret, B.; Philippot, K.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 99–105.
- (16) (a) Richter, C.; Schaepe, K.; Glorius, F.; Ravoo, B. J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3204–3207. (b) Lara, P.; Rivada-Wheelaghan, O.; Conejero, S.; Poteau, R.; Philippot, K.; Chaudret, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12080–12084. (c) de los Bernardos, M. D.; Pérez-Rodríguez, S.; Gual, A.; Claver, C.; Godard, C. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7894–7897.
- (17) (a) Möller, N.; Rühling, A.; Lamping, S.; Hellwig, T.; Fallnich, C.; Ravoo, B. J.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 4356–4360. (b) Ling, X.; Roland, S.; Pileni, M.-P. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 414–423. (c) MacLeod, M. J.; Johnson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7974–7977. (d) Serpell, C. J.; Cookson, J.; Thompson, A. L.; Brown, C. M.; Beer, P. D. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1385–1393. (e) Ferry, A.; Schaepe, K.; Tegeder, P.; Richter, C.; Chépiga, K. M.; Ravoo, B. J.; Glorius, F. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5414. (f) Hurst, E. C.; Wilson, K.; Fairlamb, I. J. S.; Chechik, V. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1837–1840. (g) Roland, S.; Ling, X.; Pileni, M.-P. *Langmuir* **2016**, *32*, 7683–7696. (h) Cao, Z.; Kim, D.; Hong, D.; Yu, Y.; Xu, J.; Lin, S.; Wen, X.; Nichols, E. M.; Jeong, K.; Reimer, A. J.; Yang, P.; Chang, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8120–8125.
- (18) Ling, X.; Roland, S.; Pileni, M.-P. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 414–423.
- (19) (a) Lara, P.; Martínez-Prieto, L. M.; Roselló-Merino, M.; Richter, C.; Glorius, F.; Conejero, S.; Philippot, K.; Chaudret, B. *Nano-Struct. Nano-Obj.* **2016**, *6*, 39–45. (b) Martínez-Prieto, L. M.; Ferry, A.; Lara, P.; Richter, C.; Philippot, K.; Glorius, F.; Chaudret, B. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 17495–17502. (c) Lara, P.; Suárez, A.; Collière, V.; Philippot, K.; Chaudret, B. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 87–90. (d) Gonzalez-Galvez, D.; Lara, P.; Rivada-Wheelaghan, O.; Conejero, S.; Chaudret, B.; Philippot, K.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 99–105.
- (20) (a) Richter, C.; Schaepe, K.; Glorius, F.; Ravoo, B. J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3204–3207. (b) Lara, P.; Rivada-Wheelaghan, O.; Conejero, S.; Poteau, R.; Philippot, K.; Chaudret, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 12080–12084. (c) de los Bernardos, M. D.; Pérez-Rodríguez, S.; Gual, A.; Claver, C.; Godard, C. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7894–7897.
- (21) (a) Möller, N.; Rühling, A.; Lamping, S.; Hellwig, T.; Fallnich, C.; Ravoo, B. J.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 4356–4360. (b) Ling, X.; Roland, S.; Pileni, M.-P. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 414–423. (c) MacLeod, M. J.; Johnson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7974–7977. (d) Serpell, C. J.; Cookson, J.; Thompson, A. L.; Brown, C. M.; Beer, P. D. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1385–1393. (e) Ferry, A.; Schaepe, K.; Tegeder, P.; Richter, C.; Chépiga, K. M.; Ravoo, B. J.; Glorius, F. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5414. (f) Hurst, E. C.; Wilson, K.; Fairlamb, I. J. S.; Chechik, V. *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1837–1840. (g) Roland, S.; Ling, X.; Pileni, M.-P. *Langmuir* **2016**, *32*, 7683–7696. (h) Cao, Z.; Kim, D.; Hong, D.; Yu, Y.; Xu, J.; Lin, S.; Wen, X.; Nichols, E. M.; Jeong, K.; Reimer, A. J.; Yang, P.; Chang, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8120–8125.
- (22) Ling, X.; Roland, S.; Pileni, M.-P. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 414–423.
- (23) Lu, H.; Brutchey, R. L. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1396–1403.
- (24) Lu, H.; Zhou, Z.; Prezhdo, O. V.; Brutchey, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14844–14847.
- (25) (a) *Nanoscience: Nanostructures Through Chemistry*; O'Brien, P., Ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., 2012. (b) Trindade, T.; O'Brien, P.; Pickett, N. L. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3843–3858. (c) Dey, S.; Jain, V. K. *Platinum Met. Rev.* **2004**, *48*, 16–29. (d) Naren, H. R.; Thamizhavel, A.; Sushil, A.; Prasad, R.; Ramakrishnan, S. *Supercond. Sci. Technol.* **2011**, *24*, 105015–105023. (e) Malik, M. A.; Revaprasadu, N.; O'Brien, P. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 913–920. (f) Matthews, P. D.; McNaughton, P. D.; Lewis, D. J.; O'Brien, P. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4177–4187.
- (26) (a) Sharma, K. N.; Joshi, H.; Singh, V. V.; Singh, P.; Singh, A. K. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3908–3918. (b) Singh, V. V.; Kumar, U.; Tripathi, S. N.; Singh, A. K. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12555–12563. (c) Rao, G. K.; Kumar, A.; Ahmed, J.; Singh, A. K. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5954–5956.
- (27) (a) Singh, P.; Singh, A. K. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10037–10049. (b) Joshi, H.; Sharma, K. N.; Sharma, A. K.; Prakash, O.; Singh, A. K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7483–7485.
- (28) Singh, V. V.; Rao, G. K.; Kumar, A.; Singh, A. K. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1142–1145.

- (29) (a) Akhtar, J.; Mehmood, R. F.; Malik, M. A.; Iqbal, N.; O'Brien, P.; Raftery, J. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1899–1901. (b) Musetha, P. L.; Revaprasadu, N.; Kolawole, G. A.; Pullabhotla, R. V. S. R.; Ramasamy, K.; O'Brien, P. *Thin Solid Films* **2010**, 519, 197–202.
- (30) Alberto, E. E.; Rossato, L. L.; Alves, S. H.; Alves, D.; Braga, A. L. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 1001–1003.
- (31) Maier, J. M.; Li, P.; Hwang, J.; Smith, M. D.; Shimizu, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8014–8017.
- (32) de Frémont, P.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2005**, 24, 6301–6309.
- (33) Garrison, C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3978–4008.
- (34) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642–670.
- (35) de Frémont, P.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2005**, 24, 2411–2418.
- (36) Romanov, A. R.; Bochmann, M. *Organometallics* **2015**, 34, 2439–2454.
- (37) Hirtenlehner, C.; Krims, C.; Höbling, J.; List, M.; Zabel, M.; Fleck, M.; Berger, R. J. F.; Schoefberger, W.; Monkowius, U. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9899–9910.
- (38) Canovese, L.; Visentin, F.; Levi, C.; Santo, C. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 391, 141–149.
- (39) (a) Pal, M. K.; Jain, V. K.; Kushwah, N. P.; Wadawale, A.; Glazun, S. A.; Starikova, Z. A.; Bregadze, V. I. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2629–2634. (b) Dey, S.; Jain, V. K.; Varghese, B. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 623, 48–55. (c) Kumbhare, L. B.; Jain, V. K.; Phadnis, P. P.; Nethaji, M. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1546–1556.
- (40) *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*; Wagner, C. D., Muilenberg, G. E., Eds.; Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.: Chanhassen, MN, USA, 1979.
- (41) Kukunuri, S.; Karthick, S. N.; Sampath, S. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 17144–17153.
- (42) (a) Stolyarova, T. A.; Osadchii, E. G. *Geochem. Int.* **2010**, 48, 91–93. (b) Gronvold, F.; Haraldsen, H.; Kjekshus, A. *Acta Chem. Scand.* **1960**, 14, 1879–1893. (c) Kjekshus, A. *Acta Chem. Scand.* **1961**, 15, 159–166. (d) Oh, W.-C.; Ullah, K.; Zhu, L.; Meng, Z.-D.; Ye, S.; Sarkar, S. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, 25, 34–40.
- (43) Şen, F.; Gökağaç, G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 5715–5720.
- (44) Ullah, K.; Ye, S.; Lei, Z.; Cho, K.-Y.; Oh, W.-C. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 184–198.
- (45) Liu, C.; Li, G.; Kauffman, D. R.; Pang, G.; Jin, R. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, 423, 123–128.
- (46) Qiu, L.; Liu, F.; Zhao, L.; Yang, W.; Yao, J. *Langmuir* **2006**, 22, 4480–4482.
- (47) Dablemont, C.; Lang, P.; Mangeney, C.; Piquemal, J.-Y.; Petkov, V.; Herbst, F.; Viau, G. *Langmuir* **2008**, 24, 5832–5841.
- (48) Martínez-Prieto, L. M.; Rakers, L.; López-Vinasco, A. M.; Cano, I.; Coppel, J.; Philippot, K.; Glorius, F.; Chaudret, B.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Chem. - Eur. J.* **2017**, 23, 12779–12786.
- (49) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483.
- (50) *Metal-Catalyzed Cross Coupling-Reactions*, 2nd ed.; de Meijere, A., Diederich, F., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008.
- (51) (a) Phan, N. T. S.; Van der Sluys, M.; Jones, C. W. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 609–679. (b) Fihri, A.; et al. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5181–5203. (c) Pérez-Lorenzo, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 167–174. (d) Narayanan, R. *Molecules* **2010**, 15, 2124–2138. (e) Fihri, A.; Bouhrara, M.; Nekouishahraki, B.; Basset, J.-M.; Polshettiwar, V. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5181–5203. (f) Cheong, S.; Watt, J. D.; Tilley, R. D. *Nanoscale* **2010**, 2, 2045–2053.
- (52) Creary, X.; Willis, E. D. *Org. Synth.* **2005**, 166–169.
- (53) Cammarata, L.; Kazarian, S. G.; Salter, P. A.; Welton, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 5192–5200.
- (54) Drew, D.; Doyle, J. R.; Shaver, A. G. *Inorg. Chem.* **2007**, 13, 47–55.
- (55) Bennett, A. E.; Rienstra, C. M.; Auger, M.; Lakshmi, K.; Griffin, R. G. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 6951–6958.
- (56) *Apex2, data collection program for the CCD area-detector system*; Bruker Analytical X-ray, Madison, WI, USA.
- (57) *SAINT, data reduction and frame integration program for the CCD area-detector system*; Bruker Analytical X-ray, Madison, WI, USA.
- (58) Sheldrick, G. *Program SADABS: Area-detector absorption correction*; University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1996.
- (59) Sheldrick, G. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112–122.
- (60) *DIAMOND 4.4.0 for Windows*; Crystal Impact Gbr, Bonn, Germany; <http://www.crystalimpact.com/diamond>.

Supporting Information

Silver, Gold, Palladium, and Platinum N-heterocyclic Carbene Complexes Containing a Selenoether-Functionalized Imidazol-2-ylidene Moiety

Karsten Klauke,[†] Irina Gruber,[†] Tim-Oliver Knedel,[†] Laura Schmolke,[†] Juri Barthel,[‡] Hergen Breitzke,[§] Gerd Buntkowsky,[§] and Christoph Janiak^{†*}

[†] Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Germany

[‡] Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie RWTH-Aachen, Ernst-Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, D-52425, Jülich, Germany

[§] Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 4, D-64287 Darmstadt, Germany

Additional E-mail addresses:

Karsten Klauke: Karsten.Klauke@uni-duesseldorf.de

Irina Gruber: Irina.Gruber@hhu.de

Tim-Oliver Knedel: Tim-Oliver.Knedel@uni-duesseldorf.de

Laura Schmolke: Laura.Schmolke@uni-duesseldorf.de

Juri Barthel: Ju.Barthel@fz-juelich.de

Hergen Breitzke: breitzke@chemie.tu-darmstadt.de

Gerd Buntkowsky: Gerd.Buntkowsky@chemie.tu-darmstadt.de

- I Single crystal X-ray structure analysis
- II NMR and mass-spectra of the complexes
- III Nanoparticle synthesis
- IV Catalysis

I Single crystal X-ray structure analysis

Table S1. Crystallographic data and data refinement of compound 2, 3a, 3b, 4, and 5.

Compound	2	3a	3b	4·1/2 ACN	5·1/2 ACN
CCDC-No.	1572749	1572750	1572751	1572752	1572753
Empirical formula	C ₁₁ H ₁₂ AgClN ₂ Se	C ₁₁ H ₁₂ AuClN ₂ Se	C ₁₁ H ₁₂ AuCl ₂ N ₂ Se	2(C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ PdSe)·CH ₃ CN	2(C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ PtSe)·CH ₃ CN
M (g·mol ⁻¹)	394.51	483.60	737.40	898.02	1075.40
Crystal size (mm ³)	0.05 × 0.05 × 0.05	0.10 × 0.10 × 0.03		0.03 × 0.03 × 0.04	0.20 × 0.10 × 0.10
T (K)	100	100	100	140	140
Θ (°) (completeness)	2.97-35.65 (99.9 %)	2.50-34.71 (99.7 %)	2.39-40.48 (99.8 %)	2.59-27.51 (99.7 %)	2.95-27.59 (99.4 %)
h, k, l range	±15, ±11, -18, 17	±29, ±11, -16, 18	±10, ±12, ±16	±17, ±11, -26, 27	±17, ±11, ±27
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	C2/c	P ⁻ 1	C2/c	C2/c
a (Å)	11.3831(8)	22.565(4)	7.8455(14)	14.4803(10)	14.6518(13)
b (Å)	8.9871(6)	8.7963(13)	9.1574(16)	9.3822(6)	9.3451(8)
c (Å)	13.6832(10)	13.7733(19)	12.295(2)	22.6206(15)	22.571(2)
α (°)	90	90	97.297(8) ^a	90	90
β (°)	111.035(4)	105.928(7)	95.050(8) ^a	94.894(3)	95.596(5)
γ (°)	90	90	109.229(8) ^a	90 ^a	90 ^a
V (Å ³)	1306.52(16)	2628.8(7)	819.3(3)	3062.0(4)	3075.7(5)
Z	4	8	2	4	4
Dcalc (g·cm ⁻³)	2.006	2.444	2.989	1.948	2.322
μ (Mo Kα) (mm ⁻¹)	4.507	14.139	15.116	3.925	11.825
F(000)	760	1776	656	1736	1992
Max./min. transmission	0.7471/ 0.5441	0.7471/ 0.5441	0.7479/ 0.3854	1.0000/ 0.9069	0.7456/ 0.4759
Reflections collected	30727	21902	23115	27642	24826
Independent reflections	3144	3169	3942	2821	2838
(R _{int})	(0.0677)	(0.0322)	(0.0551)	(0.0356)	(0.0343)
Data/ restraints/ parameters	3144/ 0/ 146	3169/ 0/ 146	3942/ 0/ 164	2821/ 12/ 171	2838/ 0/ 170
Max./min. Δρ (e·Å ⁻³)a	0.762/ -0.681	1.348/ -0.663	1.070/ -1.470	1.065/ -0.858	2.743/ -0.983
R ₁ /wR ₂ [I>2σ(I)]b	0.0223/ 0.0518	0.0183/ 0.0450	0.0213/ 0.0543	0.0424/ 0.1031	0.0324/ 0.0756
R ₁ /wR ₂ (all data)b	0.0260/ 0.0506	0.0208/ 0.0443	0.0226/ 0.0537	0.0467/ 0.1015	0.0356/ 0.0744
Goodness-of-fit (GOF) on F ^{2c}	1.040	1.085	1.039	1.201	1.245

^a Largest difference peak and hole; ^b $R_1 = [\sum(|F_o| - |F_c|)] / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; ^c Goodness-of-fit = $[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$; ^d Absolute structure parameter.¹

Compound 2**Table S2. Bond lengths [Å] of compound 2.**

Ag—C4	2.084(2)	N2—C5	1.449(3)
Ag—Cl	2.3599(6)	C2—C3	1.335(3)
Se—C6	1.917(2)	C6—C7	1.388(3)
Se—C5	1.954(2)	C6—C11	1.391(3)
N1—C4	1.354(3)	C7—C8	1.390(4)
N1—C2	1.385(3)	C8—C9	1.378(4)
N1—C1	1.466(3)	C9—C10	1.387(4)
N2—C4	1.354(3)	C10—C11	1.383(4)
N2—C3	1.387(3)		

Table S3. Angles and torsion angles [°] of compound 2.

C4—Ag—Cl	172.69(6)	N2—C4—Ag	127.57(15)
C6—Se—C5	95.69(10)	N1—C4—Ag	128.34(16)
C4—N1—C2	111.20(19)	N2—C5—Se	113.00(15)
C4—N1—C1	124.06(18)	C7—C6—C11	119.8(2)
C2—N1—C1	124.74(18)	C7—C6—Se	119.32(19)
C4—N2—C3	111.17(18)	C11—C6—Se	120.88(18)
C4—N2—C5	124.14(18)	C6—C7—C8	119.6(3)
C3—N2—C5	124.69(19)	C9—C8—C7	120.5(3)
C3—C2—N1	106.84(19)	C8—C9—C10	119.8(3)
C2—C3—N2	106.70(19)	C11—C10—C9	120.1(3)
N2—C4—N1	104.09(18)	C10—C11—C6	120.1(2)
C4—N1—C2—C3	-0.2(2)	C1—N1—C4—Ag	0.3(3)
C1—N1—C2—C3	-179.94(19)	C4—N2—C5—Se	-111.0(2)
N1—C2—C3—N2	0.3(2)	C3—N2—C5—Se	69.3(2)
C4—N2—C3—C2	-0.2(2)	C11—C6—C7—C8	0.8(4)
C5—N2—C3—C2	179.53(19)	Se—C6—C7—C8	-178.85(19)
C3—N2—C4—N1	0.1(2)	C6—C7—C8—C9	-1.3(4)
C5—N2—C4—N1	-179.67(18)	C7—C8—C9—C10	0.7(4)
C3—N2—C4—Ag	179.56(15)	C8—C9—C10—C11	0.3(4)
C5—N2—C4—Ag	-0.2(3)	C9—C10—C11—C6	-0.8(4)
C2—N1—C4—N2	0.1(2)	C7—C6—C11—C10	0.2(4)
C1—N1—C4—N2	179.81(18)	Se—C6—C11—C10	179.86(18)
C2—N1—C4—Ag	-179.39(15)		

Table S4. Hydrogen-bond geometry [Å, °] of compound 2.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C1—H1A...Cl ⁱ	0.98	2.92	3.817(2)	153
C5—H5A...Cl ⁱⁱ	0.99	2.67	3.539(2)	147
C5—H5B...Cl ⁱⁱⁱ	0.99	2.79	3.636(2)	144

Symmetry codes: (i) $x, y+1, z$; (ii) $x, -y+1/2, z-1/2$; (iii) $-x, -y, -z+1$.

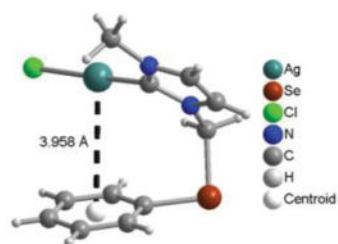


Figure S1. Silver- π -contact in compound **2**, labeled with the centroid-metal distance as black dashed line.

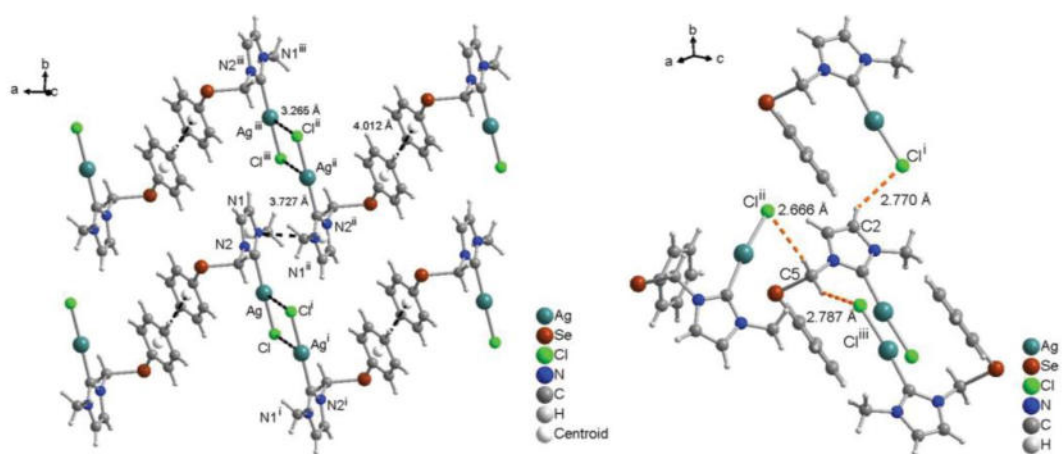


Figure S2. Left: Section of the packing diagram of compound **2** showing the π -stacking interactions along the a -direction for the imidazole rings and along bc -direction for the phenyl rings as black dashed lines (labeled with the centroid-centroid distances) and short Ag...Cl intermolecular contacts as black dashed lines (labeled with their Ag-Cl distance). Right: Packing diagram showing the C-H...Cl interactions as orange dashed lines (labeled with the C-H...Cl distances).

Compound 3a**Table S5. Bond lengths [Å] of compound 3a.**

Au—C4	1.986(3)	N2—C3	1.388(4)
Au—Cl	2.2913(9)	N2—C5	1.449(4)
Au—Au ⁱ	3.2537(5)	C2—C3	1.343(5)
Se—C6	1.917(4)	C6—C11	1.392(5)
Se—C5	1.956(3)	C6—C7	1.398(5)
N1—C4	1.349(4)	C7—C8	1.379(6)
N1—C2	1.387(4)	C8—C9	1.388(7)
N1—C1	1.461(4)	C9—C10	1.382(8)
N2—C4	1.345(4)	C10—C11	1.380(6)

Table S6. Angles and torsion angles [°] of compound 3a.

C4—Au—Cl	177.50(9)	N2—C4—N1	105.3(3)
C4—Au—Au ⁱ	84.29(9)	N2—C4—Au	127.4(2)
Cl—Au—Au ⁱ	95.40(3)	N1—C4—Au	127.2(2)
C6—Se—C5	95.42(15)	N2—C5—Se	113.2(2)
C4—N1—C2	110.5(3)	C11—C6—C7	120.4(4)
C4—N1—C1	124.5(3)	C11—C6—Se	119.3(3)
C2—N1—C1	125.0(3)	C7—C6—Se	120.3(3)
C4—N2—C3	110.8(3)	C8—C7—C6	119.6(4)
C4—N2—C5	124.6(3)	C7—C8—C9	120.3(4)
C3—N2—C5	124.6(3)	C10—C9—C8	119.6(4)
C3—C2—N1	106.9(3)	C11—C10—C9	121.3(5)
C2—C3—N2	106.6(3)	C10—C11—C6	118.8(4)
C4—N1—C2—C3	0.5(4)	C1—N1—C4—Au	-2.4(5)
C1—N1—C2—C3	179.1(3)	C4—N2—C5—Se	112.5(3)
N1—C2—C3—N2	-0.4(4)	C3—N2—C5—Se	-69.6(4)
C4—N2—C3—C2	0.2(4)	C11—C6—C7—C8	-1.9(6)
C5—N2—C3—C2	-178.0(3)	Se—C6—C7—C8	178.6(3)
C3—N2—C4—N1	0.1(4)	C6—C7—C8—C9	2.1(6)
C5—N2—C4—N1	178.3(3)	C7—C8—C9—C10	-0.7(6)
C3—N2—C4—Au	-176.4(2)	C8—C9—C10—C11	-0.9(7)
C5—N2—C4—Au	1.7(5)	C9—C10—C11—C6	1.1(6)
C2—N1—C4—N2	-0.4(4)	C7—C6—C11—C10	0.3(6)
C1—N1—C4—N2	-179.0(3)	Se—C6—C11—C10	179.8(3)
C2—N1—C4—Au	176.2(2)		

Table S7. Hydrogen-bond geometry [Å, °] of compound 3a.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C1—H1C...Cl ⁱⁱ	0.98	2.77	3.673(3)	153
C2—H2...Cl ⁱⁱ	0.95	2.78	3.565(4)	141
C5—H5B...Cl ⁱⁱⁱ	0.99	2.78	3.586(4)	140

Symmetry codes: (ii) $x, y+1, z$; (iii) $x, -y+1, z+1/2$.

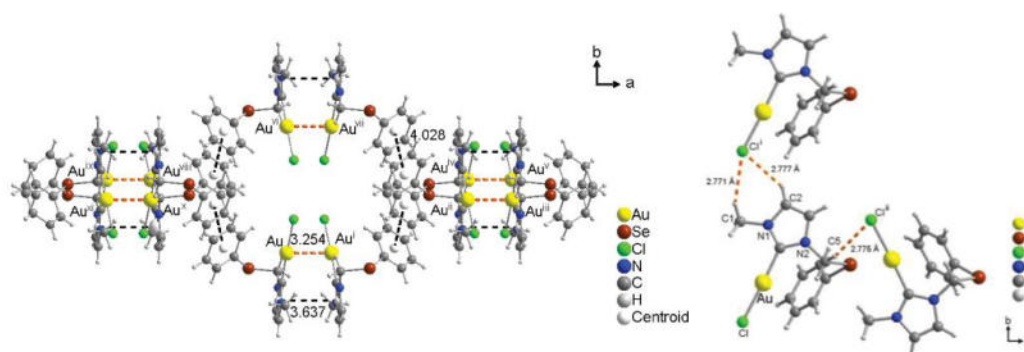


Figure S3. Left: Section of the packing diagram of compound **3a** showing the π -stacking interactions along the ac -direction for the imidazole rings as black dashed lines (labeled with the centroid-centroid distance) and metal-metal interactions as orange dashed lines (labeled with the metal-metal distance). Right: Section of the packing diagram of compound **3a** showing the potential hydrogen bonds $C-H\cdots Cl$ as orange dashed lines (labeled with their distances).

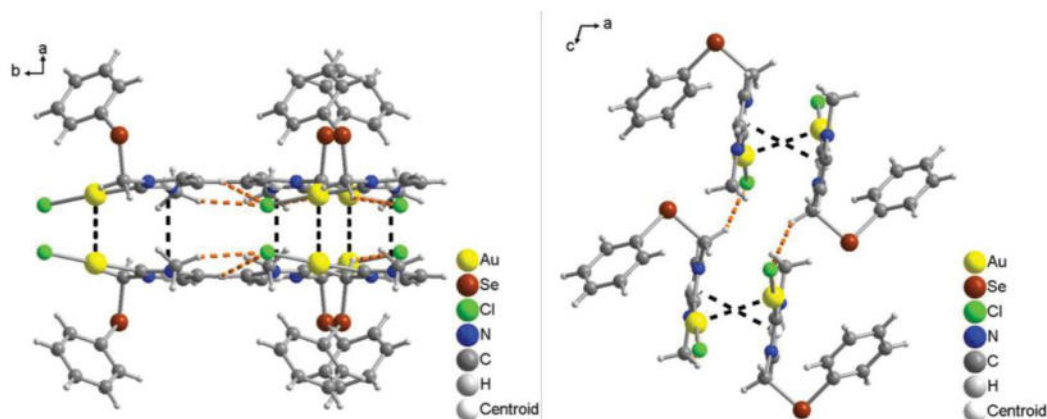


Figure S4. Sections of the packing diagram of compound **3a** showing π -stacking interactions along the ac -direction for the imidazole rings, metal-metal interactions as black dashed lines and the potential hydrogen bonds $C-H\cdots Cl$ as orange dashed lines along the c -plane.

Compound 3b**Table S8.** Bond lengths [Å] of compound 3b.

Au—C4	1.996(4)	C2—C3	1.354(5)
Au—Cl	2.3372(9)	N2—C3	1.391(4)
Au—I1	2.6098(5)	N2—C5	1.458(4)
Au—I2	2.6109(5)	C6—C7	1.390(5)
Se—C6	1.920(3)	C6—C11	1.392(5)
Se—C5	1.936(4)	C7—C8	1.390(5)
N1—C4	1.342(4)	C8—C9	1.386(5)
N1—C2	1.379(5)	C9—C10	1.387(6)
N1—C1	1.459(5)	C10—C11	1.390(5)
N2—C4	1.334(5)		

Table S9. Angles and torsion angles [°] of compound 3b.

C4—Au—Cl	179.75(10)	C3—C2—N1	107.1(3)
C4—Au—I1	85.26(9)	N2—C4—N1	107.0(3)
Cl—Au—I1	94.50(3)	N2—C4—Au	125.7(3)
C4—Au—I2	87.32(9)	N1—C4—Au	127.2(3)
Cl—Au—I2	92.93(3)	N2—C5—Se	115.0(2)
I1—Au—I2	172.534(10)	C7—C6—C11	120.6(3)
C6—Se—C5	98.00(15)	C7—C6—Se	118.7(3)
C4—N1—C2	109.7(3)	C11—C6—Se	120.6(3)
C4—N1—C1	125.1(3)	C8—C7—C6	119.8(3)
C2—N1—C1	125.2(3)	C9—C8—C7	119.4(4)
C4—N2—C3	109.8(3)	C8—C9—C10	121.0(4)
C4—N2—C5	123.2(3)	C9—C10—C11	119.8(4)
C3—N2—C5	126.6(3)	C10—C11—C6	119.4(3)
I1—Au—C4—N1	-94.5(3)	C3—N2—C4—Au	-177.7(3)
I1—Au—C4—N2	96.6(3)	C3—N2—C4—N1	-0.1(4)
I2—Au—C4—N1	86.3(3)	C5—N2—C4—Au	-4.4(5)
I2—Au—C4—N2	96.6(3)	C5—N2—C4—N1	173.2(3)
C6—Se—C5—N2	-70.0(3)	C3—N2—C5—Se	-42.6(4)
C5—Se—C6—C7	-100.2(3)	C4—N2—C5—Se	145.3(3)
C5—Se—C6—C11	82.1(3)	N1—C2—C3—N2	-0.5(4)
C1—N1—C2—C3	179.8(3)	Se—C6—C7—C8	-178.2(3)
C4—N1—C2—C3	0.5(4)	C11—C6—C7—C8	-0.5(5)
C1—N1—C4—Au	-2.1(5)	Se—C6—C11—C10	179.6(3)
C1—N1—C4—N2	179.6(3)	C7—C6—C11—C10	1.9(5)
C2—N1—C4—Au	177.3(3)	C6—C7—C8—C9	-1.7(6)
C2—N1—C4—N2	-0.2(4)	C7—C8—C9—C10	2.6(6)
C4—N2—C3—C2	0.4(4)	C8—C9—C10—C11	1.2(7)
C5—N2—C3—C2	-172.6(3)	C9—C10—C11—C6	1.1(6)

Table S10. Hydrogen-bond geometry [Å, °] of compound 3b.

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
C1—H1C...Cl ⁱ	0.98	2.72	3.688(4)	172
C2—H2...I2 ⁱ	0.95	3.24	4.081(4)	149
C5—H5A...I1 ⁱⁱ	0.99	3.12	3.885(4)	135
C5—H5B...Cl ⁱⁱ	0.99	2.73	3.581(4)	145

Symmetry codes: (i) $x+1, y, z$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$.

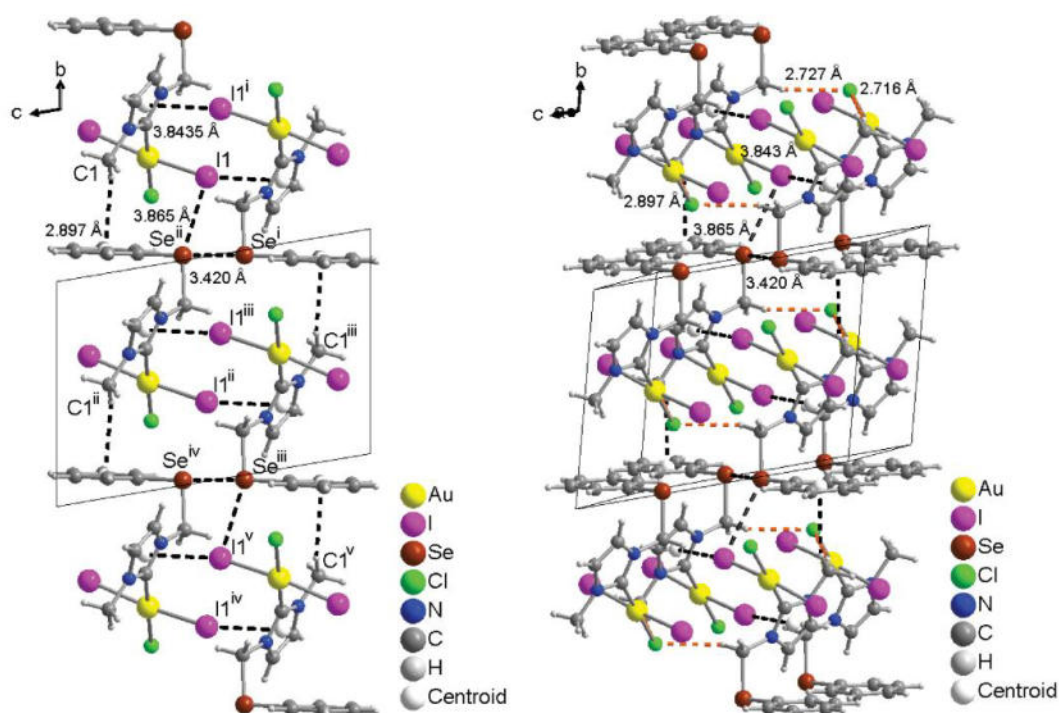


Figure S5. Left: Section of the packing diagram of compound **3b** showing significant C–H $\cdots$ π -stacking and Au–I $\cdots$ π interactions as black dashed lines (labeled with their hydrogen atom–centroid distance and their Au–I $\cdots$ centroid distance). Right: Section of the packing diagram of compound **3b** showing significant C–H $\cdots$ π -stacking and Au–I $\cdots$ π interactions as black dashed lines (labeled with their hydrogen atom–centroid distance and their Au–I $\cdots$ centroid distance), Se $\cdots$ Se and Se $\cdots$ I distances as black dashed lines (labeled with the distance), and the potential hydrogen bonds C–H $\cdots$ Cl as orange dashed lines (labeled with their C–H $\cdots$ Cl distances). The sum of the van der Waals radii is $2 \times \text{Se} = 3.80 \text{ \AA}$, $\text{Se} + \text{I} = 3.88 \text{ \AA}$, $2 \times \text{I} = 3.96 \text{ \AA}$.

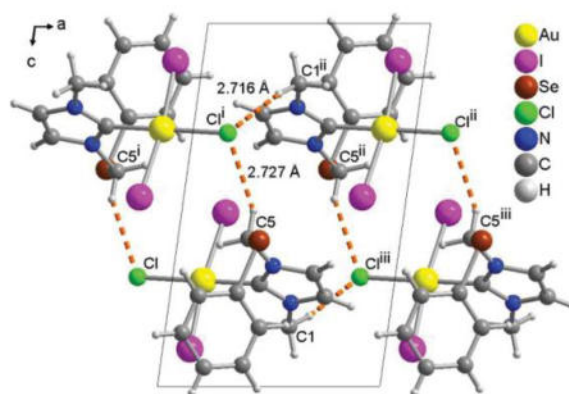


Figure S6. Section of the packing diagram of compound **3b** showing the potential hydrogen bonds C–H $\cdots$ Cl as orange dashed lines along the *a*- and *c*-direction (labeled with their C–H $\cdots$ Cl distances).

Compound 4**Table S11. Bond lengths [Å] of compound 4.**

Pd—C4	2.000(7)	N2—C3	1.374(9)
Pd—C11	2.3202(16)	N2—C5	1.431(10)
Pd—Cl2	2.3546(16)	C6—C11	1.353(11)
Pd—Se	2.3637(8)	C6—C7	1.356(12)
C1—N1	1.474(11)	C7—C8	1.408(15)
Se—C5	1.929(7)	C8—C9	1.371(15)
Se—C6	1.932(7)	C9—C10	1.312(13)
C2—C3	1.338(12)	C10—C11	1.389(11)
C2—N1	1.378(10)	N3—C13	1.08(2)
N1—C4	1.311(10)	C12—C13	1.41(3)
N2—C4	1.370(9)		

Table S12. Angles and torsion angles [°] of compound 4.

C4—Pd—C11	96.1(2)	C3—N2—C5	125.1(6)
C4—Pd—Cl2	172.4(2)	N1—C4—N2	105.4(6)
C11—Pd—Cl2	91.40(6)	N1—C4—Pd	135.9(5)
C4—Pd—Se	86.6(2)	N2—C4—Pd	118.6(5)
C11—Pd—Se	177.35(5)	C2—C3—N2	106.7(7)
Cl2—Pd—Se	85.98(5)	N2—C5—Se	110.5(5)
C5—Se—C6	97.9(3)	C11—C6—C7	119.8(7)
C5—Se—Pd	96.1(2)	C11—C6—Se	123.2(5)
C6—Se—Pd	102.9(2)	C7—C6—Se	117.0(6)
C3—C2—N1	106.9(7)	C6—C7—C8	119.0(10)
C4—N1—C2	111.3(7)	C9—C8—C7	120.1(10)
C4—N1—C1	128.3(6)	C10—C9—C8	119.1(9)
C2—N1—C1	120.3(7)	C9—C10—C11	121.6(9)
C4—N2—C3	109.7(6)	C6—C11—C10	120.0(8)
C4—N2—C5	125.0(6)	N3—C13—C12	180.000(11)
C3—C2—N1—C4	0.3(10)	C5—N2—C3—C2	-175.0(7)
C3—C2—N1—C1	-177.5(9)	C4—N2—C5—Se	17.4(8)
C2—N1—C4—N2	-0.3(9)	C3—N2—C5—Se	-168.4(5)
C1—N1—C4—N2	177.2(9)	C11—C6—C7—C8	1.5(19)
C2—N1—C4—Pd	-179.1(6)	Se—C6—C7—C8	-176.3(11)
C1—N1—C4—Pd	-1.6(14)	C6—C7—C8—C9	-5(2)
C3—N2—C4—N1	0.2(8)	C7—C8—C9—C10	7(2)
C5—N2—C4—N1	175.2(6)	C8—C9—C10—C11	-5.3(18)
C3—N2—C4—Pd	179.3(5)	C7—C6—C11—C10	-0.1(15)
C5—N2—C4—Pd	-5.8(9)	Se—C6—C11—C10	177.6(7)
N1—C2—C3—N2	-0.1(9)	C9—C10—C11—C6	2.0(15)
C4—N2—C3—C2	-0.1(9)		

Table S13. Hydrogen-bond geometry [Å, °] of compound 4.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C1—H1A...Cl2	0.98	2.62	3.602(9)	177
C3—H3...Cl1 ⁱ	0.95	2.52	3.350(9)	146
C5—H5B...Cl1 ⁱⁱⁱ	0.99	2.75	3.528(7)	136

Symmetry codes: (i) 1/2+x,-1/2+y,z; (iii) -x,2-y,-z

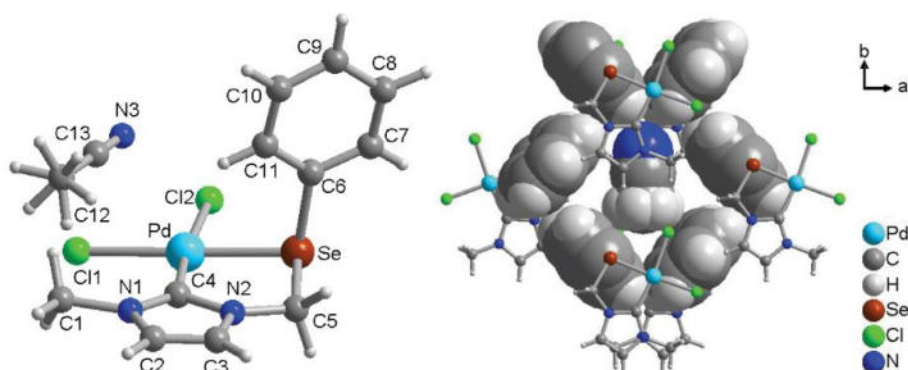


Figure S7. Left: Molecular structure of compound **4** with acetonitrile solvent molecule. Right: Section of the packing diagram of compound **4** showing the acetonitrile within a void formed by six molecules (acetonitrile and phenyl groups are shown in the space filling mode to illustrate the extent of the cavity). Both compounds **4** and **5** (cf. Figure S8) crystallize with a slightly disordered acetonitrile solvent molecule at a special position within a void, which is formed by the phenyl groups from six molecules.

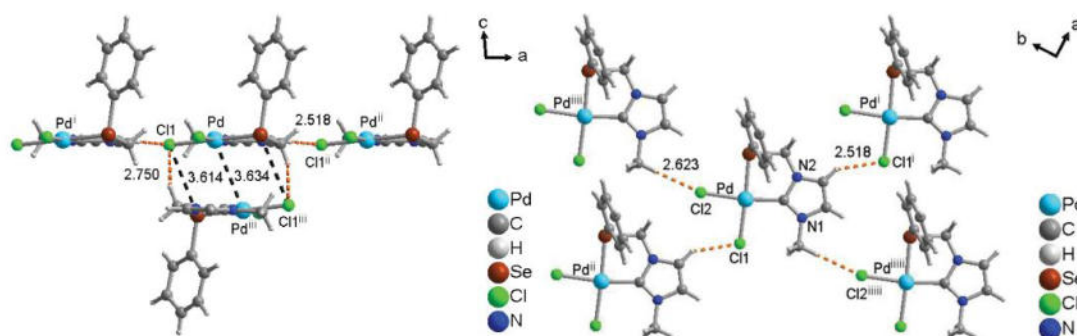


Figure S8. Left and right: Sections of the packing diagram of compound **4** showing the potential hydrogen bonds C-H...Cl as orange dashed lines along the *ab*-plane and *c*-direction as well as short Se...Cl and metal-metal distances along the *ac*-plane as black dashed lines.

Compound 5**Table S14. Bond lengths [Å] of compound 5.**

Pt—C4	1.990(7)	N2—C4	1.375(9)
Pt—Cl2	2.3280(17)	N2—C5	1.425(10)
Pt—Se	2.3598(8)	C6—C11	1.353(11)
Pt—Cl1	2.3615(18)	C6—C7	1.360(11)
Se—C6	1.933(7)	C11—C10	1.390(11)
Se—C5	1.957(8)	C10—C9	1.328(14)
C1—N1	1.477(12)	C9—C8	1.359(15)
C2—C3	1.332(13)	C8—C7	1.404(14)
C2—N1	1.386(10)	N3—C13	1.13(2)
N1—C4	1.307(10)	C12—C13	1.47(3)
N2—C3	1.375(10)		

Table S15. Angles and torsion angles [°] of compound 5.

C4—Pt—Cl2	96.4(2)	C4—N2—C5	126.3(6)
C4—Pt—Se	86.79(19)	N1—C4—N2	106.0(6)
Cl2—Pt—Se	176.51(5)	N1—C4—Pt	135.6(5)
C4—Pt—Cl1	173.8(2)	N2—C4—Pt	118.4(5)
Cl2—Pt—Cl1	89.72(6)	C2—C3—N2	106.7(7)
Se—Pt—Cl1	87.11(5)	N2—C5—Se	109.0(5)
C6—Se—C5	97.8(3)	C11—C6—C7	120.7(7)
C6—Se—Pt	104.5(2)	C11—C6—Se	122.4(6)
C5—Se—Pt	96.3(2)	C7—C6—Se	116.9(6)
C3—C2—N1	107.5(8)	C6—C11—C10	119.2(8)
C4—N1—C2	110.5(7)	C9—C10—C11	121.6(9)
C4—N1—C1	128.4(6)	C10—C9—C8	119.1(9)
C2—N1—C1	121.0(7)	C9—C8—C7	120.8(9)
C3—N2—C4	109.4(7)	C6—C7—C8	118.4(9)
C3—N2—C5	124.1(6)	N3—C13—C12	180.0
C3—C2—N1—C4	1.3(9)	C5—N2—C3—C2	-175.6(7)
C3—C2—N1—C1	-176.5(9)	C3—N2—C5—Se	-168.0(5)
C2—N1—C4—N2	-1.2(8)	C4—N2—C5—Se	17.2(8)
C1—N1—C4—N2	176.4(9)	C7—C6—C11—C10	0.5(14)
C2—N1—C4—Pt	-179.3(6)	Se—C6—C11—C10	177.5(7)
C1—N1—C4—Pt	-1.7(14)	C6—C11—C10—C9	1.7(15)
C3—N2—C4—N1	0.7(8)	C11—C10—C9—C8	-4.4(18)
C5—N2—C4—N1	176.2(6)	C10—C9—C8—C7	5(2)
C3—N2—C4—Pt	179.2(5)	C11—C6—C7—C8	0.1(17)
C5—N2—C4—Pt	-5.3(9)	Se—C6—C7—C8	-177.1(10)
N1—C2—C3—N2	-0.8(9)	C9—C8—C7—C6	-3(2)
C4—N2—C3—C2	0.1(8)		

Table S16. Hydrogen-bond geometry (Å, °) of compound 5.

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C1—H1A...Cl2	0.98	2.62	3.596(10)	178
C3—H3...Cl1 ⁱ	0.95	2.55	3.396(9)	148
C5—H5B...Cl1 ⁱⁱⁱ	0.99	2.75	3.567(8)	136

Symmetry codes: (i) 1/2+x, -1/2+y, z; (iii) -x, 2-y, -z

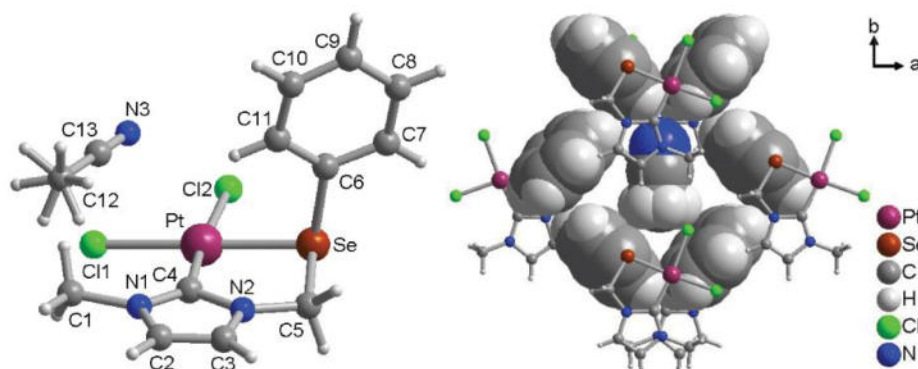


Figure S9. Left: Molecular structure of compound **5** with acetonitrile solvent molecule. Right: Section of the packing diagram of compound **5** showing the acetonitrile within a void formed by six molecules (acetonitrile and phenyl groups are shown in the space filling mode to illustrate the extent of the cavity). Both compounds **4** (cf. Figure S6) and **5** crystallize with a slightly disordered acetonitrile solvent molecule at a special position within a void, which is formed by the phenyl groups from six molecules.

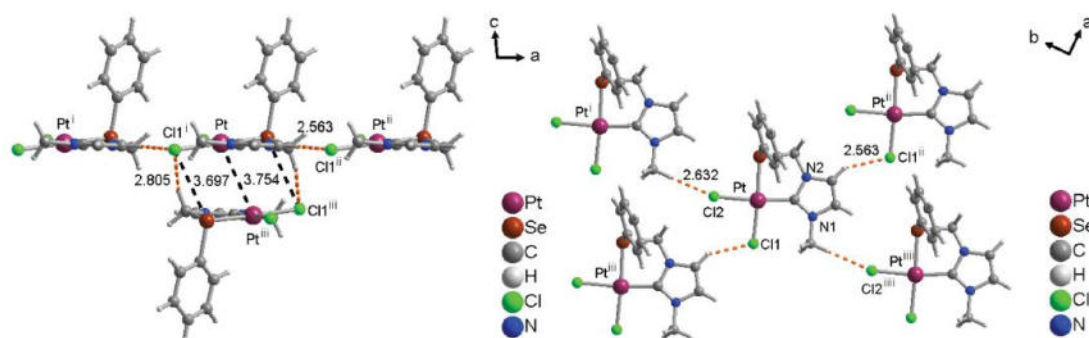
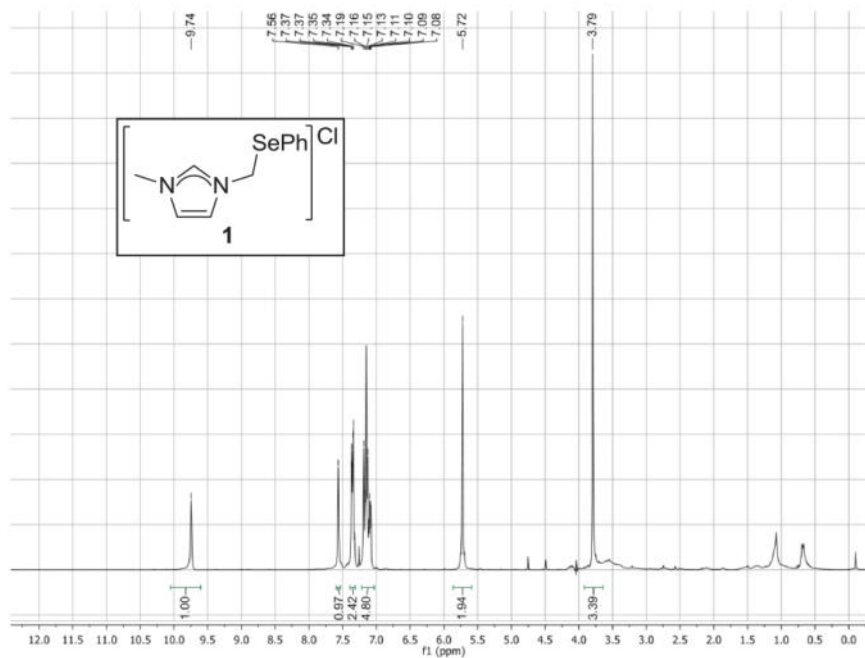
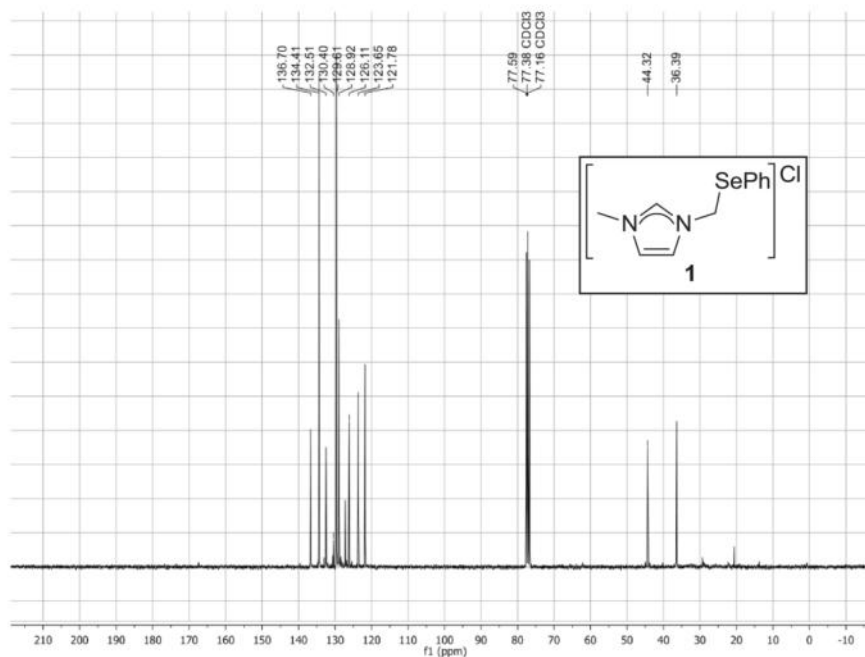


Figure S10. Left and right: Sections of the packing diagram of compound **5** showing the potential hydrogen bonds C-H...Cl as orange dashed lines along the *ab*-plane and *c*-direction as well as short Se...Cl and metal-metal distances along the *c*-plane as black dashed lines.

II NMR and mass-spectra of the compounds

Figure S11. ¹H-NMR-spectrum of compound **1** in CDCl₃.Figure S12. ¹³C-NMR-spectrum of compound **1** in CDCl₃.

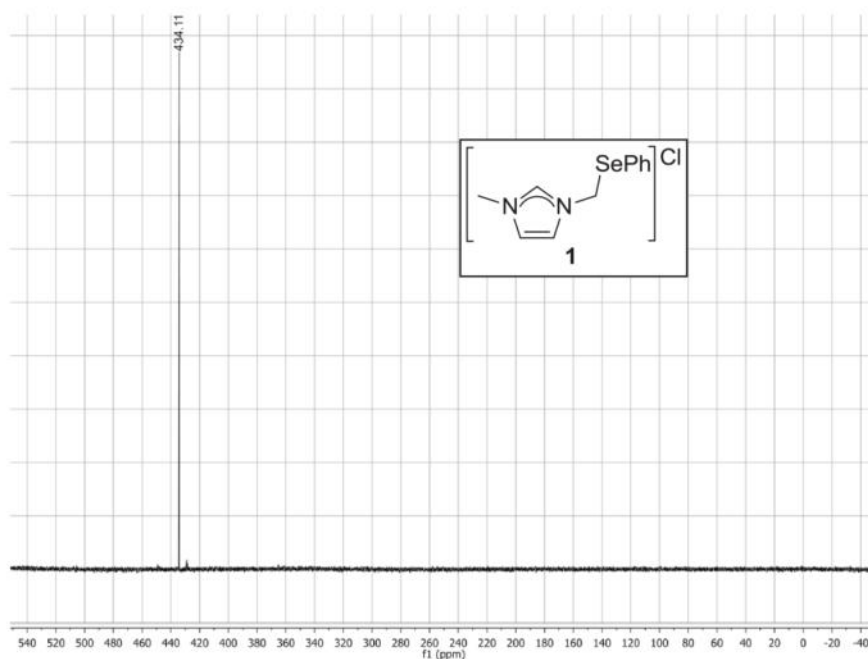


Figure S13. ^{77}Se -NMR-spectrum of compound **1** in CDCl_3 .

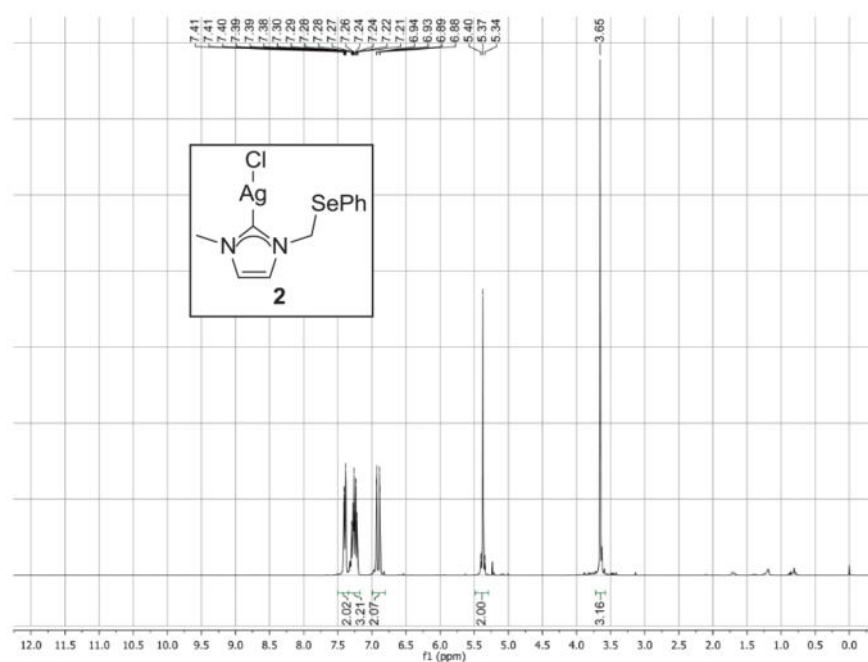


Figure S14. ^1H -NMR-spectrum of compound **2** in CDCl_3 .

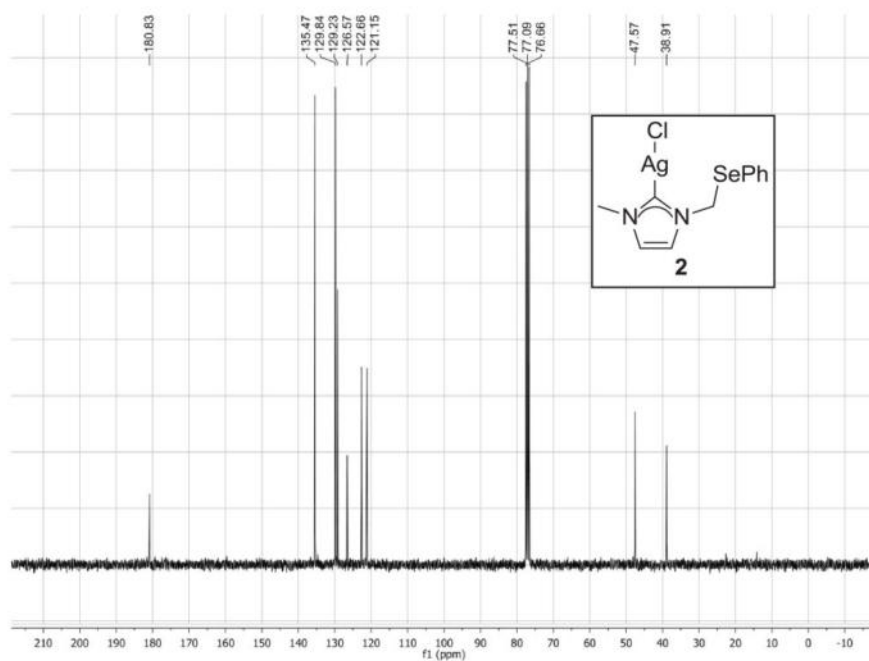


Figure S15. ¹³C-NMR-spectrum of compound **2** in CDCl₃.

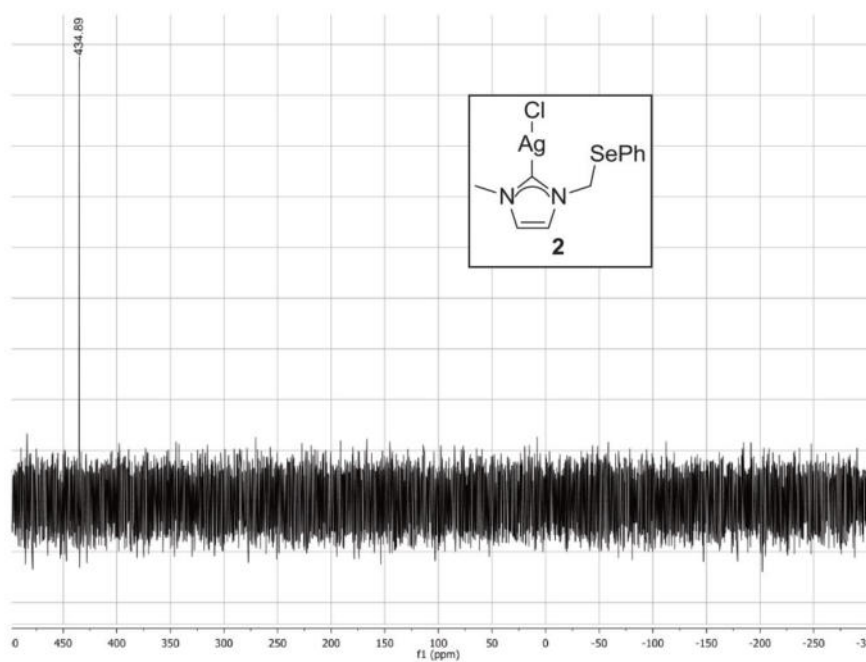


Figure S16. ⁷⁷Se-NMR-spectrum of compound **2** in CDCl₃.

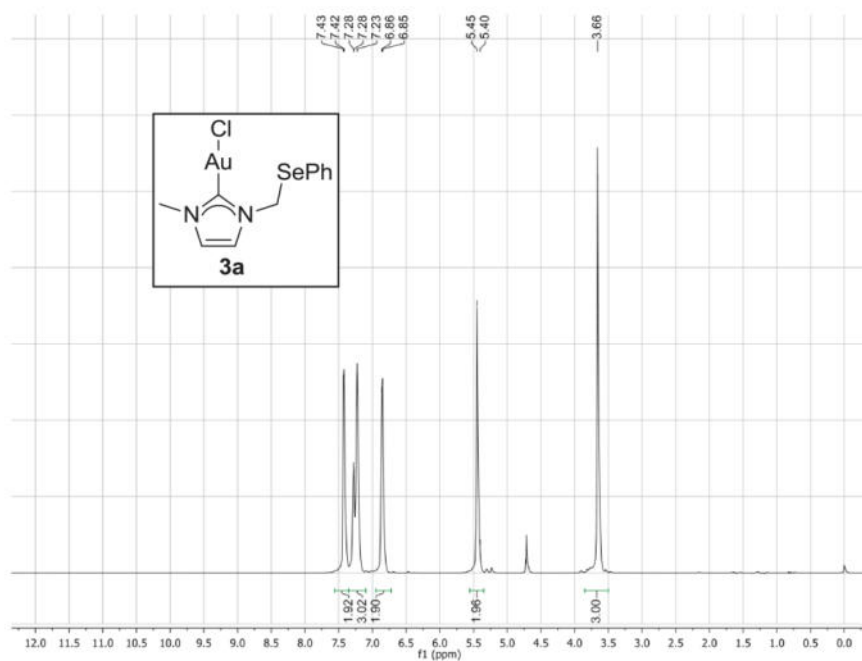


Figure S17. ¹H-NMR-spectrum of compound **3a** in CDCl₃.

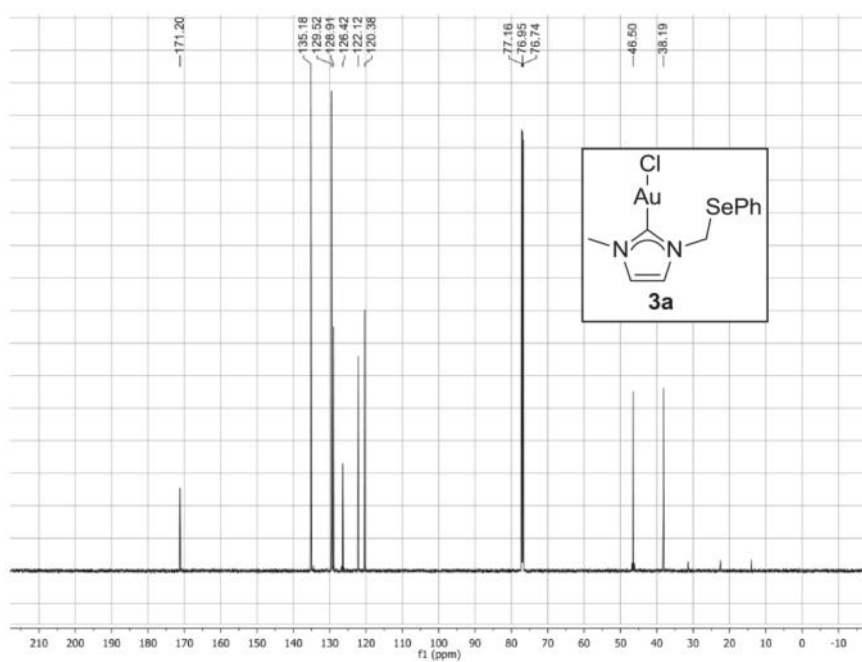


Figure S18. ¹³C-NMR-spectrum of compound **3a** in CDCl₃.

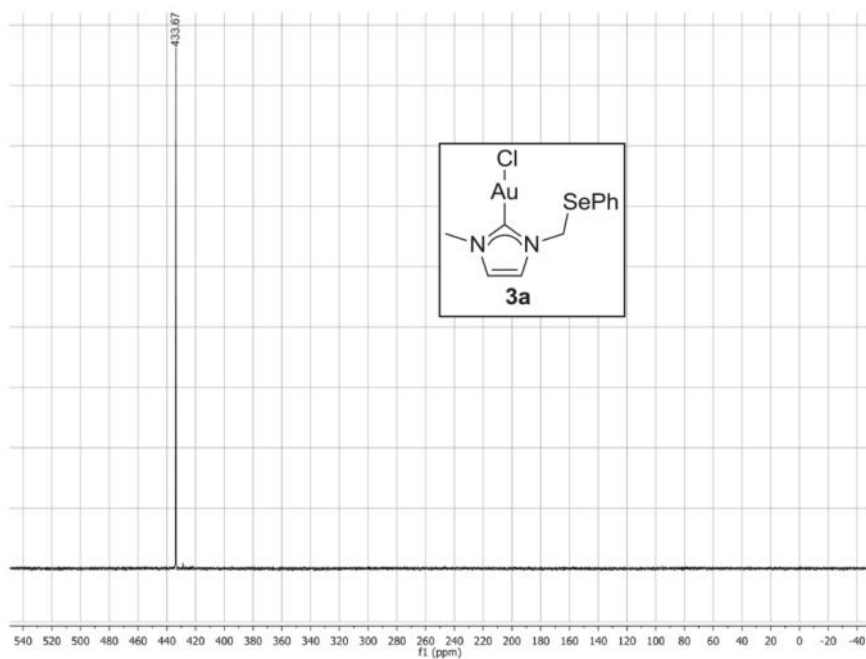


Figure S19. ^{77}Se -NMR-spectrum of compound **3a** in CDCl_3 .

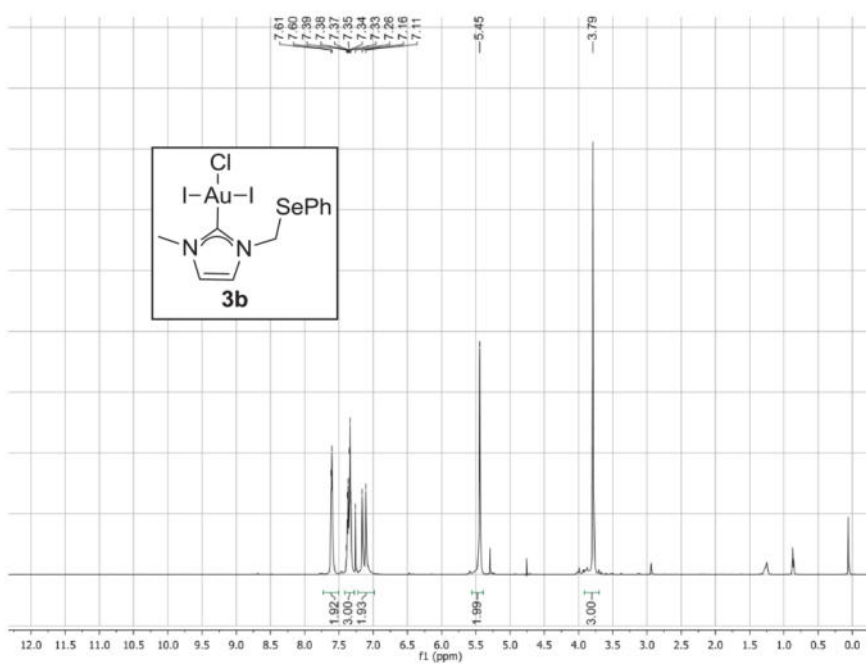


Figure S20. ^1H -NMR-spectrum of compound **3b** in CDCl_3 .

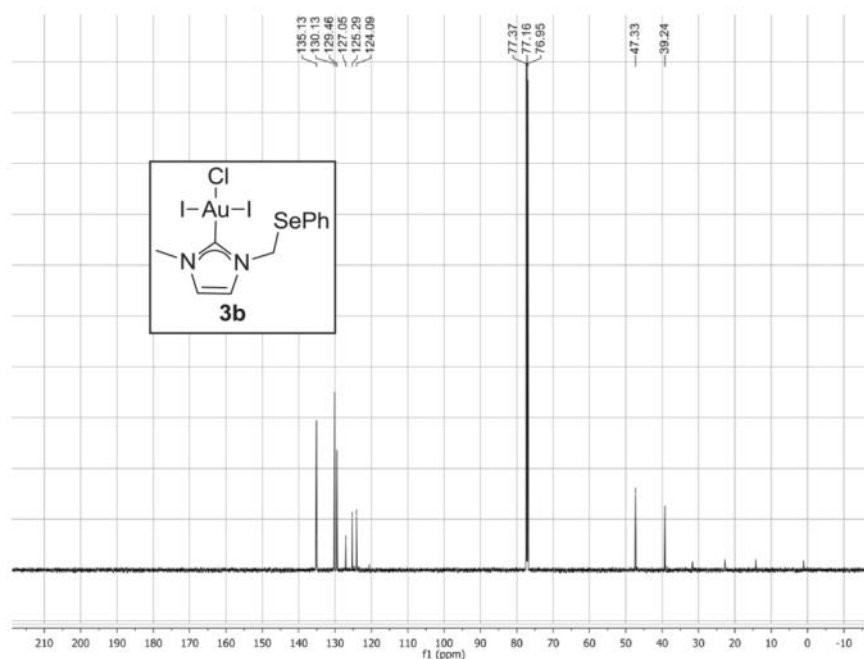


Figure S21. ^{13}C -NMR-spectrum of compound **3b** in CDCl_3 .

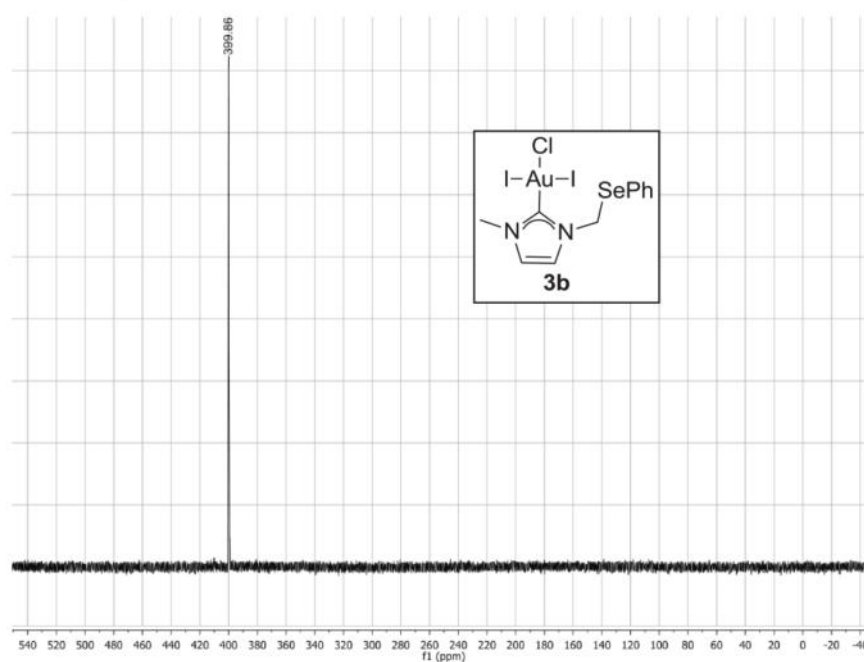


Figure S22. ^{77}Se -NMR-spectrum of compound **3b** in CDCl_3 .

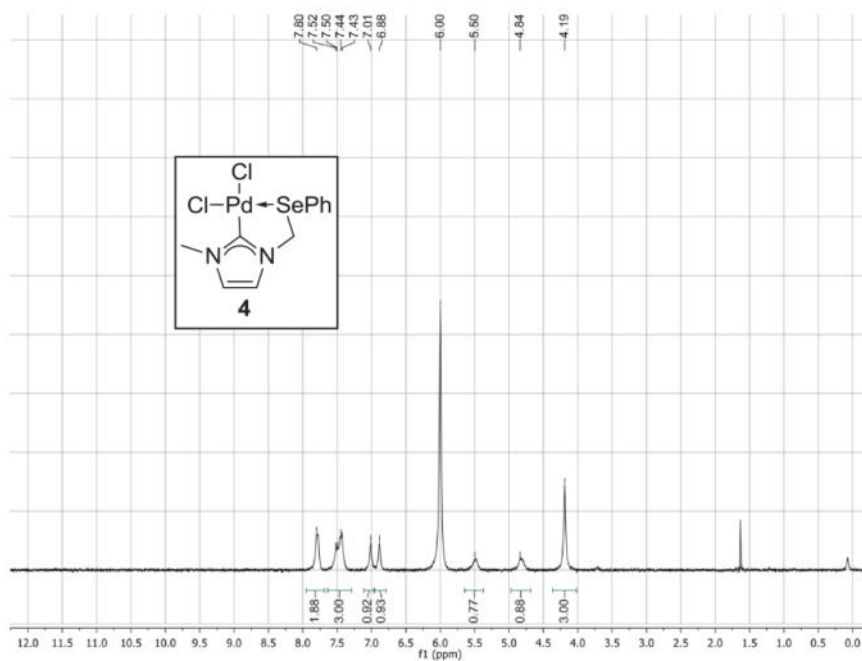


Figure S23. ¹H-NMR-spectrum of compound **4** in C₂D₂Cl₄.

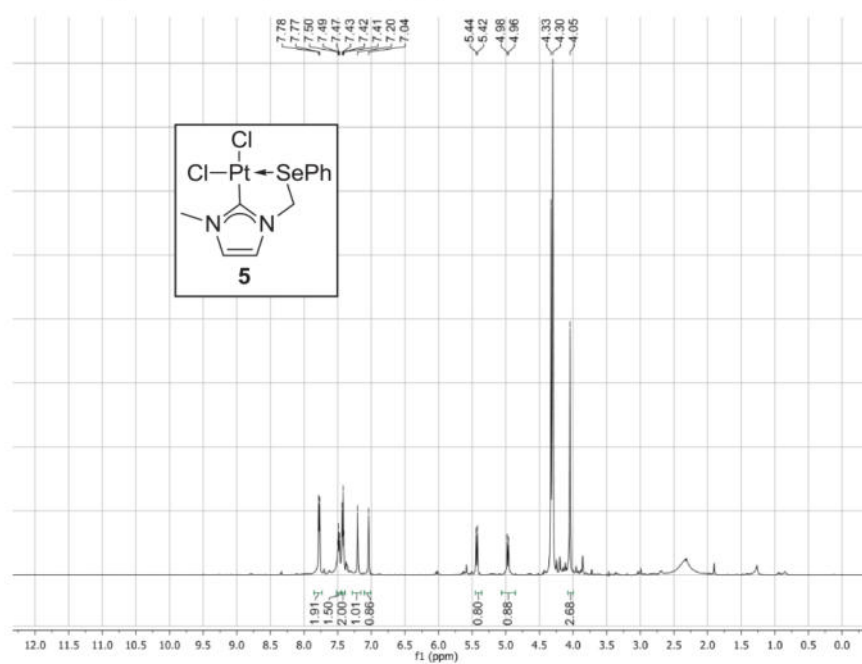


Figure S24. ¹H-NMR-spectrum of compound **5** in CD₃NO₂.

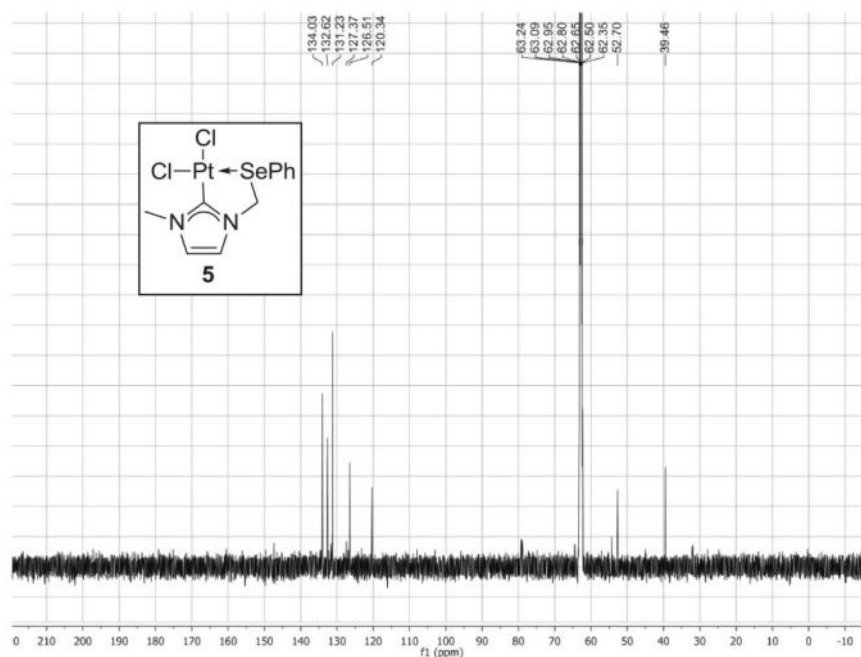


Figure S25. ¹³C-NMR-spectrum of compound **5** in CD₃NO₂.

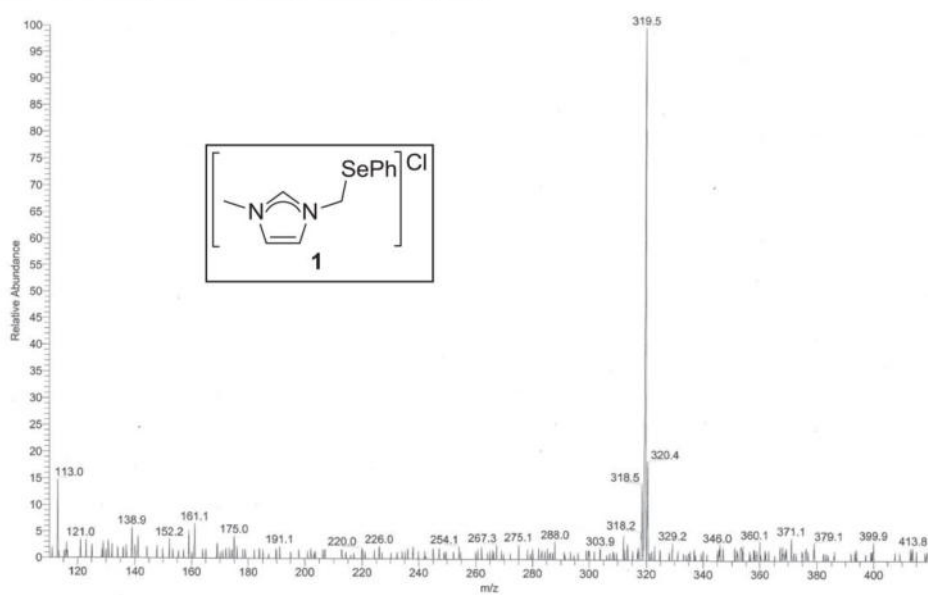


Figure S26. ESI-MS of the *N*-butyl-*N'*-[(Phenylseleno)methylene]imidazolium cation.

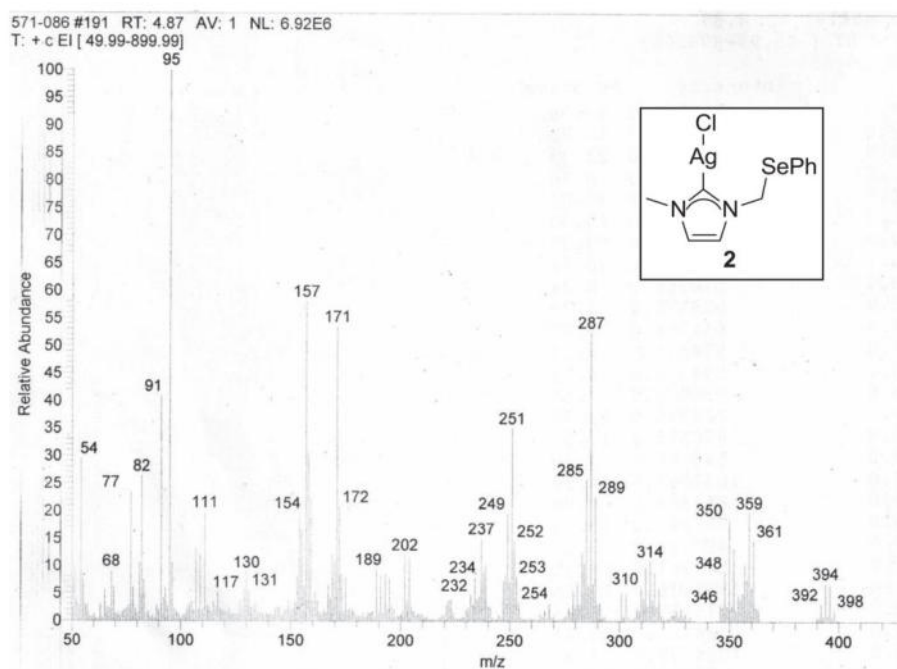


Figure S27. EI-MS of compound 2.

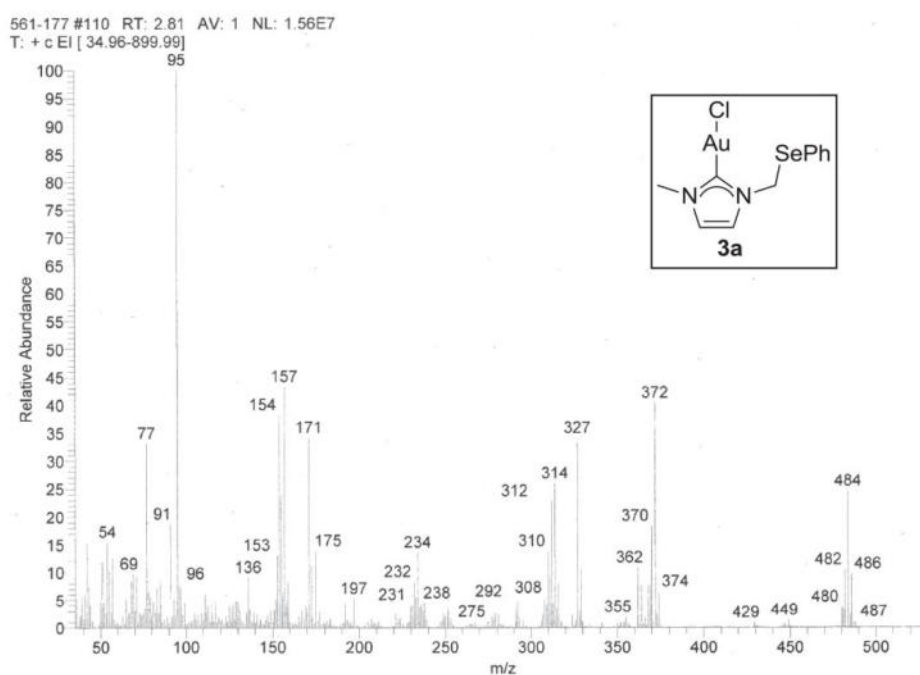


Figure S28. EI-MS of compound 3a.

3 Ergebnisse und Diskussion

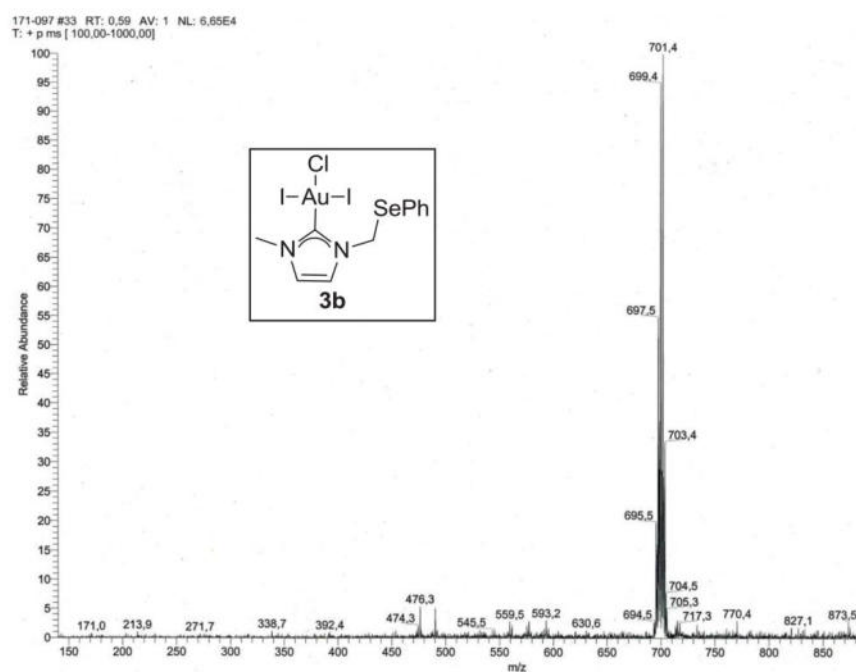


Figure S29. ESI-MS of compound **3b**.

III Nanoparticle synthesis

Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles

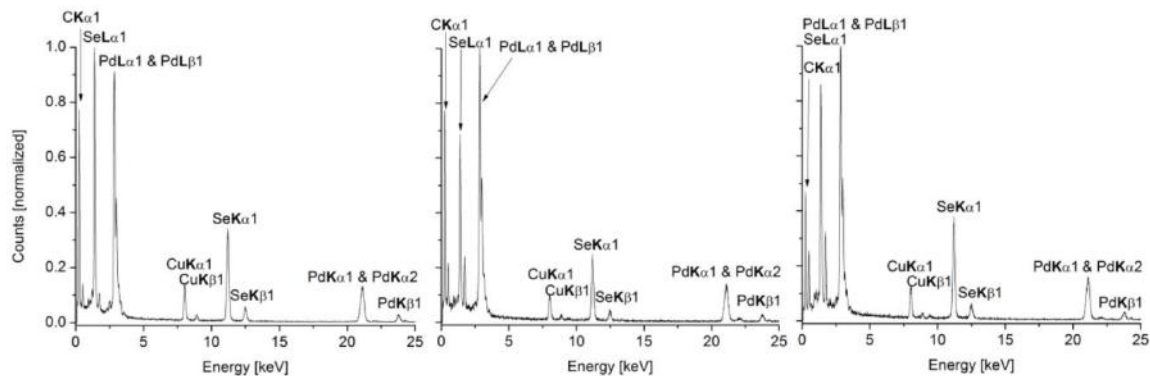


Figure S30 EDX-spectra of the Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles obtained from compound **4** in [BMIm]NTf₂ at three different positions on the TEM-grid of the same sample.

Table S17. Atomic ratio of Se and Pd from the TEM-EDX-spectra of the Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles obtained from compound **4** in [BMIm]NTf₂ for three different regions on the TEM-grid of the same sample.

	Measurement 1	Measurement 2	Measurement 3	Average value
Se(K) [At-%]	36	37	41	38
Pd(K) [At-%]	64	63	59	62

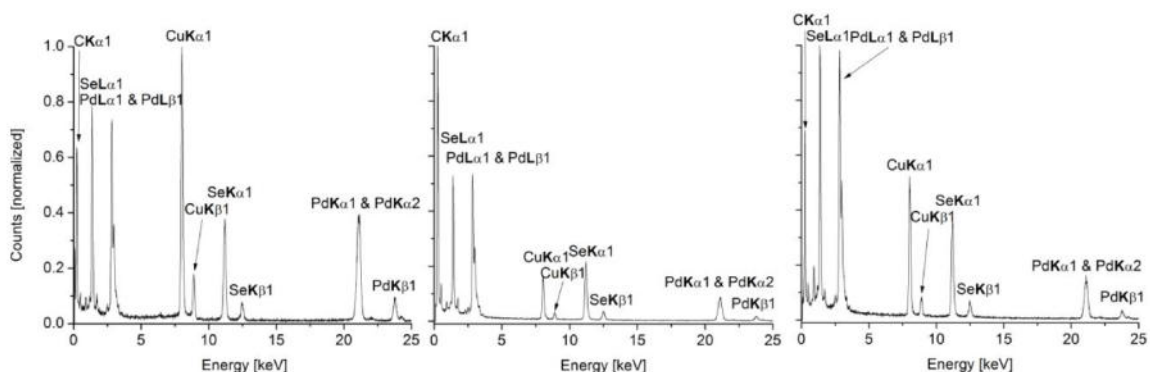


Figure S31. EDX-spectra of the Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles obtained from compound **4** in propylene carbonate at three different spots on the TEM-grid of the same sample.

Table S18. Atomic ratio of Se and Pd from the TEM-EDX-spectra of the Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles obtained from compound **4** in propylene carbonate for three different regions on the TEM-grid of the same sample.

	Measurement 1	Measurement 2	Measurement 3	Average value
Se(K) [At-%]	46	45	44	45
Pd(K) [At-%]	54	55	56	55

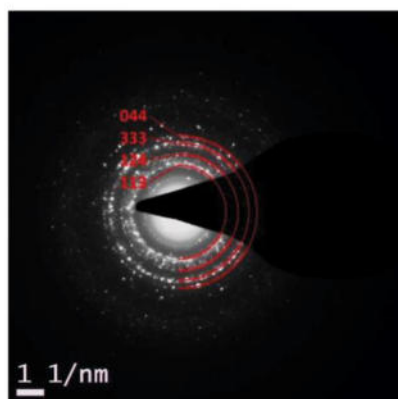


Figure S32. SAED-image of the $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ nanoparticles obtained from compound **4** in propylene carbonate.

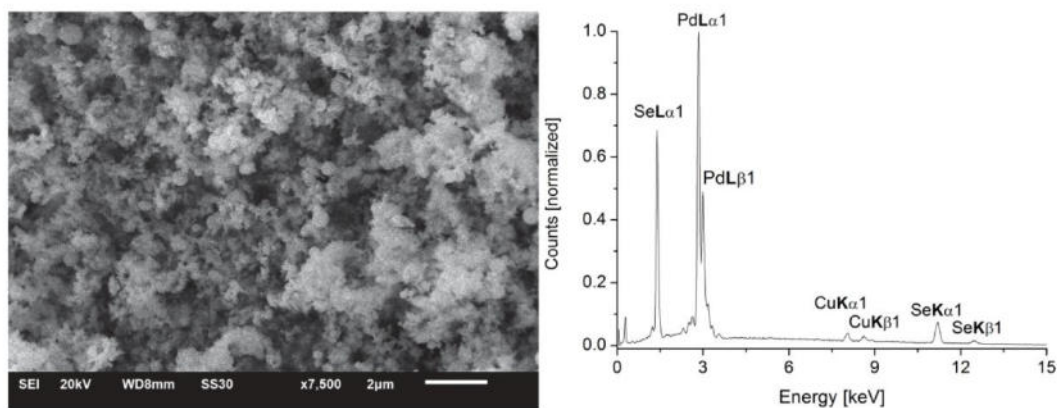


Figure S33. SEM image (left) and SEM-EDX spectrum of the $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ nanoparticles obtained from compound **4** in $[\text{BMIm}]\text{NTf}_2$ (right) gave a Pd:Se ratio of 60:40.

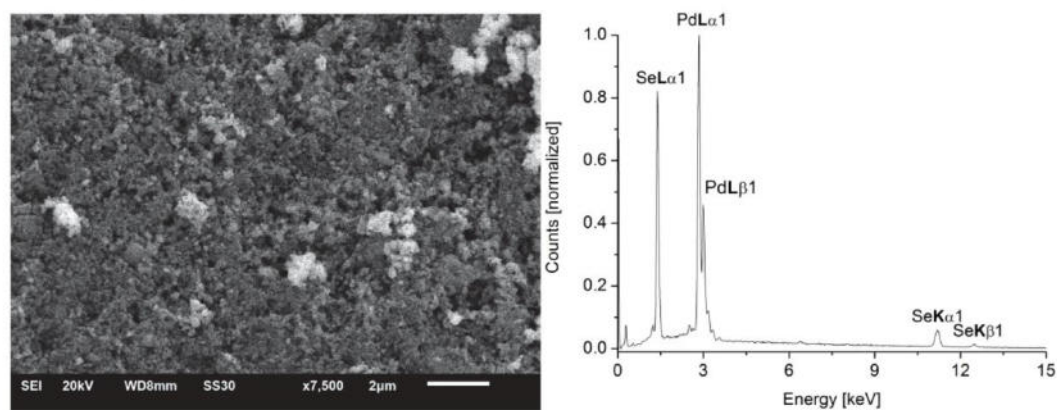


Figure S34. SEM image (left) and SEM-EDX spectrum of the $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ nanoparticles obtained from compound **4** in PC (right) gave a Pd:Se ratio of 56:44.

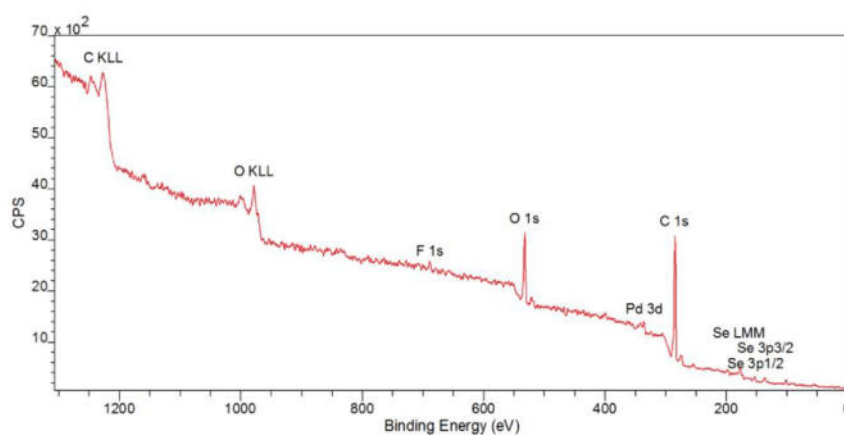


Figure S35. Overview XP spectrum of Pd/Se ($\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$) nanoparticle sample obtained from compound **4** in $[\text{BMIm}]\text{NTf}_2$.

Pt clusters/nanoparticles

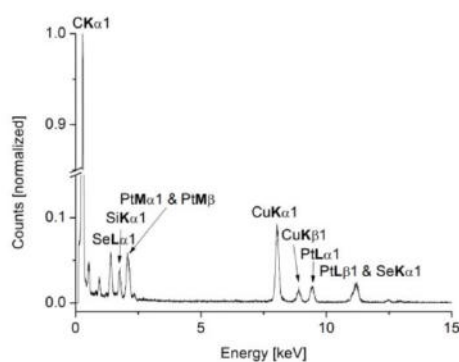


Figure S36. EDX-spectrum of the nanoclusters obtained from compound **5** in $[\text{BMIm}]\text{NTf}_2$ showing the presence of selenium and platinum in the sample.

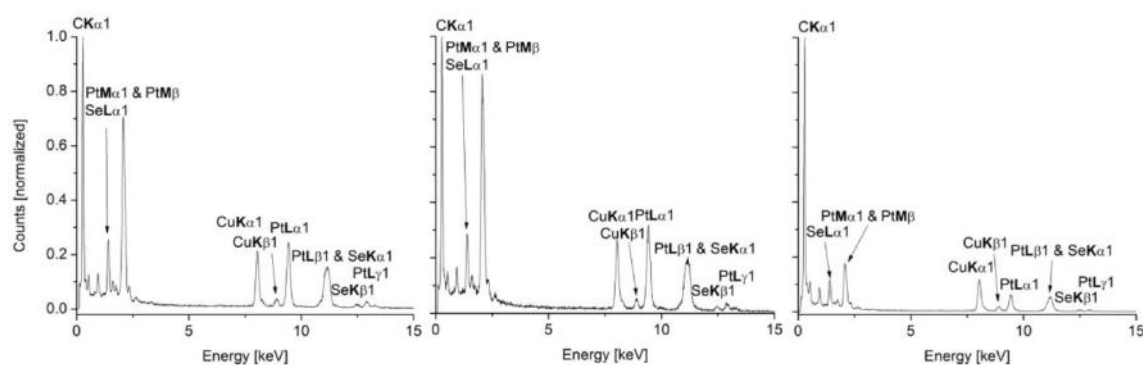


Figure S37. EDX-spectra of the $\text{Pt}_{17}\text{Se}_{15}$ nanoparticles obtained from compound **5** in propylene carbonate at three different spots on the TEM-grid of the same sample.

S25

Table S19. Atomic ratio of Se and Pt from the TEM-EDX-spectra of the Pt/Se nanoparticles obtained from compound **5** in [BMIm]NTf₂ at three different spots on the TEM-grid of the same sample.

	Measurement 1	Measurement 2	Measurement 3	Average value
Se(L) [At-%]	47	57	46	50
Pt(L) [At-%]	53	43	54	50

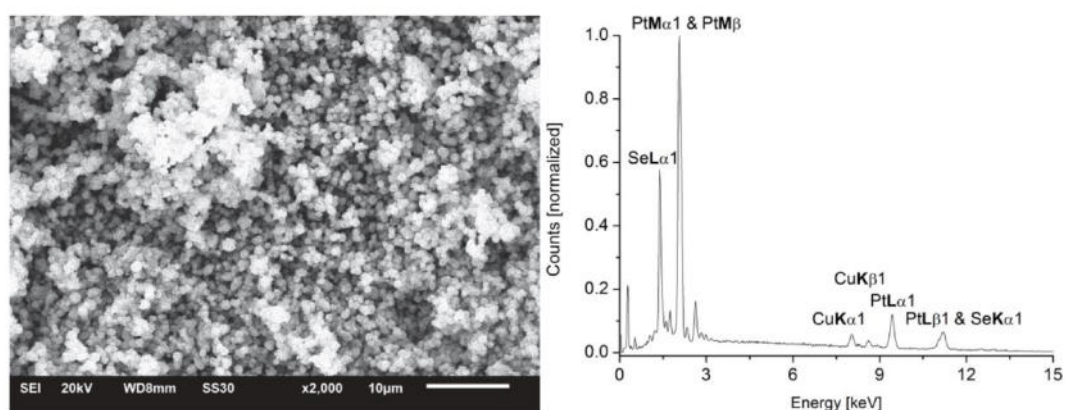


Figure S38. SEM image (left) and SEM-EDX spectrum of the Pt/Se sample obtained from compound **5** in [BMIm]NTf₂ (right) gave a Pt:Se ratio of 56:44.

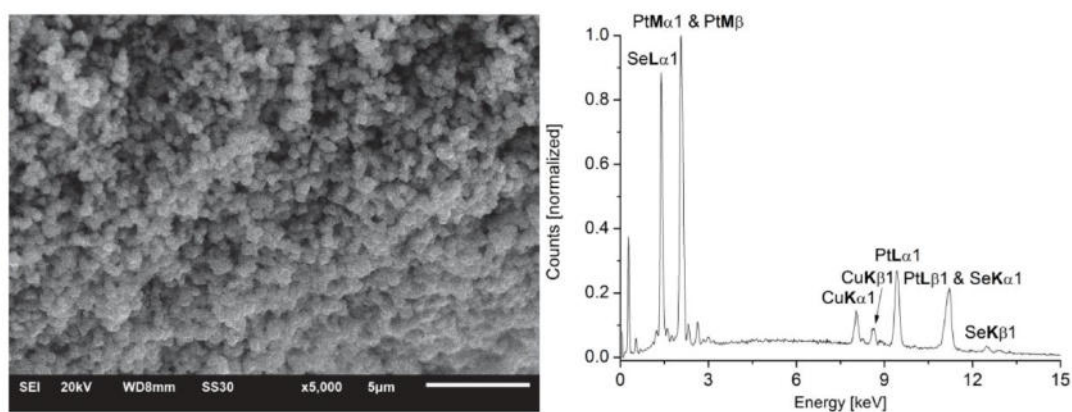


Figure S39. SEM image (left) and SEM-EDX spectrum of the Pt/Se sample obtained from compound **5** in PC (right) gave a Pt:Se ratio of 54:46.

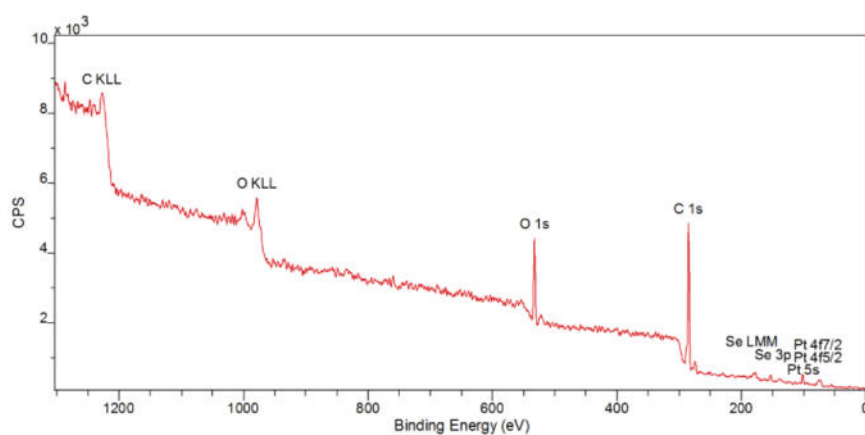


Figure S40. Overview XP spectrum of the Pt sample obtained from compound **5** in PC.

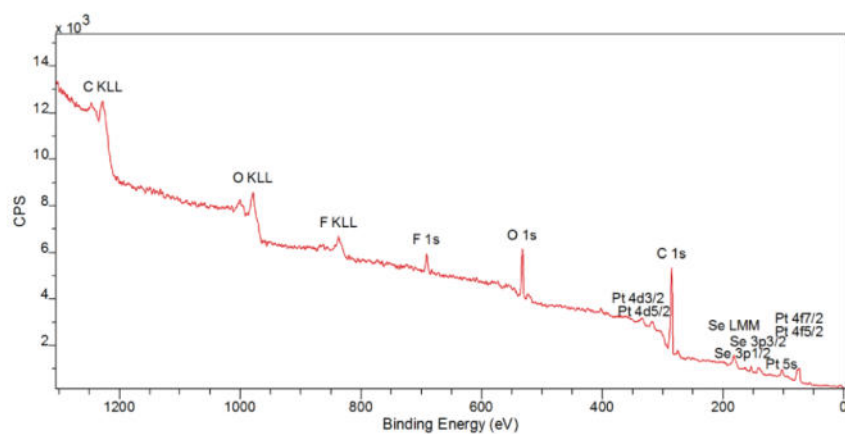


Figure S41. Overview XP spectrum of the Pt sample obtained from compound **5** in [BMIm]NTf₂.

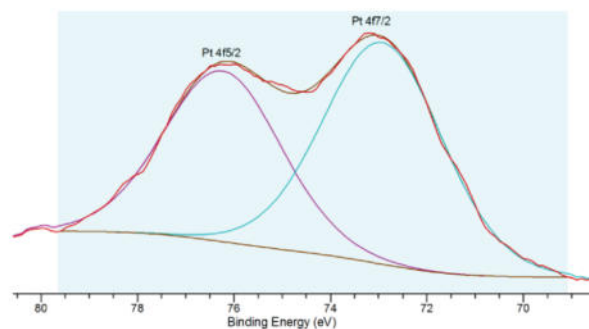


Figure S42. HR-XP spectrum of the Pt sample obtained from the decomposition of compound **5** in [BMIm]NTf₂.

IV Catalysis

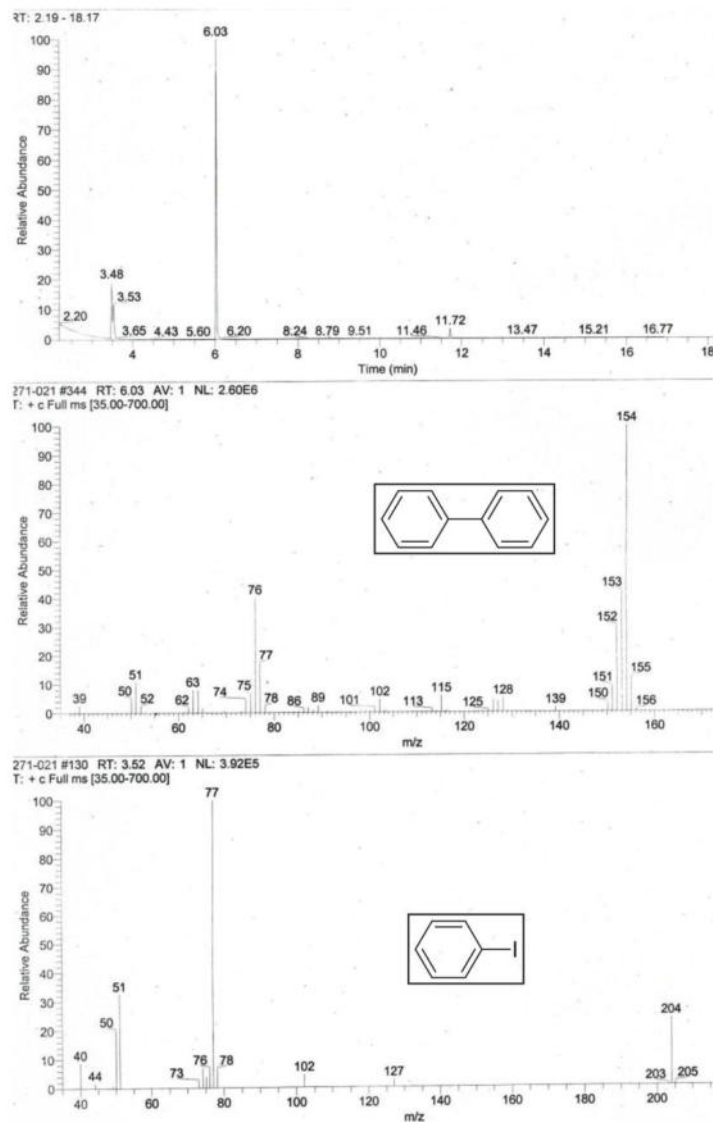


Figure 43. Results of the GC-MS analysis of the reaction mixture of the Suzuki coupling reaction using the $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ nanoparticles from the IL.

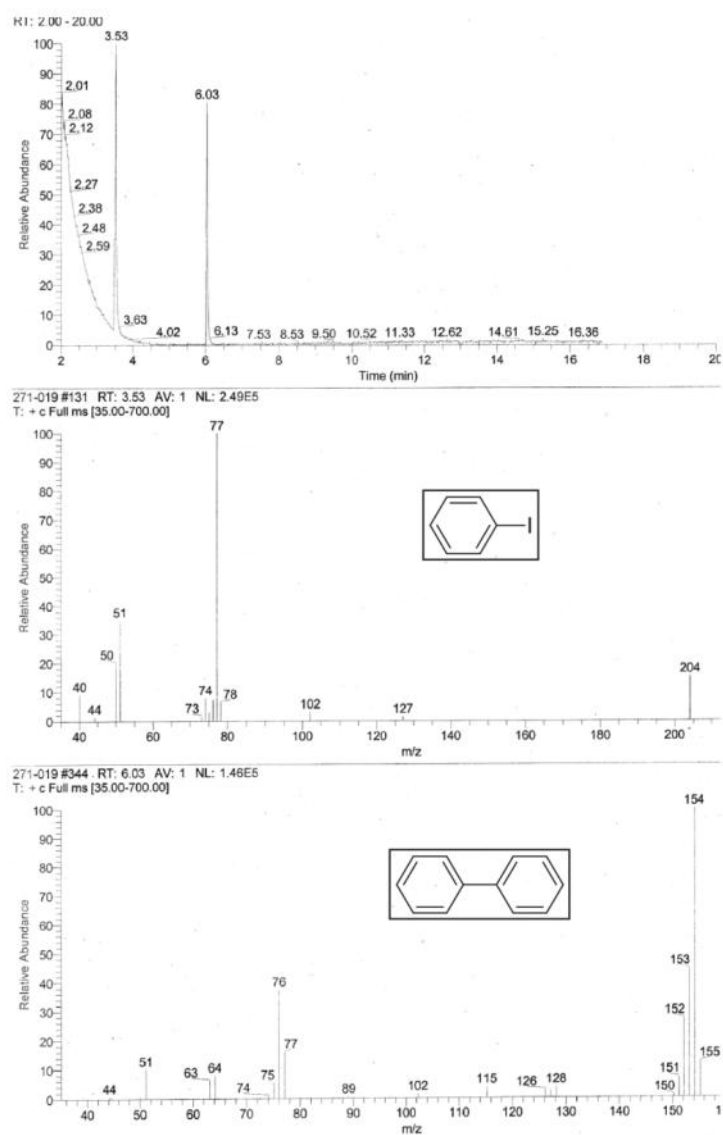


Figure 44. Results of the GC-MS analysis of the reaction mixture of the Suzuki coupling reaction using the $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$ nanoparticles from PC.

3 Ergebnisse und Diskussion

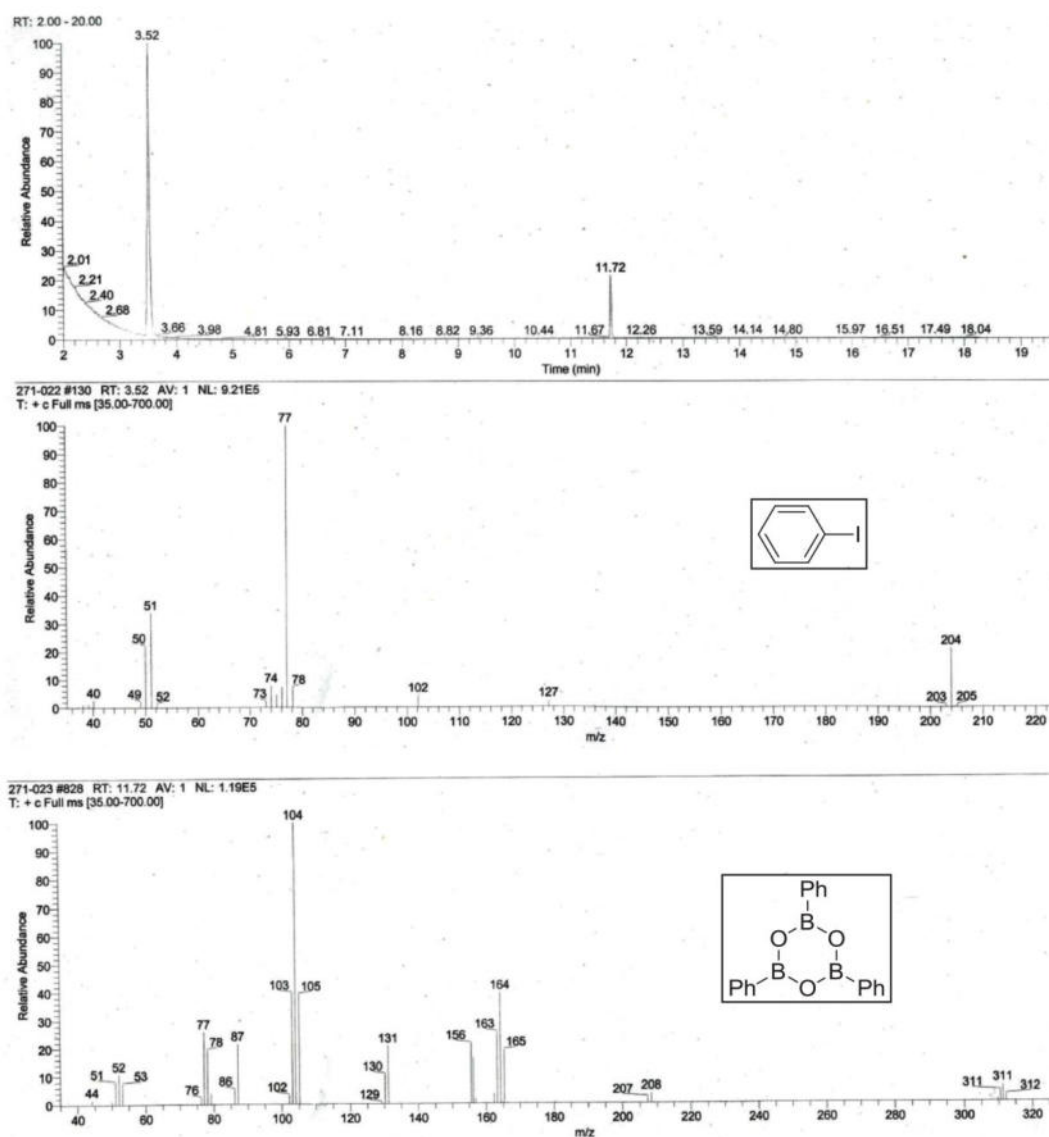


Figure S45. Results of the GC-MS analysis of the reaction mixture of the Suzuki coupling reaction using the Pt clusters from the IL.

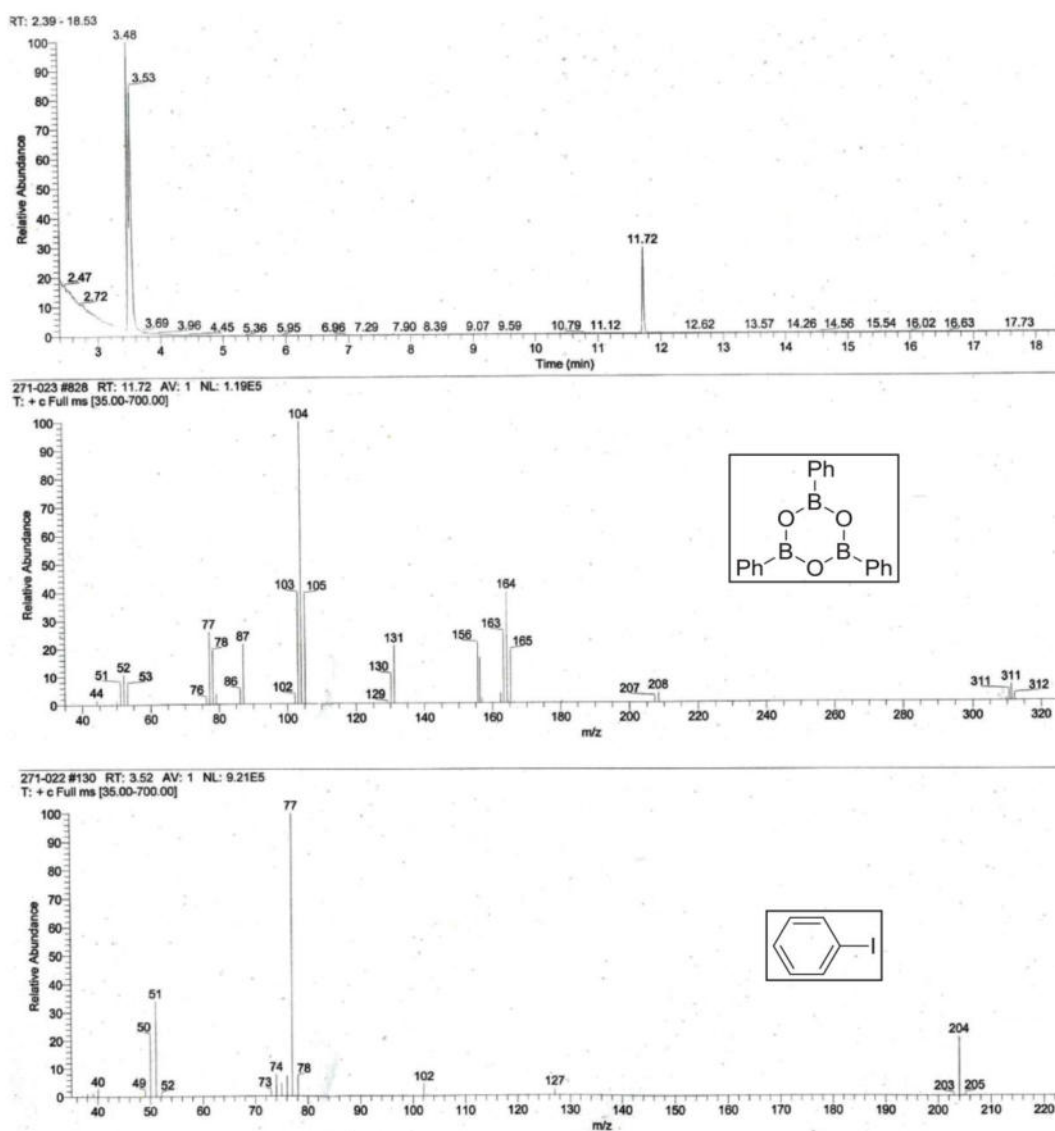


Figure S46. Results of the GC-MS analysis of the reaction mixture of the Suzuki coupling reaction using the Pt nanoparticles from the PC.

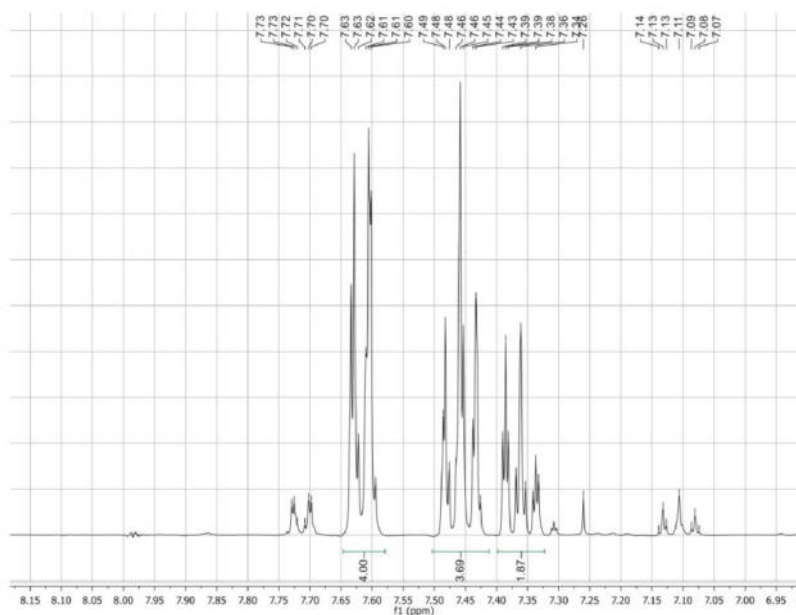


Figure S47. ¹H NMR-spectrum of biphenyl obtained from the Suzuki coupling reaction using the Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles from the IL.

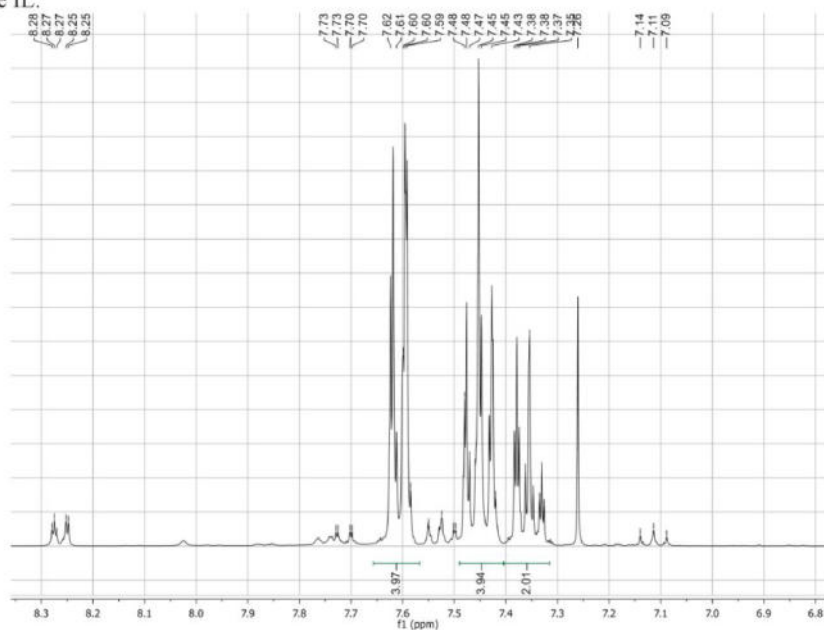


Figure S48. ¹H NMR-spectrum of biphenyl obtained from the Suzuki coupling reaction using the Pd₁₇Se₁₅ nanoparticles from PC.

(1) (a) Flack, H. D.; Sadki, M.; Thompson, A. L.; Watkin, D. J. *Acta Cryst., Sect. A* **2011**, 67, 21–34. (b) Flack, H. D.; Bernardinelli, G. *Chirality* **2008**, 20, 681–690. (c) Flack, H. D.; Bernardinelli, G. *Acta Cryst., Sect. A* **1999**, 55, 908–915. (d) Flack, H. D. *Acta Cryst., Sect. A* **1983**, 39, 876–881.

3.3 Thermodynamic properties of selenoether-functionalized ionic liquids and their use for the synthesis of zinc selenide nanoparticles

Karsten Klauke, Dzmitry H. Zaitsau, Mark Bülow, Li He, Maximilian Klopotoski, Tim-Oliver Knedel, Juri Barthel, Christoph Held, Sergey P. Verevkin und Christoph Janiak

Dalton Trans. **2018**, 47, 5083–5097.

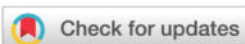
<http://dx.doi.org/10.1039/C8DT00233A>¹⁰⁵

Die drei selenoether-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten *N*-[(Phenylseleno)-methylen]pyridinium, *N*-(Methyl)- und *N*-(Butyl)-*N*-[(Phenylseleno)-methylen]-imidazolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid wurden, durch die Reaktion von Pyridin, *N*-Methylimidazol oder *N*-Butylimidazol mit *in-situ* generiertem Phenylselenomethylenchlorid, gefolgt von einem wässrigen Ionenaustausch hergestellt und ausführlich charakterisiert. Neben klassischen synthesechemischen Charakterisierungsmethoden wurden die Verdampfungsenthalpien der ionischen Flüssigkeiten mit Hilfe einer Quarz-Kristall-Mikrowaage bestimmt und ihre Dichten gemessen, um ausgehend von den erhaltenen thermodynamischen Daten eine Methode zur Beurteilung der Mischbarkeit von konventionellen Lösungsmitteln mit den selenhaltigen ionischen Flüssigkeiten zu bestimmen. Dies erfolgte sowohl unter Verwendung von Hildebrandt-Löslichkeitsparametern sowie über die sogenannten „electrolyte perturbed-chain statistical associating fluid theory“ (ePC-SAFT) und zeigte gute Übereinstimmungen untereinander sowie mit den im Labor getätigten Beobachtungen. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen den selenoether-funktionalisierten und strukturell ähnlichen arylsubstituierten Imidazolium- und Pyridinium-basierten ionischen Flüssigkeiten zeigten weiterhin, dass der Beitrag der Seleneinheit zur Verdampfungsenthalpie einer ionischen Flüssigkeit gleich dem Beitrag einer Methylengruppe ist. Dazu wurde inkrementeller Ansatz zur Vorhersage von Verdampfungsenthalpien ionischer Flüssigkeiten über eine Gruppenbeitragsmethode entwickelt. Weitergehende Versuche in Bezug auf die Reaktivität der hergestellten ionischen Flüssigkeiten zeigten, dass diese unter Mikrowellenbestrahlung mit Zinkacetat-Dihydrat zu ZnSe Nanopartikeln reagierten. Während folglich thermodynamisch eine gewisse Analogie zwischen einer Seleneinheit und einer Methylengruppe besteht, reagieren selenoether-funktionalisierte ionische Flüssigkeiten in Abhängigkeit der gewählten Reaktionsbedingungen als Selenquelle für die Synthese von Metallselenid Nanopartikeln.

Anteil an der Veröffentlichung:

- Synthese und Charakterisierung der selenoether-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten, sowie mikrowellengestützte Synthese der ZnSe Nanopartikel unter Unterstützung von Herrn Li He.¹⁰⁶
- Die Kristallstrukturbestimmung der Verbindungen wurde von Herrn Maximilian Klopotoski und Herrn Tim-Oliver Knedel durchgeführt.
Die Weiterführende Charakterisierung der Wechselwirkungen erfolgte durch Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak.
- Unterstützung bei den TEM-Aufnahmen erfolgte durch Herrn Dr. Juri Barthel.
- Die Verdampfungsenthalpien der ionischen Flüssigkeiten mit Hilfe einer Quarz-Kristall-Mikrowaage wurden von Herrn Dr. Dzmitry H. Zaitsau und Herrn Prof. Dr. Sergey P. Verevkin an der Universität Rostock bestimmt.
- Theoretische Berechnungen zu den Lösungseigenschaften der ionischen Flüssigkeiten erfolgten durch Herrn Mark Bülow und Herrn Prof. Dr. Christoph Held an der Technischen Universität Dortmund sowie Herrn Dr. Dzmitry H. Zaitsau und Herrn Prof. Dr. Sergey P. Verevkin an der Universität Rostock
- Erstellen des Manuskripts.
Korrekturen erfolgten durch Herrn Prof. Dr. Christoph Janiak in Zusammenarbeit mit allen Beteiligten.

PAPER



Cite this: *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 5083

Thermodynamic properties of selenoether-functionalized ionic liquids and their use for the synthesis of zinc selenide nanoparticles†

Karsten Klauke,^a Dzmitry H. Zaitsau,^b Mark Bülow,^c Li He,^a Maximilian Klotkowski,^a Tim-Oliver Knedel,^a Juri Barthel,^d Christoph Held,^e Sergey P. Verevkin^b and Christoph Janiak^{*a}

Three selenoether-functionalized ionic liquids (ILs) of *N*-[(phenylseleno)methylene]pyridinium (**1**), *N*-(methyl)- (**2**) and *N*-(butyl)-*N'*-[(phenylseleno)methylene]imidazolium (**3**) with bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anions ([NTf₂]) were prepared from pyridine, *N*-methylimidazole and *N*-butylimidazole with *in situ* obtained phenylselenomethyl chloride, followed by ion exchange to give the desired compounds. The crystal structures of the bromide and tetraphenylborate salts of the above cations (**1-Br**, **2-BPh₄** and **3-BPh₄**) confirm the formation of the desired cations and indicate a multitude of different supramolecular interactions besides the dominating Coulomb interactions between the cations and anions. The vaporization enthalpies of the synthesized [NTf₂]-containing ILs were determined by means of a quartz-crystal microbalance method (QCM) and their densities were measured with an oscillating U-tube. These thermodynamic data have been used to develop a method for assessment of miscibility of conventional solvents in the selenium-containing ILs by using Hildebrandt solubility parameters, as well as for modeling with the electrolyte perturbed-chain statistical associating fluid theory (ePC-SAFT) method. Furthermore, structure–property relations between selenoether-functionalized and similarly shaped corresponding aryl-substituted imidazolium- and pyridinium-based ILs were analyzed and showed that the contribution of the selenium moiety to the enthalpy of vaporization of an IL is equal to the contribution of a methylene (CH₂) group. An incremental approach to predict vaporization enthalpies of ILs by a group contribution method has been developed. The reaction of these ILs with zinc acetate dihydrate under microwave irradiation led to ZnSe nanoparticles of an average diameter between 4 and 10 nm, depending on the reaction conditions.

Received 18th January 2018.

Accepted 12th March 2018

DOI: 10.1039/c8dt00233a

rsc.li/dalton

Introduction

Ionic liquids (ILs), in particular room temperature ILs such as [BMIm][BF₄], [BMIm][PF₆] or [BMIm][NTf₂], have attracted considerable attention in recent years due to their diverse appli-

cations, *e.g.* in the fields of catalysis,^{1,2} analytics,^{3,4} electrochemistry,⁵ CO₂-capturing,^{6–8} energy storage and generation^{9–11} as well as for material synthesis.^{12–15} Accordingly, ILs were used as non-conventional solvents for organic and inorganic reactions with an expectation of unusual results compared to conventional organic solvents.^{16–21} In particular, the synthesis of nanomaterials in ILs was possible without the addition of capping ligands so as to retain the surface activity of the nanoparticles.²² For example, ILs have a low interfacial tension, which in turn leads to a high nucleation rate and thus to smaller particles.²³ In addition, ILs have an intrinsic “nanostructure” caused by hydrogen bonds and electrostatic and van der Waals interactions, which enables both an electrostatic and steric (electrosteric) stabilization of nanoparticles.^{22,24,25}

In many cases, ILs are considered inert solvents. However, since 2000 the increasing number of publications dealing with the chemical and thermal stability of ILs has questioned the assumed inertness.^{26–36} For example, the thermal stability of

^aInstitut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Germany.

E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de

^bDepartment of Physical Chemistry, Universität Rostock, Dr.-Lorenz-Weg 2, 18059 Rostock, Germany. E-mail: sergey.verevkin@uni-rostock.de

^cTechnische Universität Dortmund, Emil-Figge-Str. 70, 44227 Dortmund, Germany. E-mail: Christoph.Held@tu-dortmund.de

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

† Electronic supplementary information (ESI) available: IL synthesis and characterization, QCM measurements, nanoparticle synthesis. CCDC 1589574–1589576. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c8dt00233a

ILs, which is highlighted in most publications, is typically based on thermogravimetric analyses (TGA), which is a dynamic method and provides only a short-term stability of the compound.^{31,34} A thermal degradation of an IL can also occur over a longer period of time, such as hours or days at significantly lower temperatures than the TGA might suggest.^{34,36–38} In terms of the chemical stability of ILs, it was also shown that a large number of reactions, such as the formation of carbene complexes, reactions with CO₂, CS₂, OCS or chalcogenides, the cleavage of C–N bonds and nucleophilic reactions or the hydrolysis of anions under suitable conditions are possible.^{26–30}

A designed reactivity of ILs may even be advantageous. This was demonstrated by the use of ILs as precursor compounds (termed: Ionic Liquid Precursors, ILPs) for the synthesis of nanoparticles. Examples are the synthesis of metal fluoride or metal oxide nanoparticles using ILs such as [BMIm][BF₄],^{39,40} [BMIm][PF₆],⁴¹ or tetrabutylammonium hydroxid.^{42–44} Mesoporous carbon/iron carbide hybrid nanoparticles were synthesized using mesoporous silica as template and the IL [BMIm][FeCl₄] as carbon and iron source.⁴⁵ CuCl⁴⁶ and Sb₂Se₃ and Bi₂Se₃⁴⁷ nanoplatelets were obtained from the halometalate IL with 6-O-palmitoyl ascorbic acid or (Et₃Si)₂Se, respectively.

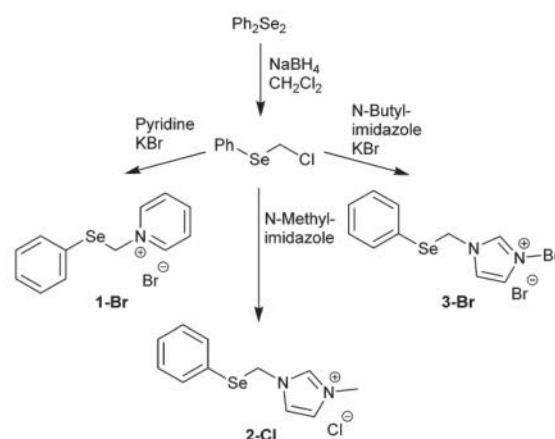
These examples make it apparent that knowledge of the chemical and thermodynamic properties of ILs is an important aspect in terms of their respective application. Trial and error methods for the selection of a suitable IL are of course not practical. It is therefore important to understand the properties of ILs at the molecular level in order to develop theoretical models that accurately predict their properties over a wide temperature and pressure range. These models include structure–property relationships^{48–51} and more holistic approaches such as the perturbed-chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT) and its various variants.^{52–57} In the past, the electrolyte perturbed-chain statistical associating fluid theory (ePC-SAFT) was successfully applied to predict *e.g.* densities and gas solubility⁵² for different imidazolium-based ILs and their mixtures with common solvents.⁵²

Herein, we synthesized three examples of the selenoether-functionalized ILs containing the [NTf₂]-anion in order to investigate their thermodynamic properties: vapor pressures, vaporization enthalpies and densities. The results have been used to develop parameters of the empirical method (Hildebrand solubility parameters) and the theoretical ePC-SAFT method. Both methods are able to predict the solubility of precursors of ionothermal synthesis reactions, as well as common solvents in the selenium-containing ILs. All three ILs studied were used as ILPs for the synthesis of ZnSe nanoparticles.

Results and discussion

Synthesis of the ionic liquids

The halide salts of *N*-[(phenylseleno)methylene]pyridinium (1), *N*-(methyl)- (2) and *N*-(butyl)-*N'*-[(phenylseleno)methylene]



Scheme 1 Synthetic methodology for the preparation of **1-Br**, **2-Cl** and **3-Br**.

Table 1 Overview of the melting points of the synthesized compounds

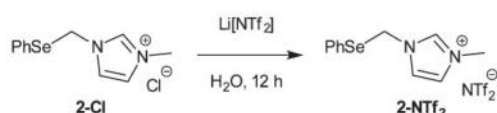
Compound	Melting point [°C]
1-Br	155.6
2-Cl	98.1
3-Br	66.0
1-NTf₂	<R.T.
2-NTf₂	<R.T.
3-NTf₂	<R.T.
2-BPh₄	164.2
3-BPh₄	110.5

imidazolium (**3**) (**1-Br**, **2-Cl** and **3-Br**, respectively) were prepared in a two-step synthesis under inert conditions based on literature procedures of closely related ILs (Scheme 1).⁵⁸ The first step involves the *in situ* formation of phenylselenomethylene chloride from diphenyl diselenide, which is used in the second step for the alkylation of pyridine or imidazole. The colorless to yellowish crystalline products were obtained in yields of 50–90% and were characterized *via* ¹H-, ¹³C- and ⁷⁷Se-NMR-spectroscopy as well as electron spray ionization mass spectrometry (ESI-MS). The ¹H-NMR spectra reveal a signal of the methylene group at 5–6 ppm, with small selenium satellites. In the ⁷⁷Se-NMR spectra a singlet occurs between 440 and 500 ppm. The melting points of the halides (**2-Cl**) and (**3-Br**) lie below 100 °C (Table 1).

The halide containing ILs are not practical due to their hygroscopic character and high melting points while the corresponding and hydrophobic [NTf₂]-containing salts (**1**- to **3-NTf₂**) are room-temperature ILs (Table 1). The latter were prepared by an aqueous ion exchange reaction with Li[NTf₂] (Scheme 2).

The purity of the [NTf₂]-ILs (**1**- to **3-NTf₂**) was verified by ion-chromatography (IC) yielding an anion purity of all three ILs of over 99% (Fig. S1 and Table S1†).

Although thermogravimetric analysis (TGA) often does not adequately describe the thermal stability of ILs over an



Scheme 2 Synthetic methodology of the aqueous ion-exchange exemplified for the reaction *N*-(methyl)-*N'*-[(phenylseleno)methylene]-imidazolium chloride (**2-Cl**) to the respective [NTf₂]-IL (**2-NTf₂**).

extended time, TGA measurements of the selenoether-functionalized pyridinium salt (**1-Br**) and the ILs **2-Cl**, **3-Br** and **1** to **3-NTf₂** have been performed as preliminary stability indicators (Fig. S29†). The TGA curves showed a significantly lower decomposition temperature of the halides (180–220 °C) over the [NTf₂]-ILs (225–295 °C).

In order to obtain a crystal structure elucidation of the imidazolium IL-cations **2** and **3**, the room-temperature solid and non-hygroscopic tetraphenylborate salts (**2-BPh₄** and **3-BPh₄**) (Fig. 2 and 3) were prepared by an ion exchange reaction with the Na[BPh₄] in ethanol.

Crystal structure determination

The compounds **1-Br**, **2-BPh₄** and **3-BPh₄** could be grown as colorless to yellowish crystals from CHCl₃ or CHCl₃/EtOH.

The molecular structure of the *N*-[(phenylseleno)methylene]pyridinium bromide (**1-Br**) (Fig. 1) shows a phenyl ring inclined towards the pyridinium ring. The interplanar angle of 27.0(1)° and a centroid-centroid distance of 4.08(1) Å speak against significant intramolecular π -interaction. Instead, the supramolecular package exhibits intermolecular pyridinium-phenyl interactions with a centroid-centroid distance of 3.73(1) Å and an interplanar angle of 3.7(1)°. ⁵⁹

The packing in **1-Br** is organized by Coulomb interactions which are supported by secondary interactions such as, C–H...Br, ⁶⁰ Se...Se (3.44(1) Å) and Se...Br (3.52(1) Å) contacts (Fig. S30–S33 and Tables S3–S5†). The van der Waals radii of selenium and bromine are 1.90 and 1.85 Å, respectively.

Both compounds **2-BPh₄** and **3-BPh₄** feature crystal structures with a high number of symmetry-independent molecules, resulting in values of *Z'* > 1. Such *Z'* > 1 structures can derive from a metastable structure, that is often referred to as “a crystal on the way” or “frustrated”, since such structures

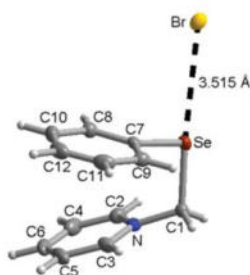


Fig. 1 Molecular structure of *N*-[(phenylseleno)methylene]pyridinium bromide (**1-Br**) with one of the secondary Se...Br interactions (50% thermal ellipsoids, H-atoms of arbitrary radii).

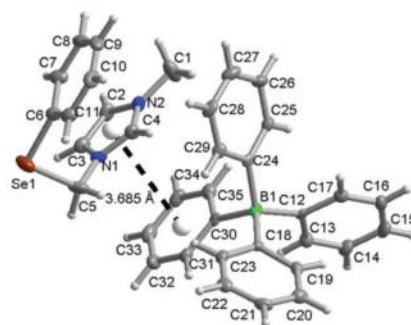


Fig. 2 Molecular structure of *N*-methyl-*N'*-[(phenylseleno)methylene]imidazolium tetraphenylborate (**2-BPh₄**) with imidazolium-phenyl π -interactions between cation and anion (50% thermal ellipsoids and H-atoms of arbitrary radii). Only one ion pair out of the four symmetry-independent ion pairs in the asymmetric unit is shown for clarity (see Fig. S34† for the full asymmetric unit).

often reveal a competition or a balance of several strong and special supramolecular (e.g. hydrogen bonding, interhalogen or π - π) interactions between the symmetry-independent units. ^{61–65}

The compound *N*-methyl-*N'*-[(phenylseleno)methylene]imidazolium tetraphenylborate (**2-BPh₄**) crystallizes with an asymmetric unit consisting of four symmetry-independent ion pairs to give *Z'* = 4 (Fig. S34,† only one ion pair shown in Fig. 2). Besides the predominant Coulomb interactions, the molecular packing features C–H... π interactions (Tables S6–S8, Fig. S35–S38†). ⁶⁶

The compound *N*-[(phenylseleno)methylene]-*N'*-butyl-imidazolium tetraphenylborate (**3-BPh₄**) crystallizes with two symmetry-independent ion pairs in the asymmetric unit, *Z'* = 2. The two cations differ in the C–Se–C–N torsion angle (Fig. 3). With a torsion angle of 60.8(1)° conformer 1 has the phenyl ring oriented towards the imidazolium ring analogously to compound **1-Br** and **2-BPh₄**. In conformer 2 the phenyl ring is facing away from the imidazolium ring (torsion angle: –89.3(2)°). Also in **3-BPh₄** the Coulomb interactions are supplemented by C–H... π interactions (Fig. S40–S43 and Tables S9, S10†). ⁶⁶

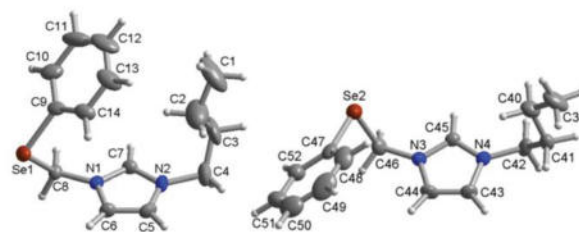


Fig. 3 Molecular structures of both cation conformers in *N*-butyl-*N'*-[(phenylseleno)methylene]imidazolium tetraphenylborate (**3-BPh₄**) (50% thermal ellipsoids, H-atoms of arbitrary radii, anions have been omitted for clarity, see Fig. S39† for the full asymmetric unit).

Absolute vapor pressures of the selenoether-functionalized ILs with [NTf₂]-anion

Admittedly, ILs have a negligible vapor pressure at ambient temperatures, however the practical applications as catalysts or thermofluids are performed at elevated temperatures and for this reason the knowledge of IL's absolute vapor pressure is required for safety reasons as well as to assess mass uptake during the long-term processing. The frequency changes rates (df/dr) measured by a quartz-crystal microbalance (QCM) were used for calculation of the absolute vapor pressures p_{sat} of the ILs according to eqn (5) (Table S12†) with help of the empirical constant K' evaluated for our experimental setup recently.⁶⁷ The temperatures 373 K and 473 K seem to be a reasonable choice for many practical applications, such as the usage of ILs as extraction agents⁶⁸ or as solvents for chemical reactions,⁶⁹ and ILs are also important for electric battery applications or usable as entrainers for azeotrope breaking. Further, extremely low values of vapor pressures of the ILs 1- to 3-NTf₂ at these temperatures (Table 2) indicate that the negligible mass uptake of the IL in different catalytic or separation applications can be expected even at elevated temperatures.

It has turned out that irrespective of the structure of the cation the absolute vapor pressures of the selenium-containing ILs are on a comparable level, but they are about three to four

times lower in comparison to the structurally parent ILs without selenium (e.g. comparison of 3-NTf₂ and [N-butyl-N'-phenylimidazolium][NTf₂], 4).

Molar vaporization enthalpies from vapor pressure measurements

Vapor pressures and vaporization enthalpies of the selenoether-functionalized ILs have been measured for the first time. The standard molar enthalpies of vaporization derived from the temperature dependence of the vapor pressures measured with the QCM (Table 3, column 4) are referenced to the average temperature T_{av} (Table 3, column 3), which is the middle of the temperature range under study. However, the measured enthalpies of vaporization $\Delta_f^{\text{g}}H_m(T_{\text{av}})$ have to be adjusted to the reference temperature 298.15 K, for the purpose of comparison with results derived from other methods and for the understanding of the structure–property relations. In order to adjust vaporization enthalpies to this temperature the $\Delta_f^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ}$ -values are required. Formally, the value $\Delta_f^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ} = C_{p,m}^{\circ}(\text{g}) - C_{p,m}^{\circ}(\text{l})$ is the difference of the molar heat capacities of the gaseous $C_{p,m}^{\circ}(\text{g})$ and the liquid phase $C_{p,m}^{\circ}(\text{l})$, respectively. As a rule, the values of $C_{p,m}^{\circ}(\text{l})$ are often available in the literature or even they can be assessed by some simple empirical rules.⁷⁰ In our recent work,⁷⁰ we suggested a simple way for the estimation of the $\Delta_f^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ}$ -values, which is based on the experimental data of $C_{p,m}^{\circ}(\text{l}, 298.15 \text{ K})$ of the imidazolium-based ILs containing a [NTf₂]-anion and developed the empirical equation (eqn (1)) (in J K^{−1} mol^{−1}):

$$\Delta_f^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ} = C_{p,m}^{\circ}(\text{l}, 298.15 \text{ K})(-0.26 \pm 0.05) + (68.7 \pm 37.0). \quad (1)$$

Taking into account the similar shape of the [C_nMim][NTf₂] and the selenoether-functionalized containing ILs from this study, we estimated the $\Delta_f^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ}$ -values according to eqn (1), using the $C_{p,m}^{\circ}(\text{l}, 298.15 \text{ K})$ -values assessed in Table 4. In the total absence of physico-chemical data for selenoether-functionalized ILs, the same procedure was also applied for the pyridinium-based ILs containing selenium. The $C_{p,m}^{\circ}(\text{l}, 298.15 \text{ K})$ and the $\Delta_f^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ}$ -values are required for the temperature adjust-

Table 2 Absolute vapor pressures of ILs 1–3-NTf₂, 4 and 8 at 373 K and at 473 K

IL	$10^{-7} \times p_{\text{sat}}, [\text{Pa}]$ 373 K	$10^{-3} \times p_{\text{sat}}, [\text{Pa}]$ 473 K
1-NTf ₂	0.70	2.6
2-NTf ₂	25	0.25
3-NTf ₂	7.9	5.1
4 ^a	26	19
8 ^b	17	9.4

^a See Fig. 4 for the structure of 4. Vapor pressure measurements published in ref 75 were evaluated using the calibration coefficient developed in our recent work.⁶⁷ ^b See Fig. 4 for the structure of 8. Vapor pressure measurements published in ref. 72 were evaluated using the calibration coefficient developed in our recent work.⁶⁷

Table 3 Thermodynamics of vaporization of the selenoether-functionalized ILs derived from QCM measurements

Cation Column 1	T -range [K]	T_{av}	$\Delta_f^{\text{g}}H_m(T_{\text{av}})$	$\Delta_f^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ}(T_{\text{av}})^a$	$\Delta_f^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ b}$	$\Delta_f^{\text{g}}H_m(298.15 \text{ K})^c$
	2	3	4	5	6	7
1	378–433	407.3	155.2 ± 3.0	80.4 ± 1.4	−89	164.9 ± 3.6
2	369–406	388.1	123.7 ± 1.0	73.8 ± 1.4	−93	132.1 ± 2.0
3	369–416	391.3	132.2 ± 1.0	76.6 ± 1.3	−118	143.2 ± 2.4
4	363–408	385.0	132.3 ± 1.0	73.7 ± 1.4	−65	137.9 ± 2.0 ⁷⁵
5	—	—	—	—	—	132.7 ± 2.0 ^d
6	—	—	—	—	—	144.8 ± 2.0 ^d
7	—	—	—	—	—	160.4 ± 1.6 ^d
8	375–422	398.0	128.1 ± 1.0	73.5 ± 1.4	−66	134.5 ± 1.6 ⁷²

^a The standard Gibbs energies of vaporization were evaluated using the calibration coefficient developed in our recent work.⁶⁷ ^b From Table 4. ^c Adjusted to 298.15 K using the $\Delta_f^{\text{g}}C_{p,m}^{\circ}$ -values from (column 6). Uncertainties in the temperature adjustment of vaporization enthalpies from T_{av} to the reference temperature are estimated to account with 20% to the total adjustment. ^d Calculated as described in the text.

Table 4 Compilation of data on molar heat capacities $C_{p,m}^\circ$ and heat capacity differences [J K⁻¹ mol⁻¹] at 298.15 K

Compound	$C_{p,m}^\circ$ (J)	$\Delta_f^\circ C_{p,m}^\circ$ ^a
1-NTf ₂	605.7 ^c	-89
2-NTf ₂	622.9 ^b	-93
3-NTf ₂	718.6 ^b	-118
[BMIm][NTf ₂]	565.4 ⁷³	—
[C ₆ Py][NTf ₂]	612.0 ⁷⁴	—

^a Calculated by eqn (1). ^b Values of $C_{p,m}^\circ$ (l, 298.15 K) of the imidazolium family were calculated based on the experimental value $C_{p,m}^\circ$ (l, 298.15 K), [BMIm][NTf₂] = 565.4 J K⁻¹ mol⁻¹ and group-contributions for the alkyl chain.^{70,73} The specific increment [substituted imidazolium ring][NTf₂] = 399.9 J K⁻¹ mol⁻¹ has been defined. ^c Values of $C_{p,m}^\circ$ (l, 298.15 K) of the pyridinium-based ILs were calculated from the experimental value $C_{p,m}^\circ$ (l, 298.15 K), [C₆Py][NTf₂] = 612 J K⁻¹ mol⁻¹ and the group-contributions for an alkyl chain.^{73,74} The specific increment [N-substituted pyridinium][NTf₂] = 417.6 J K⁻¹ mol⁻¹ has been defined.

ments of vaporization enthalpies according to eqn (1) are compiled in Table 4.

Structure–property relationships in molecular and ionic compounds

Vaporization enthalpy is the bulk thermophysical property related to the whole scope of intermolecular interactions. For the molecular compounds the $\Delta_f^\circ H_m^\circ$ (298.15 K)-value generally reflects the energetics of the van der Waals interactions among molecules in the liquid phase (provided that hydrogen bonding is absent in the molecular compound under consideration). For the ILs, the specific Coulomb forces additionally contribute to the overall interactions of molecules in the liquid phase. Thus, in contrast to the molecular liquids, the vaporization behavior of an IL is generally stipulated by the interplay of the van der Waals and Coulomb interactions. Introduction of a heteroatom like selenium within the alkyl chain of any molecular or ionic compound could additionally impact the interplay of intermolecular interaction in the liquid phase of the selenium-containing compound, and, as a consequence, the amount of vaporization enthalpy should indicate the extent of

changes introduced by the selenium unit. In this context, it is interesting to compare vaporization enthalpies of the selenoether-functionalized ILs 1- to 3-NTf₂ studied in this work with the vaporization enthalpies of a structurally similar ILs where the selenium atom is exchanged with the CH₂ fragment (see ILs 5–7). Such a comparison will help to quantify the energetic extent of introduction of the Se-unity in the alkyl chain of the imidazolium cation. The vaporization enthalpies of the selenium-containing ILs 1 to 3-NTf₂ studied in this work are given in Table 3 (column 7), but unfortunately the experimental vaporization enthalpies $\Delta_f^\circ H_m^\circ$ (298.15 K) of the comparable ILs 5–7 are absent in the literature. Nevertheless, the required values for ILs 5–7 can be reliably derived from the available data on the *N*-phenyl-*N'*-butylimidazolium-, 4 based and the *N*-propylpyridinium-, 8 based ILs with the common [NTf₂]-anion (Fig. 4). The experimental vaporization enthalpies $\Delta_f^\circ H_m^\circ$ (298.15 K) of the ILs 4 and 8 have been reported in our earlier work and are given in Table 3.^{72,75} However, the structures of the compounds 4 and 8 are only partially similar to the desired structures of the ILs 5–7 intended for the comparison. In order to derive the vaporization enthalpies of these ILs we combined the experimental vaporization enthalpies $\Delta_f^\circ H_m^\circ$ (298.15 K) of the ILs 4 and 8 with the group-additivity (GA) procedure as follows. Indeed, in our recent study of ionic compounds (substituted *N*-phenylimidazolium-based ILs) and similarly shaped molecular compounds we have shown that the group-additivity parameters well-established for prediction of vaporization enthalpies of molecular compounds are generally transferable to the estimation of vaporization enthalpies of the ionic compounds.⁷⁵ This knowledge helps to combine the experimental vaporization enthalpies of the ILs 4 and 8 with the group-contribution values specific for molecular liquids (e.g. alkanes and alkylbenzenes) in order to assess the $\Delta_f^\circ H_m^\circ$ (298.15 K)-values of the model compounds 5–7, desired for comparison with those of the selenium-containing ILs. In order to set an example, let us consider the model compound 4 with the well-established value $\Delta_f^\circ H_m^\circ$ (298.15 K) = (137.9 ± 2.0) kJ mol⁻¹ (Table 3). In order to derive the enthalpy of vaporization of the IL 6, we need to pull out the phenyl substituent from IL 4 and insert in-between two

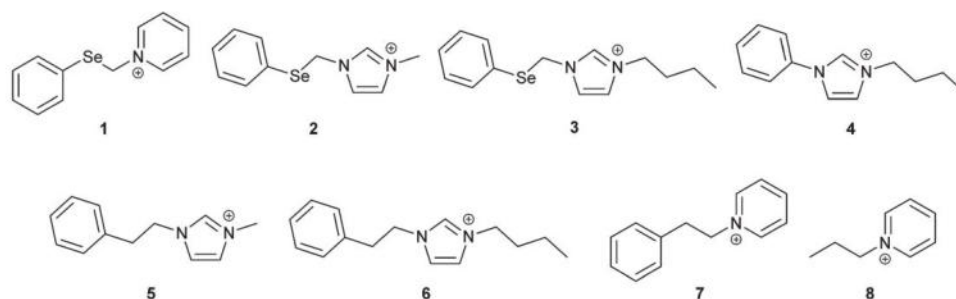


Fig. 4 Structures of the cations of the selenoether-functionalized ILs 1–3, of the aryl containing ILs 5–7 (taken for comparison with the selenium-containing ILs) and of the *N*-butyl-*N'*-phenylimidazolium cation 4 and *N*-propylpyridinium cation 8 (used for group-additivity calculations). The cations 4–8, which are discussed in this work, were combined with the common [NTf₂]-anion for comparison with the selenoether-functionalized ILs 1–3-NTf₂.⁷¹

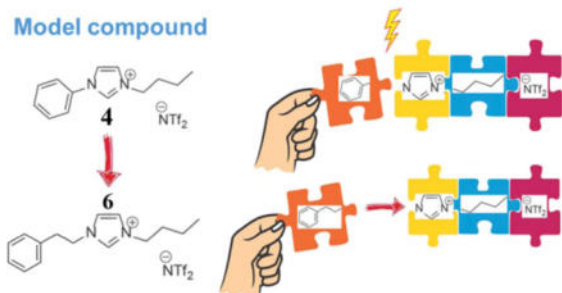


Fig. 5 Scheme of the procedure for the estimation of the $\Delta_i^{\circ}H_m^{\circ}(298.15\text{ K})$ -value for the IL 4, starting with the experimental vaporization enthalpy of the model compound *N*-butyl-*N'*-phenylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide 4.

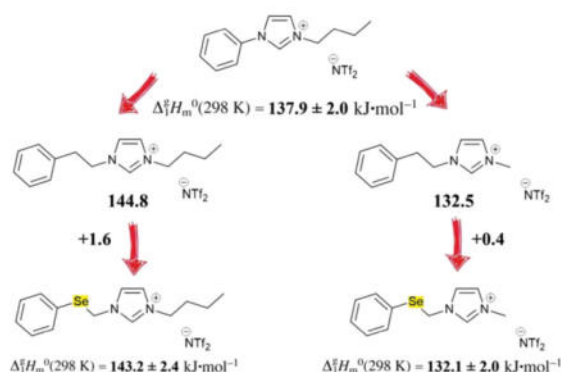


Fig. 6 Comparison of the vaporization enthalpies, $\Delta_i^{\circ}H_m^{\circ}(298.15\text{ K})$, in kJ mol^{-1} (given below for each molecule) of the imidazolium-based ILs (left is the comparison of IL 2 and 6 and right is the comparison of IL 1 and 5).

groups $\text{CH}_2\text{-(N,C)} = 3.17\text{ kJ mol}^{-1}$ and $\text{CH}_2\text{-(C}_b\text{,C)} = 3.78\text{ kJ mol}^{-1}$ (the numeric values for the contributions to vaporization enthalpy due to inserting of groups $\text{CH}_2\text{-(N,C)}$ and $\text{CH}_2\text{-(C}_b\text{,C)}$ have been parametrized recently).⁷⁶ The resulting value $\Delta_i^{\circ}H_m^{\circ}(298.15\text{ K}) = (137.9 + 3.17 + 3.78) = (144.8 \pm 2.0)\text{ kJ mol}^{-1}$ (Table 3) for IL 6 can now be used for comparison with the vaporization enthalpy of the selenoether-functionalized IL 3-NTf₂, as it is shown in Fig. 5. In the similar way, starting with IL 4, adding of $\text{CH}_2\text{-(N,C)}$ and $\text{CH}_2\text{-(C}_b\text{,C)}$ groups at the left part and subtracting $\text{CH}_2\text{-(N,C)}$ and $2 \times \text{CH}_2\text{-(2C)}$ groups at the right side, the resulting value $\Delta_i^{\circ}H_m^{\circ}(298.15\text{ K}) = (132.5 \pm 2.0)\text{ kJ mol}^{-1}$ (Table 3) for IL 5 was calculated and it can now be used for comparison with the vaporization enthalpy of the selenoether-functionalized IL 2-NTf₂, as shown in Fig. 6.

Starting with the pyridinium-based IL 8 with $\Delta_i^{\circ}H_m^{\circ}(298.15\text{ K}) = (134.5 \pm 1.6)\text{ kJ mol}^{-1}$, subtracting the $\text{CH}_3\text{-(3C)}$ contribution and adding the contribution for the phenyl ring [$5 \times \text{C}_b\text{H-(2C}_b\text{)} + \text{C}_b\text{-(2C}_b\text{,C)}$] the resulting value $\Delta_i^{\circ}H_m^{\circ}(298.15\text{ K}) = (160.4 \pm 1.6)\text{ kJ mol}^{-1}$ (Table 3) for IL 7 was derived and used for comparison (Fig. 7) with the vaporization enthalpy of the selenium-containing IL 1-NTf₂.

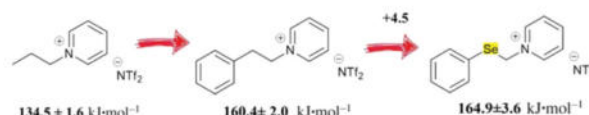


Fig. 7 Comparison of vaporization enthalpies, $\Delta_i^{\circ}H_m^{\circ}(298.15\text{ K})$, in kJ mol^{-1} (given below for each molecule) of the pyridinium-based ILs 3 and 7).



$$\Delta_i^{\circ}H_m^{\circ}(298\text{ K}) = 47.3 \pm 1.0\text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_i^{\circ}H_m^{\circ}(298\text{ K}) = 46.4 \pm 0.3\text{ kJ mol}^{-1}$$

Fig. 8 Comparison of vaporization enthalpies, $\Delta_i^{\circ}H_m^{\circ}(298.15\text{ K})$, in kJ mol^{-1} (given below for each molecule) for dibutyl-selenide⁷⁷ and *n*-nonane.⁷⁸

It is apparent from Fig. 6 and 7, that differences between the vaporization enthalpy $\Delta_i^{\circ}H_m^{\circ}(298.15\text{ K})$ of each selenium-containing IL 1- to 3-NTf₂ and the vaporization enthalpy $\Delta_i^{\circ}H_m^{\circ}(298.15\text{ K})$ of the corresponding analogous CH₂-containing ILs (5–7) are hardly distinguishable (within their experimental uncertainties) for all three pairs taken for comparison.

Due to the limited vaporization enthalpy data available it is not possible to draw similarly safe conclusions for molecular selenium-containing compounds. Nevertheless, the comparison of the $\Delta_i^{\circ}H_m^{\circ}(298.15\text{ K})$ value available for di-butyl selenide with the vaporization enthalpy of a structurally analogous “CH₂-containing” compound *n*-nonane (Fig. 8) reveals that the contribution to the vaporization enthalpy through the introduction of a selenium atom into the alkyl chain can be suggested to be equal to those of the CH₂-group, both for the molecular compounds and ILs. This observation opens the way for reliable assessment of the $\Delta_i^{\circ}H_m^{\circ}(298.15\text{ K})$ for selenoether-functionalized ILs based on the available vaporization enthalpies of imidazolium, pyridinium or pyrrolidinium-based ILs with the help of group contributions derived from the molecular compounds. Vaporization enthalpies are commonly used for an assessment of a mutual solubility of different molecular or ionic compounds, making this data important for synthesis of materials *e.g.* in ILs.

Solubility parameters of the selenoether-functionalized ILs with [NTf₂]-anion

The solvation powers of solvents are conventionally predicted by the Hildebrand solubility parameters. The solubility parameters are generally the numerical values that indicate the strength of the intermolecular interactions between solute and solvent molecules. The solubility parameters have been widely used in many practical applications. This concept is useful for selecting a suitable composition of a solvent and a solute because the possible miscibility is indicated by similar

numerical values of the solubility parameters. The Hildebrand or total solubility parameter (δ_T) is defined by eqn (2),⁷⁹

$$\delta_T = [(\Delta_1^g H_m^\circ - RT)/V_m]^{0.5} \quad (2)$$

where V_m is the molar volume, $\Delta_1^g H_m^\circ$ is the standard molar enthalpy of vaporization, R is the ideal gas constant, and T is the temperature. The vaporization enthalpies, $\Delta_1^g H_m^\circ$ and $\Delta_1^g C_{p,m}^\circ$ -values, required for calculations of δ_T of the selenoether-functionalized ILs at any temperature of interest have been developed in this work (Table 3). Values of the density temperature dependences measured in this work are given in Table S12.†

The solubility parameters, calculated according to eqn (2), are given in Table 5. Having established the solubility parameters of the selenium-containing ILs 1- to 3-NTf₂ and the solvents (dichloromethane, acetone, *etc.* herein), one can easily calculate the Flory–Huggins interaction parameters x_{12} at infinite dilution, required for the assessment of the miscibility of any solute in ILs, according to eqn (3),⁸⁰

$$x_{12} = \frac{V_1^*(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (3)$$

where δ_2 is the solubility parameter of the IL and δ_1 is the solubility parameter of the solute, R denotes the universal gas constant, T is the temperature, V_1^* is the molar volume of the solute.

Values of the solubility parameters δ_1 and δ_2 have been calculated according to eqn (2) with the help of experimental data on vaporization enthalpies and densities for the solutes (taken from ref. 81 and for the solvents (selenium-containing ILs 1–3) taken from Table 3.

Table 5 Flory–Huggins interaction parameters, x_{12} at infinite dilution of different solutes in the selenoether-functionalized ILs at 298 K and at 323 K

Solute	T/K	1-NTf ₂ ^a x_{12}	2-NTf ₂ ^b x_{12}	3-NTf ₂ ^c x_{12}
Dichloromethane	298	0.3	0.1	0.1
	323	0.4	0.1	0.1
Chloroform	298	0.7	0.1	0.1
	323	0.8	0.1	0.1
Acetone	298	0.4	0.1	0.1
	323	0.5	0.1	0.1
Acetonitrile	298	0.3	1.2	1.7
	323	0.1	0.9	1.2
Benzene	298	0.8	0.1	0.1
	323	0.9	0.2	0.2
<i>n</i> -Hexane	298	3.6	1.7	1.2
	323	3.6	1.8	1.4
Water	298	44	52	55
	323	39	46	49

^a For 1-NTf₂: $V_m(298.15\text{ K}) = 330.3\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ and $\delta_{298.15\text{ K}} = 22.2\text{ MPa}^{0.5}$; $V_m(323.15\text{ K}) = 336.4\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ and $\delta_{323.15\text{ K}} = 21.8\text{ MPa}^{0.5}$.

^b For 2-NTf₂: $V_m(298.15\text{ K}) = 325.3\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ and $\delta_{298.15\text{ K}} = 20.0\text{ MPa}^{0.5}$; $V_m(323.15\text{ K}) = 329.9\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ and $\delta_{323.15\text{ K}} = 19.6\text{ MPa}^{0.5}$.

^c For 3-NTf₂: $V_m(298.15\text{ K}) = 379.9\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ and $\delta_{298.15\text{ K}} = 19.2\text{ MPa}^{0.5}$; $V_m(323.15\text{ K}) = 385.6\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ and $\delta_{323.15\text{ K}} = 18.9\text{ MPa}^{0.5}$.

Modelling with ePC-SAFT

The procedure for ePC-SAFT modelling of ILs follows the strategy established in a prior work and will not be discussed in detail.⁵² Briefly, ePC-SAFT uses an ion-based approach in which IL-ions interactions caused by hard-chain repulsion, van-der-Waals attraction and electrostatics are explicitly accounted for. Three pure-component parameters for each IL-ion are required for ePC-SAFT modelling; the segment number m^{seg} , the segment diameter σ as well as the dispersion-energy parameter u/k_B with the Boltzmann constant k_B . In general, these parameters are fitted directly to thermodynamic properties that are easily measured, and for ILs these are typically pure-component densities.

Since in the previous work the parameters of the [NTf₂]-anion have already been obtained, only the IL-cation parameters were fitted to experimental densities of the three ILs at different temperatures under atmospheric pressure. As the pure IL 2-NTf₂ was too viscous for density measurements using the equipment from Anton Paar, mixtures of acetonitrile and 2-NTf₂ were prepared, and mixture densities were measured (Table S12†). The fitted ePC-SAFT parameters for the IL-cations are listed in Table 6 together with the corresponding ARDs between ePC-SAFT modelled densities and experimental values. The respective density plot is shown in Fig. 9.

Table 6 ePC-SAFT pure-component parameters for IL-ions of the selenoether-functionalized ILs considered in this work

IL-ion	M_w	m	$\sigma [\text{\AA}]$	u/k_B	ARD
IL-cation					
1	249.195	5.1443	3.2862	266.4032	0.09%
2	252.199	6.7780	3.2013	773.0798	0.76%
3	294.280	3.5598	4.4858	890.3716	0.07%
IL-anion [NTf ₂] ^a	280.145	6.0103	3.7469	375.6529	

^a Taken from ref. 52, $\text{ARD} = 100 \times \frac{1}{\text{NP}} \sum_{i=1}^{\text{NP}} \left| 1 - \frac{\rho^{\text{calc}}}{\rho^{\text{exp}}} \right|$.

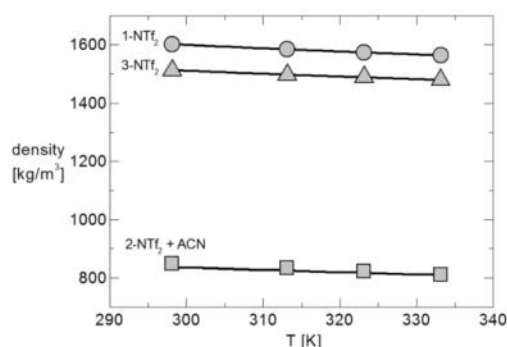


Fig. 9 Density of the pure selenoether-functionalized ILs 1-NTf₂ and 3-NTf₂ as well as the mixture density of 2-NTf₂ with acetonitrile (14.78 wt% IL). Symbols: experimental data; lines: ePC-SAFT modelling results.

Table 7 Comparison of experimental IL solubility in solvents and ePC-SAFT prediction results^a

	ePC-SAFT	Experiment ^c
IL + water	Immiscible ^b	Immiscible
IL + <i>n</i> -hexane	Immiscible ^b	Immiscible
IL + acetone	Completely miscible	Miscible
IL + acetonitrile	Completely miscible	Miscible
IL + benzene	Completely miscible	Miscible
IL + chloroform	Completely miscible	Miscible
IL + DMSO	Completely miscible	Miscible

^a ePC-SAFT predictions with IL-ion parameters from Table 6 using isofugacity approach. ^b The weight fraction of IL was predicted to be $<10^{-8}$. ^c 1 volume equivalent IL was mixed with 3 equivalents of solvent.

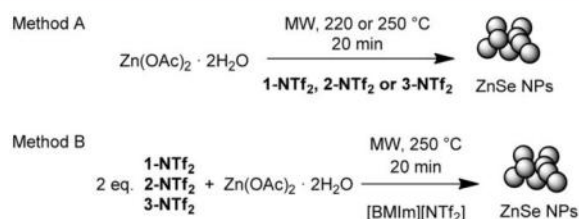
Based on the obtained parameters for the IL-ions, it was predicted with ePC-SAFT whether the ILs and classical solvents are miscible or not. Water and six different organic solvents were studied. For all solvents, the required ePC-SAFT parameters are available from the literature. No binary interaction parameters were applied for these predictions, *i.e.* the miscibility is predicted *in silico*. The results are listed in Table 7.

The results are in complete agreement with the experimental data. For both, *n*-hexane and water, the experimentally found immiscibility was also predicted with ePC-SAFT. Please note, that quantitative solubility data were not measured in this work. Further, ePC-SAFT predicted complete miscibility of the three ILs with the organic solvents acetone, acetonitrile, benzene, chloroform, and dimethyl sulfoxide. This was also found by miscibility experiments carried out in this work.

Thus, ePC-SAFT can be successfully used to screen solvents for the family of selenoether-functionalized ILs based on pure-component parameters for IL-ions that were obtained from experimental density data.

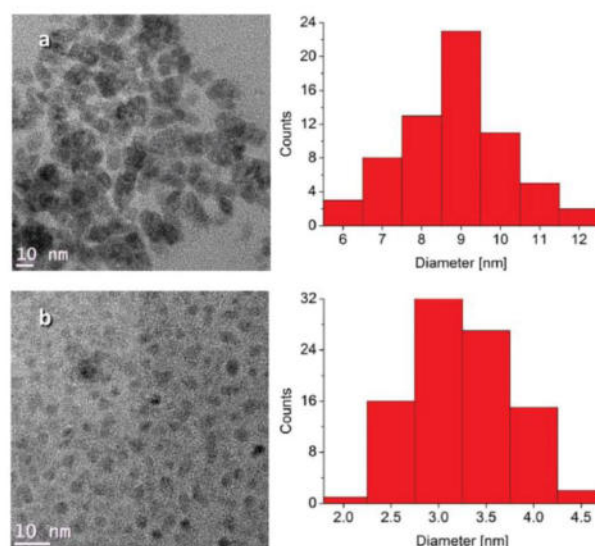
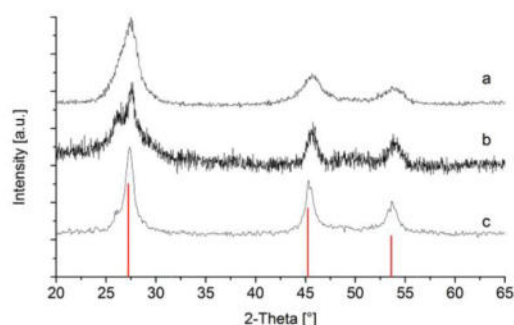
Nanoparticle synthesis

In order to synthesize ZnSe nanoparticles (NPs) using the selenoether-functionalized ILs, two different approaches under microwave irradiation at or near 250 °C were investigated (Scheme 3). In Method A the nanoparticles were synthesized from zinc acetate dihydrate in the selenoether-functionalized IL. Thus, the IL as reaction medium was present in large excess. Method B used the non-functionalized IL [BMIm][NTf₂]

**Scheme 3** Synthetic methodology for the synthesis of ZnSe nanoparticles directly in the functionalized IL (method A) and in [BMIm][NTf₂] (method B).

as a reaction medium, whereas the selenoether-functionalized IL was used as a near-stoichiometric selenium reagent with zinc acetate. The synthesis of ZnSe was chosen as a model compound since ZnSe NPs are well studied, air stable and stoichiometrically well defined.

In all cases ZnSe NPs with a cubic crystal structure and an average diameter below 10 nm could be observed, as verified by transmission electron microscopy (TEM) (Fig. 10), energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy and powder X-ray diffraction (PXRD). The average particle diameters from TEM match the crystallite sizes calculated from the respective powder patterns (Fig. 11 and 12) using the Scherrer equation with a Scherrer factor of 1 (Table 8). The TEM images of the nanoparticles obtained by method A exemplified for compound

**Fig. 10** Transmission electron microscopy (TEM) images and particle diameter distribution of ZnSe nanoparticles obtained by method A (a) and method B (b) from the selenoether-functionalized IL 2-NTf₂ (further TEM images and EDX-spectra are given in Fig. S46 and S47†).**Fig. 11** Powder X-ray diffraction pattern of the ZnSe nanoparticles prepared according to method A directly in the selenoether-functionalized ILs (1-NTf₂ (a), 2-NTf₂ (b), 3-NTf₂ (c) and reference simulation for cubic ZnSe (COD-ID: 9008879)).

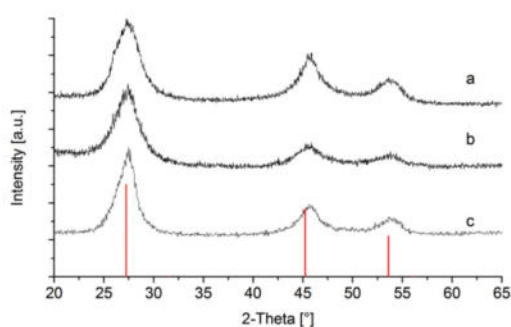


Fig. 12 Powder X-ray diffraction pattern of the ZnSe nanoparticles prepared according to method B in [BMIm][NTf₂] by reaction with two equivalents of 1-NTf₂ (a), 2-NTf₂ (b), 3-NTf₂ (c) and reference simulation for cubic ZnSe (COD-ID: 9008879).

Table 8 Results of the microwave-assisted synthesis of ZnSe nanoparticles from selenoether-functionalized ILs

	IL	$\bar{\phi}$ (TEM) ^a [nm]	$\bar{\phi}$ (XRD) [nm]
Method A	1-NTf ₂	5 ± 2	4
	2-NTf ₂	9 ± 3	11
	3-NTf ₂	6 ± 2	6
Method B	1-NTf ₂	6 ± 2	4
	2-NTf ₂	3 ± 1	4
	3-NTf ₂	6 ± 1	4

^a Approximate width of diameter distribution covering about 90% of the particles from smallest to largest particle.

2-NTf₂, give an average diameter of 5–10 nm (Fig. 10 and S46†). The TEM images of the particles obtained by method B (Fig. 10 and S47†) yield an average diameter of 3–6 nm. This indicates that the exchange of the reaction medium has a certain effect on the particle size, presumably by influencing the nucleation and growth rate. This corresponds to known studies which have shown that the size of nanoparticles during the synthesis in ILs is essentially determined by the anion and that the effect of the cation appears to be relatively limited.^{22,82,83}

Regarding the decomposition mechanism of the selenoether-functionalized ionic liquids and the formation of zinc selenide nanoparticles, we note that the formation of elemental selenium was not observed by microwave irradiation to 250 °C when using the selenoether-functionalized ILs as solvents (method A). Hence, there is no IL decomposition induced at this temperature. Therefore, we suggest that coordination of the selenoether functionality to the zinc cation is a prerequisite for a polarization and weakening of the selenium-carbon bond. Selenium is considered a soft Lewis base,⁸⁴ whereas Zn²⁺ is intermediate between a strong and weak Lewis acid. In the case of the selenoether-functionalized imidazolium ILs, the *in situ* formation of a carbene precursor complex appears to be a distinct possibility to induce the Zn–Se coordination by the spatial vicinity.⁸⁵

Conclusions

Three selenoether-functionalized ILs with the bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([NTf₂]) anion were synthesized and their vaporization enthalpies and densities were determined. With regard to the vaporization enthalpies of the produced ILs, it could be shown on the basis of structure–property relationships between selenium-containing and similarly formed aryl-substituted imidazolium- and pyridinium-based ILs that the contribution of the Se-moiety to the enthalpy of vaporization of an IL is equal to the contribution of the methylene group. An incremental approach for the prediction of vaporization enthalpy of ILs by means of a group-contribution method was developed for this purpose, which is based on the vaporization enthalpy of an initial IL and respective group contributions, which are known from molecular compounds.

Based on their experimentally determined densities and vaporization enthalpies, their miscibility with classical solvents such as water, *n*-hexane or toluene was predicted both conventionally using Hildebrand solubility parameters and by modelling the ILs using the fully predictive method ePC-SAFT. The results of both methods correspond to the experimental miscibility observations.

Furthermore, it was shown that selenoether-functionalized ILs could be used for the synthesis of ZnSe nanoparticles (with cubic crystal structure) in a microwave-assisted synthesis. In all cases, ZnSe nanoparticles below 10 nm could be obtained without the need of other stabilizing agents besides the functionalized IL or [BMIm][NTf₂].

ePC-SAFT as well as the incremental approach for modelling the vaporization enthalpies of ILs demonstrated to be useful tools for the predictive screening of new ILs. However, further investigations, such as the quantitative prediction of phase equilibria or the contribution of other functional groups to the vaporization enthalpy, must be carried out.

Experimental section

General Remarks

Standard Schlenk techniques under inert gas atmosphere (N₂) were used for the syntheses of the ILs. Ethanol, tetrahydrofuran, dichloromethane and diethylether were dried over molecular sieves 3 Å. Diphenyldiselenide 96% and butylimidazole 98% was purchased from TCI, sodium borohydride 99.99% and sodium tetraphenylborate 99.9% from Merck, methylimidazole 99% from Fluorochem and pyridine from Fluka. The IL [BMIm][NTf₂] was prepared according to literature procedures by the reaction of 1-methylimidazole with 1-chlorobutane in acetonitrile at 60 °C for three days. The reaction was followed by ion exchange with Li[NTf₂] in water and an additional extractive treatment.

Instrumentation

¹H-, ¹³C- and ⁷⁷Se-NMR spectra were measured on an Avance III-600 or a Bruker Avance III-300 NMR-spectrometer at 298 K.

For the ^{77}Se -NMR-measurements a standard solution of KSeCN in D_2O was used.

The melting points of the prepared compounds were determined at a Büchi melting point apparatus B-540.

ESI-Mass-spectra were measured on a Finnigan LCQ Deca Ion-Trap-API-mass-spectrometer in positive and negative ion mode.

Thermal analyses were performed on a NETZSCH TG Tarsus 209 F3 with a heating rate of 5 K min^{-1} under N_2 atmosphere.

The purity of >99% of the ILs was assessed by ion chromatography (Dionex ICS-1100, with IonPac® AS22, $4 \times 250\text{ mm}$ column).

The measurements for the pure-component densities of **1-NTf₂** and **3-NTf₂** as well as the densities of mixtures acetonitrile + **2-NTf₂** were performed using the oscillating U-tube apparatus DMA 4200 (Anton Paar GmbH, Graz, Austria) with a maximum uncertainty of $\pm 1.5 \times 10^{-6}\text{ g cm}^{-3}$ calibrated with de-ionized water at atmospheric pressure.

The synthesis of the nanoparticles was carried out by decomposition of the precursors in a CEM Discover microwave reactor system.

The measurements of the powder patterns were done at room temperature on a Bruker D2 phaser in 2-theta angles with $\text{Cu-K}\alpha$ -radiation ($\lambda = 1.54182\text{ Å}$) at a voltage of 35 kV.

The TEM images as well as the EDX-spectra were acquired with an FEI Tecnai G2 F20 operated at an accelerating voltage of 200 kV.⁸⁶ For TEM-EDX the exposure time for individual EDX spectra was 3 min (The EDX analyses always showed traces of oxygen as a result of the preparation of the grids in air).

X-ray crystallography

The single-crystal X-ray structure data were collected on a Bruker Kappa Duo APEX-II with CCD area-detector, $\text{Mo-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073\text{ Å}$), microfocus tube, multilayer mirror, ω and ϕ -scan scan; data collection with Apex2,⁸⁷ cell refinement and data reduction with SAINT, experimental absorption correction with SADABS.⁸⁸ Structure solution by direct methods using SHELXS-97; refinement by full-matrix least squares on F^2 using the SHELXL-97 program suite.⁸⁹ All non-hydrogen positions were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms on carbon atoms were positioned geometrically (with $\text{C-H} = 0.95\text{ Å}$ for aromatic CH , $\text{C-H} = 0.98\text{ Å}$ for CH_3 , and $\text{C-H} = 0.99\text{ Å}$ for CH_2) and refined using riding models (AFIX 43, 137 and 23, respectively) with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}$ and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}$. Details of X-ray structure determination and data refinement are provided in Table S2.† Graphics were drawn with DIAMOND (Version 4.4.0).⁹⁰ The structural data has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center under deposition numbers CCDC 1589574–1589576.†

Measurements of vaporization enthalpies by the quartz crystalline microbalance (QCM)

The absolute vapor pressures and the standard molar enthalpies of vaporization of the Se-ILs series were determined

using the QCM method.⁹¹ The vaporization enthalpies were derived from the temperature dependences of the experimentally measured change in the vibrational frequency of the quartz crystal. In the QCM method a sample of an IL is placed in an open cavity (Langmuir evaporation) inside of the thermostated block and it is exposed to vacuum (10^{-5} Pa) with the whole open surface of the loaded compound. The QCM sensor is placed directly above the measuring cavity containing the sample. During the vaporization into vacuum, a certain amount of sample is deposited on the quartz crystal. The change of the vibrational frequency Δf was directly related to the mass deposition Δm on the crystal according to the Sauerbrey equation (eqn (4)),⁹²

$$\Delta f = -C \cdot f^2 \cdot \Delta m \cdot S_C^{-1} \quad (4)$$

where f is the fundamental frequency of the crystal (6 MHz in this case) with $\Delta f \ll f$, S_C is the surface of the crystal, and C is a constant.⁶⁷ The measured frequency change rates ($\text{d}f/\text{d}t$) can be used for calculation of absolute vapor pressures p_s according to eqn (5),

$$p_s = K' \frac{\text{d}f}{\text{d}t} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (5)$$

where $K' = (9.5 \pm 1.1) \times 10^{-6}\text{ Pa s kg}^{1/2}\text{ Hz}^{-1}\text{ K}^{-1/2}\text{ mol}^{-1/2}$ is the empirical constant containing all parameters of the Sauerbrey equation as well as parameters specific for the geometry of the experimental setup.⁶⁷ The K' -value for our apparatus was evaluated with the help of reliable vapor pressure data on imidazolium- and pyridinium-based ILs compiled in references.⁶⁷ Using the frequency change rate $\text{d}f/\text{d}t$ measured by the QCM the molar enthalpy of vaporization, $\Delta_1^g H_m^\circ(T)$ at experimental temperatures is obtained by eqn (6),

$$\ln\left(\frac{\text{d}f}{\text{d}t} \sqrt{T}\right) = A' - \frac{\Delta_1^g H_m^\circ(T_0) - \Delta_1^g C_{p,m}^\circ T_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{\Delta_1^g C_{p,m}^\circ}{R} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (6)$$

where A' is the empirical constant; T_0 appearing in eqn (6) is an arbitrarily chosen reference temperature, which we have set to 298.15 K in this study. The value $\Delta_1^g C_{p,m}^\circ = C_{p,m}^\circ(\text{g}) - C_{p,m}^\circ(\text{l})$ is the difference between the molar heat capacities of the gaseous, $C_{p,m}^\circ(\text{g})$, and the liquid phase, $C_{p,m}^\circ(\text{l})$, respectively. The vaporization enthalpy $\Delta_1^g H_m^\circ(298.15\text{ K})$ at the reference temperature is calculated according to the Kirchhoff's equation (eqn (7)),

$$\Delta_1^g H_m^\circ(298.15\text{ K}) = \Delta_1^g H_m^\circ(T_{\text{av}}) + \Delta_1^g C_{p,m}^\circ(298.15 - T_{\text{av}}) \quad (7)$$

where T_{av} is the average temperature of the temperature range of the QCM study. In order to detect and avoid any possible effect of impurities on the measured frequency loss rate ($\text{d}f/\text{d}t$), a typical experiment was performed in a few consequent series with increasing and decreasing temperature steps. Every series consisted of 7 to 11 temperature points of mass loss rate determination. Several runs have been performed to test the

reproducibility of the results. The study was finished when the enthalpy of vaporization, $\Delta_f^{\circ}H_m^{\circ}$ (298.15 K), obtained in the sequential runs by adjusting eqn (7) to the temperature dependent rates ($df/d\tau$) agreed within the assessed experimental uncertainty of about ± 1 kJ mol⁻¹. In order to confirm the absence of decomposition of the IL under the experimental conditions, the residual IL in the crucible and the IL-deposit on QCM were analyzed by ATR-IR spectroscopy. As can be seen in Fig. S44–S46 of the ESI† no changes in the spectra have been detected for ILs **2-NTf₂** and **3-NTf₂**. Spectra of the IL **1-NTf₂** show some minor changes in comparison to the initial material, and the uncertainty of the vaporization enthalpy for this IL was multiplied by factor 2. Primary experimental results of the QCM studies are given in Table S13 in the ESI.†

***N*-[(Phenylseleno)methylene]pyridinium bromide (1-Br)**

In a 250 mL Schlenk flask 12.79 g (35.7 mmol) of diphenyldiselenide were dissolved in a mixture of 30 mL of dry ethanol and 20 mL of dry THF. The resulting orange-yellow solution was then added slowly within 15 min to a suspension of 4.03 g NaBH₄ (106.5 mmol) in 250 mL of dry CH₂Cl₂ in a 500 mL Schlenk flask. The reaction mixture was stirred overnight to give a colourless suspension, which was then washed with 100 mL of each 1 mol L⁻¹ HCl, water and brine. The organic phase was dried with MgSO₄ and the solvent was evaporated. Afterwards, one equivalent (85.68 mmol) of freshly distilled pyridine and one equivalent KBr (85.7 mmol) was added to the residue, which then was stirred for 3 days at room temperature and refluxed afterwards for one hour. After the reaction mixture was cooled to room temperature the solution was diluted into 300 mL dry Et₂O and stirred for an additional hour. The etherous solution was decanted and the raw product was dissolved in CHCl₃, filtered and allowed to stand for crystallization to give colourless plate-like crystals.

Yield: 51%; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.61 (br. s, 2H, NCH₂, ²*J*_{1H,77Se} = 17.2 Hz); 7.20–7.30 (m, 3H, CH_{ortho} + CH_{para}), 7.42 (t, 2H CH_{meta}, ³*J* = 7.2 Hz); 7.88 (br. s, 2H, CH_{meta} pyridyl), 8.48 (br. s, 1H, CH_{para} (pyridyl), 9.19 (br. s, 2H, CH_{ortho} pyridyl); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 56.25 (NCH₂, ¹*J*_{13C,77Se} = 97.4 Hz), 125.11 (*C*_{ipso}, ¹*J*_{13C,77Se} = 105.6 Hz), 127.74 (*C*_{meta}), 129.61 (*C*_{meta} pyridyl) 129.90 (*C*_{para}), 135.45 (*C*_{ortho}), 144.28 (*C*_{ortho} pyridyl), 145.75 (*C*_{para} pyridyl); ⁷⁷Se-NMR (114 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 493.19; ESI-MS (*m/z*): 250.0 ([C₁₂H₁₂NSe]⁺); TGA (5 °C min⁻¹): decomp. (*T*_{onset}): 195 °C.

***N*-(Methyl)-*N'*-[(phenylseleno)methylene]imidazolium chloride (2-Cl)**

In a 250 mL Schlenk flask 12.79 g (35.7 mmol) of diphenyldiselenide were dissolved in a mixture of 20 mL of dry ethanol and 20 mL of dry THF. The resulting orange-yellow solution was then added slowly within 15 min to a suspension of 4.03 g NaBH₄ (106.5 mmol) in 250 mL of dry CH₂Cl₂ in a 500 mL Schlenk flask. The reaction mixture was stirred overnight to give a colourless suspension, which was then washed with 100 mL of each 1 mol L⁻¹ HCl, water and brine. The organic phase was dried with MgSO₄ and the solvent was evaporated.

Afterwards, one equivalent (85.68 mmol) of freshly distilled *N*-methylimidazole was added to the residue, which then was refluxed for 4 h. After cooling at room temperature the solution was diluted into 300 mL dry Et₂O and stirred for an additional hour. The etherous solution was decanted and the viscous residue was dissolved in CH₂Cl₂. After filtration the solvent was evaporated and the product was dried under vacuum for several hours to give the colorless to yellowish product, which crystallizes upon standing.

Yield: 50–65%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.79 (s, 3H, NCH₃); 5.72 (s, 2H, NCH₂, ²*J*_{1H,77Se} = 17.37 Hz); 7.08–7.17 (m, 3H, CH_{ortho} + CH_{para}); 7.19 (s, 1H CH=CH); 7.34–7.37 (m, CH_{meta}); 7.56 (s, 1H, CH=CH); 9.74 (s, 1H, NCHN); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 36.39 (NCH₃); 44.32 (NCH₂, ¹*J*_{13C,77Se} = 94.08 Hz), 121.78 (CH=CH), 123.65 (CH=CH), 126.11 (*C*_{ipso}, ¹*J*_{13C,77Se} = 100.14 Hz), 128.92 (*C*_{para}), 129.61 (*C*_{meta}), 134.41 (*C*_{ortho}, ²*J*_{13C,77Se} = 9.90 Hz), 136.70 (NCHN); ⁷⁷Se-NMR (114 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 434.13; ESI-MS (*m/z*): 253.0 ([C₁₁H₁₃N₂Se]⁺); TGA (5 °C min⁻¹): decomp. (*T*_{onset}): 243 °C.

***N*-(Butyl)-*N'*-[(phenylseleno)methylene]imidazolium bromide (3-Br)**

In a 250 mL Schlenk flask 12.79 g (35.7 mmol) of diphenyldiselenide were dissolved in a mixture of 20 mL of dry ethanol and 20 mL of dry THF. The resulting orange-yellow solution was then added slowly within 15 min to a suspension of 4.03 g NaBH₄ (106.5 mmol) in 250 mL of dry CH₂Cl₂ in a 500 mL Schlenk flask. The reaction mixture was stirred overnight to give a colourless suspension, which was then washed with 100 mL of each 1 mol L⁻¹ HCl, water and brine. The organic phase was dried with MgSO₄ and the solvent was evaporated. Afterwards, one equivalent (85.7 mmol) of freshly distilled *N*-butylimidazole and 1 equivalent of KBr (85.7 mmol, 10.19 g) was added to the residue, which then was stirred for 3 days and refluxed afterwards for one hour. After the reaction mixture was cooled to room temperature the solution was diluted into 300 mL dry Et₂O and stirred for an additional hour. The etherous solution was decanted and the viscous residue was dissolved in CH₂Cl₂. After filtration the solvent was evaporated and the product was dried under vacuum for several hours to give the colorless to yellowish product, which crystallizes upon standing.

Yield: 83%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.78 (t, 3H, CH₃, ³*J* = 7.3 Hz), 1.09 (sxt, 2H, CH₂CH₃, ³*J* = 7.5 Hz), 1.64 (quin., 2H, CH₂CH₂CH₃, ³*J* = 7.5 Hz) 4.08 (t, 2H, NCH₂CH₂, ³*J* = 7.2 Hz), 5.82 (s, 2H, NCH₂, ²*J*_{1H,77Se} = 17.5 Hz); 7.17–7.21 (m, 3H, CH_{ortho} + CH_{para}), 7.38 (s, 1H CH=CH); 7.43–7.44 (m, CH_{meta}), 7.57 (s, 1H, CH=CH); 9.90 (s, 1H, NCHN) ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.72 (CH₃), 19.10 (CH₂CH₃), 31.86 (CH₂CH₂CH₃) 44.18 (NCH₂, ¹*J*_{13C,77Se} = 93.5 Hz), 49.73 (NCH₂CH₂), 122.02 (CH=CH), 122.33 (*C*_{ipso}), 125.81 (CH=CH), 129.08 (*C*_{para}), 129.75 (*C*_{meta}), 134.80 (*C*_{ortho}, ²*J*_{13C,77Se} = 9.9 Hz), 136.16 (NCHN); ⁷⁷Se-NMR (114 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 440.72; ESI-MS: (*m/z*) = 295.1 ([C₁₄H₁₉N₂Se]⁺); TGA (5 °C min⁻¹): decomp. (*T*_{onset}): 233 °C.

Synthesis of 1- to 3-NTf₂

The halide **1-Br**, **2-Cl** or **3-Br** (31.0 mmol) was dissolved in 50 mL of water in a 100 mL Schlenk flask. To this solution 8.89 g (31.0 mmol) of Li[NTf₂] were added. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The solvent was evaporated and the residue was stirred in 100 mL of CH₂Cl₂ for 2 hours. After filtration the resulting solution was washed with water until no chloride could be detected by reaction of the aqueous solution with AgNO₃. The etherous phase was dried with MgSO₄, the solvent evaporated and the product was dried in vacuum for several hours.

N-[(Phenylseleno)methylene]pyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (1-NTf₂)

Yield: 83%; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.84 (s, 2H, NCH₂, ²J_{1H,77Se} = 17.3 Hz); 7.27 (t, 2H, CH_{ortho}, ³J = 7.6 Hz) 7.35–7.39 (m, 3H, CH_{meta} + CH_{para}); 7.82 (t, 2H, CH_{meta} (Pyridin), ³J = 7.0 Hz); 8.47 (t, 1H, CH_{para} (pyridyl), ³J = 7.3 Hz); 9.18 (d, 2H, CH_{ortho} (pyridyl), ³J = 5.8 Hz); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): 56.06 (NCH₂, ¹J_{13C,77Se} = 99.0 Hz), 119.44 (CF₃, ¹J_{13C,19F} = 321.3 Hz), 124.18 (C_{ipso}, ¹J_{13C,77Se} = 97.04 Hz), 129.96 (C_{meta}), 127.88 (C_{meta} (pyridyl)), 130.42 (C_{para}), 135.43 (C_{ortho}), 143.25 (C_{ortho} (pyridyl)), 145.91 (C_{para} (pyridyl)); ⁷⁷Se-NMR (114 MHz, CDCl₃): 492.95; ESI-MS (*m/z*) = 250.0 ([C₁₂H₁₂NSe]⁺) or 279.9 ([NTf₂][−]); TGA (5 °C min^{−1}): decomp. (T_{onset}): 227 °C. Anal. calcd for [C₁₂H₁₂NSe] [C₂F₆N₂O₄] (529.34 g mol^{−1}): C 31.77, H 2.28, N 5.29, S 12.12, found: C 30.80, H 2.38, N 5.64, S 11.54%.

N-(Methyl)-N'-[(phenylseleno)methylene]imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (2-NTf₂)

Yield: 86%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.69 (s, 3H, NCH₃); 5.38 (s, 2H, NCH₂, ²J_{1H,77Se} = 17.4 Hz); 7.14–7.48 (m, 7H, 2 × CH=CH, CH_{para}, CH_{meta}, CH_{ortho}), 8.23 (s, 1H, NCHN); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): 36.02 (NCH₃), 44.12 (NCH₂, ¹J_{13C,77Se} = 94.6 Hz), 119.44 (CF₃, ¹J_{13C,19F} = 320.5 Hz) 122.19 (CH=CH), 123.82 (CH=CH), 125.73 (C_{ipso}, ¹J_{13C,77Se} = 97.9 Hz), 129.58 (C_{para}), 129.88 (C_{meta}), 134.99 (C_{ortho}), 135.34 (NCHN); ⁷⁷Se-NMR (114 MHz, CDCl₃): 444.49; ESI-MS *m/z* = 253.0 ([C₁₁H₁₃N₂Se]⁺) or 279.9 ([NTf₂][−]); TGA (5 °C min^{−1}) decomp. (T_{onset}): 285 °C. Anal. calcd for [C₁₁H₁₃N₂Se][C₂F₆N₂O₄] (523.34 g mol^{−1}): C 29.33, H 2.46, N 7.89, S 12.05, found: C 29.08, H 2.64, N 7.64, S 11.74%.

N-(Butyl)-N'-[(phenylseleno)methylene]imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (3-NTf₂)

Yield: 78%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.78 (t, 3H, CH₃, ³J = 7.3 Hz) 1.07 (sxt, 2H, CH₂CH₃, ³J = 7.6 Hz); 1.56 (quin., 2H, CH₂CH₂CH₃, ³J = 7.5 Hz) 3.92 (t, 2H, NCH₂CH₂, ³J = 7.3 Hz), 5.40 (s, 2H, NCH₂, ²J_{1H,77Se} = 17.0 Hz); 7.16–7.30 (m, 5H, CH_{ortho} + CH_{para} + CH_{meta}), 7.34 (br. s, 1H CH=CH), 7.36 (br. s, 1H CH=CH), 8.23 (s, 1H, NCHN); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 12.46 (CH₃), 18.45 (CH₂CH₃), 31.18 (CH₂CH₂CH₃), 43.39 (NCH₂, ¹J_{13C,77Se} = 93.5 Hz), 49.21 (NCH₂CH₂), 119.33 (CF₃, ¹J_{13C,19F} = 321.3 Hz), 121.88

(CH=CH), 122.42 (CH=CH), 124.92 (C_{ipso}), 129.07 (C_{para}), 129.46 (C_{meta}), 134.18 (NCHN), 134.68 (C_{ortho}); ⁷⁷Se-NMR (114 MHz, CDCl₃): 442.84; ESI-MS (*m/z*) = 295.1 ([C₁₄H₁₉N₂Se]⁺) 279.9 (NTf₂[−]); TGA (5 °C min^{−1}) decomp. (T_{onset}): 285 °C. Anal. calcd for [C₁₄H₁₉N₂Se][C₂F₆N₂O₄] (574.42 g mol^{−1}): C 33.45, H 3.33, N 7.32, S 11.16, found: C 33.58, H 3.53, N 7.33, S 11.20%.

Synthesis of 2-BPh₄ and 3-BPh₄

The halide **2-Cl** or **3-Br** (30 mmol) was dissolved in 50 mL of ethanol in a 100 mL Schlenk flask. To this solution an excess of sodium tetraphenylborate was added resulting in the immediate precipitation of sodium chloride or bromide respectively. The reaction mixture was stirred for one hour at room temperature. After the solvent was evaporated the desired product was extracted with 100 mL of CH₂Cl₂. After filtration the resulting solution was washed with water until no chloride could be detected by reaction of the aqueous solution with AgNO₃. The organic phase was allowed to stand for crystallization to give colourless crystals.

N-(Methyl)-N'-[(phenylseleno)methylene]imidazolium tetraphenylborate (2-BPh₄)

Yield: 68%; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 3.76 (s, 3H, NCH₃), 5.74 (s, 2H, NCH₂, ²J_{1H,77Se} = 17.3 Hz), 6.80 (t, 4H, CH_{para} (BPh₄), ³J = 7.2 Hz), 6.93 (t, 8H, CH_{meta} (BPh₄), ³J = 7.4 Hz) 7.17–7.21 (m, 8H, CH_{ortho} (BPh₄), 7.35–7.41 (m, 3H, CH_{meta} + CH_{para}); 7.49 (d, 1H CH=CH, ³J = 1.2 Hz), 7.51 (d, 1H CH=CH, ³J = 1.3 Hz), 7.62 (dt, 2H, CH_{ortho}, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz), 8.96 (s, 1H, NCHN); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 35.88 (NCH₃); 34.51 (NCH₂, ¹J_{13C,77Se} = 91.3 Hz), 121.51 (CH_{para} (BPh₄)), 122.40 (CH=CH), 124.03 (CH=CH), 125.30 (CH_{meta} (BPh₄), ³J_{13C,11B} = 2.8 Hz), 126.76 (C_{ipso}), 128.69 (C_{para}), 129.69 (C_{meta}), 133.70 (C_{ortho}, ²J_{13C,77Se} = 9.90 Hz), 135.53 (CH_{ortho} (BPh₄)), 136.39 (NCHN), 163.4 ((CH_{ipso} (BPh₄), ³J_{13C,11B} = 49.0 Hz); ⁷⁷Se-NMR (114 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 428.55; ESI-MS *m/z* = 253.0 ([C₁₁H₁₃N₂Se]⁺) or 319.2 ([BPh₄][−]).

N-(Butyl)-N'-[(phenylseleno)methylene]imidazolium tetraphenylborate (3-BPh₄)

Yield: 78%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 0.86 (t, 3H, CH₃, ³J = 7.3 Hz) 1.09 (sxt, 2H, CH₂CH₃, ³J = 7.4 Hz); 1.63 (quin., 2H, CH₂CH₂CH₃, ³J = 7.3 Hz) 4.07 (t, 2H, NCH₂CH₂, ³J = 7.0 Hz), 5.75 (s, 2H, NCH₂, ²J_{1H,77Se} = 17.7 Hz), 6.81 (t, 4H, CH_{para} (BPh₄), ³J = 7.2 Hz), 6.94 (t, 8H, CH_{meta} (BPh₄), ³J = 7.4 Hz) 7.19–7.24 (m, 8H, CH_{ortho} (BPh₄)), 7.33–7.40 (m, 3H, CH_{meta} + CH_{para}); 7.48–7.51 (m, 2H CH=CH); 7.70 (dt, 2H, CH_{ortho}, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz) 9.05 (s, 1H, NCHN); ¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 13.16 (CH₃), 18.53 (CH₂CH₃), 31.21 (CH₂CH₂CH₃), 43.47 (NCH₂Se), 48.59 (NCH₂CH₂), 121.47 (CH_{para} (BPh₄)), 122.53 (CH=CH), 122.87 (CH=CH), 125.24 (CH_{meta} (BPh₄), ³J_{13C,11B} = 2.9 Hz), 126.33 (C_{ipso}), 128.71 (C_{para}), 129.61 (C_{meta}), 133.97 (C_{ortho}), 135.50 (CH_{ortho} (BPh₄)), 135.81 (NCHN), 163.34 ((CH_{ipso} (BPh₄), ³J_{13C,11B} = 49.0 Hz); ⁷⁷Se-NMR (114 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 427.19; ESI-MS (*m/z*) = 295.1 ([C₁₄H₁₉N₂Se]⁺) or 319.2 ([BPh₄][−]).

Synthesis of the zinc-selenide nanoparticles

Method A

Suspensions of ~1 wt% ZnSe in the selenoether-functionalized ILs were obtained by suspending solid zinc acetate dihydrate (24 mg, 23 mg or 23 mg) in 1 mL of the IL **1-NTf₂**, **2-NTf₂** or **3-NTf₂**, respectively, under vacuum and decomposition under microwave-assisted heating (40 W) at 250 °C (220 °C for IL **1-NTf₂**) for 10 min. The gaseous by-products were removed under reduced pressure. For further analysis the particles were first precipitated with 1 mL of acetonitrile and then washed 4–5 times with 1 mL of acetonitrile each.

Method B

Suspensions of ~1 wt% ZnSe were obtained by stirring solid zinc acetate dihydrate (22 mg, 0.1 mmol) with two molar equivalents of the IL **1-NTf₂** (104 mg), **2-NTf₂** (106 mg) or **3-NTf₂** (114 mg), respectively, under vacuum. After one hour 1 mL (1.4 g) of [BMIm][NTf₂] was added and the reaction mixture was again stirred under vacuum until the zinc acetate was finely dispersed. The decomposition was carried out under microwave-assisted heating (40 W) at 250 °C for 10 min. The gaseous by-products were removed under reduced pressure and, identical to method A, the particles were precipitated and washed with acetonitrile for further analysis.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work has been supported by the German Science Foundation (DFG) in the frame of the priority program SPP 1807 "Control of London Dispersion Interactions in Molecular Chemistry" (grant DFG VE 265/10-1 for SV), as well as of the priority program SPP 1708 "Material Synthesis Near Room Temperature" (grant JA 466/31-1/2 for CJ, grant HE 7165/7-1 for CH and grant VE 265/14-1 for SV).

Notes and references

- 1 R. L. Vekariya, *J. Mol. Liq.*, 2017, **227**, 44–60.
- 2 Q. Zhang, S. Zhang and Y. Deng, *Green Chem.*, 2011, **13**, 2619–2637.
- 3 M. Koel, in *Analytical Applications of Ionic Liquids*, ed. M. Koel, World Scientific, Singapore, 2016.
- 4 T. D. Ho, C. Zhang, L. W. Hantao and J. L. Anderson, *Anal. Chem.*, 2014, **86**, 262–285.
- 5 J. Choi, T. M. Benedetti, R. Jalili, A. Walker, G. G. Wallace and D. L. Officer, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 14158–14161; G. A. Elia, U. Ulissi, F. Müller, J. Reiter, N. Tsiouvaras, Y.-K. Sun, B. Scrosati, S. Passerini and J. Hassoun, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 6808–6814; D. S. Silvester and R. G. Compton, *Z. Phys. Chem.*, 2006, **220**, 1247–1274.
- 6 G. Cui, J. Wang and S. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 4307–4339.
- 7 S. P. Kelley, L. A. Flores, M. S. Shannon, J. E. Bara and R. D. Rogers, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 14332–14337; L. Sun, G. K. Ramesha, P. V. Kamat and J. F. Brennecke, *Langmuir*, 2014, **30**, 6302–6308.
- 8 S. S. Moganty, P. S. Chinthamanipeta, V. K. Vendra, S. Krishnan and R. E. Baltus, *Chem. Eng. J.*, 2014, **250**, 377–389.
- 9 T. Brünig, K. Krekic, C. Bruhn and R. Pietschnig, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 16200–16212; D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon and C. A. Angell, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 232–250.
- 10 S. Y. Lee, A. Ogawa, M. Kanno, H. Nakamoto, T. Yasuda and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9764–9773.
- 11 Y. Wang, S. Huang, W. Zhang, T. Liu, X. Qi and Q. Zhang, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 12502–12509; Y. Bai, Y. M. Cao, J. Zhang, M. K. Wang, R. Z. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 626–630.
- 12 K. Klauke, B. Hahn, K. Schütte, J. Barthel and C. Janiak, *Nano-Struct. Nano-Objects*, 2015, **1**, 24–31.
- 13 M.-R. Gao, J. Yuan and M. Antonietti, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 5391–5403; R. Marcos Esteban, K. Schütte, P. Brandt, D. Marquardt, H. Meyer, F. Beckert, R. Mülhaupt, H. Kölling and C. Janiak, *Nano-Struct. Nano-Objects*, 2015, **2**, 11–18.
- 14 M. Fischer, J. Schwegler, C. Paula, P. S. Schulz and M. Hartmann, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 18443–18446.
- 15 M. Abai, M. P. Atkins, A. Hassan, J. D. Holbrey, Y. Kuah, P. Nockemann, A. A. Olfierenko, N. V. Plechkova, S. Rafeen, A. A. Rahman, R. Ramli, S. M. Shariff, K. R. Seddon, G. Srinivasan and Y. Zoub, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 8617–8624.
- 16 D. W. Bruce, Y. Gao, J. N. Canongia Lopes, K. Shimizu and J. M. Slattey, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 16113–16123; M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly and Y. Zhou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 4988–4993.
- 17 R. A. Sheldon, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 12983–12998; J. Alarcon-Esposito, R. Contreras, R. A. Tapia and P. R. Campodonico, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 13347–13351; H. Zoua, Z. Lia, Y. Luan, T. Mu, Q. Wang, L. Li, J. Ge and G. Chen, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2008, **12**, 1–8.
- 18 K. Schütte, A. Doddi, C. Kroll, H. Meyer, C. Gemel, G. van Tendeloo, R. A. Fischer and C. Janiak, *Nanoscale*, 2014, **6**, 5532–5544.
- 19 K. Schütte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R. A. Fischer and C. Janiak, *Nanoscale*, 2014, **6**, 3116–3126.
- 20 S. Wolf, K. Reiter, F. Weigend, W. Kloppe and C. Feldmann, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 3989–3994.
- 21 S. Wegner, C. Rutz, K. Schütte, J. Barthel, A. Bushmelev, A. Schmidt, K. Dilchert, R. A. Fischer and C. Janiak, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 6330–6340; C. Rizzo, F. D'Anna, R. Noto, M. Zhang and R. G. Weiss, *Chem. – Eur. J.*, 2016, **22**, 11269–11282.
- 22 J. Łuczak, M. Paszkiewicz, A. Krukowska, A. Malankowska and A. Zaleska-Medynska, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2016,

- 230, 13–28; J. Łuczak, M. Paszkiewicz, A. Krukowska, A. Malankowska and A. Zaleska-Medynska, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2016, **227**, 1–52; S. Wegner and C. Janiak, *Top. Curr. Chem. Z.*, 2017, **375**, 65, DOI: 10.1007/s41061-017-0148-1; C. Janiak, *Z. Naturforsch. B*, 2013, **68**, 1056–1089.
- 23 S. Santner, S. Yogendra, J. J. Weigand and S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 1999–2004.
- 24 P. Wasserscheid and T. Welton, in *Ionic Liquids in Synthesis*, ed. P. Wasserscheid and T. Welton, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2nd edn, 2007.
- 25 A. Alvarez Fernandez and P. H. J. Kouwer, *Int. J. Mol. Sci.*, 2016, **17**, 731–738.
- 26 B. Wang, L. Qin, T. Mu, Z. Xue and G. Gao, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 7113–7131.
- 27 L. Xu, W. Chen and J. Xiao, *Organometallics*, 2000, **19**, 1123–1127.
- 28 C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, A. J. P. White and D. J. Williams, *Organometallics*, 2001, **20**, 3848–3850.
- 29 J. Dupont and J. Spencer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 5296–5297.
- 30 S. Chowdhury, R. S. Mohan and J. L. Scott, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 2363–2389.
- 31 H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens and A. B. McEwen, *Thermochim. Acta*, 2000, **97**, 357–358.
- 32 N. Meine, F. Benedito and R. Rinaldi, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1711–1714.
- 33 R. E. Del Sesto, T. M. McCleskey, C. Macomber, K. C. Ott, A. T. Koppisch, G. A. Baker and A. K. Burrell, *Thermochim. Acta*, 2009, **491**, 118–120.
- 34 C. Maton, N. De Vos and C. V. Stevens, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 5963–5977.
- 35 N. D. De Vos, C. Maton and C. V. Stevens, *ChemElectroChem.*, 2014, **1**, 1258–1270.
- 36 D. M. Fox, W. H. Awad, J. W. Gilman, P. H. Maupin, H. C. De Long and P. C. Trulove, *Green Chem.*, 2003, **5**, 724–727.
- 37 A. Efimova, L. Pfützner and P. Schmidt, *Thermochim. Acta*, 2015, **604**, 129–136.
- 38 A. Efimova, G. Hubrig and P. Schmidt, *Thermochim. Acta*, 2013, **573**, 162–169.
- 39 K. Schütte, J. Barthel, M. Endres, M. Siebels, B. M. Smarsly, J. Yue and C. Janiak, *ChemistryOpen*, 2017, **6**, 137–148; A. Schmitz, K. Schütte, V. Ilievski, J. Barthel, L. Burk, R. Mülhaupt, J. Yue, B. Smarsly and C. Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2017, **8**, 2474–2483.
- 40 (a) C. Lorbeer, F. Behrends, J. Cybinska, H. Eckert and A.-V. Mudring, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 9439–9450; (b) D. G. Archer, J. A. Widegren, D. R. Kirklin and J. W. Magee, *J. Chem. Eng. Data*, 2005, **50**, 1484–1491.
- 41 J. Olchowka, M. Suta and C. Wickleder, *Chem. – Eur. J.*, 2017, **23**, 12092–12095.
- 42 A. Taubert, F. Stange, Z. H. Li, M. Junginger, C. Günter, M. Neumann and A. Friedrich, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 791–795.
- 43 R. Li, Y. Luan, H. Zou, J. Du, T. Mu and Z. Li, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 3049–3056.
- 44 Z. Li, Y. Luan, T. Mu and G. Che, *Chem. Commun.*, 2009, 1258–1260.
- 45 R. Göbel, Z.-L. Xie, M. Neumann, C. Günter, R. Löbbicke, S. Kubo, M.-M. Titirici, C. Giordano and A. Taubert, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 4946–4951.
- 46 A. Taubert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 5380–5382.
- 47 M. Loor, G. Bendt, J. Schaumann, U. Hagemann, M. Heidelmann, C. Wölper and S. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, **643**, 60–68.
- 48 J. E. S. J. Reid, C. E. S. Bernardes, F. Agapito, F. Martins, S. Shimizu, M. E. Minas da Piedade and A. J. Walker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 28133–28138.
- 49 D. H. Zaitsau, A. V. Yermalayev, V. N. Emel'yanenko, C. Schick, S. P. Verevkin, A. A. Samarov, S. Schlenk and P. Wasserscheid, *Z. Phys. Chem.*, 2012, **227**, 205–216.
- 50 D. H. Zaitsau, M. A. Varfolomeev, S. P. Verevkin, A. D. Stanton, M. S. Hindman and J. E. Bara, *J. Chem. Thermodyn.*, 2016, **93**, 151–156.
- 51 T. L. Greaves and C. J. Drummond, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 11379–11448.
- 52 X. Ji, C. Held and G. Sadowski, *Fluid Phase Equilib.*, 2012, **335**, 64–73.
- 53 E. K. Karakatsani, L. G. Economou, M. C. Kroon, C. J. Peters and G. J. Witkamp, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 15487–15492.
- 54 M. C. Kroon, E. K. Karakatsani, I. G. Economou, G. J. Witkamp and C. J. Peters, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 9262–9269.
- 55 J. S. Andreu and L. F. Vega, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 16028–16034.
- 56 J. S. Andreu and L. F. Vega, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 15398–15406.
- 57 X. Y. Ji and H. Adidharma, *Fluid Phase Equilib.*, 2010, **293**, 141–150.
- 58 E. E. Alberto, L. L. Rossato, S. Hartz Alves, D. Alves and A. L. Braga, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 1001–1003.
- 59 C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3885–3896.
- 60 H. A. Habib, A. Hoffmann, H. A. Höppe, G. Steinfeld and C. Janiak, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 2166–2180; W. Zhang, X. Tang, H. Ma, W.-H. Sun and C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 2830–2836; F. Neve and A. Crispini, *Cryst. Growth Des.*, 2001, **1**, 287–393.
- 61 K. M. Steed and J. W. Steed, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 2895–2933.
- 62 C. P. Brock, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 2016, **72**, 807–821.
- 63 M. Enamullah, M. Ariful Islam and C. Janiak, *J. Mol. Struct.*, 2016, **1122**, 331–340.
- 64 V. Vasylyeva, T. Kedzierski, N. Metzler-Nolte, C. Schauerte and K. Merz, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 4224–4226.
- 65 A. Gavezotti, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 389–398.
- 66 M. Nishio, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 13873–13900; M. Nishio, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyama and H. Suezawa, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 1757–1788; M. Nishio, *CrystEngComm*, 2004, **6**, 130–158; C. Janiak, S. Temizdemir, S. Dechert, W. Deck, F. Girgsdies, J. Heinze,

- M. J. Kolm, T. G. Scharmann and O. M. Zipffel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 1229–1241; Y. Umezawa, S. Tsuboyama, K. Honda, J. Uzawa and M. Nishio, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, **71**, 1207–1213; M. Nishio, M. Hirota and Y. Umezawa, *The CH/ π interaction (evidence, nature and consequences)*, Wiley-VCH, New York, 1998.
- 67 D. H. Zaitsau, A. V. Yermalayeu, V. N. Emel'yanenko, S. Butler, T. Schubert and S. P. Verevkin, *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**, 7949–7957.
- 68 S. S. Y. Tan, D. R. MacFarlane, J. Upfal, L. A. Edye, W. O. S. Doherty, A. F. Patti, J. M. Pringle and J. L. Scott, *Green Chem.*, 2009, **11**, 339–345.
- 69 X. Han and D. W. Armstrong, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 4205–4208.
- 70 S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, A. V. Yermalayeu, C. Schick, H. Liu, E. J. Maginn, S. Bulut, I. Krossing and R. Kalb, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 6473–6486.
- 71 D. H. Zaitsau, A. V. Yermalayeu, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, U. Welz-Biermann and T. Schubert, *Science China Chemistry - Special Issue on "Ionic Liquids for Green Chemistry"*, 2012, **55**, 1525–1531.
- 72 D. H. Zaitsau, A. V. Yermalayeu, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, U. Welz-Biermann and T. Schubert, *Science China Chemistry - Special Issue on "Ionic Liquids for Green Chemistry"*, 2012, **55**, 1525–1531.
- 73 J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G. Hesse and J. F. Liebman, *Struct. Chem.*, 1993, **4**, 271–278.
- 74 J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, J. L. Anderson and J. F. Brennecke, *J. Chem. Thermodyn.*, 2005, **37**, 559–568.
- 75 D. H. Zaitsau, M. Kaliner, S. Lerch, T. Strassner, V. N. Emel'yanenko and S. P. Verevkin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, **643**, 114–119.
- 76 S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, V. Diky, C. D. Muzny, R. D. Chirico and M. Frenkel, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2013, **42**, 033102.
- 77 M. G. Voronkov, V. A. Klyuchnikov, S. N. Kolabin, G. N. Shvets, P. I. Varushin, E. N. Deryagina, N. A. Korchevin and S. I. Tsvetnitskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Phys. Chem.*, 1989, **307**, 650–653.
- 78 V. Majer, V. Svoboda and H. V. Kehiaian, *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation*, IUPAC Chemical Data Series No. 32, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1985.
- 79 C. M. Hansen, *Prog. Org. Coat.*, 2004, **51**, 77–84.
- 80 B. Yoo, W. Afzal and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 9913–9917.
- 81 D. R. Lide, in *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, ed. D. R. Lide, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2009.
- 82 A. Kraynov and T. E. Müller, in *Concepts for the stabilization of metal nanoparticles in ionic liquids, from: Applications of ionic liquids in science and technology*, ed. S. Handy, InTech, Croatia, 2011, pp. 235–260.
- 83 E. Redel, R. Thomann and C. Janiak, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 14–16.
- 84 (a) A. K. Tiwari, V. K. Verma, T. A. Jain and P. K. Bajpai, *Nanomater. Energy*, 2014, 160–166; (b) K. N. Sharma, H. Joshi, V. V. Singh, P. Singh and A. K. Singh, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 3908–3918; (c) V. V. Singh, G. K. Rao, A. Kumar and A. K. Singh, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 1142–1145.
- 85 (a) K. Klauke, I. Gruber, T.-O. Knedel, L. Schmolke, J. Barthel, H. Breitzke, G. Buntkowsky and C. Janiak, *Organometallics*, 2018, **37**, 298–308; (b) R. Rishu, B. Prashanth, D. Bawari, U. Mandal, V. Verma, A. R. Choudhury and S. Singh, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 6291–6302; (c) K. N. Sharma, H. Joshi, A. K. Sharma, O. Prakash and A. K. Singh, *Organometallics*, 2013, **32**, 2443–2451.
- 86 Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with Electrons FEI Tecnai G2 F20, Journal of large-scale research facilities, **2**, A77, 2016.
- 87 Apex2, data collection program for the CCD area-detector system, SAINT, data reduction and frame integration program for the CCD area-detector system, Bruker analytical X-ray.
- 88 G. Sheldrick, *Program SADABS: Area-detector absorption correction*, University of Göttingen, Germany, 1996.
- 89 G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112–122.
- 90 DIAMOND 4.4.0 for Windows, Crystal Impact Gbr, Bonn, Germany; <http://www.crystalimpact.com/diamond>.
- 91 S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko and A. Heintz, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 12889–12895.
- 92 G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 1959, **155**, 206–222.

Supporting Information (SI)

Thermodynamic properties of selenoether-functionalized ionic liquids and their use for the synthesis zinc selenide nanoparticles

Karsten Klauke,^[a] Dzmitry H. Zaitsau,^[b] Mark Bülow,^[c] Li He,^[a] Maximilian Klopotoski,^[a] Tim-Oliver Knedel,^[a] Juri Barthel,^[d] Christoph Held,^{[c]*} Sergey P. Verevkin,^{[b]**} and Christoph Janiak^{[a]***}

- [a] Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf, Germany
- [b] Department of Physical Chemistry, Universität Rostock, Dr.-Lorenz-Weg 2, D-18059 Rostock, Germany
- [c] Department BCI, Laboratory of Thermodynamics, Technische Universität Dortmund, Emil-Figge-Str. 70, D-44227 Dortmund
- [d] Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie RWTH-Aachen, Ernst-Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, D-52425, Jülich, Germany

E-mail addresses:

Karsten Klauke: Karsten.Klauke@hhu.de
 Dr. Dzmitry H. Zaitsau: zaitsaudz@gmail.com
 Mark Bülow: mark.buelow@tu-dortmund.de
 Li He: hli88dafa@gmail.com
 Maximilian Klopotoski: Maximilian.Klopotoski@uni-duesseldorf.de
 Tim-Oliver Knedel: Tim-Oliver.Knedel@uni-duesseldorf.de
 Dr. Juri Barthel: Ju.Barthel@fz-juelich.de
 Dr. Christoph Held: Christoph.Held@tu-dortmund.de
 Prof. Dr. Sergey P. Verevkin: sergey.verevkin@uni-rostock.de
 Prof. Dr. Christoph Janiak: janiak@uni-duesseldorf.de

I	Ionic Liquid synthesis	2 – 38
	Ion chromatography	2
	NMR-Spectra	3
	ESI-MS	15
	Thermogravimetric analysis	16
	Crystal structure determination	17
	Results of the density measurements	34
II	Results of the QCM-measurements	35 – 41
III	Nanoparticle synthesis	42 – 43

I Ionic Liquid synthesis

Ion chromatography

The purity of the obtained bis(trifluoromethane)sulfonylimides was verified by ion chromatography (Dionex ICS-1100, with IonPac® AS22, 4 × 250 mm column). Only minor impurities of chloride, bromide and fluoride were detected, yielding an anion purity of >99% for each IL.

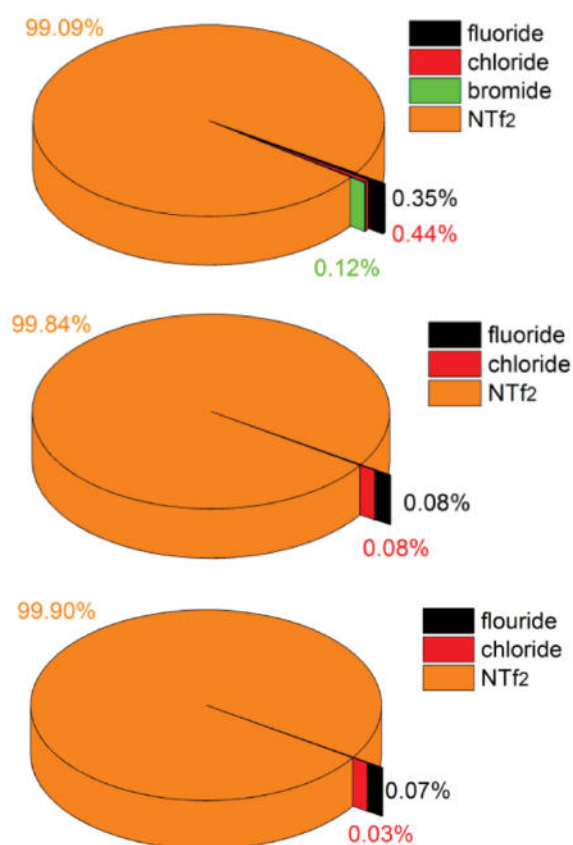


Figure S1. Results of the anion purity analysis by ion chromatography of **1-NTf₂** (top), **2-NTf₂** (middle) and **3-NTf₂** (below).

Table S1. Results of the anion purity analysis by ion chromatography of **1-**, **2-** and **3-NTf₂** (measured and theoretical amount of [NTf₂]-anion)

IL	measured amount of NTf ₂ ⁻ [mg/L]	theoretical amount of NTf ₂ ⁻ [mg/L]
1-NTf ₂	31 ± 1	35
2-NTf ₂	44 ± 2	44
3-NTf ₂	46 ± 1	45

NMR-spectra

N-[(phenylseleno)methylene]pyridinium bromide (**1-Br**)

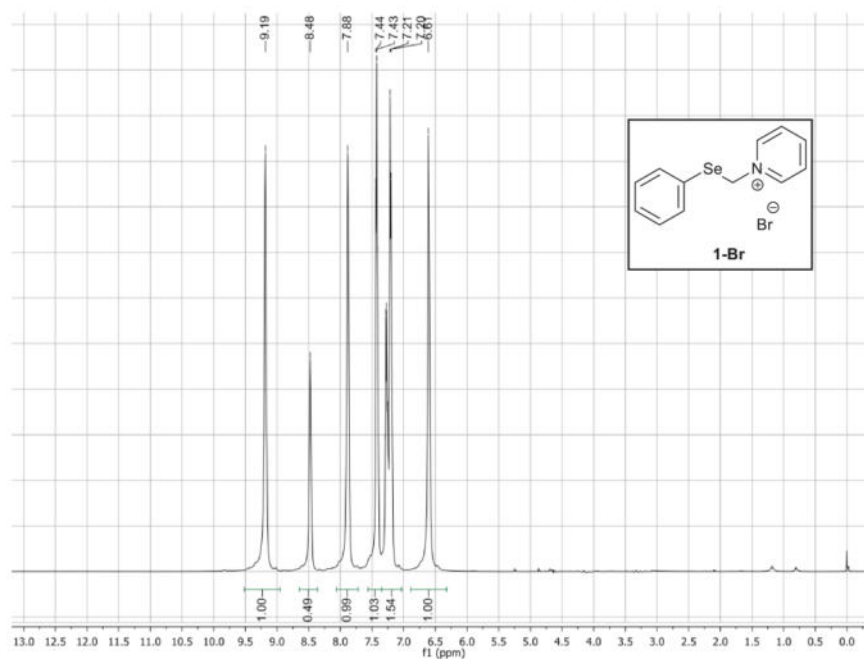


Figure S2. ¹H-NMR-spectrum of compound **1-Br** in CDCl₃.

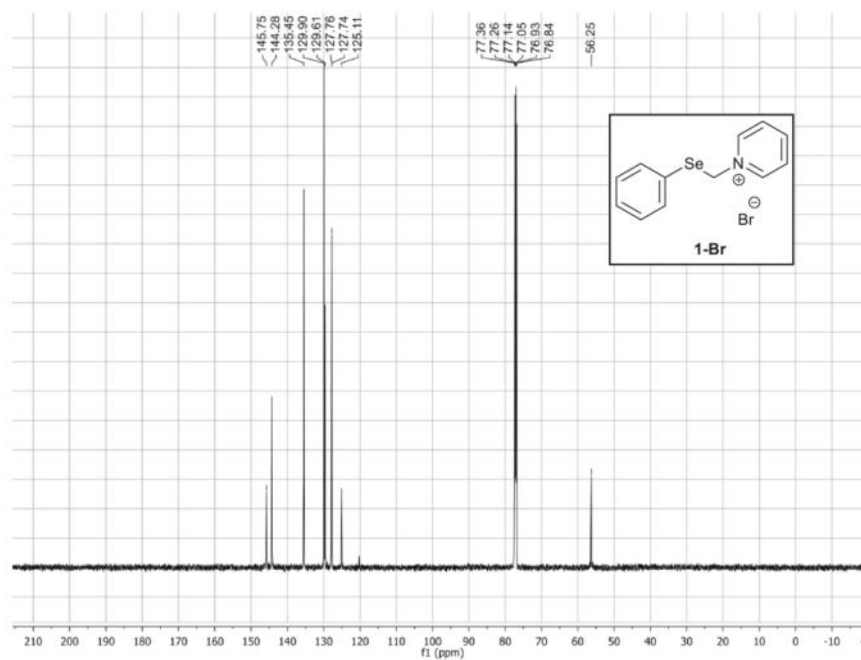


Figure S3. ¹³C-NMR-spectrum of compound **1-Br** in CDCl₃.

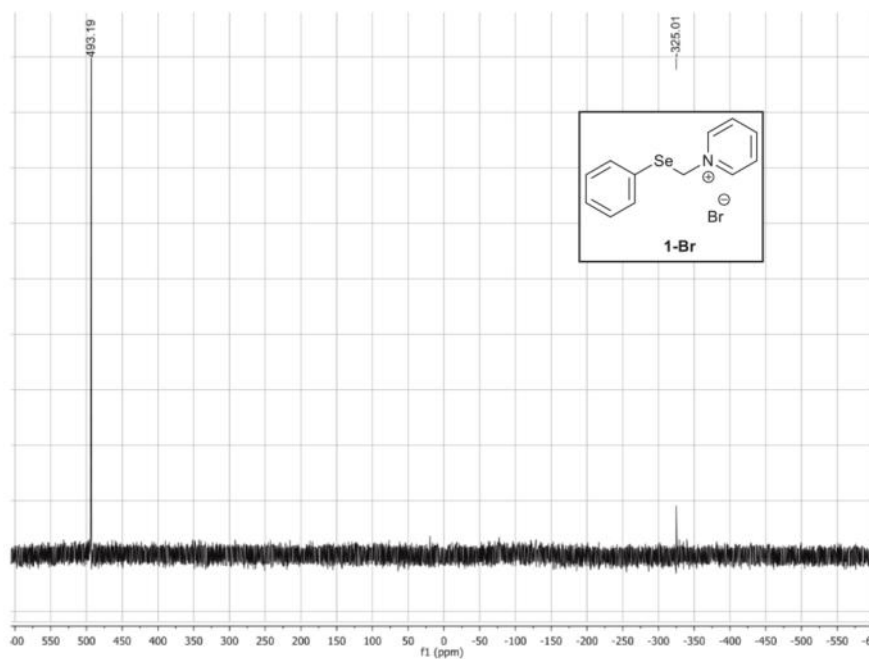


Figure S4. ^{77}Se -NMR-spectrum of compound **1-Br** in CDCl_3 .

***N*-methyl-*N'*-[(Phenylseleno)methylene]imidazolium chloride (**2-Cl**)**

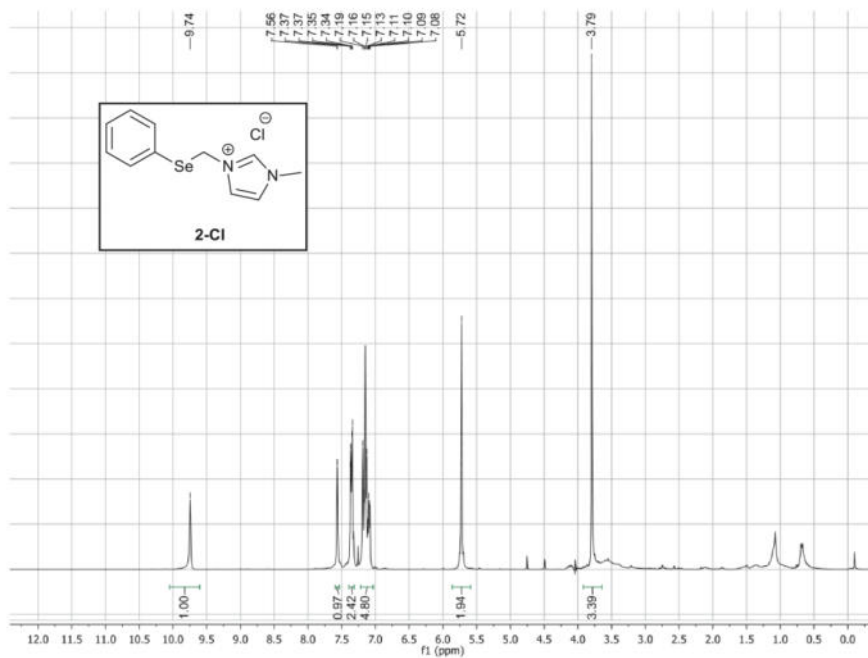


Figure S5. ^1H -NMR-spectrum of compound **2-Cl** in CDCl_3 .

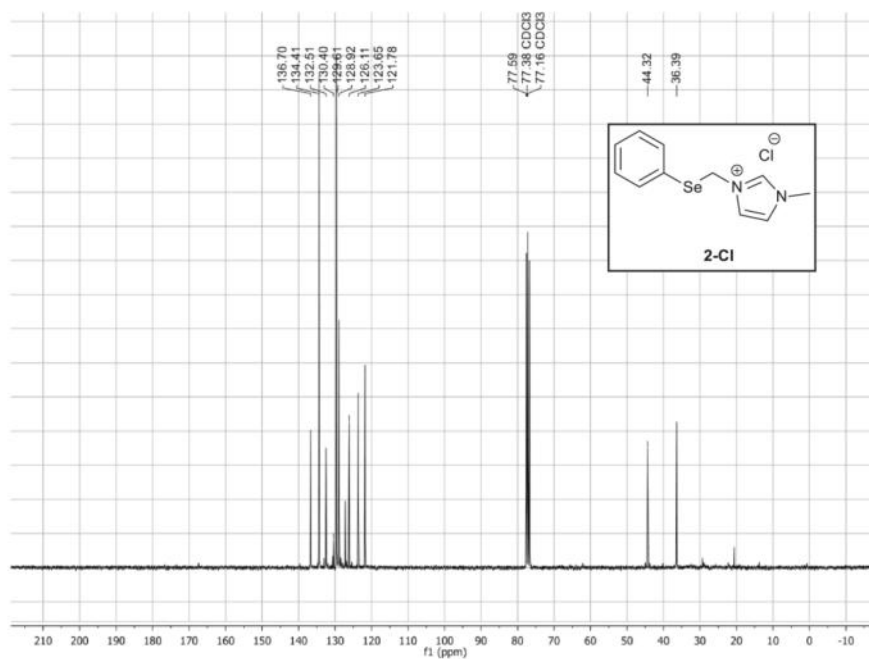


Figure S6. ¹³C-NMR-spectrum of compound **2-Cl** in CDCl₃.

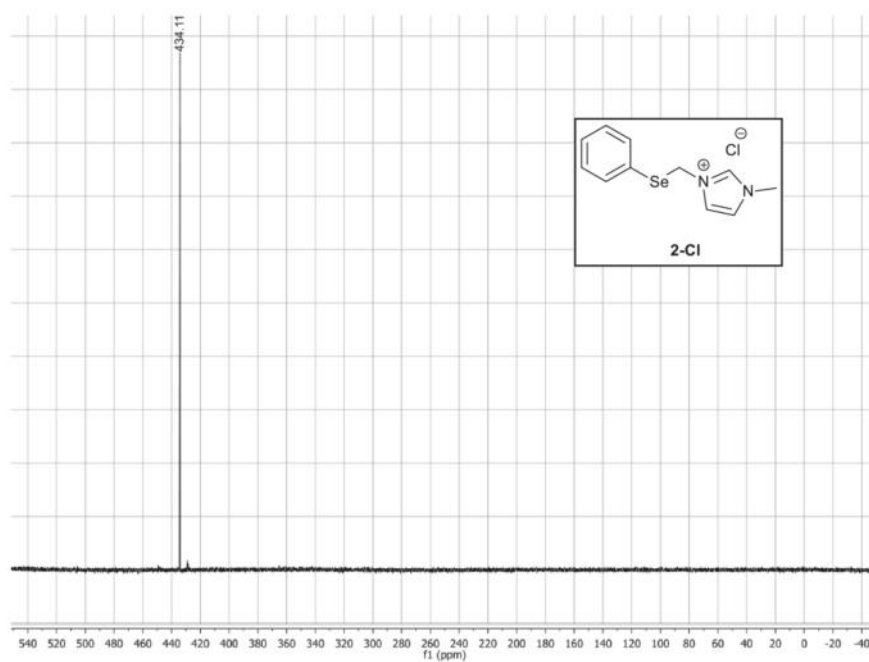
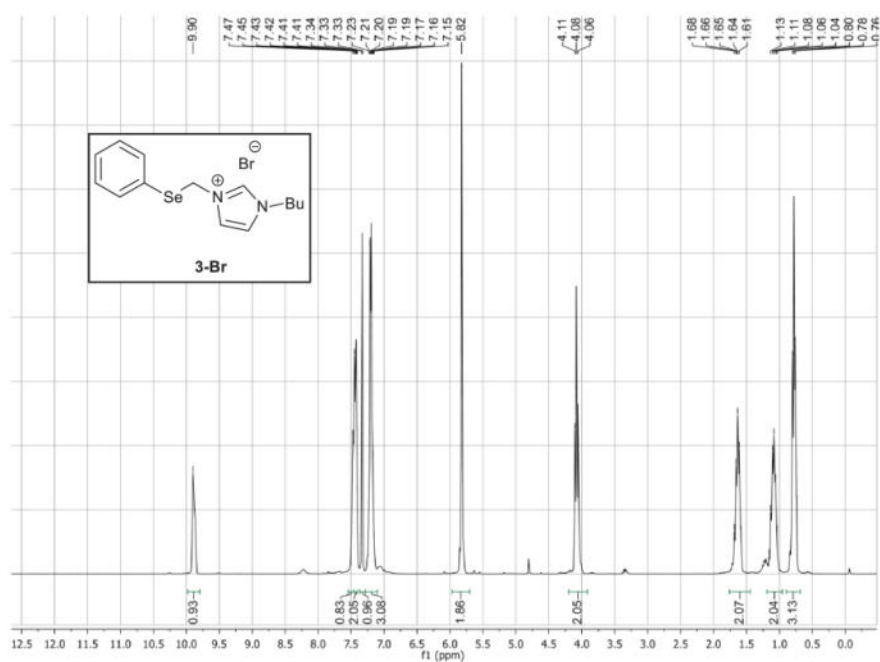
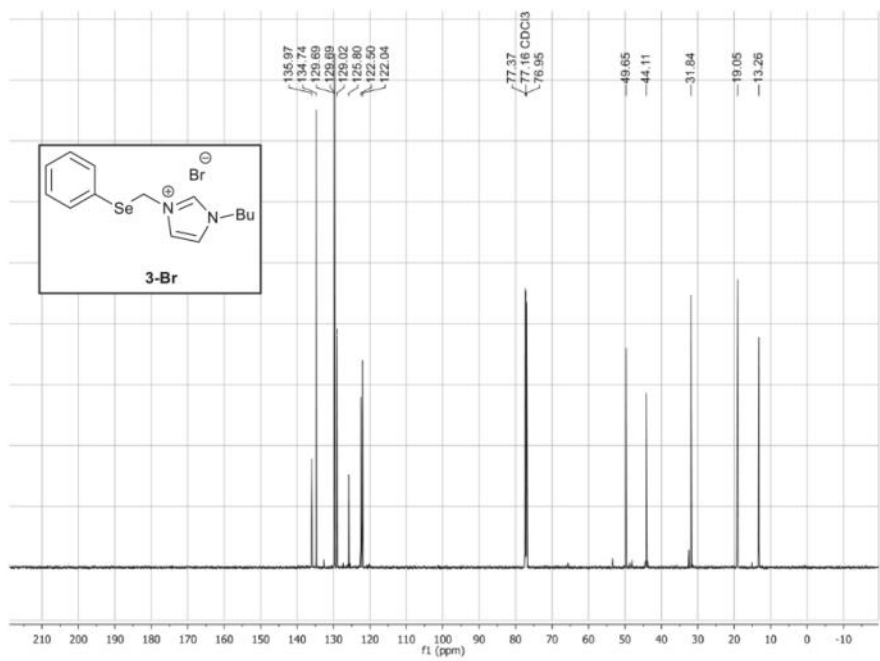


Figure S7. ⁷⁷Se-NMR-spectrum of compound **2-Cl** in CDCl₃.

***N*-butyl-*N'*-[(Phenylseleno)methylene]imidazolium bromide (3-Br)****Figure S8.** ¹H-NMR-spectrum of compound **3-Br** in CDCl₃.**Figure S9.** ¹³C-NMR-spectrum of compound **3-Br** in CDCl₃.

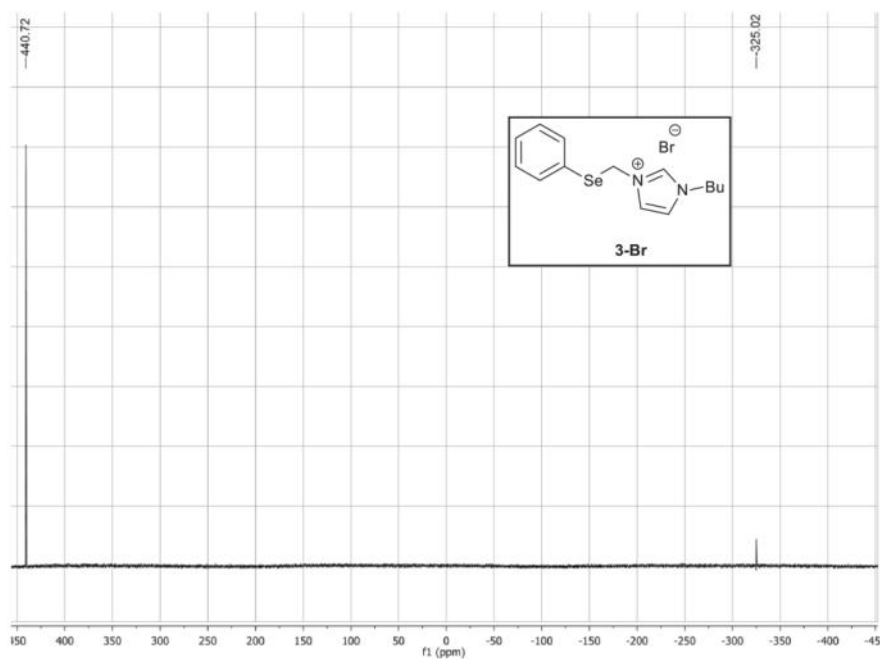


Figure S10. ^{77}Se -NMR-spectrum of compound **3-Br** in CDCl_3 .

***N*-[(phenylseleno)methylene]pyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (1-NTf₂)**

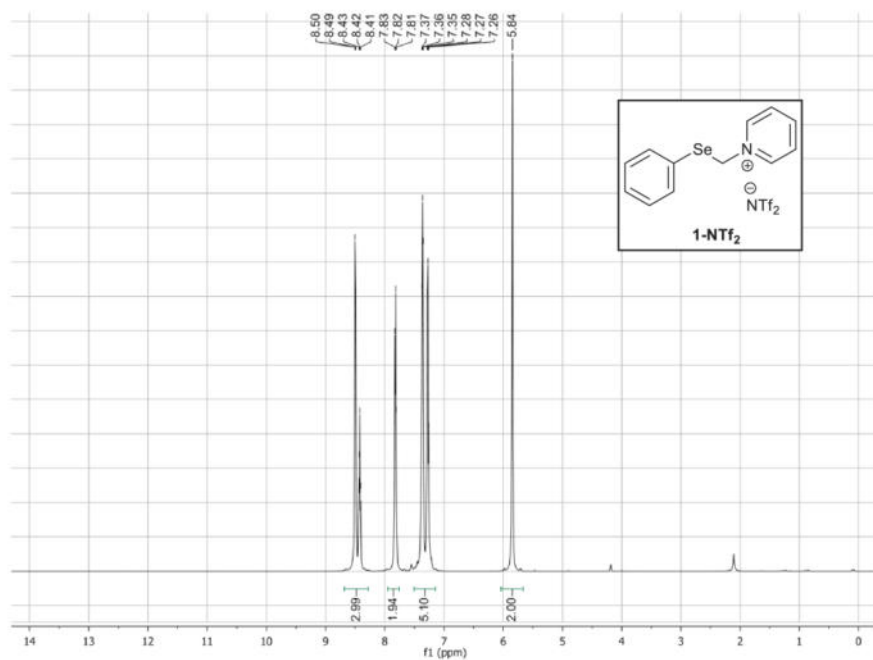


Figure S11. ^1H -NMR-spectrum of compound **1-NTf₂** in CDCl_3 .

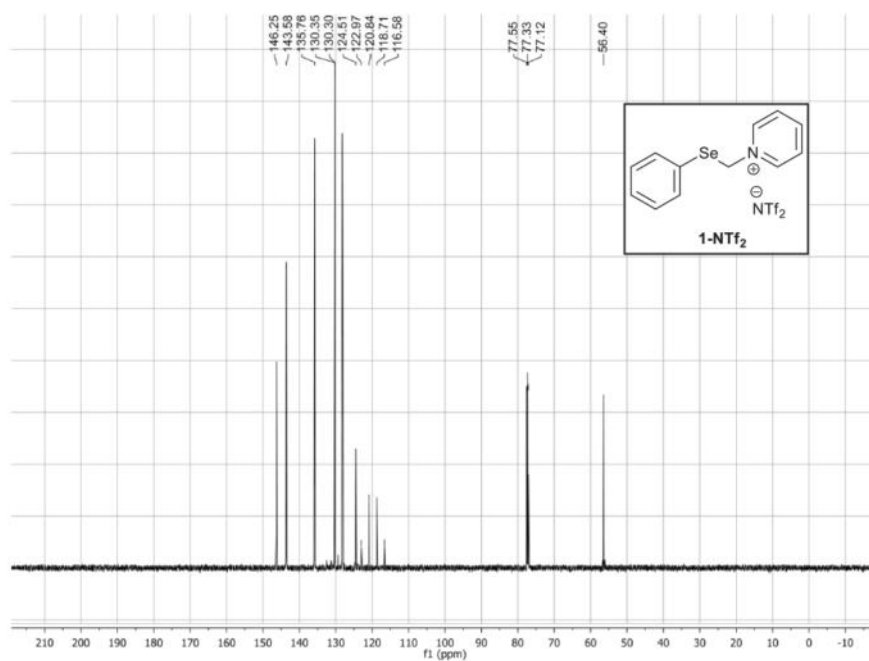


Figure S12. ¹³C-NMR-spectrum of compound **1-NTf₂** in CDCl₃.

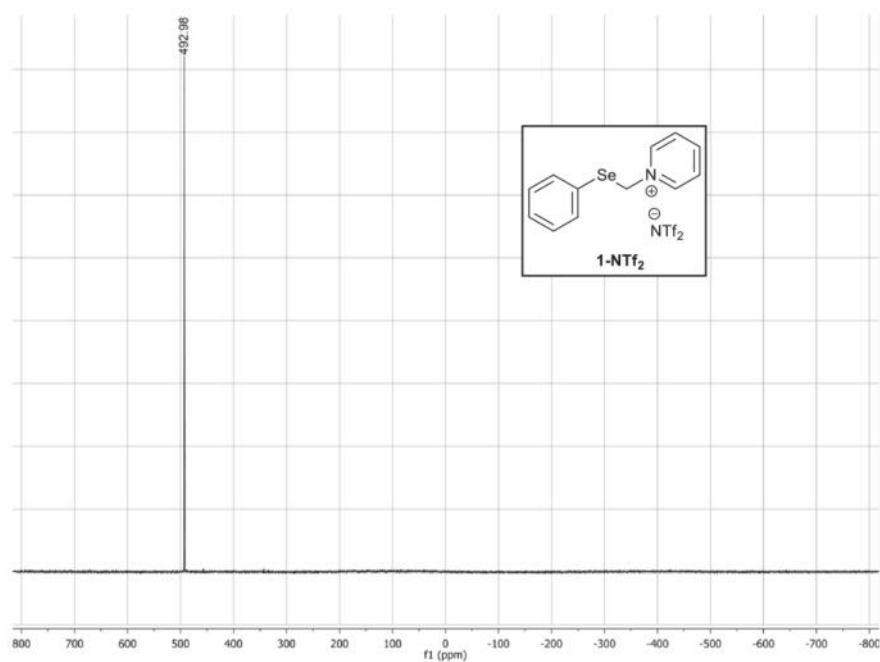


Figure S13. ⁷⁷Se-NMR-spectrum of compound **1-NTf₂** in CDCl₃.

***N*-methyl-*N'*-[(Phenylseleno)methylene]imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
(2-NTf₂)**

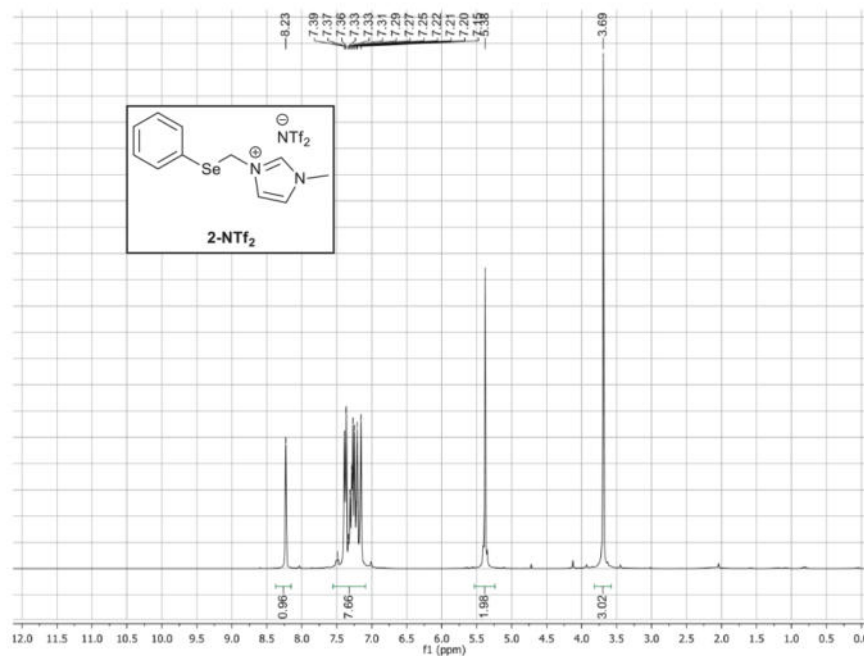


Figure S14. ¹H-NMR-spectrum of compound 2-NTf₂ in CDCl₃.

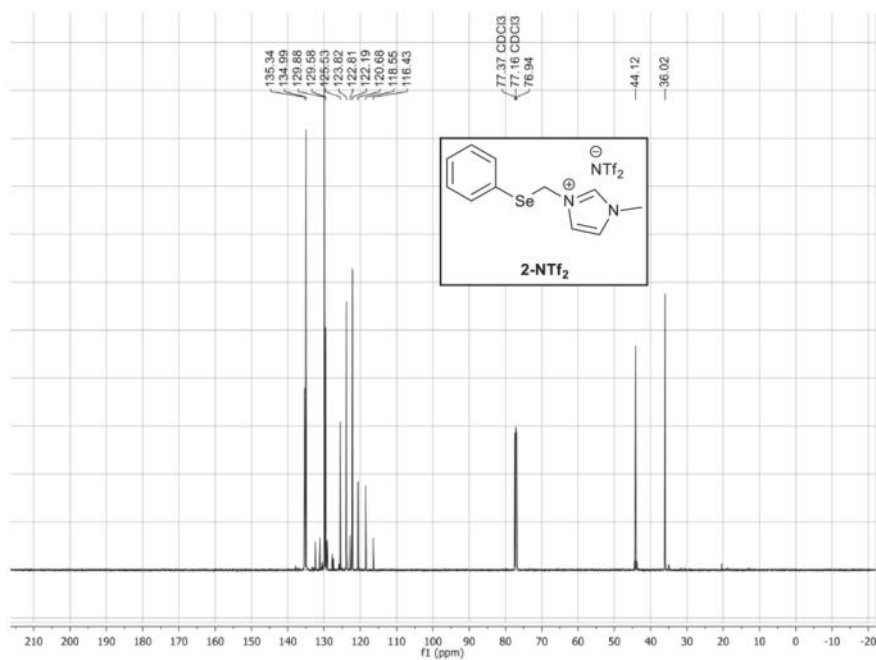


Figure S15. ¹³C-NMR-spectrum of compound 2-NTf₂ in CDCl₃.

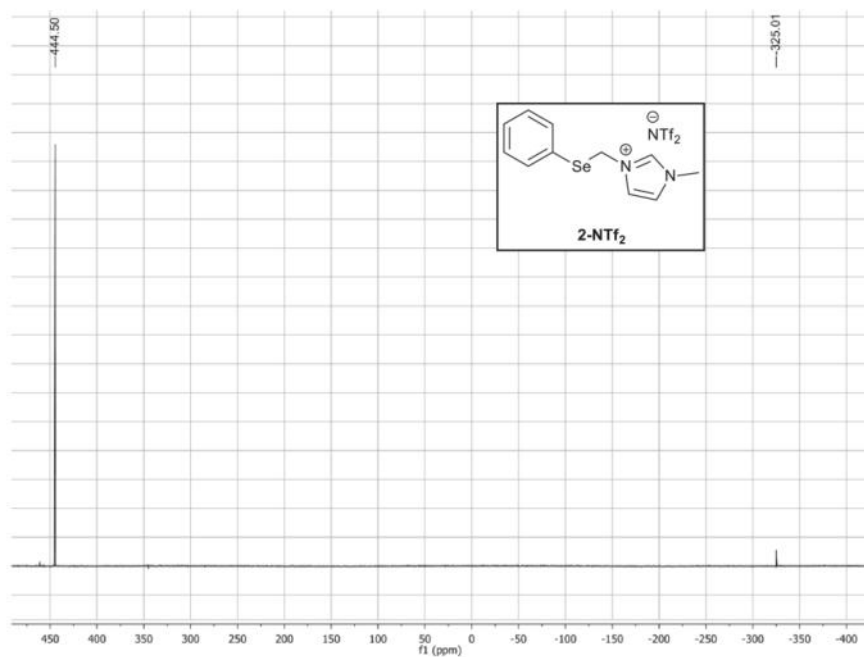


Figure S16. ^{77}Se -NMR-spectrum of compound **2-NTf₂** in CDCl_3 .

***N*-butyl-*N'*-[(Phenylseleno)methylene]imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (3-NTf₂)**

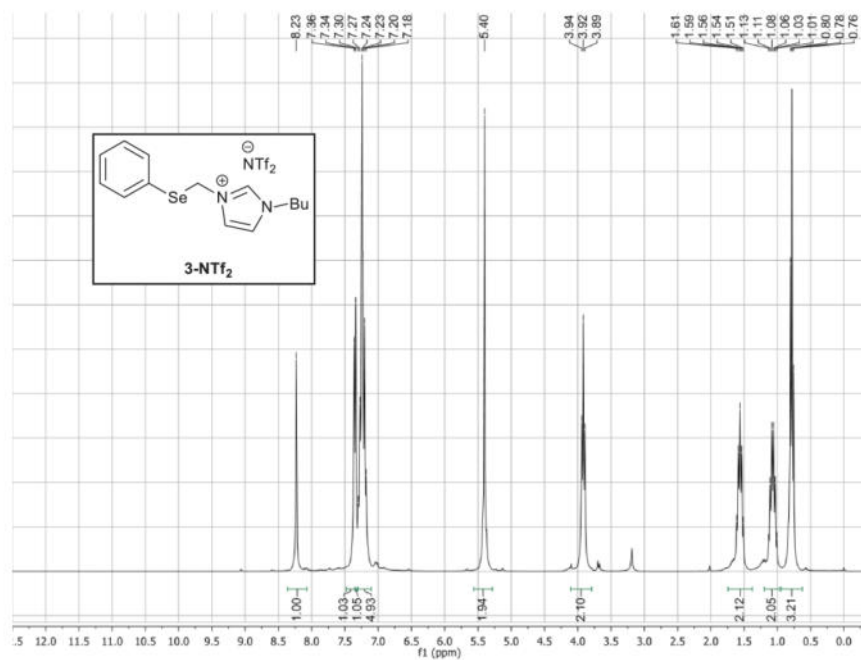


Figure S17. ^1H -NMR-spectrum of compound **3-NTf₂** in CDCl_3 .

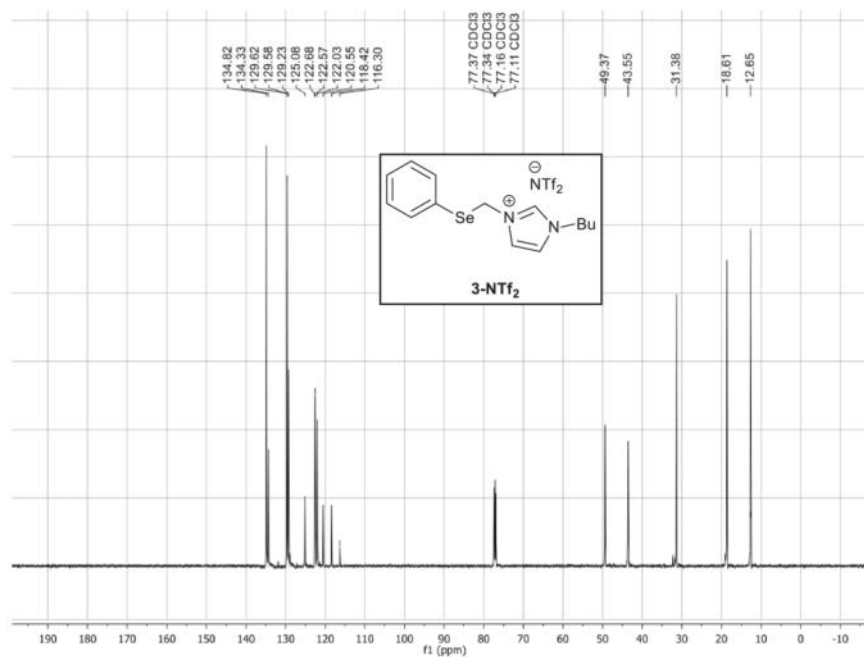


Figure S18. ¹³C-NMR-spectrum of compound **3-NTf₂** in CDCl₃.

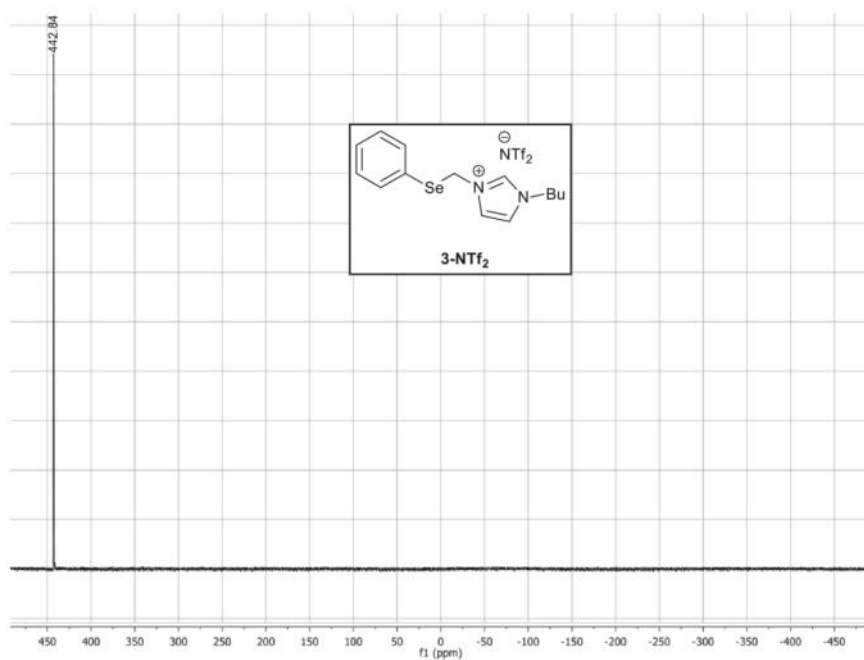
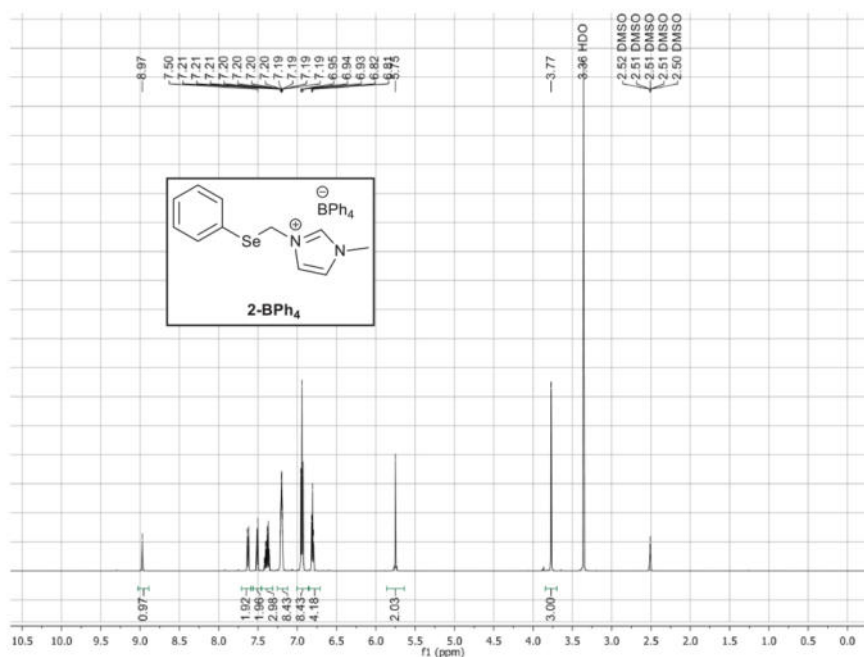
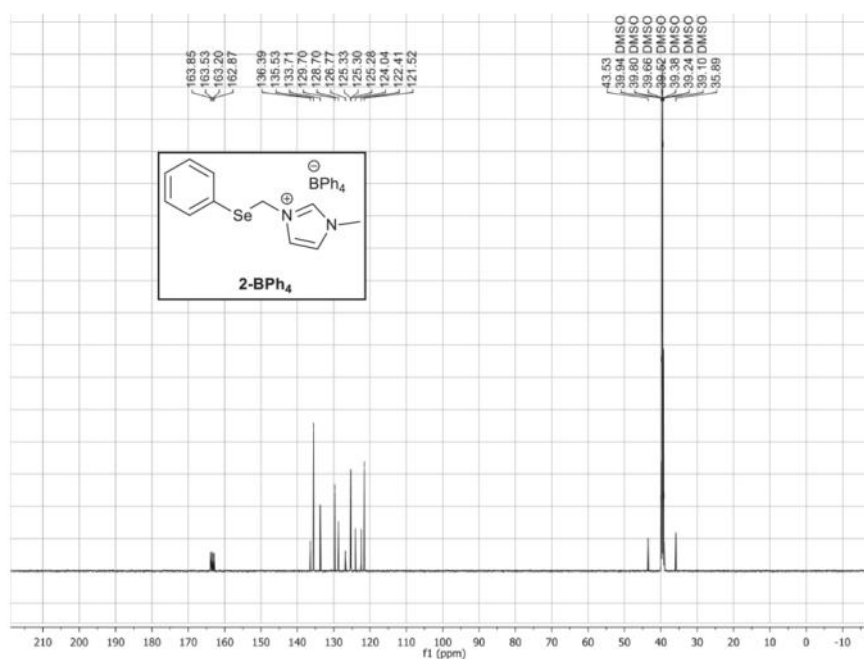


Figure S19. ⁷⁷Se-NMR-spectrum of compound **3-NTf₂** in CDCl₃.

N-methyl-*N'*-[(Phenylseleno)methylene]imidazolium tetraphenylborate (2-BPh₄)Figure S20. ¹H-NMR-spectrum of compound 2-BPh₄ in DMSO-d₆.Figure S21. ¹³C-NMR-spectrum of compound 2-BPh₄ in DMSO-d₆.

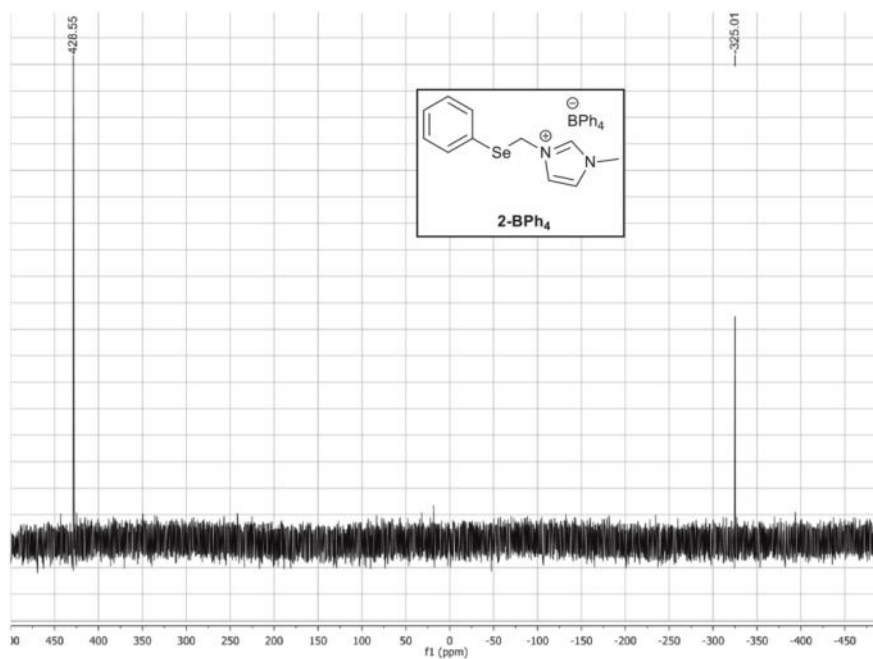


Figure S22. ⁷⁷Se-NMR-spectrum of compound 2-BPh₄ in DMSO-d₆.

***N*-butyl-*N'*-[(Phenylseleno)methylene]imidazolium tetraphenylborate (3-BPh₄)**

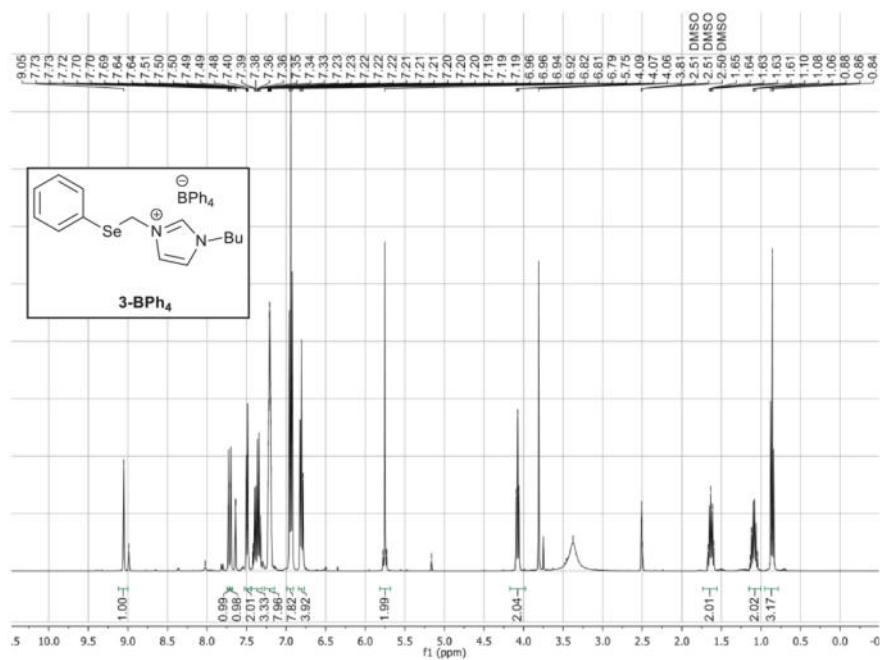


Figure S23. ¹H-NMR-spectrum of compound 3-BPh₄ in DMSO-d₆.

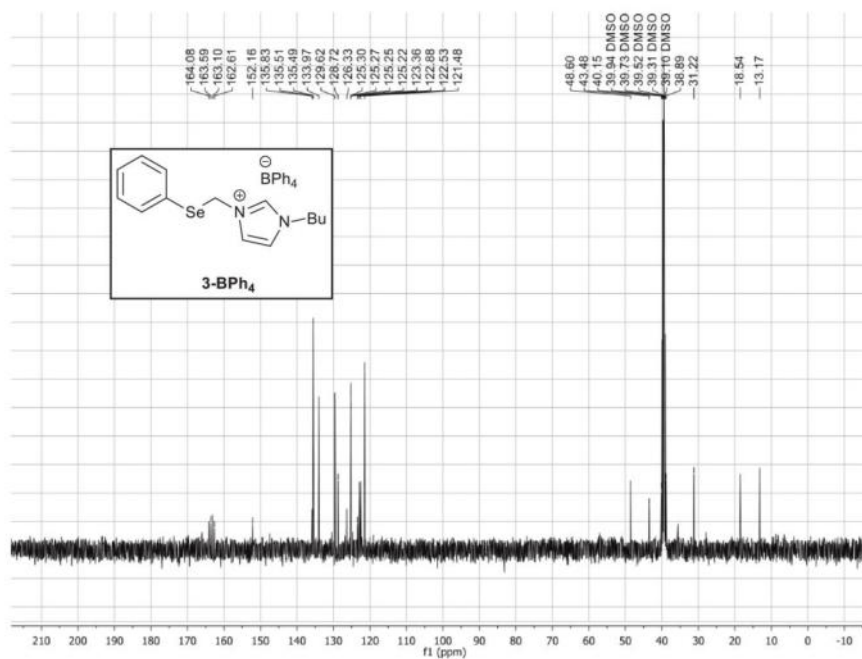


Figure S24. ¹³C-NMR-spectrum of compound **3-BPh₄** in DMSO-d₆.

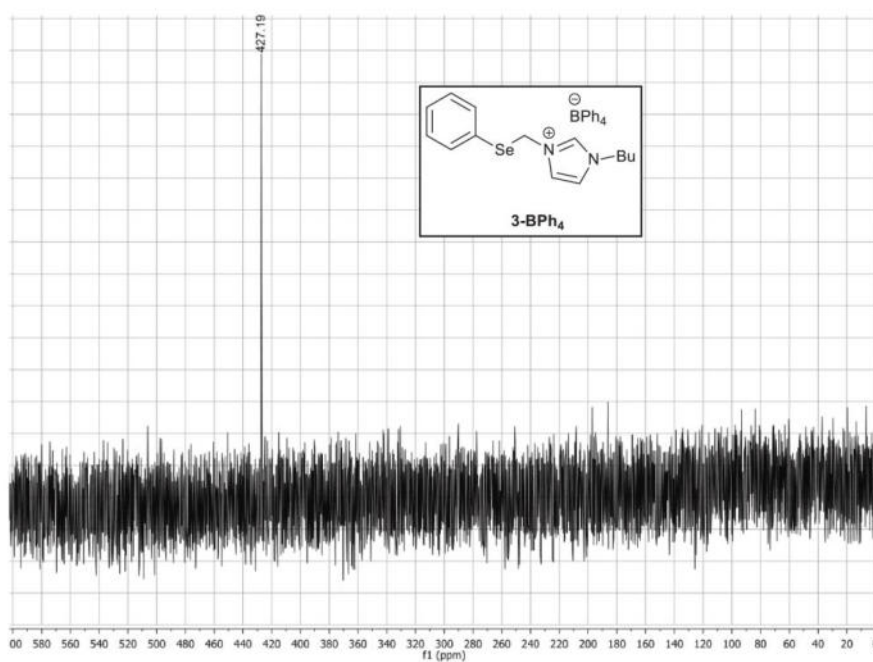


Figure S25. ⁷⁷Se-NMR-spectrum of compound **3-BPh₄** in DMSO-d₆.

ESI-MS (Only the spectra of cations are shown)

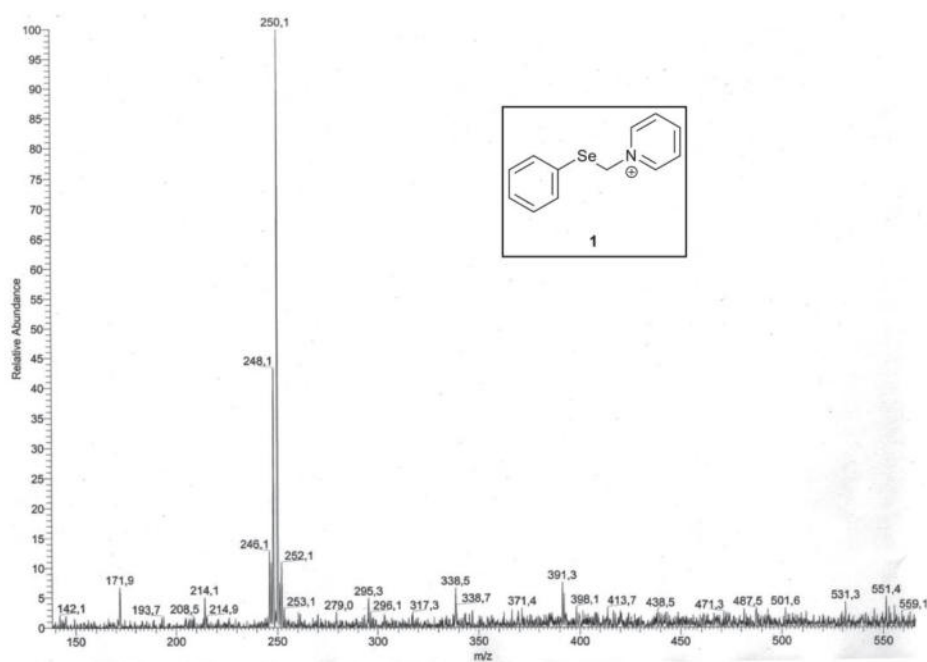


Figure S26. ESI-MS of the *N*-[(phenylseleno)methylene]pyridinium cation.

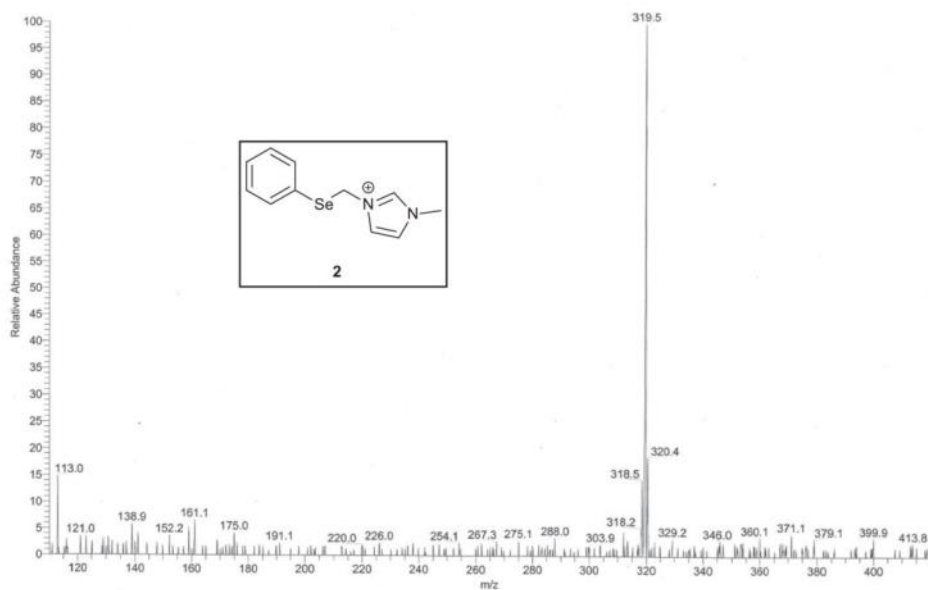


Figure S27. ESI-MS of the *N*-methyl-*N'*-[(Phenylseleno)methylene]imidazolium cation.

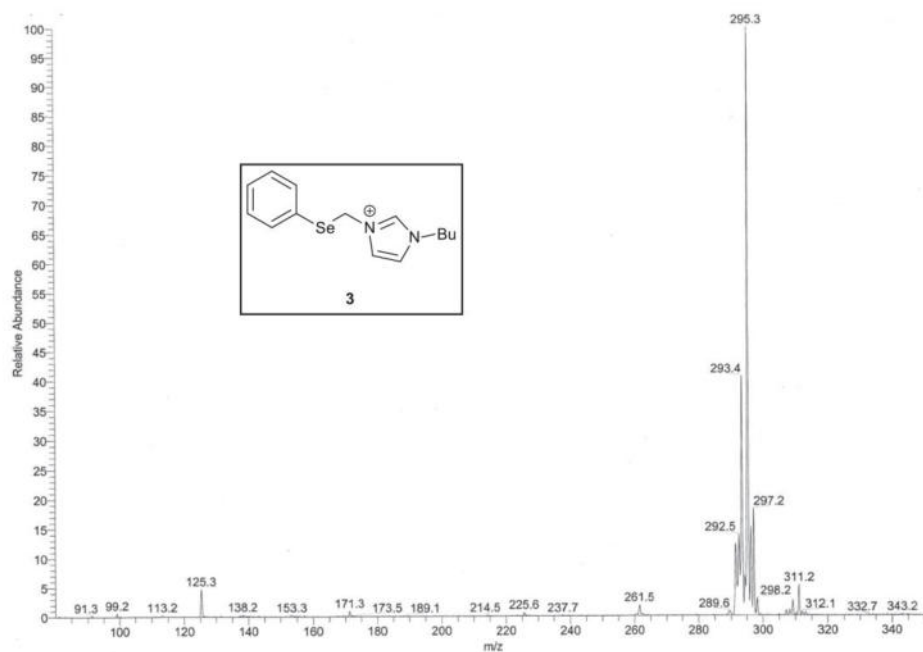


Figure S28. ESI-MS of the *N*-butyl-*N'*-[(Phenylseleno)methylene]imidazolium cation.

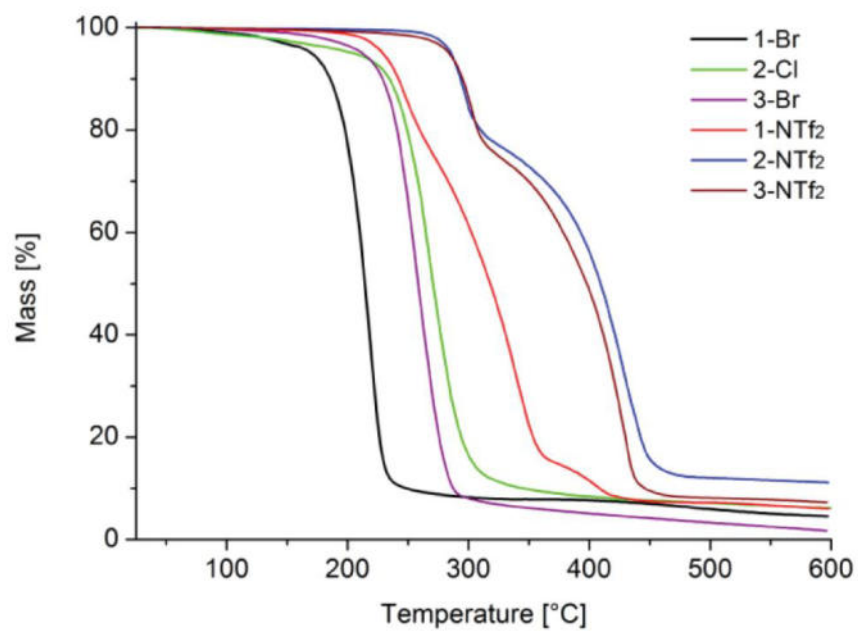


Figure S29. Thermogravimetric analysis of the selenoether-functionalized ionic liquids.

X-ray crystallography

Table S2. Crystallographic data and data refinement of compounds **1-Br**, **2-BPh₄** and **3-BPh₄**.

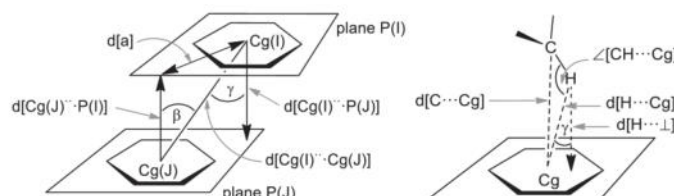
Compound	1-Br	2-BPh₄	3-BPh₄
CCDC-No.	1589574	1589576	1589575
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₂ NSeBr	C ₂₄ H ₂₀ B·C ₁₁ H ₁₃ N ₂ Se	C ₂₄ H ₂₀ B·C ₁₄ H ₁₉ N ₂ Se
M [g·mol ⁻¹]	329.10	571.40	613.48
Crystal size [mm ³]	0.01 × 0.01 × 0.01	0.04 × 0.04 × 0.03	0.20 × 0.20 × 0.10
T (K)	140	140	140
Θ [°] (completeness)	2.33–27.53 (99.5 %)	2.18–24.96 (99.2 %)	2.31–22.13 (97.1 %)
h, k, l range	–10, 9, ±17, ±15	±15, ±29, ±30	±11, ±46, ±20
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
a [Å]	7.8322 (4)	11.7606 (7)	9.8147 (10)
b [Å]	13.3857 (7)	30.594 (2)	38.702 (4)
c [Å]	11.6240 (6)	15.8656 (10)	17.1287 (18)
α [°]	90	90	90
β [°]	96.186 (2)	90.937 (3)	95.247 (5)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	1211.56 (11)	5707.6 (6)	6479.0 (12)
Z	4	8	8
D _{calc} [g·cm ⁻³]	1.804	1.330	1.258
μ (Mo Kα) [mm ⁻¹]	6.364	1.343	1.187
F(000)	640	2368	2560
Max./min. transmission	0.7456/ 0.6862	1.0000/ 0.9118	1.0000/ 0.8909
Reflections collected	28271	91307	86945
Independent reflections	2810	25946	11922
(R _{int})	(0.0328)	(0.0696)	(0.0973)
Data/ restraints/ parameters	2810/ 0/ 136	25946/ 1/ 1409	11922/ 25/ 759
Max./min. Δρ (e·Å ⁻³) ^[a]	0.345/ -0.549	0.389/-0.546	1.350/-0.716
R ₁ /wR ₂ [I>2σ (I)] ^[b]	0.0195/ 0.0450	0.0462/ 0.0839	0.0486/ 0.1128
R ₁ /wR ₂ (all data) ^[b]	0.0245/ 0.0435	0.0875/ 0.0745	0.0912/ 0.1004
Goodness-of-fit (GOF) on F ² ^[c]	1.045	0.952	1.058

[a] Largest difference peak and hole; [b] $R_1 = [\sum (|F_o| - |F_c|)] / \sum |F_o|$; $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; [c] Goodness-of-fit = $[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$; [d] Absolute structure parameter.¹

Analysis of for possible π -stacking and C-H- π interactions

Significant π -stacking show rather short centroid-centroid contacts (<3.8 Å), near parallel ring planes (alpha $< 10^\circ$ to $\sim 0^\circ$ or even exactly 0° by symmetry), small slip angles ($\beta, \gamma < 25^\circ$) and vertical displacements (slippage < 1.5 Å) which translate into a sizable overlap of the aryl-plane areas.^[2,3]

Significant intermolecular C-H $\cdots\pi$ contacts start around 2.7 Å for the (C)-H $\cdots$ ring centroid distances with H-perp also starting at below 2.6 – 2.7 Å and C-H $\cdots$ Cg $> 145^\circ$.^[2]



Scheme S1. Graphical presentation of the parameters used for the description of $\pi\cdots\pi$ stacking (left).^[2] Graphical presentation of the parameters used for the description of CH- π interactions (right)^[2]

Supramolecular packing analysis

In addition, the supramolecular packing analyses in the N-[(phenylseleno)methylene]pyridinium bromide salt (**1-Br**), the N-(methyl)-N'-[(phenylseleno)methylene]imidazolium tetraphenylborate (**2-BPh₄**) and N-(butyl)-N'-[(phenylseleno)methylene]imidazolium tetraphenylborate salt (**3-BPh₄**) were carried out by a quantitative analysis of non-covalent intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces using the program CrystalExplorer⁴ following the methodology outlined in ref.^[5]

***N*-[(phenylseleno)methylene]pyridinium bromide 1-Br**

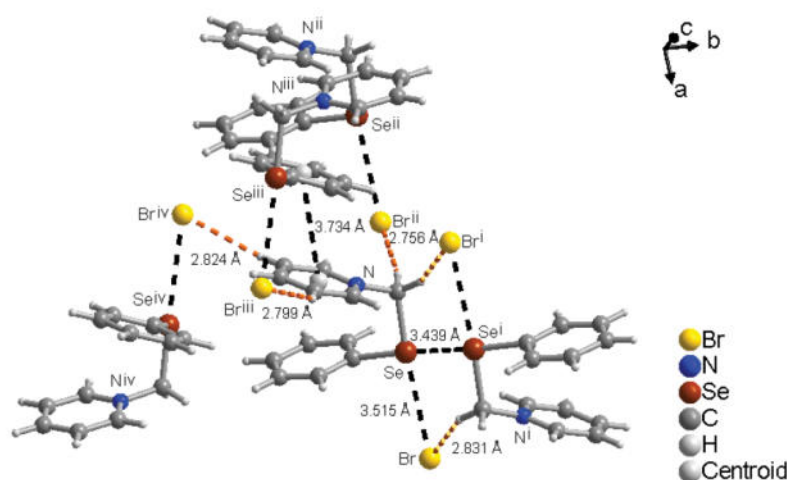


Figure S30: Section of the packing diagram of compound **1-Br** showing several intermolecular interactions like π -stacking along a-direction as well as Se–Se interactions (black dashed lines) and short C–H $\cdots$ Br distances (orange dashed lines). ($i = i = -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$, $ii = 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$, $iii = 1-x, -y, 1-z$, $iv = -1+x, y, z$)

Table S3. Analysis of Short Ring-Interactions with Cg-Cg Distances < 6.0 Ang., Alpha < 20.000 Deg. and Beta < 60.0 Deg.

- Cg(I) = Plane number I (= ring number in () above)
- Alpha = Dihedral Angle between Planes I and J (Deg)
- Beta = Angle Cg(I)-->Cg(J) or Cg(I)-->Me vector and normal to plane I (Deg)
- Gamma = Angle Cg(I)-->Cg(J) vector and normal to plane J (Deg)
- Cg-Cg = Distance between ring Centroids (Ang.)
- CgI_Perp = Perpendicular distance of Cg(I) on ring J (Ang.)
- CgJ_Perp = Perpendicular distance of Cg(J) on ring I (Ang.)
- Slippage = Distance between Cg(I) and Perpendicular Projection of Cg(J) on Ring I (Ang.).

Cg(I)	Res(I)	Cg(J)	[ARU(J)]	Cg-Cg	Alpha	Beta	Gamma	Cgl_Perp	CgJ_Perp	Slippage
Cg(1)	[1] ->	Cg(2)	[1555.01]	4.0884(2)	27	38.5	33.1	-3.4252	3.2013	
Cg(1)	[1] ->	Cg(2)	[4455.01]	3.7334(2)	6	22.8	27.7	3.3069	-3.4425	
Cg(1)	[1] ->	Cg(2)	[4555.01]	5.3557(3)	6	59.5	55.4	-3.0416	2.7210	
Cg(2)	[1] ->	Cg(1)	[1555.01]	4.0884(2)	27	33.1	38.5	3.2013	-3.4252	
Cg(2)	[1] ->	Cg(1)	[4454.01]	5.3557(3)	6	55.4	59.5	2.7210	-3.0416	
Cg(2)	[1] ->	Cg(1)	[4554.01]	3.7334(2)	6	27.7	22.8	-3.4425	3.3069	
Min or Max				3.733	6.2	22.8	59.5	-3.442	-3.442	

[1555] = X,Y,Z

$$[4455] = -1/2 + X, 1/2 - Y, 1/2 + Z$$
$$[4555] = 1/2 + X, 1/2 - Y, 1/2 + Z$$
$$[445] = -1/2+X, 1/2-Y, -1/2+Z$$
$$[4554] = 1/2+X, 1/2-Y, -1/2+Z$$

(Significant contacts are

$$Cq(1) = N-C(2)-C(4)-C(6)-C(5)-C(3)$$
$$\text{Cg}(2) = \text{C}(7) - \text{C}(8) - \text{C}(10) - \text{C}(12) - \text{C}(11) - \text{C}(9)$$

Table S4. Hydrogen-bond geometry [Å, °] of compound **1-Br**.

D-H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
C(1)-H(1A)···Br ⁱ	0.99	2.83	3.7295(2)	151
C(1)-H(1B)···Br ⁱⁱ	0.99	2.76	3.7249(2)	166
C(4)-H(4)···Br ⁱⁱⁱ	0.95	2.80	3.6106(2)	144
C(5)-H(5)···Br ^{iv}	0.95	2.82	3.7213(2)	158

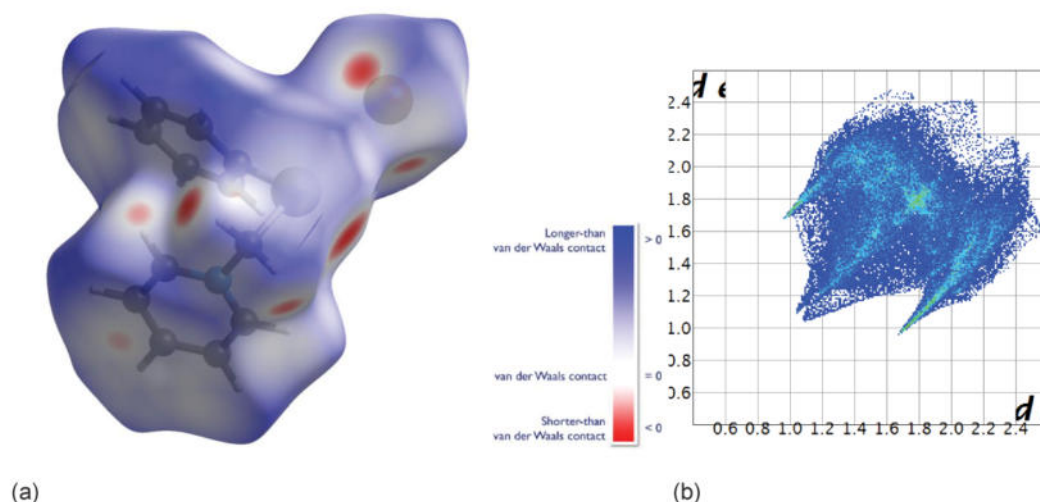
i = -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z

ii = 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z

iii = 1-x, -y, 1-z

iv = -1+x, y, z

The Hirshfeld surface (d_{norm}) of $\text{PhSeCH}_2\text{pyr}^+ \text{Br}^-$, **1-Br** displays close intermolecular contacts: around bromide and selenium ad from the CH_2 hydrogen atoms (red spots on the d_{norm} surface) (Figure S31). The majority of the surface is colored blue (representing the sum of longer than van-der-Waals contact distances). The relative contributions to the Hirshfeld surface area due to close intermolecular contacts are summarized in Table S5.

**Figure S31.** (a) Hirshfeld surface of **1-Br** mapped with the d_{norm} property.^[5c] Red represents the closest contacts, and blue the most distant contacts.

(b) 2D fingerprint plot of **1-Br**. d_i (abscissa) and d_e (ordinate) are the distances from the surface to the nearest atom interior and exterior to the surface, respectively. For a breakdown of the fingerprint plot into the contributions from $\text{Br}\cdots\text{H}$, $\text{Se}\cdots\text{Se}$, $\text{C}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{H}$ close intermolecular contacts (see Table S5 and Figure S32 and S33).

Table S5. Percent contributions of close supramolecular interactions to Hirshfeld surface in **1-Br**.^a

Interaction	Percent (%)	Figure
$\text{Br}\cdots\text{H}$ ^[a]	26.7	Figure 32(a)
$\text{Se}\cdots\text{H}$ ^[a]	7.5	
$\text{Se}\cdots\text{Se}$ ^[a]	0.7	Figure 33(b)
$\text{C}\cdots\text{C}$ (i.e. $\pi\cdots\pi$) ^[a]	4.7	Figure 32(c)
$\text{C}\cdots\text{H}$ (i.e. $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$) ^[a]	10.3	Figure 33(a)
$\text{H}\cdots\text{H}$ ^[a]	46.7	Figure 33(b)
Sum	96.6	

[a] includes reciprocal contacts.

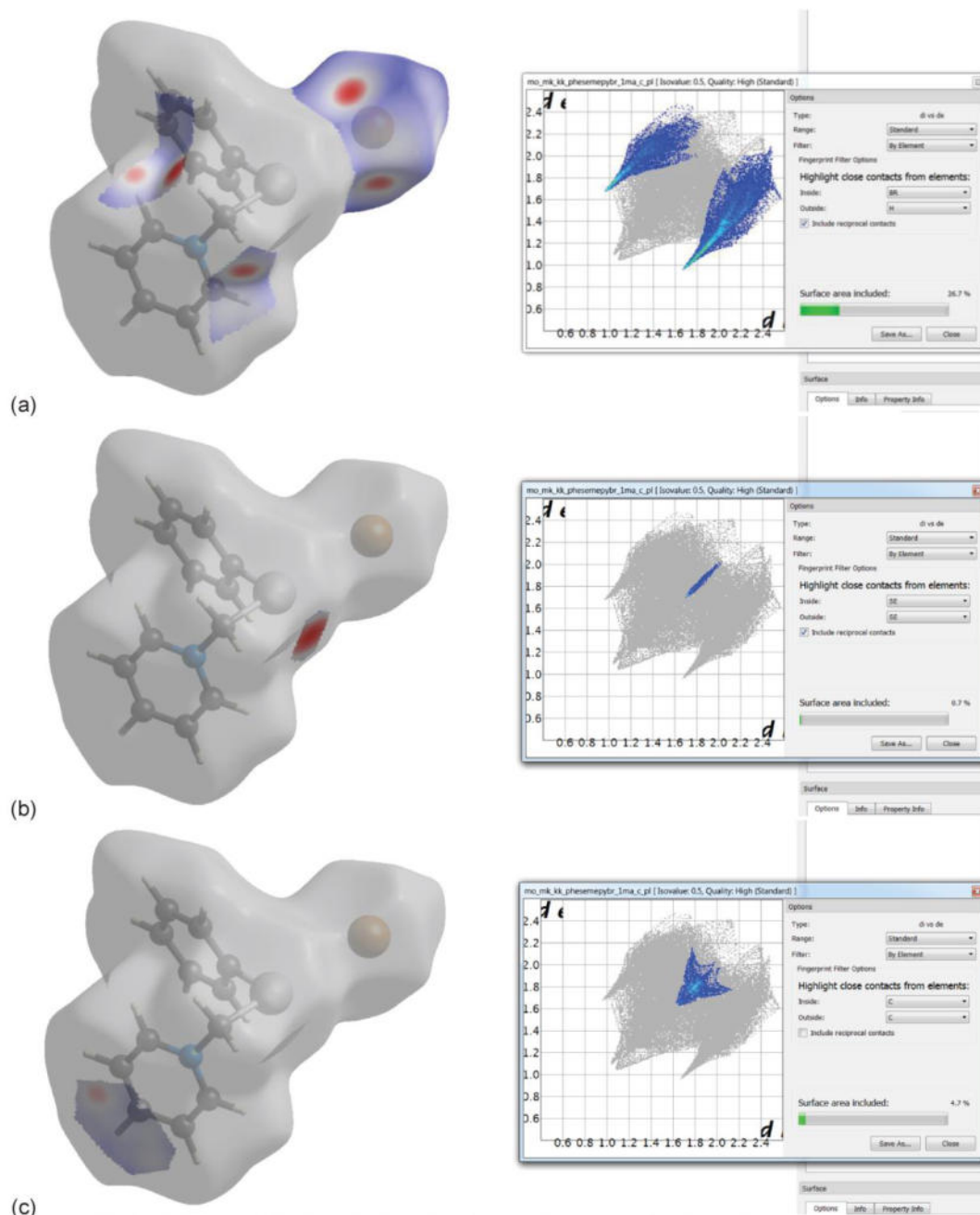


Figure S32. Relative contributions to the Hirshfeld surface area for the various close intermolecular contacts in **1-Br** as graphical presentation of Hirshfeld surface with 2D fingerprint plot (d_i – abscissa and d_e – ordinate are the distances from the surface to the nearest atom interior and exterior to the surface, respectively).

(a) Br...H. A 2D fingerprint plot shows these C-H...Br contacts, primarily from the CH₂ group as two sharp features pointing to the lower left of the plot, the upper one corresponding to the H-bond donor, and the lower one to the acceptor.^[5b]

(b) Se...Se.

(c) C...C (i.e. $\pi \cdots \pi$). The pyridyl ring is involved in $\pi \cdots \pi$ interaction with a symmetry related one. The light-blue region near $d_e = d_i \approx 1.8$ Å on the diagonal indicates significant $\pi \cdots \pi$ interactions.^[5b]

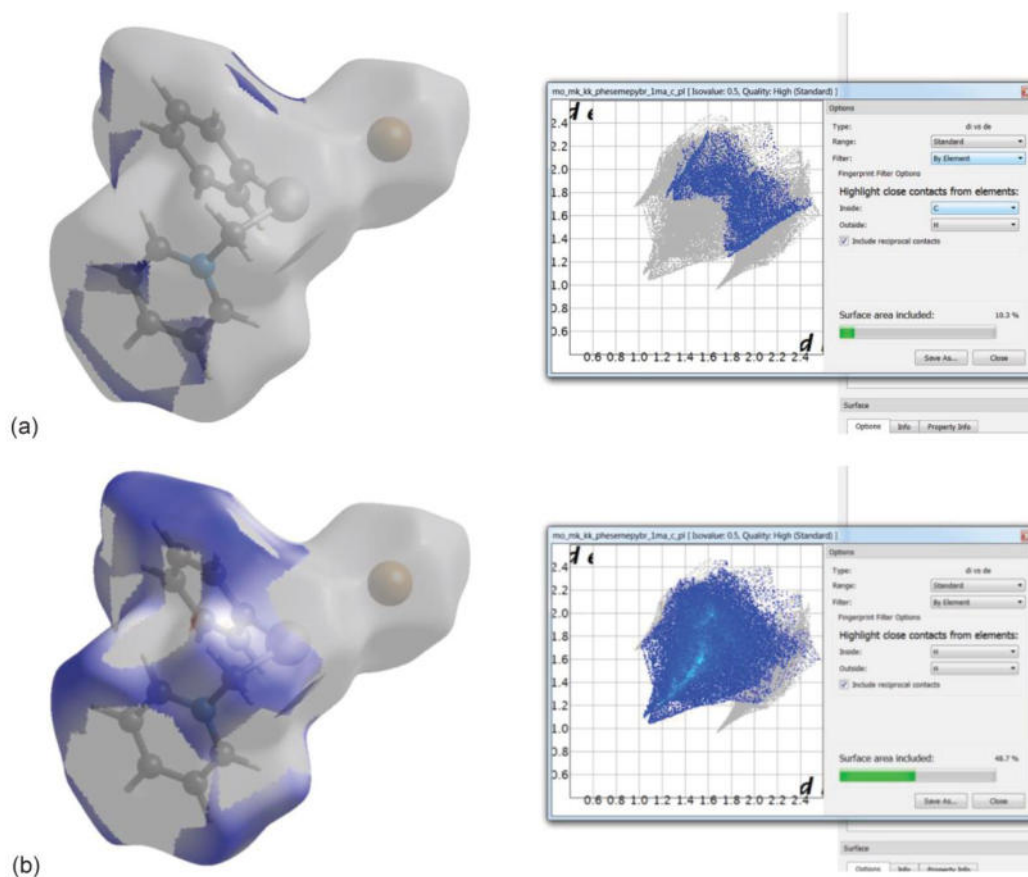


Figure S33. Relative contributions to the Hirshfeld surface area for the various close intermolecular contacts in **1-Br** as graphical presentation of Hirshfeld surface with 2D fingerprint plot (d_i – abscissa and d_e – ordinate are the distances from the surface to the nearest atom interior and exterior to the surface, respectively).

(a) $C \cdots H$. No significant $C-H \cdots \pi$ interactions, as 'wings' at the upper left and lower right in the 2D fingerprint plot that are characteristic of stronger $C-H \cdots \pi$ interactions are almost absent.^[5b]

(b) $H \cdots H$.

***N*-methyl-*N'*-[(Phenylseleno)methylene]imidazolium tetraphenylborate (2-BPh₄)**

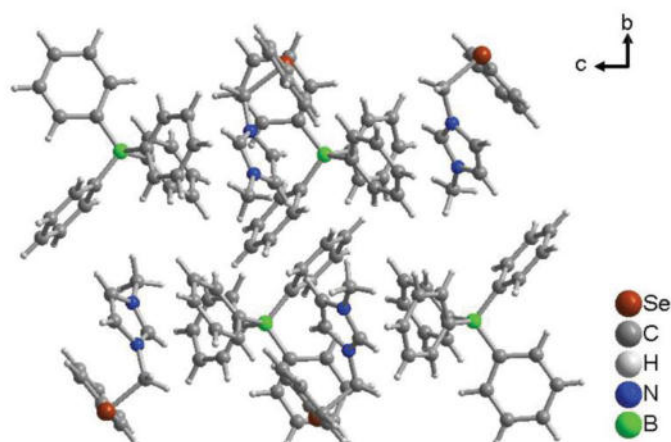


Figure S34. Full asymmetric unit of the compound **2-BPh₄**.

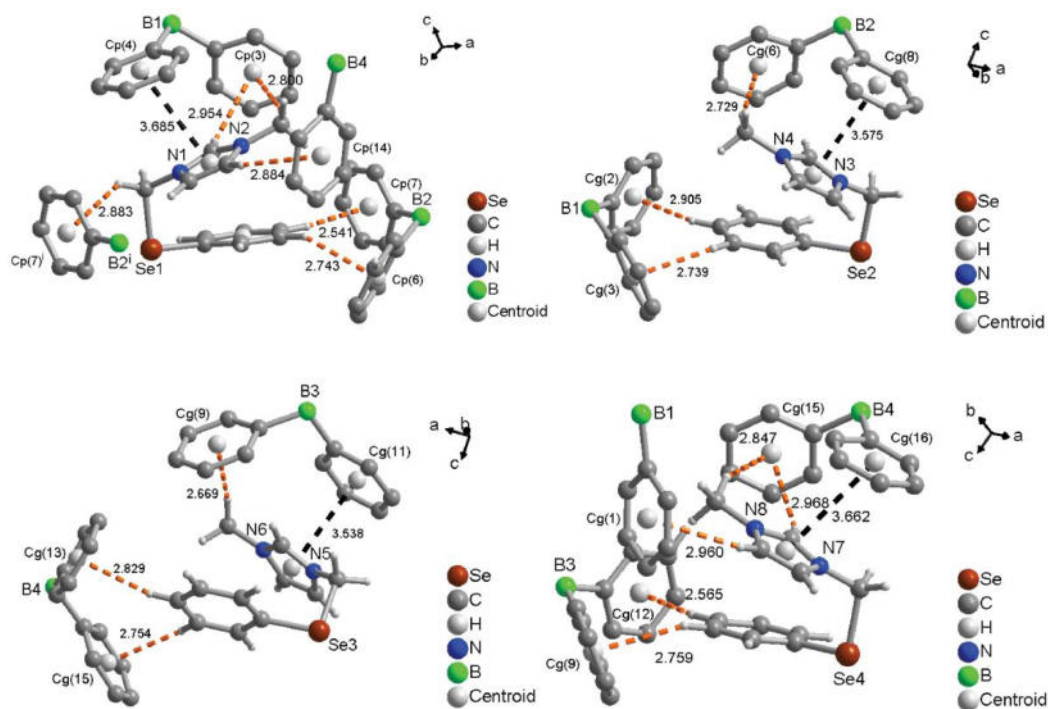


Figure S35. Short C-H... π distances (orange dashed lines) and short π - π -contacts (black dashed lines) of each cation of compound **2-BPh₄** (only the relevant parts of the anions shown, H-atoms of the anions have been omitted for clarity).

Table S6. Analysis of Short Ring-Interactions of compound **2-BPh₄** with Cg-Cg Distances < 6.0 Ang., Alpha < 20.000 Deg. and Beta < 60.0 Deg.

- Cg(I) = Plane number I (= ring number in () above)
- Alpha = Dihedral Angle between Planes I and J (Deg)
- Beta = Angle Cg(I)→Cg(J) or Cg(I)→Me vector and normal to plane I (Deg)
- Gamma = Angle Cg(I)→Cg(J) vector and normal to plane J (Deg)
- Cg-Cg = Distance between ring Centroids (Ang.)
- CgI_Perp = Perpendicular distance of Cg(I) on ring J (Ang.)
- CgJ_Perp = Perpendicular distance of Cg(J) on ring I (Ang.)
- Slippage = Distance between Cg(I) and Perpendicular Projection of Cg(J) on Ring I (Ang).

Cg(I)	Res(I)	Cg(J)	[ARU(J)]	Cg-Cg	Alpha	Beta	Gamma	CgI_Perp	CgJ_Perp	Slippage
Cg(4)	[1] ->	Cg(17)	[1556.05]	3.6852(2)	8	28.8	20.8	-3.4446	3.2280	1.778
Cg(8)	[2] ->	Cg(19)	[1555.06]	3.5755(2)	4	25.2	22.2	-3.3106	3.2347	1.523
Cg(11)	[3] ->	Cg(21)	[1555.07]	3.5383(2)	2	24.3	22.5	-3.2695	3.2256	1.454
Cg(12)	[3] ->	Cg(7)	[1655.02]	5.9779(4)	11	57.9	65.6	-2.4678	3.1793	5.062
Cg(16)	[4] ->	Cg(23)	[1556.08]	3.6616(2)	6	29.1	23.2	-3.3648	3.2002	1.779
Cg(17)	[5] ->	Cg(4)	[1554.01]	3.6851(2)	8	20.8	28.8	3.2280	-3.4446	1.310
Cg(19)	[6] ->	Cg(8)	[1555.02]	3.5755(2)	4	22.2	25.2	3.2347	-3.3106	1.351
Cg(21)	[7] ->	Cg(11)	[1555.03]	3.5383(2)	2	22.5	24.3	3.2256	-3.2695	1.353
Cg(23)	[8] ->	Cg(16)	[1554.04]	3.6616(2)	6	23.2	29.1	3.2002	-3.3648	1.444
Min or Max				3.538	2.5	3.4	89.8	-5.142	-5.142	

3 Ergebnisse und Diskussion

[1555] = X,Y,Z
 [1655] = 1+X,Y,Z
 [1556] = X,Y,1+Z
 [1455] = -1+X,Y,Z
 [1554] = X,Y,-1+Z

(Significant contacts are highlighted in yellow – reciprocal contacts are not highlighted)

Cg(4) = C(30)–C(31)–C(32)–C(33)–C(34)–C(35)
 Cg(8) = C(65)–C(66)–C(67)–C(68)–C(69)–C(70)
 Cg(11) = C(94)–C(95)–C(96)–C(97)–C(98)–C(99)
 Cg(16) = C(135)–C(136)–C(137)–C(138)–C(139)–C(140)
 Cg(17) = N(1)–C(3)–C(2)–N(2)–C(4)
 Cg(19) = N(3)–C(38)–C(37)–N(4)–C(39)
 Cg(21) = N(5)–C(72)–C(73)–N(6)–C(74)
 Cg(23) = N(7)–C(108)–C(107)–N(8)–C(109)

Table S7. Analysis of X-H...Cg(Pi-Ring) Interactions of compound **2-BPh₄** (H...Cg < 3.0 Ång. - Gamma < 30.0 Deg)

- Cg(J) = Center of gravity of ring J (Plane number above)
- H-Perp = Perpendicular distance of H to ring plane J
- Gamma = Angle between Cg-H vector and ring J normal
- X-H...Cg = X-H-Cg angle (degrees)
- X...Cg = Distance of X to Cg (Ångstrom)
- X-H, Pi = Angle of the X-H bond with the Pi-plane (i.e. Perpendicular = 90 degrees, Parallel = 0 degrees)

X-H(I)	Res(I)	Cg(J)	[ARU(J)]	H..Cg	H-Perp	Gamma	X-H..Cg	X..Cg	X-H,Pi
C(1)-H(1C)	[5]	-> Cg(3)	[1554.01]	2.80	2.50	26.89	157	3.7234(2)	79
C(2)-H(2)	[5]	-> Cg(14)	[2646.04]	2.89	2.68	21.69	146	3.7085(2)	66
C(4)-H(4)	[5]	-> Cg(3)	[1554.01]	2.95	2.64	26.64	140	3.7301(2)	75
C(5)-H(5B)	[5]	-> Cg(7)	[1655.02]	2.88	-2.68	21.50	136	3.6630(2)	67
C(7)-H(7)	[5]	-> Cg(17)	[1555.05]	2.99	2.97	7.82	102	3.3247(2)	9
C(8)-H(8)	[5]	-> Cg(6)	[1555.02]	2.74	-2.70	10.19	148	3.5873(2)	53
C(9)-H(9)	[5]	-> Cg(7)	[1555.02]	2.54	2.54	2.88	170	3.4806(2)	82
C(106)-H(10A)	[8]	-> Cg(15)	[1554.04]	2.85	2.54	26.69	150	3.7269(2)	71
C(36)-H(36B)	[6]	-> Cg(6)	[1555.02]	2.73	2.59	18.70	165	3.6844(2)	82
C(44)-H(44)	[6]	-> Cg(2)	[1555.01]	2.90	-2.72	20.70	144	3.7138(2)	71
C(45)-H(45)	[6]	-> Cg(3)	[1555.01]	2.74	-2.72	6.14	142	3.5366(2)	52
C(71)-H(71A)	[7]	-> Cg(9)	[1555.03]	2.67	2.56	16.18	159	3.5992(2)	74
C(78)-H(78)	[7]	-> Cg(15)	[1655.04]	2.75	-2.74	6.25	145	3.5747(2)	52
C(79)-H(79)	[7]	-> Cg(13)	[1655.04]	2.83	-2.71	16.73	150	3.6827(2)	71
C(107)-H(107)	[8]	-> Cg(1)	[2656.01]	2.96	2.73	22.94	146	3.7851(2)	67
C(109)-H(109)	[8]	-> Cg(15)	[1554.04]	2.97	2.67	26.04	141	3.7548(2)	75
C(114)-H(114)	[8]	-> Cg(12)	[1455.03]	2.57	2.56	5.03	163	3.4852(2)	77
C(115)-H(115)	[8]	-> Cg(9)	[1455.03]	2.76	-2.73	8.58	153	3.6284(2)	54
C(120)-H(120)	[4]	-> Cg(18)	[1555.05]	2.95	2.85	14.78	148	3.7881(2)	68
Min or Max				2.540	-2.738	2.9	170.00	3.325	82.00

[1554] = X,Y,-1+Z
 [2646] = 1-X,-1/2+Y,1-Z
 [1655] = 1+X,Y,Z
 [1555] = X,Y,Z
 [2656] = 1-X,1/2+Y,1-Z
 [1455] = -1+X,Y,Z

(significant contacts are highlighted in yellow, potential contacts are highlighted in green)

Cg(3) = C(24)–C(25)–C(26)–C(27)–C(28)–C(29)
 Cg(6) = C(53)–C(54)–C(55)–C(56)–C(57)–C(58)
 Cg(7) = C(59)–C(60)–C(61)–C(62)–C(63)–C(64)
 Cg(9) = C(82)–C(83)–C(84)–C(85)–C(86)–C(87)
 Cg(12) = C(100)–C(101)–C(102)–C(103)–C(104)–C(105)
 Cg(14) = C(123)–C(124)–C(125)–C(126)–C(127)–C(128)
 Cg(15) = C(129)–C(130)–C(131)–C(132)–C(133)–C(134)

In the solid-state structure of $(\text{PhSeCH}_2)\text{Melm}^+ \text{BPh}_4^-$, **2-BPh₄** there are four independent ion pairs in the asymmetric unit. For simplicity these four ion pairs have been analyzed with their enveloping Hirshfeld surface (Figure S36). This enveloping will not give the supramolecular interactions among the four independent ion pairs but we can assume that the interactions from the four independent ion pairs to the surrounding symmetry related ion pairs also reflect the interactions among the independent ones.

The Hirshfeld surface (d_{norm}) **2-BPh₄** displays close intermolecular contacts around CH and CH₂ hydrogen atoms (red spots on the d_{norm} surface) (Figure S36(a)). The majority of the surface is colored blue (representing the sum of longer than van-der-Waals contact distances). The relative contributions to the Hirshfeld surface area due to close intermolecular contacts are summarized in Table S5.

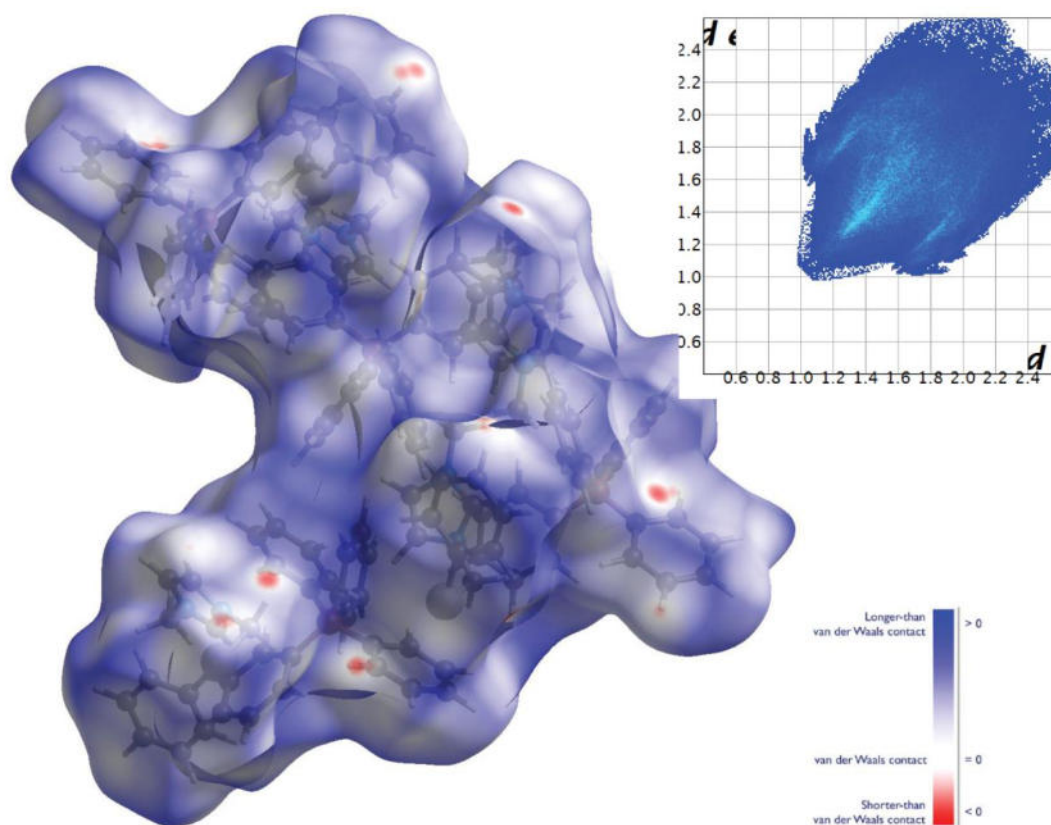


Figure S36. (a) Hirshfeld surface of **2-BPh₄** mapped with the d_{norm} property.^[5c] Red represents the closest contacts, and blue the most distant contacts. (b) 2D fingerprint plot of **2-BPh₄**. d_i (abscissa) and d_e (ordinate) are the distances from the surface to the nearest atom interior and exterior to the surface, respectively. For a breakdown of the fingerprint plot into the contributions from Se...all, C...H, H...H close intermolecular contacts (see Table S8 and Figure S37 and S38).

Table S8. Percent contributions of close supramolecular interactions to Hirshfeld surface in **2-BPh₄**.^a

Interaction (inside...outside)	Percent (%)	Figure
Se...all and all...Se	7.1	Figure 37
C...H (i.e. C-H... π) ^[a]	25.1	Figure 38(a)
H...H ^[a]	67.8	Figure 38(b)
Sum	100	

[a] includes reciprocal contacts.

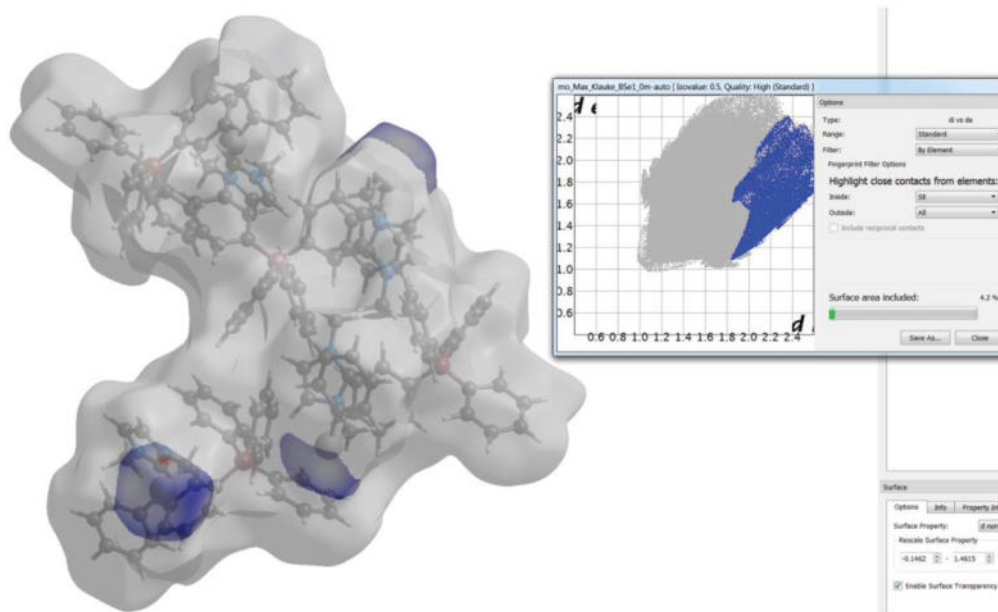


Figure S37. Relative contributions to the Hirshfeld surface area for the various close intermolecular contacts in **2-BPh₄** as graphical presentation of Hirshfeld surface with 2D fingerprint plot (d_i – abscissa and d_e – ordinate are the distances from the surface to the nearest atom interior and exterior to the surface, respectively).

The share of Se...all is 4.7%, the one of all...Se is 2.9%, together 7.1%.

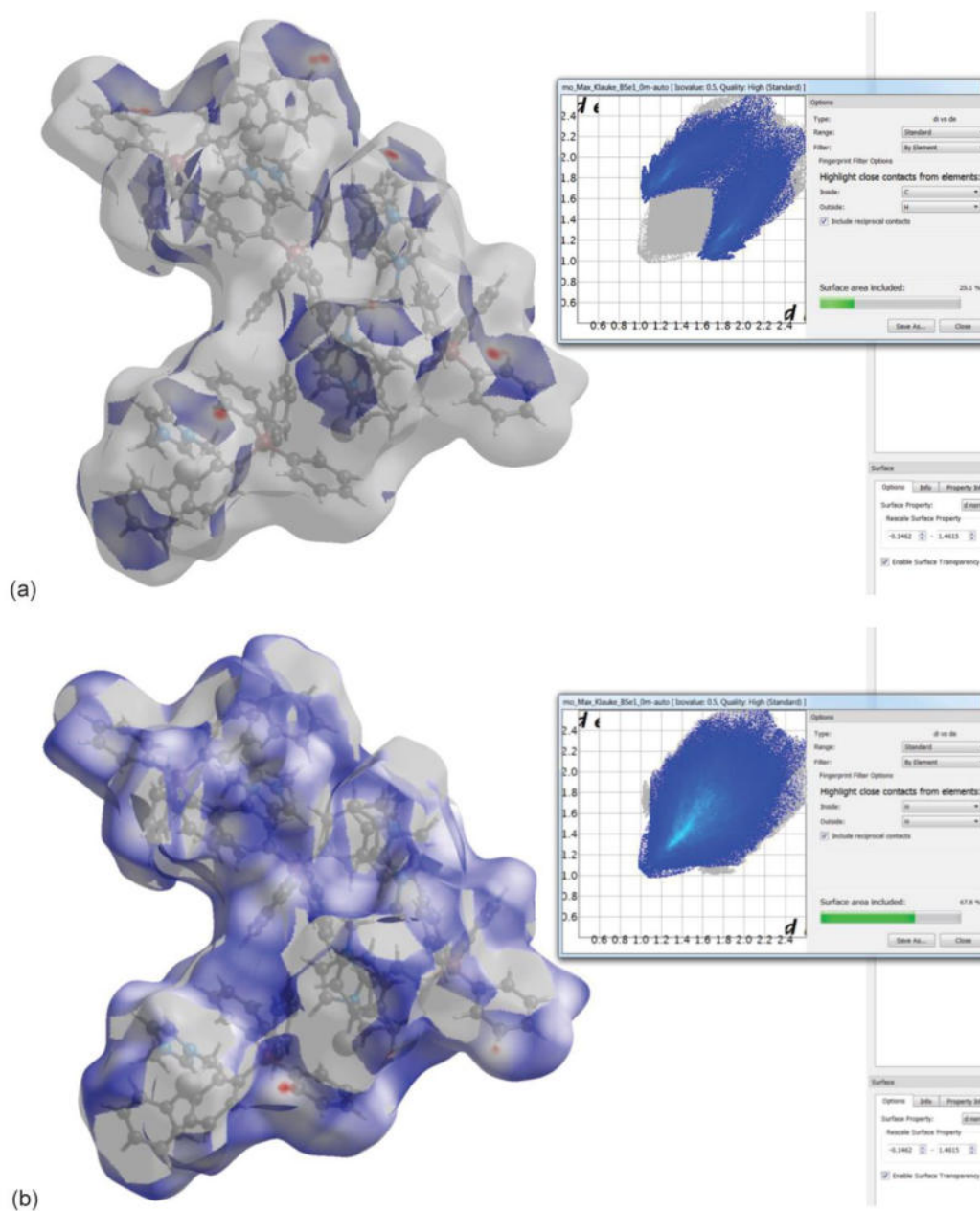
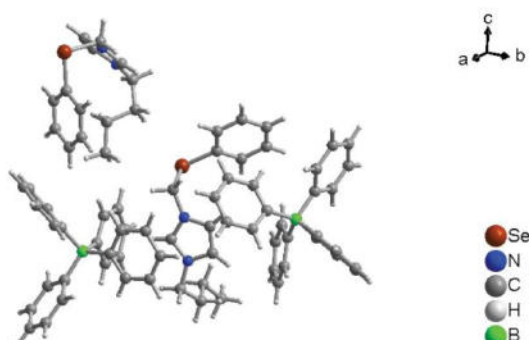
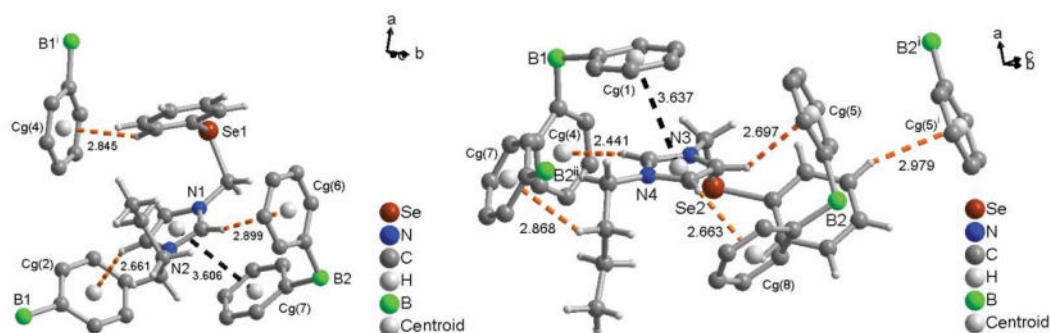


Figure S38. Relative contributions to the Hirshfeld surface area for the various close intermolecular contacts in **2-BPh₄** as graphical presentation of Hirshfeld surface with 2D fingerprint plot (d_i – abscissa and d_e – ordinate are the distances from the surface to the nearest atom interior and exterior to the surface, respectively).

(a) C...H. Significant C-H... π interactions, as 'Wings' at the upper left and lower right in the 2D fingerprint plot that are characteristic of stronger C-H... π interactions.^[5b]

(b) H...H.

***N*-butyl-*N'*-[(Phenylseleno)methylene]imidazolium tetraphenylborate (3-BPh₄)****Figure S39.** Full asymmetric unit of compound **3-BPh₄**.**Figure S40.** Short C-H... π contact (orange dashed lines) and short π - π -contacts (black dashed lines) of each cation of compound **3-BPh₄** (only the relevant parts of the anions shown, H-Atoms of the anions have been omitted for clarity).**Table S9.** Analysis of Short Ring-Interactions with Cg-Cg Distances < 6.0 Å, Alpha < 20.000 Deg. and Beta < 60.0 Deg.

- Cg(I) = Plane number I (= ring number in () above)
- Alpha = Dihedral Angle between Planes I and J (Deg)
- Beta = Angle Cg(I)→Cg(J) or Cg(I)→Me vector and normal to plane I (Deg)
- Gamma = Angle Cg(I)→Cg(J) vector and normal to plane J (Deg)
- Cg-Cg = Distance between ring Centroids (Å.)
- CgI_Perp = Perpendicular distance of Cg(I) on ring J (Å.)
- CgJ_Perp = Perpendicular distance of Cg(J) on ring I (Å.)
- Slippage = Distance between Cg(I) and Perpendicular Projection of Cg(J) on Ring I (Å.).

Cg(I)	Res(I)	Cg(J)	[ARU(J)]	Cg-Cg	Alpha	Beta	Gamma	CgI_Perp	CgJ_Perp	Slippage
Cg(1)	[1]	-> Cg(11)	[1555.04]	3.6369(18)	8.45(16)	18.7	27.1	3.2369(14)	-3.4441(12)	1.778
Cg(7)	[2]	-> Cg(9)	[3666.03]	3.6059(19)	6.70(17)	22.5	28.8	3.1597(13)	3.3318(13)	1.523
Cg(8)	[2]	-> Cg(8)	[3565.02]	5.526(3)	0.0(2)	56.2	56.2	3.0717(18)	3.0716(18)	4.594
Cg(9)	[3]	-> Cg(7)	[3666.02]	3.6056(19)	6.70(17)	28.8	22.5	3.3316(13)	3.1597(13)	1.737
Cg(11)	[4]	-> Cg(1)	[1555.01]	3.6368(18)	8.45(16)	27.1	18.7	-3.4441(12)	3.2369(14)	1.658
Min or Max				3.538	0.0	2.5	89.4	-4.811	-5.900	

[1555] = X,Y,Z

[3666] = 1-X,1-Y,1-Z

[3565] = -X,1-Y,-Z

(Significant contacts are highlighted in yellow – reciprocal contacts are not highlighted)

Cg(1) = C(15)–C(16)–C(17)–C(18)–C(19)–C(20)

Cg(7) = C(65)–C(66)–C(67)–C(68)–C(69)–C(70)

Cg(9) = N(1)–C(6)–C(5)–N(2)–C(7)

Cg(11) = N(3)–C(44)–C(43)–N(4)–C(45)

Table S10. Analysis of X-H...Cg(Pi-Ring) Interactions (H...Cg < 3.0 Å. - Gamma < 30.0 Deg)

- Cg(J) = Center of gravity of ring J (Plane number above)

- H-Perp = Perpendicular distance of H to ring plane J

- Gamma = Angle between Cg-H vector and ring J normal

- X-H...Cg = X-H-Cg angle (degrees)

- X...Cg = Distance of X to Cg (Å)

- X-H, Pi = Angle of the X-H bond with the Pi-plane (i.e. Perpendicular = 90 degrees, Parallel = 0 degrees)

X-H(I)	Res(I)	Cg(J)	[ARU(J)]	H...Cg	H-Perp	Gamma	X-H...Cg	X...Cg	X-H, Pi
C(5)-H(5)	[3]	-> Cg(2)	[4455.01]	2.66	-2.65	5.11	133	3.385(4)	42
C(7)-H(7)	[3]	-> Cg(6)	[3666.02]	2.90	2.80	14.92	165	3.823(4)	88
C(14)-H(14A)	[3]	-> Cg(4)	[4555.01]	2.84	-2.84	4.00	147	3.678(4)	61
C(41)-H(41A)	[4]	-> Cg(7)	[3665.02]	2.87	-2.79	13.38	139	3.676(4)	62
C(43)-H(43)	[4]	-> Cg(8)	[1555.02]	2.66	2.55	16.64	125	3.305(4)	51
C(44)-H(44)	[4]	-> Cg(6)	[1555.02]	2.70	-2.58	17.23	138	3.462(3)	65
C(45)-H(45)	[4]	-> Cg(4)	[1555.01]	2.44	2.42	6.91	169	3.378(3)	83
C(51)-H(51)	[4]	-> Cg(5)	[3666.02]	2.98	2.81	19.58	159	3.884(4)	58
Min or Max				2.440	-2.838	4.0	169.00	3.305	88.00

[4455] = -1/2+X, 1/2-Y, 1/2+Z

[3666] = 1-X, 1-Y, 1-Z

[4555] = 1/2+X, 1/2-Y, 1/2+Z

[3665] = 1-X, 1-Y, -Z

[1555] = X, Y, Z

(significant contacts are highlighted in yellow, potential contacts are highlighted in green)

Cg(2) = C(21)–C(22)–C(23)–C(24)–C(25)–C(26)

Cg(4) = C(33)–C(34)–C(35)–C(36)–C(37)–C(38)

Cg(6) = C(59)–C(60)–C(61)–C(62)–C(63)–C(64)

Cg(8) = C(71)–C(72)–C(73)–C(74)–C(75)–C(76)

In the solid-state structure of (PhSeCH₂)Bulm⁺ BPh₄⁻, **3-BPh₄** there are two independent ion pairs in the asymmetric unit. For simplicity these four ion pairs have been analyzed with their enveloping Hirshfeld surface (Figure S41). This enveloping will not give the supramolecular interactions among the two independent ion pairs but we can assume that the interactions from the two independent ion pairs to the surrounding symmetry related ion pairs also reflect the interactions among the independent ones.

The Hirshfeld surface (d_{norm}) **3-BPh₄** displays close intermolecular contacts around CH and CH₂ hydrogen atoms (red spots on the d_{norm} surface) (Figure S41(a)). The most part of the surface is colored blue (representing the sum of longer than van-der-Waals contact distances). The relative contributions to the Hirshfeld surface area due to close intermolecular contacts are summarized in Table S11.

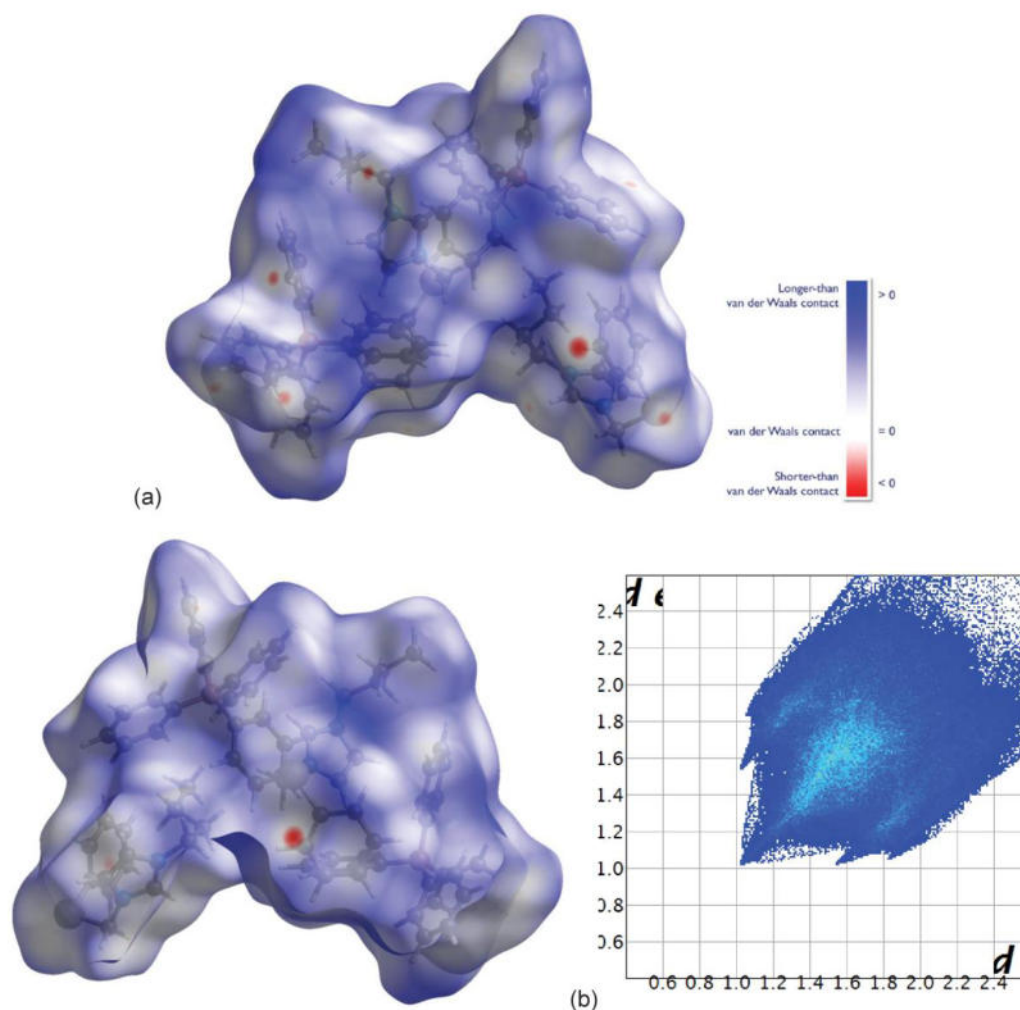


Figure S41. (a) Hirshfeld surface of **3-BPh₄** mapped with the d_{norm} property – with two views from opposite side.^[5c] Red represents the closest contacts, and blue the most distant contacts.

(b) 2D fingerprint plot of **3-BPh₄**. d_i (abscissa) and d_e (ordinate) are the distances from the surface to the nearest atom interior and exterior to the surface, respectively. For a breakdown of the fingerprint plot into the contributions from Se $\cdots$ all, C $\cdots$ H, H $\cdots$ H close intermolecular contacts (see Table S11 and Figure S42 and S43).

Table S11. Percent contributions of close supramolecular interactions to Hirshfeld surface in **3-BPh₄**.^a

Interaction (inside $\cdots$ outside)	Percent (%)	Figure
Se $\cdots$ all and all $\cdots$ Se	5.5	Figure S41
C $\cdots$ H (i.e. C–H $\cdots$ p) ^[a]	23.1	Figure S43(a)
H $\cdots$ H ^[a]	70.2	Figure S43(b)
Sum	98.8	

[a] includes reciprocal contacts.

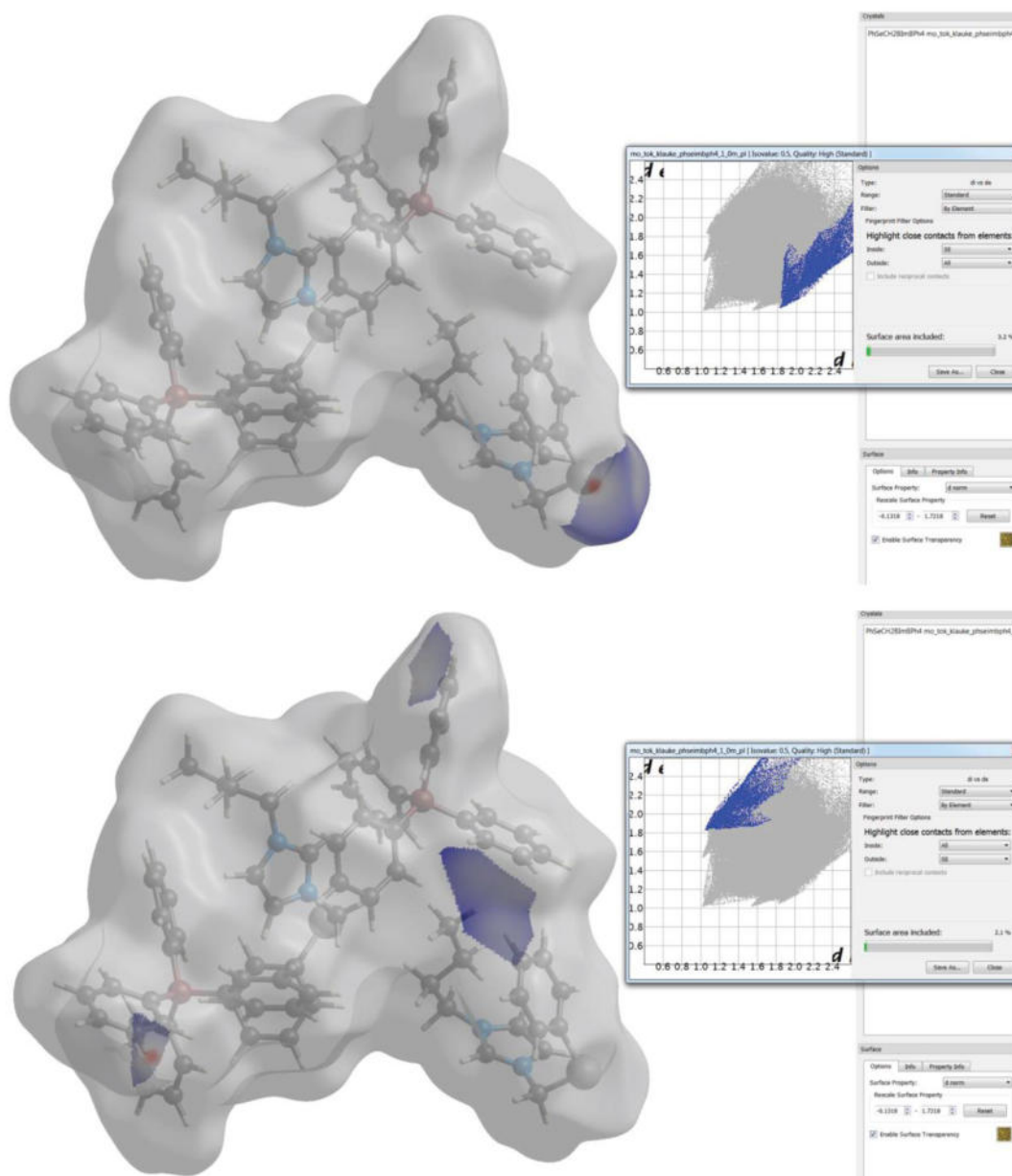


Figure S42. Relative contributions to the Hirshfeld surface area for the various close intermolecular contacts in **3-BPh₄** as graphical presentation of Hirshfeld surface with 2D fingerprint plot (d_i – abscissa and d_e – ordinate are the distances from the surface to the nearest atom interior and exterior to the surface, respectively).

The share of Se⋯all is 3.2%, the one of all⋯Se is 2.1%, together 5.3%.

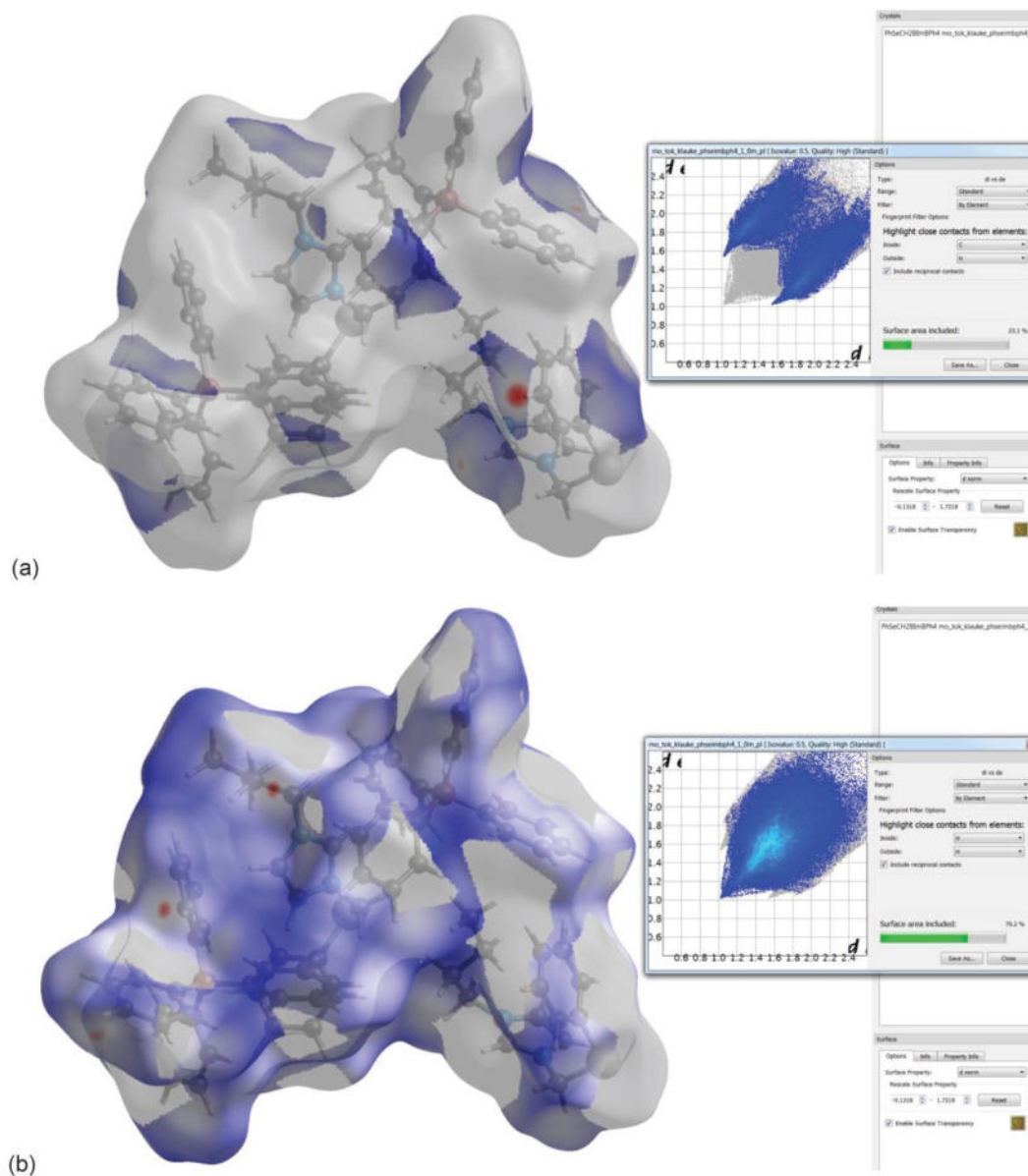


Figure S43. Relative contributions to the Hirshfeld surface area for the various close intermolecular contacts in **3-BPh₄** as graphical presentation of Hirshfeld surface with 2D fingerprint plot (d_i – abscissa and d_e – ordinate are the distances from the surface to the nearest atom interior and exterior to the surface, respectively).

(a) C...H. 'Wings' at the upper left and lower right in the 2D fingerprint plot that are characteristic of stronger C–H...p interactions are not very prominent.^[5b]

(b) H...H.

Results of the density measurements

Table S12. Density measurements for the three ILs 1-, 2- and 3-NTf₂.

T / K	p / bar	ρ / kg/m ³
1-NTf₂		
298.15	1	1601.64
313.15	1	1584.49
323.15	1	1573.27
333.15	1	1563.66
2-NTf₂ [a]		
298.15	1	849.25
313.15	1	832.60
323.15	1	822.00
333.14	1	810.25
3-NTf₂		
298.15	1	1511.94
313.15	1	1497.35
323.15	1	1489.02
333.15	1	1478.64

[a] mixed density with ACN, 14.78 w% 3-NTf₂

II Results of the QCM-measurements

Table S13. Results for vapor pressure temperature dependence and vaporization enthalpies $\Delta_l^g H_m^o(T)$ determined by QCM for studied ionic liquids.

Run	T / K	$10^6 \cdot p_{\text{sat}}^* / \text{Pa}$	T^{-1} / K^{-1}	$R \cdot \ln(p_{\text{sat}}^* / p^o)$	$\frac{\Delta_l^g H_m^o(T)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2-NTf₂					
$\ln(p_{\text{sat}}^* / p^o) = -\frac{73804}{R} - \frac{123618}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{95}{R} \left(\frac{T_0}{T} - 1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right), T_0 = 388.1 \text{ K}$					
1	402.89	47	0.002482	-178.6	122.2
	398.20	30	0.002511	-182.3	122.7
	393.42	20	0.002542	-185.8	123.1
	388.57	13	0.002574	-189.5	123.6
	383.67	7.8	0.002606	-193.5	124.0
	378.70	4.5	0.002641	-198.1	124.5
	373.74	2.7	0.002676	-202.4	125.0
	368.76	1.5	0.002712	-207.1	125.4
2	402.98	47	0.002481	-178.6	122.2
	398.28	31	0.002511	-182.1	122.7
	393.49	20	0.002541	-185.7	123.1
	388.63	12	0.002573	-189.9	123.6
	383.70	7.5	0.002606	-193.9	124.0
	378.74	4.5	0.002640	-198.1	124.5
	373.83	2.7	0.002675	-202.4	125.0
3	405.46	60	0.002466	-176.6	122.0
	400.75	39	0.002495	-180.1	122.4
	395.88	24	0.002526	-184.0	122.9
	391.05	16	0.002557	-187.7	123.3
	386.19	9.8	0.002589	-191.6	123.8
	381.28	5.9	0.002623	-195.9	124.3
	376.33	3.4	0.002657	-200.4	124.7
3-NTf₂					
$\ln(p_{\text{sat}}^* / p^o) = -\frac{76617}{R} - \frac{132004}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{121}{R} \left(\frac{T_0}{T} - 1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right), T_0 = 391.3 \text{ K}$					
1	413.14	50	0.002420	-178.0	129.4
	408.26	32	0.002449	-181.9	130.0
	403.39	20	0.002479	-185.7	130.5
	398.48	12	0.002510	-189.8	131.1
	393.57	7.5	0.002541	-193.8	131.7
	388.62	4.4	0.002573	-198.2	132.3
	383.65	2.6	0.002607	-202.7	132.9
	378.67	1.5	0.002641	-207.3	133.5
	373.68	0.87	0.002676	-211.8	134.1
	368.69	0.47	0.002712	-216.8	134.7
2	415.59	61	0.002406	-176.4	129.1
	410.77	39	0.002434	-180.0	129.7
	405.91	25	0.002464	-183.9	130.2
	400.92	15	0.002494	-187.9	130.8
	396.00	9.4	0.002525	-192.0	131.4
	391.06	5.8	0.002557	-196.0	132.0
	386.08	3.4	0.002590	-200.4	132.6

	381.08	2.0	0.002624	-204.8	133.2
	376.07	1.1	0.002659	-209.5	133.9
	371.08	0.66	0.002695	-214.0	134.5
3	413.03	50	0.002421	-178.1	129.4
	408.25	32	0.002449	-181.8	130.0
	403.49	20	0.002478	-185.6	130.5
	398.56	12	0.002509	-189.7	131.1
	393.68	7.5	0.002540	-193.8	131.7
	388.78	4.4	0.002572	-198.3	132.3
	383.83	2.7	0.002605	-202.4	132.9
	378.84	1.5	0.002640	-207.0	133.5
	373.80	0.88	0.002675	-211.7	134.1
	368.76	0.46	0.002712	-217.0	134.7
1-NTf₂					
$\ln(p_{\text{sat}}^*/p^0) = -\frac{80356}{R} - \frac{155202}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{89}{R} \left(\frac{T_0}{T} - 1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right), T_0 = 407.3 \text{ K}$					
1	423.03	29	0.002364	-182.6	153.8
	418.01	14	0.002392	-188.4	154.3
	412.99	6.9	0.002421	-194.5	154.7
	407.97	3.7	0.002451	-199.6	155.1
	402.96	2.4	0.002482	-203.4	155.6
	397.95	1.4	0.002513	-207.6	156.0
	392.82	0.86	0.002546	-211.9	156.5
	387.81	0.56	0.002579	-215.4	156.9
	382.80	0.35	0.002612	-219.2	157.4
	377.81	0.26	0.002647	-221.9	157.8
2	428.33	57	0.002335	-177.0	153.3
	423.32	27	0.002362	-183.1	153.8
	418.32	13	0.002390	-189.1	154.2
	413.33	6.5	0.002419	-195.0	154.7
	408.36	3.9	0.002449	-199.2	155.1
	403.38	2.4	0.002479	-203.4	155.6
	398.40	1.4	0.002510	-207.9	156.0
	393.41	1.0	0.002542	-210.7	156.4
3	433.40	194	0.002307	-166.8	152.9
	428.41	99	0.002334	-172.4	153.3
	423.42	43	0.002362	-179.3	153.8
	418.45	19	0.002390	-186.3	154.2
	413.44	4.7	0.002419	-197.7	154.7
	408.46	3.4	0.002448	-200.4	155.1
	403.47	2.0	0.002478	-204.9	155.5
	398.50	1.7	0.002509	-206.3	156.0
	393.51	1.2	0.002541	-209.4	156.4
4	433.10	110	0.002309	-171.5	152.9
	428.09	54	0.002336	-177.5	153.4
	423.07	19	0.002364	-185.9	153.8
	418.07	9.1	0.002392	-192.3	154.2
	412.95	5.9	0.002422	-195.9	154.7
	407.93	3.8	0.002451	-199.6	155.2
	402.92	3.1	0.002482	-201.2	155.6
	398.10	1.8	0.002512	-205.6	156.0
	393.32	1.2	0.002542	-209.2	156.5

3 Ergebnisse und Diskussion

	388.35	0.85	0.002575	-211.9	156.9
[Ph-C₄mim][NTf₂] Ref [6]					
$\ln(p_{\text{sat}}^*/p^o) = -\frac{73667}{R} - \frac{132275}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{65}{R} \left(\frac{T_0}{T} - 1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right), T_0 = 384.8 \text{ K}$					
1	407.99	102	0.002451	-172.1	130.8
	403.02	65	0.002481	-175.9	131.1
	397.90	39	0.002513	-180.0	131.4
	392.88	24	0.002545	-184.0	131.7
	387.84	14	0.002578	-188.6	132.1
	382.82	7.9	0.002612	-193.4	132.4
	377.80	4.6	0.002647	-198.0	132.7
	372.79	2.6	0.002682	-202.7	133.1
	367.79	1.5	0.002719	-207.3	133.4
	362.83	0.80	0.002756	-212.4	133.7
2	402.95	64	0.002482	-176.1	131.1
	397.90	38	0.002513	-180.3	131.4
	392.89	24	0.002545	-184.1	131.7
	387.82	13	0.002578	-189.0	132.1
	382.81	8.2	0.002612	-193.1	132.4
	377.78	4.5	0.002647	-198.1	132.7
	372.77	2.6	0.002683	-202.8	133.1
	367.76	1.5	0.002719	-207.2	133.4
	362.80	0.8	0.002756	-212.2	133.7
3	405.42	80	0.002467	-174.2	130.9
	400.37	50	0.002498	-178.1	131.3
	395.33	30	0.002530	-182.3	131.6
	390.31	18	0.002562	-186.5	131.9
	385.29	11	0.002595	-191.0	132.2
	380.26	6.1	0.002630	-195.5	132.6
	375.23	3.5	0.002665	-200.1	132.9
	370.22	1.9	0.002701	-205.2	133.2
[C₃Py][NTf₂] Ref [7]					
$\ln(p_{\text{sat}}^*/p^o) = -\frac{73469}{R} - \frac{128081}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{66}{R} \left(\frac{T_0}{T} - 1 - \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right), T_0 = 398.2 \text{ K}$					
1	419.89	163	0.002382	-168.2	126.7
	414.87	105	0.002410	-171.9	127.0
	409.86	67	0.002440	-175.6	127.3
	404.90	43	0.002470	-179.3	127.6
	399.92	27	0.002501	-183.3	128.0
	394.99	17	0.002532	-187.2	128.3
	390.04	10	0.002564	-191.4	128.6
	385.07	6.1	0.002597	-195.6	128.9
	380.09	3.5	0.002631	-200.1	129.3
	375.10	2.1	0.002666	-204.5	129.6
2	422.39	210	0.002367	-166.1	126.5
	417.38	136	0.002396	-169.7	126.8
	412.40	88	0.002425	-173.4	127.1
	407.44	56	0.002454	-177.1	127.5
	402.49	36	0.002485	-180.9	127.8
	397.54	22	0.002515	-184.7	128.1
	392.59	14	0.002547	-188.8	128.5
	387.61	8.2	0.002580	-193.1	128.8

382.62	4.8	0.002614	-197.6	129.1
377.65	2.7	0.002648	-202.2	129.4

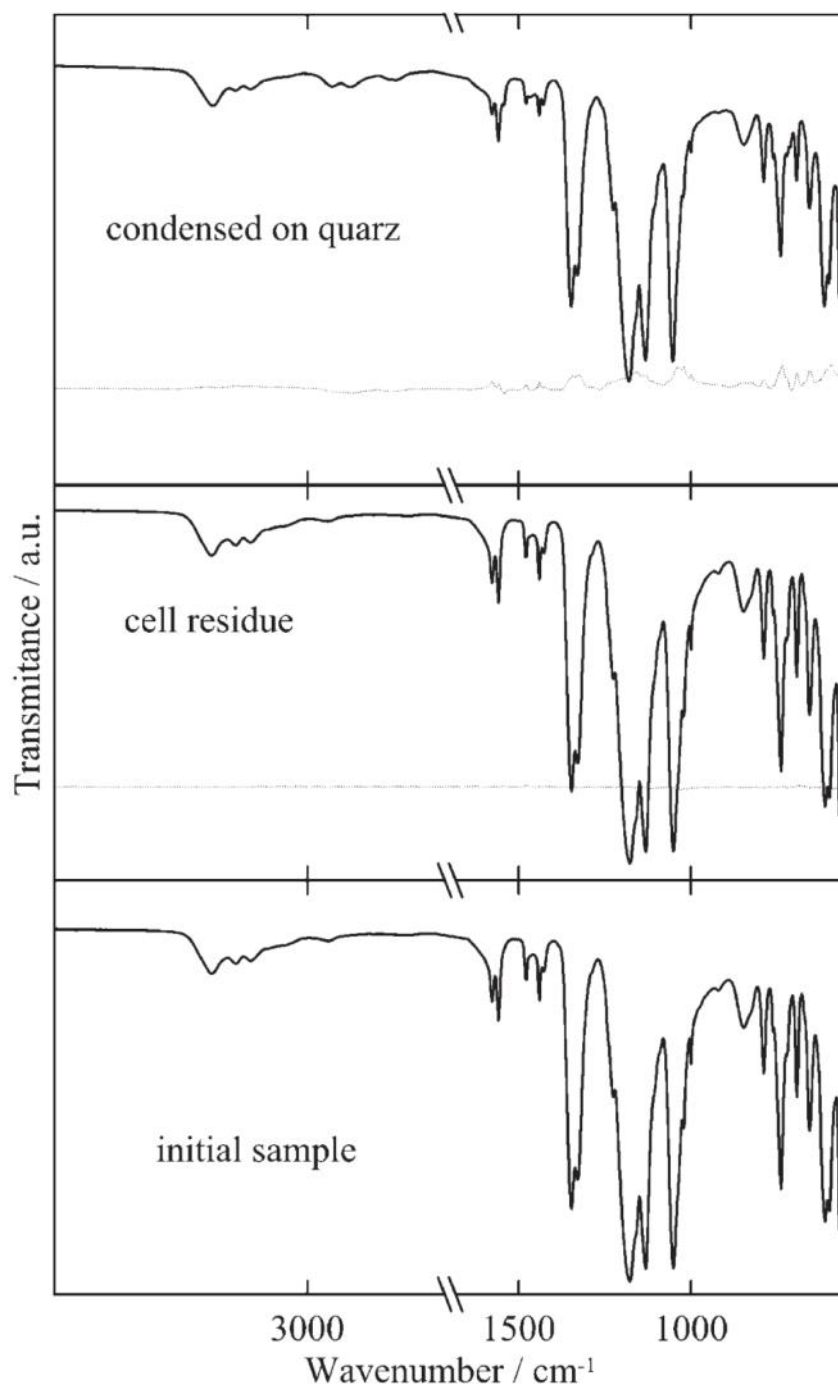


Figure S44. Infrared spectra for IL **2-NTf₂** during the vapor pressure determination with QCM – Langmuir method. (Dotted line corresponds to the difference between presented spectrum and spectrum of the initial sample). All deviations in spectra stems from small amount of sample condensed at the surface of QCM.

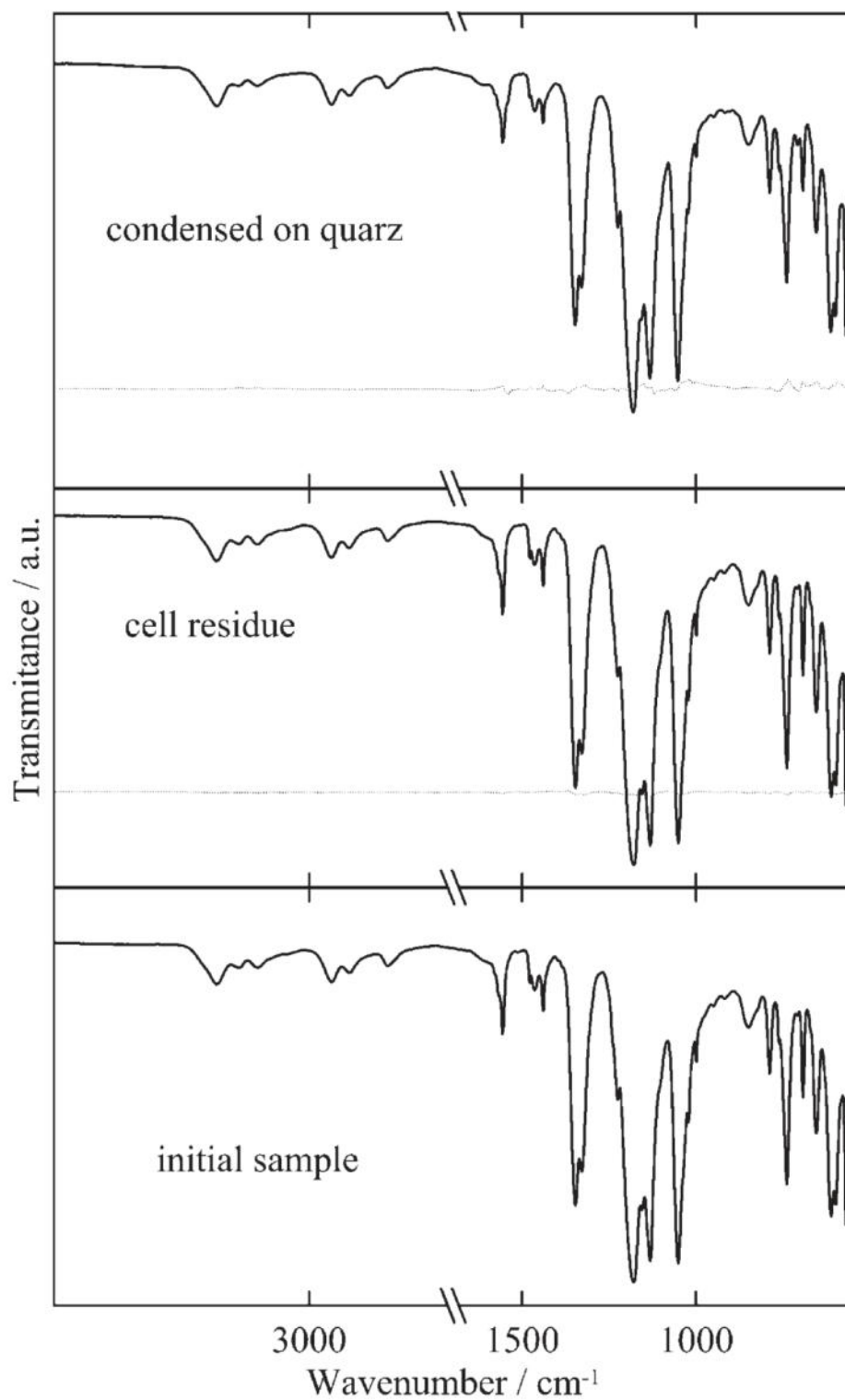


Figure S45. Infrared spectra of IL **3-NTf₂** during vapor pressure determination with QCM – Langmuir method (Dotted line corresponds to the difference between presented spectrum and spectrum of the initial sample).

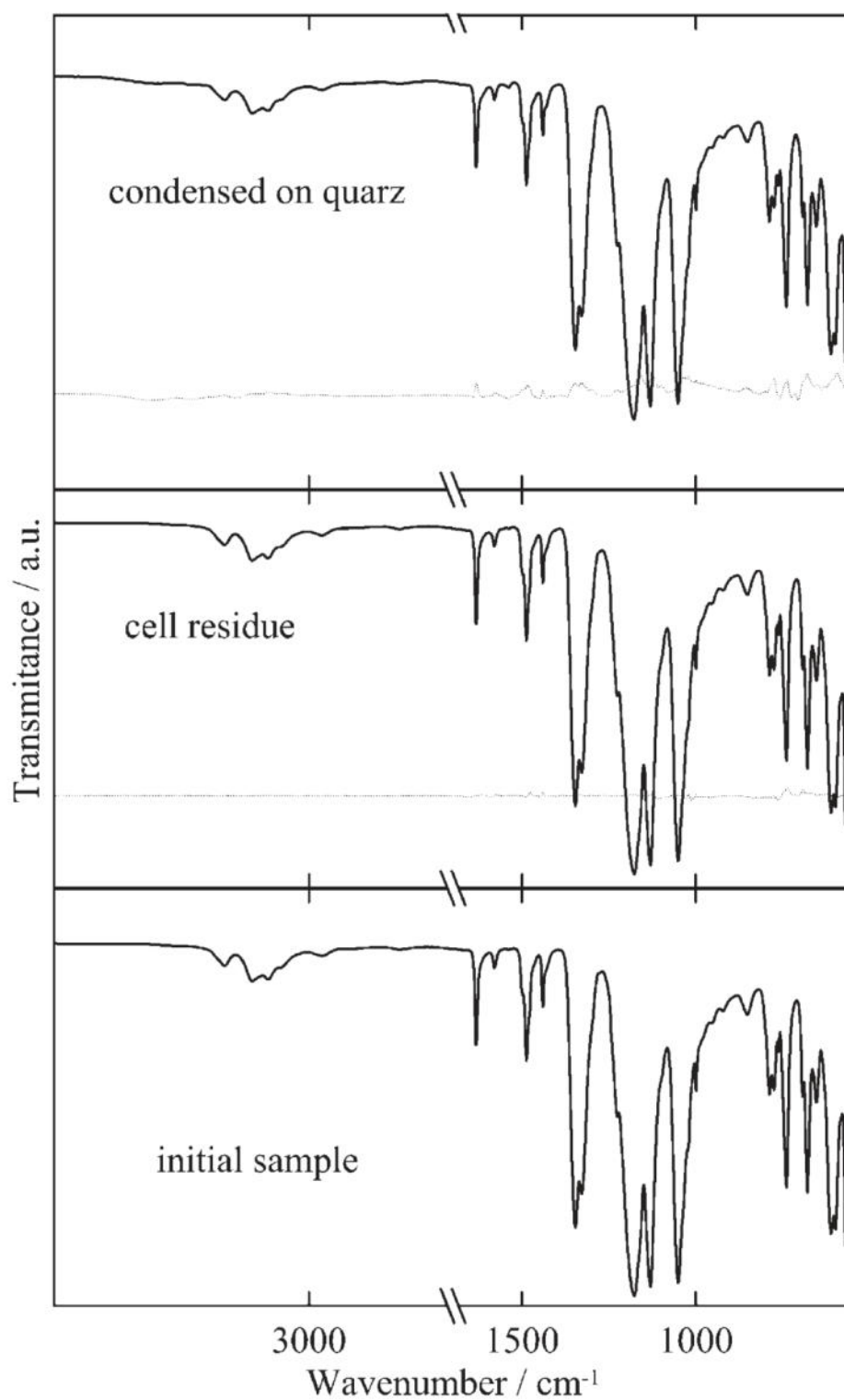


Figure S46. Infrared spectra for 1-NTf₂ during the vapor pressure determination with QCM – Langmuir method (Dotted line corresponds to the difference between presented spectrum and spectrum of the initial sample).

III Nanoparticle synthesis

Method A

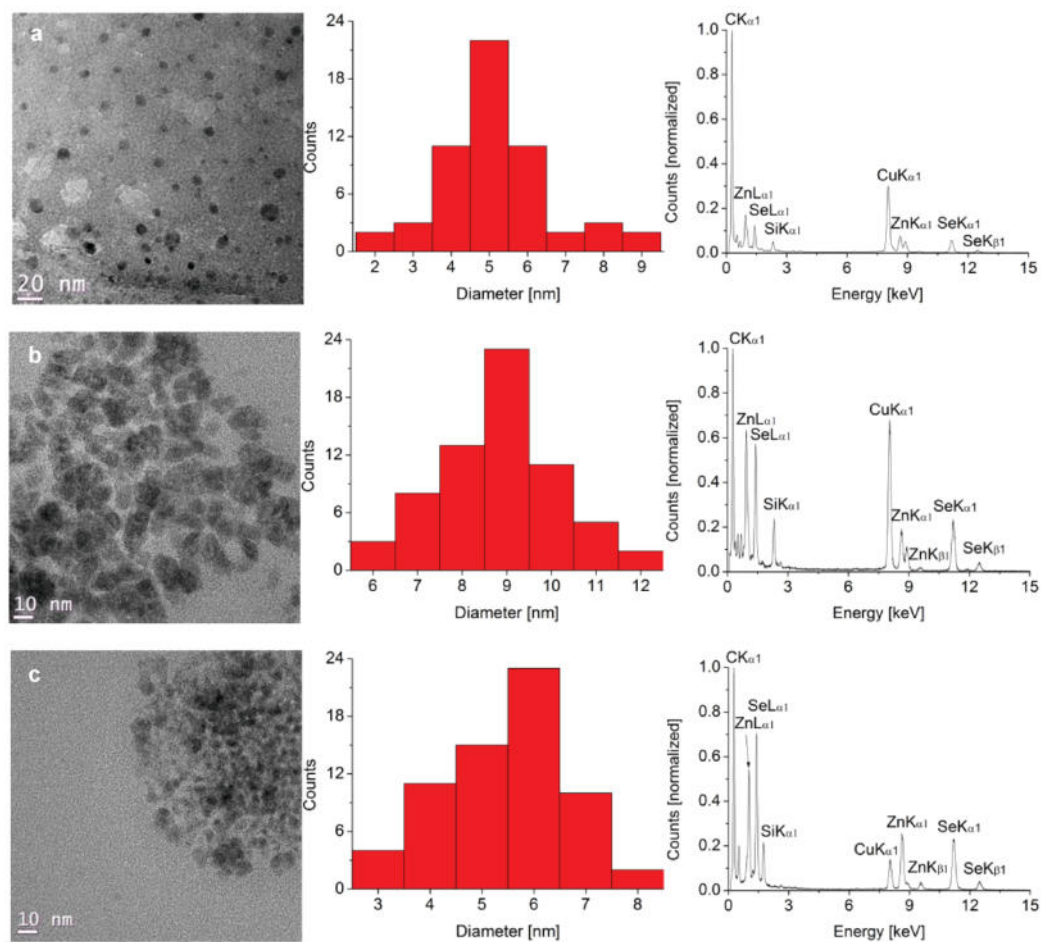


Figure S47. TEM-images, diameter distribution and EDX-Spectra of ZnSe nanoparticles obtained from **method A** from the decomposition of zinc acetate dehydrate in the functionalized ionic liquids (**1-NTf₂** (a), **2-NTf₂** (b) or **3-NTf₂** (c))

Method B

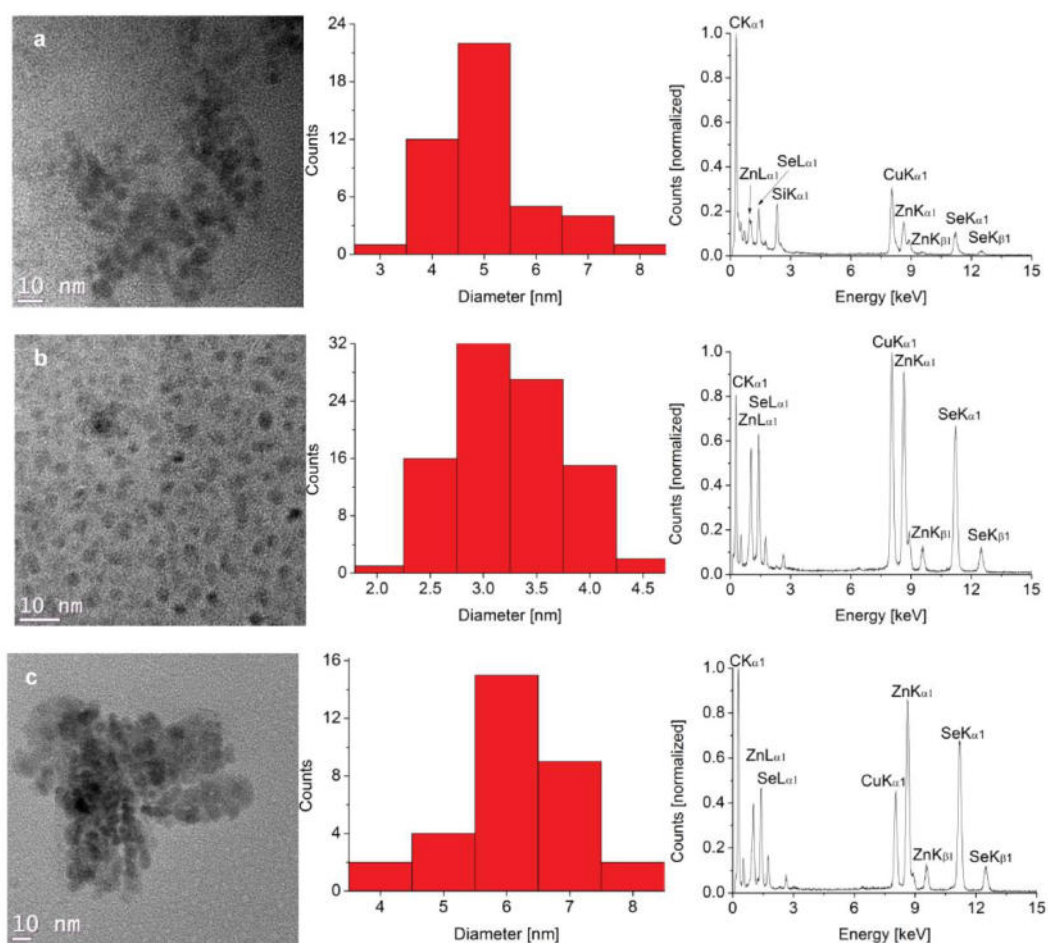


Figure S48. TEM-images, diameter distribution and EDX-Spectra of ZnSe nanoparticles obtained from **method B** from decomposition of zinc acetate dehydrate and the functionalized ionic liquids (1-NTf₂ (a), 2-NTf₂ (b) or 3-NTf₂ (c)) in [BMIm][NTf₂]

-
- [1] (a) H. D. Flack, M. Sadki, A. L. Thompson, D. J. Watkin, *Acta Cryst.*, Sect. A 2011, 67, 21–34. (b) H. D. Flack, G. Bernardinelli, *Chirality* 2008, 20, 681–690. (c) H. D. Flack, G. Bernardinelli, G., *Acta Cryst.*, Sect. A 1999, 55, 908–915. (d) H. D. Flack, *Acta Cryst.*, Sect. A 1983, 39, 876–881.
- [2] X.-J. Yang, F. Drepper, B. Wu, W.-H. Sun, W. Haehnel and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2005, 256–267 and Supplementary Material therein; C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3885–3896.
- [3] (a) V. Lozan, P.-G. Lassahn, C. Zhang, B. Wu, C. Janiak, G. Rheinwald, H. Lang, *Z. Naturforsch. B*, 2003, 58, 1152–1164. (b) C. Zhang, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2001, 627, 1972–1975. (c) C. Zhang, C. Janiak, *J. Chem. Crystallogr.* 2001, 31, 29–35. (d) H.-P. Wu, C. Janiak, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 183–190. (e) C. Janiak, L. Uehlin, H.-P. Wu, P. Klüfers, H. Piotrowski, T. G. Scharmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 3121–3131. (f) H.-P. Wu, C. Janiak, L. Uehlin, P. Klüfers, P. Mayer, *Chem. Commun.* 1998, 2637–2638.
- [4] CrystalExplorer17, Version 17.5; Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; Spackman, P. R.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. © 2005–217 University of Western Australia, 2017. <http://hirshfeldsurface.net>
- [5] (a) J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, *Acta Cryst.* 2004, B60, 627–668. (b) M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *CrystEngComm*, 2002, 4, 378–392. (c) J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem. Commun.*, 2007, 3814–3816.
- [6] D. H. Zaitsau, M. Kaliner, S. Lerch, T. Strassner, V.N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2017, 643, 114–119.
- [7] D. H. Zaitsau, A. V Yermalayeu, V. N. Emel'yanenko, S.P. Verevkin, U. Welz-Biermann, T. Schubert, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, U. Welz-Biermann, T. Schubert, *Sci. China Chem.* 2012, 55, 1525–1531.

3.4 Unveröffentlichte Ergebnisse

3.4.1 Mikrowellengestützte Synthese von PbSe Mikropartikeln in [BMIm][BF₄]

PbSe zählt zusammen mit PbS und PbTe zu den ältesten bekannten Halbleitermaterialien und ist auf Grund seiner besonderen elektronischen Eigenschaften wie einem ausgeprägten Größenquantisierungseffekt oder dem Phänomen der Multi-Exziton-Erzeugung besonders in nanopartikulärer Form interessant (siehe Abschnitt 1.3.2). Für die Synthese solcher PbSe Nanopartikel existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Vorläuferverbindungen, welche unter anderem Selenocarbamato-, Selenodiphosphinato- und Selenoharnstoff-Komplexe umfasst.¹⁰⁷

Wie bereits ausführlich in der Publikation „Bis((dialkylamino)alkylselenolato)metal complexes as precursors for microwave-assisted synthesis of semiconductor metal selenide nanoparticles of zinc and cadmium in the ionic liquid [BMIm][BF₄]“¹²¹ dargelegt, stellen Chelat-Komplexe Amino-funktionalisierter Selenolate äußerst gute Vorläuferverbindungen für die Synthese von ZnSe und CdSe Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten dar. Eine weitere in dieser Hinsicht sehr interessante Verbindung ist der von Kadenrath *et al.*¹⁰⁸ beschriebene Komplex Bis[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethylselenolato]blei(II), welcher bereits für die Synthese von HDA (Hexadecylamin)-stabilisierten PbSe Nanopartikeln genutzt wurde. Diese Verbindung kann analog zu den bereits beschriebenen Zink- und Cadmium-Komplexen durch reduktive Spaltung des Diselenids und einer anschließenden Reaktion mit Pb(OAc)₂ · 3H₂O hergestellt werden (Abbildung 3.1).¹⁰⁸

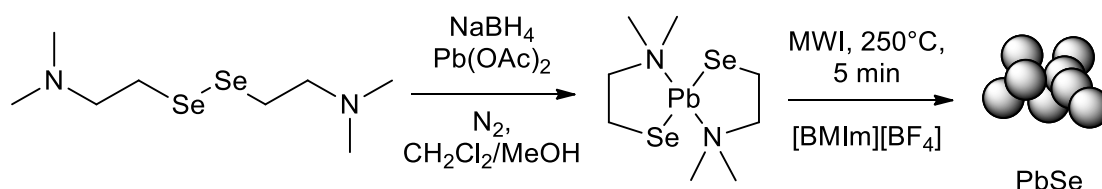


Abb. 3.1: Reaktionsschema für die Synthese von Bis((dialkylamino)alkylselenolato)blei(II)/PbSe Partikel.

Die versuchte Synthese der PbSe Nanopartikel in der ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF₄] erfolgte analog zu der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Synthese von ZnSe und CdSe Nanopartikeln aus Bis((dialkylamino)alkylselenolato)-Komplexen. Hierzu wurde die Vorläuferverbindung zunächst in der [BMIm][BF₄] suspendiert und anschließend 5 bzw. 15 Minuten bei 250 °C in einer mikrowellengestützten Reaktion zersetzt. Die TEM-Aufnahmen der erhaltenen Partikelsuspensionen (Abbildung 3.2) zeigen in beiden Fällen kristalline, nicht-sphärische Partikel mit einer Größe von 110 ± 36 bzw 147 ± 45 nm, wobei die zugehörigen EDX-Spektren sowie Pulverdiffraktogramme wie erwartet die Bildung von PbSe belegen (Abbildungen 3.2 und 3.3). Auf Grund der Größe der Partikel handelt es sich in beiden Fällen allerdings definitionsgemäß nicht mehr um Nanopartikel.

3 Ergebnisse und Diskussion

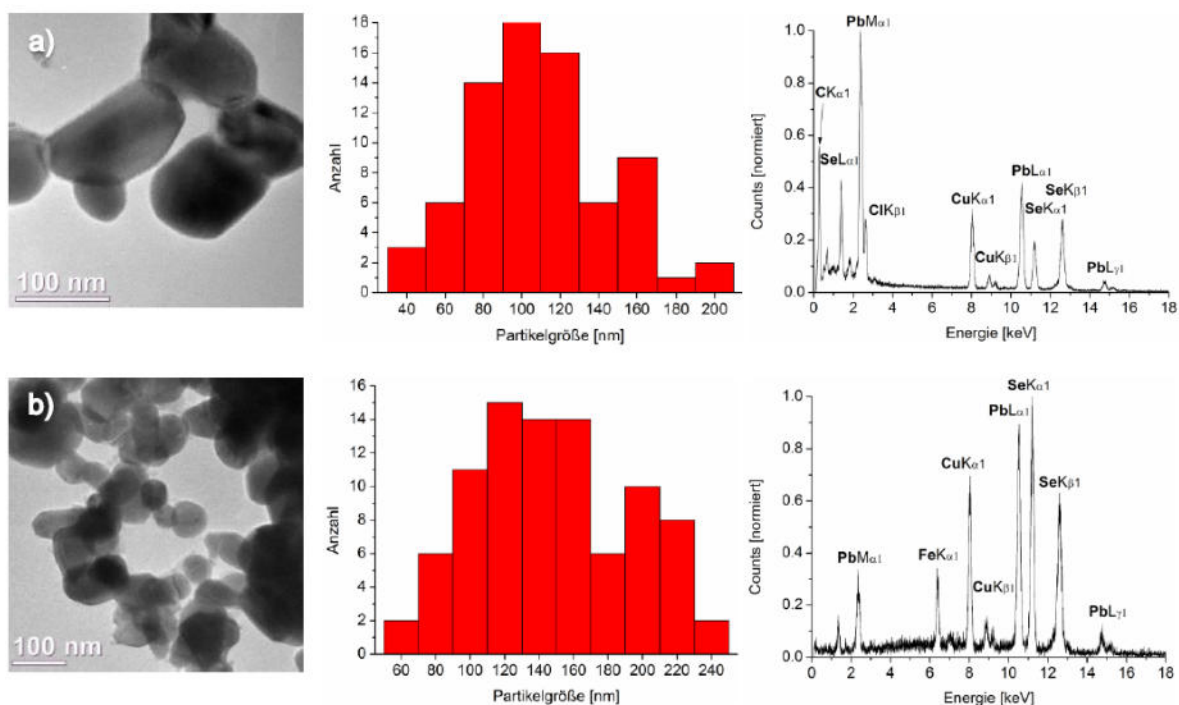


Abb. 3.2: TEM-Aufnahmen, Partikelgrößenverteilungen und EDX-Spektren der PbSe Partikel nach Zersetzung des Bis((dialkylamino)alkylselenolato)blei(II)-Komplexes für 5 min (a) und 15 min (b).

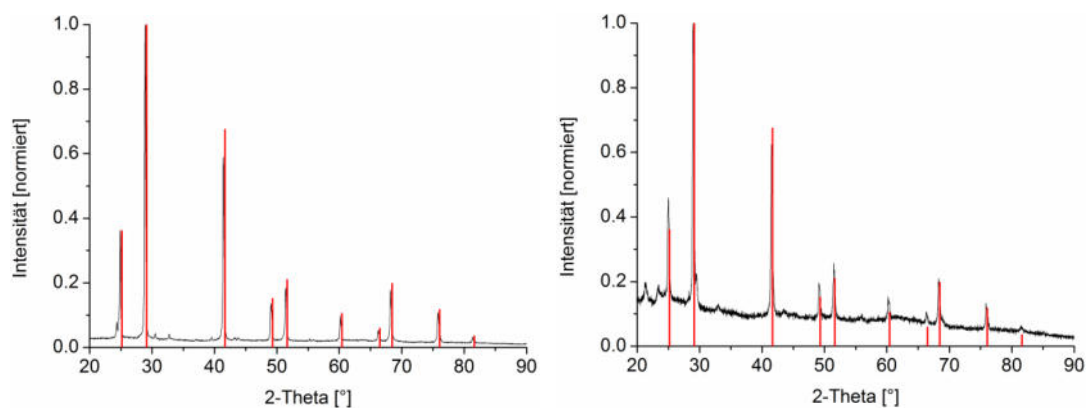


Abb. 3.3: Pulverdiffraktogramme der PbSe Partikel nach Zersetzung des Bis((dialkylamino)alkylselenolato)-blei(II)-Komplexes für 5 min (links) und 15 min (rechts) (COD-ID: 99996665).

Wie bereits bei der mikrowellengestützten Synthese der ZnSe und CdSe Nanopartikel, hat auch bei PbSe eine Verlängerung der Reaktionszeit angesichts der Breite der Partikelgrößenverteilung nur einen geringen Einfluss auf Partikelform und Partikelgröße, womit das Partikelwachstum erwartungsgemäß stark durch die intrinsischen Nanostruktur der ionischen Flüssigkeit beeinflusst zu sein scheint.

3.4.2 Mikrowellengestützte Synthese von CdTe Nanopartikeln und CdTe@TRGO Nanokompositen in [BMIm][BF₄]

Nach Definition der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) gilt Graphen, als isolierte zweidimensionale Monoschicht aus sp₂-hybridisierten Kohlenstoffatomen, welche eine wabenartige Struktur aus sechsgliedrigen Ringen mit einer Kantenlänge von 1.42 Å ausbilden.^{58,109} Es besitzt eine große spezifische Oberfläche,¹¹⁰ ist elektrisch und thermisch leitend¹¹⁰ und zeigt zudem eine hohe mechanische Festigkeit.¹¹¹ Seine außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften sind auf dessen spezielle Bandstruktur zurückführen, wonach sich die Leitungs- und Valenzband nur an den Dirac-Punkten treffen. Graphen gilt somit als „Zero-Gap“-Halbleiter, dessen Elektronen sich formal nach dem „Tight-Binding-Modell“ wie ultrarelativistische Teilchen ohne Masse verhalten.¹¹² Daraus resultierend zeigt Graphen eine bemerkenswerte Elektronenmobilität bei Raumtemperatur mit Werten von 15000 – 20000 cm²·V⁻¹·s⁻¹.¹¹³ Elektronen und Lochmobilität sind annähernd identisch und zudem kaum von der Temperatur abhängig. Die Kombination aus einer hohen spezifischen Oberfläche und der hohen Mobilität der Ladungsträger macht Graphen und seine Derivate in Verbindung mit halbleitenden Nanopartikeln für photokatalytische und photovoltaische Anwendungen außerordentlich interessant.¹¹⁴ In diesem Bezug ist die Kombination mit CdTe auf Grund der in Abschnitt 1.3.1 beschriebenen Eigenschaften des II-VI-Verbindungshalbleiters für die Photovoltaik besonders attraktiv.¹¹⁵ Häufig werden für die Herstellung solcher Nanokomposite anstelle von Graphen auch Graphitoxid (GO) und thermisch reduziertes Graphitoxid (TRGO) verwendet, da bei diesen Verbindungen durch an der Oberfläche befindliche Sauerstoff-Funktionalitäten eine effektive Trägerung der Partikel auf dem Material erfolgen kann.¹¹⁶

Ein weiteres interessantes Forschungsgebiet in Bezug auf Graphen stellt die Verwendung ionischer Flüssigkeiten und die Untersuchung dieses Graphen/IL-Interfaces dar.¹¹⁷ So konnte unter Anderem gezeigt werden, dass ionische Flüssigkeiten auf Grund ihrer hohen Oberflächenspannung und ihrer intrinsischen Nanostruktur, ohne direktes Einwirken von außen, in der Lage sind bei Raumtemperatur Graphen aus Graphit herauszulösen, zu exfolieren und zu stabilisieren.¹¹⁸ Diese Vorzüge ionischer Flüssigkeiten können in ähnlicher Weise, wie in Abschnitt 1.2.1 beschrieben, in der Synthese von Nanopartikeln genutzt werden und treten besonders bei der Herstellung von Graphen-Nanokompositen zum Vorschein. Dabei unterstützen ionische Flüssigkeiten zum Einen die Exfoliation der entsprechenden Graphenspezies und fungieren zum Anderen als Templat für die Bildung von Nanopartikeln aus molekularen Vorläufern. Auf diese Art und Weise gelang bereits die Synthese diverser Nanokomposite auf Basis von Graphen, GO oder TRGO.¹¹⁹

3 Ergebnisse und Diskussion

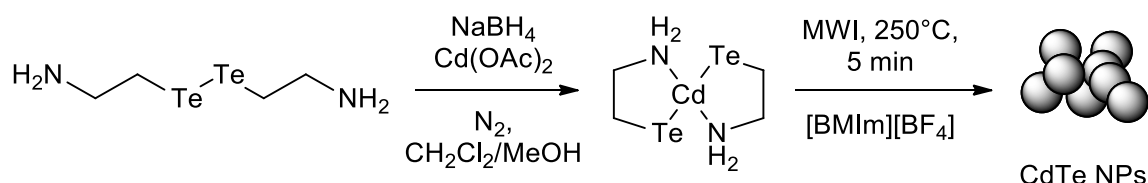


Abb. 3.4: Reaktionsschema für die Synthese von Bis(2-aminoethyltellurolato)cadmium(II)/CdTe-Nanopartikeln

Für die Synthese von CdTe Nanopartikeln wurde versucht in Analogie zu den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Komplexverbindungen zunächst Bis(2-aminoethyl)ditellurid¹²⁰ und ausgehend von diesem den Komplex Bis(2-aminoethyltellurolato)cadmium(II) herzustellen (Abbildung 3.4), wobei eine weiterführende Aufklärung der Struktur noch aussteht und die Bildung polymerer Spezies oder die Oxidation der Verbindung möglich ist. Nichtsdestotrotz wurde die Verbindung nachfolgend auf ihre Eignung für die Synthese von CdTe Nanopartikeln in der ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF₄] überprüft, um unter anderem einen möglichen Effekt des TRGO auf die Synthese zu festzustellen. Hierzu wurde der Komplex, entsprechend einer Menge von 5 mg CdTe, in der ionischen Flüssigkeit für mehrere Stunden suspendiert und in einer mikrowellengestützten Reaktion bei 250 °C für 5 Minuten zersetzt.

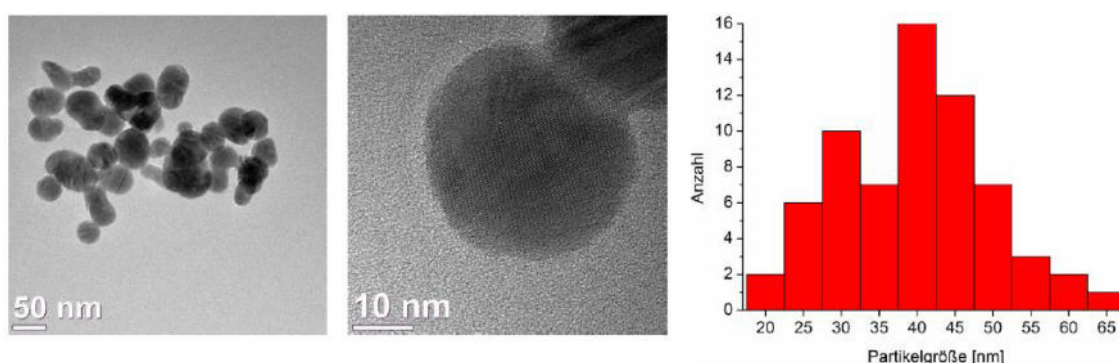


Abb. 3.5: HR-TEM-Aufnahmen der, durch Zersetzung des Bis(2-aminoethyltellurolato)cadmium(II)-Komplexes erhaltenen, CdTe Nanopartikel.

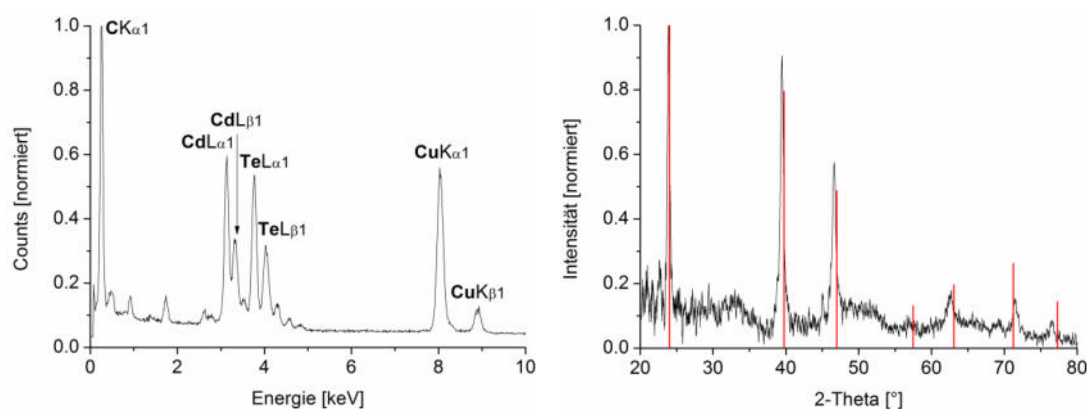


Abb. 3.6: EDX-Spektrum (links) und Pulverdiffraktogramm (COD-ID: COD-ID: 1010539) (rechts) der, durch Zersetzung des Bis(2-aminoethyltellurolato)cadmium(II)-Komplexes erhaltenen, CdTe Nanopartikel.

Wie in Abbildung 3.5 anhand der TEM-Aufnahmen, der auf diesem Weg hergestellten Partikeldispersion gezeigt ist, wurden kristalline, meist sphärische und wenig agglomerierte Partikel mit einer Größe von 40 ± 10 nm erhalten. Das zugehörige EDX-Spektrum sowie ein aufgenommenes Pulverdiffraktogramm der Partikel belegen dabei die Bildung von CdTe (Abbildung 3.6). Damit ist der Radius der Partikel deutlich größer als der Bohr'scher Radius der Exzitone in CdTe mit 6.5 nm,^{79b} weshalb keine ausgeprägte Größenquantisierung zu erwarten ist.

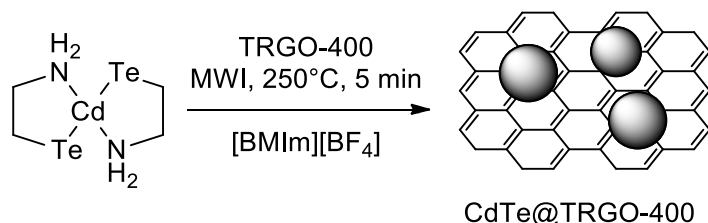


Abb. 3.7: Reaktionsschema für die Synthese des CdTe@TRGO-400 Nanokomposits.

Da die Synthese von CdTe Nanopartikeln im Grunde erfolgreich verlief, wurde anschließend der Tellurolato-Komplex zusammen mit TRGO-400 in einer mikrowellen-gestützten Reaktion zum gewünschten Nanokomposit umgesetzt (Abbildung 3.7). Hierzu wurden der Komplex entsprechend einer Menge von 5 mg CdTe sowie 5 mg des Graphenderivats in einem Mikrowellengefäß in der ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF₄] über Nacht suspendiert und nachfolgend für 5 Minuten bei 250°C in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Die in Abbildung 3.8 aufgeführten TEM-Aufnahmen des erhaltenen Produkts zeigen kristalline, sphärische und weitestgehend separierte Partikel mit einer Größe von 41 ± 18 nm, die sich ausschließlich auf dem TRGO befinden. Ein aufgenommenes EDX-Spektrum und das zugehörige Pulverdiffraktogramm verweisen, wie erwartet, auf die Bildung von CdTe (Abbildung 3.9). Im Vergleich zu der Synthese ohne TRGO zeigen sich keine Effekte durch Verwendung des Graphenderivats auf Kristallinität, Partikelform, Partikelgröße oder Breite der Verteilung der hergestellten CdTe Nanopartikel.

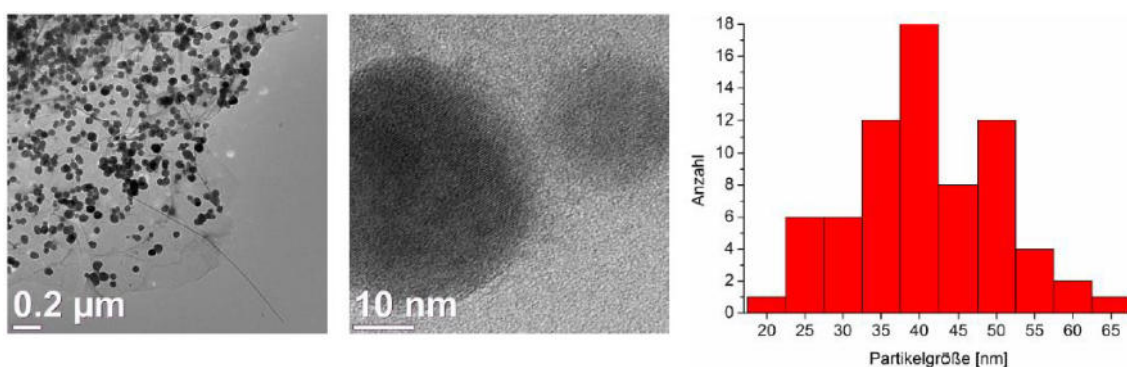


Abb. 3.8: HR-TEM-Aufnahmen des erhaltenen CdTe@TRGO-400 Nanokomposits.

3 Ergebnisse und Diskussion

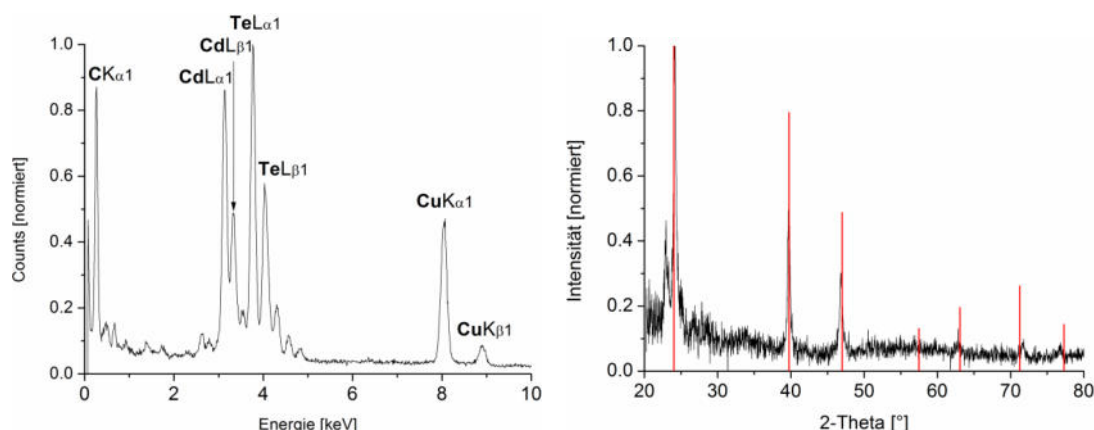


Abb. 3.9: EDX-Spektrum (links) und Pulverdiffraktogramm (rechts) von CdTe@TRGO-400 (COD-ID: 1010539).

3.4.3 Di(bis(*N,N*-dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat

Übergangsmetall-Komplexe neutraler oder anionischer Liganden, welche sowohl Selen- als auch Stickstoff-Donorfunktionalitäten enthalten, stellen, wie bereits in Abschnitt 3.1 dargelegt, äußerst gute Vorläuferverbindungen für die Synthese von Metallselenid Nanopartikeln dar.¹²¹ Unter dieser Klassifizierung lassen sich in erster Linie entsprechende Selenolate sowie die Komplexe von Selenoethern zusammenfassen, bei denen es sich in der Regel um luft- und feuchtigkeitsstabile Verbindungen handelt.^{101,108,122}

Komplexe stickstofffunktionalisierter Diselenide sind in der Literatur, abgesehen von wenigen Ausnahmen, weitestgehend unbekannt.¹²³ Dies ist insofern verwunderlich, da innerhalb der Chalkogene, wie bereits in Abschnitt 1.3 beschrieben, der metallische Charakter in der Reihenfolge Schwefel, Selen, Tellur deutlich zunimmt. Gleichzeitig nimmt die Elektronegativität der Elemente in gleicher Richtung ab. Als Resultat dessen, tendieren Selenolate stärker zur Oxidation und zur Bildung von Dichalkogeniden als die entsprechenden Schwefelverbindungen.¹²⁴ So gelang Konno *et al.*^{123a} die Darstellung eines zweikernigen Rhodium-Komplexes mit verbrückenden Diselenid-Liganden durch Reaktion des Selenocysteamin-Komplexes mit HBF₄ und Luftsauerstoff in wässriger Lösung. Der isostrukturelle Cysteamin-Komplex führte unter den gleichen Bedingungen zur Bildung eines Protonen-Adduktes.^{123a} Somit zeigt sich, dass obwohl rein strukturell betrachtet keine grundlegenden Unterschiede zwischen Thiolaten und Selenolaten bestehen, dennoch eine gewisse Divergenz in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften vorliegt.

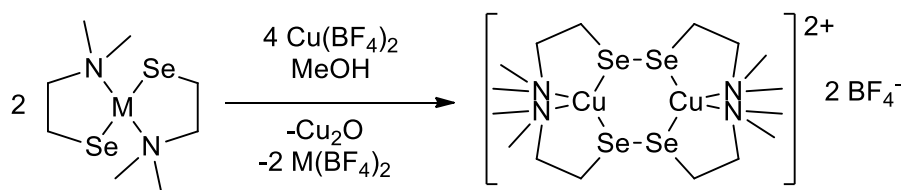


Abb. 3.10: Reaktionsschema für die Synthese des Di(bis(*N,N*-dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat.

Die Reaktion von Bis((*N,N*-Dimethylamino)ethylselenolato)zink bzw. des analogen Cadmium-Komplexes mit Kupfertetrafluoroborat in methanolischer Lösung führte, wie in Abbildung 3.11 dargestellt, zur Bildung von Di(bis(*N,N*-dimethylamino)ethyl)diselenid)-dikupfer(I) Tetrafluoroborat in Ausbeuten von bis zu 85%. Durch Verdampfen des Lösungsmittels im Stickstoffstrom konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren.

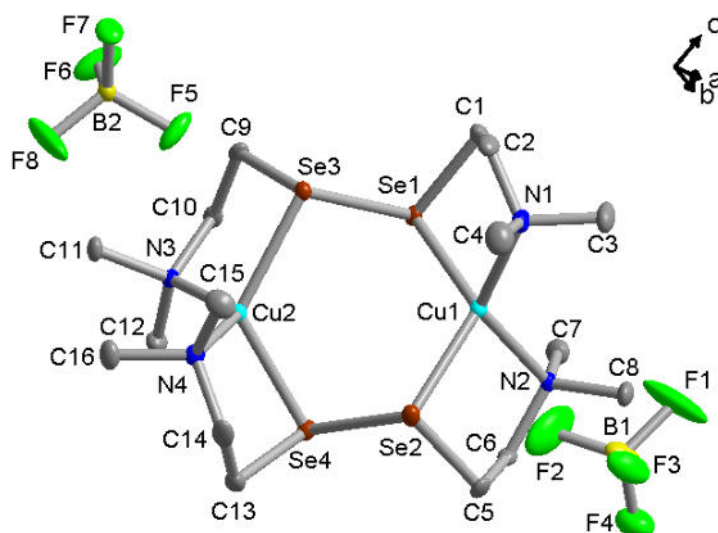


Abb. 3.11: Kristallstruktur von Di(bis(*N,N*-dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat (Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%).

Die Verbindung ist isostrukturell zu dem analogen von Ottersen *et al.*¹²⁵ beschriebenen Disulfid-Komplex und besteht aus einem zweifach geladenen Komplex-Kation und zwei Tetrafluoroborat-Anionen. Das cyclische Komplex-Kation besteht wiederum aus zwei Cu(I)-Ionen, welche von zwei vierzähligen Bis((*N,N*-dimethylamino)ethyl)diselenid-Liganden koordiniert werden (Abbildung 3.11), sodass in Näherung eine zweizählige Drehachse senkrecht zum zentralen sechsgliedrigen Ring vorliegt. Dieser Ring, bestehend aus Cu und Se, liegt in einer Twist-Konformation vor (Abbildung 3.11 und 3.12) und ist über die Cu-Se-Bindungen mit vier fünfgliedrigen Ringen Kanten-verknüpft. Auf Grund des relativ aufwendigen und gespannten Ringsystems ist die tetraedrische Geometrie an den Cu(I)-Ionen stark verzerrt, wie die in Tabelle 1 aufgelisteten ausgewählten geometrischen Parameter zeigen. Insbesondere die Se-Cu-Se-Winkel sind mit einem mittleren Wert von 121.41(3)° sehr groß. Im Vergleich zu freien Diseleniden¹²⁶ wie beispielsweise Diphenyldiselenid sind die C-Se-Se-Winkel mit 96.9(2) bis 98.3(1)° deutlich gestaucht, während die C-Se-Se-C-Torsionswinkel mit im Mittel 111.8(1)° deutlich aufgeweitet sind. Im Gegensatz dazu beträgt der durchschnittliche Cu-Se-Se-Cu Torsionswinkel nur 65,9(1)°. Neben rein elektrostatischen Wechselwirkungen verweist die Verbindung auf eine Vielzahl

3 Ergebnisse und Diskussion

an Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kationen und Anionen sowie mit einem Abstand von 2.94(1) – 3.45(1) Å auf signifikante Se-F-Wechselwirkung. Die Summe der Van-der-Waals-Radien von Selen und Fluor beträgt dabei zum Vergleich 3.37 Å.

Tab. 3.1: Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel [Å, °] von Di(bis(*N,N*-dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat.

Cu1–Se1	2.39(1)	Cu2–Se3	2.41(1)
Cu1–Se2	2.41(1)	Cu2–Se4	2.39(1)
Cu1–N1	2.14(1)	Cu2–N3	2.09(1)
Cu1–N2	2.13(1)	Cu2–N4	2.12(1)
Se1–Se3	2.36(1)	Se2–Se4	2.36(1)
Se1–Cu1–Se2	121.1(1)	Se3–Cu2–Se4	121.7(1)
N1–Cu1–N2	125.0(2)	N3–Cu2–N4	111.8(1)
Se1–Cu1–N1	91.3(1)	Se3–Cu2–N3	91.7(1)
Se1–Cu1–N2	111.8(1)	Se3–Cu2–N4	101.8(1)
Se2–Cu1–N1	118.7(1)	Se4–Cu2–N3	113.7(1)
Se2–Cu1–N2	91.7(1)	Se4–Cu2–N4	91.7(1)
Se3–Se1–Cu1	101.8(1)	Se1–Se3–Cu2	101.9(1)
Se4–Se2–Cu1	102.5(1)	Se2–Se4–Cu2	100.7(1)
Cu1–Se1–Se3–Cu2	65.9(1)	C1–Se1–Se3–C9	111.6(2)
Cu1–Se2–Se4–Cu2	65.9(1)	C5–Se2–Se4–C13	112.0(2)

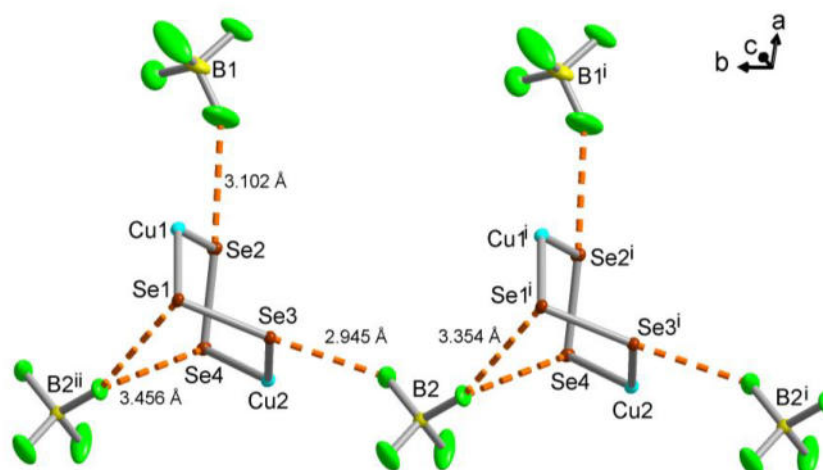


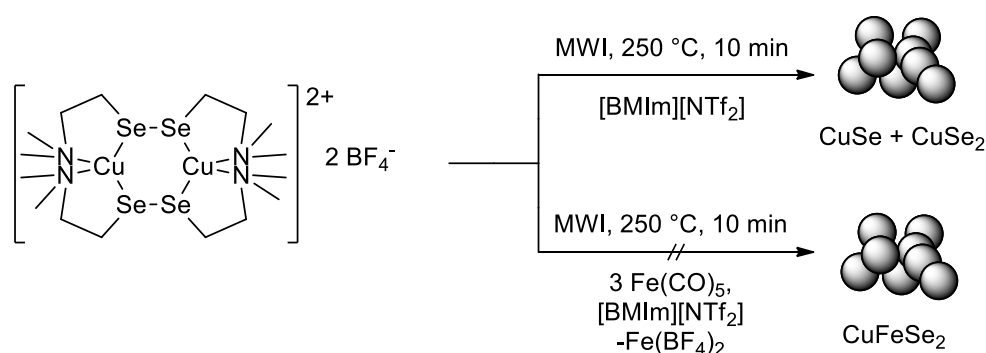
Abb. 3.12: Se-F-Wechselwirkungen von Di(bis(*N,N*-dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat (Zur Übersicht sind nur die relevanten Teile der Kationen dargestellt, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungsellipsoide beträgt 50%, Symmetrie-Operationen: (i) = $x, 1+y, z$; (ii) = $x, -1+y, z$)

Tab. 3.2: Geometrische Parameter signifikanter Se-F Wechselwirkungen von Di(bis(*N,N*-dimethylamino)ethyl)-diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat [$^{\circ}$, Å].

X–Se...F	Se...F	X–Se...F
C1–Se1...F7 ⁱⁱ	3.35	157
C13–Se4...F7 ⁱⁱ	3.46	154
Se4–Se2...F2	3.10	169
Se1–Se3...F5	2.95	169

Symmetrie-Operationen: (ii) = $x, -1+y, z$.**Tab. 3.3:** Geometrische Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen von Di(bis(*N,N*-dimethylamino)ethyl)-diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat [$^{\circ}$, Å].

D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
C3–H3C...F4 ⁱ	0.98	2.40	3.359(6)	165
C4–H4C...F2	0.98	2.55	3.477(7)	157
C5–H5A...F2	0.99	2.57	3.230(6)	124
C5–H5B...F1 ⁱⁱ	0.99	2.42	3.398(6)	172
C7–H7B...F4 ⁱ	0.98	2.54	3.481(6)	162
C8–H8A...F1	0.98	2.62	3.477(7)	146
C9–H9A...F6	0.99	2.43	3.405(5)	167
C9–H9B...F8 ⁱⁱⁱ	0.99	2.21	3.191(5)	172
C10–H10A...F3 ^{iv}	0.99	2.63	3.549(6)	155
C12–H12B...F8 ^v	0.98	2.55	3.468(6)	156
C13–H13A...F6 ^{vi}	0.99	2.35	3.320(6)	168
C15–H15A...F1 ^{vii}	0.98	2.46	3.375(6)	155
C15–H15B...F5	0.98	2.45	3.365(6)	156
C16–H16A...F6 ^{vi}	0.98	2.34	3.312(6)	171
C16–H16C...F3 ^{vii}	0.98	2.52	3.501(6)	178

Symmetrie-Operationen: (i) $-x+1, -y+2, z+1/2$; (ii) $-x+1, -y+2, z-1/2$; (iii) $-x+1/2, y+1/2, z+1/2$; (iv) $x-1/2, -y+3/2, z$; (v) $x, y+1, z$; (vi) $-x+1/2, y+1/2, z-1/2$; (vii) $-x+1, -y+1, z-1/2$.**Abb. 3.13:** Reaktionsschema für die mikrowellengestützte Zersetzung des Di(bis(*N,N*-dimethylamino)-ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat-Komplexes.

3 Ergebnisse und Diskussion

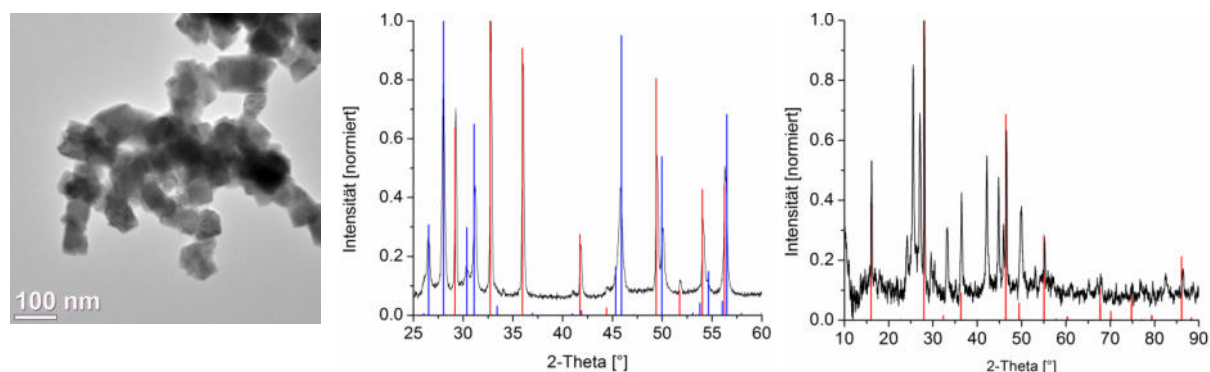


Abb. 3.14: TEM-Aufnahmen (links) und Pulverdiffraktogramm (mitte) der, durch Zersetzung des Di(bis(*N,N*-dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat-Komplexes erhaltenen, CuSe (COD-ID: 9012063) und CuSe₂ (COD-ID: 9009854) Nanoplättchen, sowie das Pulverdiffraktogramm des durch Zugabe von drei Äquivalenten Fe(CO)₅ erhaltenen Produkts (rechts) (Referenz: CuFeSe₂, COD-ID: 2106764).

Die mikrowellengestützte thermische Zersetzung des erhaltenen Komplexes in [BMIm][NTf₂] führte, wie in Abbildung 3.14 dargestellt, zu einer Mischung aus hexagonalem CuSe und kubischem CuSe₂. Die entsprechenden TEM-Aufnahmen (Abbildung 2.14) zeigen dabei vorwiegend plättchenförmige, übereinanderliegende Strukturen mit einer räumlichen Ausdehnung von 20 nm bis mehr als 100 nm entlang der aufgespannten Fläche. Auf Grund der miteinander verwachsenen plättchenförmigen Strukturen war eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung nicht möglich. Der Versuch durch Zugabe von drei Äquivalenten Fe(CO)₅ die ternäre Verbindung CuFeSe₂ herzustellen, führte augenscheinlich zur Bildung des gewünschten Produkts, doch konnte dieses, wie das zugehörige Pulverdiffraktogramm in Abbildung 3.14 zeigt, nicht phasenrein dargestellt werden. Worum es sich bei den Verunreinigungen handelt, konnte bisher nicht geklärt werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Definitionsgemäß sind ionische Flüssigkeiten Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C, welche aus schwach koordinierenden Anionen und Kationen aufgebaut sind. Sie weisen eine hochstrukturierte intrinsische Nanostruktur auf, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische und Van-der-Waals Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Diese Nanostruktur kann in der Synthese von Nanopartikeln genutzt werden, um diese durch Einlagerung in das vorhandene supramolekulare Netzwerk elektrosterisch zu stabilisieren, ohne dabei die Oberflächeneigenschaften der Partikel zu verändern. In Zusammenhang mit einem vernachlässigbaren Dampfdruck, einer relativ hohen thermischen Stabilität und der Eigenschaft Mikrowellenstrahlung effektiv zu absorbieren macht dies ionische Flüssigkeiten zu besonders Reaktionsmedien in der Synthese unterschiedlichster Nanostrukturen.

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Synthese von Metallchalkogenid-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten untersucht. Dabei lag der Fokus zum einen auf der gezielten Herstellung, Verwendung und Weiterentwicklung molekularer Vorläuferverbindungen in Hinblick auf eine mikrowellengestützte Nanopartikelsynthese. Zum anderen galt es den Einfluss ionischer Flüssigkeiten auf Faktoren wie Partikelwachstum, Partikelform, Partikelgröße und Phasenzusammensetzung der erhaltenen Nanopartikel kritisch zu analysieren. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Dissertation wurden dabei in Form von Veröffentlichungen in internationalen Journalen publiziert (siehe Abschnitt 3) und werden an dieser Stelle einmal kurz zusammengefasst.

4.1 Zink- und Cadmiumselenid Nanopartikel aus Bis(dialkylamino)alkylselenolato-Komplexen in [BMIm][BF₄]

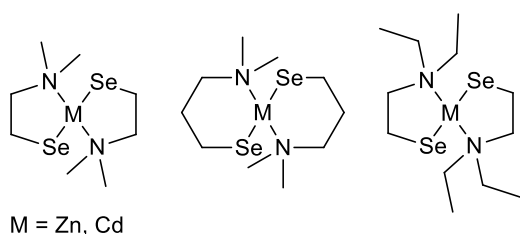


Abb. 4.1: Übersicht über die hergestellten Bis(dialkylamino)alkylselenolato-Komplexe.

Ausgehend von drei aminfunktionalisierten Diseleniden sechs verschiedene Bis(dialkylamino)-alkylselenolato-Komplexe mit Zink und Cadmium hergestellt (Abbildung 4.1) und in einer mikrowellengestützten Synthese in [BMIm][BF₄] zu kubischen bzw. hexagonalen ZnSe und hexagonalen CdSe Nanopartikeln mit einem Partikeldurchmesser von 4 – 7 nm bzw. 10 – 19

nm umgesetzt. Weder die Variation des Ligandensystems noch eine Änderung der Reaktionszeit von 5 auf 15 Minuten zeigten auffällige Tendenzen in Bezug auf Größe oder

Kristallphase der erhaltenen Partikel. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass unter den gewählten Bedingungen, die ionische Flüssigkeit auf Grund ihrer vorliegenden supramolekularen Struktur als Templat fungiert und eine schnelle Keimbildung im Vergleich zum Partikelwachstum vorliegt. Somit ist die mikrowellengestützte Synthese in ionischen Flüssigkeiten sehr gut für die Herstellung von Metallchalkogenid Nanopartikeln geeignet.

In weiterführenden Versuchen könnte durch Variation der ionischen Flüssigkeiten der Einfluss von Anion und Kation auf unter anderem Partikelgröße, Kristallphase und Partikelmorphologie genauer untersucht werden um so einen tieferen Einblick in die wachstumsbestimmenden Effekte zu erhalten.

4.2 Selenoether-funktionalisierte *N*-heterocyclische Carbenkomplexe als Vorläuferverbindungen für Pd₁₇Se₁₅ und Platin Nanopartikel

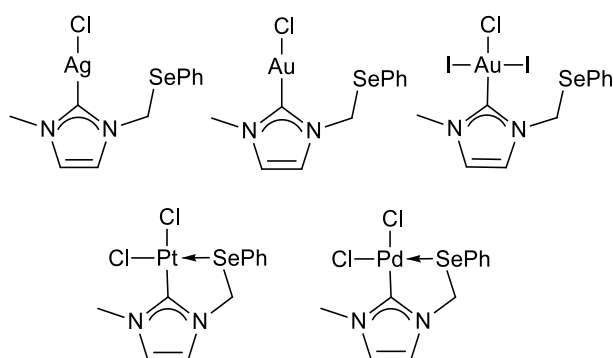


Abb. 4.2: Übersicht über die hergestellten Selenoether-funktionalisierten *N*-heterocyclischen Carben-Komplexe.

Die in Abbildung 4.2 dargestellten Silber(I)-, Gold(I)-, Gold(III)-, Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe wurden ausgehend von dem Selenoether-funktionalisierten Imidazoliumsalz *N*-Methyl-*N'*-[(phenylseleno)methylen]-imidazolium Chlorid durch die Reaktion mit Silberoxid und darauf folgende Transmetallierungsreaktionen hergestellt. Die auf diesem Wege erhaltenen Verbindungen wurden soweit möglich über ¹H-, ¹³C- und ⁷⁷Se-

NMR-Spektroskopie sowie EI- beziehungsweise ESI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Röntgenstrukturuntersuchung charakterisiert. Auf Grund einer hohen Affinität der Paltingruppenmetalle gegenüber Chalkgenen sowie einer bereits vorhandenen Selen-Metall-Bindung stellten gerade die Palladium- und die Platinverbindung besonders interessante Vorläuferverbindungen für die mikrowellengestützte Synthese in ionischen Flüssigkeiten dar. Dabei führte die Zersetzung der Palladiumverbindung in [BMIm][NTf₂] und Propylencarbonat zu Pd₁₇Se₁₅ Nanopartikeln mit einem Partikeldurchmesser von 51±17 bzw. 26±7 nm, während sich Platinverbindung unter gleichen Bedingungen zu Platin Clustern von 1 nm und kleiner bzw. Nanopartikeln von 3±1 nm. Durch die Kombination von hochauflösender Röntgenphotoelektronen-spektroskopie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie und ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die erhaltenen Pt Nanopartikel/Cluster von einer Selen- und Imidazolium-haltigen Ligandenhülle umgeben sind, was ein Indiz dafür ist, dass wohlmöglich der Ligand erhalten geblieben ist.

Weiter wurden die hergestellten Nanopartikel und Cluster auf ihre Eignung als Katalysatoren in einer Kupplung von Iodbenzol mit Phenylboronsäure untersucht, wobei nur die Pd₁₇Se₁₅ Nanopartikel eine katalytische Aktivität zeigten.

Angesichts der vielversprechenden und interessanten Ergebnisse wären sowohl weitere Modifikationen des Ligandensystems, beispielsweise im Imidazolium-Rückrat oder der verbleibenden Seitenkette, als auch die Synthese von Komplexen mit anderen Metallen von besonderem Interesse. So könnte möglicherweise die Oberfläche von Nanopartikeln, zumindest im Falle von Platin, gezielt modifiziert werden, was unter anderem Einfluss auf die katalytische Aktivität und die Stabilisierung der Partikel haben sollte. In diesem Zusammenhang steht zudem eine ausführlichere Charakterisierung der Partikeloberfläche im Vordergrund.

4.3 Selenoether-funktionalisierte ionische Flüssigkeiten

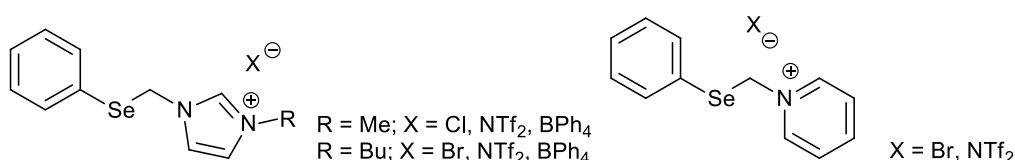


Abb. 4.3: Übersicht über die hergestellten selenoether-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten.

Durch die Reaktion von Pyridin, *N*-Methylimidazol oder *N*-Butylimidazol mit *in-situ* generiertem Phenylselenomethylenchlorid, gefolgt von einem wässrigen Ionenaustausch mit Lithium Bis(trifluormethansulfonyl)imid wurden drei selenoether-funktionalisierte ionische Flüssigkeiten synthetisiert. Die in diesem Zusammenhang hergestellten unterschiedlichen Pyridinium- und Imidazoliumsalze (Abbildung 4.3) wurden soweit möglich über ¹H-, ¹³C- und ⁷⁷Se-NMR-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie, Thermogravimetrie und Röntgenstrukturuntersuchung charakterisiert. Die Reinheit der drei ionischen Flüssigkeiten, welche für weitere Untersuchungen und Anwendungen ein essentieller Faktor ist, wurde zudem mittels Ionenchromatographie und Elementaranalyse überprüft. In der mikrowellengestützten Zersetzung von Zinkacetat in Gegenwart nahezu äquivalenter Mengen der funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten mit [BMIm][NTf₂] als Reaktionsmedium wurden ZnSe Nanopartikel mit einer Größe von 3 – 6 nm erhalten. Im Vergleich dazu führte die Reaktion direkt in einem Überschuss der selenhaltigen ionischen Flüssigkeiten unter analogen Bedingungen zu ZnSe Nanopartikeln von 5 – 9 nm, was unter Berücksichtigung der Verteilungsbreite vergleichbar zu den Ergebnissen in [BMIm][NTf₂] ist. Daraus lässt sich wiederum schließen, dass das Anion einen größeren Effekt auf die Partikelgröße hat als das entsprechende Kation, wobei ein solcher Effekt aber nicht auszuschließen ist.

In weiterführenden Untersuchungen durch Prof. Dr. Sergey P. Verevkin von der Universität Rostock und PD Dr. Christoph Held von der Technischen Universität Dortmund

konnten die Verdampfungsenthalpien der Selenoether-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten bestimmt und ihre Dichten gemessen werden. Anhand von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sowie eines inkrementeller Ansatzes zur Vorhersage von Verdampfungsenthalpien ionischer Flüssigkeiten über eine Gruppenbeitragsmethode konnte dabei gezeigt werden, dass der Beitrag der Seleneinheit zur Verdampfungsenthalpie einer ionischen Flüssigkeit dem einer Methylengruppe entspricht. Weiterhin wurde ausgehend von den erhaltenen Daten sowohl unter Verwendung der Hildebrandt-Löslichkeitsparameter als auch über die sogenannte „electrolyte perturbed-chain statistical associating fluid theory“ (ePC-SAFT) die Mischbarkeit der ionischen Flüssigkeiten mit konventionellen Lösungsmitteln bestimmt, wobei sich eine gute Übereinstimmungen mit den im Labor getätigten Beobachtungen ergab.

Auf Grundlage der dargelegten Ergebnisse in Bezug auf die Darstellung der ionischen Flüssigkeiten und Nanopartikel, ist sowohl die Synthese weiterer Selenoether-funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten als auch unterschiedlicher Metallselenid Nanopartikel interessant. Dabei stellt sich in Hinblick auf die Nanopartikelsynthese die Frage nach dem Reaktionsmechanismus bzw. der eigentlich vorliegenden reaktiven Spezies, da die Bildung elementaren Selens in den durchgeführten Versuchen nicht beobachtet werden konnte. Eine Möglichkeit stellt hier unter anderem die Bildung eines Carbenkomplexes dar.

4.4 Unveröffentlichte Ergebnisse

In Anbetracht der vielversprechenden Ergebnisse, welche die mikrowellengestützte Zersetzung der Bis(dialkylamino)alkylselenolato-Komplexe von Zink und Cadmium in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ zeigte, wurde versucht das vorliegende Precursorsystem zu erweitern. So wurde unter anderem der von Kadenrath *et al.* beschriebene Komplex Bis[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethylselenolato]blei(II) hergestellt und in einer mikrowellengestützten Synthese in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ zu PbSe umgesetzt. Auf Grund der Größe der erhaltenen Partikel von über 100 nm handelt es sich bei diesen allerdings definitionsgemäß nicht mehr um Nanopartikel.

Weiterhin wurde in Analogie zu den beschriebenen Bis(dialkylamino)alkylselenolato-Komplexen versucht die Verbindung Bis(2-aminoethyltellurolato)cadmium(II) herzustellen, wobei noch Fragen bezüglich dessen Natur verbleiben. Nichtsdestotrotz konnten durch die mikrowellengestützte Zersetzung der Verbindung in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ CdTe Nanopartikel mit einer Größe von 40 ± 10 nm erhalten werden, welche, durch die Zersetzung der Vorläuferverbindung in Gegenwart von TRGO-400, ebenfalls auf diesem immobilisiert werden konnten.

Ferner konnte durch die Reaktion von Bis((*N,N*-Dimethylamino)ethylselenolato)zink bzw. des analogen Cadmium-Komplexes mit Kupfertetrafluoroborat in methanolischer

Lösung der Komplex Di(bis(*N,N*-dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat hergestellt und dessen Molekülstruktur aufgeklärt werden. Bisher konnten allerdings keine aussagefähigen NMR- oder Massenspektren der Verbindung erhalten werden. Weiterhin führte die mikrowellengestützte thermische Zersetzung des Komplexes in [BMIm][NTf₂] zu einer Mischung aus hexagonalem CuSe und kubischem CuSe₂. Ein Versuch durch Zugabe von Fe(CO)₅ die ternäre Verbindung CuFeSe₂ herzustellen verlief hingegen erfolglos. Dennoch stellt besonders dieser Komplex für zukünftige Forschungsarbeiten ein interessantes Thema dar, da potentiell durch eine verbesserte Reaktionsführung Zugang zu ternären Kupferseleniden besteht. Zudem könnte die Synthese der Verbindung weiter vereinfacht werden. So besteht vermutlich auch die Möglichkeit die Zielverbindung durch Reaktion des Diselenids mit Kupfer(I)-chlorid und anschließende Zugabe von Silbertetrafluoroborat herzustellen. Über diese Route könnte zudem auch das Anion leicht variiert werden, um die Bildung von Fluoriden in der Nanopartikelsynthese vermieden werden.

5 Experimententeil

5.1 Spezielle Arbeitstechniken und Geräte

5.1.1 Magnetresonanzspektroskopie (NMR)

Die dargestellten ^1H -, ^{13}C - und ^{77}Se -NMR Spektren wurden an einem Avance III-600 oder einem Bruker Avance III-300 NMR-Spektrometer bei 298 K gemessen. Für die ^{77}Se -NMR-Messungen wurde eine Standardlösung von KSeCN in D_2O verwendet.

5.1.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem ELEMENTAR vario MICRO cube gemessen.

5.1.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Analysen wurde TG Tarsus 209 F3 der Firma Netzsch in einem Stickstoffstrom mit $10\text{ cm}^3/\text{min}$ durchgeführt. Die Proben wurden in einem Bereich von $25\text{ }^\circ\text{C}$ bis 400 bzw. $600\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von 5 K/min vermessen.

5.1.4 Labor-Mikrowellensystem

Die mikrowellengestützten Reaktionen wurden in einem Mikrowellenreaktor der Firma CEM des Modelltyps Discover durchgeführt. Die Reaktionen wurden im „closed-vessel“ Modus in Mikrowellenröhrchen mit einem Volumen von 10 ml durchgeführt, welche mit Bördelkappen aus Aluminium ($\varnothing 20\text{ mm}$, Ganzabrissskappe mit PTFE Septum) verschlossen wurden. Alle Reaktionen wurden nach der Methode der Standardkontrolle ausgeführt. Hierbei erfolgte die Einstrahlung einer definierten Leistung $[\text{W}]$, bis ein definierter Kontrollpunkt einer Maximaltemperatur erreicht wurde. Der Maximaldruck lag zudem bei 20 bar .

5.1.5 Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Die dargestellten Pulverdiffraktogramme wurden an einem D2 Phaser der Firma Bruker (Bragg–Brentano Geometrie) mit einer Leistung von 300 W und einer Beschleunigungsspannung von 30 kV bei 10 mA unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha$ Strahlung ($\lambda = 1.54182\text{ \AA}$) aufgenommen. Die vermessenen Proben wurden zunächst mit CH_3CN ausgefällt, mehrfach gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Korngrößenbestimmung mittels Scherrer und Williamson-Hall Methode

In nanopartikulären, kristallinen Pulvern entstehen auf Grund von Versetzungen, thermischen Spannungen sowie Eigenspannungen elastische Gitterverzerrungen, welche in Zusammenhang mit der Größe der Kristallite eine symmetrische Verbreiterung der Beugungsreflexe verursachen. 1918 leitete der Schweizer Physiker Paul Scherrer eine Formel ab, die die mittlere Kristallit bzw. Korngröße L eines Pulvers mit der Verbreiterung seiner Beugungsreflexe, ohne Beachtung von Gitterverzerrungen, in Beziehung setzt:¹²⁷

$$B_L = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad (6)$$

Dabei ist B_L die volle Halbwertsbreite des Reflexes im Bogenmaß, K der Scherrer-Formfaktor mit einem Wert von ungefähr 1, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und θ der Braggwinkel. Es ist zu berücksichtigen, dass die Kristallite mit einer Größe von etwa $L \leq 200$ nm sehr klein sein müssen, damit ihre räumliche Ausdehnung eine Verbreiterung der Reflexe zur Folge hat. 1953 wiederum erweiterten Williamson und Hall diese Gleichung um einen Defekterm, um so den Einfluss elastischer Gitterverzerrungen ε zu berücksichtigen.¹²⁸ Dabei ist die verursachte Verbreiterung proportional zum Tangens des Winkels θ . Es gilt folglich:

$$B_L = \beta_S + \beta_\varepsilon = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} + C\varepsilon \tan\theta \quad (7)$$

Hierbei setzt sich die Halbwertsbreite des Reflexes additiv aus den Beiträgen für die Kristallitgröße β_S und die elastischen Gitterverzerrung β_ε zusammen. C ist eine Konstante, deren Wert von unterschiedlichen Annahmen über die Art der inhomogenen Belastung abhängt, welcher aber typischerweise ≈ 4 oder 5 ist. Diese Gleichung lässt sich durch Multiplikation mit $\cos\theta$ entsprechend umformen und vereinfachen:

$$B_L \cos\theta = C\varepsilon \sin\theta + \frac{K\lambda}{L} \quad (8)$$

Daraus resultierend, liegt ein linearer Zusammenhang zwischen $B_L \cos\theta$ und $\sin\theta$ bzw. $C \sin\theta$ vor, wobei sich aus der Steigung der Geraden und deren Schnittpunkt mit der Ordinate die elastischen Gitterverzerrung und die Kristallitgröße bestimmen lassen (siehe Abbildung 3.1). Eine entsprechende Auftragung wird auch als Williamson-Hall-Plot bezeichnet.

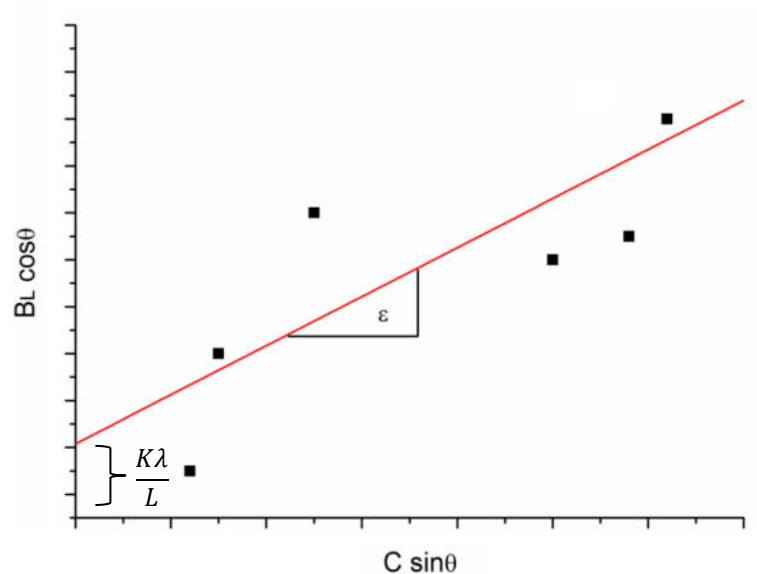


Abb. 5.1: Beispielhafte Darstellung eines Williamson-Hall-Plots

5.1.6 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) und hochauflösende Scanning-Transmissionselektronenmikroskopie (HR-STEM)

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie und/oder „high-angle annular darkfield scanning electron microscopy“ (HAADF-STEM) wurde an einem *TECNAI G2 F 20 (S)TEM* der Firma *FEI* am Ernst Ruska Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Das *TECNAI G2 F 20 (S)TEM* wurde bei einer Arbeitsspannung von 200 kV betrieben. Die statistische Auswertung der Partikeldurchmesser erfolgte mit dem Programm *Digital Micrograph* der Firma *GATAN* oder durch Auszählen per Hand. Die Proben für die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie wurden auf 3.025 mm Kupfer bzw. Gold-Grids (200 mesh) mit 10 nm Kohlenstoffsupport präpariert. Für die Probenpräparation wurden die aufgereinigten Partikel in dem entsprechenden Lösungsmittel suspendiert und im Stickstoffgegenstrom oder an der Luft auf das Grid aufgebracht.

5.1.7 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (TEM-EDX)

Die TEM-EDX Messungen wurden, wie auch die STEM/TEM-Aufnahmen, an einem *FEI Tecnai G2 F20* mit einer Detektorspannung von 136 kV durchgeführt. Jedes EDX-Spektrum wurde mit einer Belichtungszeit von 3 Minuten aufgenommen. Erkennbare Spuren von Sauerstoff resultieren aus der Präparation des Grids an der Luft. Um die Homogenität der Probe zu bestätigen wurde an mindestens drei repräsentativen Stellen der gleichen Probe gemessen.

5.2 Synthese der ionischen Flüssigkeiten *N*-Butyl-*N*'-methyl-imidazolium Tetrafluoroborat und Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid

5.2.1 *N*-Butyl-*N*'-methyl-imidazolium Chlorid

In einem 1 l Schlenk-Kolben mit Rückflusskühler wurden unter Stickstoffatmosphäre 151.52 g (1.85 mol) frisch destilliertes *N*-Methylimidazol zu 100 ml trockenem CH₃CN gegeben und mit 219.98 g (2.40 mol) 1-Chlorbutan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde drei Tage bei 65°C unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Im Vakuum wurden anschließend alle flüchtigen Bestandteile entfernt, das erhaltene hochviskose Öl für eine weitere Stunde im Vakuum getrocknet und wieder in 200 ml CH₃CN gelöst. Anschließend wurden 2 l Essigsäureethylester in einem 4 l Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter sowie ein paar Impfkristallen *N*-Butyl-*N*'-methyl-imidazolium Chlorid vorgelegt. Die zuvor hergestellte Lösung des Rohprodukts in CH₃CN wird über den Tropftrichter langsam zugegeben. Das Produkt fiel in Form farbloser Kristalle aus. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der verbleibende kristalline Feststoff zweimal mit je 50 ml Essigsäureethylester gewaschen. Abschließend wurde das erhaltene Produkt mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 91%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.80 (t, 3H, CH₃, ³J = 7.3 Hz), 1.23 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.75 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 3.98 (s, 3H, NCH₃), 4.19 (t, 2H, NCH₂, ³J = 7.4 Hz), 7.46 (s, 1H, CH=CH), 7.63 (s, 1H, CH=CH), 9.55 (s, 1H, NCHN); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.6 (CH₃), 19.6 (CH₂CH₃); 32.3(CH₂CH₂CH₃), 36.6 (NCH₃), 49.8(NCH₂), 122.3 (CH=CH), 124.0(CH=CH), 137.8 (NCHN).

5.2.2 *N*-Butyl-*N*'-methyl-imidazolium Tetrafluoroborat

172.17 g [BMIm]Cl (0.99 mol) wurden in 50 ml Wasser bei gelöst. Zu dieser Lösung wurden 129 ml Tetrafluoroborsäure (0.99 mol, 48%-ige wässrige Lösung) zugegeben und das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit jeweils 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden solange mit jeweils etwa 15 ml Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase pH-neutral war und kein Chlorid mehr durch die Reaktion mit einer 0.1-molaren Lösung von AgNO₃ nachgewiesen werden konnte. Das Lösungsmittel wurde daraufhin entfernt, das Rohprodukt wieder in 150 ml CH₂Cl₂ gelöst und diese Lösung mit Aktivkohle versetzt. Die erhaltene Suspension wurde über Nacht gerührt und danach über saurem Al₂O₃ filtriert. Abschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene Produkt für einige Stunden zunächst im Hochvakuum bei 70°C vorgetrocknet und anschließend zur Entfernung letzter Wasserspuren an einer Turbomolekularpumpe für 7 Tage getrocknet.

5 Experimentalteil

Ausbeute: 98 %; $^1\text{H-NMR}$: (600 MHz, Aceton- d_6) δ [ppm] = 0.95 (t, 3H, CH_3 , $^3J = 7.3$ Hz), 1.37 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.93 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.07 (s, 3H, NCH_3), 4.40 (t, 2H, NCH_2 , $^3J = 7.1$ Hz), 7.79 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.85 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 9.55 (s, 1H, NCHN); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 13.1 (CH_3), 19.3 (CH_2CH_3), 32.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 35.9 (NCH_3), 49.4 (NCH_2), 122.7 ($\text{CH}=\text{CH}$), 124.0 ($\text{CH}=\text{CH}$), 138.9 (NCHN).

5.2.3 *N*-Butyl-*N'*-methyl-imidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid

Zu einer Lösung von 30.00 g [BMIm]Cl (171.8 mmol) in 150 ml Wasser wurden 30.00 g LiNTf_2 (174.7 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung dreimal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten organischen Phasen solange mit Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase pH-neutral war und kein Chlorid mehr durch die Reaktion mit einer 0.1-molaren Lösung von AgNO_3 nachgewiesen werden konnte. Abschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene Produkt mehrere Tage bei 80 °C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 90%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.87 (t, 3H, CH_3 , $^3J = 7.3$ Hz), 1.29 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.78 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.86 (s, 3H, NCH_3), 4.10 (t, 2H, NCH_2 , $^3J = 7.4$ Hz), 7.30 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 8.58 (s, 1H, NCHN); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 12.98 (CH_3), 19.13 (CH_2CH_3), 31.75 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 36.01 (NCH_3); 49.72 (NCH_2), 119.72 (CF_3 , q, $^1J_{^{13}\text{C},^{19}\text{F}} = 321$ Hz), 122.36 ($\text{CH}=\text{CH}$), 123.66 ($\text{CH}=\text{CH}$), 135.60 (NCHN).

5.3 Synthese der Dichalkogenide^{120,122b,129}

5.3.1 [(Dialkylamino)alkyl]diselenide

In einem 250 ml Schlenk-Kolben wurden 8.00 g Selen (101.27 mmol) in 50 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 4.00 g NaOH (101.27 mmol) und 0.52 (13.74) NaBH_4 in 10 ml Wasser zugegeben, was zu einer dunkelroten Lösung führte. Die Reaktionsmischung wurde zunächst 1 h bei Raumtemperatur und anschließend 30 min bei 90°C gerührt bis das Selen vollständig aufgelöst war. Nachdem die Lösung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde diese mit einer wässrigen Lösung eines Äquivalents (101.27 mmol) des jeweiligen Aminoalkylchlorid-Hydrochlorids und 4.00 g (100.00 mmol) NaOH versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde nochmals 1 h bei 70°C gerührt und im Anschluss dreimal mit je 20 ml *n*-Hexan extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt, sodass das jeweilige Produkt als orange-rotes Öl erhalten werden konnte.

Bis[2-(dimethylamino)ethyl]diselenid

Ausbeute: 84 – 95%; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.17 (s, 12H, CH_3), 2.55 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 4H, SeCH_2), 2.96 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 4H, NCH_2); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 28.3 (SeCH_2), 45.2 (CH_3), 60.3 (NCH_2); ^{77}Se -NMR (57 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 295.0; MS (EI, 70 eV): m/z = 305 ($[\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Se}_2+\text{H}]^+$), 233 ($[\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NSe}_2]^+$), 153 ($[\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NSe}]^+$), 73 ($[\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}]^+$), 58 ($[\text{C}_4\text{H}_{10}]^+$).

Bis[2-(diethylamino)ethyl]diselenid

Ausbeute: 71 – 75%; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.18 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 12H, CH_3), 2.48 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, SeCH_2), 2.56 (q, $^3J = 7.3$ Hz, 8H, CH_2), 2.64 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 4H, NCH_2); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 11.1 (CH_3), 20.3 (SeCH_2), 46.0 (CH_2), 52.9 (NCH_2); ^{77}Se -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 294.85; EI-MS (70 eV): m/z = 261 ($[\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NSe}_2]^+$), 181 ($[\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NSe}]^+$), 100 ($[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}]^+$), 86 ($[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]^+$), 58 ($[\text{C}_4\text{H}_{10}]^+$).

Bis[3-(dimethylamino)propyl]diselenid

Ausbeute: 82 – 96%; ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.82 (quin, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, CH_2), 2.13 (s, 12H, CH_3), 2.26 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 4H, SeCH_2), 2.87 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, NCH_2); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 27.7 (SeCH_2), 28.8 (CH_2), 45.9 (CH_3), 59.0 (NCH_2); ^{77}Se -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 314.3; EI-MS (70 eV): m/z = 167 ($[\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NSe}]^+$), 166 ($[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NSe}]^+$), 137 ($[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Se}]^+$), 87 ($[\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}]^+$), 58 ($[\text{C}_4\text{H}_{10}]^+$).

5.3.2 *Bis(2-aminoethyl)ditellurid*

In einem 250 ml Schlenk-Kolben wurden 8.00 g (62.70 mmol) Tellur in 50 ml Wasser suspendiert und unter Stickstoffatmosphäre mit 2.50 g (62.50 mmol) NaOH und 0.52 g (13.75 mmol) NaBH_4 versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter Erwärmen mehrere Stunden gerührt und dabei portionsweise mit insgesamt 2.50 – 3.50 g NaOH versetzt bis sich das Tellur vollständig aufgelöst hatte. Hinzugegeben wurde sodann eine Lösung aus 10.96 g (95.0 mmol) 2-Chlorethylamin Hydrochlorid und 2.50 g (62.50 mmol) Natriumhydroxid in 10 ml Wasser. Nach 3 stündigem rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch viermal mit je 50 ml Hexan extrahiert, die vereinigten mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das dunkelrote ölige Produkt wurde unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluss aufbewahrt.

Ausbeute: 62 %; ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.19 (s, 4H, NH_2), 2.54 – 2.89 (m, 4H, TeCH_2), 3.02 – 3.47 (m, 4H, NCH_2); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 28.9 (TeCH_2), 43.6 (NCH_2).

5.4 Synthese der Aminoalkylchalkogenolate^{108,122b,c}

5.4.1 (*N,N*-Dialkylamino)alkylselenolato-Komplexe

In einem 100 ml Schlenk-Kolben wurden 5.00 mmol des jeweiligen Diselenids in 10 ml trockenem Methanol gelöst und unter Stickstoffatmosphäre mit 12.38 g (100.0 mmol) NaBH₄ versetzt, was zu einer Entfärbung der zuvor orange-gelben Lösung unter Bildung von Wasserstoff führte. Die erhaltene Selenolatlösung wurde dann tropfenweise zu einer Suspension von 5.00 mmol Zn(OAc)₂ · 2H₂O, Cd(OAc)₂ · 2H₂O bzw. Pb(OAc)₂ · 3H₂O in 50 ml Dichlormethan oder zu einer Lösung der jeweiligen Salzes in Methanol gegeben. Diese Reaktionsmischung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene Rückstand mit 80 ml Dichlormethan aufgenommen. Nachdem die entstandene Suspension filtriert und der verbleibende Rückstand erneut mit 20 ml Dichlormethan gewaschen wurde, wurde die farblose bis blassgelbe Lösung zur Kristallisation stehen gelassen, sodass das Produkt in Form eines mikrokristallinen Feststoffes ausfiel.

Bis[2-(N,N-dimethylamino)ethylselenolato]zink(II)

Ausbeute: 59% – 78%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.26 (s, 12H, CH₃), 2.64 (t, ³J = 7.5 Hz, 4H, SeCH₂), 3.06 (t, ³J = 7.5 Hz, 4H, NCH₂); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.7 (SeCH₂), 45.3 (CH₃), 63.2 (NCH₂); TGA (5 °C/min): T_{onset} [°C] = 210; Δm [%] = 43 (39 theor.).

Bis[2-(N,N-diethylamino)ethylselenolato]zink(II)

Ausbeute: 25% – 35%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.72 (t, ³J = 7.1 Hz, 12H, CH₃), 2.32 (q, ³J = 7.1 Hz, 8H, CH₂), 2.50 (t, ³J = 7.2 Hz, 4H, SeCH₂), 2.64 (t, ³J = 7.0 Hz, 4H, NCH₂); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 11.1 (CH₃), 20.3 (SeCH₂), 46.0 (CH₂); 52.9 (NCH₂); TGA (5 °C/min): T_{onset} [°C] = 210; Δm [%] = 48 (45 theor.).

Bis[3-(N,N-dimethylamino)propylselenolato]zink(II)

Ausbeute: 58% – 67%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.61 (quin, ³J = 7.0 Hz, 4H, CH₂), 1.92 (s, 12H, CH₃), 2.0 (t, ³J = 6.8 Hz, 2 H, SeCH₂), 2.64 (t, ³J = 7.2 Hz, 2H, NCH₂); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 27.1 (SeCH₂), 28.1 (CH₂), 44.8 (CH₂), 58.32 (NCH₂); TGA (5 °C/min): T_{onset} [°C] = 210; Δm [%] = 43 (43 theor.).

Bis[2-(N,N-dimethylamino)ethylselenolato]cadmium(II)

Ausbeute: 51%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.27 (s, 12H, CH_3), 2.65 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, SeCH_2), 3.05 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, NCH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 28.1 (SeCH_2), 45.1 (CH_3), 60.3 (NCH_2); TGA (5 °C/min): T_{onset} [°C] = 155; Δm [%] = 38 (35 theor.).

Bis[2-(N,N-diethylamino)ethylselenolato]cadmium(II)

Ausbeute: 17 – 32%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.81 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 12H, CH_3), 2.32 (q, $^3J = 7.0$ Hz, 8H, CH_2), 2.37 – 2.67 (m, 8H, $\text{SeCH}_2 + \text{NCH}_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 11.4 (CH_3), 20.8 (SeCH_2), 46.3 (CH_2), 53.3 (NCH_2); TGA (5 °C/min): T_{onset} [°C] = 185; Δm [%] = 34 (42 theor.).

Bis[3-(N,N-dimethylamino)propylselenolato]cadmium(II)

Ausbeute: 18%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.90 (quin, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, CH_2), 2.21 (s, 12H, CH_3), 2.35 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 2H, SeCH_2), 2.94 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2H, NCH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 27.1 (SeCH_2), 28.1 (CH_2), 44.8 (CH_3), 58.3 (NCH_2); TGA (5 °C/min): T_{onset} [°C] = 225; Δm [%] = 39 (39 theor.).

Bis[2-(N,N-dimethylamino)ethylselenolato]blei(II)

Ausbeute: 20%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.43 (s, 12H, CH_3), 3.34 (br. s, 4H, SeCH_2), 3.53 (br. s, 4H, NCH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 28.1 (SeCH_2); 45.1 (CH_3); 60.3 (NCH_2); TGA (5 °C/min): T_{onset} [°C] = 145 °C; Δm [%] = 27 (72 theor.).

5.4.2 *Bis(2-aminoethyltellurolato)cadmium(II)*

In einem 100 ml Schlenk-Kolben wurden 1.73 g (5.03 mmol) Bis(2-aminoethyl)ditellurid in 10 ml Methanol gelöst, mit 0.38 g (10.00 mmol) NaBH_4 unter Stickstoffatmosphäre versetzt und bei Raumtemperatur solange gerührt bis sich die Lösung komplett entfärbte. Diese wurde anschließend mit einer Suspension aus 1.33 g (5.04 mmol) $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Dichlormethan versetzt und nochmals drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt, der verbliebene Rückstand in 100 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und nach einer weiteren Stunde Rühren filtriert. Das Filtrat wurde anschließend zur Kristallisation stehen gelassen bis das Produkt in Form eines gelblichen Feststoffes ausfiel.

Ausbeute: 52 %; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 1.24 (s, 4H, NH_2), 2.71 – 3.02 (m, 8H, $\text{TeCH}_2 + \text{NCH}_2$); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 23.2 (TeCH_2), 48.8 (NCH_2).

5.5 Synthese Di(bis(*N,N*-dimethylamino)ethyl)diselenid)dikupfer(I) Tetrafluoroborat

In einem 100 ml Schlenk-Kolben wurden 0.17 g (0.74 mmol) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ in 50 ml trockenem Methanol gelöst, mit einer Lösung von 0.37 mmol Bis[2-(*N,N*-dimethylamino)ethylselenolato]zink(II) bzw. Bis[2-(*N,N*-dimethylamino)ethylselenolato]cadmium(II) in 30 ml CH_2Cl_2 versetzt und für mehrere Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, die gelbe Lösung im Stickstoffstrom solange eingeeengt, dass das luftempfindliche Produkt als orange-gelber kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 85 % ausfiel.

5.6 Synthese selenoether-funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten¹³⁰

5.6.1 *N*-[(Phenylseleno)methylen]pyridinium Bromid

In einem 250 ml Schlenk-Kolben wurden 12.79 g (35.70 mmol) Diphenyldiselenid in einem Lösungsmittelgemisch aus 30 ml trockenem Ethanol und 20 ml trockenem THF gelöst. Die resultierende orange-gelbe Lösung wurde langsam innerhalb von 15 min zu einer Suspension von 4.03 g NaBH_4 (106.50 mmol) in 250 ml trockenem CH_2Cl_2 in einem 500 ml Schlenk-Kolben zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, dass eine farblose Suspension erhalten wurde, die anschließend mit 100 ml je 1 mol/L HCl, Wasser und Kochsalzlösung gewaschen wurde. Die organische Phase wurde mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurden dem Rückstand ein Äquivalent (71.40 mmol) frisch destilliertes Pyridin und ein Äquivalent KBr (71.40 mmol) zugesetzt. Das resultierende Gemisch wurde 3 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Stunde lang refluxiert. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde dieses filtriert, auf 300 ml trockenes Et_2O gegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Die organische Lösung wurde dekantiert und das Rohprodukt in CHCl_3 aufgelöst, filtriert und zur Kristallisation stehen gelassen, dass farblose, plattenförmige Kristallen ausfielen.

Ausbeute: 51%; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.61 (br. s, 2H, NCH_2 , $^2J_{\text{H},77\text{Se}} = 17.2$ Hz), 7.20 – 7.30 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{ortho}} + \text{CH}_{\text{para}}$), 7.42 (t, 2H CH_{meta} , $^3J = 7.2$ Hz); 7.88 (br. s, 2H, CH_{meta} pyridyl), 8.48 (br. s, 1H, CH_{para} (Pyridin), 9.19 (br. s, 2H, CH_{ortho} pyridyl); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 56.25 (NCH_2 , $^1J_{\text{C},77\text{Se}} = 97.4$ Hz), 125.11 (C_{ipso} , $^1J_{\text{C},77\text{Se}} = 105.6$ Hz), 127.74 (C_{meta}), 129.61 (C_{meta} pyridyl) 129.90 (C_{para}), 135.45 (C_{ortho}), 144.28 (C_{ortho} pyridyl), 145.75 (C_{para} pyridyl); ^{77}Se -NMR (114 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 493.19; ESI-MS: $m/z = 250.0$ ($[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NSe}]^+$); TGA (5 °C/min): $T_{\text{onset}} = 195$ °C.

5.6.2 *N*-Methyl-*N'*-[(phenylseleno)methylene]-imidazolium Chlorid

In einem 250 ml Schlenk-Kolben wurden 12.79 g (35.7 mmol) Diphenyldiselenid in einem Lösungsmittelgemisch aus 30 ml trockenem Ethanol und 20 ml trockenem THF gelöst. Die resultierende orange-gelbe Lösung wurde dann langsam innerhalb von 15 min zu einer Suspension von 4.03 g NaBH₄ (106.5 mmol) in 250 ml trockenem CH₂Cl₂ in einem 500 ml Schlenk-Kolben zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, dass eine farblose Suspension erhalten wurde, die anschließend mit 100 ml je 1 mol/L HCl, Wasser und Kochsalzlösung gewaschen wurde. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurde dem Rückstand ein Äquivalent (71.40 mmol) frisch destilliertes *N*-Methylimidazol zugesetzt und die resultierende Lösung für 4 h refluxiert. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde dieses auf 300 ml trockenes Et₂O gegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Die organische Lösung wurde dekantiert und das hochviskose Rohprodukt in CH₂Cl₂ aufgelöst, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde abschließend für mehrere Stunden im Vakuum getrocknet, dass dieses nach längerem Stehen bei Raumtemperatur auskristalisierte.

Ausbeute: 50 – 65%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.79 (s, 3H, NCH₃); 5.72 (s, 2H, NCH₂, ²J_{1H,77Se} = 17.37 Hz), 7.08 – 7.17 (m, 3H, CH_{ortho} + CH_{para}), 7.19 (s, 1H, CH=CH), 7.34 – 7.37 (m, CH_{meta}), 7.56 (s, 1H, CH=CH), 9.74 (s, 1H, NCHN); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 36.39 (NCH₃), 44.32 (NCH₂, ¹J_{13C,77Se} = 94.08 Hz), 121.78 (CH=CH), 123.65 (CH=CH), 126.11 (C_{ipso}, ¹J_{13C,77Se} = 100.14 Hz), 128.92 (C_{para}), 129.61 (C_{meta}), 134.41 (C_{ortho}, ²J_{13C,77Se} = 9.90 Hz), 136.70 (NCHN); ⁷⁷Se-NMR (114 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 434.13; ESI-MS: m/z = 253.0 ([C₁₁H₁₃N₂Se]⁺); TGA (5 °C/min): T_{onset} = 243 °C.

5.6.3 *N*-Butyl-*N'*-[(phenylseleno)methylene]-imidazolium Bromid

In einem 250 ml Schlenk-Kolben wurden 12.79 g (35.70 mmol) Diphenyldiselenid in einem Lösungsmittelgemisch aus 20 ml trockenem Ethanol und 20 ml trockenem THF gelöst. Die orange-gelbe Lösung wurde innerhalb von 15 min langsam zu einer Suspension von 4.03 g NaBH₄ (106.50 mmol) in 250 ml trockenem CH₂Cl₂ in einem 500 ml Schlenk-Kolben getropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt, dass eine farblose Suspension erhalten wurde, welche mit 100 ml je 1 mol/l HCl, Wasser und einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen wurde. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und die Lösung auf wenige Milliliter eingeeengt. Der Rückstand wurde anschließend mit einem Äquivalent (71.40 mmol) frisch destilliertem *N*-Butylimidazol versetzt und zunächst 3 Tage bei Raumtemperatur und dann 1 h unter Rückfluss gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch auf abgekühlt war, wurde dieses auf 300 ml trockenes Et₂O gegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Die organische Lösung wurde dekantiert und das hochviskose Rohprodukt in

5 Experimentalteil

CH₂Cl₂ aufgelöst, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wurde abschließend für mehrere Stunden im Vakuum getrocknet, dass dieses nach längerem Stehen bei Raumtemperatur auskristallisierte.

Ausbeute: 83%; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.78 (t, 3H, CH₃, ³J = 7.3 Hz), 1.09 (sxt, 2H, CH₂CH₃, ³J = 7.5 Hz), 1.64 (quin., 2H, CH₂CH₂CH₃, ³J = 7.5 Hz) 4.08 (t, 2H, NCH₂CH₂, ³J = 7.2 Hz), 5.82 (s, 2H, NCH₂, ²J_{1H,77Se} = 17.5 Hz); 7.17 – 7.21 (m, 3H, CH_{ortho} + CH_{para}), 7.38 (s, 1H CH=CH); 7.43 – 7.44 (m, CH_{meta}), 7.57 (s, 1H, CH=CH), 9.90 (s, 1H, NCHN) ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.72 (CH₃), 19.10 (CH₂CH₃), 31.86 (CH₂CH₂CH₃) 44.18 (NCH₂, ¹J_{13C,77Se} = 93.5 Hz), 49.73 (NCH₂CH₂), 122.02 (CH=CH), 122.33 (C_{ipso}), 125.81 (CH=CH), 129.08 (C_{para}), 129.75 (C_{meta}), 134.80 (C_{ortho}, ²J_{13C,77Se} = 9.9 Hz), 136.16 (NCHN); ⁷⁷Se-NMR (114 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 440.72; ESI-MS: m/z = 295.1 ([C₁₄H₁₉N₂Se]⁺); TGA (5 °C/min): T_{onset} = 233 °C.

5.6.4 Ionenaustauschreaktion mit Lithium Bis(trifluoromethansulfonyl)imid

In einem 100 ml Schlenk-Kolben wurde das ausgewählte zuvor hergestellte selenoether-funktionalisierte Imidazolum oder Pyridinium Salz (31.00 mmol) in 50 ml Wasser gelöst, mit einer Lösung von 8.89 g (31.00 mmol) of LiNTf₂ versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbliebene Rückstand nochmals 2 h in 100 ml CH₂Cl₂ gerührt. Nach Filtration des Gemisches wurde das Filtrat solange wiederholt mit Reinstwasser gewaschen bis in der wässrigen Phase kein Chlorid bzw. Bromid mehr durch die Reaktion mit Silbernitrat nachgewiesen werden konnte. Die organische Phase wurde sodann über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und abschließend das Produkt mehrere Stunden im Vakuum getrocknet.

N-[(phenylseleno)methylen]pyridinium Bis(trifluoromethansulfonyl)imid

Ausbeute: 83%; ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.84 (s, 2H, NCH₂, ²J_{1H,77Se} = 17.3 Hz), 7.27 (t, 2H, CH_{ortho}, ³J = 7.6 Hz), 7.35 – 7.39 (m, 3H, CH_{meta} + CH_{para}), 7.82 (t, 2H, CH_{meta} (Pyridin), ³J = 7.0 Hz), 8.47 (t, 1H, CH_{para} (Pyridin), ³J = 7.3 Hz), 9.18 (d, 2H, CH_{ortho} (Pyridin), ³J = 5.8 Hz); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 56.06 (NCH₂, ¹J_{13C,77Se} = 99.0 Hz), 119.44 (CF₃, ¹J_{13C,19F} = 321.3 Hz), 124.18 (C_{ipso}, ¹J_{13C,77Se} = 97.04 Hz), 129.96 (C_{meta}), 127.88 (C_{meta} (Pyridin)), 130.42 (C_{para}), 135.43 (C_{ortho}), 143.25 (C_{ortho} (Pyridin)), 145.91 (C_{para} (Pyridin)); ⁷⁷Se-NMR (114 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 492.95; ESI-MS: m/z = 250.0 ([C₁₂H₁₂NSe]⁺) oder 279.9 ([NTf₂]⁻); TGA (5 °C/min): T_{onset} = 227 °C: Elementaranalyse [C₁₂H₁₂NSe][C₂F₆NS₂O₄] (529.34 g mol⁻¹) [%]: berechnet: C 31.77, H 2.28, N 5.29, S 12.12; gefunden : C 30.80; H 2.38, N 5.64, S 11.54.

N-Methyl-N'-[(phenylseleno)methylen]-imidazolium Bis(trifluoromethansulfonyl)imid

Ausbeute: 86%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.69 (s, 3H, NCH_3), 5.38 (s, 2H, NCH_2 , $^2J_{\text{H},77\text{Se}} = 17.4$ Hz), 7.14 – 7.48 (m, 7H, 2 x $\text{CH}=\text{CH}$, CH_{para} , CH_{meta} , CH_{ortho}), 8.23 (s, 1H, NCHN); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 36.02 (NCH_3), 44.12 (NCH_2 , $^1J_{\text{C},77\text{Se}} = 94.6$ Hz), 119.44 (CF_3 , $^1J_{\text{C},19\text{F}} = 320.5$ Hz), 122.19 ($\text{CH}=\text{CH}$), 123.82 ($\text{CH}=\text{CH}$), 125.73 (C_{ipso} , $^1J_{\text{C},77\text{Se}} = 97.9$ Hz), 129.58 (C_{para}), 129.88 (C_{meta}), 134.99 (C_{ortho}), 135.34 (NCHN); $^{77}\text{Se-NMR}$ (114 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 444.49; ESI-MS m/z = 253.0 ($[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Se}]^+$) oder 279.9 ($[\text{NTf}_2]^-$); TGA (5 °C/min): $T_{\text{onset}} = 285$ °C; Elementaranalyse $[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Se}][\text{C}_2\text{F}_6\text{NS}_2\text{O}_4]$ (523.34 g mol $^{-1}$) [%]: berechnet: C 29.33, H 2.46, N 7.89, S 12.05; gefunden: C 29.08, H 2.64, N 7.64, S 11.74.

N-Butyl-N'-[(phenylseleno)methylen]-imidazolium Bis(trifluoromethansulfonyl)imid

Ausbeute: 78 %; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.78 (t, 3H, CH_3 , $^3J = 7.3$ Hz), 1.07 (sxt, 2H, CH_2CH_3 , $^3J = 7.6$ Hz), 1.56 (quin., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^3J = 7.5$ Hz), 3.92 (t, 2H, NCH_2CH_2 , $^3J = 7.3$ Hz), 5.40 (s, 2H, NCH_2 , $^2J_{\text{H},77\text{Se}} = 17.0$ Hz), 7.16 – 7.30 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{ortho}} + \text{CH}_{\text{para}} + \text{CH}_{\text{meta}}$), 7.34 (br. s, 1H $\text{CH}=\text{CH}$), 7.36 (br. s, 1H $\text{CH}=\text{CH}$), 8.23 (s, 1H, NCHN); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 12.46 (CH_3), 18.45 (CH_2CH_3), 31.18 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 43.39 (NCH_2 , $^1J_{\text{C},77\text{Se}} = 93.5$ Hz), 49.21 (NCH_2CH_2), 119.33 (CF_3 , $^1J_{\text{C},19\text{F}} = 321.3$ Hz), 121.88 ($\text{CH}=\text{CH}$), 122.42 ($\text{CH}=\text{CH}$), 124.92 (C_{ipso}), 129.07 (C_{para}), 129.46 (C_{meta}), 134.18 (NCHN), 134.68 (C_{ortho}); $^{77}\text{Se-NMR}$ (114 MHz, CDCl_3): 442.84; ESI-MS: m/z = 295.1 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Se}]^+$) oder 279.9 (NTf_2^-); TGA (5 °C/min): $T_{\text{onset}} = 285$ °C; Elementaranalyse $[\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Se}][\text{C}_2\text{F}_6\text{NS}_2\text{O}_4]$ (574.42 g mol $^{-1}$) [%]: berechnet: C 33.45, H 3.33, N 7.32, S 11.16; gefunden: C 33.85, H 3.53, N 7.33, S 11.20.

5.6.5 Ionenaustauschreaktion mit Natriumtetraphenylborat

In einem 100 ml Schlenk-Kolben wurde das gewünschte Imidazoliumsalz (30.0 mmol) in 50 ml Ethanol gelöst und mit einem Überschuss NaBPh_4 versetzt, was direkt zum Ausfall von NaCl bzw. NaBr führte. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend eingeeengt und mit 100 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach kurzem Rühren und Filtration wurde das Filtrat solange wiederholt mit Reinstwasser gewaschen bis in der wässrigen Phase kein Chlorid bzw. Bromid mehr durch die Reaktion mit Silbernitrat nachgewiesen werden konnte. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert und zur Kristallisation stehen gelassen, dass das Produkt als farbloser kristalliner Feststoff ausfiel.

N-Methyl-N'-[(phenylseleno)methylen]-imidazolium Tetraphenylborat

Ausbeute: 68%; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 3.76 (s, 3H, NCH_3), 5.74 (s, 2H, NCH_2 , $^2J_{\text{H},77\text{Se}} = 17.3$ Hz), 6.80 (t, 4H, CH_{para} (BPh_4), $^3J = 7.2$ Hz), 6.93 (t, 8H, CH_{meta} (BPh_4), $^3J = 7.4$ Hz), 7.17 – 7.21 (m, 8H, CH_{ortho} (BPh_4)), 7.35 – 7.41 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{meta}} + \text{CH}_{\text{para}}$), 7.49 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J = 1.2$ Hz), 7.51 (d, 1H $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J = 1.3$ Hz), 7.62 (dt, 2H, CH_{ortho} , $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz), 8.96 (s, 1H, NCHN); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 35.88 (NCH_3), 34.51 (NCH_2 , $^1J_{^{13}\text{C},77\text{Se}} = 91.3$ Hz), 121.51 (CH_{para} (BPh_4)), 122.40 ($\text{CH}=\text{CH}$), 124.03 ($\text{CH}=\text{CH}$), 125.30 (CH_{meta} (BPh_4), $^3J_{^{13}\text{C},^{11}\text{B}} = 2.8$ Hz), 126.76 (C_{ipso}), 128.69 (C_{para}), 129.69 (C_{meta}), 133.70 (C_{ortho} , $^2J_{^{13}\text{C},77\text{Se}} = 9.90$ Hz), 135.53 (CH_{ortho} (BPh_4)), 136.39 (NCHN), 163.4 ($(\text{CH}_{\text{ipso}} (\text{BPh}_4), ^3J_{^{13}\text{C},^{11}\text{B}} = 49.0$ Hz); $^{77}\text{Se-NMR}$ (114 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 428.55; ESI-MS: $m/z = 253.0$ ($[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Se}]^+$) oder 319.2 ($[\text{BPh}_4]^-$).

N-Butyl-N'-[(phenylseleno)methylen]-imidazolium Tetraphenylborat

Ausbeute: 78%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.86 (t, 3H, CH_3 , $^3J = 7.3$ Hz), 1.09 (sxt, 2H, CH_2CH_3 , $^3J = 7.4$ Hz), 1.63 (quin., 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^3J = 7.3$ Hz), 4.07 (t, 2H, NCH_2CH_2 , $^3J = 7.0$ Hz), 5.75 (s, 2H, NCH_2 , $^2J_{\text{H},77\text{Se}} = 17.7$ Hz), 6.81 (t, 4H, CH_{para} (BPh_4), $^3J = 7.2$ Hz), 6.94 (t, 8H, CH_{meta} (BPh_4), $^3J = 7.4$ Hz), 7.19 – 7.24 (m, 8H, CH_{ortho} (BPh_4)), 7.33 – 7.40 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{meta}} + \text{CH}_{\text{para}}$), 7.48 – 7.51 (m, 2H $\text{CH}=\text{CH}$), 7.70 (dt, 2H, CH_{ortho} , $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz), 9.05 (s, 1H, NCHN); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 13.16 (CH_3), 18.53 (CH_2CH_3), 31.21 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 43.47 (NCH_2Se), 48.59 (NCH_2CH_2), 121.47 (CH_{para} (BPh_4)), 122.53 ($\text{CH}=\text{CH}$), 122.87 ($\text{CH}=\text{CH}$), 125.24 (CH_{meta} (BPh_4), $^3J_{^{13}\text{C},^{11}\text{B}} = 2.9$ Hz), 126.33 (C_{ipso}), 128.71 (C_{para}), 129.61 (C_{meta}), 133.97 (C_{ortho}), 135.50 (CH_{ortho} (BPh_4)), 135.81 (NCHN), 163.34 ($(\text{CH}_{\text{ipso}} (\text{BPh}_4), ^3J_{^{13}\text{C},^{11}\text{B}} = 49.0$ Hz); $^{77}\text{Se-NMR}$ (114 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 427.19; ESI-MS (m/z) = 295.1 ($[\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Se}]^+$) oder 319.2 ($[\text{BPh}_4]^-$).

5.7 Synthese selenoether-funktionalisierter NHC-Komplexe

5.7.1 *{N'-[(Phenylseleno)methylen]-N'-methylimidazolyl}silber(I) Chlorid*

In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 8.00 g (27.80 mmol) *N-Methyl-N'-[(phenylseleno)methylen]-imidazolium Chlorid* in 150 ml trockenem CH_2Cl_2 gelöst. Unter Stickstoffatmosphäre wurde ein leichter Überschuss an Ag_2O dazu gegeben und die Reaktionsmischung anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration der schwarzen Suspension über Celite wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt als bräunliches hochviskoses Öl erhalten. Dieses wurde erneut in 70 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit ein wenig Hexan versetzt und zur Kristallisation durch Verdampfen des Lösungsmittels in einem sanften Stickstoffstrom stehen gelassen, sodass das Produkt in Form farbloser Kristalle ausfiel.

Ausbeute: 68 – 75%; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.65 (s, 3H, NCH_3), 5.37 (s, 2H, NCH_2 , $^2J_{\text{H},77\text{Se}} = 9.2$ Hz), 6.88 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J = 1.7$ Hz), 6.93 (d, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$, $^3J = 1.9$ Hz), 7.21 – 7.30 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{ortho}} + \text{CH}_{\text{para}}$), 7.38 – 7.47 (m, CH_{meta}); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 38.82 (NCH_3), 47.49 (NCH_2), 121.06 ($\text{CH}=\text{CH}$), 122.57 ($\text{CH}=\text{CH}$), 126.49 (C_{ipso}), 129.14 (C_{para}), 129.75 (C_{meta}), 135.38 (C_{ortho}), 180.74 (CAg); $^{77}\text{Se-NMR}$ (114 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 434.99; EI-MS (70 eV): $m/z = 358.9$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{AgN}_2\text{Se}$); Elementaranalyse $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{AgSe}$ (394.51 g mol^{-1}) [%]: berechnet: C 33.49, H 3.07, N 7.10; gefunden: C 33.21, H 2.91, N 7.36.

5.7.2 $\{N-[(\text{Phenylseleno})\text{methylene}]-N'\text{-methylimidazolyl}\}\text{gold(I) Chlorid}$

In einem 50 ml Schlenk-Kolben wurden 123 mg (0.31 mmol) $\{N-[(\text{Phenylseleno})\text{methylene}]-N'\text{-methylimidazolyl}\}\text{silber(I) Chlorid}$ in 30 ml trockenem CH_2Cl_2 gelöst und unter Stickstoffatmosphäre mit 100 mg (0.31 mmol) $[(\text{THT})\text{AuCl}]$ in 20 ml CH_2Cl_2 zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die erhaltene Suspension über Celite filtriert. Die erhaltene Lösung wurde mit ein wenig Hexan versetzt zur Kristallisation stehen gelassen, dass das gewünschte Produkt in Form farbloser Kristalle ausfiel.

Ausbeute: 98 %; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.76 (s, 3H, NCH_3), 5.54 (s, 2H, NCH_2 , $^2J_{\text{H},77\text{Se}} = 9.2$ Hz), 6.87 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.93 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.30 – 7.41 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{ortho}} + \text{CH}_{\text{para}}$), 7.51 – 7.53 (m, CH_{meta}); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 38.23 (NCH_3), 46.55 (NCH_2 , $^1J_{\text{C},77\text{Se}} = 43.5$ Hz), 120.43 ($\text{CH}=\text{CH}$), 122.17 ($\text{CH}=\text{CH}$), 126.48 (C_{ipso} , $^1J_{\text{C},77\text{Se}} = 50.1$ Hz), 128.96 (C_{para}), 129.58 (C_{meta}), 135.23 (C_{ortho}), 171.25 (CAu); $^{77}\text{Se-NMR}$ (114 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 433.66; EI-MS (70 eV): $m/z = 483.9$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{AuN}_2\text{SeCl}$); Elementaranalyse ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClN}_2\text{AuSe}$, 483.61 g mol^{-1}): berechnet: C 27.32; H 2.50, N 5.79; gefunden: C 27.20, H 2.38, N 5.64.

5.7.3 $\{N-[(\text{Phenylseleno})\text{methylene}]-N'\text{-methylimidazolyl}\}\text{gold(III) Chlorid Diiodid}$

70 mg (0.14 mmol) $\{N-[(\text{Phenylseleno})\text{methylene}]-N'\text{-methylimidazolyl}\}\text{gold(I) Chlorid}$ wurden in 30 ml trockenem Chloroform in einem 50 ml Schlenk-Kolben gelöst. Die Lösung wurde mit einem Äquivalent Iod (36 mg, 0.14 mmol) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, wurde der verbleibende dunkelrote bis bräunliche Rückstand in Dichlormethan gelöst und über Celite filtriert. Die erhaltene orange-rote Lösung wurde mit *n*-Hexan versetzt und zur Kristallisation stehen gelassen, sodass das gewünschte Produkt in Form orange-roter Kristalle ausfiel.

5 Experimentalteil

Ausbeute: 98 %; ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.80 (s, 3H, NCH_3), 5.45 (s, 2H, NCH_2), 7.12 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.17 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.34 – 7.40 (m, 3H, CH_{meta} + CH_{para}), 7.62 (d, CH_{ortho} , $^3J = 7.0$ Hz); ^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 39.07 (NCH_3), 47.17 (NCH_2), 123.93 ($\text{CH}=\text{CH}$), 125.14 ($\text{CH}=\text{CH}$), 126.88 (C_{ipso}), 129.19 (CAu), 129.30 (C_{para}), 129.97 (C_{meta}), 134.97 (C_{ortho}); ^{77}Se -NMR (114 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 399.83; ESI-MS ($[\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SeAuI}_2]^+$): $m/z = 702.8$. Elementaranalyse ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClI}_2\text{N}_2\text{AuSe}$, 737.41 g mol $^{-1}$) [%]: berechnet: C 17.92, H 1.64, N 3.80; gefunden: C 18.28, H 1.69, N 3.70.

5.7.4 {N-[(Phenylseleno)methylen)]-N'-methylimidazoly}palladium(II) Dichlorid

In einem 100 ml Schlenk-Kolben wurden 110 mg (0.28 mmol) {N-[(Phenylseleno)methylen)]-N'-methylimidazoly}silber(I) Chlorid in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 80 mg (0.28 mmol) [(COD)PdCl $_2$] unter Stickstoffatmosphäre versetzt. Die so erhaltene Suspension wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und zügig filtriert. Der verbleibende Rückstand wurde nochmals mit etwa 10 ml CH_3CN gewaschen und die erhaltene orange-gelbe Lösung zur Kristallisation stehen gelassen, sodass das Produkt in Form hellgelber Kristalle ausfiel. Die verbleibende überstehende Lösung wurde abdekantiert und das Produkt nochmals zweimal mit je 30 ml CH_3CN gewaschen.

Ausbeute: 79%; ^1H NMR (600 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ [ppm] 4.19 (s, 3H, NCH_3), 4.83 (d, 1H, NCH_2 , $^3J = 8.7$ Hz), 5.49 (d, 1H, NCH_2 , $^3J = 8.7$ Hz), 6.88 (br s, 1H $\text{CH}=\text{CH}$), 7.01 (br s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.38 – 7.56 (m, 3H, CH_{meta} + CH_{para}), 7.79 (d, 2H, CH_{ortho} , $^3J = 5.5$ Hz); TGA (5°C/min): $T_{\text{onset}} = 223$ °C; Elementaranalyse ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PdSe}$, 428.51 g mol $^{-1}$) [%]: berechnet: C 30.83, H 2.82, N 6.54; gefunden: C 30.83, H 2.90, N 6.69.

5.7.5 {N-[(Phenylseleno)methylen)]-N'-methylimidazoly}platin(II) Dichloride

In einem 100 ml Schlenk-Kolben wurden 110 mg (0.28 mmol) {N-[(Phenylseleno)methylen)]-N'-methylimidazoly}silber(I) Chlorid in 30 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 80 mg (0.28 mmol) [(COD)PtCl $_2$] unter Stickstoffatmosphäre versetzt. Die so erhaltene Suspension wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und zügig filtriert. Der verbleibende Rückstand wurde nochmals mit etwa 10 ml CH_3CN gewaschen und die erhaltene gelbe Lösung zur Kristallisation stehen gelassen, sodass das Produkt in Form blassgelber Kristalle ausfiel. Die verbleibende überstehende Lösung wurde abdekantiert und das Produkt zweimal mit je 20 ml CH_3CN gewaschen.

Ausbeute: 83%; ^1H NMR (600 MHz, CD_3NO_2): δ [ppm] = 4.05 (s, 3H, NCH_3), 4.97 (d, 1H, NCH_2 , $^2J = 11.3$ Hz, $^2J_{\text{H,195Pt}} = 16.4$ Hz), 5.43 (d, 1H, NCH_2 , $^2J = 11.3$ Hz, $^2J_{\text{H,195Pt}} = 16.4$ Hz), 7.04 (s, 1H $\text{CH}=\text{CH}$), 7.20 (s, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.42 (t, 2H, CH_{meta} , $^3J = 7.5$ Hz), 7.49 (t, 1H, CH_{para} , $^3J = 7.1$ Hz), 7.52 (d, 2H, CH_{ortho} , $^3J = 7.5$ Hz); ^{13}C NMR (150 MHz, CD_3NO_2):

δ 39.46 (NCH₃), 52.70 (NCH₂), 120.34 (CH=CH), 126.52 (CH=CH), 127.35 (C_{meta}), 131.23 (C_{ipso}), 132.63 (C_{para}), 134.03 (C_{ortho}); TGA (5°C/min) = 231 °C; Elementaranalyse (C₁₁H₁₂Cl₂N₂PtSe·¹/₂CH₃CN, 538.71 g/mol) [%]: berechnet: C 26.80, H 2.53, N 5.41; gefunden: C 26.54, H 2.49, N 6.10.

5.8 Nanopartikelsynthese

5.8.1 Synthese von Zink-, Cadmium- und Bleiselenid Nanopartikeln aus Bis(N,N-Dialkylamino)alkylselenolato-Komplexen in [BMim][BF₄]

Dispersionen von etwa 1 wt-% des jeweiligen Metallselenids in der ionischen Flüssigkeit [BMim][BF₄] wurden durch Suspendieren der erforderlichen Menge des entsprechenden Selenolatokomplexes und anschließende Zersetzung unter Mikrowellenbestrahlung (40W, 250°C) für 5 bzw. 15 min erhalten. Nach beendeter Reaktion wurden alle flüchtigen Nebenprodukte unter reduziertem Druck entfernt und die Partikel mit CH₃CN ausgefällt und anschließend mehrfach mit je 1 ml CH₃CN gewaschen (insgesamt 4 – 5 ml). Die Charakterisierung der erhaltenen Partikel erfolgte über Pulverdiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie.

5.8.2 Zinkselenid Nanopartikel durch Zersetzung von Zinkacetat in selenoether-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten

Synthese in selenoether-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten

Für die Herstellung von Dispersionen von etwa 1 wt-% ZnSe in den selenoether-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten wurden die erforderlichen Menge Zn(OAc)₂ · 2H₂O in 1 ml der jeweiligen ionischen Flüssigkeit unter Vakuum suspendiert. Anschließend wurde diese Suspension unter Mikrowellenbestrahlung (40 W, 250°C) (220°C bei Verwendung von N-[(phenylseleno)methylen]pyridinium Bis(trifluoromethansulfonyl)imid für 10 min zersetzt. Die gasförmigen Nebenprodukte wurden unter reduziertem Druck entfernt und die Partikel zur weiteren Analyse mit 1 ml CH₃CN ausgefällt und dann 4 – 5 mal mit je 1 ml CH₃CN gewaschen. Die Charakterisierung der erhaltenen Partikel erfolgte über Pulverdiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie.

Synthese in [BMIm][NTf₂]

Für die Herstellung von Dispersionen von etwa 1 wt-% ZnSe in [BMIm][NTf₂] wurden 22 mg (0.10 mmol) Zn(OAc)₂ · 2H₂O in zwei Äquivalenten der jeweiligen selenoether-funktionalisierten ionischen Flüssigkeit unter Vakuum suspendiert. Nach einer Stunde wurde 1 ml (1.40 g) [BMIm][NTf₂] zu der Suspension gegeben und das Reaktionsgemisch erneut unter Vakuum gerührt, bis das Zinkacetat fein verteilt vorlag. Die Zersetzung erfolgte unter Mikrowellenbestrahlung (40 W, 250 °C) für 10 min. Die gasförmigen Nebenprodukte wurden unter reduziertem Druck entfernt und die Partikel zur weiteren Analyse zunächst mit 1 ml CH₃CN ausgefällt und dann 4 – 5 mal mit je 1 ml CH₃CN gewaschen. Die Charakterisierung der erhaltenen Partikel erfolgte über Pulverdiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie.

5.8.3 Platin- und Pd₁₇Se₁₅ Nanopartikel durch Zersetzung selenoether-funktionalisierter N-heterocyclischer Carben-Komplexe in [BMIm][NTf₂] und Propylencarbonat

Synthese in [BMIm][NTf₂]

Platin Cluster bzw. Pd₁₇Se₁₅ Nanopartikel in [BMIm][NTf₂] wurden durch Suspendieren, der für 10 mg des Metalls oder Metallselenids benötigten Menge des jeweiligen Komplexes {N-[(Phenylseleno)methylen)]-N'-methylimidazolyl}platin(II) Dichloride bzw. {N-[(Phenylseleno)methylen)]-N'-methylimidazolyl}palladium(II) Dichloride, in einem Milliliter der IL und anschließende Zersetzung des Komplexes unter Mikrowellenbestrahlung (40 W, 250°C) für 10 min erhalten. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurden die flüchtigen Nebenprodukte unter vermindertem Druck entfernt, die Nanopartikel zunächst mit CH₃CN ausgefällt und anschließend mehrmals mit je einem Milliliter CH₃CN (insgesamt 4 – 5 ml) gewaschen. Die Charakterisierung der Nanopartikel erfolgte über Pulverdiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie sowie Festkörper-NMR-Spektroskopie.

Synthese in Propylencarbonat

Analog zur Synthese in [BMIm][NTf₂] wurde zunächst die benötigte Menge des jeweiligen Komplexes {N-[(Phenylseleno)methylen)]-N-methylimidazolyl}platin(II) Dichlorid bzw. {N-[(Phenylseleno)methylen)]-N'-Methylimidazolyl}Palladium(II)-Dichloride in Propylencarbonat suspendiert. Anschließend wurde die erhaltene Suspension unter Mikrowellenbestrahlung innerhalb von 2 – 3 min. erst auf 250 °C erhitzt, dann auf 225 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur für weitere 8 Minuten belassen. Aufgrund der hohen Temperaturen kam es hierbei vereinzelt zu einem starken Druckanstieg bis zu 17 bar. War dies der Fall, wurde die Reaktion abgebrochen und der Überdruck abgelassen, ehe die

Reaktion wieder fortgesetzt wurde. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurden flüchtige Nebenprodukte unter vermindertem Druck entfernt und die Nanopartikel zunächst mit CH_3CN ausgefällt und anschließend mehrmals mit je einem Milliliter CH_3CN (insgesamt 4 – 5 ml) gewaschen. Die Charakterisierung der Nanopartikel erfolgte über Pulverdiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie, Röntgenphotoelektronenspektroskopie sowie Festkörper-NMR-Spektroskopie.

5.8.3 Cadmiumtellurid Nanopartikel in $[\text{BMim}][\text{BF}_4]$

Dispersionen von 0.5 wt-% CdTe Nanopartikel in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ wurden durch Suspendieren der erforderlichen Menge des Bis(2-aminoethyl-telluolato)cadmium(II)-Komplexes und anschließende Zersetzung dieser Suspension unter Mikrowellenbestrahlung (40 W, 250°C) für 5 min erhalten. Nach beendeter Reaktion wurden flüchtige Nebenprodukte unter reduziertem Druck entfernt und die Partikel zunächst mit CH_3CN ausgefällt und anschließend mehrfach mit je 1 ml CH_3CN gewaschen (insgesamt 4 – 5 ml). Die Charakterisierung der erhaltenen Partikel erfolgte über Pulverdiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie.

5.8.4 Cadmiumtellurid Nanopartikel auf TRGO-400 in $[\text{Bim}][\text{BF}_4]$

Für die Herstellung einer Dispersion von 0.5 wt-% CdTe Nanopartikel auf TRGO-400 in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ wurde die erforderliche Menge des Bis(2-aminoethyl-telluolato)cadmium(II)-Komplexes zusammen mit 5 mg TRGO-400 in der IL über Nacht suspendiert. Anschließend erfolgte die Zersetzung dieser Suspension unter Mikrowellenbestrahlung (40 W, 250°C) für 5 min. Nach beendeter Reaktion wurden flüchtige Nebenprodukte unter reduziertem Druck entfernt und die Partikel zunächst mit CH_3CN ausgefällt und anschließend mehrfach mit je einem Milliliter CH_3CN gewaschen (insgesamt 4 – 5 ml). Die Charakterisierung der erhaltenen Partikel erfolgte über Pulverdiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie.

6 Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Feynman, *Engineering and Science* **1960**, 23, 22–36.
- [2] N. Taniguchi, *Proc. Intern. Conf. Prod. Eng.* **1974**, Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, 5–10.
- [3] (a) M. Berger (Ed), *Nanotechnology, The Future is Tiny*, RSC Publishing, Cambridge **2016**. (b) H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1402–1437. (c) T. Braun, A. Schubert, S. Zsindely, *Scientometrics* **1997**, 38, 321–325. (d) M. Meyer, O. Persson, *Scientometrics* **1998**, 42, 195–205.
- [4] (a) Y. Xia, H. Yang, C. T. Campbell, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1671–1672. (b) F. Viñes, J. R. B. Gomes, F. Illas, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 4922–4939. (c) T. Thompson, *Nano Today* **2007**, 2, 40–43. (d) D. L. Huber *Small* **2005**, 1, 482–501.
- [5] (a) M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293–346. (b) S. Link, M. A. El-Sayed, *International Reviews in Physical Chemistry* **2000**, 19, 409–453.
- [6] (a) W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Nature* **2003**, 424, 824–830. (b) K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 107, 668–677. (c) B. J. Messinger, K. U. Von Raben, R. K. Chang, P. W. Barber, *Physical Review B* **1981**, 24, 649.
- [7] W. J. Stark, P. R. Stoessel, W. Wohlleben, A. Hafner, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 5793–5805.
- [8] (a) R. Esparza, A. Santoveña, A. Ruíz-Baltazar, A. Angeles-Pascual, D. Bahena, J. Maya-Cornejo, J. Ledesma-García, R. Pérez, *Mat. Res.* **2017**, 20, 1193–1200. (b) N. Jung, D. Y. Chung, J. Ryu, S. J. Yoo, Y.-E. Sung, *Nano Today* **2014**, 9, 433–456. (c) Z. Liu, X. Y. Ling, X. Su, J. Y. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8234–8240.
- [9] (a) N. Sharma, H. Ojha, A. Bharadwaj, D. P. Pathak, R. K. Sharma, *RSC Adv.* **2015**, 5, 53381–53403. (b) J. Wang, H. Gu, *Molecules* **2015**, 20, 17070–17092. (c) D. Astruc (Ed), *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [10] (a) P. V. Kamat, *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 527–531. (b) S. Suresh, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2013**, 34, 44–61. (c) A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, J. C. Johnson, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6873–6890.

- [11] (a) S. S. Agasti, S. Rana, M.-H. Park, C. K. Kim, C.-C. You, V. M. Rotello, *Adv Drug Deliv Rev.* **2010**, *62*, 316–328. (b) S. He, D. Li, C. Zhu, S. Song, L. Wang, Y. Long, C. Fan, *Chem. Commun.* **2008**, 4885–4887.
- [12] T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2003**, 927–934.
- [13] (a) V. Mamaeva, C. Sahlgren, M. Linden, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, *65*, 689–702. (b) S. K. Murthy, *Int J Nanomedicine.* **2007**, *2*, 129–141. (c) O. V. Salata, *J Nanobiotechnology* **2004**, *2*, 3.
- [14] (a) T. A Ahmed, B. M Aljaeid, *Drug Des Devel Ther.* **2016**, *10*, 483–507. (b) M. Guix, C. Carbonell, J. Comenge, L. Garcia-Fernández, A. Alarcón, E. Casals, *Corros. Sci.* **2007**, 654–661.
- [15] (a) L. M. Katz, K. Dewan, R. L. Bronaugh, *Food Chem. Toxicol.* **2015**, *85*, 127–137. (b) S. Raj, S. Jose, U. S. Sumod, M. Sabitha, *J Pharm Bioallied Sci.* **2012**, *4*, 186–193.
- [16] C. Sharma, R. Dhiman, N. Rokana, H. Panwar, *Front. Microbiol.* **2017**, *8*, 1735.
- [17] (a) A. M. Gueli, G. Bonfiglio, S. Pasquale, S. O. Troja, *Col Res Appl.* **2017**, *42*, 236–243. (b) A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski, N. von Goetz, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 2242–2250
- [18] (a) M. Fleisch, D. Bahnemann, *Beton- und Stahlbetonbau* **2017**, *112*, 47–53. (b) M. Schmidt, K. Amrhein, T. Braun, C. Glotzbach, S. Kamaruddin, R. Tänzer, *Cement and Concrete Composites* **2013**, *36*, 3–7.
- [19] M. Nagel, *Größen- und formselektive Synthese von PbS Nanopartikeln und deren Kristallisation in 2D und 3D Übergittern*, Dissertation Universität Hamburg, **2007**.
- [20] G. Wannier, *Phys. Rev.* **1937**, *52*, 191–197.
- [21] H. Ibach, H. Lüth (Eds), *Festkörperphysik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2009**.
- [22] (a) F. W. Wise, *Acc. of Chem. Res.* **2000**, *33*, 773–780. (b) H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 41–53. (c) S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller, D. S. Chemla, *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 8113–8125.
- [23] (a) C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc* **1993**, *115*, 8706–8715 (b) M. G. Bawendi, P. J. Carroll, W. L. Wilson, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 946–954. (c) A. P. Alivisatos, A. L. Harris, N. J. Levinos, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *J. Chem. Phys* **1988**, *89*, 4001–4011. (d) L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403–4409.
- [24] (a) X. Zhang, C. Sun, N. Fang, *J. Nanopart. Res* **2004**, *6*, 125–130. (b) M. Shimomura, T. Sawadaishi, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci* **2001**, *6*, 11–16.
- [25] (a) M. Aliofkhazraei (Ed), *Handbook of Mechanical Nanostructuring*, Vol. 2, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2015**. (b) H.-D. Yu, M. D. Regulacio, E.

- Ye, M.-Y. Han, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6006–6018. (c) A. Gutsch, H. Mühlenweg, M. Krämer, *Small* **2005**, 1, 30–46. (d) D. B. Chrisey, G. K. Hubler (Eds), *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley-Interscience, New York, **2003**. (e) H. Gleiter, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 474–481.
- [26] H. Birol, C. R. Rambo, M. Guiotoku, D. Hotza, *RSC Advances* **2013**, 3, 2873–2884.
- [27] (a) J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4714–4745.
- [28] (a) L. Kuang, B. S. Mitchell, M. J. Fink, *J. Exp. Nanosci.* **2015**, 16, 1214–1222
(b) S. Mende, F. Stenger, W. Peukert, J. Schwedes, *Chem. Ing. Tech.* **2002**, 74, 994–1000.
- [29] (a) A. A. Date, V. B. Patravale, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, 9, 222–235.
(b) G. Schmid (Ed.), *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2004**. (c) K. J. Klabunde (Ed.), *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2001**.
- [30] (a) B. Buesser, S. E. Pratsinis, *Annu Rev Chem Biomol Eng.* **2012**, 3, 103–127.
(b) A. Gutsch, H. Mühlenweg, M. Kremer, *Small* **2005**, 1, 30–46.
- [31] (a) N. Anton, J.-P. Benoit, P. Saulnier, *J. Control. Release* **2008**, 128, 185–199.
(b) L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3893–3946. (c) S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 273–279.
- [32] N. Pinna, M. Niederberger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5292–5304.
- [33] U. Schubert, N. Hüsing (Eds), *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2000**.
- [34] T. Tanaka, J. Ohyama, K. Teramura, Y. Hitomi, *Catalysis Today* **2012**, 183, 108–118
- [35] (a) H. Calderon, P. Voorhees, J. Murray, G. Kostorz, *Acta Metal. Mater.* **1994**, 42, 991–1000. (b) P. W. Voorhees, *J. Stat. Phys.* **1985**, 38, 231–252. (c) W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1900**, 34, 495–503.
- [36] M. Hermansson, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **1999**, 14, 105–19.
- [37] (a) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772–3789.
(b) P. Wasserscheid, T. Welton (Eds), *Ionic Liquids in Synthesis, Vol. 2*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [38] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071–2084.
- [39] J. Palomar, J. S. Torrecilla, J. Lemus, V. R. Ferroa, F. Rodríguez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 1991–2000.
- [40] P. Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* **1914**, 405–422.

- [41] S. Sugden, H. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 1291–1298.
- [42] F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 207–212.
- [43] (a) J. Wilkes, J. Levisky, R. Wilson, C. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263–1264.
 (b) J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 323–327.
 (c) H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3264–3265.
- [44] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 13, 965–967.
- [45] (a) R. L. Vekariya, *J. Mol. Liq.* **2017**, 227, 44–60. (b) R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, 302, 792–793.
- [46] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Products and Processes* **1999**, 1, 223–236.
- [47] (a) T. Welton, *Green Chem.* **2011**, 13, 225–225. (b) J. P. Hallett, T. Welton *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3508–3576. (c) S. A. Forsyth, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.* **2004**, 57, 113–119.
- [48] (a) S. P. Kelley, L. A. Flores, M. S. Shannon, J. E. Bara and R. D. Rogers, *Chem. – Eur. J.* **2017**, 23, 14332–14337. (b) G. Cui, J. Wang, S. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 4307–4339. (c) L. Sun, G. K. Ramesha, P. V. Kamat, J. F. Brennecke, *Langmuir*, **2014**, 30, 6302–6308.
- [49] (a) T. Brünig, K. Krekic, C. Bruhn and R. Pietschnig, *Chem. – Eur. J.* **2016**, 22, 16200–16212. (b) D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C. A. Angell, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 232–250. (c) Y. Bai, Y. M. Cao, J. Zhang, M. K. Wang, R. Z. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 626–630.
- [50] (a) Q. Zhang, S. Zhang, Y. Deng, *Green Chem.* **2011**, 13, 2619–2637. (b) F. Jutz, J. M. Andanson, A. Baiker, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 322–353.
- [51] S. P. M. Ventura, F. A. e Silva, M. V. Quental, D. Mondal, M. G. Freire, J. A. P. Coutinho, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 6984–7052.
- [52] (a) A. Efimova, L. Pfützner, P. Schmidt *Thermochim. Acta* **2015**, 604, 129–136.
 (b) N. D. De Vos, C. Maton, C. V. Stevens, *ChemElectroChem.* **2014**, 1, 1258–1270.
 (c) C. Maton, N. De Vos, C. V. Stevens, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5963–5977.
 (d) N. Meine, F. Benedito and R. Rinaldi, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1711–1714.
 (e) R. E. Del Sesto, T. M. McCleskey, C. Macomber, K. C. Ott, A. T. Koppisch, G. A. Baker, A. K. Burrell, *Thermochim. Acta*, **2009**, 491, 118–120. (f) D. M. Fox, W. H. Awad, J. W. Gilman, P. H. Maupin, H. C. De Long, P. C. Trulove, *Green Chem.* **2003**, 5, 724–727. (g) H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta*, **2000**, 97, 357–358.

- [53] (a) B. Wang, L. Qin, T. Mu, Z. Xue, G. Gao, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 7113–7131.
 (b) S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, Y.-H. Chu, *Molecules* **2009**, *14*, 3780–3813. (c) S. Chowdhury, R. S. Mohan, J. L. Scott, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2363–2389. (d) J. Dupont, J. Spencer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5296–5297.
 (e) C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics*, **2001**, *20*, 3848–3850. (f) L. Xu, W. Chen, J. Xiao, *Organometallics* **2000**, *19*, 1123–1127.
- [54] (a) K. Schütte, J. Barthel, M. Endres, M. Siebels, B. M. Smarsly, J. Yue, C. Janiak, *ChemistryOpen* **2017**, *6*, 137–148. (b) J. Olchowka, M. Suta, C. Wickleder, *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 12092–12095. (c) A. Schmitz, K. Schütte, V. Ilievski, J. Barthel, L. Burk, R. Mülhaupt, J. Yue, B. Smarsly, C. Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 2474–2483. (d) C. Lorbeer, F. Behrends, J. Cybinska, H. Eckert, A.-V. Mudring, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9439–9450. (d) D. G. Archer, J. A. Widegren, D. R. Kirklin, J. W. Magee, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 1484–1491.
- [55] (a) A. Taubert, F. Stange, Z. H. Li, M. Junginger, C. Günter, M. Neumann, A. Friedrich, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 791–795. (b) R. Li, Y. Luan, H. Zou, J. Du, T. Mu, Z. Li, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 3049–3056.
- [56] A. Taubert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5380–5382.
- [57] M. Loor, G. Bendt, J. Schaumann, U. Hagemann, M. Heidelmann, C. Wölper, S. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 60–68.
- [58] K. Schütte, *Synthese und Untersuchung von mono- und bimetallic-Nanopartikeln, Immobilisierung auf funktionalisierten Graphenoberflächen und Katalyse*, Dissertation Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2015**.
- [59] (a) S. Wegner, C. Janiak, *Top. Curr. Chem. Z* **2017**, *375*, 65. (b) J. Łuczak, M. Paszkiewicz, A. Krukowska, A. Malankowska, A. Zaleska-Medynska, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *230*, 13–28. (c) J. Łuczak, M. Paszkiewicz, A. Krukowska, A. Malankowska, A. Zaleska-Medynska, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *227*, 1–52. (d) C. Janiak, *Z. Naturforsch. B* **2013**, *68*, 1056–1089.
- [60] R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6357–6426.
- [61] (a) H. Weingärtner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670. (b) S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16474–16481.
- [62] (a) C. Janiak, *Metal nanoparticle synthesis in ionic liquids*, in: J. Dupont, L. Kollar (Eds.), *Ionic Liquids (ILs) in Organometallic Catalysis, in: Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 51, Springer, Heidelberg, **2015**, 17–53. (b) D. Marquardt, C. Janiak, *Nachr. Chemie* **2013**, *61*, 754–757. (c) C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.*

- 2011**, 255, 2039–2057. (d) M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4988–4992.
- [63] (a) K. Richter, A. Birkner, A.-V. Mudring, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 7136–7141. (b) M. Giovanna, J. D. Scholten, T. de Vargas, S. R. Teixeira, L. H. Ronchi, J. Dupont, *Int. J. of Nanotechnology* **2007**, 4, 541–563.
- [64] (a) E. Hammarberg, A. Prodi-Schwab, C. Feldmann, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 7437–7442. (b) M. Deetlefs, K. R. Seddon, *Green Chem.* **2003**, 5, 181–186.
- [65] (a) P. D. Matthews, P. D. McNaughten, D. J. Lewis, P. O'Brien, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 4177–4187. (b) A. Qurashi (Ed), *Metal Chalcogenide Nanostructures for Renewable Energy Applications*, Scrivener Publishing LLC, **2014**. (c) M.-R. Gao, Y.-F. Xu, J. Jianga, S.-H. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2986–3017.
- [66] (a) J. N. Freitas, A. S. Gonçalves, A. F. Nogueira, *Nanoscale* **2014**, 6, 6371–6397. (b) Y.-W. Su, W.-H. Lin, Y.-J. Hsu, K.-H. Wie, *Small* **2014**, 10, 4427–4442 (c) S. Niki, M. Contreras, Miguel, I. Repins, M. Powalla, K. Kushiya, Katsumi, S. Ishizuka, K. Matsubara, *Prog. Photovolt.* **2010**, 18, 453–466. (d) M. Grätzel *Nature* **2001**, 414, 338–344.
- [67] (a) Z. Pu, Y. Luo, A. M. Asiri, X. Sun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 4718–4723. (b) X. Yu, A. Shavel, X. An, Z. Luo, M. Ibáñez, A. Cabot, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9236–9239.
- [68] (a) A. P. Litvin, I. V. Martynenko, F. Purcell-Milton, A. V. Baranov, A. V. Fedorov, Y. K. Gun'ko, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 13252–13275. (b) S. P. Mucur, T. A. Tumay, S. Birdogan, S. E. San, E. Tekin, *Nano-Struct. Nano-Obj.* **2015**, 1, 7–14. (c) G. Ai, W. Sun, X. Gao, Y. Zhanga, L.-M. Peng, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 8749–8755. (d) M. Nirmal, L. Brus, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 32, 407–414.
- [69] (a) J. Schaumann, M. Loor, D. Ünal, A. Mudring, S. Heimann, U. Hagemann, S. Schulz, F. Maculewicz, G. Schierning, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 656–668. (b) C. Zhou, C. Dun, K. Wang, X. Zhang, Z. Shi, G. Liu, C. A. Hewitt, G. Qiao, D. L. Carroll, *Nano Energy*, **2016**, 30, 709–716. (c) C. Han, Q. Sun, Z. Li, S. X. Dou, *Adv. Energy Mater.* **2016**, 6, 1600498–1600534.
- [70] (a) L. Sun, X.-J. Chen, J. Guo, P. Gao, Q.-Z. Huang, H. Wang, M. Fang, X. Chen, G. Chen, Q. Wu, C. Zhang, D. Gu, X. Dong, L. Wang, K. Yang, A. Li, X. Dai, H.-K. Mao, Z. Zhao, *Nature* **2012**, 483, 67–69. (b) M. Nath, S. Kar, A. K. Raychaudhuri, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 368, 690–695.
- [71] (a) M. Green, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4129–4132. (b) X. Wu, H. Liu, J. Liu, K. N. Haley, J. A. Treadway, J. P. Larson, N. Ge, F. Peale, M. P. Bruchez, *Nat. Biotechnol.* **2003**, 21, 41–46.

- [72] (a) P. L. Brown, C. Ekberg (Eds) *Hydrolysis of Metal Ions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2016**. (b) M. E. Leino, S. Yashita, A. Ghiorso, *Phys. Rev. C* **1981**, 24, 2370–2374.
- [73] D. R. Lide (Ed), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., CRC Press: Boca Raton, FL, **2002**.
- [74] J. Wu, S. Chen, A. Seeds, H. Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2015**, 48, 363001.
- [75] (a) V. H. Iyer, R. Mahadevu, A. Pandey, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 1244–1248. (b) J. Renner, L. Worschech, A. Forchel, S. Mahapatra, K. Brunner, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 231104. (c) M. Klude, T. Passow, H. Heinke, D. Hommel, *Phys. Stat. Sol. (b)* **2002**, 229, 1029–1032
- [76] (a) P. Rastogi, F. Palazon, M. Prato, F. Di Stasio, R. Krahne, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 5665–5672. (b) Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, V. Bulović, *Nat. Photonics* **2013**, 7, 13–23. (c) B. S. Mashford, M. Stevenson, Z. Popovic, C. Hamilton, Z. Zhou, C. Breen, J. Steckel, V. Bulovic, M. Bawendi, S. Coe-Sullivan, P. T. Kazlas, *Nat. Photonics* **2013**, 7, 407–412. (d) K. Katayama, H. Matsubara, F. Nakanishi, T. Nakamura, H. Doi, A. Saegusa, T. Mitsui, T. Matsuoka, M. Irikura, T. Takebe, S. Nishine, T. Shirakawa, *J. Cryst. Growth* **2000**, 214/215, 1064–1070
- [77] M. Afzaal, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1597–1602.
- [78] (a) T. M. Letcher, V. M. Fthenakis (Eds), *A Comprehensive Guide to Solar Energy Systems*, Academic Press, Elsevier, **2018**. (b) A. Luque, S. Hegedus (Eds), *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, **2011**. (c) J. W. Garland, T. Biegala, M. Carmody, C. Gilmore, S. Sivananthan, *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 102423. (d) T. L. Chu, S. S. Chu, *Solid-State Electronics* **1995**, 38, 533–549.
- [79] (a) C. J. Panchal, A. S. Opanasyuk, V. V. Kosyak, M. S. Desai, I. Y. Protsenko, *J. Nano- Electron. Phys.* **2011**, 3, 274–301. (b) M. Fox (Ed) *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, **2010**. (c) S. Kasap, P. Capper (Eds), *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer US, **2007**. (d) S. Adachi, (Ed), *Properties of group-IV, III–V and II–VI semiconductors*, John Wiley & Sons Ltd., **2005**.
- [80] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* **1963**, 1, 85–237.
- [81] (a) A. J. Houtepen, Z. Hens, J. S. Owen, I. Infante, *Chem. Mater.* **2017**, 29, 752–761 (b) S. J. Lim, A. Schleife, A. M. Smith, *Nat Commun.* **2017**; 8, 14849. (c) S. M. Hughes, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2013**, 13, 106–110. (d) C. Ricolleau, L. Audinet, M. Gandais, T. Gacoin, *Eur. Phys. J. D* **1999**, 9, 565–570.

- [82] (a) X. Yang, A. S. Masadeh, J. R. McBride, E. S. Božin, S. J. Rosenthal, S. J. L. Billinge, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8480–8486 (b) R. B. Neder, V. I. Korsunskiy, C. Chory, G. Müller, A. Hofmann, S. Dembski, C. Graf, E. Rühl, *Phys. Stat. Sol.* **2007**, *4*, 3221–3233.
- [83] (a) J. G. Webster (Ed), *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, Wiley, Hoboken, **2014**. (b) G. Xiao, Y. Wang, J. Ning, Y. Wei, B. Liu, W. W. Yu, G. Zoua, B. Zou, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 8104–8130. (c) X. Xu, J. Zhuang, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12527–12535. (d) R. Demir-Cakan, Y.-S. Hu, M. Antonietti, J. Maier, M.-M. Titirici, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1227–1229.
- [84] T. K. Chattopadhyay, W. Grosshans, H. G. von Schnering, W. B. Holzapfel, *Physica B and C* **1986**, *139*, 356–360.
- [85] (a) K. Hummer, A. Grüneis, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 195211. (b) M. Lach-hab, D. A. Papaconstantopoulos, M. J. Mehl, *J. Phys. Chem. Sol.* **2002**, *63*, 833–841.
- [86] R. Dornhaus, G. Nimtz, B. Schlicht (Eds) *Narrow-Gap Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, **1985**.
- [87] R. Li, a J. Zhang, Y. Xu, X. Miao, D. Zhang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 14221–14226.
- [88] (a) S. V. Kershaw, A. S. Sussha, A. L. Rogach, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3033–3087. (b) I. Moreels, K. Lambert, D. Smeets, D. De Muynck, T. Nollet, J. C. Martins, F. Vanhaecke, A. Vantomme, C. Deleruell, G. Allan, Z. Hens, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3023–3030.
- [89] W. D. Lawson, *J. Appl. Phys.* **1951**, *22*, 1444–1447.
- [90] S. LeBlanc, *Sustainable Materials and Technologies* **2014**, *1/2*, 26–35. (b) H. Wang, Y. Pei, A. D. LaLonde, G. J. Snyder, *Adv. Mater* **2011**, *23*, 1366–1370. (c) J. Androulakis, I. Todorov, J. He, D. Y. Chung, V. David, M. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10920–10927.
- [91] Z. Zhang, Z. Chen, J. Zhang, W. Chen, J. Yang, X. Wen, B. Wang, N. Kobamoto, L. Yuan, J. A. Stride, G. J. Conibeer, R. J. Patterson, S. Huang, *Adv Energy Mater* **2017**, *7*, 1601773.
- [92] R. Schaller, V. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 186601.
- [93] O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H. Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, M. C. Beard, *Science* **2011**, *334*, 1530–1533.
- [94] (a) K. Krishnamoorthy, P. Pazhamalai, S. J. Kim *Electrochim. Acta* **2017**, *227*, 85–94. (b) N. Singh, J. Hiller, H. Metiu, E. McFarland, *Electrochim. Acta* **2014**, *145*, 224–230. (c) S. Dey, V. K. Jain, *Platinum Metals Rev.* **2004**, *48*, 16–29. (d) Y. Aray, J. Rodriguez, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 599–604.

- [95] (a) S. Bordier, A. Chocard, S. Gossé, *J. Nucl. Mater.* **2014**, *451*, 120–129 (b) I. Ijjaal, J. A. Ibers, *Z.Kristallogr.* **2001**, *216*, 485–486. (c) S. Sato, T. Takabatake, M. Ishikawa, *Acta Cryst. C45* **1989**, 1–3. (d) T. Takabatake, M. Ishikawa, J. L. Jorda, *J. Less Common Met.* **1987**, *134*, 79–89. (e) T. Olsen, E. Røst, F. Grønvold, *Acta Chem. Scand.* **1979**, *33*, 251–256. (f) T. Matkovic, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* **1978**, *59*, 57–63. (g) S. Geller, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 713–721. (h) F. Grønvold, E. Røst, *Acta Cryst.* **1962**, *15*, 11–13. (i) A. Kjekshus *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 1623–1626. (j) F. Grønvold, E. Røst, *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 329–331. (k) F. Grønvold, E. Røst, *Acta Chem. Scand.* **1956**, *10*, 1620–1634.
- [96] (a) V. V. Singh, U. Kumar, S. N. Tripathi, A. K. Singh, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12555–12563. (b) K. N. Sharma, H. Joshi, V. V. Singh, P. Singh, A. K. Singh, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3908–8918. (c) G. K. Rao, A. Kumar, J. Ahmed, A. K. Singh, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5954–5956
- [97] H. R. Naren, A. Thamizhavel, S. Auluck, R. Prasad, S. Ramakrishnan, *Supercond. Sci. Technol.* **2011**, *24*, 105015.
- [98] P. L. Musetha, N. Revaprasadu, G. A. Kolawole, R. V. S. R. Pullabhotla, P. O'Brien, *Thin Solid Films* **2010**, *519*, 197–202.
- [99] J. Akhtar, R. F. Mehmood, M. A. Malik, N. Iqbal, P. O'Brien, J. Raftery, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1899–1901.
- [100] S. Dey, V. K. Jain, B. Varghese, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *623*, 48–55.
- [101] L. B. Kumbhare, V.K. Jain, P. P. Phadnis, M. Nethaji, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1546–1556.
- [102] M. K. Pal, V. K. Jain, N. P. Kushwah, A. Wadawale, S. A. Glazun, Z. A. Starikova, V. I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2629–2634.
- [103] B. Hahn, *Synthese von Metallselenid-Nanopartikeln in Ionischen Flüssigkeiten*, Bachelorarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2014**.
- [104] K. Klauke, I. Gruber, T.-O. Knedel, L. Schmolke, J. Barthel, H. Breitzke, G. Buntkowsky, C. Janiak, *Organometallics* **2018**, *37*, 298–308
- [105] K. Klauke, D. H. Zaitsau, M. Bülow, L. He, M. Klopotoski, T.-O. Knedel, J. Barthel, C. Held, S. P. Verevkin, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 5083–5097.
- [106] L. He, *Selenhaltige ionische Flüssigkeiten und ihre Nutzung in der Synthese von Metallselenid-Nanopartikeln*, Bachelorarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf **2015**.
- [107] N. O. Boadi, M. A. Malik, P. O'Brien, J. A. M. Awudza, *DaltonTrans.* **2012**, *41*, 10497–10506.

- [108] G. Kedarnath, L. B. Kumbhare, S. Deya, A. Wadawale, V. K. Jain, G. K. Dey, *Polyhedron* **2009**, *28*, 2749–2753.
- [109] D. R. Dreyer, R. S. Ruoff, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9524–9532.
- [110] F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A. C. Ferrari, R. S. Ruoff, V. Pellegrini, *Science* **2015**, *347*, 1246501.
- [111] (a) C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, *321*, 385–388.
(b) H.-P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1962**, *316*, 119–127.
- [112] (a) A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev Mod Phys.* **2009**, *81*, 109–162. (b) A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus (Eds), *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2007**. (c) P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 622–634.
- [113] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Mat.* **2007**, *6*, 183–191.
- [114] (a) M. Shanmugam, R. Jacobs-Gedrim, E. S. Song, B. Yu, *Nanoscale* **2014**, *6*, 12682–12689. (b) D. Chen, H. Zhang, Y. Liu, J. Li, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1362–1387. (c) P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 520–527.
- [115] (a) D. Mohanty, W. Xie, Y. Wang, Z. Lu, J. Shi, S. Zhang, G.-C. Wang, T.-M. Lu, I. B. Bhat, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 143109. (b) S. Lin, X. Li, S. Zhang, P. Wang, Z. Xu, H. Zhong, Z. Wu, H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 191106. (c) T. Lin, F. Huang, J. Liang, Y. Wang, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 862–865. (d) H. Bi, F. Huang, J. Liang, Y. Tang, X. Lü, X. Xie, M. Jiang, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 17366–17370.
- [116] K. Balasubramanian, M. Burghard, *Chem. unserer Zeit* **2011**, *45*, 240–249.
- [117] (a) M. Atilhan, S. Aparicio, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 3, 1645–1656. (b) S. Begić, E. Jónsson, F. Chena M. Forsyth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 30010–30020. (c) J. M. P. França, C. A. Nieto de Castro, A. A. H. Pádua, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 17075–17087.
- [118] A. Elbourne, B. McLean, K. Voitchovsky, G. G. Warr, R. Atkin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3118–3122.
- [119] (a) R. Marcos Esteban, K. Schütte, D. Marquardt, J. Barthel, F. Beckert, R. Mülhaupt, C. Janiak, *Nano-Struct. Nano-Obj.* **2015**, *2*, 28–34. (b) D. Marquardt, F. Beckert, F. Pennetreau, F. Tölle, R. Mülhaupt, O. Riant, S. Hermans, J. Barthel, C. Janiak, *Carbon*, **2014**, *66*, 285–294. (c) D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann, P. Steurer, R. Mülhaupt, E. Redel, C. Janiak, *Carbon* **2011**, *49*, 1326–1332. (d) C. V. Pham, M. Eck, M. Krueger, *Chemical Engineering Journal*, **2013**, *231*, 146–154.

- (e) K. Gotoh, K. Kawabata, E. Fujii, K. Morishige, T. Kinumoto, Y. Miyazaki, H. Ishida, *Carbon* **2009**, 47, 2120–2124. (f) G. Williams, P. V. Kamat, *Langmuir* **2009**, 25, 13869–13873.
- [120] M. D. Milton, S. Khan, J. D. Singh, V. Mishra, B. L. Khandelwal, *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 755–758.
- [121] K. Klauke, B. Hahn, K. Schütte, J. Barthel, C. Janiak, *Nano-Struct. Nano-Obj.* **2015**, 1, 24–31.
- [122] (a) R. Jain, V. K. Verma, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2015**, 190, 1749–1754. (b) G. Kedarnath, S. Dey, V. K. Jain, G. K. Dey, B. Varghese, *Polyhedron* **2006**, 25, 2383–2391. (c) S. Dey, V. K. Jain, S. Chaudhury, A. Knoedler, W. Kaim, *Polyhedron* **2003**, 22, 489–491.
- [123] (a) T. Konno, K. Haneishi, M. Hirotsu, T. Yamaguchi, T. Ito, T. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9244–9245. (b) C. O. Kienitz, C. Thöne, P. G. Jones *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3990–3997. (c) U. Flörke, A. Neuba, G. Henkel, CCDC 1039402: Experimental Crystal Structure Determination, **2017**, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc13wl3p. (d) U. Flörke, A. Neuba, G. Henkel, CCDC 1039403: Experimental Crystal Structure Determination, **2017**, DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc13wl4q.
- [124] E. Müller, O. Bayer, H. Meerwein, K. Ziegler (Eds), *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, Band 9, Schwefel-, Selen- und Tellur-Verbindungen*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1955**.
- [125] T. Ottersen, L. G. Warner, K. Seff, *Inorganic Chemistry* **1974**, 13, 1904–1911.
- [126] (a) J. Jeske, A. Martens von Salzen, W.-W. du Mont, P. G. Jones, *Acta Cryst. C54* **1998**, 1873–1875. (b) F. H. Kruse, R. E. Marsh, J. D. McCullough, *Acta Cryst.* **1957**, 10, 201–209. (c) G. Van den Bossche, M. R. Spirlet, O. Dideberg, L. Dupont, *Acta Cryst. C40* **1984**, 1979–1980. (d) R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **1952**, 5, 458–462.
- [127] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.* **1918**, 2, 98.
- [128] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metall.* **1953**, 1, 22–31.
- [129] (a) R. Sato, T. Kimura, *Science of Synthesis* **2007**, 39, 1013–1022. (b) S. Dey, V. K. Jain, A. Knoedler, W. Kaim, *Inorganica Chimica Acta* **2003**, 349, 104–110.
- [130] E. E. Alberto, L. L. Rossato, S. H. Alves, D. Alves, A. L. Braga, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, 9, 1001–1003.