

Inhalt

1. Einleitung.....	1
1.1 Aminborane als Wasserstoffspeicher	2
1.2 Amminboran als Wasserstoffspeicher.....	4
1.3 Amminboran als Reduktionsmittel.....	7
1.4 Ethyldiaminbisboran	7
1.5 Hydrazinbisboran.....	9
1.6 Ionische Flüssigkeiten.....	10
1.7 Anwendung von ionischen Flüssigkeiten in H ₂ -Speichern	11
1.7.1 Ionische Flüssigkeiten als H ₂ -Speicher	11
1.7.2 Ionische Flüssigkeiten als katalytische Lösungsmittel für die H ₂ -Freisetzung ..	12
1.7.3 Ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel für die katalysierte AB-Dehydrierung.	13
1.7.4 Aminborane in ionischen Flüssigkeiten	14
1.7.5 Sonstige Anwendungen von ionischen Flüssigkeiten in H ₂ -Speichersystemen	14
2 Aufgabenstellung	16
3. Ergebnisse und Diskussion	17
3.1 Aminborane als Wasserstoffspeicher	17
3.1.1 Die Verwendung von Ethyldiaminbisboran als Wasserstoffträger in ionischen Flüssigkeiten ^[104]	18
3.1.2 Optimierung der H ₂ -Freisetzung des Systems EDB/[BMMIM]Cl.....	27
3.1.3 Metallkatalysierte EDB Zersetzung in der ionischen Flüssigkeit [EMIM]EtSO ₄	28
3.1.4 Untersuchung des Einflusses von H ₂ O-Spuren auf die EDB-Zersetzung	32
3.2 Die Verwendung von Hydrazinbisboran als Wasserstoffspeicher	36
3.2.1 Die Zersetzung von Hydrazinbisboran.....	37
3.2.2 Wasserstofffreisetzung aus HBB in Ionischen Flüssigkeiten.....	39
3.2.3 Wasserstofffreisetzung aus HBB unter Zugabe von Metallsalzen	42
3.3 Untersuchung des Zersetzungprodukts von EDB	43
3.3.1 ESI-massenspektrometrische Untersuchung des EDB-Zersetzungprodukts...	43
3.3.2 MALDI-TOF-massenspektrometrische Untersuchung des Zersetzungprodukts	48

3.3.3	NMR-Untersuchungen des Zersetzungspunkts von EDB.....	54
3.4	Ethylendiaminbisboran als Wasserstoff-Transferreagenz.....	57
3.4.1	Ethylendiaminbisboran als Reduktionsmittel für Carbonylfunktionen.....	57
3.4.2	Ethylendiaminbisboran als Wasserstoffquelle für Transferhydrierungen.....	61
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	72
5.	Experimentalteil.....	76
5.1	Analytik.....	76
5.1.1	Lösungs-NMR-Spektroskopie	76
5.1.2	Festkörper-NMR-Spektroskopie	76
5.1.3	IR-Spektroskopie	76
5.1.4	Massenspektrometrische Untersuchungen.....	76
5.1.5	Autoklaven-Experimente	77
5.1.6	Karl-Fischer-Titration.....	77
5.2	Synthese der Substrate	78
5.2.1	Synthese von EDB ^[124]	78
5.2.2	Synthese von Hydrazinbisboran ^[114]	78
5.2.3	Synthese von Tris(benzolsulfonyloxy)-1,2,3-propan ^[125]	79
5.2.4	Synthese von Propan-1,2,3-triazid ^[125]	80
5.2.5	Synthese von Propan-1,2,3-triamin ^[125]	80
5.2.6	Synthese von 2,2-Bis(methylsulfonyloxy)methyl)-1,3-di(methylsulfonyloxy)propan ^[125]	81
5.3	Synthese der ionischen Flüssigkeiten	83
5.3.1	Synthese von 1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumchlorid ([BMMIM]Cl) ^[126]	83
5.3.2	Synthese von 1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumchlorid-d5 ([BMMIM]Cl-d5) ^[113, 139]	84
5.3.1	Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid-d3 ([BMIM]Cl-d3) ^[139]	84
5.4	Dehydrierungsexperimente	85
5.4.1	Dehydrierungsexperimente mit EDB und verschiedenen ILs	85
5.4.2	Dehydrierungsexperimente mit EDB in [BMMIM]Cl mit verschiedenen EDB/IL-Verhältnissen	86
5.4.3	Dehydrierungsexperimente mit EDB unter Zusatz von Natriumacetat.....	88
5.4.4	Dehydrierungsexperimente mit EDB unter kontrolliertem D ₂ O-Zusatz mit deuterierten ILs.....	88
5.4.5	Dehydrierungsexperimente von EDB unter Zusatz eines Arduengo-Carbens .	89

5.4.6	Dehydrierungsexperimente mit EDB und [EMIM]EtSO ₄ unter Zusatz von Metallsalzen und Metallen	90
5.4.7	Dehydrierungsexperimente mit HBB	91
5.4.8	Dehydrierungsexperimente mit HBB und verschiedenen ILs	92
5.4.9	Dehydrierungsexperimente mit HBB und [BMMIM]Cl bei verschiedenen Temperaturen	93
5.4.10	Dehydrierungsexperimente mit HBB in [BMMIM]Cl unter Zusatz von Metallsalzen	93
5.4.11	Berechnung der Wasserstoffäquivalente aus der Menge des entstandenen Gases	94
5.5	EDB als Reduktionsmittel	94
5.5.1	Reduktionen mit EDB in wässriger Lösung	94
5.5.2	Konkurrenzexperimente zur Reduktion mit EDB	96
5.6	Transferhydrierungen mit Metall-Nanopartikeln in ILs	97
5.6.1	Synthese der Ru-NPs in [(EG)MMIM]NTf ₂ ^[67]	97
5.6.2	Synthese der Ru-NPs in [BMMIM]NTf ₂ ^[78]	97
5.6.3	Synthese der Pd-NPs in [(CN)BMIM]NTf ₂ ^[66]	97
5.6.4	Transferhydrierungen mit Ru-NPs in [(EG)MMIM]NTf ₂	97
5.6.5	Transferhydrierungen mit Ru-NPs in [BMMIM]NTf ₂	98
5.6.6	Transferhydrierungen mit Pd-NPs in [(CN)BMIM]NTf ₂	99
5.6.7	Berechnung der Umsatzzahlen (TONs)	100
6.	Literatur	103
7.	Anhang	110
7.1	Abkürzungs- und Strukturverzeichnis	110
7.2	Abbildungsverzeichnis	115
7.3	Tabellenverzeichnis	119
7.4	Zersetzungskurven	121
7.5	Massenspektren	124
7.6	IR-Spektren	132
7.7	NMR-Spektren	133
7.8	Kristallstrukturdaten von 2,2-Bis(methylsulfonyloxyethyl)-1,3-di(methylsulfonyloxy)propan	135