

## Inhalt

1. Einleitung.....	1
1.1 Aminborane als Wasserstoffspeicher .....	2
1.2 Amminboran als Wasserstoffspeicher .....	4
1.3 Amminboran als Reduktionsmittel.....	7
1.4 Ethylendiaminbisboran .....	7
1.5 Hydrazinbisboran.....	9
1.6 Ionische Flüssigkeiten .....	10
1.7 Anwendung von ionischen Flüssigkeiten in H <sub>2</sub> -Speichern .....	11
1.7.1 Ionische Flüssigkeiten als H <sub>2</sub> -Speicher .....	11
1.7.2 Ionische Flüssigkeiten als katalytische Lösungsmittel für die H <sub>2</sub> -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 <sub>2</sub> -Speichersystemen	14
2. Aufgabenstellung .....	16
3. Ergebnisse und Diskussion .....	17
3.1 Aminborane als Wasserstoffspeicher .....	17
3.1.1 Die Verwendung von Ethylendiaminbisboran als Wasserstoffträger in ionischen Flüssigkeiten <sup>[104]</sup> .....	18
3.1.2 Optimierung der H <sub>2</sub> -Freisetzung des Systems EDB/[BMMIM]Cl .....	27
3.1.3 Metallkatalysierte EDB Zersetzungen in der ionischen Flüssigkeit [EMIM]EtSO <sub>4</sub> .....	28
3.1.4 Untersuchung des Einflusses von H <sub>2</sub> 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 Zersetzungsprodukts von EDB .....	43
3.3.1 ESI-massenspektrometrische Untersuchung des EDB-Zersetzungsprodukts...	43
3.3.2 MALDI-TOF-massenspektrometrische Untersuchung des Zersetzungsprodukts .....	48

3.3.3	NMR-Untersuchungen des Zersetzungsprodukts 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 <sup>[124]</sup> .....	78
5.2.2	Synthese von Hydrazinbisboran <sup>[114]</sup> .....	78
5.2.3	Synthese von Tris(benzolsulfonyloxy)-1,2,3-propan <sup>[125]</sup> .....	79
5.2.4	Synthese von Propan-1,2,3-triazid <sup>[125]</sup> .....	80
5.2.5	Synthese von Propan-1,2,3-triamin <sup>[125]</sup> .....	80
5.2.6	Synthese von 2,2-Bis(methylsulfonyloxymethyl)-1,3-di(methylsulfonyloxy)propan <sup>[125]</sup> .....	81
5.3	Synthese der ionischen Flüssigkeiten .....	83
5.3.1	Synthese von 1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumchlorid ([BMMIM]Cl) <sup>[126]</sup> .....	83
5.3.2	Synthese von 1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumchlorid-d5 ([BMMIM]Cl-d5) <sup>[113, 139]</sup> .....	84
5.3.1	Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid-d3 ([BMIM]Cl-d3) <sup>[139]</sup> .....	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 <sub>2</sub> O-Zusatz mit deuterierten ILs.....	88
5.4.5	Dehydrierungsexperimente von EDB unter Zusatz eines Arduengo-Carbens. 89	89

5.4.6	Dehydrierungsexperimente mit EDB und [EMIM]EtSO <sub>4</sub> 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 <sub>2</sub> <sup>[67]</sup> .....	97
5.6.2	Synthese der Ru-NPs in [BMMIM]NTf <sub>2</sub> <sup>[78]</sup> .....	97
5.6.3	Synthese der Pd-NPs in [(CN)BMIM]NTf <sub>2</sub> <sup>[66]</sup> .....	97
5.6.4	Transferhydrierungen mit Ru-NPs in [(EG)MMIM]NTf <sub>2</sub> .....	97
5.6.5	Transferhydrierungen mit Ru-NPs in [BMMIM]NTf <sub>2</sub> .....	98
5.6.6	Transferhydrierungen mit Pd-NPs in [(CN)BMIM]NTf <sub>2</sub> .....	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	Zersetzungscurven .....	121
7.5	Massenspektren .....	124
7.6	IR-Spektren .....	132
7.7	NMR-Spektren .....	133
7.8	Kristallstrukturdaten von 2,2-Bis(methylsulfonyloxymethyl)-1,3-di(methylsulfonyloxy)propan .....	135