

Heterogen katalysierte Hydrodehalogenierung von Borhalogeniden im Rahmen eines in sich geschlossenen BNH_x-Recyclingkonzepts

Der Fakultät für Chemie und Physik der Technischen Universität Bergakademie
Freiberg

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt von

Christian Reller

geboren am 11.05.1985 in Minden, Westfalen

Gutachter: Prof. Dr. Florian Mertens, Freiberg
Prof. Dr. Ferdi Schüth, Mülheim an der Ruhr

Freiberg, den 28.03.2014

Vorwort

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Physikalische Chemie der TU Bergakademie Freiberg im Zeitraum von Oktober 2010 bis Juni 2013 angefertigt.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Florian Mertens für die interessante Themenstellung und die Betreuung der Dissertation.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ferdi Schüth für die Übernahme der Zweitgutachtertätigkeit.

Ich bedanke mich bei Diplomchemiker Alexander Münch für die Aufnahme von IR-Spektren sowie für die Durchführung von PXRD-Messungen.

Besonderer Dank gilt Diplomchemiker Tobias Weling und Diplomchemiker Michael Günthel für die Messung von XP-Spektren.

Ich danke Christian Schmidt für die erfolgreiche Zusammenarbeit bei der Aufklärung amorpher Nickelboride.

Ebenfalls bedanke ich mich bei Herrn Adam für die Anfertigung aufwendiger TEM-Messungen.

Ich danke Dr. Claudia Liebold für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Freiberg, Juni 2013

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation.....	8
2	Literaturteil.....	15
2.1	Borazan (AB) Zersetzung.....	15
2.2	Regenerierung der Zersetzungsprodukte.....	17
2.3	Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Recyclingverfahren.....	20
2.3.1	Supersäure-Aufschluss zur Herstellung von BCl_3 und BBr_3 aus BNH_x -Abfall	22
2.3.2	Bekannte Verfahren zur Herstellung von BCl_3	23
2.3.3	Bekannte Verfahren zur Herstellung von BBr_3	24
2.3.4	Basenaustausch zwischen Trialkylamin-Boranen und NH_3	24
2.4	Hydrodehalogenierung.....	26
2.4.1	Gasphasen-Verfahren ohne Verwendung von Aminen als Hilfsbase.....	28
2.4.2	Flüssigphasen-Verfahren mit Aminen als Hilfsbase.....	31
2.4.3	Mechanistische Betrachtung.....	34
2.4.4	Hydrodehalogenierung von Borhalogeniden mit homogenen Katalysatoren	37
2.5	Amorphe Nickelboride als heterogene Katalysatoren.....	38
2.5.1	Synthese des amorphen Nickelborids.....	40
2.5.2	Angewandte Synthese- und Charakterisierungsmöglichkeiten zur Darstellung und Charakterisierung von amorphen Nickelboriden.....	41
2.5.3	Bekannte Hydrodehalogenierungen mit Nickelborid-Katalysatoren.....	47
2.5.4	Bekannte Nickelboride als Wasserstoffspeichermaterial.....	47
2.5.5	Nickelboranat ($\text{Ni}(\text{BH}_4)_2$) – Das wasserstoffreichste Nickelborid?.....	48
2.6	Heterogene Katalyse am Beispiel der Hydrodehalogenierung von Amin- BX_3 -Addukten ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in flüssiger Phase (Et_3N).....	51
2.6.1	Stofftransport innerhalb eines Drei-Phasen-Slurry-Reaktors.....	51

2.7	Methoden zur Bestimmung einer Katalysatorvergiftung (TPR) und zur Bestimmung der katalytischen Aktivität (TDS) des amorphen Nickelborids	55
2.7.1	Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR).....	55
2.7.2	Temperaturprogrammierte Desorption (TDS).....	58
3	Ergebnisteil und Diskussion	59
3.1	Charakterisierung von amorphen Nickelboriden der allgemeinen Zusammensetzung $Ni_xB_yH_z$	59
3.1.1	Bestimmung der katalytischen Produktivität und der Aktivität am Beispiel der Hydrodehalogenierung von Et_3NBCl_3	59
3.1.2	Bestimmung des Ni/B-Verhältnisses mittels ICP-OES	61
3.1.3	Photoelektronenspektroskopie (XPS) -Bestimmung der Elementzusammensetzung an der Katalysatoroberfläche	62
3.1.4	TPR-Nachweis für das Vorhandensein oxidierter Metall-Spezies im Material 70	
3.1.5	DSC-Untersuchung der Phasenumwandlung	73
3.1.6	TPD-Untersuchung der Wasserstoffabgabe	75
3.1.7	Wiederbeladung des Materials mit Wasserstoff (Zyklenstabilität)	81
3.1.8	PXRD-Röntgenpulverdiffraktometrie.....	84
3.1.9	IR-Spektroskopische Untersuchung zur Aufklärung der Bindungssituation des Wasserstoffs in amorphen Nickelboriden	90
3.1.10	TEM- und REM-Aufnahmen zur Bestimmung der Morphologie von amorphem Nickelborid.....	94
3.1.11	Bestimmung der BET-Oberfläche durch N_2 -Physisorption ($T=-196\text{ }^\circ\text{C}$).....	97
3.1.12	Zusammenfassung der Ergebnisse der Katalysatoraufklärung	100
3.2	BNH_x -Abfall Recycling und die Wiedergewinnung von BH_3NH_3	102
3.3	Die Herstellung von BX_3 ($X= Cl, Br$) aus BNH_x -Abfall.....	102
3.3.1	Supersäure-Aufschluss von Polyaminoboran $(BH_2NH_2)_x$ mit $AlCl_3/HCl/CS_2$ und $AlBr_3/HBr/CS_2$	103
3.3.2	Supersäure- Aufschluss von Borazin $AlCl_3/HCl/CS_2$	106

3.3.3	Supersäure-Aufschluss von stark vernetztem Polyborazylen (PB) mit den Systemen $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$ und $\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$	108
3.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der vorgestellten Aufschlussverfahren	112
3.3.5	Mechanistische Betrachtungen zum Supersäure-Aufschluss des BNH_x -Abfalls	113
3.4	Reaktionstechnische Untersuchungen zur Hydrode-halogenierung von Borhaliden des Typs BX_3 (Cl, Br, I).....	116
3.4.1	Stofftransportphänomene innerhalb der heterogen katalysierten Hydrodehalogenierung	117
3.4.2	Diffusion der Reaktanten in der flüssigen Phase zum Katalysator	119
3.4.3	Wechselwirkungseinflüsse der Addukte Et_3NBCl_3 , $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$, $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ und Et_3NBH_3 auf den Katalysator	122
3.4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Stofftransport-Untersuchungen	123
3.5	Katalytische Hydrodehalogenierung von Et_3NBCl_3	123
3.5.1	Verfolgung der Reaktion über die Probenentnahme der Flüssigphase und Konzentrationsbestimmung mittels ^{11}B NMR-Spektroskopie.....	124
3.5.2	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten durch die Verwendung der Methode der Anfangsgeschwindigkeit	133
3.5.3	Katalytische Hydrodehalogenierung anderer Et_3NBX_3 (X=Br,I) Addukte	134
3.5.4	Nebenreaktionen – Eine Frage von Temperatur und Druck	138
3.6	Reaktionsmechanismus-Aufklärung am Beispiel der Hydrodehalogenierung von Et_3NBCl_3	145
3.6.1	Die Rolle des tertiären Amins	146
3.6.2	Die Rolle des Katalysators	154
3.6.3	Markierungsexperimente mit schwerem Wasserstoff (D_2).....	158
3.6.4	Einfluss von Radikalstartern auf die Reaktionsgeschwindigkeit der HDC	162

3.7	Disproportionierung von $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ durch BCl_3 -Überschuss	165
3.8	Basenaustausch- Synthese von BH_3NH_3 aus Et_3NBH_3 und NH_3	167
4	Thermodynamische Bewertung beider Recycling-Verfahren (Cl und Br) auf der Basis der Standard-Reaktionsenthalpien.....	170
5	Zusammenfassung der Ergebnisse	176
5.1	Amorphe Nickelboride.....	176
5.2	Supersäureaufschluss	178
5.3	Hydrodehalogenierung.....	178
5.4	Basenaustausch.....	180
5.5	Durchführung eines vollständigen Zyklus: Von der Dehydrierung bis zur Synthese von BH_3NH_3	180
5.6	Bewertung des Recyclingprozesses- Kopplung des Verfahrens mit einer Chloralkalielektrolyse	181
6	Ausblick.....	184
7	Anhang.....	185
7.1	Experimenteller Teil	186
7.1.1	Herstellung des BNH_x -Abfalls (spent fuel).....	186
7.1.2	Supersäure-Aufschluss des BNH_x -Abfalls mit dem System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$ 187	187
7.1.3	Supersäure-Aufschluss des BNH_x -Abfalls mit dem System $\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$	189
7.1.4	Bestimmung der Donor-Akzeptor-WW in Bortrihalid-Trialkylaminkomplexen.....	190
7.2	Synthese des amorphen Nickelboridkatalysators	198
7.2.1	Probenvorbereitung und Analyseparameter für die einzelnen Analysemethoden.....	200
7.3	Synthese von wasserstoffreichem Nickelborid unter wasserfreien Bedingungen 203	203
7.4	Hydrodehalogenierung.....	204

7.4.1	Experimente für den Katalysatorvergleich in Kapitel 3.1.1.....	205
7.4.2	Hydrodehalogenierungsexperimente aus Kapitel 3.5	205
7.4.3	Experimente mit Probenentnahme aus Kapitel 3.4	206
7.4.4	Hydrodehalogenierung mit anderen Borhalogenid-Addukten (Et_3NBBr_3 , Et_3NBI_3) aus Kapitel 3.5.3.....	206
7.4.5	Hydrodechlorierungsexperimente mit Me_2EtN und Me_3N	206
7.4.6	Markierungsexperimente mit schwerem Wasserstoff siehe Kapitel 3.6.3 207	
7.4.7	Testexperiment Imminiumsalzbildung	207
7.4.8	Nebenreaktionen der Hydrodehalogenierung durch thermische Zersetzung der Addukte	208
7.5	Disproportionierung.....	209
7.6	Basenaustausch zwischen Et_3NBH_3 und NH_3	210
7.7	Durchführung eines vollständigen Recycling-Zyklus	211
7.7.1	Die Dehydrierung von BH_3NH_3 (Herstellung von Polyborazylen).....	211
7.7.2	Supersäureaufschluss des Polyborazylens	211
7.7.3	Hydrodechlorierung von BCl_3	213
7.7.4	Basenaustausch-Experiment.....	214
8	Kalorimetrie –Bestimmung thermodynamischer Stoffdaten.....	215
9	NMR-Daten ausgewählter Zersetzungsprodukte von Et_3NBX_3 -Addukten.....	216
10	Verzeichnisse	217
10.1	Abkürzungsverzeichnis	217
10.2	Tabellenverzeichnis.....	219
10.3	Abbildungsverzeichnis	221
11	Liste verwendeter Chemikalien	227
12	Versicherung.....	228
13	Literaturverzeichnis.....	229

1 Einleitung und Motivation

Im Zeitalter der erneuerbaren Energien ist die Dezentralisierung der Energieversorgung durch Windkraftanlagen und Solarparks gegeben. Es stellt sich daher die Frage nach dem Transport bzw. der Speicherung der bereitgestellten Energie. Zur Erhaltung der Grundlast innerhalb des Stromnetzes sind Energiespeicher wie z.B. Pumpspeicherkraftwerke unerlässlich, da sie als Regeleinheiten verwendet werden können, indem sie die durch Windkraft oder Solar erzeugten Stromspitzen puffern, sodass die gespeicherte Energie nach Bedarf wieder verfügbar ist. Derartige Abregelmechanismen werden derzeit in der Fachwelt in Kurzzeitspeicher mit einem hohen Zykluswirkungsgrad ($>75\%$) (Pumpspeicherkraftwerke, Druckluftspeicher, Batterien) und in Langzeitspeicher (chemische Speicherung als Wasserstoff oder als Methan) unterteilt. ^[1] Die genannten Speichertechnologien könnten ebenfalls zur Erhöhung der Leistungsdichte bei der Solarenergie beitragen, um diese industriell nutzbar zu machen. Die folgende Abb. 1 illustriert die zeitliche Divergenz zwischen dem Angebot an Windenergie und der Nachfrage durch den Verbraucher. Es wird weiterhin deutlich, dass der Einsatz von Energiespeichern für eine sinnvolle Nutzung der Windenergie unumgänglich ist.

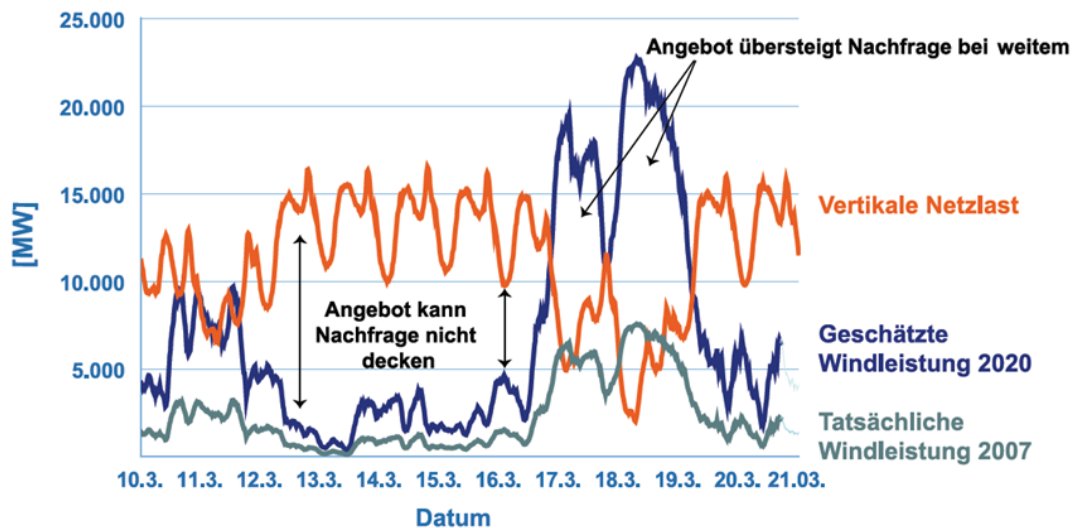


Abb. 1 Vertikale Netzlast und Windenergie-Einspeisung in das E.ON Übertragungsnetz. ^[2]

Dem Transport von elektrischer Energie über weite Distanzen (>1000 km) mittels Überlandleitungen oder Erdkabel sind physikalische Grenzen gesetzt, da etwa 10% der transportierten Energie aufgrund von kapazitiven Blindströmen, induktiven Widerständen und durch den Skin-Effekt bedingt (Verringerung des effektiven Leitungsquerschnitts) in Wärme umgewandelt werden. ^[3] Zur Erhöhung der

Einleitung und Motivation

Wirtschaftlichkeit von Windkraftkraftanlagen und Solarkraftwerken bzw. Brennstoffzellen ist die Suche nach zuverlässigen physikalischen und chemischen Energiespeichern bzw. Energieträgern ein Schlüssel zum Erfolg. Als wichtige Technologie ist hier die Wasserstoffwirtschaft zu nennen. Wasserstoff wird hier als alternativer und umweltfreundlicher Energieträger zum elektrischen Strom und zu den fossilen Kraftstoffen eingesetzt. Eine funktionsfähige Wasserstoffwirtschaft beinhaltet daher eine sichere und nachhaltige Erzeugung sowie eine leistungsfähige Speicherung und Verteilung des Wasserstoffs. So können beispielsweise Solar- und Windkraftanlagen mit Elektrolyseuren zur Wasserstoffproduktion ausgestattet werden und der produzierte Wasserstoff in adäquaten Speichern zwischen gespeichert werden.^[4] Der heute auf dem Markt angebotene Wasserstoff stammt zu ca. 90% aus fossilen Energieträgern wie z.B. Erdöl oder Erdgas und wird durch Steamreforming oder Partialoxidation hergestellt. Wasserstoff entsteht ebenfalls durch Crackprozesse (Visbreaking bzw. Catcracking). Das hier erzeugte billige Abfallprodukt Wasserstoff steht in Konkurrenz zum teuren Elektrolysewasserstoff, der aus erneuerbaren Energien stammt. Die folgende Tabelle zeigt die Produktionsanteile an Wasserstoff der verschiedenen Verfahren. Davon werden jedoch nur 5% der Gesamtmenge am freien Markt gehandelt.^[5]

Tabelle 1 Herstellungsmenge an Wasserstoff in Milliarden Nm³.^[5]

	Deutschland	Welt
Dampfreformierung von Erdgas oder Naphta	6	190
Partielle Oxidation von Schweröl	3	120
Petrochemie: Benzinreformierung	2,5	90
Petrochemie: Ethylenproduktion	3,6	33
Sonstige chemische Industrie	0,9	7
Chlor-Alkali-Elektrolyse	0,9	10
Kohlevergasung	2,1	50
Gesamt	19	500

Elektrolysewasserstoff hat gegenüber dem Wasserstoff aus Raffinierprozessen einen höheren Wassergehalt und muss vor der Speicherung getrocknet werden. Für die anfallenden Trocknungsprozesse bedarf es wiederum Energie für die Regenerierung des Absorptionsmittels. Als Alternative könnte hier die Erzeugung von wasserstoffreichem Synthesegas aus Biomasse oder Abfallprodukten diskutiert werden. Der erzeugte Wasserstoff kann auf verschiedene Art und Weise gespeichert und transportiert werden.

Einleitung und Motivation

Eine bekannte und bereits technisch etablierte Methode sind Gasdruckbehälter aus Stahl bzw. Stahlgasflaschen. Derartige Behälter werden als Typ 1 klassifiziert und haben ein Volumen von 10-60L und eignen sich für Drücke bis zu 300 bar. Aufgrund des hohen Gewichts ist ihre Anwendung im automobilen Bereich nicht sinnvoll. Für Automobile wurden daher leichtere Tanksysteme, die als Typ 3 und Typ 4 klassifiziert wurden und die im Fall des Typ 3 aus einem dünnen „Metallliner“, der mit Carbongewebe ummantelt ist, bestehen. Der Typ 4 besteht ausschließlich aus mehrschichtigem Carbongewebe. Sie werden in einem Druckbereich von $p=350-750$ bar betrieben. Die gravimetrische Speicherdichte für Typ 4 Tanks liegt bei $0,055 \text{ kg H}_2/ \text{ kg}$ und die volumetrische Speicherdichte entspricht $0,0023 \text{ kg/ dm}^3$.^[4] Für die Kompression des Wasserstoffs werden ca. 12% der Energie des in dem Behälter gespeicherten Wasserstoffs benötigt.^[4] Eine weitere Speichermöglichkeit sind Flüssigwasserstofftanks, die im Folgenden als kryogene Speichertanks bezeichnet werden. Die kryogene Wasserstoffspeicherung wird in Isoliertanks bei $-259,14 \text{ °C}$ realisiert. Ein Vorteil ist hier die bessere Volumenausnutzung durch die Verflüssigung des Wasserstoffs. Nachteile entstehen wiederum durch die Verdampfung und die damit einhergehenden Verluste des gespeicherten Wasserstoffs. Die gravimetrische Speicherdichte wird mit $0,06 \text{ kg H}_2/ \text{ kg}$ und die volumetrische Speicherdichte mit $0,04 \text{ kg H}_2/ \text{ dm}^3$ angegeben.^[4] Für die Wasserstoffspeicherung in kryogenen Speichertanks müssen aufgrund der aufwendigen Verflüssigung von Wasserstoff 20-30% des gespeicherten Energiegehalts aufgewendet werden. In neuester Zeit wurden Druckspeichertanks kombiniert mit chemischen Speichermaterialien wie z.B. MOFs entwickelt. Dies sind poröse Festkörper die eine hohe innere Oberfläche aufgrund ihrer Porenstruktur besitzen. In MOF 5 können daher bei 77 K und einem Wasserstoffdruck von 8 MPa 5 wt% Wasserstoff absorbiert werden.^[6] Die Füllung eines Behälters mit porösen Festkörpern wirkt sich jedoch nachteilig auf die Speicherkapazität aus, da das Gerüstvolumen der porösen Substanz das Behältervolumen verringert. Eine weitere Möglichkeit Wasserstoff zu speichern ist die Verwendung von Hydridspeichermaterialien, bei denen der Wasserstoff nicht molekular adsorbiert wird, sondern atomar gelöst oder in Form von Hydriden gebunden ist. Formal werden die Hydridspeichermaterialien in kovalente (Silane, Borane), salzartige (NaH , CaH_2), komplexe (LiAlH_4 , NaBH_4) und metallische Hydride ($\text{NiH}_x(x>1)$ $\text{PdH}_x(x>2)$) unterteilt. Wichtige Vertreter einiger Stoffklassen sowie ihre Speicherkapazitäten sind in Tabelle 2 dargestellt.

Einleitung und Motivation

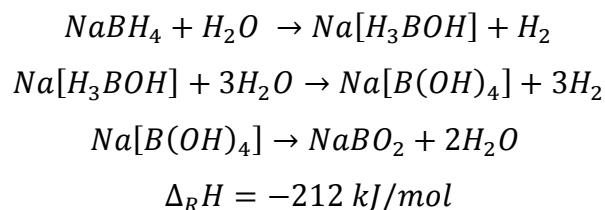
Tabelle 2 Chemische und physikalische Wasserstoffspeichersysteme.

Chemische-Wasserstoff-Speichermedien		Physikalische-Wasserstoff-Speichermedien
Komplexe Hydride	Borane	Tanks
NaBH ₄ (10,5 wt%)	B ₂ H ₆ (21,8 wt%)	Druckspeicher (350-750bar)
LiBH ₄ (18,2 wt%)	Et ₃ NBH ₃ (2,6 wt%)	kryogene (-259,14°C)
Mg(BH ₄) ₂ (14,8 wt%)	Me ₃ NBH ₃ (4,1 wt%)	x
Ca(BH ₄) ₂ (11,4 wt %)	BH ₃ NH ₃ (19,6 wt%)	x
Al(BH ₄) ₃ (20,0 wt%)	x	x
Ti(BH ₄) ₃ (12,9 wt%)	x	x
Zr(BH ₄) ₃ (8,8 wt%)	x	x
Fe(BH ₄) ₃ (11,9 wt%)	x	x

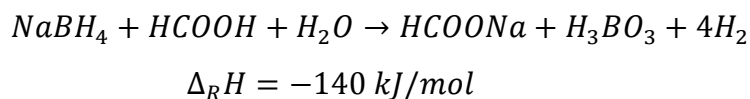
[übernommen von Darlene K. Slattery et al FL Solar Energy Center, University of Central FL]

Durch das Vermahlen von NaAlH₄ mit TiCl₃ konnte eine Legierung zwischen Aluminium und Titan erzeugt werden, die eine reversible Speicherkapazität von ca. 5 wt% Wasserstoff aufweist. Die Ursache für die Reversibilität des Systems liegt in der Aktivierung (Spaltung) des molekularen Wasserstoffs. ^{[7], [8], [9]} Der Vergleich zwischen kovalenten und komplexen metallischen Hydriden zeigt, dass Metallhydride aufgrund ihres hohen Molekulargewichts, wie z.B. M(NaAlH₄)=54,0 g/mol benachteiligt sind. Der Ersatz schwerer Elemente führt zu den Borwasserstoffverbindungen (Boranaten) wie z.B. NaBH₄, welche ebenfalls als komplexe Hydride bezeichnet werden. Der hydridisch gebundene Wasserstoff kann aus der Verbindung durch Hydrolyse nach der folgenden Reaktionsgleichung freigesetzt werden:

Mechanismus der wässrigen Hydrolyse von Natriumborhydrid nach ^[10]



Säurekatalysierte Hydrolyse (60 wt% Säure-Wasser-Lösung) von Natriumborhydrid nach ^[11]



Einleitung und Motivation

Als Rückstand verbleibt NaBO_2 oder H_3BO_3 , das nur schwer regeneriert werden kann. Die Methode eignet sich daher prinzipiell nur für Einwegspeicher, da eine energieeffiziente Wiederaufarbeitung dieser Boroxidspezies nicht möglich ist.

Eine thermische Freisetzung des Wasserstoffs aus NaBH_4 wurde von A. Züttel untersucht und eine Zersetzungstemperatur von $T_{\text{dec}} = 534 \pm 10 \text{ °C}$ bei $p = 1 \text{ bar H}_2$ angegeben.^[12] Die freigesetzte Menge an Wasserstoff entsprach $10 \pm 1 \text{ wt\%}$. Als Zersetzungsprodukt wurde elementares Natrium identifiziert. Die Zersetzung erfolgt in einem Schritt, Zwischenprodukte sind nicht bekannt.

Eine weitere Klasse der chemischen Speichermaterialien sind die Borstickstoffverbindungen, die sich aufgrund der hohen gravimetrischen- und volumetrischen Speicherdichte (siehe Tabelle 2) als besonders vielversprechend erwiesen haben. Als bekannteste Verbindung ist das Borazan BH_3NH_3 zu nennen, das isoelektronisch zu Ethan ist und erstmalig durch S. G. Shore synthetisiert wurde.^[13] Die Freisetzung des in Borazan chemisch gebundenen Wasserstoffs ist durch die elektronische Struktur der Verbindung begünstigt, da die am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome einen „protischen Charakter“ aufweisen und die am Bor gebundenen Wasserstoffe hydridisch sind. BH_3NH_3 stellt mit einem Molekulargewicht von $M = (30,86 \text{ g/mol})$ eine Leichtelementverbindung dar, die eine gravimetrische Speicherdichte von $190 \text{ g H}_2/\text{ kg}$ und eine volumetrische Speicherdichte von $100\text{-}140 \text{ g H}_2/\text{ l}$ aufweist.^[14] Borazan übertrifft damit die von dem Department of Energy (DOE) für das Jahr 2015 geforderten Ziele von $90 \text{ g H}_2/\text{ kg}$ und $82 \text{ g H}_2/\text{ l}$.^{[15], [16]} Alle in der Literatur bekannten Wasserstoffspeichermedien werden anhand dieser Kriterien bewertet (siehe Abb.2).

Einleitung und Motivation

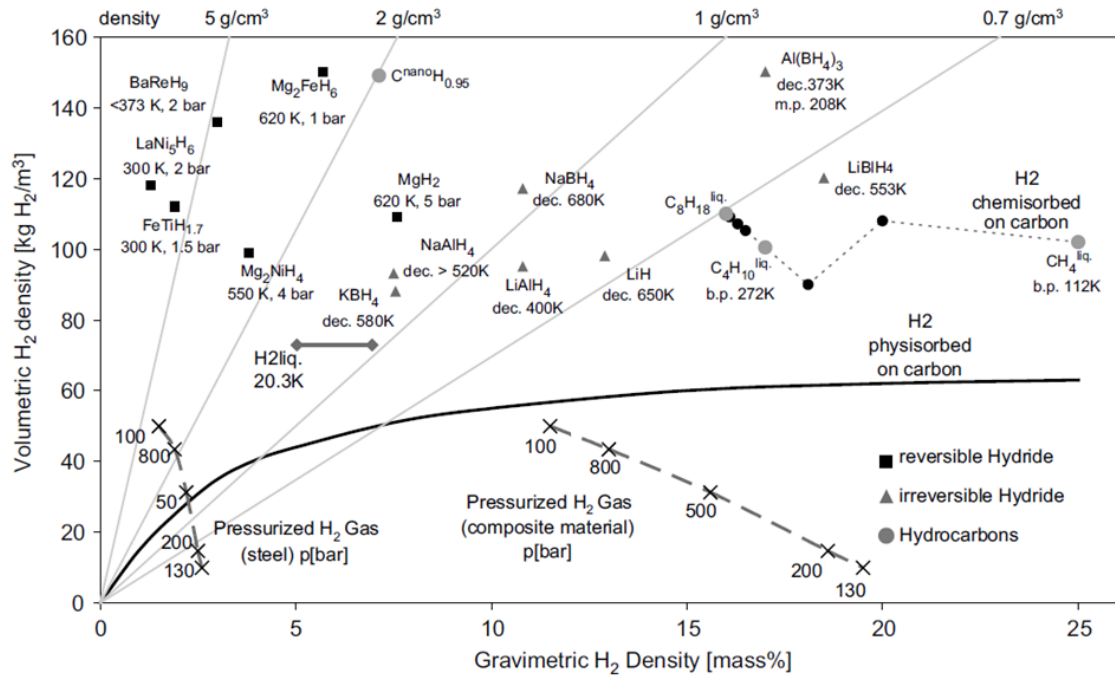


Abb.2 Auftragung der volumetrischen Speicherdichte gegenüber der gravimetrischen Speicherdichte verschiedener Speichermedien bezogen auf kg H₂.^[4]

Weitere wichtige Kriterien für alle Speicher bzw. Speichermaterialien sind die Reversibilität und die Zyklenstabilität, also die Wiederbeladbarkeit der Systeme. Diese Kriterien sind bisher am Beispiel von Borazan nicht erfüllt worden, da der nach der Wasserstofffreisetzung zurückbleibende Rückstand nicht mit Wasserstoff wiederbeladen werden konnte.

Für eine sinnvolle Anwendung von Borazan als Wasserstoffspeichermaterial ist es erforderlich, die BNH_x-Abfallprodukte nach der Zersetzung wieder zu Borazan umwandeln zu können. Eine direkte Rehydrierung des BNH_x-Abfalls mit molekularem Wasserstoff ist aus thermodynamischen Gesichtspunkten nicht möglich, da die Zersetzung exotherm verläuft und thermodynamisch stabilere B-N-Bindungen gebildet werden, die zunächst gespalten werden müssten, damit eine Rehydrierung erfolgen kann. Eine sogenannte „onboard“-Betankung mit Wasserstoff ist daher nicht realisierbar, sodass das Material bei einer automobilen Anwendung in austauschbaren Behältern (Pfand-System) gehandhabt oder abgepumpt werden müsste, um ein externes Recycling des BNH_x-Abfalls durchführen zu können.^[17] Ein praktikables BNH_x-Recycling wurde jedoch bisher noch nicht entwickelt. Es sind lediglich einzelne Ansätze aus der Literatur bekannt, die jedoch kein in sich geschlossenes Recycling darstellen. Das von Hausdorf et al.^[18] postulierte Verfahrensschema gibt einen Einblick über die verschiedenen Arbeitsschritte, die zur Regenerierung bzw. Herstellung des

Einleitung und Motivation

Borazane von Bedeutung sind. Es wird ein Regenerierungsweg über die Bildung von Borhalogeniden (BX_3) Cl, Br, I aus $(BH_2NH_2)_x$ durch Einwirkung von Supersäuren ($HCl/AlCl_3$) erwähnt. Von L. G. Sneddon ^[19] wurde ein identisches System mit $HBr/AlBr_3$ entwickelt, das jedoch für Polyborazylen (PB) und Borazin als ungeeignet eingestuft wurde. Als ein weiteres Problem wurde in beiden Quellen die Hydrodehalogenierung der Borhalogenide erwähnt. Von Hausdorf et al. wurde hier eine Lösungsstrategie erwähnt, bei der BX_3 -Aminaddukte als Ausgangsstoff für die Hydrodehalogenierung verwendet wurden. Das Ziel war die irreversible Bildung von R_3NHX ($R=Et_2Ph, Ph$) bei der Hydrierung, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion auf die Produktseite verschoben werden sollte. Die Hydrierung mit molekularem Wasserstoff konnte hier jedoch nicht gezeigt werden. L.G. Sneddon ^[19] zeigte Hydrierergebnisse mit einem Umsatz ($>90\%$) an BH_3 -Aminaddukt. Es wurden hier jedoch hochenergetische Stannane und Silane für die Hydrierung verwendet, wodurch das Problem auf die Herstellung dieser energetisch hochwertigen Verbindungen verlagert wurde.

Motivation

Auf der Grundlage der Erkenntnisse aus ^[18] und ^[19] soll in der vorliegenden Arbeit das Problem des Borazan-Recyclings gelöst werden. Folgende Punkte sind daher im Fokus dieser Arbeit:

1. Entwicklung einer wirtschaftlichen Transformation aller in Abb. 4 dargestellten Zersetzungsrückstände in Borhalogenide mit einer Ausbeute ($>80\%$)
2. Entwicklung einer heterogen katalysierten Hydrodehalogenierung von BX_3 -Amin-Addukten mit molekularem Wasserstoff bei $T < 160\text{ °C}$ und $p = 60\text{ bar}$ unter der Verwendung des Amin-Addukt-Konzeptes mit wirtschaftlichen Ausbeuten ($>60\%$) an BH_3 .
3. Aufklärung des Reaktionsmechanismus der heterogen katalysierten Hydrodehalogenierung anhand von Markierungsexperimenten mit schwerem Wasserstoff.
4. Entwicklung eines Basenaustausches zwischen sehr stabilen Aminboranen des Typs (Et_3NBH_3) und Ammoniak unter der Bildung von Borazan AB.
5. Zusammenführung aller drei Teilschritte und Durchführung eines gesamten Recycling-Zyklus.

2 Literaturteil

In Anlehnung an die eingangs formulierten Ziele dieser Dissertationsschrift wurde der Literaturteil in einzelne Teilbereiche gegliedert, um den Leser einen Einblick in den wissenschaftlichen Hintergrund der vorgestellten Arbeitsschritte und den bisherigen Kenntnisstand zu vermitteln. Schwerpunkt der Literaturrecherche sind insbesondere die Teilbereiche „spent fuel regeneration“ und Hydrodechlorierung von BX_3 sowie der Basenaustausch.

2.1 Borazan (AB) Zersetzung

Der Begriff der Zersetzung von AB geht mit der Wasserstofffreisetzung einher, deren verschiedene Wege bereits in Abb. 3 ausführlich dargestellt wurden. Es sei erwähnt, dass der Zersetzungsrückstand je nach verwendetem Verfahren variieren kann. In der folgenden Abb. 3 sind einige Möglichkeiten der Wasserstofffreisetzung aus Borazan sowie die jeweiligen Zersetzungsprodukte aufgeführt.

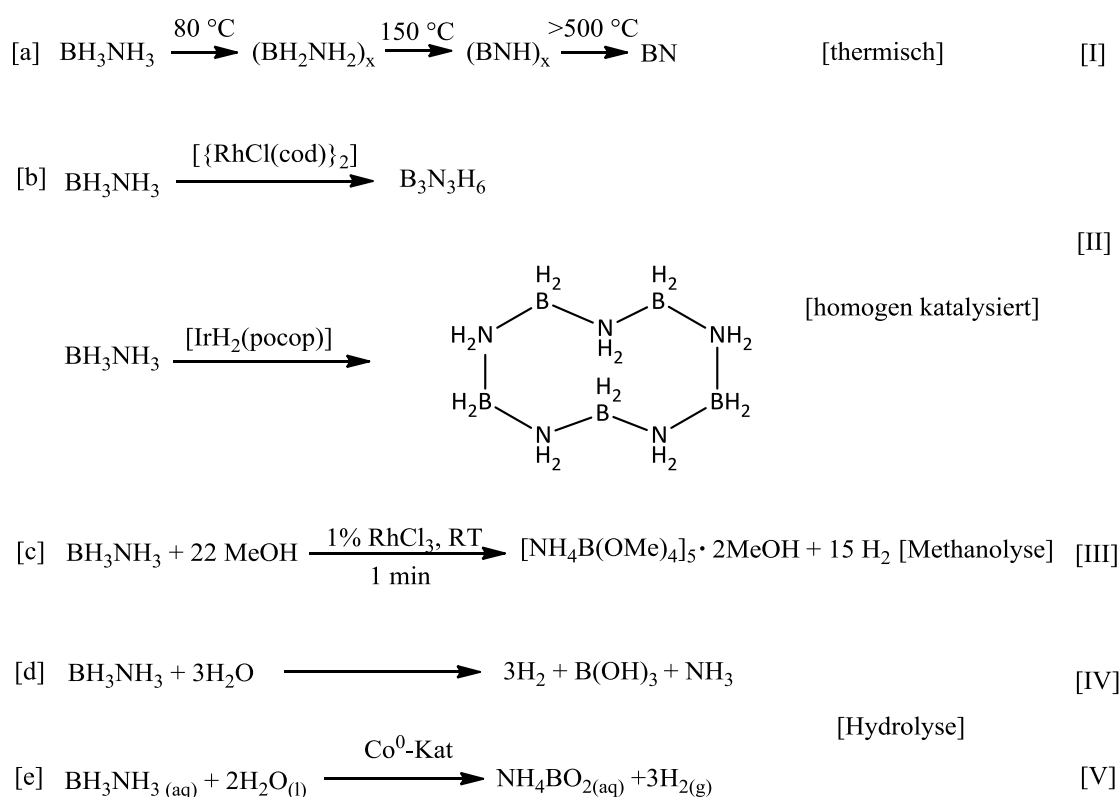


Abb. 3 Bekannte Verfahren zur Wasserstofffreisetzung aus BH_3NH_3 .^a

^a [I] 1) N. C. Smythe, J. C. Gordon, *Eur. J. of Inorg. Chem.* **2010**, 509-521.
 2) J. Baumann, F. Baitalow, G. Wolf, *Thermochim. Acta* **2005**, 430, 9-14.
 3) J. Nylén, T. Sato, E. Soignard, J. L. Yarger, E. Stoyanov, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 104506.

Literaturteil

Grundsätzlich unterscheiden sich die bekannten Verfahren darin, ob die Zersetzung in Lösung oder ob das Material direkt als Feststoff zersetzt wurde. Die Wasserstofffreisetzung bzw. die Dehydrokopplung wird generell von allen Übergangsmetallen der achten Gruppe begünstigt. Genaue Studien über den thermisch induzierten Zerfall in Diglym wurden von T. Autrey mittels ^{11}B und ^{15}N NMR-Spektroskopie durchgeführt. [20] Die von G. Wolf untersuchte thermische Zersetzung führte zur Bildung eines heterogenen Produktgemisches an BNH_x -Verbindungen, deren Vertreter in der folgenden Abb. 4 dargestellt sind. [21] Je nach Zersetzungstemperatur kann die Zusammensetzung des BNH_x -Abfalls stark variieren, sodass bei Temperaturen von ca. $T=80\text{ }^\circ\text{C}$ vornehmlich Polyaminoboran entsteht. Bei $T=150\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt dann eine Umwandlung des $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ in stark vernetztes Polyborazylen begleitet von einer weiteren Wasserstoffabgabe.

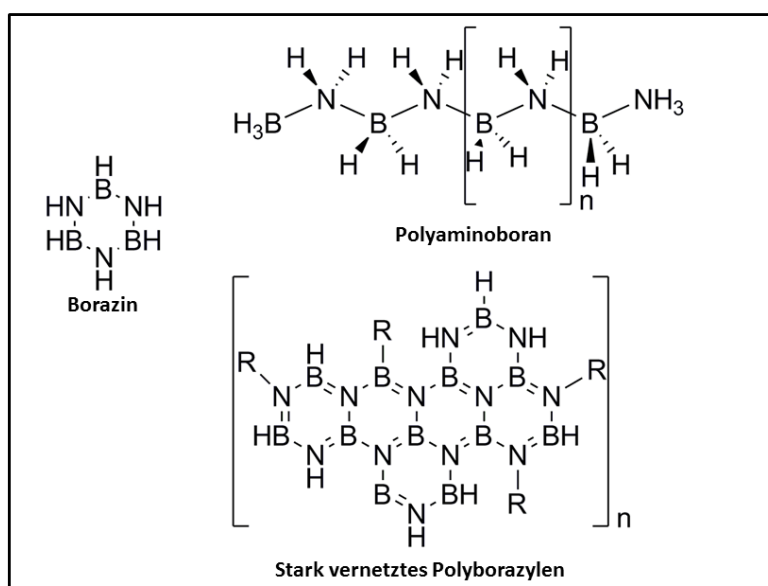


Abb. 4 BNH_x -Abfall nach der Wasserstoffabgabe aus Borazan.

Als nichtflüchtige Verbindungen sind das Polyaminoboran $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ und das Polyborazylen (PB) zu nennen. Die Unterschiede zwischen den Zersetzungsprodukten sind auf die chemische Natur bzw. genauer auf den Elektronenmangel des Bors zurückzuführen. Das System ist daher stets zur Ausbildung der stärksten Bindung bestrebt: $\text{BH} < \text{BCl} < \text{BN} \ll \text{BO}$. Ebenso kann die Menge an freigesetztem Wasserstoff je nach Methode und Reaktionsbedingungen variieren. [22] In neuester Zeit wurden Studien

[II] V.Pons, R. T. Baker *Angew. Chem.* **2008**, *210*, 9742-9744.

[III] P.V. Ramachandran, P.D. Gagare, *Inorg.Chem.* 2007, *46*, 7810-7817.

[IV] F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613-2626.

[V] Ö.Metin, S.Özkar, *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 3517-3526.

zur Verbesserung der Kinetik der Wasserstoffabgabe durch sogenanntes „Nanoconfinement“ des AB z.B. in porösen Materialien wie MOFs mit dem Ziel durchgeführt, die Dehydrierungstemperatur von AB abzusenken. ^[23] Bei der Zersetzung von AB werden unterhalb von $T=100\text{ °C}$ leichtflüchtige Verbindungen wie Diboran, Borazin und DABD gebildet, die eine Gefahr für die Lebensdauer von PEM-Brennstoffzellen darstellen. Durch die Verwendung von porösen Materialien können diese leichtflüchtigen Bestandteile aus der Gasphase entfernt bzw. zurückgehalten werden. ^[24]

2.2 Regenerierung der Zersetzungsprodukte

Als Folge der in 2.1 erwähnten Zersetzungsmethoden fällt je nach Reaktionsbedingungen ein heterogenes Gemisch an BN (Abb. 4) oder BO enthaltenden Zersetzungsprodukten an. Ein erfolgreiches Regenerationsverfahren muss daher eine Vereinheitlichung jenes Vielkomponentengemisches gewährleisten und aus energiewirtschaftlichen Gesichtspunkten effizient sein. Aus der Literatur ist eine geringe Anzahl an Arbeiten bekannt, die sich mit dieser Zielstellung beschäftigen haben. Ein von P. V. Ramachandran entwickeltes Verfahren (Abb. 5) zeigt die direkte Methanolyse von AB mit einer sich daran anschließenden Reduktion der Boroxid-Spezies durch LiAlH_4 : ^[25]

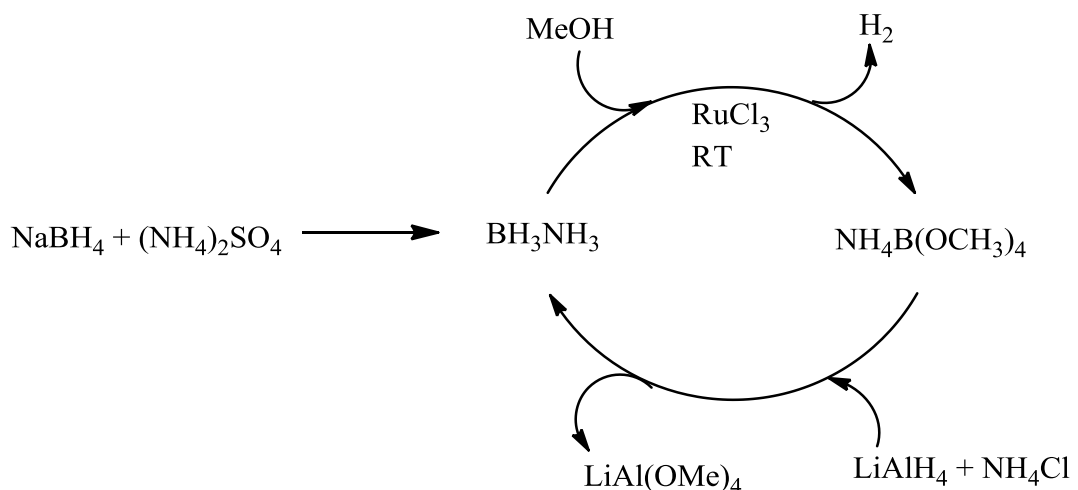


Abb. 5 Recycling mittels Reduktion einer Boroxidspezies durch LiAlH_4 . ^[25]

Ein Nachteil dieses Prozesses besteht nach N. C. Smythe in dem Verlust von Wasserstoff und Ammoniak so wie der Bildung von $\text{Al}(\text{OMe})_3$ welches nach der Prozedur wieder aufwendig zu LiAlH_4 aufgearbeitet werden muss. ^[26] Ein ähnliches Recyclingschema wäre auch für die Boroxid-Spezies nach einer säurekatalysierten

Literaturteil

Hydrolyse von AB denkbar. Beide Verfahren führen jedoch zur Bildung thermodynamisch stabiler BO-Bindungen, welche nur durch den Einsatz von teuren Reduktionsmitteln wie NaH ^[27], LiAlH₄ ^[25] oder SiH₂R₂^[28] in hydridische Borverbindungen umgewandelt werden können. Für die Aufarbeitung von Polyborazylen (PB) wurde von F. H. Stephens ein weiteres Verfahren entwickelt, welches auf einem Bezendithiol-Zyklus basiert, bei dem Dithiol das PB- bzw. Borazinspaltende Reagenz darstellt. ^[29] Die gebildeten Bor-Schwefel-Bindungen wurden bei diesem Verfahren durch Stannane in hydridische BH-Spezies überführt. Der Basenaustausch zwischen Me₃BH₃ und NH₃ führte dann zur Bildung von BH₃NH₃. Das Verfahren kann aus energetischen Gesichtspunkten als wesentlicher Fortschritt gegenüber den bereits erwähnten Hydrolyseverfahren gesehen werden, da die gebildeten B-S-Bindungen labiler sind, als die durch eine Hydrolyse generierten BO-Bindungen und sich diese daher leichter reduzieren lassen. Die Schwachpunkte dieses Verfahrens liegen jedoch in der Vielzahl an benötigten Reaktionsschritten und in der Verwendung von Bu₃SnH als Wasserstoffquelle. Von Rohm & Haas wurde eine Kostenanalyse für dieses Verfahren erstellt (siehe Tabelle 3). ^[30] Die rot markierten Faktoren wurden aus kostentechnischen Gründen als problematisch eingestuft. Eine Verbesserung stelle nach nach Rohm & Haas die Reduktion Masse und die Verringerung der Anzahl der Trennprobleme dar.

Literaturteil

Tabelle 3 Kostenanalyse von Rohm & Haas zum Bezendithiol-Verfahren. ^[30]

	Zersetzung	Reduktion/ Amin-Ausstausch	„Ammoniation“	Metallrückgewinnung
H ₂	x	431	x	1,145
NH ₃	x	15,645	3,303	x
(Et) ₂ NH	x	14,93	67,187	x
THF	86,989	86,989		x
Toluene	x	x	88,773	x
BNH	5,272	x	x	x
C ₆ H ₄ (SN)H ₂	22,505	2,25	x	222,795
Bu ₃ SnH	x	162,797	x	906,777
(Et) ₂ NHBH ₃	x	79,896	8,877	x
HB(C ₆ H ₄ S ₂)NH ₃	69,898	17,258	x	17,258
(NH ₄)B(C ₆ H ₄ S ₂) ₂	156,278	17,364	x	17,364
HB(C ₆ H ₄ S ₂)NH(Et) ₂	x	22,985	x	22,985
(C ₆ H ₄)(SH)(SSnBu ₃)	x	276,252	x	27,625
C ₆ H ₄ (SSnBU ₃) ₂	x	792,217	x	79,222
NH ₃ BH ₃	x	x	28,354	x
Total, kg/hr	340,938	1489,015	196,494	1295,171

Aus dem veröffentlichten Bericht der DOE (Departement of Energy) ging ein weiteres Verfahren zur Regeneration des BNH_x-Abfalls „spent fuel“ hervor, in dem sich die Arbeitsgruppe um L. G. Sneddon mit dem supersauren Aufschluss von Polyaminoboran und Polyborazylen beschäftigte. ^[19] Mit Hilfe des Systems AlBr₃/HBr/CS₂ konnte auf diese Art und Weise aus Polyaminoboran BBr₃ hergestellt werden. Ein ähnliches Modell (AlCl₃/HCl/Toluol) wurde auch von Hausdorf et al. ^[18] zur BCl₃ Gewinnung bei T=80 °C und p(HCl)=40 bar aus Polyaminoboran (BH₂NH₂)_x vorgeschlagen (siehe Einleitung). Beide Verfahren eigneten sich jedoch nicht für den Aufschluss von stark dehydrierten Polyborazylen.

Im Jahr 2011 wurde ein Verfahren von A. D. Sutton (Abb. 6) entwickelt, durch das der Aufschluss von löslichem Polyborazylen mit Hydrazin (N₂H₄) in flüssigem Ammoniak bei T=40 °C und 24h Reaktionszeit gelang. ^[31] Eine Reaktion zwischen Hydrazin und PB konnte schon bei Raumtemperatur (T=25 °C) nachgewiesen werden. Als Hauptprodukt wurde HzB (Hydrazinboran) neben B(N₂H₃)₃ erhalten. Die Entstehung dieser beiden Verbindungen ist auf die Reduktion der BN-Bindungen durch Hydrazin zurückzuführen. Die Bildung von Borazan konnte erst durch den Basenaustausch mit flüssigem Ammoniak bei erhöhter Temperatur (T=60 °C) begünstigt werden.

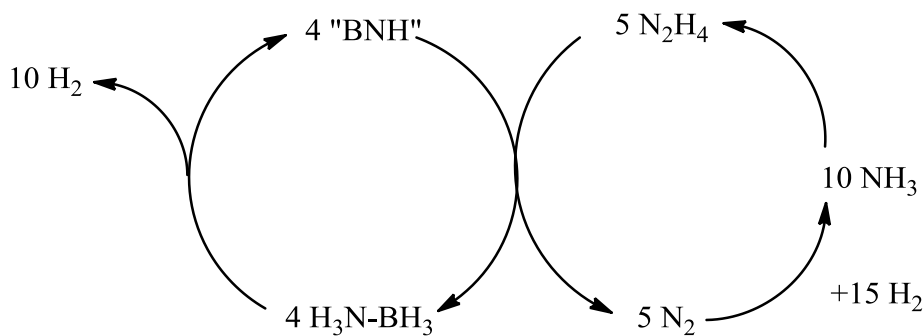


Abb. 6 Polyborazylen-Recycling mit Hydrazin nach A.D. Sutton. ^[31]

Die Problematik der Energieeffizienz verlagert sich bei dieser Methode auf die Herstellung von wasserfreiem Hydrazin. Der als Abfallprodukt entstehende Stickstoff stellt die „thermodynamische Senke“ des Systems dar und lässt sich nur durch eine aufwendige Ammoniaksynthese in den Prozess zurückführen. Weiterhin ist bei dem Verfahren ein besonderes Augenmerk auf die Prozesssicherheit zu richten, da wasserfreies Hydrazin nur in inhärent sicheren Anlagen zu verwenden ist. Als ein weiterer Kritikpunkt hinsichtlich der Prozesssicherheit ist die Bildung von Hydrazinbisboran ($\text{H}_3\text{B}-\text{NH}_2\text{NH}_2-\text{BH}_3$) anzuführen, da diese Verbindung als hoch explosiv eingestuft wurde. ^[32]

2.3 Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Recyclingverfahren

Die erwähnten Verfahren zur Regenerierung des BNH_x -Abfalls bestehen alle im Wesentlichen aus drei Reaktionsschritten, die je nach Methode problembehaftet sind. Von besonderer Bedeutung sind hier der Aufschluss von PB, die Reduktion der B-X- oder BO-Bindungen und der Basenaustausch mit Ammoniak. Die Übersicht in Tabelle 4 zeigt eine Gegenüberstellung der Prozessschritte Aufschluss, Reduktion und Basenaustausch einiger literaturbekannter Recycling-Schemata. Aus mangelnden Daten wird der Vergleich der Verfahren hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit nicht in Erwägung gezogen, sondern eine Bewertung auf Grundlage chemischer Prozessparameter wie Druck, Temperatur, Zeit und Umsatz vollzogen.

Literaturteil

Tabelle 4 Vergleich der unterschiedlichen Recyclingverfahren gegliedert in Aufschluss, Reduktion und Basenaustausch.

Reaktionsschritt	L. G. Sneddon ^[19]	L.G. Sneddon ^[19] Hausdorf et al. ^[18]	P.V. Ramachandran ^[25]	Sutton ^[31]	F.H. Stephens ^[29]
<u>Aufschluss BNH_x</u>					
Aufschluss PB	Trifluoressigsäure	AlBr ₃ /HBr/CS ₂	H ₂ O/MeOH	Hydrazin	Bezendithiol
Zeit	12h	4h		24 h	
Druck		1 bar		1 bar	
Temperatur	60 °C	RT		40 °C	
Lösungsmittel	Trifluoressigsäure			NH ₃	
Produkt	unbek.	Et ₃ NBX ₃ (X=Cl,Br)	H ₃ BO ₃ /B(OMe) ₃	Hydrazinboran	
Ausbeute	unbek.	0	vollständig	94%	
<u>Reduktion</u>					
Ausgangsstoff	undefiniert	Et ₃ NBCl ₃ /Et ₃ NBBR ₃		x	
Reduktionsmittel	Dimethylethylaminalan	Bu ₃ SnH	LiAlH ₄	x	Bu ₃ SnH
Zeit	3h	3,5d (BCl ₃), 1h(BBR ₃)		x	
Druck	1 bar	1 bar		x	
Temperatur	RT	60 °C (BCl ₃), RT(BBR ₃)		x	
Lösungsmittel	Toluol	CH ₂ Cl ₂		x	
Produkt	<i>N,N</i> -Diethylmethylaminboran	Et ₃ NBH ₃		x	
Ausbeute	unbek.	95%(BCl ₃), 100%(BBR ₃)		x	
<u>Basenaustausch</u>					
Ausgangsstoff	Me ₂ EtNBH ₃	Et ₃ NBH ₃		Hydrazinboran	
Base	NH ₃	NH ₃		NH ₃	
Zeit	unbek.	2h		12h	
Druck	unbek.	1 bar		20 bar	
Temperatur	unbek.	-78 °C		60 °C	
Lösungsmittel	Toluol	NH ₃		NH ₃	
Produkt	kein	kein		AB	
Ausbeute	0	0		100%	

2.3.1 Supersäure-Aufschluss zur Herstellung von BCl_3 und BBr_3 aus BNH_x -Abfall

Die Entwicklungen in der Literatur tendieren zu leichter reduzierbaren Zwischenverbindungen sowie einer Reduktion der nötigen Prozessschritte. Vor diesem Hintergrund erscheint die Erzeugung von Bor-Halogen-Bindungen als eine aus energetischer Sicht sinnvolle Methode, da alle Borverbindungen bei einem derartigen Prozess auf einem relativ hohen energetischen Niveau erhalten bleiben und sich keine niedrig energetischen, äußerst stabilen BO-Bindungen bilden. Die bisher bekannten Aufschluss-Verfahren von Hausdorf et al. und von L. G. Sneddon ermöglichen jedoch nicht den Aufschluss von Borazin bzw. von Polyborazylen, sodass ihre Verwendung in einem wirtschaftlichen BNH_x -Recycling als fragwürdig erscheint. Im Folgenden soll der Wirkmechanismus von Supersäuren genauer betrachtet werden, um eventuelle Rückschlüsse treffen zu können, warum die bisher gezeigten Verfahren hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit Probleme aufweisen.

2.3.1.1 Supersäuren und ihr Wirkprinzip

Als Supersäuren werden Kombinationen aus einer Brønstedtsäure HX und einer starken Lewissäure (Halogenakzeptor) bezeichnet. Ein System darf nach R. J. Gillespie als Supersäure bezeichnet werden, wenn seine Acidität oberhalb von 100%-iger Schwefelsäure (entspricht $H_o = -12,3$) liegt.^[33] Die Systeme existieren aufgrund der hohen Reaktivität nur in Abwesenheit protischer bzw. wässriger Lösungsmittel. Ihre Säurestärke wird aus diesem Grund nicht über den pK_s -Wert klassifiziert, sondern über die Hammettsche Aciditätsfunktion H_o .

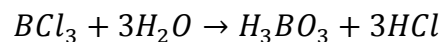
$$H_o = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

Die experimentelle Bestimmung von H_o erfolgt über die spektrometrische Bestimmung des Protonierungsgrades $[BH^+]/[B]$ einer organischen Indikatorbase mit bekanntem pK_s -Wert. Diese Methode gilt jedoch nur für kleine Konzentrationen der Lewissäure.^[34] Es erscheint schwierig, eine Base zu finden, die nicht vollständig vom AlCl_3/HCl -Supersäure-System protoniert wird.^[35] Um dennoch ein Maß für die relative Säurestärke bestimmen zu können, wurde als Basenersatz Benzen verwendet, welches teilweise durch die Supersäure protoniert werden konnte.^[36] Auf der Grundlage der chemischen Verschiebungen im ^{13}C NMR-Spektrum konnten die unterschiedlichen

Systeme klassifiziert werden. Die verwendeten Systeme HCl/AlCl₃ und HBr/AlBr₃ werden in der Literatur als konjugierte Friedel-Crafts-Säuren bezeichnet. ^[37] Den experimentellen Ergebnissen zufolge handelt es sich bei dem System HBr/AlBr₃ um eine der stärksten bekannten Supersäuren. ^[36] Nach dem Kramer-Kriterium gilt dies ebenfalls für das System HCl/AlCl₃. ^[38] Die Untersuchung dieser beiden supersauren Systeme wird durch ihre Heterogenität erschwert, da AlCl₃ in HCl nur geringfügig löslich ist. ^[38] Die Löslichkeit von AlBr₃ in HBr liegt bei 1,77 g/mol bei T=-80 °C, welche jedoch zusätzlich durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen erhöht werden kann. ^[37] In der Literatur herrscht jedoch ein starker Disput über die Einteilung der konjugierten Friedel-Crafts-Säuren in die Reihe der supersauren Systeme, da keine eindeutige Vergleichbarkeit zwischen den verschiedenen Skalen (Referenzsystemen) existiert. Zusammenfassend lässt sich jedoch sagen, dass die jeweiligen Ergebnisse auch ohne eine direkte Vergleichbarkeit der Daten aus den verschiedenen Referenzsystemen für eine Klassifizierung der Systeme HCl/AlCl₃ und HBr/AlBr₃ als Supersäure sprechen.

2.3.2 Bekannte Verfahren zur Herstellung von BCl₃

BCl₃ stellt einen wichtigen Grundstoff für die Halbleiterindustrie dar und wird von Tronox Incorp. (vormals KerrMcGee Corp.) in größeren Mengen hergestellt. ^[39] Es werden ca. 225 bis 450 Jahrestonnen an BCl₃ für die Halbleiterindustrie oder zur Verwendung als Friedel-Crafts-Katalysator produziert. Die Chemikalie ist gegenüber Wasser stark hydrolyseempfindlich und reagiert unter der Bildung von Borsäure und Chlorwasserstoff ab.



Alle Verfahren müssen daher unter inerten Bedingungen durchgeführt werden, um eine Hydrolyse oder Oxidation des BCl₃ zu verhindern. Aus der großtechnischen Produktion sind folgende Verfahren zur Herstellung bekannt: ^[39]

1. $B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \rightarrow 2BCl_3 + 3CO$
2. $B(OMe)_3 + Cl_2 \rightarrow BCl_3 + COCl_2 + HCl$

Das erste Verfahren wird in einem Temperaturbereich zwischen T=700 °C und 1200 °C durchgeführt. Das dritte Verfahren basiert auf der Chlorierung von

Borsäuretrimethylester in Anwesenheit eines Radikalstarters in einem Temperaturbereich von $T=90-120\text{ °C}$.^{[40], [41]} Dieses Verfahren erscheint auf Grund der niedrigen Prozesstemperatur zunächst praktikabler, jedoch ist das gebildete BCl_3 mit giftigem Phosgen verunreinigt, welches aufgrund des ähnlichen Siedepunktes nicht durch Destillation abgetrennt werden kann. Im Prozess erfolgt die thermische oder photochemische Zersetzung des entstehenden Phosgens vor der destillativen Abtrennung der Zersetzungsprodukte von BCl_3 . Der in dieser Arbeit verwendete Supersäureaufschluss könnte einen Beitrag für ein effizientes Verfahren zur Darstellung von BCl_3 aus BN-Verbindungen liefern, indem hohe Prozesstemperaturen und aufwendige Trennprozesse vermieden werden.

2.3.3 Bekannte Verfahren zur Herstellung von BBr_3

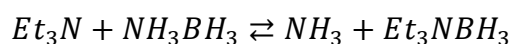
BBr_3 wird neben der Verwendung als Polymerisationskatalysator in ähnlicher Weise wie BCl_3 als Dotierungsagens für Halbleiter verwendet. Die Herstellung erfolgt analog zu BCl_3 durch carbothermische Reduktion von Boroxiden. Der Prozess stellt jedoch sehr hohe Anforderungen an die eingesetzten Reaktormaterialien, da BBr_3 hochkorrosiv ist. So wird beispielsweise eine Lagerung in teflonbeschichteten Tanks empfohlen.^[39] Ein funktionsfähiger Supersäureaufschluss wäre ebenfalls ein potentiell alternatives Verfahren für die alternative Synthese von BBr_3 .

2.3.4 Basenaustausch zwischen Trialkylamin-Boranen und NH_3

Basenaustauschreaktionen sind aus dem Bereich der Synthese von Amin-Boranen bekannt.^{[42], [43], [44]} Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Herstellung von BH_3NH_3 aus Amin-Boranen durch den Basenaustausch mit Ammoniak.^{[45], [25]} Vor dem Hintergrund des BNH_x -Abfallrecyclings entstehen durch die Reaktion mit HX ($X=\text{Br}, \text{Cl}, \text{OAr}, \text{SAr}, \text{F}$) häufig Verbindungen des Typs $\text{Base}\cdot\text{BX}_3$, die innerhalb des Recyclingverfahrens in $\text{Base}\cdot\text{BH}_3$ durch eine Hydrodehalogenierung oder durch andere Reduktionsmethoden umgewandelt werden. Der Umweg über derartige Hilfsbasen ist unumgänglich, da eine direkte Hydrodehalogenierung von BX_3 in Ammoniak aufgrund der geringen thermischen Stabilität des NH_3BX_3 nicht durchgeführt werden kann. Das NH_3BCl_3 Addukt polymerisiert augenblicklich unter HCl -Abspaltung zu $(\text{BCl}_2\text{NH}_2)_x$ Ketten. Hydrodechlorierungsreaktionen von BX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) oder andere Reduktionsmethoden werden daher häufig mit Stickstoffbasen durchgeführt (Tabelle 4), um die gebildete BH_3 -Spezies in Form eines R_3NBH_3 -Addukts zu stabilisieren und den gebildeten Chlorwasserstoff als $\text{Base}\cdot\text{HX}$ -Addukt zu entfernen. So führten Experimente eines

Literaturteil

Basenaustausches zwischen $\text{Me}_2\text{EtNBH}_3$ (in Toluol/ NH_3 , $T=25\text{ }^\circ\text{C}$) sowie Et_3NBH_3 (in NH_3 bei $T=-78\text{ }^\circ\text{C}$, $t=2\text{h}$) zu keiner Bildung von BH_3NH_3 .^[19] A. D. Sutton präsentierte hingegen einen vollständigen Basenaustausch zwischen Hydrazinboran und Ammoniak bei einer Temperatur von $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 24h.^[31] Bei einer Temperatur von $T=-78\text{ }^\circ\text{C}$ (flüssiger Ammoniak) wurde jedoch kein Austausch beobachtet. D. A. Dixon untersuchte Basenaustauschreaktionen zwischen BH_3NH_3 und Et_3N mittels ^{11}B NMR in THF. Aus den experimentellen Befunden ging hervor, dass bei Raumtemperatur nach 30 Tagen ein Gleichgewichtszustand mit einer stofflichen Zusammensetzung von 30% BH_3NH_3 und 70% Et_3NBH_3 erreicht wurde.^[46]



Bei einer Temperatur von $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte die Einstellung des Gleichgewichts innerhalb eines Tages. Es wurde ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion für die Konzentration beider Reaktanten festgestellt. Die kinetischen Daten sind in Abb. 7 dargestellt. Die Abbildungen wurden aus der Veröffentlichung übernommen.^[46]

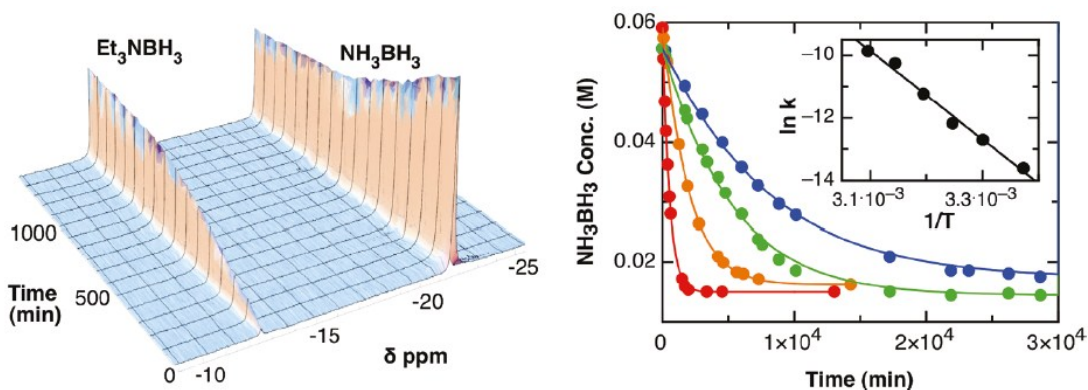


Abb. 7 Links: (Zeitaufgelöste ^{11}B NMR-Spektren der Reaktion von Et_3N mit NH_3BH_3 in THF bei $T=45\text{ }^\circ\text{C}$; Rechts: Fit der kinetischen Daten (reversible Reaktion 2ter Ordnung (blau) $T=30\text{ }^\circ\text{C}$, (grün) $T=35\text{ }^\circ\text{C}$, (orange) $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ und (rot) $T=50\text{ }^\circ\text{C}$; und Arrheniusplot.^[46]

D. A. Dixon berechnete ebenfalls den Übergangszustand $[\text{NH}_3\text{-BH}_3\text{-NEt}_3]^\ddagger$ für die Flüssig- und die Gasphase. Aus den Ergebnissen wurde geschlossen, dass sowohl für die Gasphase als auch für die Flüssigphase ein 1-Schritt- $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus die geringste Barriere für den Austausch darstellt. Die Arrheniusparameter wurden mit $\log A=14,7 \pm 1,1$ und $E_a=117 \pm 4\text{ kJ/mol}$ angegeben. Aus thermodynamischer Sicht stellt Et_3NBH_3 aufgrund der hohen thermischen Stabilität einen geeigneten Boran-Träger

innerhalb des BNH_x -Recyclings dar, wodurch die Verwendung von Et_3N als Hilfsbase zunächst als attraktiv erscheint. Jedoch führt die relativ hohe Stabilität der BN-Bindung im Addukt zu Komplikationen beim Basenaustausch mit NH_3 , sodass die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit des von D. A. Dixon gezeigten Basenaustauschs stark von der Temperatur abhängig ist. Dies gilt jedoch im geringeren Maße für die Gleichgewichtslage zwischen BH_3NH_3 und Et_3NBH_3 (siehe Abb. 7). Die vorgestellte Methode ist für die praktische Anwendbarkeit innerhalb eines BNH_x -Recycling-Prozesses aufgrund der geringen Produktivität unzureichend. Aus den bisher angeführten Beispielen lässt sich eindeutig die Schwierigkeit eines vollständigen Basenaustausches zwischen Et_3NBH_3 und NH_3 ableiten. Als ein weiteres Argument gegen einen vollständigen Basenaustausch kann der Vergleich zwischen den pK_s -Werten beider Amine NH_3 ($\text{pK}_s = 9,26$) und Et_3N ($\text{pK}_s = 10,6$) angeführt werden, woraus eindeutig hervorgeht, dass Et_3N eine stärkere Base als Ammoniak darstellt. Zusammenfassend erfordert ein vollständiger Basenaustausch aus thermodynamischer Sicht zum einen die für die BN-Bindungsspaltung nötige Energie und zum anderen eine wirkungsvolle Beeinflussung der Gleichgewichtslage nach dem Prinzip von Le Chatelier.

2.4 Hydrodehalogenierung

Unter dem Begriff Hydrodehalogenierung wird in der Literatur eine Reaktion verstanden, bei der ein gebundenes Halogen (R-X) durch ein Hydrid unter Abspaltung des Halogenids (X^-) substituiert wird. Prinzipiell können salzartige Hydride der 1. und 2. Hauptgruppe, NaH ^[47], LiH ^[48], CaH_2 ^[47] sowie die komplexen Hydride NaBH_4 ^[49], ^[50] und LiAlH_4 ^[51] eingesetzt werden. Die Reaktion wird durch die Bildung eines stabilen Salzes aus Metallkation und Halogenid (Abgangsgruppe) thermodynamisch begünstigt. Alternativ besteht die Möglichkeit der Verwendung von Alkyl-Stannanen (R_3SnH) ^[52] oder -Silanen (R_3SiH) ^[53]. Bei der jeweiligen Reaktion entsteht als Reaktionsprodukt die entsprechende Halogenverbindung R_3SnX bzw. R_3SiX . Wird eine Hydrodehalogenierung mit molekularem Wasserstoff durchgeführt, so ist zunächst kein nennenswerter Umsatz festzustellen. Erst durch die Anwesenheit eines Katalysators wie zum Beispiel Pt, Pd, Ni läuft die Reaktion ab. ^[54] Als Katalysatormetall wird jedoch bevorzugt Palladium verwendet, da es sowohl den C-X Bindungsspaltung als auch die darauffolgende Hydrierung katalysiert. ^[55] Halogene sind für Edelmetalle nach F. J. Urbano ^[54] starke Katalysatorgifte, da sie mit den Metallzentren sehr stabile M-X

Bindungen ausbilden können. Je edler das Metall ist, desto größer ist die Affinität zur Ausbildung einer Halogenbindung bzw. desto stärker ist die Adsorption des Halogens auf der Metalloberfläche. Die entsprechenden Chloridbedeckungsgrade verhalten sich nach der von F. J. Urbano^[54] angegebenen Reihenfolge Ru>Rh>Pd und Os>Ir>Pt. Der bei der Hydrodehalogenierung von Arylhalogeniden gebildete Halogenwasserstoff wirkt ebenfalls desaktivierend auf den Katalysator^[56], daher muss der gebildete Halogenwasserstoff zuverlässig und schnell entfernt werden.^[54] Wird in flüssiger Phase hydriert, so erfolgt die Entfernung von HX durch den Zusatz einer Base wie z.B. NaOH^{[57], [58]} oder Aminen (R₃N)^{[59], [60], [61]}. Als Reaktionsprodukt der parallel ablaufenden Säure-Base-Reaktion entsteht dann bei der Verwendung von NaOH, analog zum Einsatz von Hydriden NaX und im Fall eines Amins, das entsprechende Hydrochlorid (R₃NHX). Als Folge dessen nimmt die Salzfracht des Lösungsmittels mit fortschreitender Reaktion zu. Wird die Hydrodehalogenierung in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Kohlenwasserstoffen oder sogar in reinem Amin durchgeführt^[59], so liegt das entstandene Salz als ein weiterer ungelöster Feststoff neben dem heterogenen Katalysator vor. Durch derartige Effekte kann der Katalysator agglomerieren oder Poren verstopft werden, was sich wiederum negativ auf das Adsorptionsverhalten von Reaktanten am Katalysator auswirkt.^[62]

Hydrodehalogenierungs-Reaktionen sind aus dem Bereich der „Green Chemistry“ bekannt und haben eine besondere Bedeutung für die Entsorgung sowie den Abbau von halogenierten Umweltgiften mit erhöhtem Bioakkumulationspotential wie z.B. 2,4-Dichlorphenol, Chlorbenzen, Brombenzen, 4-Chlorhypon.^{[60], [63]} Von besonderer Bedeutung sind hier ebenfalls PCBs (polychlorierte Biphenyle), PCDDs (polychlorierte Dibenz-p-dioxine) und ihre Furane (PCDFs) sowie CFCs (Chlor-Fluor-Kohlenwasserstoffe). Zu Hydrodehalogenierungen mit molekularem Wasserstoff sind zahlreiche Veröffentlichungen im Bereich der heterogenen Katalyse und homogenen Katalyse bekannt und sind in Bezug auf halogenierte Kohlenwasserstoffe als Stand der Technik anzusehen. Im Gegensatz dazu ist die Übertragung dieser Reaktionen auf andere Reaktionssysteme wie z.B. die Hydrodehalogenierung von Amin-BX₃-Addukten in der Literatur unbekannt. Wie bereits eingangs erwähnt, stellt die katalytische Hydrodehalogenierung derartiger Adduktverbindungen mit molekularem Wasserstoff einen wesentlichen Bestandteil der vorliegenden Dissertationsschrift dar. Die in der Literatur bekannten Verfahren werden im Folgenden kurz erläutert, um dem Leser eine Einführung in die Problematik der Hydrodehalogenierung von BX₃ (Cl, Br, I) zu

Literaturteil

ermöglichen. Die bekannten Verfahren sollen im Folgenden in zwei Bereiche gegliedert werden: unter Verwendung von Aminen und ohne Verwendung von Aminen.

2.4.1 Gasphasen-Verfahren ohne Verwendung von Aminen als Hilfsbase

Die wirtschaftliche Erzeugung von hochenergetischen Borwasserstoff-Verbindungen aus BCl_3 stellt seit jeher in der Wissenschaft ein umfangreiches Forschungsgebiet dar. Erste Verfahren zur Herstellung von Diboran sind auf H. I. Schlesinger zurückzuführen.^[64] Aus der Veröffentlichung aus dem Jahr 1931 geht ein Verfahren hervor, bei dem am Lichtbogenkontakt bei 15 kV (zwischen zwei gekühlten Kupferelektroden), aus einer Gasmischung von BCl_3/H_2 , Diboran und Chlorodiboran ($\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$) isoliert werden konnten. In der folgenden Tabelle 5 sind die Versuchsparameter sowie die Umsätze und Ausbeuten des Versuchs dargestellt.

Tabelle 5 Hydrodechlorierung im elektrischen Lichtbogen.

Gesamt- druck, Torr	Flow rate, ml/min	Verhältnis H_2/BCl_3	Elektroden- abstand, cm.	Zeit, std	Bortrichlorid- umsatz, %	Diboran- ausbeute, %
5	30	8	11	3,5	77	7
4	30	9	20	4	70	6
7,6	30	7,5	7	3	44	10
7,5	105	10,5	7	1,7	38	32
6	95	20	7	5,5	62	14
20	300	10	7	1,7	26	60
12-30	300	10,5	7	15	25	30
9	300	12	7	16,5	26	60

1934 wurde von A. Stock ein ähnliches Verfahren entwickelt, bei dem der erzeugte Chlorwasserstoff mit Kalium entfernt wurde.^[65] Von J. Cueilleron ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Diboran (B_2H_6) aus Borhalogeniden bekannt, bei dem elektropositive Metallen wie Na, K und Mg als Reduktionsmittel bzw. als Halogenakzeptor verwendet wurden.^[66] Von H. I. Schlesinger war ebenfalls ein Reduktionsverfahren bekannt, bei dem Borhalogenide mit Alkali- und Erdalkalimetallhydriden bei Temperaturen über $T=200\text{ °C}$ zu Diboran reagierten.^[27] 1949 wurde diese Idee von D.T. Hurd aufgegriffen und weiterentwickelt. Das Verfahren beschreibt die Hydrodechlorierung von BX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) an Aluminiumpulver in einem Temperaturbereich von $T=350\text{-}500\text{ °C}$ mit der in Abb. 8 dargestellten Apparatur.^[67]

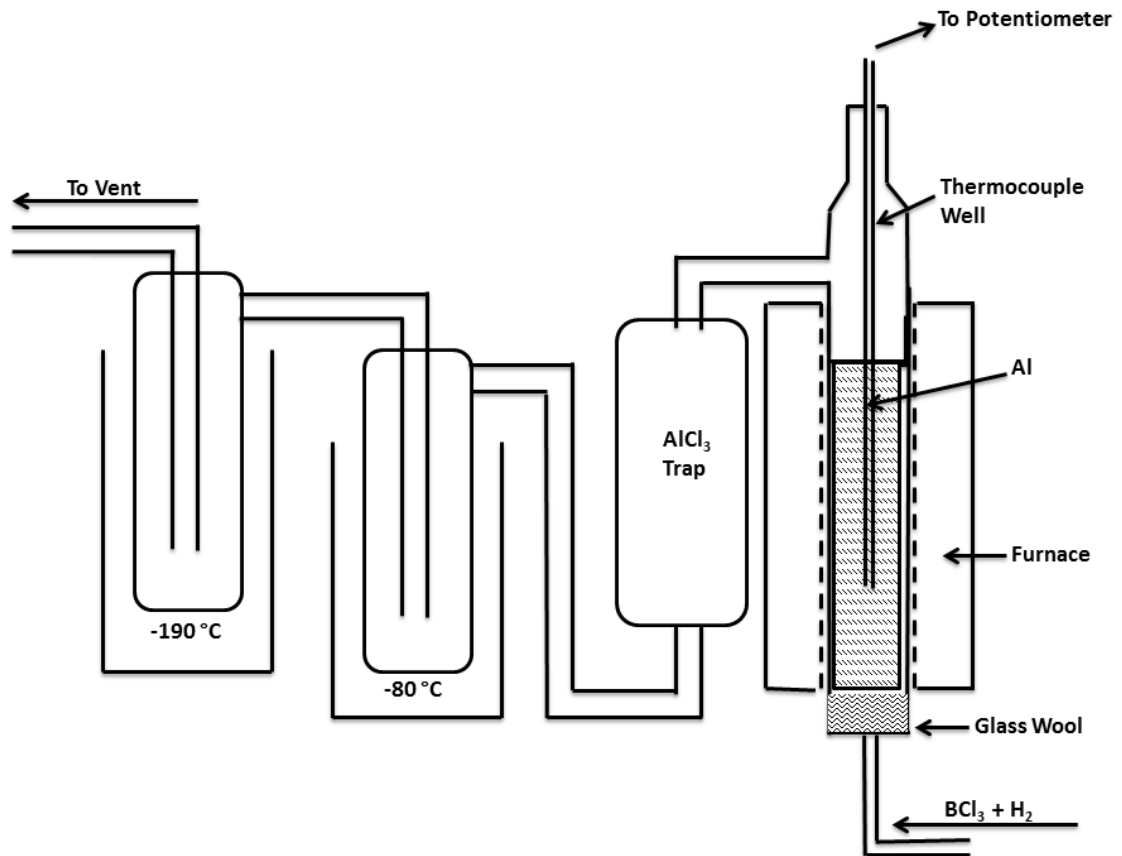


Abb. 8 Apparatur zur Herstellung von Diboran aus einem BCl_3/H_2 Gasgemisch an Aluminiumpulver. ^[67]

Bei dem in Abb. 8 beschriebenen Versuch führte die Verwendung von Magnesium und Zink zu geringeren Ausbeuten an Diboran, geschmolzenes Natrium lieferte jedoch ähnliche Ergebnisse wie Aluminium. In der folgenden Tabelle 6 sind die verschiedenen Versuche und ihre Ausbeuten zusammengestellt. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass eine Erhöhung der Temperatur zur maßgeblichen Erhöhung der Ausbeute an Diboran beiträgt. Der Einfluss der Partikelgröße des Al-Pulvers auf den Diboran-Anteil spielt nach D.T. Hurd eine untergeordnete Rolle. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Verweilzeit der Reaktanten im Reaktor, welche von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt. Die Sublimation des Aluminiumchlorids aus der heißen Reaktionszone ist die entscheidende Triebkraft dieses Prozesses. Eine kontinuierliche und schnelle Entfernung des Aluminiumchlorids ist nach D. T. Hurd für dieses Verfahren essentiell, da sich AlCl_3 bereits schon bei $T=260\text{ °C}$ zersetzt.

Literaturteil

Tabelle 6 Quantifizierung des durchgeführten Experiments von D. T. Hurd. ^[67]

Test Nr.	T, °C	H ₂ /BCl ₃	C.T.	Al P., mesh	B ₂ H ₆ , mol %	HCl, mol %	BCl ₃ , mol %	Umsatz, %
1	360	4-1	5"	-12	2,9	4,1	93	6
2	320	3-1	12"	-40	3,5	1,3	95,2	6,7
3	350	3-1	12"	-40	5,8	0	94,2	11
4	350	6-1	15"	-40	8,8	1,7	89,5	16,4
5	475	6-1	6"	-30	12,4	1,7	85,9	20,4
6	500	6-1	4"	-30	6,7	0,9	82,4	12,5
7	450	6-1	6"	-30	17,2	3,9	78,9	30

Im folgenden Patent [GB 852312] aus dem Jahr 1959 wird ein Verfahren erwähnt, mit dem es möglich ist, Verbindungen des Typs BHX₂ (X=Cl, Br, I) unter Verwendung von elektropositiven Metallen (Li, K, Na, Mg, Ca, Al, Zn) in einem Temperaturbereich von T=410-455 °C mit einer Raumgeschwindigkeit von 0,75- 0,91min⁻¹ aus BX₃ darzustellen. ^[68] Unter den gegebenen Bedingungen soll nach der Aussage des Erfinders kein Monochlorodiboran (B₂H₅Cl) entstehen. Mischungen aus BHCl₂ und BCl₃ (41: 49) sollen ebenfalls keine Disproportionierung des BHCl₂ zeigen.

Reines BHCl₂ soll bei Raumtemperatur (T=25 °C) nach der folgenden Gleichung zu Diboran und BCl₃ disproportionieren:

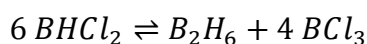


Tabelle 7 Ausbeuten an HBCl₂ und B₂H₆ aus Patent GB 852312 unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

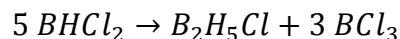
Test Nr.	T, °C	H ₂ /BCl ₃	RZA ,min ⁻¹	flow rate, cm ₃ /min		Ausbeute, mol %	
				H ₂	BCl ₃	HBCl ₂	B ₂ H ₆
1	410	3,1	0,91	319	103	6,2	0
2	460	6,3	0,75	300	48	61,6	1,1
3	480	4,7	0,91	348	74	68,8	2,2
4	440	7,9	0,91	375	47	86,4	2,7

In Tabelle 7 sind die im Patent [GB 852312] erhaltenen Ausbeuten an HBCl₂ und B₂H₆ bei verschiedenen Temperaturen und Feed- Zusammensetzungen dargestellt. Das Experiment 4 weist mit 86,4 % eine relativ hohe Ausbeute der ersten Hydrierstufe (BHCl₂) auf. Die Ausbeute an Diboran ist jedoch mit 2,7 % verschwindend gering. Ein weiteres Gasphasen-Verfahren zur Herstellung von Diboran aus BCl₃/ H₂-Mischungen wurde 1962 von H. W. Myers vorgestellt, bei dem die Reaktionsprodukte über Gaschromatographie isoliert und identifiziert wurden. ^[69] Bei der Reaktion wurde zunächst BHCl₂ bei T=900 °C mit einer Kontaktzeit von 1,7 sec und einem Umsatz von

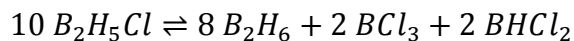
Literaturteil

17 % erhalten. Die Trennung des Gasgemisches ist nach H. W. Myers durch fraktionierte Destillation schwer realisierbar. Erst durch die Tieftemperatur-Gaschromatographie gelang die Abtrennung der folgenden Intermediate $BHCl_2$ und B_2H_5Cl in reiner Form, sodass im Anschluss an die Trennung IR-Spektren der Fraktionen aufgenommen werden konnten. Folgende chemische Zusammenhänge bestehen nach H. W. Myers zwischen den einzelnen Komponenten in der Gasphase:

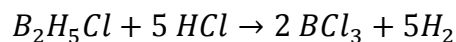
- 1) Dichloroboran ($BHCl_2$) Disproportionierung bei $T=30\text{ °C}$ zu (B_2H_5Cl) und BCl_3



- 2) Disproportionierung von Monochlorodiboran in Stickstoffatmosphäre bei $T=35\text{ °C}$ zu Diboran und Dichlorboran sowie Bortrichlorid. Das Gleichgewicht wird nach 72 h erreicht.



- 3) Reaktion von Monochlorodiboran mit HCl in der Gasphase bei 25 °C zu BCl_3 und H_2 .



Zusammenfassend stellen alle genannten Gasphasenverfahren Prozesse dar, welche bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen $T=350\text{ °C}$ und 1000 °C ablaufen. Die genannten Prozesse erfordern neben hoher Temperaturen die Verwendung von elektropositiven Metallen zur Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs. Alle gebildeten Produkte unterliegen, wie von H. W. Myers gezeigt, Disproportionierungsreaktionen bzw. Rückreaktionen zwischen dem gebildeten Boran und HCl , sodass hauptsächlich Produktgemische erhalten werden, die weitere aufwändige Trennschritte erfordern.

2.4.2 Flüssigphasen-Verfahren mit Aminen als Hilfsbase

Wie bereits im vorgehenden Kapitel beschrieben, laufen alle Gasphasenverfahren erwartungsgemäß bei hohen Temperaturen ($T > 350\text{ °C}$) ab. Damit verbunden sind

Literaturteil

geringe Produktselektivitäten, sodass eine gezielte und definierte Herstellung von Boranen sich mit diesen Verfahren als problematisch erweist bzw. diese Verfahren für eine kommerzielle Nutzung unattraktiv machen. Basierend auf den Konzepten und Reaktionssystemen der Gasphase, existieren in der Literatur Methoden zur Hydrodehalogenierung, die in flüssiger Phase definiert ablaufen.^[70] Als äußerst praktikabel haben sich hier Amin-BX₃-Addukte erwiesen, bei denen die starke Lewis-Säure (BX₃) durch eine Lewis-Base z.B. (Et₃N) komplexiert wird. Diese Komplexierung gilt auch für alle teilhydrierten Spezies bzw. Zielprodukte der Hydrodehalogenierung (BHCl₂, BH₂Cl, BH₃), sodass Disproportionierungen der teilhydrierten Spezies durch Adduktbildung unterbunden werden.

Bekannte Verfahren sollen in ihren wesentlichen Punkten im Folgenden kurz dargestellt werden:

Das erste durchgeführte Verfahren einer Hydrodehalogenierung in flüssiger Phase (Me₃N) unter Verwendung von Aminen geht auf das Patent [GB861760] zurück, bei dem Me₃NBH₃ hergestellt wurde.^[71] Dieses Experiment wurde in einem Temperaturbereich von T=180-250 °C und einem Druck von p=2000 bar über 60 h durchgeführt, die Ausbeute betrug 25 % Me₃NBH₃. Als Nebenprodukt konnte ein Borazin-Derivat identifiziert werden. Ein weiteres patentiertes Verfahren von 1963 kennzeichnet ebenfalls eine Hydrodehalogenierung von Et₃NBX₃-Addukten in flüssiger Phase in Anwesenheit von metallischem Aluminium, welches zuvor mit hochreaktivem AlEt₃ bei einer Temperatur von T=120 °C-140 °C und einem Wasserstoffdruck von p=130 bar behandelt wurde.^[70] Als Abfallprodukt entstand bei der Hydrodehalogenierung AlX₃. Das Verfahren basiert auf den Ausgangsstoffen des Typs BCl₃, BBr₃, BF₃ und BI₃. Je nach gewählter Temperatur wurden ebenfalls die teilhydrierten Spezies (Et₃NBHX₂ und Et₃NBH₂X) erhalten.

Literaturteil

Tabelle 8 Zusammenfassung des Ethyl Corp. Patents. ^[70]

Versuch Nr.	R ₃ N / BX ₃ / Aluminium-Verhältnis n mol	P(H ₂) / bar	Temp. / °C	Reaktionsdauer/ h	Ausbeute an Et ₃ NBH ₃ / %
1	100 Et ₃ N/10 BCl ₃ /5 Al	344,7	220 °C	20 h	80 %
2	100 Et ₃ N/10 BCl ₃ /5 Al	344,7	180 °C	20 h	85 %
3	100 Et ₃ N/10 BCl ₃ /5 Al	344,7	160 °C	20 h	30 %
4	100 Okt ₃ N/13.6 BF ₃ /4 Al	517,1	190 °C	10 h	hohe Ausbeute
5	50 Pyridin/10 BBr ₃ /5 Al	137,9	180 °C	10 h	quantitativ
6	100 Et ₃ N/10 BCl ₃ /5 Al	344,7	100 °C	20 h	sehr wenig

Aus der Tabelle 8 geht hervor, dass Et₃NBH₃ in hohen Ausbeuten aus der Reduktion von Et₃NBCl₃ durch aktiviertes Aluminium unter hohem Wasserstoffdruck erhalten wurde. Angesichts der hohen Temperaturen würde man jedoch eine Zersetzung der Addukte erwarten. Auf Grund dieser Vermutung wurde das Experiment I mit den im Patent beschriebenen Parametern reproduziert und festgestellt, dass lediglich B-Trichlor-Borazin neben geringen Mengen an Et₃NBHCl₂ erhalten wurde, wodurch diese Vermutung bestätigt werden konnte. Leider weist das gezeigte Patent nicht auf diesen Sachverhalt hin.

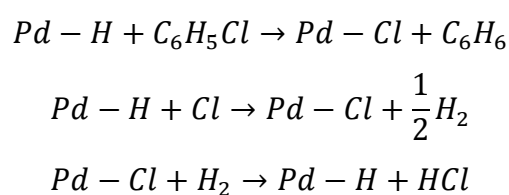
Zusammenfassend sind die erwähnten Verfahren einander sehr ähnlich. Es erscheint unerheblich, ob BCl₃ und Triethylamin erst im Autoklaven vermischt werden oder die Adduktbildung außerhalb unter kontrollierten Bedingungen stattfindet. Des Weiteren basiert das zweite Verfahren auf der Verwendung von aktiviertem Aluminium, das als „Dechlorierungsmittel“ eingesetzt und während der Reaktion verbraucht wird. Das erstgenannte Verfahren [GB861760] ^[71] mit dem Lösungsmittel Me₃N kommt ohne Aluminium aus, wodurch im Vergleich zu Patent [US3094562] ^[70] Ausbeuteverluste entstehen, sodass lediglich 25 % der BH₃-Komponente erhalten werden. Die in den beiden Verfahren genannten Reaktionsbedingungen sind aus energetischer und prozesstechnischer Sicht aufwendig zu realisieren. Besonders hervorzuheben ist hier die Verwendung von elementarem Aluminium, das zuvor mit AlEt₃ behandelt und während der Reaktion durch die Bildung von AlCl₃ verbraucht wurde. Alle beschriebenen Verfahren sind für die Anwendung in einem in sich geschlossenen BNH_x-Recycling-Verfahren als ungeeignet einzustufen, da in allen Fallbeispielen wertvolle Metalle wie Al, Na oder teure Reduktionsmittel wie AlEt₃, NaH, LiAlH₄ irreversibel verbraucht wurden. Aufgrund von hohen Temperaturen und Drucken sind die Verfahren aus technischer Sicht relativ schwer realisierbar und erfordern meist

aufwendige Trennschritte um die entstandenen Nebenprodukte abzutrennen. Es handelt sich bei keinem der genannten Verfahren um einen katalysierten Prozess, obwohl dies fälschlicher Weise für den im Patent [US3094562] ^[70] bekannten Prozess behauptet wurde.

In Abhängigkeit vom ausgewählten Amin kann es bei der Hydrodehalogenierung zu Nebenreaktionen kommen, die sich nachteilig auf den für die Hydrodehalogenierung zur Verfügung stehenden Borgehalt auswirken können. In einigen Verfahren wurde auf Nebenreaktionen hingewiesen, jedoch wurden keine genaueren Angaben zu den Nebenprodukten gemacht. ^[71]

2.4.3 Mechanistische Betrachtung

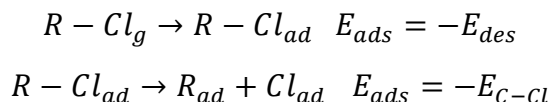
Der Mechanismus einer katalysierten Hydrodehalogenierungsreaktion wird maßgeblich vom Reaktionssystem und dessen Parameterraum selbst bestimmt. Es lässt sich daher kein universell gültiger Mechanismus für Hydrodehalogenierungsreaktionen formulieren. Generell werden die Systeme in Flüssigphasen- bzw. Gasphasenreaktionen eingeteilt. Aufgrund der Komplexität der Flüssigsysteme beschränken sich die in der Literatur bekannten mechanistischen Studien überwiegend auf die Gasphase. Boyes et al. untersuchten die Hydrodechlorierung von Chlorbenzen an Palladiumoberflächen mittels XPS. ^[72] Sie zeigten, dass die Reaktion nach einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus katalysiert wird. Folgendes Reaktionsschema wurde von Boyes vorgeschlagen:



Demnach findet eine dissoziative Adsorption des Chlorbenzens in Form einer oxidativen Addition an das Palladium mit einer darauffolgenden Eliminierung von Benzen statt. Im dritten Schritt erfolgt dann eine Reduktion der Oberflächen Pd-Cl-Spezies. HCl und Chlorbenzen konkurrieren um Adsorptionsplätze, da HCl stark an der Palladiumoberfläche adsorbiert. Die von Gellmann durchgeführten Surface-Science-Studien an Pd(111) Oberflächen belegten, dass eine homolytische Spaltung der C-Cl Bindung und die Bildung von Radikalen an der Oberfläche erfolgt. ^{[73], [74]} Mit Hilfe von

Literaturteil

TDS und XPS Experimenten konnte folgende Elementarreaktionen nachgewiesen werden:



Da das in dieser Arbeit verwendete System auf einer Flüssigphasen-Hydrodehalogenierung basiert, sollen im Folgenden nur Mechanismen von derartigen Systemen betrachtet werden, bei denen ein Amin, bzw. ein heterogener Katalysator verwendet wurde.

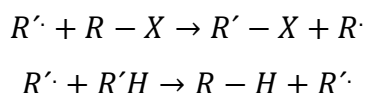
Bei flüssigen Systemen stellte sich im Batch-Betrieb heraus, dass häufig eine auffällig starke Desaktivierung bzw. Inhibierung der Katalysatoren stattfand. Durch die Zugabe einer Base konnte die Haltbarkeit der Katalysatoren erheblich verbessert werden. ^[75] Die Base nimmt daher nicht nur die Rolle als HCl-Adduktbildner ein, sondern schützt ebenfalls auch die Oberfläche des Katalysators vor Vergiftungen durch Halogenwasserstoffe bzw. HCl. ^[76]

Beim Verständnis von Flüssigphasen-Systemen ist die Aufklärung des Mechanismus aufgrund von makrokinetischen Einflussfaktoren erschwert. In der Literatur wird beispielsweise ein radikalischer Mechanismus für die Hydrodehalogenierung von CF_3CFCl_2 vorgeschlagen. ^{[74], [73]} Für Nickelkatalysatoren wurde in diesem Zusammenhang ein elektrophiler Mechanismus formuliert. ^{[77], [78]} Anhand einer Hydrodehalogenierung von substituierten Chloraromaten an einem geträgerten Palladiumkatalysator wurde herausgefunden, dass elektronenschiebende Substituenten am Benzenkern die Reaktion beschleunigen und elektronenziehende die Reaktion verlangsamen. ^[79]

Für die in dieser Dissertation durchgeführte heterogenkatalysierte Hydrodehalogenierung von Amin-BX₃-Addukten können möglicherweise einige Erkenntnisse aus den in der Literatur ausführlich untersuchten Hydrodehalogenierungen an halogenierten KWST abgeleitet werden. So hat beispielsweise das verwendete Amin in beiden Verfahren neben der Rolle als Salzbildner die Aufgabe, den Katalysator vor der Vergiftung durch Halogene zu schützen. Eine direkte Übertragbarkeit bekannter mechanistischer Vorstellungen auf das in dieser Arbeit behandelte System ist jedoch nicht möglich. Weitere Anhaltspunkte für die mechanistische Aufklärung der Hydrodehalogenierung an Et₃NBX₃-Addukten lieferten die Experimente von J. Lalevée.

Literaturteil

Der Mechanismus einer in Triethylamin durchgeführten Hydrodehalogenierung von Et_3BX_3 -Addukten kann möglicherweise auch durch die in der Literatur vielfach erwähnten α -Aminoalkylradikale initiiert werden. Eine über α -Aminoalkylradikale verlaufende Halogenabstraktion wurde von J. Lalevée am Beispiel des CCl_4 angeführt. [80], [81]



Nach J. Lalevée wird die Halogenabspaltung durch einen direkten Elektronentransfer zwischen dem α -Aminoalkylradikal und dem jeweiligen Organohalid begünstigt. Es handelt sich hierbei um einen dissoziativen Eielektronentransfermechanismus, der zur C-Cl Bindungsspaltung führt. Das Alkylhalid verhält sich ähnlich eines „inner sphere“ Elektronenakzeptors und das Radikal nimmt die Rolle eines „outer sphere“ Elektronendonors ein. [82]

Im Experiment wurden mit Hilfe der photochemischen Aktivierung des Radikalstarters Di-tertbutylperoxid t-BuO \cdot Radikale erzeugt, die eine hohe Affinität gegenüber dem N- CH_2 -Wasserstoffatomen des Et_3N zeigten. Aufgrund der sehr labilen C-H-Bindung in Et_3N führt dies zur Abstraktion des Wasserstoffs unter der Bildung des α -Aminoalkylradikals. [81] Das so entstandene Radikal wird durch eine Hyperkonjugation zwischen dem ungepaarten Elektronenpaar und dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom stabilisiert. [83] Diese Konjugation kann mit der von Pauling beschriebenen drei-Elektronen-Bindung erklärt werden, wobei sich im konkreten Fall zwei Elektronen in einem bindenden Orbital und ein Elektron im antibindenden Orbital befinden. [84] Das einzelne Elektron kann sehr leicht aus dem antibindenden Orbital entfernt werden, sodass derartige Radikale extrem starke Reduktionsmittel darstellen. Die Ionisationspotentiale der jeweiligen Radikale sind dabei stark mit dem Grad der N-Alkylierung verknüpft, sodass mit steigender Anzahl der Alkylreste am Amin-Stickstoffatom das Ionisationspotential des Radikals sinkt. Die Ionisationspotentiale liegen nahe denen der Metalle Li (5,39 eV) und Na (5,14 eV), wodurch sie daher auch als organische Metalle bezeichnet werden. [84] Die gebildeten α -Aminoalkylradikale stellen aufgrund ihres niedrigen Oxidationspotentials ($E_{1/2}^{\text{ox}}$)= -1,12V ebenfalls besonders starke Reduktionsmittel dar. [85]

Mit Hilfe der ^1H NMR-Spektroskopie wurden Imminiumsalze des Et_3N während der ablaufenden Reaktion als Zwischenprodukte bei einer chemischen Verschiebung von ($\delta = 8,2$ ppm in CD_3OD) nachgewiesen. Aus dieser Tatsache lässt sich nach J. Lalevée weiterhin ableiten, dass intermediär ein hochreaktives α -Aminoalkylradikal gebildet wurde, das die C-Cl-Bindung durch einen Einelektronentransfer aktivierte und so den Bindungsbruch initiierte. Als Endprodukte wurden Et_3NHCl und CHCl_3 nachgewiesen.^{[80], [81]} Der für die Hydrodehalogenierung berechnete Übergangszustand zwischen dem Substrat und dem α -Aminoalkylradikal ist in der folgenden Abb. 9 dargestellt.

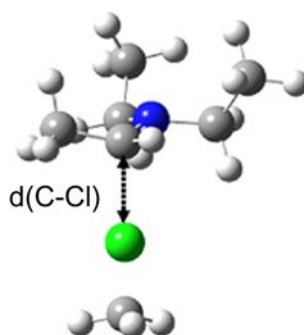


Abb. 9 Nach J. Lalevée postulierter Übergangszustand für die Halogenabspaltungsreaktion (übernommen aus [80]).

J. Lalevée fand ebenfalls heraus, dass das gebildete Radikal sich im Gleichgewicht mit dem bereits erwähnten Imminiumsalz befindet. Die Ergebnisse stellen einen wichtigen Beweis für eine direkte Beteiligung des Et_3N am Mechanismus der radikalisch induzierten Hydrodehalogenierung von CCl_4 dar. Innerhalb des Mechanismus der Hydrodehalogenierung von Et_3NBX_3 -Addukten könnte das Triethylamin eine ähnliche Funktion einnehmen und selbst als Reaktant wirken.

2.4.4 Hydrodehalogenierung von Borhalogeniden mit homogenen Katalysatoren

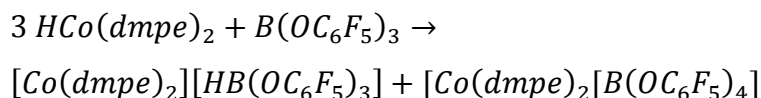
Auch aus dem Bereich der homogenen Katalyse sind Reduktionsmethoden von BX_3 -Spezies bekannt. So wurde von R. G. Mock und M. T. Potter ein Hydridtransfer von Nickel- und Cobalhydridokomplexen auf BX_3 - ($\text{X}=\text{H}$, OC_6F_5 , SPh) Verbindungen unter der Bildung von BH -Spezies beobachtet.^[86] Als Komplexe wurden $\text{HCo}(\text{dmpe})_2$ und $[\text{HNi}(\text{dmpe})_2]^+$ verwendet.

Die Reaktionen wurden mit vorpräparierten Komplexen stöchiometrisch durchgeführt. Weiterhin ist aus den Experimenten erkennbar, dass alle Reaktionen in Abwesenheit

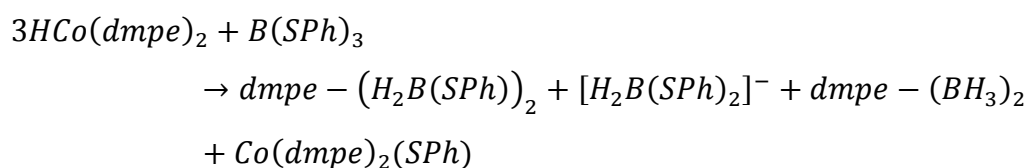
Literaturteil

von molekularem Wasserstoff durchgeführt wurden, sodass es sich um keine katalytische Hydrierung im eigentlichen Sinne handelt.

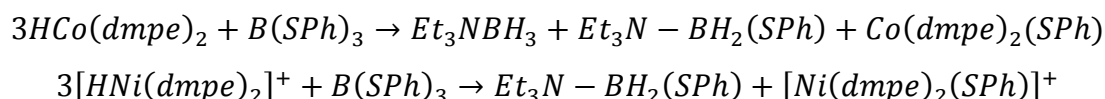
Reaktion in THF T=50 °C für 6 h (sehr geringe Ausbeute an hydriertem Produkt <5%)



Reaktion in THF bei Raumtemperatur



Reaktionen in THF mit Et₃N-Zusatz bei einer Temperatur von T=55 °C und 6 h Reaktionszeit (Umsatz ist für beide Reaktionen unbekannt)



Aus den Reaktionsgleichungen geht hervor, dass die eingesetzten Komplexverbindungen während der Reaktion unter der Bildung von Nebenprodukten zersetzt werden. Zwar gelang in Anwesenheit von Et₃N eine Bildung des gewünschten Et₃NBH₃, jedoch sind weder Ausbeuten noch Umsätze angegeben.

2.5 Amorphe Nickelboride als heterogene Katalysatoren

Für die in dieser Arbeit angestrebte heterogenkatalysierte Hydrodehalogenierung von Et₃NBX₃-Addukten sind Katalysatoren erforderlich, die eine hohe Toleranz gegenüber Aminen und Halogeniden aufweisen und nicht vorzeitig deaktiviert oder gar in Lösung überführt werden (Leaching). Aufgrund der vielfältigen Eigenschaften amorpher Nickelboride wurde diese Katalysatorklasse (Metallbasiskatalysatoren) ausgewählt.

Die im Folgenden aufgeführten Literaturbeispiele sollen dem Leser einen kurzen Einblick in die umfangreiche Zahl an Veröffentlichungen zu amorphen Nickelboriden gewähren. Es sei gesagt, dass es sich lediglich um ausgewählte Beispiele handelt und dass der Pool an bekannten Veröffentlichungen um ein Vielfaches umfangreicher ist.

Amorphe Nickelboride sind in der Literatur als äußerst aktive Katalysatoren für die Hydrierung einer Vielzahl an funktionellen Gruppen bekannt. Russell et al. zeigten,

Literaturteil

dass ein aus Ethanol hergestelltes Nickelborid eine sehr hohe Aktivität bei der Hydrierung von Aldehyden aufwies.^[87] In einer weiteren Veröffentlichung wurde über eine Hydrierung von ungesättigten Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen berichtet.^[88] Die Autoren wiesen ebenfalls auf eine besondere Resistenz des Nickelborids gegenüber einer Vergiftung durch Amine hin. Aus Vergleichsstudien zwischen Raney-Nickel und amorphen Nickelboriden ging hervor, dass Nickelborid bei der Hydrierung von Saffrol, Fufural und Bezonitril gleichwertig bzw. etwas aktiver war als das Raney-Nickel.^[89] C. A. Brown fand heraus, dass ein aus wässriger Lösung hergestelltes Nickelborid bei der Hydrierung von Olefinen aktiver war als Raney-Nickel.^[90] Für die Hydrierung von Olefinen wurden TONs bis zu 90000 gefunden, wodurch die Langlebigkeit des amorphen Nickelborid während derartiger Hydrierungen bestätigt wurde.^[91] Ergänzend zu den bereits aufgeführten Eigenschaften sind auch noch folgende Beispiele erwähnenswert: So eignet sich amorphes Nickelborid weiterhin als Katalysator für die katalytische Hydrierung von Nitroaromaten^[92], Phenanthren^[93], Benzen^[94] Acetylen^[95], α,β -ungesättigte Aldehyde und Ketone^[96], konjugierten Enonen^[97] sowie CO^[98]. Des Weiteren gelang die Entschwefelung von Thioestern^[99], Dibenzothiophenen^[100] und Biotin^[101].

Aufgrund der bekannten Vergiftungsresistenzen gegenüber Aminen, Halogenen und Schwefel wurde das amorphe Nickelborid für die Problemstellung der Hydrodehalogenierung von Et_3NBX_3 -Addukten ausgewählt, da die katalytische Hydrodehalogenierung der Amin- BX_3 -Addukte in flüssigem Triethylamin die Auswahl an verwendbaren Hydrierkatalysatoren aufgrund bekannter Vergiftungen^{[54], [102]} stark einschränkt. Als weiteres wichtiges Kriterium kann auch die Vergiftungsresistenz gegenüber Schwefel^[103] als Entscheidungsgrundlage für die Verwendung des Material aufgeführt werden. Klassische heterogene Hydrierkatalysatoren wie z.B. (Pt/C, Pd/C, Pt/ Al_2O_3 , Pd/ Al_2O_3) sind für die Hydrodehalogenierung aufgrund ihrer porösen Struktur nur wenig geeignet, da ihre Poren durch das bei der Reaktion gebildete, feste Et_3NHCl verstopft und die aktiven Zentren blockiert werden können. Aus eigenen Vorarbeiten ging hervor, dass amorphes Nickelborid trotz der erschwerten Reaktionsbedingungen katalytische Aktivität zeigte. Russell und Mitarbeiter berichteten, dass Nickelborid im Gegensatz zu Palladiumkatalysatoren nicht von freien Aminen vergiftet wird.^[104]

2.5.1 Synthese des amorphen Nickelborids

In diesem Kapitel sollen die in der Literatur bekannten Synthese- und Charakterisierungsmöglichkeiten von amorphen Nickelboriden kurz zusammenfasst werden. Die in der Literatur bekannten Verfahren basieren größtenteils auf der von C. A. Brown vorgeschlagenen Reduktionsmethode, in der ein in Wasser gelöster Metallsalzprecursor (NiSO_4 , NiNO_3 , NiCl_2 , Ni(OAc)_2) durch Zugabe einer mit NaOH stabilisierten, wässrigen NaBH_4 -Lösung reduziert wird. ^[90] Das Produkt fällt als schwarzer, feinverteilter Nd. aus. In einer weiteren bekannten Synthesevariante wurde anstatt Wasser Ethanol ^[105] oder Methanol verwendet. Die Autoren berichteten über den Erhalt von Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 5 nm. ^[106] Durch den Ausschluss von Wasser und durch die Verwendung von entgasten Alkoholen konnte der Oxidgehalt des Bulkmaterials verringert werden. Des Weiteren wurde von Synthesevarianten mit wasserfreien Metallsalzprecursoren (NiCl_2 , NiI_2) in getrocknetem THF ^[107] oder in Diglym ^[108] berichtet, die zu Substanzen mit der Zusammensetzung NiB_2 bzw. CoB_2 führten. Nach K. Molvinger ist das Reduktionsverhalten von Cobalt- und Nickelsalzprecursoren gleich. Die Verwendung von entgasten und wasserfreien Lösungsmitteln sowie Ausgangsstoffen verhindert die partielle Oxidation des gebildeten Produkts. Die Verwendung von B_2H_6 ^[109] oder $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ ^[110] als Reduktionsmittel hat sich ebenfalls als geeignet erwiesen, da hier eine bessere Löslichkeit der Borankomponente in nichtwässrigen Medien gegeben ist. Die in der Literatur bekannten Synthesen unterscheiden sich grundlegend in der Zugabereihenfolge des Metallsalzes und des Borhydrids. Kristalline Phasen der Zusammensetzung Ni_2B , Ni_3B können aus dem in Lösung hergestellten, amorphen Material, durch Tempern bei $T=350\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. ^[118] Zur Darstellung der kristallinen Verbindungen existieren in der Literatur weiterhin eine Vielzahl von Festphasenreaktionen, bei denen durch Variation der Temperatur bzw. der Zusammensetzung verschiedene Nickelboride der Zusammensetzungen Ni_3B , Ni_2B , NiB , o- Ni_4B_3 , m- Ni_4B_3 und Ni_{23}B_6 als nickelreiche Verbindungen und NiB_{12} sowie $\text{NiB}_{48,5}$ als borreiche Verbindungen erhalten wurden. In der folgenden Abb. 10 ist das Phasendiagramm der bekannten kristallinen Nickelboride dargestellt. Das Diagramm wurde aus der Veröffentlichung K. I. Portnoi übernommen. ^[111]

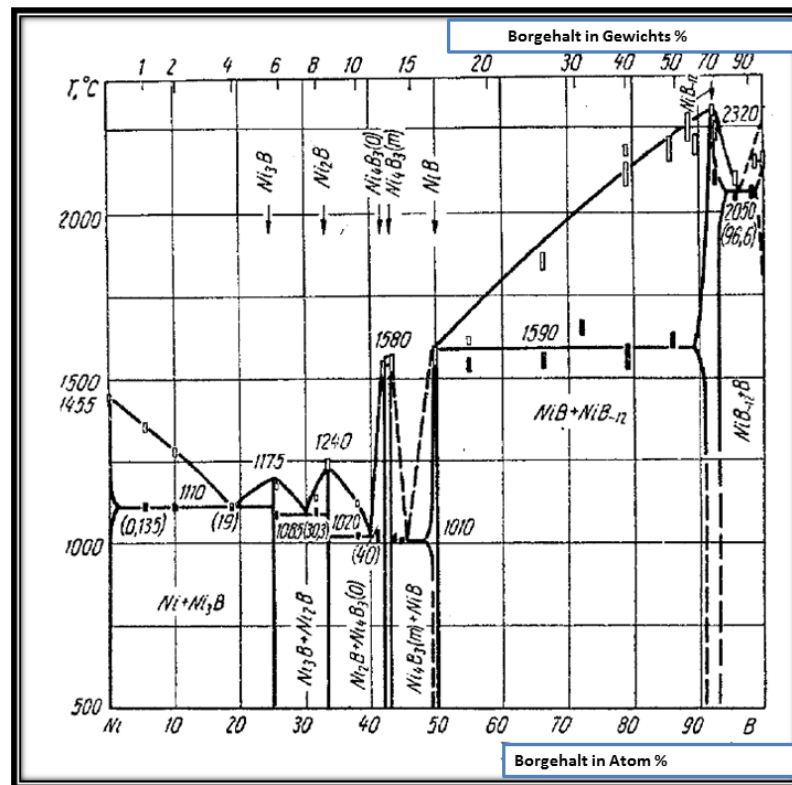


Abb. 10 Phasendiagramm des Nickel-Bor-Systems aus [111]

Bei den kristallinen Formen handelt es sich um hochschmelzende und aus chemischer Sicht äußerst stabile und inerte Materialien. Über die katalytischen Eigenschaften dieser kristallinen Verbindungen ist in der Literatur nur wenig bekannt. G. Marosi berichtete über eine geringe katalytische Aktivität der kristallinen Formen. [112] Daher soll es in dieser Dissertationsschrift keine weiteren Ausführungen zu diesen Verbindungen geben. Der Leser wird aus diesem Grund auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen.

2.5.2 Angewandte Synthese- und Charakterisierungsmöglichkeiten zur Darstellung und Charakterisierung von amorphen Nickelboriden

Die Struktur und Morphologie amorpher Nickelboride war über lange Zeit ungeklärt. In vielen Veröffentlichungen wurden die erhaltenen Materialien häufig nur als schwarzes Pulver mit der chemischen Zusammensetzung von Ni₂B oder Ni₃B bezeichnet. [113] Die Angabe dieser Stöchiometrie basierte meistens auf der quantitativen Bestimmung des Nickel- und Borgehalts. [114] Besonders auffällig ist, dass in älterer Literatur immer die gleichen Bezeichnungen für die Materialien verwendet wurden. In neuerer Literatur wird häufig die Bezeichnung Ni_xB verwendet. [115] Die bekannte Literatur über amorphe Nickelboride enthält ebenfalls eine Vielzahl von Veröffentlichungen, die sich mit der Strukturaufklärung dieser Materialien beschäftigt haben. In diesem Kapitel soll kurz auf die verwendeten Methoden eingegangen werden, um dem Leser einen Überblick zu

verschaffen, welche Eigenschaften bereits aufgeklärt wurden und mit welchen apparativen Methoden dies realisiert wurde.

Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) konnte der amorphe Charakter der Materialien sowie die Phasenumwandlung (Kristallisation) bei Temperaturen $T > 250$ °C nachgewiesen werden. ^{[116], [117]} Nach L. J. E Hofer führt die Kristallisation zur Bildung einer kristallinen Nickelphase und einer im Gegensatz zum amorphen Nickelborid thermodynamisch stabilen Ni_3B -Phase.

Von W. Chuan und B. Ying wurde amorphes Nickelborid hinsichtlich seiner Stabilität im Temperaturbereich von $T = 90$ °C- 500 °C untersucht. ^[118] Die Synthese des Materials erfolgte durch Reduktion von Nickelchlorid mit NaBH_4 in Wasser. Der Vergleich der Pulverdiffraktogramme in Abb. 11 zeigt, dass bereits bei einer Temperatur von $T = 350$ °C scharfe Reflexe im Diffraktogramm auftraten, die nach W. Chuan, B. Ying elementarem Nickel und einer kristallinen Form von Ni_3B zuzuordnen sind. Sie schlussfolgerten daraus, dass das amorphe Material eine Mischphase aus Ni_3B und Nickel darstellt. Nach einer thermischen Behandlung der Probe bei Temperaturen von $T = 400$ °C und 500 °C, dominierte dann das elementare kristalline Nickel als Hauptkomponente. Weitere Untersuchungen mittel PXRD wurden in folgenden Veröffentlichungen durchgeführt: [110], [106], [108], [119], [120], [121], [122]

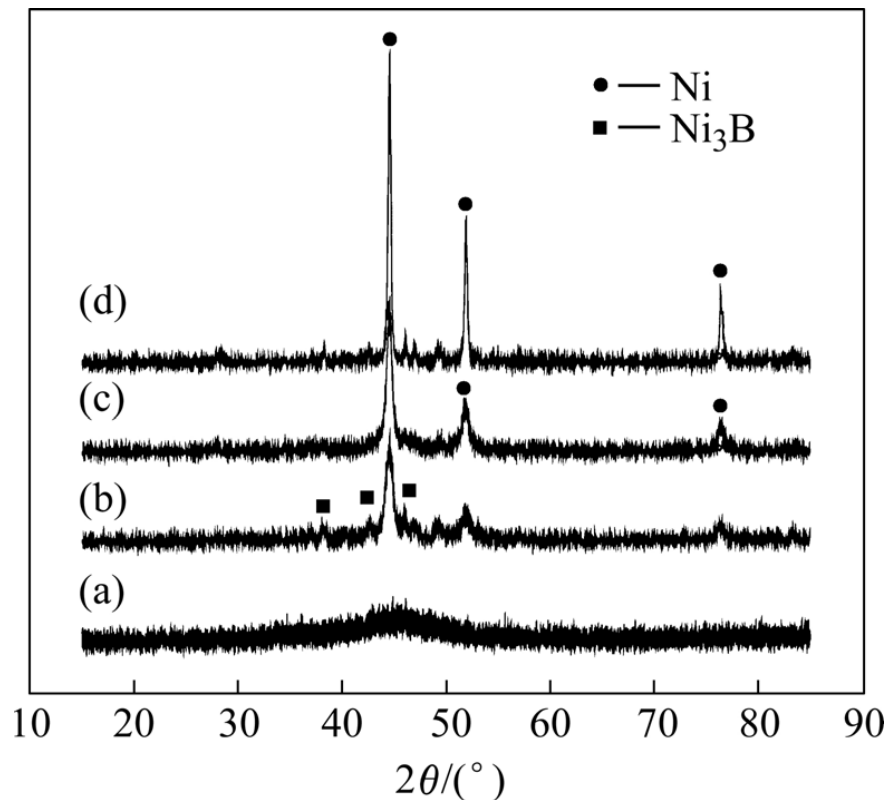


Abb. 11 Pulverdiffraktogramme aufgenommen bei a) $T=90\text{ °C}$, b) $T=350\text{ °C}$, c) $T=400\text{ °C}$, d) $T=500\text{ °C}$ ^[118]

Die Strukturaufklärung der erhaltenen Verbindungen wird durch den röntgenamorphen Charakter der Proben stark beeinträchtigt, da es aufgrund der Reflexverbreiterung zur Überlagerungen von Reflexen anderer Phasen kommt, sodass deren Identifikation bzw. Charakterisierung mit Hilfe von PXRD erschwert wird. A. Corrias berechnete die radialen Verteilungsfunktionen der amorphen NiB-, CoB- und FeB-Syntheseprodukte. Die Ergebnisse deuteten auf das Vorliegen einer Nahordnung hin, die im Bereich der Bindungslänge von Metall-Bor-Bindungen lag. ^{[121], [122]}

BET-Oberflächen-Bestimmung durch Tieftemperaturstickstoffadsorption

Von W. Chuan, B. Ying wurde ebenfalls die Abnahme der BET-Oberfläche in Abhängigkeit der thermischen Behandlung des Materials gezeigt. ^[118] Die Stickstoffadsorptionsisothermen bei $T=77\text{ K}$ für amorphes Nickelborid folgten dem Kurvenverlauf von Typ-III Isothermen, wodurch eine Porosität des Materials nach W. Chuan, B. Ying ausgeschlossen wurde. Mit zunehmender Temperatur (von $T=90\text{ °C}$ - 400 °C) konnte eine Abnahme der BET-Oberfläche von $32\text{ m}^2/\text{g}$ auf $21\text{ m}^2/\text{g}$ festgestellt werden (siehe Abb. 12). Bis zu einer Temperatur von $T=300\text{ °C}$ war nach den Autoren noch keine nennenswerte Veränderung der BET-Oberfläche erkennbar. Eine Veränderung der BET-Oberfläche wurde zwischen $T=400\text{ °C}$ und 500 °C festgestellt

(21 m²/g auf 1,7 m²/g). Die Autoren schlossen daraus, dass es aufgrund der Kristallisation im Temperaturbereich von T=400 °C bis 500 °C zu einer stark fortschreitenden Aggregation der Partikel kommt.

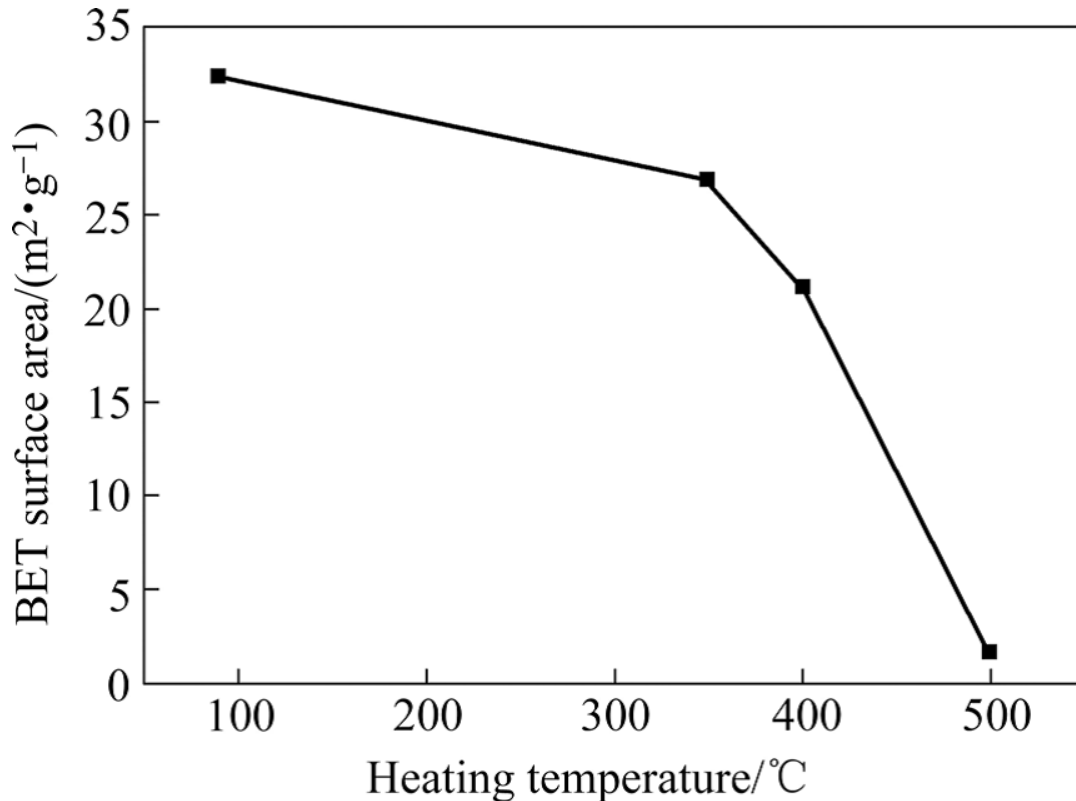


Abb. 12 Abhängigkeit der BET-Oberfläche von der Temperaturbehandlung des amorphen Nickelborids ^[118]

Die Veränderung der Partikelgröße konnte zusätzlich mit SEM-Bildern bestätigt werden.

Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie XPS konnten durch Y. Okamoto wichtige Erkenntnisse über den Einfluss des bei der Synthese eingesetzten Lösungsmittels erhalten werden. So wies ein durch die Synthese in 95% Ethanol hergestelltes P2-Nickel-Borid im Gegensatz zu einem in Wasser hergestellten P1-Nickel-Borid sehr viel höhere Oberflächenverunreinigungen an Acetat auf. Die Autoren führten dies auf die weitaus schlechtere Löslichkeit der gebildeten Salze in Ethanol zurück. Anhand der Bindungsenergien der B1s-Orbitale konnte ebenfalls belegt werden, dass die Nickel-Bor-Bindung zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Nickelmetall beiträgt. Die hohe katalytische Aktivität der Nickelboride bei Hydrierungsreaktionen wird von Y. Okamoto anhand der Erhöhung der Elektronendichte des 3d-Orbitals des Nickels

Literaturteil

begründet. ^[123] Die Ergebnisse zeigten eindeutig, dass es sich bei derartigen Materialien nicht um eine Mischung aus amorphen Nickel und Bor handelt, sondern um eine chemische Verbindung. Die Oberflächenkonzentration von Bor stand des Weiteren im Zusammenhang zur katalytischen Aktivität des Materials bei der Hydrierung, sodass ein erhöhter Borgehalt ebenfalls zur Erhöhung der katalytischen Aktivität des Materials führte. Die Effekte beweisen, dass das im NiB gebundene Bor eine Funktion als elektronischer Promotor hat. Die für amorphe Nickelboride charakteristischen Bindungsenergien sind in der folgenden Tabelle aus verschiedenen Veröffentlichungen zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 9 Mittels Photoelektronenspektroskopie ermittelte Bindungsenergien der bei der Synthese von amorphen Nickelboriden auftretenden Spezies

Stoff	<i>Ni 2P 3/2</i>	<i>B1s</i>	<i>O1s</i>	<i>C1s</i>
Ni₂B	853,2 [b], 852,2 [c], 852,3 [d]	187,9 [b], 188,2 [c], 189,6 [d]		
Ni	851,5 [e], 853 [f]			
NiO	853,75 [b], 855,7 [c], 853,9 [f]		529,10, 530,95 [b]	
H₂BO₃		193,5 [f]		
BO₂⁻		191,7 [c]		
B₂O₃		193,8 [b], 193 [c], 193,9 [f]	533,45 [b]	
Ni(OAc)₂				288,3 [c]
NaBO₂		192,1 [c]		
B		192,5 [c], 187,0 [f]		

Der Vergleich der Messdaten zeigt relativ große Abweichungen zwischen den Werten. Die Abweichungen lassen darauf schließen, dass offenbar verschiedenartige Proben vorlagen, obwohl die Herstellungsvarianten der Substanzen vergleichbar waren. In allen Veröffentlichungen wurde sowohl die Stöchiometrie Ni₂B angegeben als auch der Effekt der Elektronenübertragung von Bor auf Nickel in der Verbindung beobachtet. J. A. Schreifels konnte mit XPS-Messungen zeigen, dass amorphe Nickelboride sowohl an der Oberfläche als auch im Bulkmaterial die Stöchiometrie Ni₂B aufweisen. Es wurde jedoch auf eine unterschiedliche Zusammensetzung hingewiesen, sodass die Oberfläche

[b] J. Legrand, S. Gota, M.-J. Guittet, C. Petit, *Langmuir* **2002**, *18*, 4131–4137.

[c] Y. Okamoto, Y. Nitta, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1979**, *75*, 2027–2039.

[d] X. Feng, Y.-J. Bai, B. Lü, Y.-R. Zhao, J. Yang, J.-R. Chi, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 189–191.

[e] J.-H. Shen, Y.-W. Chen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *273*, 265–276.

[f] H. Li, H. Li, W.-L. Dai, W. Wang, Z. Fang, J.-F. Deng, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *152*, 25–34.

Kontaminationen von Boroxidspezies enthält, welche nach J. A. Schreifels auf die Präparationsmethode zurückzuführen sind. Von J. Tamaki und H. Takagaki wurden amorphe Nickelborid-Filme gezielt mit Sauerstoff oxidiert und die gebildeten oxidischen Oberflächenspezies mittels XPS untersucht. Die Autoren fanden ein Nickel-Bor-Oxid mit der Zusammensetzung $B_{26}Ni_{74}O_{13,5}$ mit einer O1s-Linie bei 532,4 eV mit einer Nickeloxidschulter bei 529,3 eV.^[124] Anhand der aus der Literatur entnommenen XPS-Daten ist zu erkennen, dass bei der Messung von Pulvern mittels XPS relativ große Fehler zu erwarten sind, wodurch eine Zuordnung sehr nahe zusammenliegender Signale schwierig ist.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

In zahlreichen Veröffentlichungen über amorphe Nickelboride werden TEM-Messungen illustriert, um den Leser einen Einblick in die nanoskaligen Dimensionen derartiger Verbindungen zu verdeutlichen. Oftmals wurden diese Bilder aufgenommen, um einen Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Präparationsmethode herstellen zu können.^{[110], [106], [121], [122]} Es wurden Partikelgrößen zwischen 5-200 nm für die meist sphärischen Partikel angegeben. J. Legrand verwendete zur Stabilisierung der Nanopartikel ein anionisches Tensid, welches die Nanopartikel durch eine inverse Mizellenbildung stabilisierte, sodass Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 5 nm erhalten wurden.

Zusammenfassend lässt sich anhand der bekannten Literatur keine universell gültige Aussage über die chemische Zusammensetzung bzw. die Struktur von amorphen Nickelboriden ableiten, da sich die Herstellungsmethoden sehr stark voneinander unterscheiden, sodass keine Vergleichbarkeit zwischen den Ergebnissen existiert. In der bekannten Literatur wird jedoch an mehreren Stellen erwähnt, dass in den mittels Elementaranalyse analysierten Proben ein Restanteil von 10 % nicht durch Nickel und Bor erklärt werden kann.^[121] Etwa 8 - 10 % der Masse konnte weder Nickel noch Bor zugeordnet werden.^[125] Diese Abweichungen könnten auf Sauerstoffspezies schließen, welche durch eine Oxidation entstanden sein könnten.

2.5.3 Bekannte Hydrodehalogenierungen mit Nickelborid-Katalysatoren

In der Literatur ist nur eine geringe Anzahl an Quellen bekannt, in denen amorphes Nickelborid als Hydrodehalogenierungsreagenz bzw. als ein derartiger Katalysator verwendet wurde, sodass im Folgenden nur eine kurze Zusammenfassung der wesentlichen Methoden und Ergebnisse erfolgt.

Von J. Chen und C. Donghui wurde ein auf SiO_2 geträgertes, teilkristallines Nickelborid für die Hydrodehalogenierung von Chlorbenzen in einem Gasphasenverfahren verwendet. ^[126] Die Autoren berichteten, dass die Anwesenheit von Bor einen direkten Einfluss auf die Elektronendichte am Nickel habe. Des Weiteren wurde eine Korrelation zwischen der katalytischen Aktivität und den elektronischen Eigenschaften des Katalysators festgestellt. So ist von elektronenarmen Nickelkatalysatoren bekannt, dass sie im Gegensatz zu elektronenreichen Nickelkatalysatoren bei der Hydrodehalogenierung katalytisch inaktiv sind. ^[126] In der Veröffentlichung von Z. Wu und M. Zhang wurde ein bimetallischer Pd/Ni-B-Katalysator erwähnt, welcher sich für die Hydrodehalogenierung von Chlorbenzen eignet. Aus der Veröffentlichung ging hervor, dass der bimetallische Katalysator besonders vergiftungsresistent gegenüber Chlor ist. ^[127] Von C. Sun, Z. Wu wurde die Hydrodechlorierung von 4-Chlorphenol unter milden Bedingungen an einem bimetallischen Pd/Ni-B Katalysator durchgeführt. Die Autoren fanden heraus, dass die Anwesenheit von Palladium zu einer erhöhten Aktivität des Katalysators im Vergleich zum reinen amorphen NiB beiträgt. ^[128] In einer weiteren Veröffentlichung von M. Yale und C. Keen wurde amorphes Nickelborid für die Hydrodechlorierung von Chloraromaten verwendet. Es wurden ebenfalls Chlorolefine hydrodechloriert, jedoch keine Chloraliphaten. Des Weiteren wurde die katalytische Aktivität anhand einer Hydrodechlorierung von PCBs und PCNs sowie von Tetrachlorethylen untersucht. ^[129]

2.5.4 Bekannte Nickelboride als Wasserstoffspeichermaterial

In einigen wenigen Veröffentlichungen wurden H_2 -TPD-Studien an amorphen Nickelboriden durchgeführt. Die qualitativ nachgewiesene Wasserstofffreisetzung wurde in den Veröffentlichungen als reiner Oberflächeneffekt interpretiert. ^{[126], [100]} Von P. C. Maybury wurde erkannt, dass amorphe Nickelboride, die in reinem Ethanol unter der Abwesenheit von Wasser hergestellt wurden, Wasserstoff enthielten. Aus der Elementaranalyse ging hervor, dass 95 % der Gesamtmasse auf Nickel und Bor in der Verbindung Ni_2B zurückgeführt werden konnten. Bei den verbleibenden 5% müsste es

sich den Autoren nach um Verunreinigungen durch Chlor und Wasserstoff an der Oberfläche handeln. Eine Wasserstoffabgabe wurde ab einer Temperatur von $T=100\text{ °C}$ festgestellt. Die massenspektroskopische Quantifizierung der abgegebenen Wasserstoffmenge lieferte einen Wasserstoffgehalt von 0,75 wt%. Dies würde nach P.C. Maybury einer Stöchiometrie von $(\text{Ni}_2\text{B})_2\text{H}_3$ entsprechen. Da bei der thermisch induzierten Freisetzung des Wasserstoffs kein Diboran nachgewiesen wurde, postulierten die Autoren, dass der Wasserstoff nicht aus BH-Spezies stammen könne, sondern molekular im Gitter vorliegen müsse. P. C. Maybury beobachtete ebenfalls, dass das Waschen der $(\text{Ni}_2\text{B})_2\text{H}_3$ mit Wasser den Wasserstoffgehalt in der Verbindung um ca. 70 % verringerte und Borsäure entstand. [130]

In der Literatur war bis zu diesem Zeitpunkt ebenfalls von P. Kukula das Wasserstoffabgabeverhalten derartiger Verbindungen untersucht worden. [131] Die Autoren begründeten die Herkunft des Wasserstoffs in Verunreinigungen an NaBH_4 aus der Syntheseprozedur. P. Kukula untersuchte die Wasserstoffabgabe mit TPD (25 ml/min, $\beta=10\text{ K/min}$) und schlussfolgerte eine reine Oberflächenadsorption des Wasserstoffs. Für NiB ($\text{Ni}_{56}\text{B}_{24}\text{O}_{20}$) wurden zwei Desorptionsmaxima bei einer Temperatur von $T=143\text{ °C}$ und 320 °C gefunden. Die Maxima wurden als schwach adsorbierter und stark adsorbierter Oberflächenwasserstoff deklariert. Von den Autoren W. Li und J. J. Vajo wurde ein ternäres Magnesium-Nickel-Borid mit der chemischen Zusammensetzung ($\text{MgNi}_{2,5}\text{B}_2$) gefunden, welches mit LiH und MgH_2 vermischt, ein reversibles Wasserstoffspeichermaterial darstellte. Die Mischung konnte bei Temperaturen unter $T=350\text{ °C}$ zu LiBH_4 und Mg_2NiH_4 rehydriert werden. Die Hydrierbedingungen waren $p=100\text{ bar}$ bis 160 bar Wasserstoffdruck und eine Temperatur von $T=350\text{ °C}$. Die Autoren postulierten, dass möglicherweise mehrphasige Metallboride als reversible Wasserstoffspeichermaterialien verwendet werden könnten. [132]

2.5.5 Nickelboranat ($\text{Ni}(\text{BH}_4)_2$) – Das wasserstoffreichste Nickelborid?

Würde ein Nickelborid mit der Elementzusammensetzung NiB_2 , wie es nach K. Molvinger hergestellt wurde, [133] im idealen Fall vollständig hydriert werden, so würde letztendlich Nickelboranat erhalten werden. Diese Verbindung wurde erstmalig auf direktem Weg von J. Aubry und G. Monnier aus LiBH_4 und wasserfreiem NiCl_2 in absolutem Ether bei einer Temperatur von $T=-80\text{ °C}$ hergestellt. Den Autoren nach erfolgte die Zersetzung der Verbindung $\text{Ni}(\text{BH}_4)_2$ sichtbar durch die Entfärbung der

Literaturteil

blauen Lösung ab einer Temperatur von $T = -30\text{ °C}$ unter der Bildung eines schwarzen Nd. bei einer Temperatur von $T = -20\text{ °C}$. ^[134]

G. N. Schrauzer berechnete die Stabilität von Nickelboranat aus den Elektronegativitäten der Einzelkomponenten:

$$IC = 10^2 * \left(\frac{\Delta SR_{Me(BH_4)_n-Me}}{\Delta SR_{Me^{+n}-Me}} \right) = 10^2 * \left(\frac{\Delta SR_{(BH_4)-Me(BH_4)_n}}{\Delta SR_{BH_4-BH_4^-}} \right)$$

ΔSR stellt hier nach der SR-Theorie von R. T. Sanderson die Elektronegativitätsdifferenz dar. ^[135] Die Bindung des Typs Me-BH₄ wird demnach als Donor-Akzeptor-Bindung zwischen dem Metall-Hydrid (MeH) und der Borankomponente (BH₃) aufgefasst. Der Ionencharakter IC ist ein Maß für die Stabilität der Komplexe. Nach G. N. Schrauzer besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem IC-Wert der Hauptgruppenmetallboranate und dem Schmelzpunkt dieser Verbindungen. ^[136] Für die Boranate der Nebengruppenelemente berechnete G. N. Schrauzer folgende IC-Werte.

Tabelle 10 IC-Werte für einige Übergangsmetallboranate nach G. N. Schrauzer. ^[136]

n=1	n=2	n=3	n=4	n=2
Cu 31	Zn 11	Sc 23		Mn 6
Ag 34	Cd 15	Ti 14	Zr 12	Ni ~3
Au 3	Hg 2	Y 24	Hf 12	Fe 5

Boranate die einen kleineren IC-Wert als Diboran (4,3) besitzen, dürfen demnach nicht existenzfähig sein. Der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen von J. Aubry und G. Monnier bestätigt die Labilität des Ni(BH₄)₂-Komplexes. Die Reduktion von wasserfreiem Nickelchlorid mit NaBH₄ in Diglym ergab nach G. N. Glavee intermediär Ni(BH₄)₂, welches sich langsam bei $T = 25\text{ °C}$ in eine Mischung aus Ni, Ni₂B und Ni₃B umwandelte. ^[137]

Es existieren in der Literatur keine weiteren Angaben zu Ni(BH₄)₂, jedoch sind durch Liganden stabilisierte Nickelborhydride, wie Ni(cyclam)(BH₄)₂ (cyclam=1,4,8,11-tetrazacyclotetradekan) oder Tp*NiBH₄ (Tp*= Hydotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat) bekannt und charakterisiert. ^{[138], [139]} Die thermische

Literaturteil

Zersetzung von $\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{BH}_4)_2$ erfolgte bei einer Heizrate von 1 K/min ab einer Onsettemperatur von $T=170\text{ }^\circ\text{C}$. Eine Wiederaufnahme von Wasserstoff war jedoch nicht möglich, da sich die Zersetzung als stark exotherm herausstellte. Der Ligand erfüllt nach A. J. Churchard die Aufgabe der Stabilisierung des nach der Wasserstoffabgabe vorliegenden höheren Oxidationszustandes des Nickels (Ni^{II}). In der Literatur ist weiterhin das $[(\text{Triphos})\text{Ni}(\eta^2\text{-BH}_4)]$: als Nickel-I-Borhydrid bekannt. ^[140]

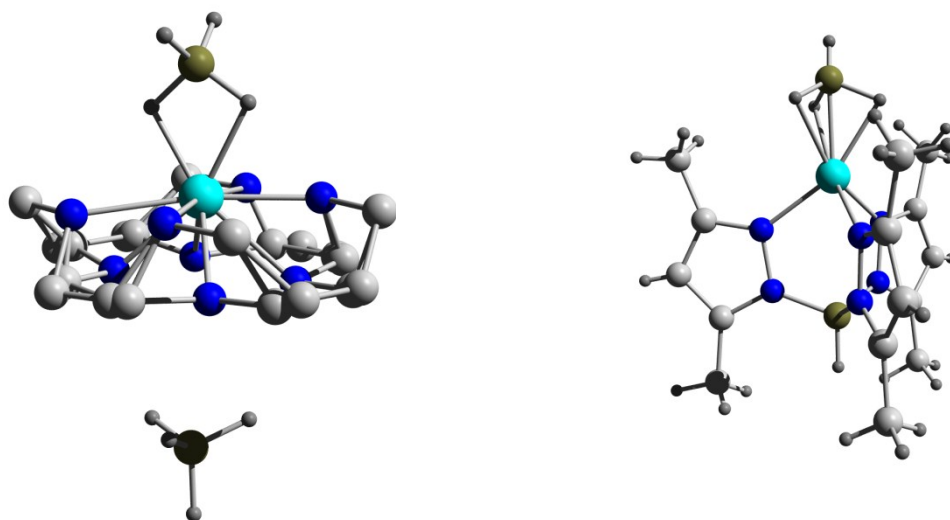


Abb. 13 $\text{cis-Ni}(\text{cyclam})(\text{BH}_4)_2$ ^[138] (links) und Tp^*NiBH_4 ^[139] (rechts).

In Abb. 13 sind zwei verschiedene Bindungssituationen eines Nickelborhydrids beschrieben. $\text{Cis-Ni}(\text{cyclam})(\text{BH}_4)_2$ verfügt über eine sogenannte κ^2 -Bindungssituation, in der eine BH_4 -Einheit über zwei Wasserstoffatome an das Nickel gebunden vorliegt. Das Tp^*NiBH_4 verfügt hingegen über eine κ^3 -Bindungssituation in der BH_4^- über drei Wasserstoffatome an Nickel ($d8\ S=1$) gebunden wird. Die in Abb. 13 dargestellten Bindungssituationen der komplexierten Nickelborhydride wurden auch von T. J. Marks und J. R. Kolb für nichtkomplexierte Metallborhydride angegeben. Generell wurde hier über ein Bidentat bzw. ein Tridentat berichtet. ^[141] Es wäre also auch denkbar, dass ein nichtkomplexiertes Nickelborhydrid $\text{Ni}(\text{BH}_4)_2$ eine derartige, über den Wasserstoff verbrückende, Struktur aufweist. Diese These wurde bereits von K. Molvinger mittels IR-Spektroskopie für NiB_2 teilweise bestätigt. ^[133] Aufgrund der Ergebnisse ist nicht auszuschließen, dass auch amorphe Nickelboride ähnlich gebundene BH-Spezies aufweisen.

[§] Tp^* = hydrotris(3,5 dimethylpyrazolyl)borat

2.6 Heterogene Katalyse am Beispiel der Hydrodehalogenierung von Amin-BX₃-Addukten (X=Cl, Br, I) in flüssiger Phase (Et₃N)

Aus verfahrenstechnischer Sicht handelt es sich bei dem in dieser Arbeit verwendeten System um einen Dreiphasen-Slurry-Reaktor, welcher diskontinuierlich betrieben wird. Dieser Reaktortyp wurde ausgewählt, um die bei der Hydrierung entstehenden, thermisch relativ empfindlichen Produkte durch das Lösungsmittel Et₃N besser stabilisieren zu können. Ein weiterer Vorteil gegenüber einem Festbettreaktor ist das bessere Wärmemanagement, da die Hydrodehalogenierung von Et₃NBCl₃ ($\Delta_R H^{298} = -374,21$ kJ/mol) und Et₃NBBr₃ ($\Delta_R H^{298} = -396,67$ kJ/mol) jeweils eine exotherme Reaktion darstellt. An dieser Stelle sei jedoch darauf hingewiesen, dass bei der Hydrodehalogenierung eine zweite unlösliche Phase (Et₃NHX) während der Reaktion gebildet wird, wodurch der Stofftransport beeinflusst wird. Ein aus technischer Sicht bekanntes und vergleichbares System wäre die Lösungsmittel-Fällungspolymerisation, die aus verfahrenstechnischer Sicht als komplexe Reaktion bezeichnet wird. Folgende Effekte sind bei einem derartigen System zusätzlich zu den im folgenden Kapitel 2.6.1 dargestellten Transportvorgängen zu erwarten:

1. Änderung der Viskosität während der Reaktion
2. Keimbildung und Keimwachstum
3. Mikrovermischung und partielle Segregation
4. Zusätzliche Wärmeabfuhr- und Stoffübergangsprobleme am Katalysatorkorn durch Belegung der Katalysatoroberfläche mit Et₃NHX

2.6.1 Stofftransport innerhalb eines Drei-Phasen-Slurry-Reaktors

Bei dem vorliegenden Reaktionssystem liegt eine heterogen katalysierte Reaktion (Hydrodechlorierung) vor, deren Stofftransport durch ein dreiphasiges Reaktionssystem beschrieben werden kann. In einem derartigen System bildet ein gasförmiger Reaktant die Gasphase, das Lösungsmittel und die darin gelösten Edukte und Produkte die Flüssigphase und der Katalysator die feste Phase (Gas-Flüssig-Fest). Jeder Phasenübergang impliziert für den jeweiligen Reaktant die Überwindung eines Stoffübergangswiderstands. Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit r_{obs} hängt daher von der Geschwindigkeit der jeweiligen Transportprozesse ab. Es kann daher angenommen werden, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} ein vielfaches größer ist als r_{obs} .^[142] Für eine reaktionstechnische Optimierung der

Literaturteil

Hydrodehalogenierung in flüssiger Phase bedeutet dies eine Anpassung der chemischen und physikalischen Parameter, sodass die Differenz zwischen r_{eff} und r_{obs} möglichst klein wird. In den folgenden Abbildungen Abb. 14 und Abb. 15 sind die Stofftransportvorgänge veranschaulicht.

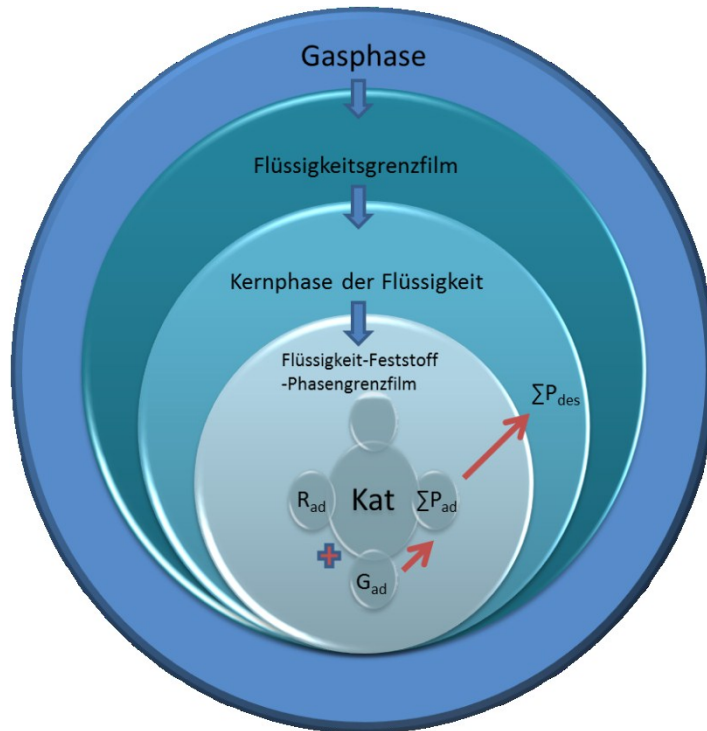


Abb. 14 Stofftransportvorgänge in einem Dreiphasen-Slurry-Reaktor unter der Berücksichtigung von Phasengrenzfilmen.

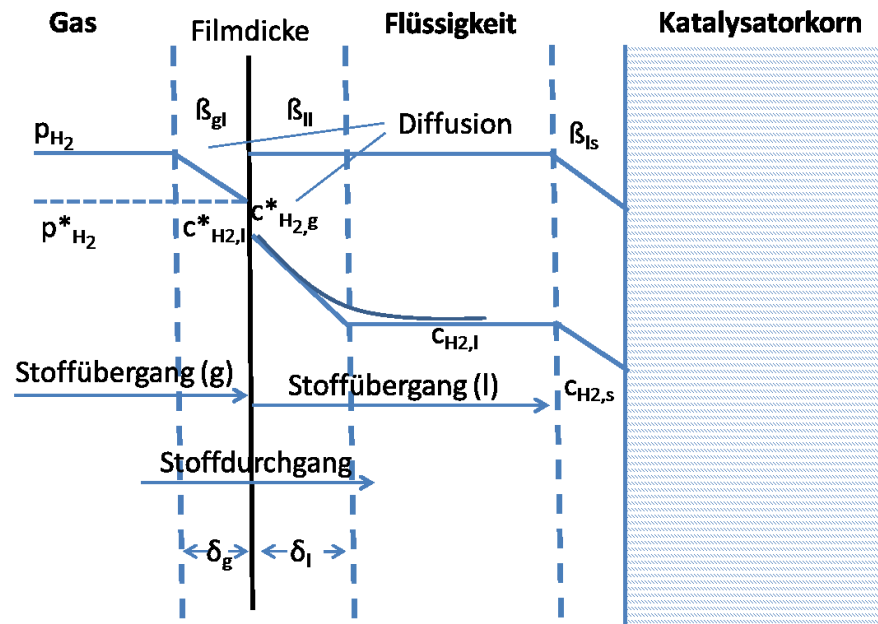


Abb. 15 Stoffübergangsvorgänge in einem Dreiphasensystem (Gas-Flüssigkeit-Feststoff).

Aus beiden Abbildungen geht auf den ersten Blick hervor, dass eine Bestimmung der tatsächlichen Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} nicht durch eine zeitlich aufgelöste Bestimmung des Umsatzgrades erfolgen kann, solange die Stoffübergangskoeffizienten im System unbekannt sind. Die Ermittlung von r_{eff} ist jedoch für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus anhand von kinetische Daten erforderlich.

2.6.1.1 Gas-Flüssig- Stoffübergang

Für den Stoffübergang eines gasförmigen Reaktanten aus der Gasphase in die Flüssigphase wurde das von Lewis und Whitman (1924) entwickelte Zweifilmmodell zugrunde gelegt. Die Theorie geht davon aus, dass die Phasengrenze aus einer gaseitigen und einer flüssigseitigen Grenzschicht besteht. Es handelt sich hierbei um laminare Grenzfilme, in denen ausschließlich ein diffusionsgetriebener Stofftransport stattfindet. Die Dicke der Grenzschichten wird mit δ_g und δ_l bezeichnet. Außerhalb der Grenzfilme wird eine ideale, turbulente Durchmischung vorausgesetzt. Das vorherrschende Phasengleichgewicht an der Phasengrenzfläche kann mit dem Henryschen Gesetz beschrieben werden.

$$p^*_{H_2} = H * c^*_{H_2,l}$$

FI

Per Definition handelt es sich bei einem Stoffdurchgang um einen Stofftransport von einer Phase in eine zweite. Liegt hier eine Grenzschicht zwischen beiden Phasen vor, so

Literaturteil

wird von einem Stoffübergang gesprochen. Die Geschwindigkeit des Stoffdurchgangs des gasförmigen Reaktanten Wasserstoff in die Flüssigkeit (Et_3N) hängt maßgeblich vom flüssigseitigen Transportwiderstand β_{ll} ab, der dem Stofftransport entgegenwirkt.

$$\frac{1}{k_L} = \frac{1}{\beta_{ll}} + \frac{1}{H * \beta_{gl}}$$

F II

Die Geschwindigkeit des Phasenübergangs hängt weiterhin von der Phasengrenzfläche und dem Konzentrationsgefälle ab.

$$r_{H_2,eff} = \beta_{gl} * A_{gl} * (c_{H_2,g} - c^*_{H_2,g}) = \beta_{ll} * A_{gl} * (c^*_{H_2,l} - c_{H_2,l})$$

F III

Für den Stoffdurchgangskoeffizient und für den Phasendurchgang gilt demnach:

$$k_{gl} = \frac{1}{\frac{RT}{H} * \frac{1}{\beta_{gl}} * \frac{1}{\beta_{ll}}}$$

F IV

Aus F III folgt somit für die effektive Stoffübergangsgeschwindigkeit:

$$r_{H_2,eff} = k_{gl} * A_{gl} * \left(\frac{p_{H_2}}{H} - c_{H_2,l} \right)$$

F V

Ist der Wasserstoffpartialdruck gegenüber dem Dampfdruck der Flüssigkeit hoch, so kann der gasseitige Transportwiderstand β_{gl} vernachlässigt werden und der Stofftransport zur Gas-Flüssigphasengrenze ist in diesen Fällen nicht von Bedeutung. Das vorliegende System vereinfacht sich dahingehend, dass der Stoffdurchgangskoeffizient dem β_{ll} entspricht.

2.6.1.2 Flüssig-Fest-Stoffübergang

Der flüssig-fest-Stoffübergang gilt für alle in der Flüssigkeit gelösten Reaktanten. Im konkreten Fall Et_3NBX_3 und Wasserstoff, da diese zunächst an die Katalysatoroberfläche diffundieren müssen.

$$r_{Et_3NBX_3,eff} = \beta_{ls,Et_3NBX_3} * A_{ls} * (c_{Et_3NBX_3,l} - c_{Et_3NBX_3,s})$$

F VI

$$r_{H_2,eff} = \beta_{ls,H_2} * A_{ls} * (c_{H_2,l} - c_{H_2,s})$$

F VII

Der flüssig-fest-Stoffübergang wird geschwindigkeitsbestimmend, wenn der Stoffübergang Gas-Flüssigkeit besonders schnell ist und die Reaktionsgeschwindigkeit der Elementarreaktion an der Katalysatoroberfläche ebenfalls hoch ist. Der Stofftransport der gelösten Reaktanten aus der flüssigen Phase an die Katalysatoroberfläche findet über den laminaren Grenzfilm des Katalysatorpartikels statt. Je dicker diese Schicht ist, desto langsamer verläuft der diffusive Stofftransport der Reaktanten durch diesen Film. Da an dieser Stelle kein Mechanismus für die Hydrodehalogenierung bekannt ist, können keine Geschwindigkeitsgleichungen unter der Berücksichtigung der Stofftransportlimitierungen aufgestellt werden.

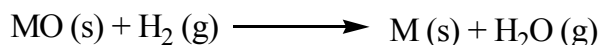
2.7 Methoden zur Bestimmung einer Katalysatorvergiftung (TPR) und zur Bestimmung der katalytischen Aktivität (TDS) des amorphen Nickelborids

2.7.1 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Die TPR (temperaturprogrammierte Reduktion) ist eine thermische Analysenmethode, die aus dem Fachgebiet der heterogenen Katalyse stammt und welche zur Untersuchung des Reduktionsverhaltens oxidierten Metallspezies innerhalb dieser Katalysatoren dient. ^[143] Diese Methode kann neben der Reduktion von Bulk-Metalloxiden auch zur Reduktion von oxidierten Metallspezies auf Oberflächen bzw. auf geträgerten Materialien verwendet werden. Im Allgemeinen beruht die Methode auf der Reduktion der Metalloxide im Wasserstoffstrom bei einer gleichmäßigen Erhöhung der Temperatur. Der durch Reduktion verbrauchte Wasserstoff wird durch ein Messsystem registriert, welches auf Wärmeleitfähigkeitsmessung (WLD) oder einer massenspektroskopischen Messwerterfassung beruht. Der Wasserstoffverbrauch wird als Funktion der Temperatur aufgetragen. Metalloxide weisen je nach ihrer chemischen Umgebung ein charakteristisches Reduktionsverhalten und ein damit verbundenes

Literaturteil

charakteristisches Maximum auf. Die Fläche unter den erhaltenen Reduktionspeaks ist dabei proportional zur Menge des durch die Reduktion verbrauchten Wasserstoffs. Das Kalibrieren der Peakfläche erfolgt anhand einer Reduktion einer definierten Menge an Kupfer-II-Oxid. Die Methode eignet sich aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit zum Nachweis sehr geringer Metalloxidanteile, sodass bereits geringe Oxidationserscheinungen an Katalysatoroberflächen beispielsweise nach einer chemischen Reaktion detektiert werden können. Die auftretenden Maxima spiegeln die chemische Natur der vorliegenden Spezies bzw. deren Reduktionsverhalten wieder, so können mit dieser Methode ebenfalls Aussagen über die Bildung von Legierungen (bimetallische Systeme) getroffen werden. Die Methode findet ihre Hauptanwendung bei der Charakterisierung von Trägerkatalysatoren unter prozessnahen Bedingungen. Die TPR eignet sich in ähnlicher Weise zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung eines Katalysators, wie die ebenfalls häufig verwendete Photoelektronenspektroskopie. Die Reduktion eines Metalloxids mit molekularem Wasserstoff erfolgt nach der folgenden Reaktionsgleichung unter der Bildung von Wasser.



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)$$

Die Methode wurde innerhalb der vorliegenden Problemstellung ausgewählt, um in den synthetisierten Katalysatoren synthesebedingte Verunreinigungen nachweisen zu können. So kann beispielsweise nicht vollständig umgesetztes Nickelchlorid als Verunreinigung an der Oberfläche oder als Einschluss vorliegen. In gleicher Weise kann die Methode zum schnellen Nachweis von Nickeloxid nach der Synthese dienen, welches möglicherweise durch unvollständig entgaste Lösungsmittel entsteht und die katalytische Aktivität nachteilig beeinflussen könnte. Ein weiteres wichtiges Auswahlkriterium war die Möglichkeit auch nach dem Einsatz des Materials in der Hydrodechlorierung, eventuell gebildete Oberflächen-Metallchloride nachweisen zu können, um auf diese Weise eine Vergiftung des Katalysators durch Halogene überprüfen zu können. In der folgenden Abb. 16 ist der schematische Aufbau der verwendeten Apparatur dargestellt. Die Apparatur setzt sich im Wesentlichen aus einem

Literaturteil

Gasmischsystem für H_2/N_2 -Gasmischungen, einer temperierbaren Quarzfritte (Reaktor) und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor zusammen. Das Gasmischsystem besteht aus zwei MKS Instruments Massflowreglern welche über ein MKS PR 4000 Steuermodul angesteuert werden sowie einer sich daran anschließenden Mischstrecke. Hinter der Mischeinheit wird der Gasstrom dann über ein T-Stück gesplittet, sodass der eine Teil den Reaktor bzw. die Probe passiert und der zweite Teil direkt über ein Nadelventil in die Referenzzelle des Wärmeleitfähigkeitsdetektors geleitet wird. Hinter der Fritte ist eine Kühlfalle platziert, in der das bei der Reduktion von Metalloxiden gebildete Wasser ausgefroren wird, bevor der Gasstrom in die Messzelle des WLD (TCD) eintritt. Vor der Messung werden die gesplitteten Gasströme über die entsprechende Einstellung der Nadelventile angeglichen und der Detektor mit der Funktion „Autozero“ genullt. Bereits kleine Veränderungen in der Zusammensetzung des über die Probe geführten Gasstroms führen nun zu einer sofortigen Änderung der Wärmeleitfähigkeit wodurch es zur Verstimmung der Messbrücke innerhalb des Detektors kommt und so ein Signal generiert wird. Die entsprechenden Versuchsparameter und Einstellungen sind im experimentellen Teil zu finden.

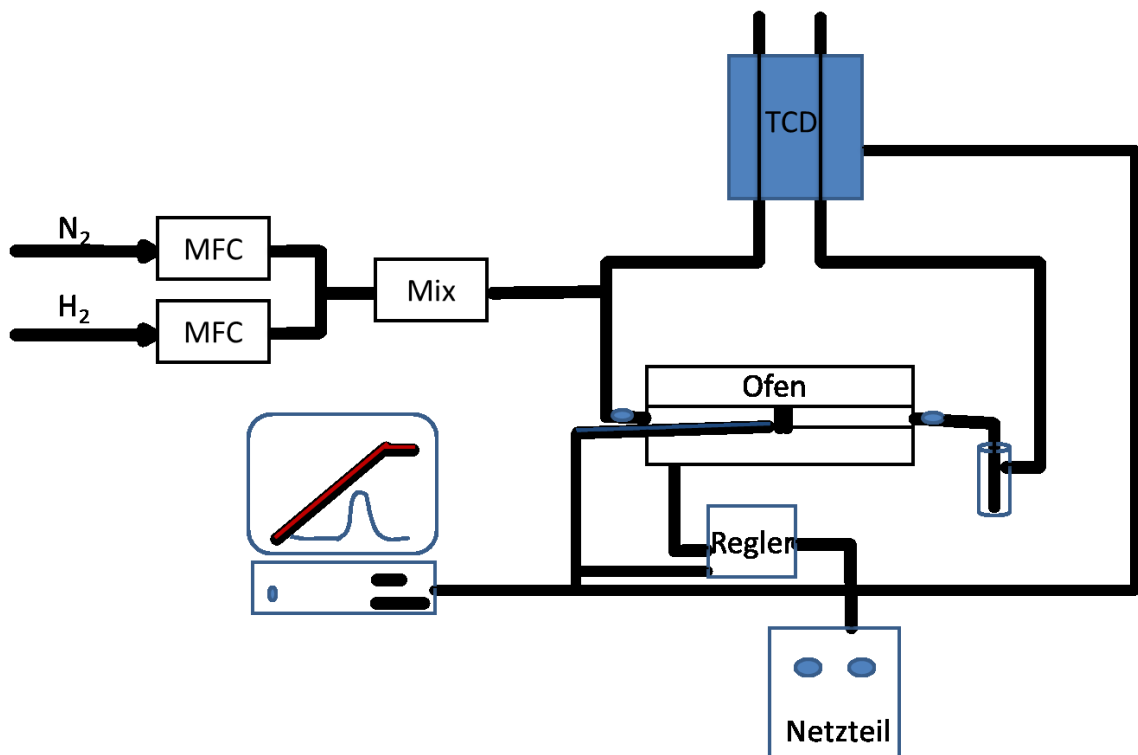


Abb. 16 Schematischer Aufbau der zur TPR bzw. TPD verwendeten Apparatur.

2.7.2 Temperaturprogrammierte Desorption (TDS)

Die angewandte Methode ist ebenfalls aus dem Fachgebiet der heterogenen Katalyse bekannt und wird häufig zur Aufklärung von Wechselwirkungen zwischen Adsorbaten und Katalysatoroberflächen verwendet. ^{[144], [145]} Die an der Katalysatoroberfläche voradsorbierten Spezies werden durch eine Temperaturrampe desorbiert und über einen Trägergasstrom (N_2 oder Ar) zum Massenspektrometer transportiert und dort analysiert. Die Lage des erhaltenen Signals ist von der Heizrate abhängig, je höher die Heizrate ist, desto höher liegt das Peakmaximum. Die Fläche des Peaks ist zur Konzentration der desorbierten Spezies proportional und der Anstieg im vorderen Bereich des Peaks spiegelt die Desorptionsrate wieder. Die Methode eignet sich ebenfalls um verschiedenartige Adsorbate durch die Lage ihrer Maxima zu unterscheiden. Generell ist die Lage des Maximums von der Bindungsstärke des Adsorbates an der Katalysatoroberfläche abhängig. Im Fall von Einkristallobereflächen können somit Adsorptionsenthalpien bestimmt werden. Die Methode ist nicht nur zur Aufklärung physisorbierter Spezies geeignet, es ist ebenfalls die Bestimmung von chemisorbierten Spezies möglich, daher trägt die Methode in der Literatur oftmals den Begriff temperaturprogrammierte Zersetzung. In dieser Arbeit wurden zwei Varianten mit unterschiedlichen Detektoren (WLD und MS) zum Nachweis des am amorphen Nickelborid gebundenen bzw. adsorbierten Wasserstoffs verwendet. Bei beiden Verfahren wurde ein Stickstoffstrom von 20 ml/min gewählt und die Wasserstoffkonzentration kontinuierlich während der Aufheizperiode der Probe aufgezeichnet (siehe TPD-Untersuchung der Wasserstoffabgabe). Für die durchgeführten Experimente wurde ebenfalls das in Abb. 16 skizzierte Messsystem verwendet, ohne jedoch zusätzlich Wasserstoff zuzumischen.

3 Ergebnisteil und Diskussion

3.1 Charakterisierung von amorphen Nickelboriden der allgemeinen Zusammensetzung $Ni_xB_yH_z$

Die Motivation des folgenden Kapitels ist es, mit Hilfe von verschiedenen analytischen Methoden, mehr über die spezifischen Stoffeigenschaften der amorphen Nickelboride zu erfahren. Mit Hilfe der aufgeführten Analysemethoden sollte zunächst sichergestellt werden, inwieweit die Synthese reproduzierbar ist und ob Korrelationen zwischen den Synthesebedingungen und der katalytischen Aktivität existieren. Als ein weiteres Ziel der Analysen stand die Aufklärung der Funktionsweise des Katalysators im Vordergrund bzw. genauer die Aufklärung der Wasserstoffaktivierung. Im Rahmen einer Optimierung der katalytischen Aktivität dieser Materialien hinsichtlich der Verwendung als Hydrodehalogenierungs-Katalysatoren wurden die Syntheseparameter zunächst durch Variation des Metallsalzprecursors und des Lösungsmittels angepasst. Um die jeweiligen Syntheseparameter auf den ersten Blick wieder erkennen zu können, soll an dieser Stelle die Einführung einer Nomenklatur erfolgen, die dem Leser die Zuordnung erleichtert: Name = Ni/B-Verhältnis---Lösungsmittel--- Metallsalzprecursor.

3.1.1 Bestimmung der katalytischen Produktivität und der Aktivität am Beispiel der Hydrodehalogenierung von Et_3NBCl_3

In diesem Kapitel sollen unterschiedlich präparierte Katalysatoren (Darstellung siehe Kapitel Synthese des amorphen Nickelboridkatalysators) am Beispiel der Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3 hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und Produktivität verglichen und klassifiziert werden. Es sei darauf hingewiesen, dass alle verwendeten Katalysatoren direkt nach ihrer Herstellung eingesetzt wurden und keine Aktivierung im Wasserstoffstrom vor dem Einsatz erfolgte. Die Modellreaktion wurde bei einer Temperatur von $T=100\text{ °C}$ mit einem Wasserstoffdruck von $p=40\text{ bar}$ durchgeführt. Als Ausgangsstoffmengen wurden $0,68\text{ mmol}$ (150 mg) Et_3NBCl_3 und $4,3\text{ mmol}$ (6 ml) Et_3N verwendet. Die Menge an eingesetztem Katalysator entsprach $11,7\text{ mol \%}$. Das Katalysator-Substrat-Verhältnis als auch die hohe Verdünnung wurden entsprechend ausgewählt, um mögliche Limitierungseffekte am Katalysatorkorn zu minimieren. In Abb. 17 sind die Umsatz-Zeit-Kurven der Bildung von Et_3NBHCl_2 für die verschiedenen Katalysatoren im Vergleich dargestellt.

Ergebnisteil und Diskussion

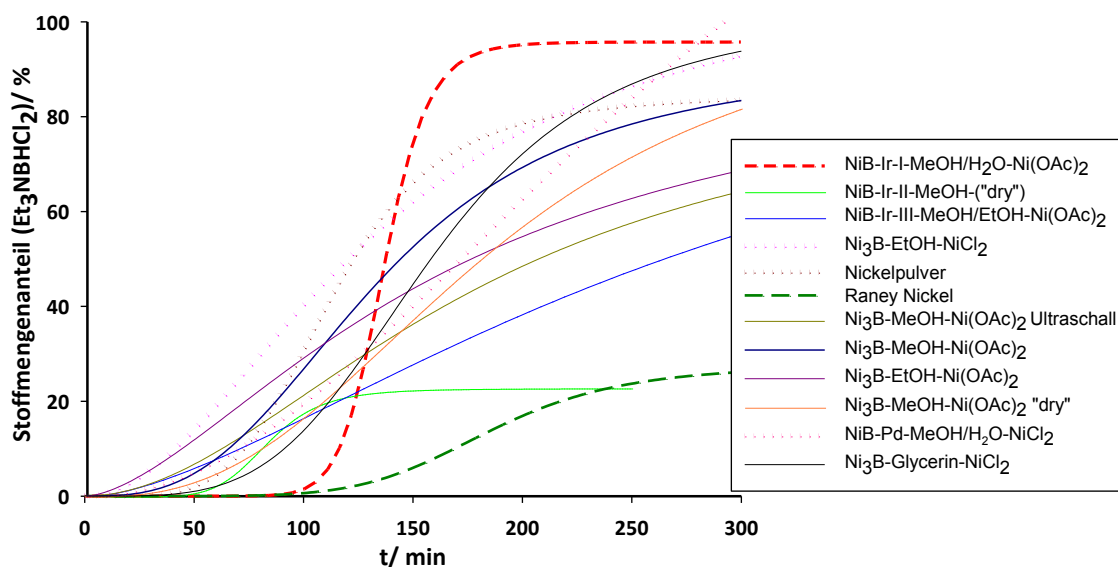


Abb. 17 Umsatz-Zeit-Kurven verschiedener Katalysatoren am Beispiel der Hydrodehalogenierung von $\text{Et}_3\text{NBrCl}_2$.

Es wird auf den ersten Blick deutlich, dass bereits im Anfangsbereich der Reaktion große Unterschiede bei der jeweiligen katalytischen Aktivität der einzelnen Katalysatoren existieren. Besonders lange Induktionsperioden werden für den Katalysator $\text{NiB-Ir-I-MeOH/H}_2\text{O-Ni(OAc)}_2$ und für Raney-Nickel beobachtet. Sehr kurze Induktionsperioden werden hingegen für die Katalysatoren $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$ und $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-Ni(OAc)}_2$ beobachtet. Die Induktionsperiode stellt den Zeitraum zwischen dem Start der Reaktion bis zum Beginn eines messbaren Umsatzes dar. Anhand der in Abb. 17 dargestellten kinetischen Daten konnte der Katalysator $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$ als besonders katalytisch wirksam eingestuft werden. Amorphe Nickelboride, welche durch eine Koreduktion von Ni(OAc)_2 und IrCl_3 mit NaBH_4 hergestellt wurden, zeigten sehr unterschiedliche Ergebnisse bei der Hydrodehalogenierung. Dies ist offensichtlich auf die verwendeten Lösungsmittel bei der Synthese ($\text{H}_2\text{O/MeOH}$, EtOH , MeOH) zurückzuführen. In reinem Methanol hergestellte Katalysatoren wiesen meist weniger ausgeprägte katalytische Eigenschaften auf, als die aus Ethanol bzw. Wasser hergestellten Materialien. Sie unterlagen ebenfalls einer stärkeren Desaktivierung, sodass nur sehr geringe Umsätze erzielt wurden (vergleiche auch $\text{NiB-Ir-II-MeOH (dry)}$ und $\text{Ni}_3\text{B-MeOH-Ni(OAc)}_2$). Mit Hilfe der nachfolgenden Analysemethoden soll das Verständnis von fundamentalen Zusammenhängen zwischen den unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden und den katalytischen Eigenschaften der Materialien erfolgen. Auf der Grundlage der Erkenntnisse wird eine Optimierung der Synthesebedingungen angestrebt.

Ergebnisteil und Diskussion

3.1.2 Bestimmung des Ni/B-Verhältnisses mittels ICP-OES

Die hier angeführten Elementaranalysen beziehen sich ausschließlich auf das gesamte Nickel-Bor-Verhältnis der erhaltenen Materialien und geben keinen Hinweis auf mögliche lokale Inhomogenitäten oder auf eine Domänenbildung. Die Ergebnisse in Tabelle 11 zeigen, dass das Nickel-Bor-Verhältnis der aus der Synthese erhaltenen Verbindung vom gewählten Lösungsmittel und der gewählten Zutropfrate der NaBH_4 -Lösung abhängen.

Tabelle 11 Mittels ICP-OES bestimmte Ni-B-Gehalte unterschiedlich hergestellter Katalysatoren

Katalysatorbezeichnung	Ni/B- Verhältnis in mol%
$\text{Ni}_x\text{B}_y\text{-EtOH-NiCl}_2$	Ni(3,89):B(1)
$\text{Ni}_x\text{B}_y\text{-H}_2\text{O-NiCl}_2\text{-15ml/h}$	Ni(2,59):B(1)
$\text{Ni}_x\text{B}_y\text{-EtOH-NiCl}_2$	Ni(2,5):B(1)
$\text{Ni}_x\text{B}_y\text{-EtOH-NiCl}_2\text{-30ml/h invers}$	Ni(1,5):B(1)
$\text{Ni}_x\text{B}_y\text{-EtOH-NiCl}_2\text{-30ml/h}$	Ni(2,0):B(1)
$\text{Ni}_x\text{B}_y\text{-Glycerin-NiCl}_2$	Ni(1,8):B(1)
$\text{Ni}_x\text{B}_y\text{-EtOH-NiCl}_2$	Ni(3,1):B(1)
$\text{Ni}_x\text{B}_y\text{-H}_2\text{O-NiCl}_2\text{-1l/h}$	Ni(2,0):B(1)

Die Stöchiometrie der synthetisierten Verbindungen schwankt im Durchschnitt zwischen Ni(2-3)B(1). Bei allen Verbindungen wurde der gleiche Waschprozess verwendet, sodass die Abreicherung der oxidischen Borbestandteile bei allen durchgeführten Synthesen vergleichbar sein sollte. Eine Erhöhung der zugesetzten NaBH_4 -Menge um den Faktor 4 führte zu keiner nennenswerten Erhöhung des Borgehalts im Produkt, es wurden ebenfalls amorphe Verbindungen mit Nickel-Bor-Verhältnissen von Ni_2B bis Ni_3B erhalten. Das überschüssige Bor wurde in den jeweiligen Wachsungen nachgewiesen.

Die ICP-OES wurde weiterhin als Methode zur Überprüfung des Leaching-Verhaltens der Katalysatoren bei der Hydrodehalogenierung verwendet. Für die Probenpräparation wurde der Katalysator nach den Hydrodehalogenierungsexperimenten heiß abfiltriert und das gesamte Filtrat mittels ICP-OES auf Nickelspuren untersucht. Bei allen Experimenten wurden Nickelkonzentrationen zwischen 30 und 40 $\mu\text{g/l}$ gefunden. Bezogen auf die relativ hohe Katalysatorkonzentration im Reaktionsansatz (11,7 mol %) kann der in Lösung befindliche Nickelanteil als vernachlässigbar angesehen werden. Ein Katalysatorleaching kann somit nicht als Erklärungsgrundlage für eine mögliche Desaktivierung der Materialien angeführt werden.

3.1.3 Photoelektronenspektroskopie (XPS) -Bestimmung der Elementzusammensetzung an der Katalysatoroberfläche

Die verwendete Methode bot die Möglichkeit, oberflächennahe Verunreinigungen durch Bor- oder Nickeloxide zu identifizieren. Die folgenden Photoelektronenspektren wurden nicht quantitativ ausgewertet, da eine mögliche Signalüberlagerung nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden konnte. Das Hauptaugenmerk wurde auf die Analyse des in Ethanol hergestellten Katalysators $\text{Ni}_3\text{B-NiCl}_2\text{-EtOH}$ gelegt, da mit diesem Material die besten Hydrierergebnisse in Hinblick auf Umsatz und Selektivität erzielt wurden. Für die Untersuchung der Nickelspezies wurden die Signale der Ni 2p Elektronen mit dem Spin 3/2 aufgrund der größeren Sensitivität gegenüber den Nickелеlektronen mit dem Spin 1/2 ausgewählt. In einigen Messungen wurde die Argon Sputtertechnik zur Erstellung einer Tiefenprofilanalyse der Proben verwendet. In der folgenden Abb. 18 ist der Ni 2p Level eines Photoelektronenspektrums des in Ethanol hergestellten Katalysators ($\text{Ni}_3\text{B-NiCl}_2\text{-EtOH}$) dargestellt.

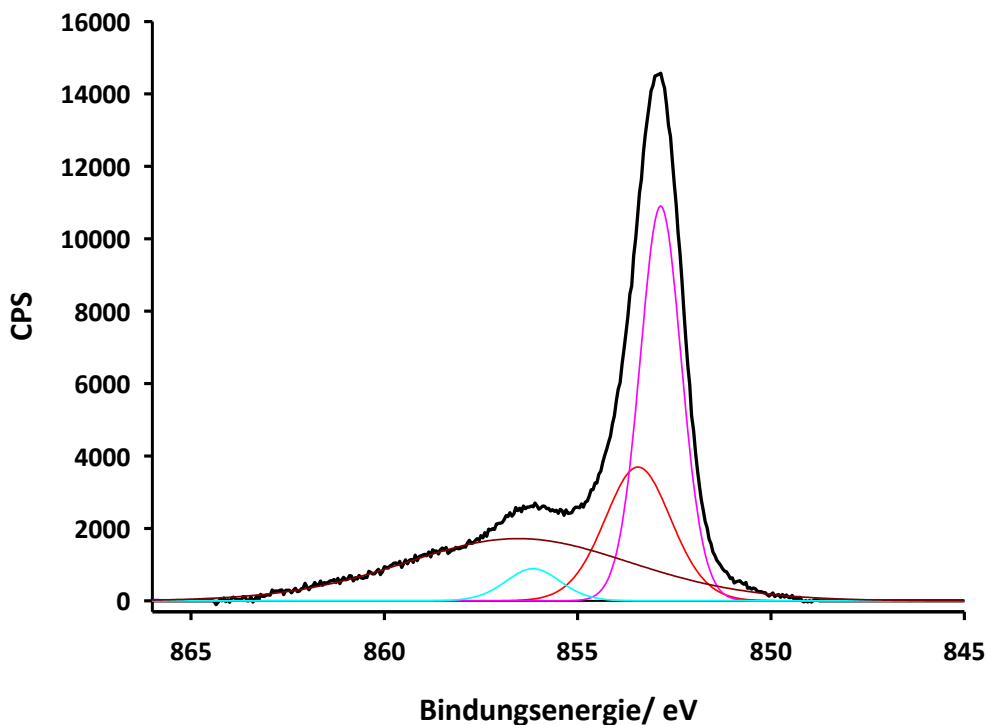


Abb. 18 Photoelektronenspektrum der Ni 2p Elektronen mit dem Spin 3/2 ($\text{Ni}_3\text{B-NiCl}_2\text{-EtOH}$).

Für Nickel wird in der 2p-Region eine Aufspaltung in ein Spin 1/2 und ein Spin 3/2 Signal, bedingt durch die Spin-Bahn-Kopplung, erhalten. Aus Übersichtsgründen wurde in der Abb. 18 nur das Signal der Elektronen mit dem Spin 3/2 der Probe ausgewählt. Die experimentellen Resultate belegen, dass die Oberfläche der Probe mit Nickeloxid

Ergebnisteil und Diskussion

(Ni 2p 3/2; 856,15 eV) kontaminiert ist. Die Ni 2p 3/2 Bindungsenergie von Nickel in Nickelborid (852,9 eV) kann in der gezeigten Abbildung nicht von elementarem Nickel unterschieden werden, welches eine Ni 2p 3/2 Bindungsenergie von 852,8 eV besitzt. Aufgrund der Tatsache, dass die vorliegende Probe jedoch nicht magnetisch war, lässt sich dennoch schlussfolgern, dass kein elementares Nickel enthalten ist. Das Photoelektronenspektrum im Bereich der B 1s Elektronen wies zwei verschiedene Signale bei 188,3 eV und 192,2 eV auf. Die B 1s Elektronen mit einer Bindungsenergie von 188,3 eV wurden dem im Nickelborid gebundenem Bor zugeordnet.

Dieses Signal (188,3 eV) ist gegenüber dem Signal von amorphem Bor um 1,1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. Diese Verschiebung kann auf eine elektronische Wechselwirkung zwischen Nickel und Bor in der Verbindung Nickelborid zurückgeführt werden. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass Bor offenbar Elektronen an Nickel abgibt. Für die elektronische Situation beider Elemente würde dies bedeuten, dass Bor im Nickelborid sehr elektronenarm ist und das Nickel einen elektronenreichen Zustand einnimmt. In der Ni 2p 3/2 Region ist diese elektronische Veränderung seitens des Nickels jedoch nicht nachweisbar, da Nickel als schweres Element weniger sensitiv auf elektronische Veränderungen reagiert und somit keine Aufspaltung beobachtbar ist.

Das Signal der B 1s Elektronen mit einer Bindungsenergie von 192,2 eV weist auf oxidische Borspezies wie B₂O₃, NaBO₂ bzw. B(OEt)₃ hin. Eine eindeutige Zuordnung der oxidischen Spezies erweist sich jedoch als schwierig, da nur geringe Unterschiede zwischen den Bindungsenergien der B 1s Elektronen in diesen Verbindungen vorliegen. Als eine weitere Verunreinigung der Probe konnte NaCl nachgewiesen werden. Die entsprechenden Signale der Cl 2s Elektronen lag bei 269,6 eV. Vergleiche mit den aus der Literatur entnommenen XPS-Daten (Tabelle 9) bestätigten dies ebenfalls.

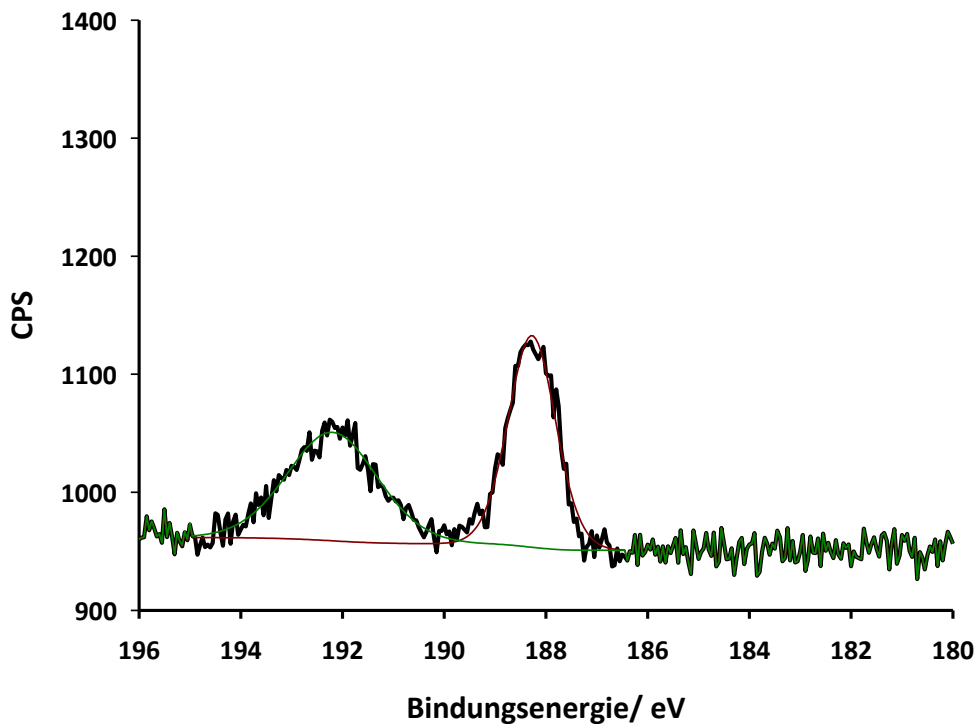


Abb. 19 Photoelektronenspektrum der B 1s Elektronen ($\text{Ni}_3\text{B-NiCl}_2\text{-EtOH}$).

Es ist zu bemerken, dass diese kristallinen, salzartigen Verunreinigungen der vorliegenden Probe keinerlei Reflexe in dem entsprechenden Pulverdiffraktogramm in Kapitel 3.1.8 zeigten. Mit Hilfe eines TPR-Experiments wurden ebenfalls geringe Spuren an Nickeloxid nachgewiesen. Anhand der TPR-Experimente und der durchgeführten XPS-Messungen konnte weiterhin das Vorliegen von Nickelchlorid ausgeschlossen werden. Im Fall des aus Wasser hergestellten amorphen Nickelborids ($\text{Ni}_3\text{B-NiCl}_2\text{-H}_2\text{O}$) konnte ein höherer Anteil einer Boroxidspezies (genauer NaBO_2 B 1s; 192,1 eV) an der Oberfläche nachgewiesen werden. Auch hier wurden Spuren von NaCl identifiziert. Die Verwendung von $\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Metallsalzprecursor implizierte erhöhte Boroxid- als auch Nickeloxidgehalte an der Oberfläche und im Bulkmaterial.

Mit Hilfe der Sputtertechnik war es möglich, nicht nur oberflächennahe Messungen an den Proben durchzuführen, sondern auch eine Tiefenprofilanalyse zu erstellen. Ziel der Untersuchungen war es, mögliche Unterschiede zwischen der Zusammensetzung der Oberfläche und des Bulkmaterials aufzuklären. In der Abb. 20 sind die Detailspektren der Ni 2p Region einer $\text{Ni}_3\text{B-NiCl}_2\text{-EtOH}$ -Probe in Abhängigkeit der Sputterzeit dargestellt.

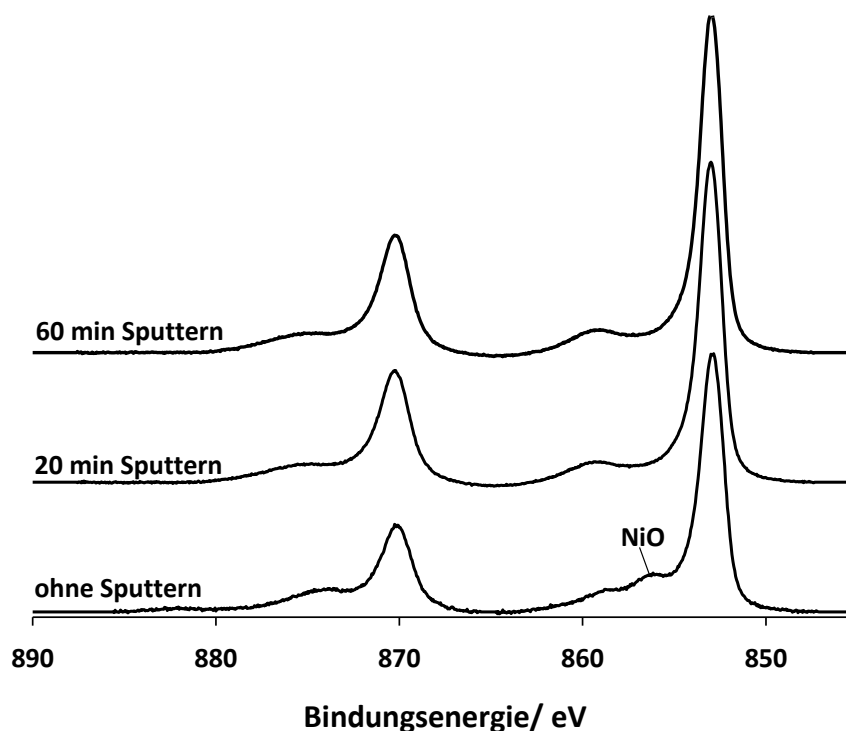


Abb. 20 Ni 2p Elektronen mit dem Spin 1/2 und 3/2 in Abhängigkeit der Sputterzeit.

Das Photoelektronenspektrum ohne Sputtern zeigt deutliche Anteile an Nickeloxid (siehe Ni 2p 3/2; 856,15 eV). Bereits nach 20 min Sputtern ist das Signal bei 856,15 eV nicht mehr sichtbar. Aus weiteren Experimenten ging hervor, dass dies bereits nach 1s Sputtern der Fall ist. Diese Messung zeigt daher eindeutig, dass es sich bei den nachgewiesenen Nickeloxid-Spezies um eine reine Oberflächenkontamination handelt. In der Abb. 21 sind die Photoelektronenspektren der Tiefenprofilanalyse der Cl 2p und B 1s Elektronen dargestellt.

Die Aufnahme des Cl 2p Bereichs derselben Probe unter gleichen Messbedingungen zeigte eine merkliche Abnahme des Chlorgehalts nach 20 min Sputtern. Das Signal der B 1s Elektronen des im Nickelborid gebundenen Bors bei 188,3 eV nimmt gegenüber dem Signal der B 1s Elektronen der Borsauerstoffverbindung (192,2 eV) stark zu. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass im Bulk deutlich weniger Boroxidspezies vorliegen als an der Oberfläche. Das Ergebnis konnte ebenfalls durch das O 1s Elektronensignal bestätigt werden.

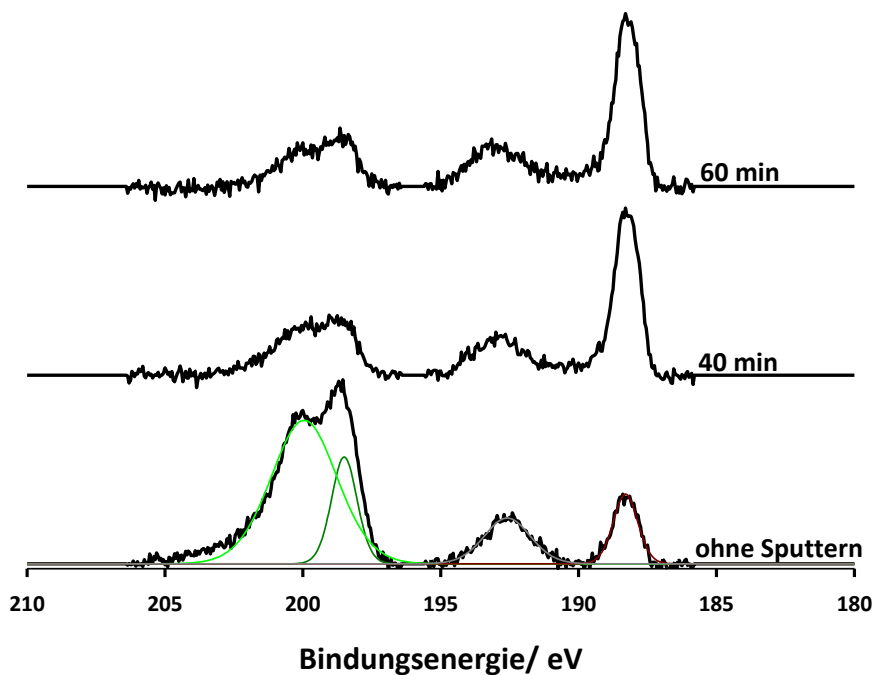


Abb. 21 Photoelektronen-Spektrum der Cl 2p und B 1s Region ($\text{Ni}_3\text{B-NiCl}_2\text{-EtOH}$).

Es stellt sich nun die Frage, ob die oxidischen Spezies an der Oberfläche einen direkten Einfluss auf die Katalysatoraktivität haben. Aus dem Vergleich von mehreren Korrelationsexperimenten ging hervor, dass ein erhöhter Anteil an Boroxid bzw. Salzgehalt an der Oberfläche die katalytische Aktivität negativ beeinflusst. So wie ein aus wasserfreiem Methanol hergestellter Katalysator ($\text{Ni}_3\text{B-MeOH-Ni(OAc)}_2$ "dry") eine deutlich schlechtere katalytische Aktivität aufgrund des hohen Salzgehalts auf, als ein Katalysator der in wässriger, methanolischer Lösung hergestellt wurde. Die folgende Abbildung zeigt das XP Signal der Na 1s Elektronen einer $\text{Ni}_3\text{B-NiCl}_2\text{-EtOH}$ Katalysatorprobe vor und nach dem Waschen mit Wasser. Das Na 1s Signal vor dem Waschen weist auf mehrere unterschiedliche Natriumsalze hin. Das Na 1s Signal bei 1072 eV (türkis) konnte eindeutig dem Natrium in Natriumchlorid zugeordnet werden. Das Na 1s Signal bei 1075,9 eV (rosa) deutet auf Natrium in NaBO_2 hin. Die dritte Spezies konnte nicht zugeordnet werden. Durch das Waschen mit Wasser konnten alle Natrium enthaltenden Salze entfernt werden (siehe oberes Spektrum). Die Experimente belegen, dass der Waschvorgang einen direkten Einfluss auf die Elementzusammensetzung des Katalysators hat. Es wurde weiterhin beobachtet, dass Katalysatoren, die länger als 1 min mit Wasser gewaschen wurden, einen starken Aktivitätsverlust bei der Hydrodehalogenierung aufwiesen.

Ergebnisteil und Diskussion

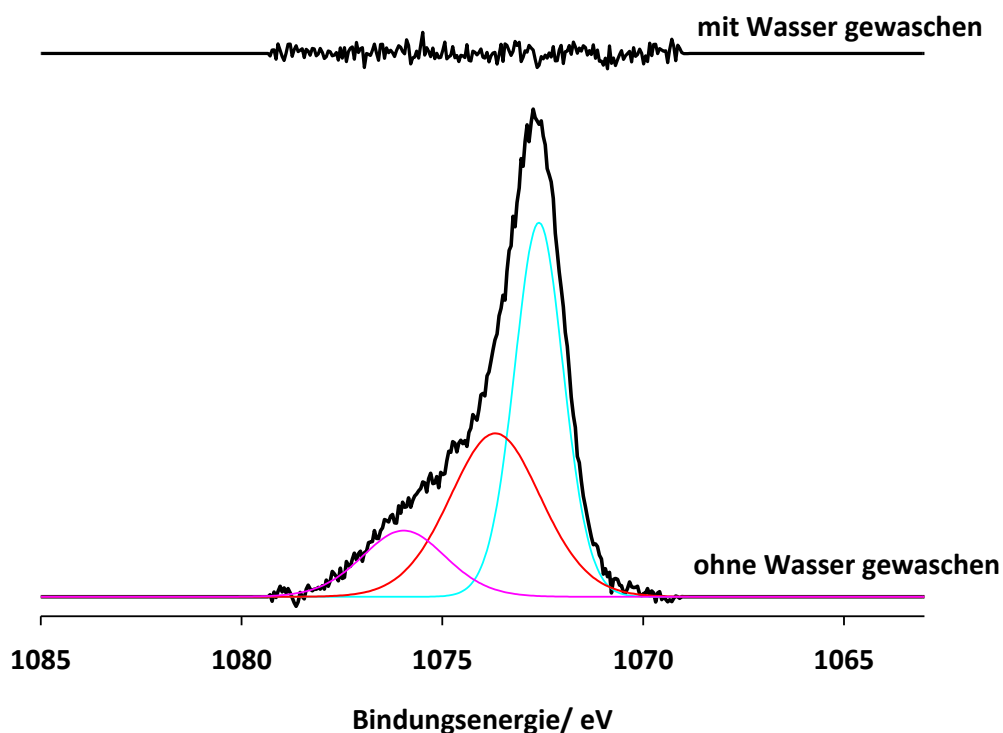


Abb. 22 Einfluss des Waschens mit Wasser auf den Gehalt an Natrium im $\text{Ni}_3\text{B-NiCl}_2\text{-EtOH}$ Kat.

Es stellt sich nun weiterhin die Frage, welchen Einfluss die Reaktion selbst auf die Elementgehalte an der Oberfläche bzw. auf die Zusammensetzung hat und ob sich der Katalysator möglicherweise während der Reaktion verändert. Die Analysen belegten, dass nach der Reaktion kein Nickeloxid und keine Boroxidspezies an der Oberfläche nachgewiesen werden konnten. Da der Katalysator nach dem Experiment noch katalytisch aktiv war, kann daraus geschlossen werden, dass die Oberflächenverunreinigungen durch Nickeloxid, Boroxid und NaCl nicht essentiell für die Reaktion sind. Bemerkenswert ist ebenfalls, dass keine Oberflächenchloride (NiCl_2) nachgewiesen wurden, welche bei einer Hydrodechlorierung zu erwarten wären.

In den folgenden XPS-Studien wurde das thermische Verhalten eines $\text{Ni}_3\text{B-NiCl}_2\text{-EtOH}$ Katalysators in einem Temperaturbereich von $T=25\text{ °C}$ bis 400 °C untersucht. Das Experiment wurde auf einem beheizbaren Probenträger direkt in der Messkammer durchgeführt. Die Temperatur wurde während der Messung auf dem jeweiligen Temperaturniveau konstant gehalten. Aus der Abb. 23 ist deutlich zu entnehmen, dass die Intensität des $\text{Ni } 2p_{3/2}$ Signal der Nickeloxidspezies bei $856,3\text{ eV}$ zu höheren Temperaturen deutlich geringer wird und schließlich bei $T=400\text{ °C}$ vollständig verschwindet.

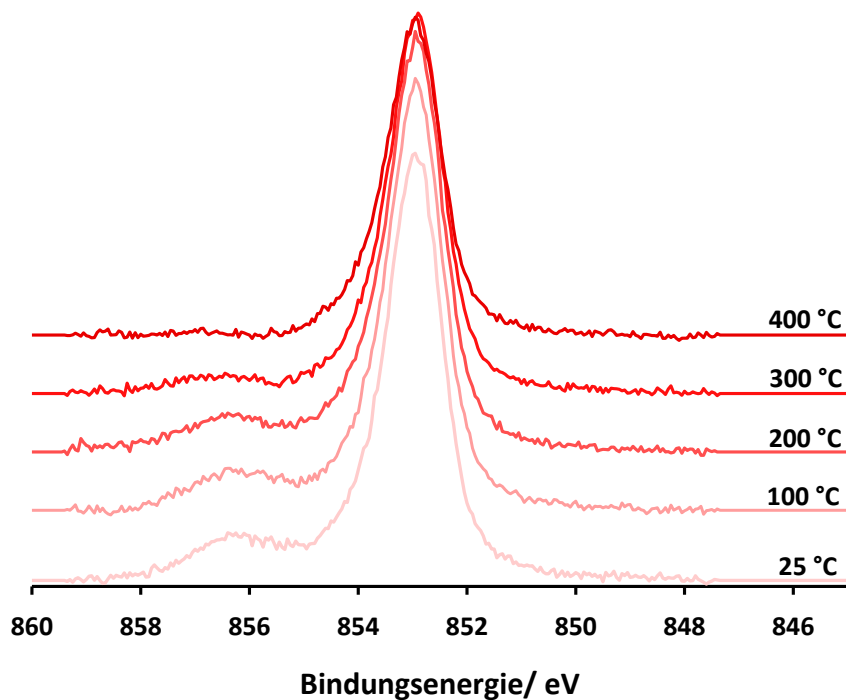


Abb. 23 Temperatur aufgelöste Photoelektronenspektren der Ni 2p Elektronen mit dem Spin 3/2 des Katalysators Ni₃B-NiCl₂-EtOH.

Beim Betrachten der B 1s Elektronensignale fällt deutlich auf, dass die Intensität der Boroxidspezies mit dem Verschwinden der Nickeloxidspezies sehr stark zunimmt. Ab einer Temperatur von T=200 °C kann sogar eine Verschiebung des B 1s Elektronensignals der Boroxidspezies bei 192,2 eV zu höheren Bindungsenergien beobachtet werden (193,2 eV).

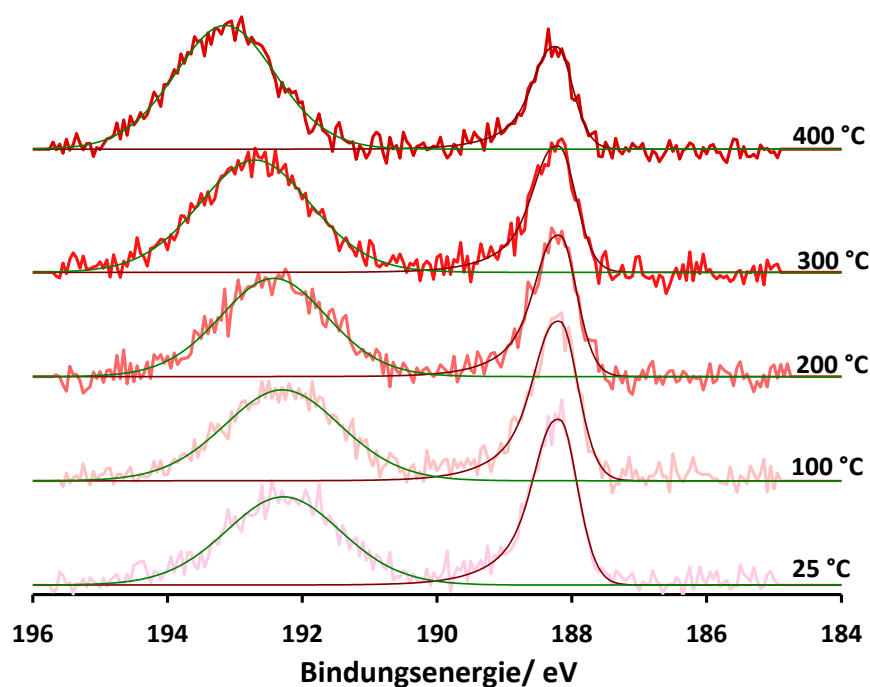


Abb. 24 Temperatur aufgelöste Photoelektronenspektren der B 1s Elektronen des Katalysators Ni₃B-NiCl₂-EtOH.

Neben der Verschiebung des Signals der B 1s Elektronen des in der Boroxidspezies gebundenen Bors ist eine sukzessive Abnahme des B 1s Elektronensignals des im Nickelborid gebundenen Bors ersichtlich. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass ab einer Temperatur von $T=300\text{ °C}$ eine Redoxreaktion zwischen Nickelborid und Nickeloxid durch die Übertragung von Oxidionen stattfindet. Offenbar entsteht bei dieser Reaktion B_2O_3 (B 1s; 193,1 eV), wodurch das Signal zu höheren Bindungsenergien verschoben wird. Die Verschiebung des B 1s Elektronensignals der oxidischen Spezies könnte auch durch eine Dehydratisierung vorliegender Borsäurederivate (H_3BO_3 , H_2BO_2 oder HBO_2) unter der Bildung von Boroxid bedingt sein. Aus den Messungen kann geschlussfolgert werden, dass eine derartige Temperaurbehandlung nicht nur zur Kristallisation des Materials führt, wie es bisher für amorphe Nickelboride aus PXRD Messungen bekannt war, sondern auch Redoxreaktionen begünstigt werden könnten. Als weitere Beobachtung wurde eine Druckerhöhung in der Probenkammer während der Heizperiode festgestellt. Auf der Grundlage der in den Abb. 23 und Abb. 24 dargestellten Messergebnissen können folgende mechanistische Wege postuliert werden: Beim Aufheizen der Probe entweicht der in dem Material gebundene Wasserstoff ab einer Temperatur von $T=100\text{ °C}$, wodurch ein Druckanstieg in der Kammer beobachtet wurde. Gleichzeitig findet ein Platzwechsel der Oxidionen aus

Ergebnisteil und Diskussion

Nickeloxid zu Bor in Nickelborid statt, wodurch eine Oxidation zu Boroxid erfolgt. Zusammenfassend wurden mit Hilfe der Katalysatoranalyse durch Photoelektronenspektroskopie in den meisten Fällen, sowohl zwei unterschiedliche Nickel- (Nickeloxid und Nickelborid) in der Nickel 2p 3/2 Region, als auch zwei unterschiedliche Borspezies (bedingt durch BO_2^- und Nickelborid) in der B 1s Region als Hauptkomponenten nachgewiesen. Des Weiteren enthielten die Katalysatoren Spuren an Fremdelementen Natrium, Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor, die aus der Synthese stammten. So wurde ein erhöhter Kohlenstoffanteil beispielsweise in Katalysatoren festgestellt, bei denen $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ als Metallsalzprecursor verwendet wurde. Bei der Verwendung von Nickelchlorid als Metallsalzprecursor war die Oberfläche je nach Lösungsmittel und Waschvorgang mehr oder weniger stark mit NaCl verunreinigt. Der Oxidgehalt des Materials bestand einerseits aus Nickeloxid und den jeweiligen Boroxiden (NaBO_2 , B_2O_3 oder $\text{B}(\text{OR})_3$). Der Anteil an Restlösungsmittel war bei allen Proben sehr gering, welches ebenfalls durch die XPS-Messungen bestätigt werden konnte. Aus den Ergebnissen ging weiterhin hervor, dass der verwendete Waschvorgang den Restsalzgehalt des Katalysators merklich verringern kann. Ein zu intensives Waschen mit Wasser wirkt sich jedoch nachteilig auf den im Material gebundenen Wasserstoff durch die Hydrolyse der vorliegenden BH-Bindungen aus (vergl. TPR-Nachweis für das Vorhandensein oxidierter Metall-Spezies im Material und TPD-Untersuchung der Wasserstoffabgabe). Als Zwischenergebnis kann daher festgehalten werden, dass die katalytische Aktivität der amorphen Nickelboride stark mit dem Gehalt an NiBH-Spezies korreliert. Werden folglich BH-Spezies hydrolysiert, so führt das zur Bildung von Boroxid, das durch ein weiteres Waschen mit Wasser ausgetragen wird. Das Waschen mit Wasser führt letztlich zu einer Abreicherung des Gesamtborgehalts im Material. Aufgrund der Unterschiede zwischen den bekannten Herstellungsmethoden und insbesondere der Waschvorgänge, werden in der Literatur häufig verschiedenartige Nickel-Bor-Verhältnisse durch elementaranalytische Methoden festgestellt.

3.1.4 TPR-Nachweis für das Vorhandensein oxidierter Metall-Spezies im Material

Die temperaturprogrammierte Reduktion stellt eine sehr aussagekräftige und schnelle Methode zur Charakterisierung des amorphen Nickelborids nach der Synthese dar. Mit einer zuvor mit CuO kalibrierten Apparatur lassen sich die Anteile verschiedener

Ergebnisteil und Diskussion

oxidierter Spezies sehr genau und quantitativ bestimmen. Dieses Verfahren ermöglicht es, unvollständig umgesetzte Metallprecursorsalze (NiCl_2) sowohl an der Oberfläche als auch im Bulkmaterial nachzuweisen. Die Routineüberprüfung des hergestellten Materials ist für die weiteren Elementaranalysen (ICP-OES) bedeutsam, da die Bestimmung des Ni/B-Verhältnis ansonsten durch Verunreinigungen fehlerbehaftet wäre. Die in Abb. 25 dargestellten TPR-Experimente wurden mit 31,6 mg des jeweiligen Katalysators bei einer Temperaturrampe von $\beta=10$ K/min in einem Temperaturbereich von $T=30$ °C-530 °C durchgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit der N_2/H_2 -Gas Mischung betrug bei allen Experimenten 80 ml/min mit einem Wasserstoffanteil von 6 %. Die Probe des in Ethanol hergestellten Katalysators weist deutliche Verunreinigungen an Nickelchlorid bei einem Maximum bei $T=220$ °C auf. In dem in Methanol hergestellten Katalysator konnten neben Verunreinigungen an Nickelchlorid auch geringe Anteile an Nickeloxid bei einem Maximum bei $T=375$ °C (vergleiche grüne Kurve) nachgewiesen werden.

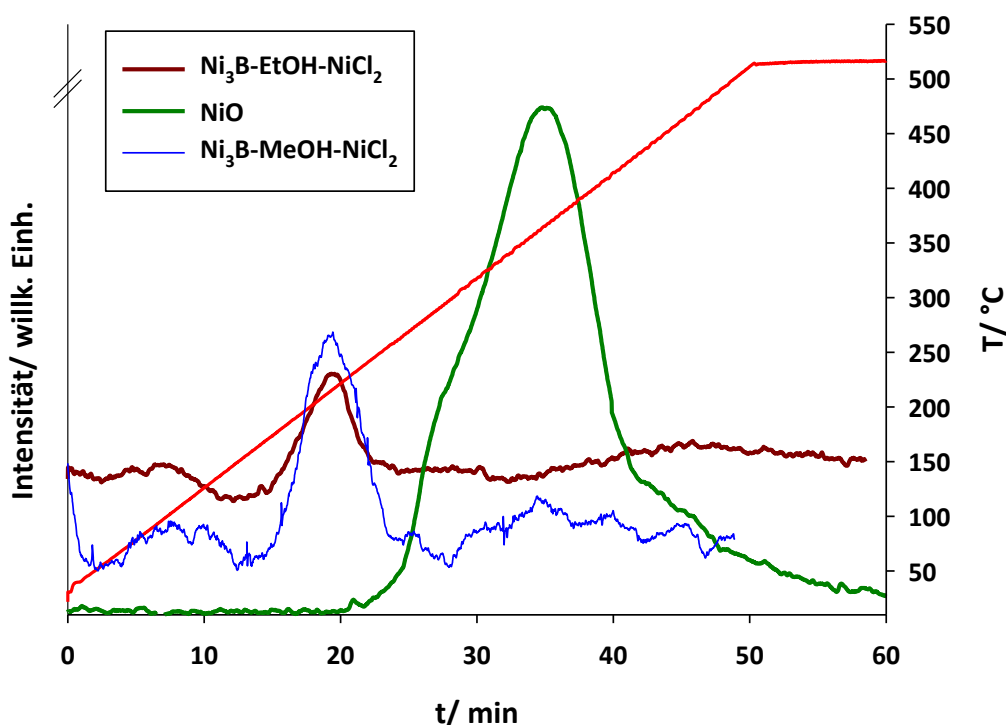


Abb. 25 TPR-Experiment von $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$ und $\text{Ni}_3\text{B-MeOH-NiCl}_2$.

Bei allen übrigen getesteten Katalysatoren wurde kein Nickelchlorid in den Proben unmittelbar nach der Synthese nachgewiesen. Die unvollständige Umsetzung des Ausgangsstoffes NiCl_2 ist möglicherweise auf die schlechte Löslichkeit des Salzes in dem absolut wasserfreien Lösungsmittel begründet. Beide Katalysatoren zeigen trotz

Ergebnisteil und Diskussion

der Chlorid-Verunreinigungen eine relativ hohe katalytische Aktivität bei der Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3 in Triethylamin. Des Weiteren konnte kein Leachingverhalten der Materialien beobachtet werden. Eine exakte Zuordnung der Maxima ist bei den durchgeführten Messungen problematisch, da in amorphen Nickelborid sowohl Bulkoxide als Oberflächenoxide nach der Synthese vorliegen. Die Oberflächenoxide können als geträgerte Oxide angesehen werden, deren Reduktionstemperatur zum jeweiligen reinen Bulkoxid unterschiedlich ist. Die Zuordnung der Maxima bzw. der Nachweis von Borsauerstoffspezies kann zusätzlich durch XP-Spektren erfolgen (siehe 3.1.9). Aus der Abb. 25 ist ebenfalls ersichtlich, dass eine Abgabe des gebundenen Wasserstoffs durch die Temperaturbehandlung erfolgte. Eine Wasserstoffabgabe ist durch einen negativen Ausschlag der Detektorspannung in der Abb. 25 bei $T=40\text{ °C}$ und 140 °C ansatzweise erkennbar.

Die Auswertung der Messungen zeigte, dass im Material Oberflächenhydride (Nickelhydridspezies) mit einer Desorptionstemperatur von $T=40\text{ °C}$ und chemisch gebundene Wasserstoffspezies mit einer Zersetzungstemperatur von $T=140\text{ °C}$ vorliegen (vergleiche TPD-Experimente TPD-Untersuchung der Wasserstoffabgabe). Bei den TPR-Untersuchungen des Palladium enthaltenden Katalysators NiB-Pd-MeOH/H₂O-NiCl₂ konnten zwei sich überlagernde Wasserstoffabgabeeffekte mit einem Maximum von $T=64\text{ °C}$ und einem Maximum von $T=85\text{ °C}$ festgestellt werden. Während der Abkühlphase wurde eine Wasserstoffwiederaufnahme bei einer Temperatur von $T=60,4\text{ °C}$ nachgewiesen (siehe Abb. 26). Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass in dem Katalysator metallisches Palladium vorliegt, welches in der Abkühlphase deutlich Wasserstoff aufnimmt. Der NiB-Pd-MeOH/H₂O-NiCl₂ Katalysator erwies sich im Hydrodehalogenierungsexperiment als verwendbar.

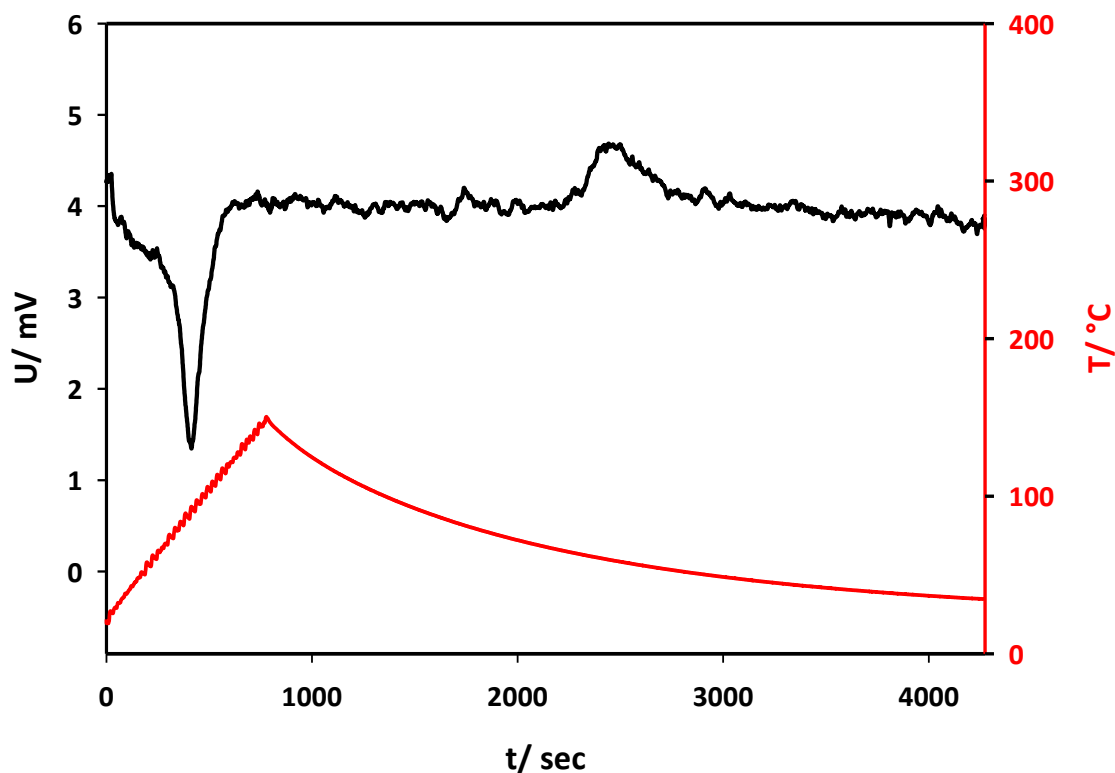


Abb. 26 TPR-Experiment mit 10,3 mg des NiB-Pd-MeOH/H₂O-NiCl₂ Katalysators.

Die Hydrodehalogenierung von Et₃NBX₃ (X= Cl, Br, I) stellt hohe Anforderungen an den eingesetzten Katalysator, da eine Vergiftung der Oberfläche durch Bildung von NiX₂ (X= Cl, Br, I) während der Reaktion auftreten kann. Die TPR eignet sich daher ebenfalls zur Überprüfung der Katalysatorstabilität, sodass bereits geringe Veränderungen des Katalysators an der Oberfläche bzw. im Bulkmaterial festgestellt werden können. Die Ergebnisse stimmten mit den jeweiligen XPS-Messungen weitestgehend überein, sodass beide Methoden zur Charakterisierung von amorphen Nickelboriden verwendet werden können. Eine Korrelation zwischen den TPR-Ergebnissen und der jeweiligen Katalysatoraktivität konnte ebenfalls bestätigt werden. Zur Detektion des im Material gebundenen Wasserstoffs ist die Methode jedoch wesentlich unempfindlicher als die entsprechende TPD-Messung. Es sei daher an dieser Stelle auf das Kapitel 3.1.6 hingewiesen.

3.1.5 DSC-Untersuchung der Phasenumwandlung

Das amorphe Nickelborid (Ni₃B-NiCl₂-EtOH) zeigt in der DSC Messung (Abb. 27) im Temperaturbereich zwischen T=100 °C und 200 °C ein schwaches exothermes Signal mit einer Onsettemperatur von T=113 °C (-24,7 J/g) (vergleiche Ergebnisse TPD). Nach der Wiederbeladung mit Wasserstoff konnte ein äquivalenter Effekt gezeigt und die Reversibilität der Aufnahme bzw. Abgabe des Wasserstoffs bestätigt werden. Die Breite

Ergebnisteil und Diskussion

des Signals resultiert aus den verschiedenen Bindungszuständen des Wasserstoffs im amorphen Nickelborid. Das Signal ab 335 min resultiert aus einem gerätebedingten Umschalteffekt.

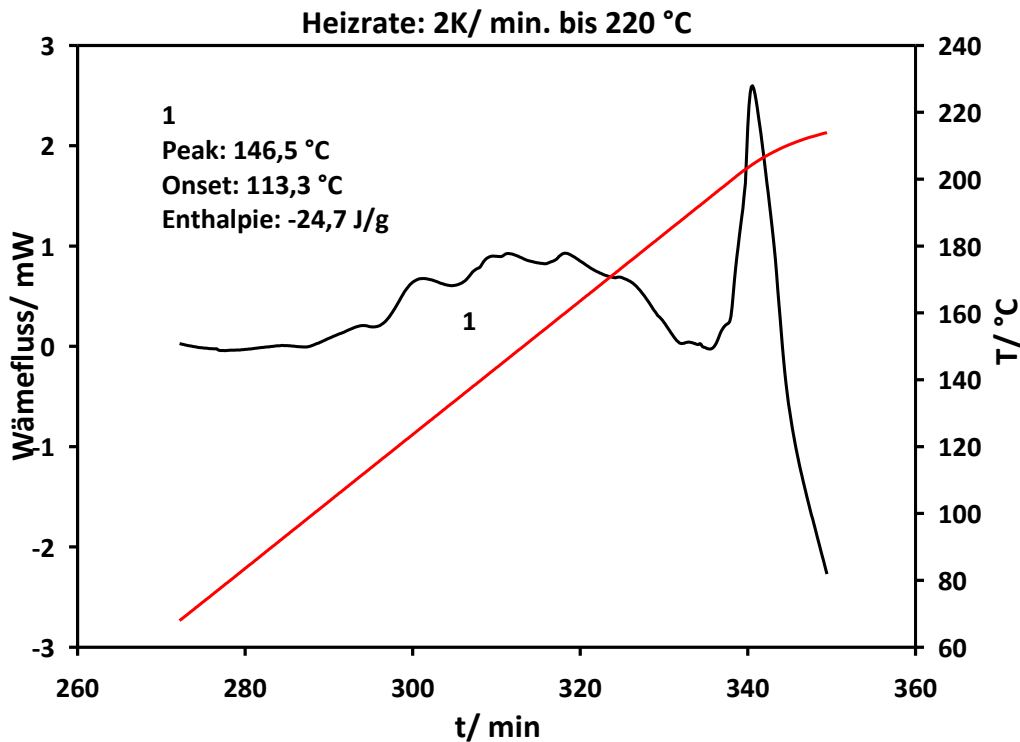


Abb. 27 DSC-C80-Messung von amorphen Nickelborid mit einer Heizrate von $\beta=2$ K/min.

Die Untersuchung des Temperaturbereichs oberhalb von $T=220$ °C wurde mit einem Sensys TGA/DSC Kalorimeter (Setaram) untersucht (siehe Abb. 28). Das Signal des Wärmeflusses zeigt bis $T=200$ °C einen gerätebedingten Umschalteffekt. Das schmale Signal mit einer Onsettemperatur von $T=275$ °C deutet auf eine stark exotherme Umwandlung im Festkörper hin. Dieser Effekt konnte auf die Kristallisation des aus Ethanol hergestellten, amorphen Materials zurückgeführt werden. PXRD Untersuchungen zeigten, dass durch die ablaufende Reaktion die thermodynamisch stabilere, kristalline Ni_3B -Phase und elementares Nickel entstehen, welches durch einen Magneten abgetrennt werden konnte (vergleiche Kapitel 3.1.8).

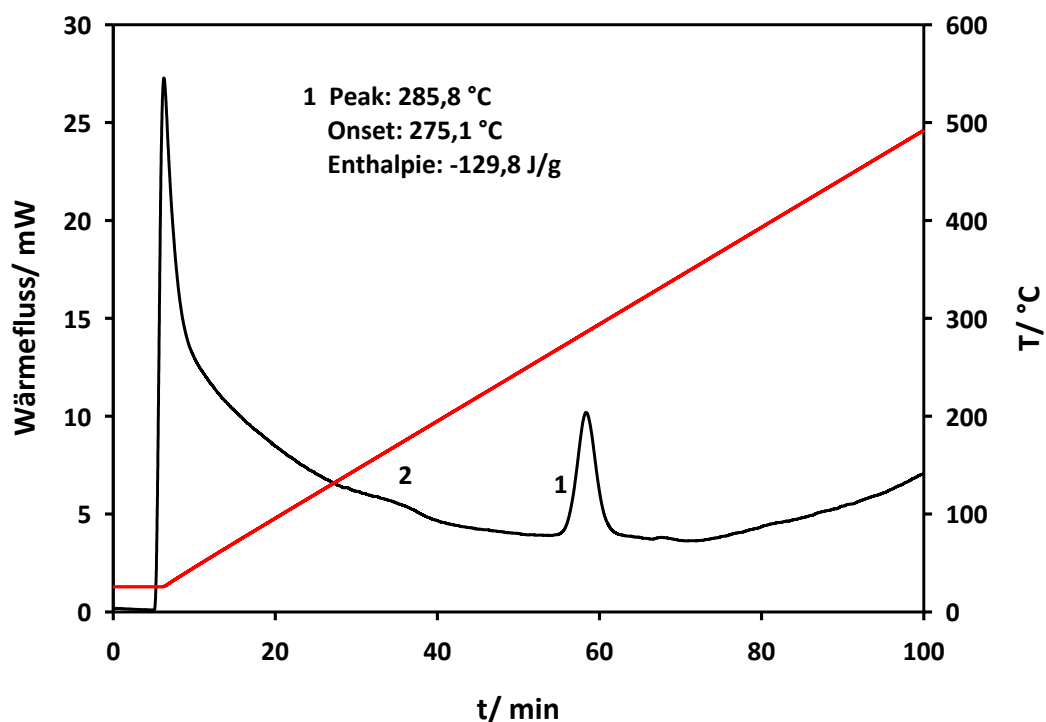


Abb. 28 DSC im Temperaturbereich zwischen $T=25\text{ °C}$ - 500 °C mit einer Heizrate von $\beta=5\text{ K/min}$.

Abb. 28 zeigt ebenfalls den schwach exothermen Wasserstoffabgabeeffekt (Nr.2) dessen Maximum bei ca. $T=145\text{ °C}$ lokalisiert ist. Die quantitative Auswertung beider Effekte ist nur schwer möglich, da keine molare Masse des amorphen Materials bekannt ist. Der Vergleich mit den TPD-Messungen in Punkt TPD-Untersuchung der Wasserstoffabgabe zeigt, dass die Kristallisation ebenfalls zur weiteren Wasserstoffabgabe führt, sodass davon auszugehen ist, dass eine vollständige Neuordnung des Festkörpers stattfindet.

3.1.6 TPD-Untersuchung der Wasserstoffabgabe

Die TPD (Temperaturprogrammierte Desorption/ Zersetzung) wurde durchgeführt, um die verschiedenen Bindungssituationen des Wasserstoffs im amorphen Nickelborid und an der Oberfläche nachzuweisen. Wie bereits im TPR-Kapitel erwähnt, findet eine stufenweise Abgabe des Wasserstoffs während einer thermischen Behandlung der Probe im Stickstoffstrom statt. Mit Hilfe der in diesem Kapitel beschriebenen Experimente soll ebenfalls eine Bestimmung des Wasserstoffgehalts bzw. die Wasserstoffaufnahme-/Abgabecharakteristik der Proben untersucht werden. Elementares Nickel ist als Übergangsmetall der Katalysatorgruppe dafür bekannt, relativ instabile Oberflächenhydride zu bilden. ^[150] So wurden bei Nickel dreifach gebundener Wasserstoff ^{[146], [147]} und vierfach gebundener Wasserstoff ^{[148], [149]} nachgewiesen.

Ergebnisteil und Diskussion

Einige Nebengruppenmetalle haben die Eigenschaft, den Wasserstoff bei der Adsorption dissoziativ zu spalten, ^[150] sodass der Wasserstoff meist nach der Dissoziation als chemisorbiertes an der Oberfläche vorliegt. In der Abb. 29 sind verschiedene, für Übergangsmetalle typische Wasserstoffadsorptionsplätze schematisch dargestellt.

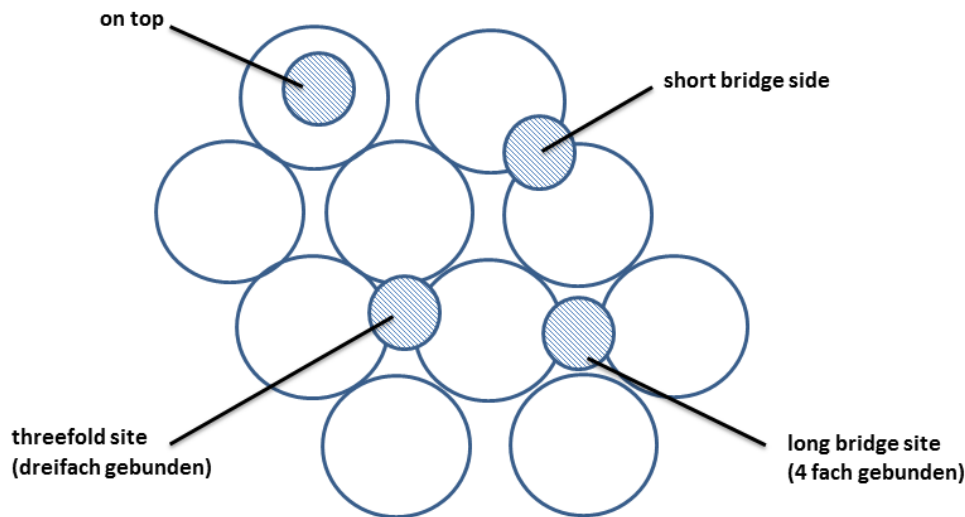


Abb. 29 Wasserstoffadsorptionsplätze an Metalloberflächen aus ^[150].

Anhand der eigenen H₂-TPD-Studien an amorphen Nickelboriden konnte gezeigt werden, dass im Material verschiedenartig gebundene Wasserstoffspezies vorliegen, deren Abgabe/ Zersetzung bei charakteristischen Temperaturen stattfand. Es konnte neben dem an der Oberfläche adsorbiertem Wasserstoff ein größerer Anteil an chemisch gebundenem Bulkwasserstoff nachgewiesen werden. Die Detektion des aus der Probe durch thermische Behandlung freigesetzten Wasserstoffs erfolgte mit einem Prozessmassenspektrometer bzw. einem WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor). In Abb. 30 ist die Wasserstoffabgabe des amorphen Nickelborids (Ni₃B-NiCl₂-EtOH) und des kristallinen Ni₂B dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass das amorphe Material in einem Temperaturbereich zwischen T=20 °C-400 °C Wasserstoff abgibt. Jedes dargestellte Maximum kennzeichnet eine unterschiedliche Bindungssituation des in der Probe gebundenen Wasserstoffs. Das erste Maximum der blauen Kurve (kommerzielles Ni₂B) liegt bei T=45° C. Die geringe Wasserstoffmenge und die niedrige Abgabetemperatur lassen hier auf eine an der Oberfläche schwach gebundene Spezies schließen. Dieser Oberflächeneffekt wurde auch bei einer kristallisierten Probe nach der Wiederbeladung im Anschluss an das Experiment in Abb. 30 beobachtet. Im Gegensatz zu den in der Literatur bekannten TPD-Studien, kann mit dem hier angeführten Vergleich eindeutig

Ergebnisteil und Diskussion

bewiesen werden, dass bei amorphem Nickelborid nicht wie in der Literatur [126] und [100] behauptet, ausschließlich reine Oberflächen-Wasserstoff-Spezies vorliegen, sondern im Bulk gebundenen Wasserstoff existiert. Amorphes Nickelborid zeigt weiterhin Wasserstoffabgabemaxima bei $T=150\text{ °C}$ und 250 °C sowie 350 °C , welche auf chemisch gebundenen Wasserstoff im Bulk hindeuten. Aufgrund der niedrigen Abgabetemperatur könnte es sich bei dem beobachteten 150 °C -Maximum um die Abspaltung des Wasserstoffs aus einer Ni-H-B Wasserstoffbrücke handeln (vergl. IR-Spektroskopische Untersuchung zur Aufklärung der Bindungssituation des Wasserstoffs in amorphen Nickelboriden). Das Abgabemaximum bei $T=250\text{ °C}$ weist auf deutlich fester gebundene Bor- Wasserstoffspezies hin. Bei einer Temperatur von $T=350\text{ °C}$ erfolgte schließlich die Kristallisation der Probe unter weiterer Freisetzung von Wasserstoff aus vermutlich tieferen Schichten. Nach der Kristallisation war eine vergleichsweise langsame Wasserstoffabgabe festzustellen, die wohl auf einer Diffusion des durch die Kristallisation eingeschlossenen Wasserstoffs beruht.

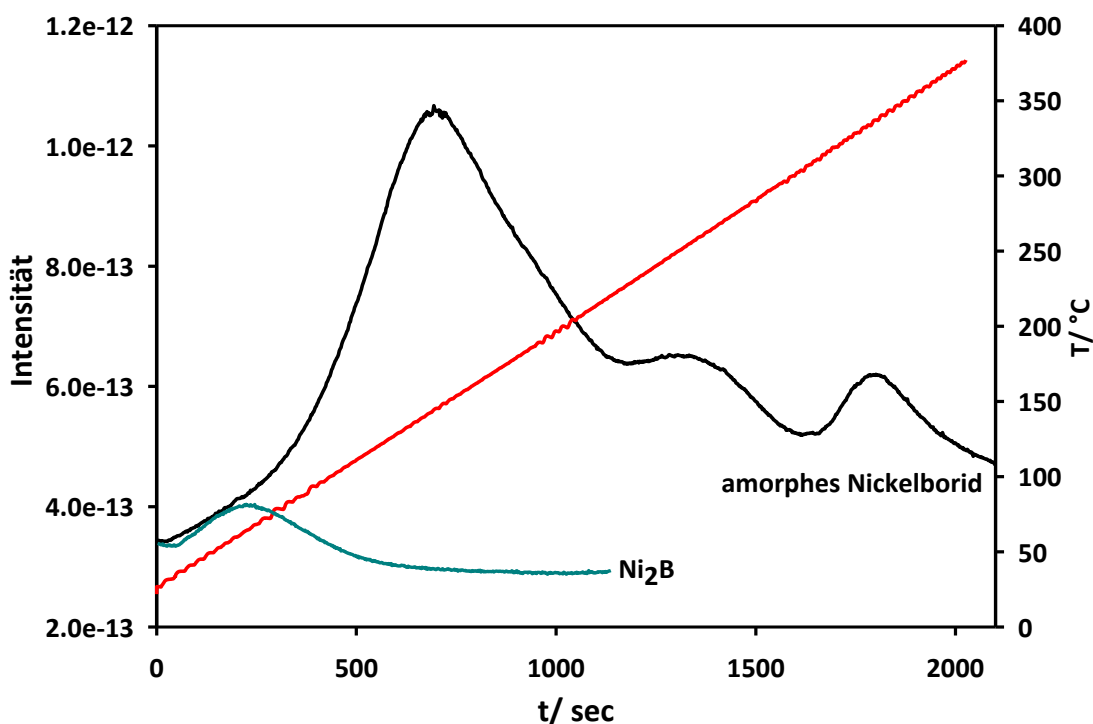


Abb. 30 Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffabgabe bei amorphen $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$ (schwarz) und bei kristallinem Ni_2B (blau) Heizrate $\beta = 10\text{ K/min}$, $V(\text{N}_2) = 20\text{ ml/min}$, $M/Z = 2$.

Aus der obigen Messung geht ebenfalls hervor, dass bei amorphen und kristallinen Nickelboriden gravierende Unterschiede zwischen den gemessenen Wasserstoffgehalten vorliegen. In den folgenden Experimenten soll anhand der bereits in Kapitel 3.1.1 verwendeten und unterschiedlich hergestellten Katalysatoren untersucht werden, in

Ergebnisteil und Diskussion

welchem Rahmen die gewählten Synthesebedingungen einen Einfluss auf das Wasserstoffabgabeverhalten des jeweiligen Katalysators haben. In der folgenden Abbildung sind einige Wasserstoffabgabekurven der in dieser Arbeit unter verschiedenen Synthesebedingungen hergestellten Katalysatoren dargestellt.

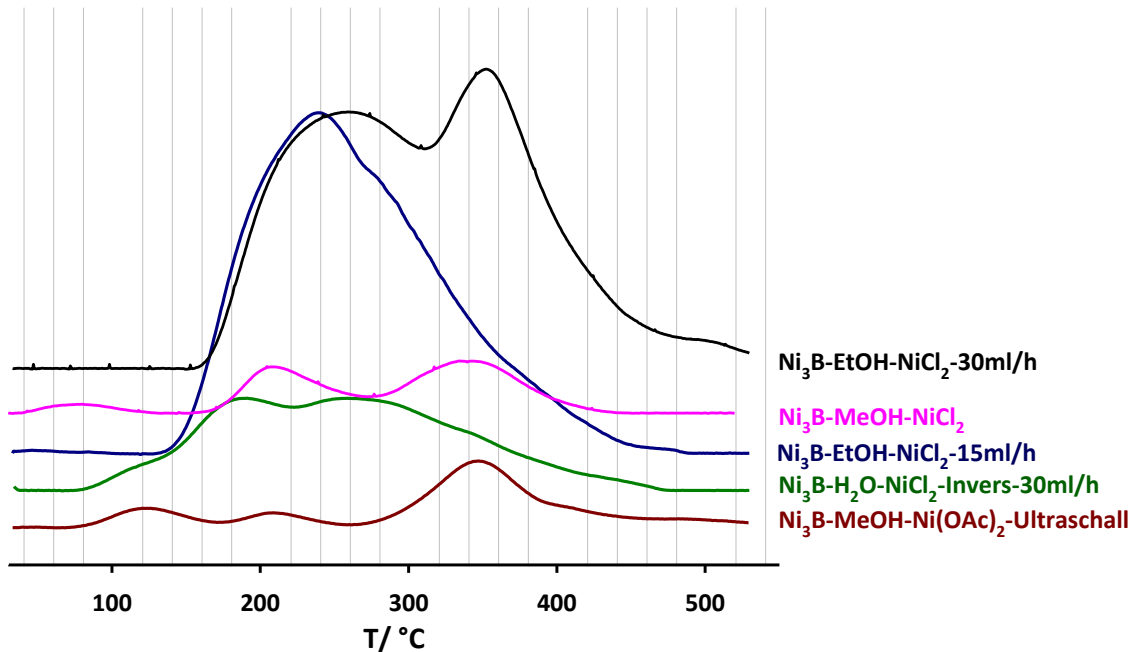


Abb. 31 TPD-Kurven $V(\text{N}_2)=20\text{ ml/min}$, Einwaage 18mg, $\beta=10\text{ K/min}$.

Die jeweiligen Materialien unterscheiden sich deutlich in ihrer Wasserstoffabgabecharakteristik. Einerseits variiert die durch thermische Behandlung freigesetzte Menge an Wasserstoff und andererseits existieren Abgabemaxima, die sich in ihrer Anzahl und Lage deutlich unterscheiden. Die im Lösungsmittel Ethanol erhaltenen Verbindungen weisen beispielsweise deutlich höhere Wasserstoffgehalte als die Verbindungen auf, welche aus Wasser erhalten wurden. Aus den Messungen geht weiterhin hervor, dass der eingesetzte Metallsalzprecursor eine untergeordnete Rolle in Bezug auf die im Material gebundene Wasserstoffmenge hat. Zur Quantifizierung der abgegebenen Wasserstoffmenge wurde die in Abb. 16 dargestellte Apparatur mit einem WLD-Detektor verwendet. Die Kalibrierung erfolgte durch die Variation der Einwaage einer Referenz (NaBH_4). In der folgenden Tabelle sind die jeweiligen Wasserstoffgehalte der unterschiedlich hergestellten Katalysatoren in Gewichtsprozent (wt%) dargestellt. In Tabelle 12 sind die jeweiligen Wasserstoffgehalte verschiedenartig hergestellter amorpher Nickelboride dargestellt.

Ergebnisteil und Diskussion

Tabelle 12 Wasserstoffgehalte einiger Katalysatorproben

Probe	Wasserstoffgehalt/ wt %
Ni ₃ B-EtOH-NiCl ₂	0,47
Nickelpulver	0,00023
Raney-Nickel	0,00043
Ni ₃ B-H ₂ O-NiCl ₂	0,18
Ni ₃ B-EtOH-NiCl ₂ mit 100ml H ₂ O gewaschen	0,1
Ni ₃ B-MeOH-Ni(OAc) ₂	0,44
Ni ₃ B-EtOH-Ni(OAc) ₂	0,55
Ni ₃ B-MeOH-Ni(OAc) ₂ "dry"	0,42
Ni ₃ B-Glycerin-NiCl ₂	0,26
NiB-THF-NiCl ₂	1,68

Die Quantifizierung zeigt, dass der Gehalt der wasserstoffbindenden Spezies bezogen auf die Probeneinwaage relativ gering ist. Es ist daher davon auszugehen, dass das amorphe Nickelborid keine reine Phase darstellt, sondern lokale Unterschiede in der Zusammensetzung aufweist. Die Experimente zeigen ebenfalls, dass im Material verschiedene Bindungssituationen des Wasserstoffs existieren, da mehrere Abgabemaxima bei der thermischen Behandlung auftreten. Der Wasserstoffgehalt des Katalysators dient als ein sehr aussagekräftiges Kriterium für die katalytische Aktivität des Materials während der Hydrodehalogenierung. So weisen beispielsweise die in dem Lösungsmittel Ethanol hergestellten, wasserstoffreichen Katalysatoren eine erhöhte katalytische Aktivität auf. Es besteht ebenfalls ein weiterer Zusammenhang zwischen der bei der Hydrodechlorierung gewählten Reaktionstemperatur und der Aktivität des Katalysators, so wurde herausgefunden, dass die Reaktionstemperatur mindestens so hoch gewählt werden sollte, wie die Temperatur des in der TPD angezeigten jeweiligen ersten Maximums. Wird dieses Kriterium nicht erfüllt, so stagniert die Reaktion nach der vollständigen Bildung der ersten hydrierten Stufe (Et₃NBHCl₂). Die Weiterreaktion erfolgt erst bei der Erfüllung des Temperaturkriteriums unter der Bildung der höher hydrierten Produkte (Et₃NBH₂Cl und Et₃NBH₃). Im Kapitel 3.1.7 soll näher auf die Wiederbeladbarkeit des Materials nach der Wasserstoffabgabe eingegangen werden. Durch die Anpassung der Temperaturrampe bzw. durch die Verwendung zusätzlicher Isothermen, war es möglich, die einzelnen Maxima zu separieren und ebenfalls verschiedene Dehydrierungsgrade zu präparieren. Ziel der Untersuchungen war es herauszufinden, ob gezielt dehydrierte Zustände bei der Wiederholung des Experiments erneut eine Wasserstoffabgabe zeigten. Durch entsprechende

Ergebnisteil und Diskussion

Wiederbeladungsexperimente konnte dies bestätigt werden, wodurch indirekt bewiesen wurde, dass die einzelnen Zustände untereinander Wasserstoff austauschen können. Dieser Befund konnte ebenfalls durch die jeweiligen Wasserstoffbeladungsexperimente gestützt werden, da alle Maxima in einem Experiment nach der Beladung mit Wasserstoff bei Raumtemperatur reproduziert werden konnten. Auf der Grundlage der bisherigen Ergebnisse stellt sich nun die Frage, auf welche Art und Weise der im Bulk vorliegende Wasserstoff gebunden ist. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen könnte die Bildung von borhydridartigen Strukturen sein, in denen der Wasserstoff chemisch gebunden vorliegt. Es sei an dieser Stelle auf die in Kapitel 3.1.9 IR-spektroskopischen Untersuchungen hingewiesen, mit Hilfe derer eine genauere Ermittlung der Wasserstoffbindungssituation möglich war.

In den folgenden Experimenten wurde untersucht, ob die Hydrodehalogenierung von Et_3NBCl_3 einen direkten Einfluss auf die im Material vorliegenden Wasserstoffbindungszustände hat.

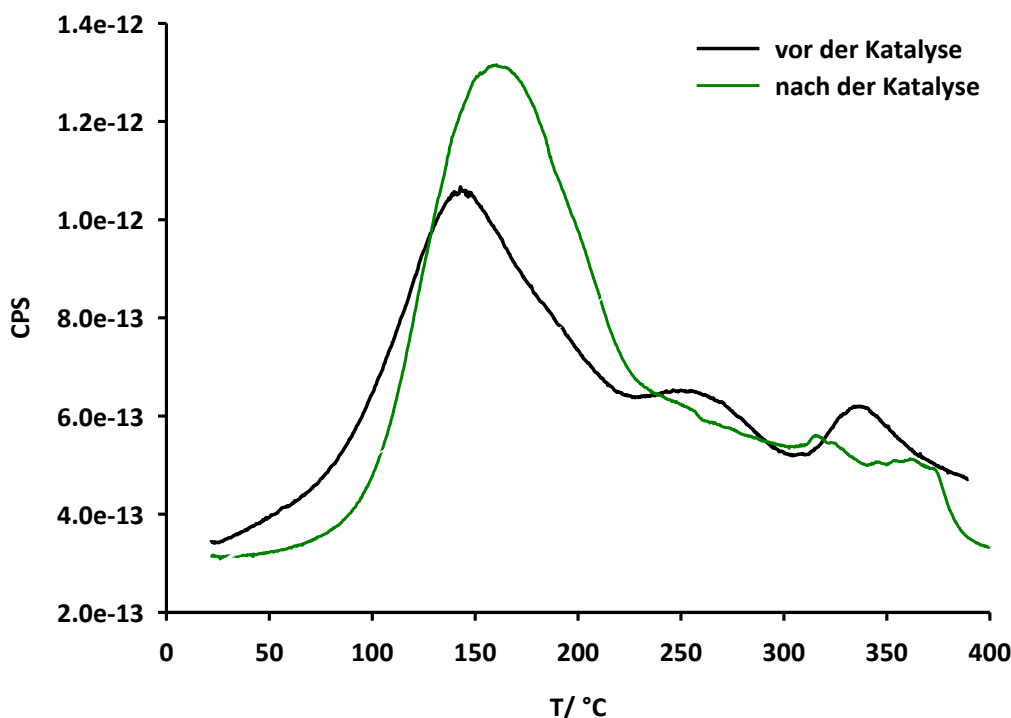


Abb. 32 TPD-MS-Experiment vor und nach der Katalyse einer $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$ Probe zwischen $T= 25$ °C und 400 °C.

So wurde im Anschluss an das Hydrodechlorierungsexperiment eine Katalysatorprobe entnommen und deren Wasserstoffabgabecharakteristik mittels TPD untersucht. In der Abb. 32 ist eine Gegenüberstellung zwischen amorphen Nickelborid nach der Synthese ($\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$) und der entnommenen Probe nach der Katalyse dargestellt. In der

Ergebnisteil und Diskussion

Abbildung ist eine deutliche Verschiebung des beim unbenutzten Katalysator beobachteten ersten Maximums bei $T=150\text{ °C}$ zu 163 °C nach der Verwendung erkennbar. Die Maxima bei $T=250\text{ °C}$ und 350 °C sind beim verwendeten Material weniger stark ausgeprägt. Die Menge des enthaltenen Wasserstoffs ist bei beiden abgebildeten Experimenten nahezu gleich, sodass davon ausgegangen werden kann, dass eine vollständige Regenerierung der Ni-H-B und der BH-Spezies unter Reaktionsbedingungen möglich ist. Zusammenfassend lässt sich daher sagen, dass amorphes Nickelborid in der Lage ist, Wasserstoff bei Raumtemperatur zu aktivieren bzw. gleichzeitig zu speichern. Diese Eigenschaft liegt nur vor, solange der amorphe Zustand des Feststoffs existiert, da die Speichereigenschaft in kristallinen Nickelboriden bzw. bei Ni verloren geht. Es konnte weiterhin mit Hilfe der TPD- Messungen gezeigt werden, dass die wasserstoffbindenden Spezies nicht irreversibel durch die Hydrodehalogenierung zerstört werden, sondern dass offenbar eine partielle Regenerierung der Struktur möglich ist.

3.1.7 Wiederbeladung des Materials mit Wasserstoff (Zyklusstabilität)

Auf der Grundlage der in Kapitel TPD-Untersuchung der Wasserstoffabgabe beschriebenen Eigenschaften soll in diesem Kapitel untersucht werden, ob die jeweiligen dehydrierten Zustände regenerierbar sind und ob die Speichereigenschaft über mehrere Be- und Entladezyklen bestehen bleibt. Dazu wurden in dem folgenden Experiment 18 mg des amorphen Nickelborids eingesetzt und die Probe 14 Be- und Entladungszyklen ausgesetzt. Die abgegebene Wasserstoffmenge ist in Abb. 33 in Abhängigkeit der Zyklenzahl dargestellt. Die Wasserstofffreisetzung erfolgte von $T=25\text{ °C}$ bis 100 °C mit einer Temperaturrampe von $\beta=10\text{ K/min}$. Die Wiederbeladung wurde bei Raumtemperatur mit einem Gasstrom bestehend aus $N_2/H_2=50:50$ ($V_{\text{ges}}=60\text{ ml/min}$) durchgeführt. Nach den ersten 6 Zyklen erfolgt eine Abnahme der Speicherkapazität um 25 %, bezogen auf den Ausgangsgehalt an Wasserstoff einer ungetemperten Probe. Danach bleibt die Menge an abgegebenen Wasserstoff nahezu konstant.

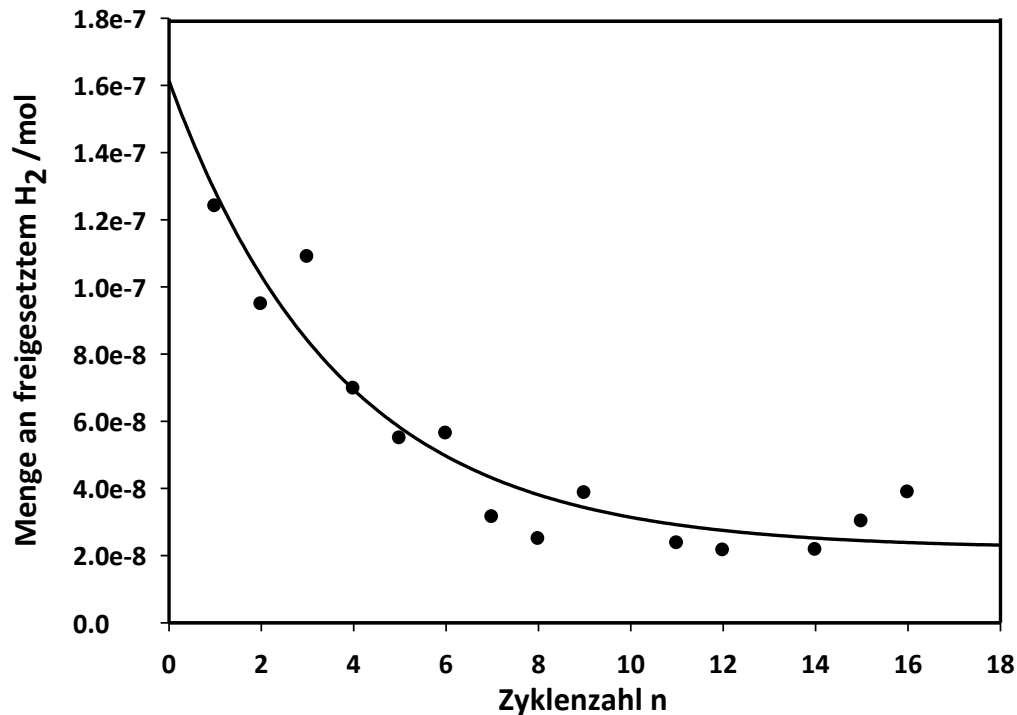


Abb. 33 Wasserstoff Be- und Entladezyklen des amorphen Nickelborids ($\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$) bis $T=100\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Zyklenstabilität wurde in einem weiteren Experiment in einem Temperaturbereich bis $T=200\text{ }^\circ\text{C}$ über 20 Be- und Entladezyklen überprüft. In Abb. 34 zeigt der Vergleich der Kurven nach 1, 10 und 20 Zyklen eine merkliche Verbreiterung des erhaltenen Desorptionspeaks. Die Speicherkapazität nimmt nach 20 Zyklen um 12 % ab. Die beobachtete Peakverbreiterung und der Verlust an Speicherkapazität weisen auf eine chemische Veränderung der Probe hin.

Ergebnisteil und Diskussion

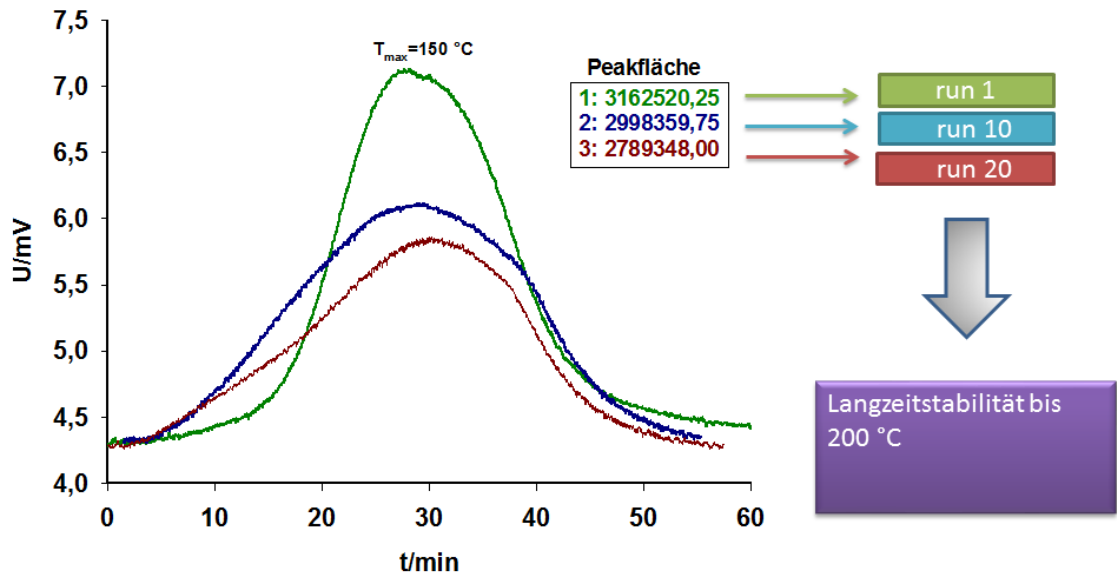


Abb. 34 TDS: Langzeitstabilität über 20 Wasserstoff Be- und Entladezyklen von amorphen NiB bis $T=200\text{ °C}$.

Die folgende Gegenüberstellung in Abb. 35 eines in Wasser hergestellten und eines in Ethanol hergestellten Katalysators verdeutlicht die großen Unterschiede hinsichtlich des Wasserstoffgehalts beider Materialien. So weist das in Wasser hergestellte Material deutlich geringere Anteile an Wasserstoff auf, jedoch zeigen beide Materialien eine ähnliche Zyklusstabilität.

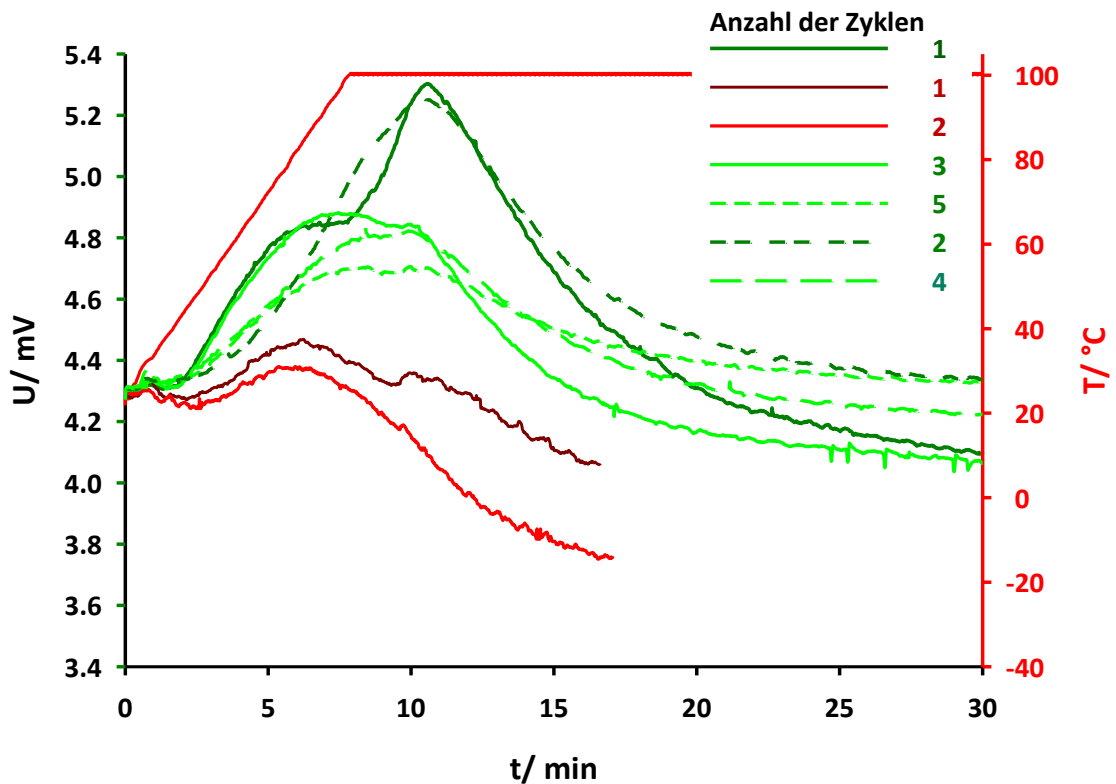


Abb. 35 Vergleich der Zyklusstabilität zwischen $\text{Ni}_3\text{B-H}_2\text{O-NiCl}_2$ (rot) und $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$ (grün) bis $T=100\text{ °C}$.

Ergebnisteil und Diskussion

Es ist weiterhin ersichtlich, dass die anfangs gemessenen Desorptionssignale beider Proben bereits nach dem ersten Zyklus in ein verbreitertes Maximum übergehen. Als eine mögliche Ursache für den Verlust der diskreten Zustände kann zum Einen eine Veränderung der Probe und zum Anderen eine unzureichende Wiederbeladung mit Wasserstoff angeführt werden. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass eine Regenerierung der diskreten Zustände unter Autoklavenbedingungen (erhöhter Wasserstoffdruck) möglich ist.

3.1.8 PXRD-Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ermöglicht den Nachweis des amorphen Charakters der untersuchten Feststoffproben. Ein wichtiges Charakteristikum der amorphen Nickelboride ist die Untergrundmodulation die durch die Nahordnung der Atome bzw. durch die gleichbleibenden Atomabstände im Material bedingt sind. Im Diffraktogramm werden aus diesem Grund stark verbreiterte Reflexe erhalten. Die Methode eignet sich weiterhin zum Nachweis kristalliner Fremdphasen (Verunreinigungen aus der Synthese) in der Probe. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Röntgenpulverdiffraktometrie aufgrund der hohen Eindringtiefe der Röntgenstrahlung nicht sensitiv für Oberflächenverunreinigungen ist.

3.1.8.1 Thermische Behandlung amorpher Nickelboride

Aus thermodynamischer Betrachtungsweise stellen nanoskalige, amorphe Nickelboride einen instabilen Zustand dar. Die Verwendung dieses Materials beschränkt sich daher auf Prozesse, bei denen die Reaktionstemperatur $T=280\text{ °C}$ nicht überschreitet, da andernfalls wie bereits von W. Chuan beschrieben wurde, eine Aggregation unter der Bildung von kristallinem Ni_3B und elementarem Nickel einsetzt. ^[118] Die Kristallisationstemperatur ist dabei stark vom Borgehalt des amorphen Nickelborids abhängig, sodass je nach Borgehalt die Kristallisationstemperatur leicht variieren kann ($T=280\text{-}350\text{ °C}$). In der folgenden Abb. 36 sind die entsprechenden Pulverdiffraktogramme vor und nach der thermischen Behandlung ($T=530\text{ °C}$ für 1h) des amorphen Materials dargestellt. Es ist eindeutig zu erkennen, dass eine vollständige Kristallisation des amorphen Nickelborids unter der Bildung von Ni_3B und Ni stattfand. Das elementare Nickel (mit x gekennzeichnet) konnte mit einem Magneten vom nicht-magnetischen Ni_3B abgetrennt werden.

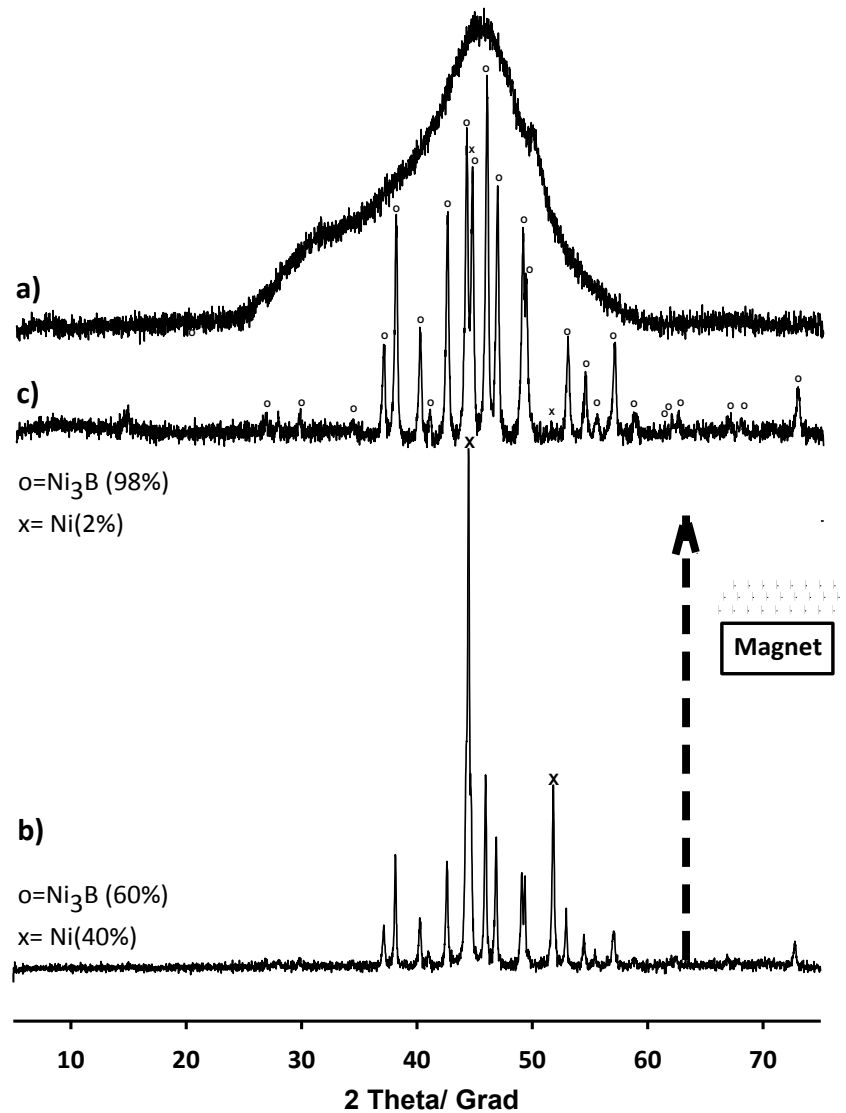


Abb. 36 Pulverdiffraktogramme von NiB-MeOH-NiCl₂: a) vor und b) nach der thermischen Behandlung (T=530 °C;1h). Diffraktogramm c) zeigt die reine Phase Ni₃B (98%) nach der Entfernung des metallischen Nickels durch einen Magneten.

Aus weiteren Experimenten ging hervor, dass amorphe Nickelboride in der Gegenwart von Luftsauerstoff ebenfalls zu einer spontanen Kristallisation neigen. Als weitere Phase wird in diesem Fall NiO nach der Kristallisation erhalten. Bei einer derartigen Umwandlung glüht die Probe rot auf und es kann eine Funkenbildung stattfinden. Die Methode der thermisch induzierten Kristallisation bietet die Möglichkeit reines kristallines Ni₃B aus amorphen Nickelboriden herzustellen, in denen Nickel gegenüber Bor im Überschuss vorliegt. Aus dem Vergleich der Untergrundmodulation beider Diffraktogramme in Abb. 36 können weitere Informationen über die Struktur des amorphen Nickelborids abgeleitet werden, da die Lage der intensivsten Reflexe der kristallisierten Probe mit dem Maximum der amorphen Probe übereinstimmen. Dies lässt auf eine ähnlich Nahordnung der Atome in beiden Proben schließen.

Ergebnisteil und Diskussion

Weiterführende Experimente zeigten, dass unterhalb von $T=280\text{ °C}$ keine scharfen Reflexe im Diffraktogramm auftraten und die amorphe Struktur erhalten blieb. Im Vergleich zu den in der Literatur bekannten Ergebnissen konnte hier eine gute Übereinstimmung der angewandten Methode gezeigt werden. ^[118] Aufgrund der relativen Unempfindlichkeit der Methode bei der Messung amorpher Substanzen eignet sich dieses Verfahren nur bedingt zum Nachweis von geringen Anteilen an Verunreinigungen. Der Nachweis von Salzeinschlüssen bzw. Verunreinigungen der Katalysatoren nach der Synthese ist jedoch zuverlässig. So können beispielsweise kristalline Verunreinigungen an NaCl , Na(OAc)_2 , NaBO_2 nachgewiesen werden, die im Fall des in Gliederungspunkt Bestimmung der katalytischen Produktivität und der Aktivität am Beispiel der Hydrodehalogenierung von Et_3NBCl_3 dargestellten Katalysators, $\text{NiB-EtOH-Ni(OAc)}_2$ zu einer starken Beeinträchtigung der katalytischen Aktivität führten. Die Methode eignet sich weiterhin zur Überprüfung des amorphen Charakters der Nickelboridproben vor und nach der Katalyse. Werden amorphe Nickelboride beispielsweise als Katalysatoren bei Prozessen mit erhöhter Temperatur $T>250\text{ °C}$ verwendet, so eignet sich die Röntgenpulverdiffraktometrie zur Sicherstellung des katalytisch aktiven amorphen Zustands vor, während und nach der katalysierten Reaktion. Da die Hydrodehalogenierung bei relativ milden Bedingungen ($T<200\text{ °C}$) durchgeführt wird, sollte die thermisch induzierte Kristallisation während der Hydrodehalogenierung in flüssiger Phase nicht stattfinden. So konnte anhand nach der Hydrodehalogenierung (bei $T=130\text{ °C}$) entnommenen Probe gezeigt werden, dass der amorphe Charakter des Materials bei der Katalyse erhalten bleibt.

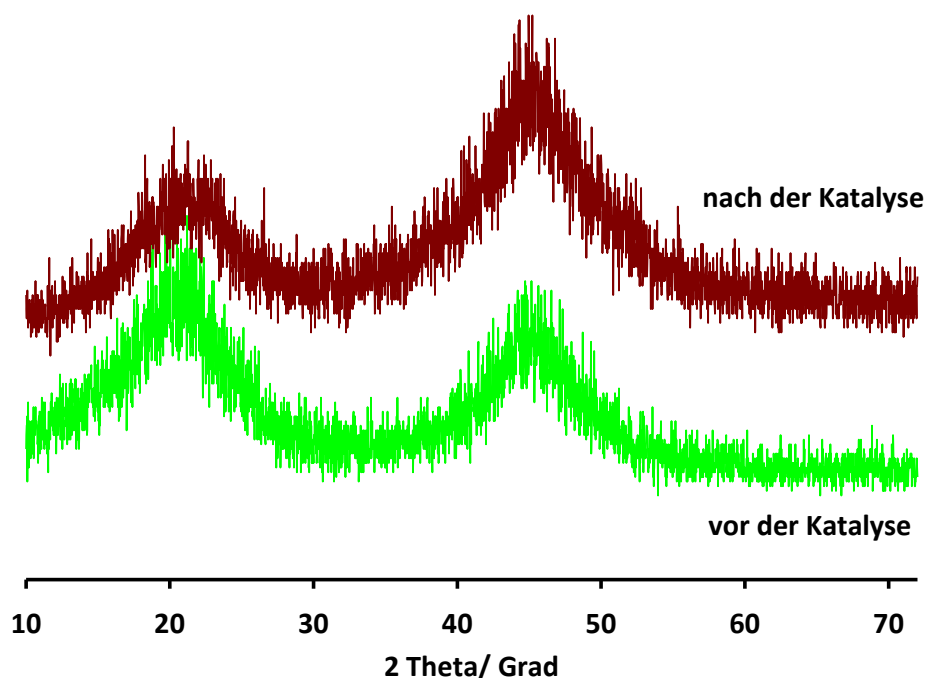


Abb. 37 PXR vor und nach der Katalyse von $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$.

In Abb. 37 sind zwei Pulverdiffraktogramme vor und nach der Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3 ($T=130\text{ °C}$) dargestellt. Aus dem direkten Vergleich beider Diffraktogramme ergeben sich keine Unterschiede. Dies lässt darauf schließen, dass der amorphe Charakter des Katalysators erhalten bleibt und das Material während der Reaktion nicht kristallisiert. Ein vergleichbares Ergebnis wurde nach einer Hydrodechlorierung bei einer Temperatur von $T=160\text{ °C}$ festgestellt. Aus den eigenen Untersuchungen ging ebenfalls hervor, dass das breite Signal bei einem Winkel von 20° 2 Theta durch die Probenpräparation (Folie oder Öl) hervorgerufen wird und nicht materialspezifisch ist. Die TPD-Untersuchungen zeigten, dass amorphes Nickelborid bis zu einer Temperatur von $T=250\text{ °C}$ in der Lage ist, Wasserstoff reversibel aufzunehmen und abzugeben. Erst nach dem Erreichen der Kristallisationstemperatur ($T=285\text{ °C}$ - 350 °C) konnte das Material keinen Wasserstoff mehr aufnehmen. Unter Zuhilfenahme von PXR-Messungen soll im Folgenden kontrolliert werden, ob es in dem Material zu Veränderungen durch mögliche Kristallisationsprozesse kommt. In Abb. 38 sind die Pulverdiffraktogramme des amorphen Nickelborids mit der Bezeichnung $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$ nach der Dehydrierung bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich dargestellt. Die Abbildung bestätigt den Erhalt der amorphen Struktur bis zu einer Temperatur von $T=220\text{ °C}$.

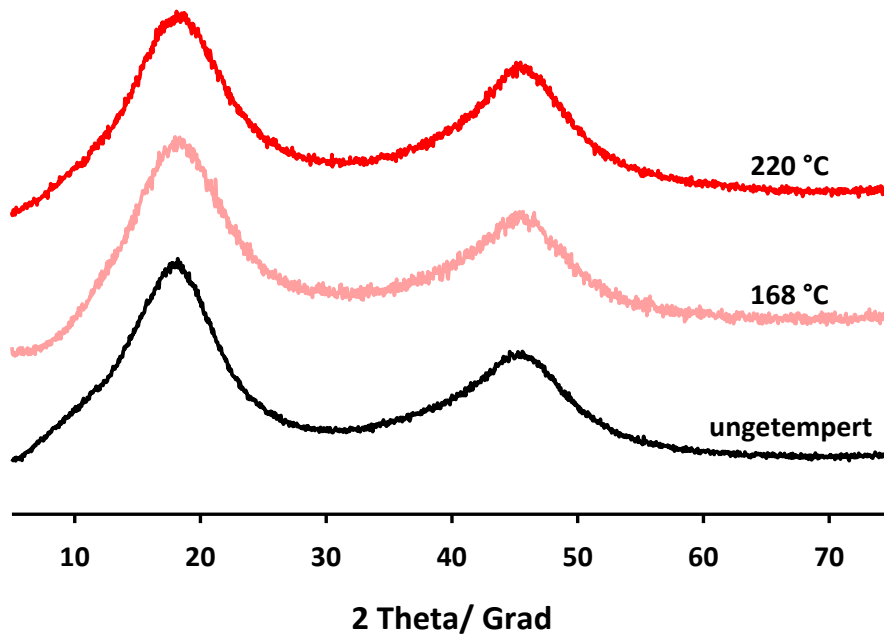


Abb. 38 PXRD von $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$ nach dem Tempern.

Das verbreiterte Signal bei einem Winkel von 20° 2θ ist durch die Probenpräparation unter Öl bedingt.

3.1.8.2 Analyse von Rest-Salzgehalten und Untersuchung der katalytischen Aktivität

Die katalytische Aktivität des amorphen Nickelborids bei der Hydrodehalogenierung korreliert mit den Restgehalten der zuvor genannten oxidischen Spezies bzw. mit den Rest-Salzgehalten (vergl. Kapitel 3.1.3). Die Messergebnisse betonen eindeutig die Wichtigkeit der richtigen Auswahl des Lösungsmittels sowie der angewandten Waschprozedur, da die jeweiligen Salze nicht nur an der Oberfläche haften, sondern auch während des Partikelwachstums Einlagerungen bilden können. Generell haben sich daher Wäschen bewährt, bei denen zunächst entgastes, destilliertes Wasser in kleinen Portionen zur Abtrennung der Salze verwendet wird. Die oftmals in der Literatur beschriebenen wasserfreien, alkoholischen Waschvorgänge führten häufig zu stark verunreinigten und katalytisch inaktiven Produkten. Im Speziellen führte die Verwendung des Ni(OAc)_2 Precursors (vergleiche $\text{Ni}_3\text{B-MeOH-Ni(OAc)}_2$) zu stärker verunreinigten Produkten mit einem erhöhten Boroxidgehalt. Die Ursache dafür liegt in der geringen Löslichkeit von NaBO_2 bzw. B_2O_3 in alkoholischen Lösungsmitteln, sodass bereits während der Synthese aus wasserarmen Lösungen unlösliche Bestandteile ausfallen, die zwangsläufig mit eingelagert werden können. Mit Hilfe von Langzeitversuchen über einen Zeitraum von 4 Wochen konnte ergänzend festgestellt

Ergebnisteil und Diskussion

werden, dass Katalysatoren mit einem höheren Boroxidgehalt ebenfalls eine höhere Vergiftungsresistenz gegenüber Halogenen oder Oxidationsmittel wie Luftsauerstoff aufwiesen. Materialien mit einem erhöhten Boroxidgehalt sind daher weniger bzw. nicht pyrophor. In der nachfolgenden Abbildung Abb. 39 sind einige Pulverdiffraktogramme verschiedenartig präparierter amorpher Nickelboride dargestellt, die gute Ergebnisse bei Hydrodehalogenierungsexperimenten zeigten. Als Referenzen wurden kristallines Boroxid (B_2O_3) und kristallines Nickelborid (Ni_3B) mit aufgeführt.

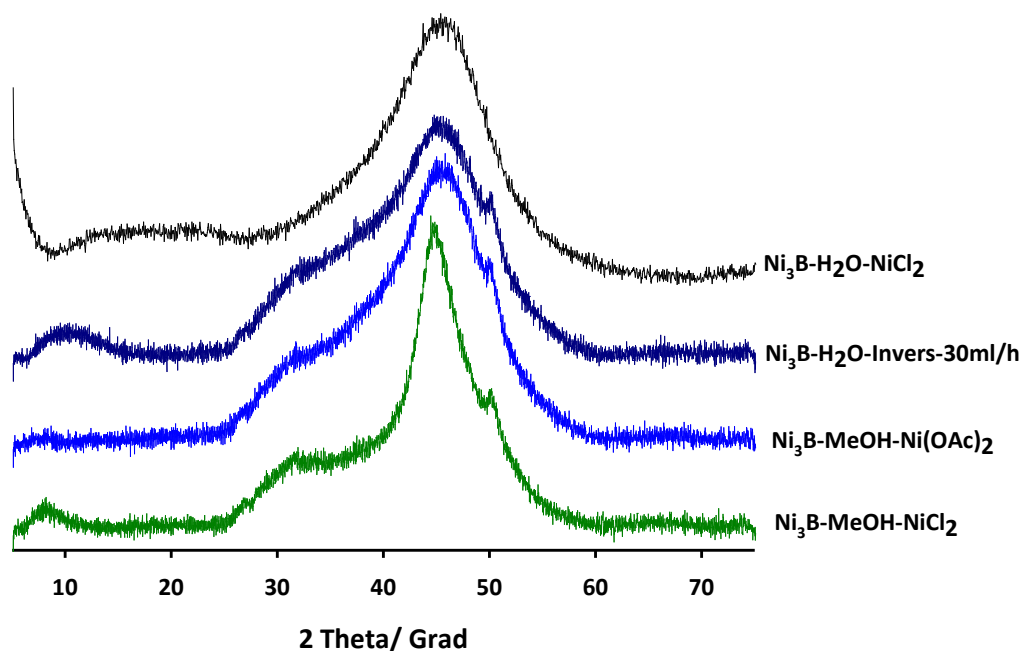


Abb. 39 PXRD verschieden hergestellter amorpher Nickelboride.

Die in Abb. 39 dargestellten Pulverdiffraktogramme weisen alle ähnliche Reflexlagen auf. Jedes Pulverdiffraktogramm besteht im Wesentlichen aus drei charakteristischen Reflexen: Die Schulter beginnend bei einem Winkel von $27^\circ 2\theta$ wird in der Literatur als amorphes Boroxid (B_2O_3) interpretiert. ^[131] Diese Annahme kann jedoch auf der Grundlage des relativ geringen Informationsgehaltes des Diffraktogramms als nicht eindeutig angesehen werden, jedoch weist der Vergleich der Untergrundmodulation der gemessenen Diffraktogramme mit den Referenzdiffraktogrammen von B_2O_3 und Ni_3B gewisse Ähnlichkeiten auf. Eine genaue Unterscheidung der vorliegenden Boroxidspezies ist aufgrund des amorphen Charakters der Verbindungen mittels der Röntgenpulverdiffraktometrie nicht möglich. An dieser Stelle sei daher auf entsprechende XPS-Untersuchungen in Kapitel 3.1.3 hingewiesen, mit Hilfe derer ein eindeutiger Nachweis für B_2O_3 erhalten wurde. Der verbreiterte Reflex mit einem Maximum von $45^\circ 2\theta$ kann der amorphen Metallboridphase zugeordnet werden. Ein

Ergebnisteil und Diskussion

vergleichbares Ergebnis wurde von M. Wang präsentiert.^[151] Das relative Maximum bei einem Winkel von $50^\circ 2\theta$ ist ein Indiz für das Vorhandensein von amorphem Nickel. Bei einer genaueren Betrachtung fällt auf, dass die Halbwertsbreiten der Reflexe verschieden sind, dies kann wiederum über die unterschiedlichen Partikelgrößen der nanoskaligen Materialien interpretiert werden. Eine genaue Bestimmung der Partikelgröße nach Scherrer ist jedoch problematisch, da in den vorliegenden Diffraktogrammen mögliche Überschneidungen mehrerer Reflexe existieren. Das in Abb. 39 dargestellte Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Ni}_3\text{B-H}_2\text{O-NiCl}_2$ weist im Gegensatz zu den anderen Diffraktogrammen keine Schulter bei $32^\circ 2\theta$. Eine mögliche Ursache hierfür liegt in der besseren Löslichkeit der Boroxidspezies im wässrigen Medium. Für alle hier dargestellten Katalysatoren konnte eine hohe katalytische Aktivität bei der Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3 nachgewiesen werden. Als besonders effektiv haben sich der Katalysatoren $\text{Ni}_3\text{B-MeOH-NiCl}_2$ und $\text{Ni}_3\text{B-H}_2\text{O-NiCl}_2$ herausgestellt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie aufgrund des amorphen und ungeordneten Charakters des Festkörpers eine Strukturaufklärung nicht möglich war. Die Methode eignete sich jedoch zur Feststellung des Nichtvorhandenseins kristalliner Verunreinigungen sowie zur Sicherstellung des amorphen Charakters.

3.1.9 IR-Spektroskopische Untersuchung zur Aufklärung der Bindungssituation des Wasserstoffs in amorphen Nickelboriden

Mit Hilfe IR-spektroskopischer Untersuchungen soll im Folgenden überprüft werden, ob der im Material vorliegende Wasserstoff innerhalb einer chemischen Bindung vorliegt oder ob es sich um einen reinen Physisorptionseffekt handelt. Aufgrund der starken Absorptionseffekte der Probe wurden nur sehr geringe Intensitäten bei der Messung von amorphen Nickelboriden erhalten. In Abb. 40 ist ein IR-Spektrum des amorphen Nickelborids ($\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$) gemessen in KBr dargestellt.

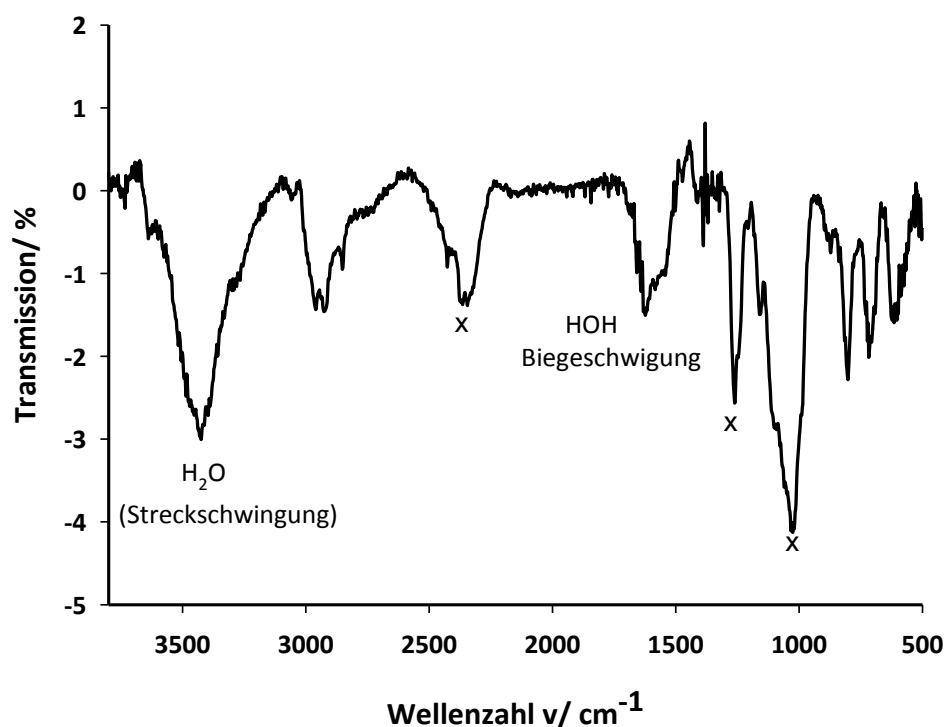


Abb. 40 IR-Spektrum von amorphem Nickelborid ($\text{Ni}_3\text{B-NiCl}_2\text{-EtOH}$) (KBr-Pressling).

Eine für BH_4^- -Spezies charakteristische Bande ist bei einer Wellenzahl von $\nu = 2300 \text{ cm}^{-1}$ lokalisiert. Die Bande bei $\nu = 1628 \text{ cm}^{-1}$ deutet auf eine HOH-Biegeschwingung von Wasser hin. Da die Proben nicht unter vollständigem Luftabschluss gemessen werden konnten. Die Bande mit einer Wellenzahl von $\nu = 1350 \text{ cm}^{-1}$ deutet auf eine BH-Streckschwingung hin, wie sie für verbrückende H-Atome bekannt ist. Die gilt auch für die Bande bei 1028 cm^{-1} . Die Existenz von BH-Spezies konnte mit Hilfe der IR-Spektroskopie für amorphe Nickelboride bestätigt werden. Es ist weiterhin ersichtlich, dass der Wasserstoffanteil in amorphen Nickelboriden mit einem Masseanteil von (0,1-0,55 wt %) (siehe Tabelle 12) relativ gering ist und eine homogene Verteilung im Material als unwahrscheinlich erscheint. Es bedarf daher weiterer Optimierungen, um definitive Beweise für chemisch gebundenen Wasserstoff mit Hilfe der IR-Spektroskopie zu erlangen. Ein weiterer Ansatz war daher eine Erhöhung des Wasserstoffanteils in diesen Materialien, um letztendlich bessere Intensitäten bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen zu erhalten. Vor dem Hintergrund der Maximierung des Wasserstoffgehalts, wurde die Synthese dahingehend verändert, als dass nunmehr absolut wasserfreie Ausgangsstoffe und Lösungsmittel verwendet wurden, um die teilweise Hydrolyse der BH-Spezies bei der Synthese zu vermeiden. Die genauen Synthesebedingungen und eine umfassende Charakterisierung der

Ergebnisteil und Diskussion

isolierten Verbindung sind in Kapitel 7.3 dargestellt. Die Auswertung der IR-Spektren dieser Verbindung lieferte eindeutige Beweise für eine Existenz von chemisch gebundenem Wasserstoff im Material. Mit Hilfe der Literatur konnten folgenden charakteristischen Schwingungsbanden identifiziert werden. ^[152] In Abb. 41 ist das dazugehörige IR-Spektrum dargestellt.

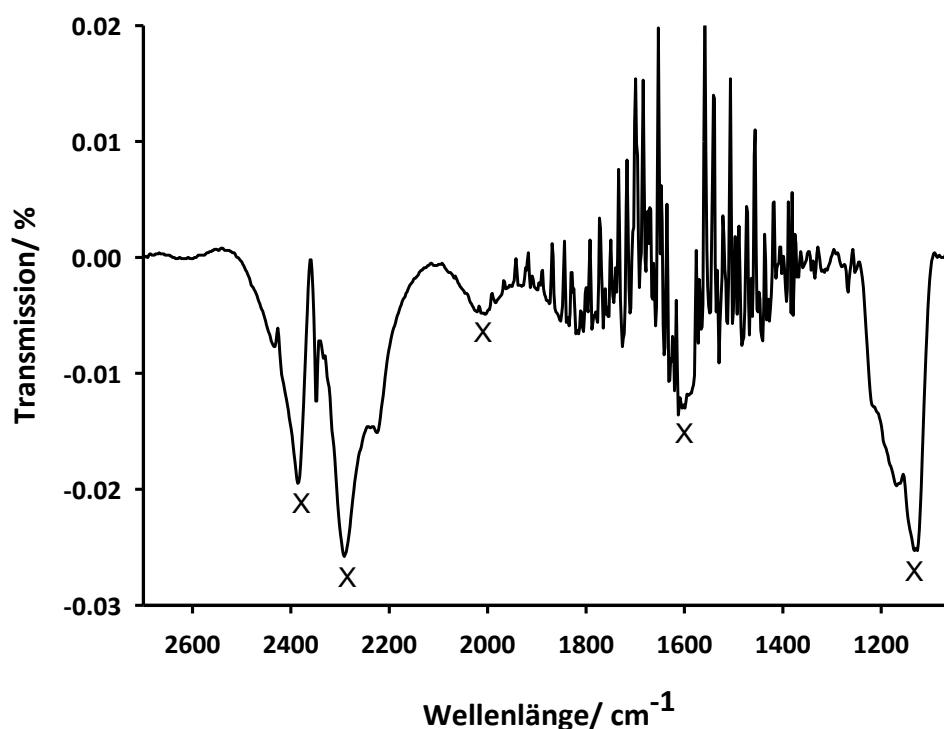
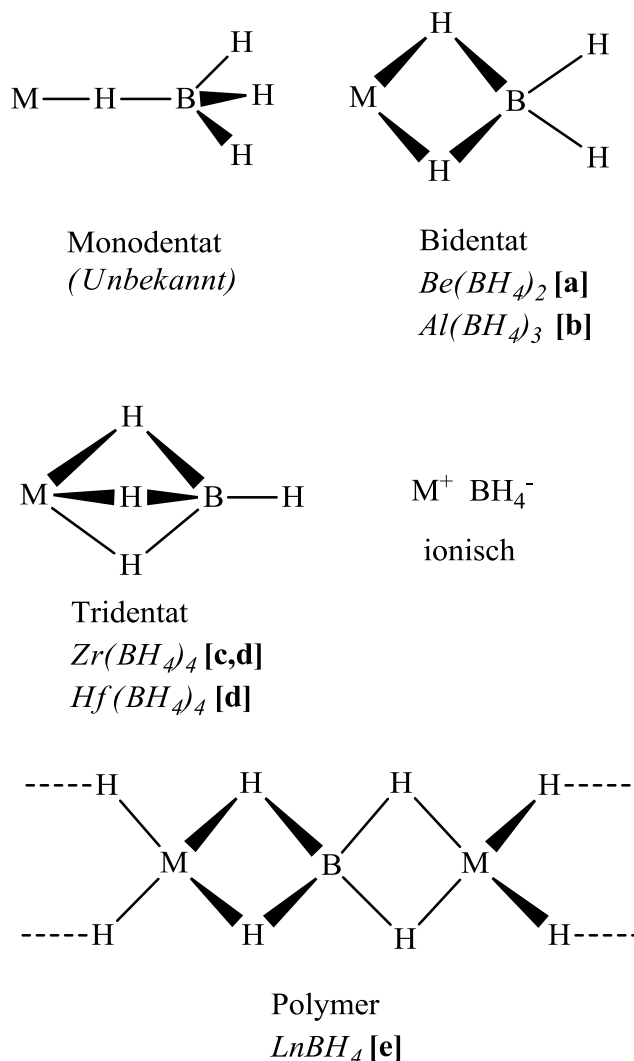


Abb. 41 IR-Spektrum der Referenzverbindung NiB₂.

Die breite Bande (Dublett) zwischen $\nu=2200-2500\text{ cm}^{-1}$ mit einer Aufspaltung von 90 cm^{-1} ist charakteristisch für die terminalen BH-Streckschwingungen. Die terminale BH-Streckschwingung setzt sich dabei aus einem symmetrischen Anteil (A_1) und einem asymmetrischen Anteil B_1 zusammen. Eine weniger intensive, sehr breite Bande liegt bei einer Wellenzahl von $\nu=2000\text{ cm}^{-1}$, welche auf eine symmetrische MH-Streckschwingung der Brückenwasserstoffe zurückgeführt werden kann. Die Bande mit einer Wellenzahl von $\nu=1600\text{ cm}^{-1}$ beschreibt die BH-Streckschwingung der Brückenwasserstoffatome des Symmetrietyps A_1 und B_2 . Besonders auffällig ist weiterhin die Bande bei $\nu=1100-1200\text{ cm}^{-1}$, bei der es sich um eine BH₂-Deformationsschwingung handelt (B_2). Aus den erhaltenen IR-Banden lässt sich die folgende Struktur für die M-H-B-Bindung ableiten, wobei Wasserstoff innerhalb einer Brückenstruktur zwischen Nickel und Bor vorkommt.

Ergebnisteil und Diskussion

Die erwähnte Struktur besitzt eine C_{3v} -Symmetrie, deren IR-aktive Normalmoden $5A_1$, $3B_1$, $3B_2$ darstellen. Dies gilt jedoch vorwiegend für eine monomolekulare Betrachtungsweise und lässt sich nicht eindeutig auf die reale Struktur übertragen. ^[152] Nach T. J. Marks wurden die in Abb. 42 dargestellten Bindungsgeometrien für Übergangmetallboranate mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachgewiesen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von K. Molvinger für NiB_2 und CoB_2 gezeigt. ^{[107], [153]}



- [a] D. S. Marynick and W. N. Lipscomb, *ibid.*, 11, 520 (1972).
 [b] A. R. Emery and R C Taylor, *ibid.*, 16, 1455 (1960),
 W. C. Price, *J. Chem. Phys.*, 17, 1044 (1948).
 [c] V. Plato and K. Hedberg, *Inorg. Chem.*, 10, 590 (1971).
 [d] T. J. Marks, W. J. Keksely, J. R. Kolb and L. A. Shimp
Inorganic Chemistry, Vol. 11, No. 10, 1972.

Abb. 42 IR-spektroskopisch nachgewiesene Bindungsverhältnisse des Wasserstoffs in verschiedenen Boranaten.

Ergebnisteil und Diskussion

Die Bindungssituation der Wasserstoffatome in amorphen Nickelboriden des Typs Ni_2B , Ni_3B , sowie in Verbindungen des Typs NiB_2 kann daher als gesichert betrachtet werden. Die eigenen Ergebnisse spiegeln diesen Sachverhalt ebenfalls wieder und bestätigen darüber hinaus eine reversible Wasserstoffabgabe und Aufnahme dieser Materialien. Die Untersuchung der NiB-Schwingung bleibt mit IR-spektroskopischen Methoden unzugänglich, es sei hier auf die Raman-Spektroskopie verwiesen. Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen ableiten, dass die IR-Spektroskopie für die Untersuchung von amorphen Nickelboriden bedingt geeignet ist. Eine Ausnahme stellen jedoch besonders wasserstoffreiche Materialien wie die verwendete Modellverbindung NiB_2 dar, die über nichtwässrige Systeme hergestellt wurde. Es erscheint weiterhin als höchst wahrscheinlich, dass der in amorphen Nickelboriden vorliegende Wasserstoff in einer ähnlichen Bindungssituation vorliegt, wie es für die Modellverbindung nachgewiesen wurde. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass noch Fragmente von Borhydridspezies im amorphen Nickelborid existieren, die keiner Hydrolyse bzw. Alkoholyse innerhalb der Syntheseprozedur unterlagen. Aufgrund der geringen Eindringtiefe der IR-Strahlung in die nanoskaligen Partikel, kann aus den Messungen keine absolute Aussage über die Zusammensetzung des Bulkmaterials abgeleitet werden.

3.1.10 TEM- und REM-Aufnahmen zur Bestimmung der Morphologie von amorphem Nickelborid

Die Kenntnis über die Partikelgröße und Morphologie des Katalysators ist im Bereich der heterogenen Katalyse insbesondere für Stofftransportvorgänge von Bedeutung. Dabei kommt es nicht nur auf die Primärpartikelgröße der Nanopartikel an, sondern auch auf das Agglomerationsverhalten der Partikel im jeweiligen Reaktions-Lösungsmittel.

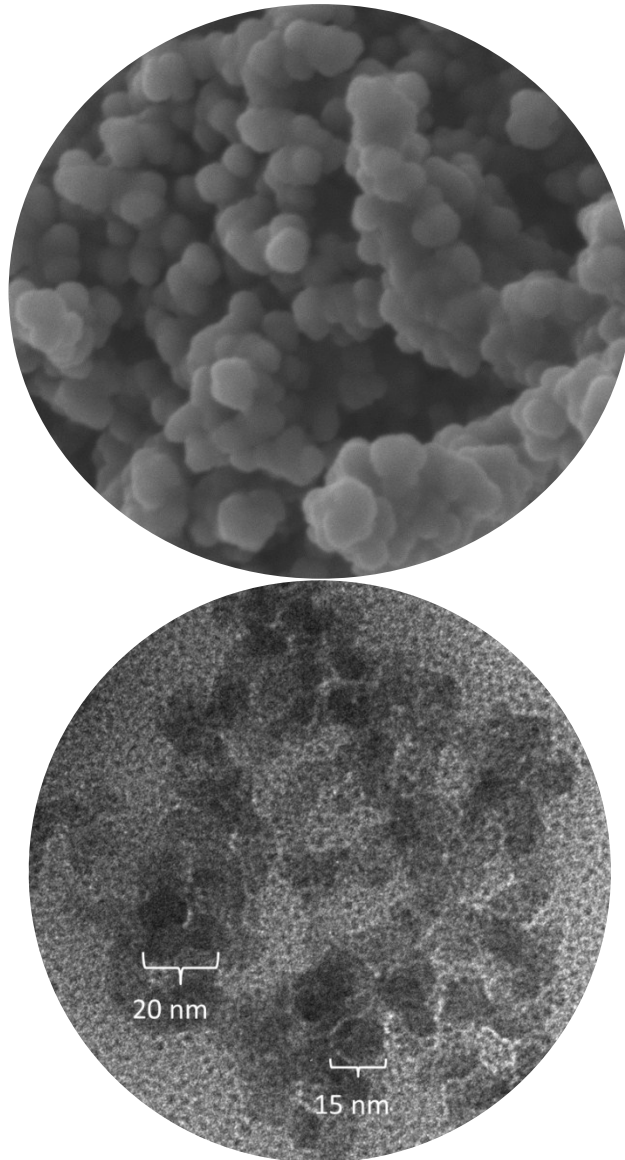


Abb. 43 REM-Aufnahme der Ni_3B Agglomerate $D=100\text{nm}$ (oben) und TEM-Aufnahme der Primärpartikel mit $D=20\text{nm}$ (unten).

Das REM-Bild (oben) in Abb. 43 zeigt agglomerierte Primärpartikel mit einem Agglomerat-Durchmesser von ca. 100 nm. Diese Agglomerate wurden aus einer Synthese mit dem Lösungsmittel Wasser nach der Vakuumtrocknung erhalten. Für die TEM-Aufnahme konnten diese Agglomerate in Ethanol fein suspendiert werden. Die Ergebnisse zeigten, dass die jeweilige Morphologie des amorphen Nickelborids bzw. die Partikelgröße in verschiedenen polaren Lösungsmitteln unterschiedlich sein kann. Bei der Synthese in Wasser wurden vornehmlich größere Partikel (10-50 nm) erhalten als in Alkoholen (5-10 nm), da die Nanopartikel durch Wasser nicht stabilisiert wurden. Durch die Variation der Wassergehalte in Alkoholen kann daher die Partikelgröße sowie die Bildung von Agglomeraten gesteuert werden. Eine weitere Steuerung des Partikelwachstums bei der Synthese kann durch oberflächenaktive Verbindungen

Ergebnisteil und Diskussion

(Surfactants) zum Beispiel durch einen Zusatz von PVP (Polyvinylpyrrolidon) erzielt werden. Dies führt jedoch bei der Verwendung als Katalysator zur unerwünschten Belegung der Oberfläche durch den Surfactant und somit zu geringeren Umsatzraten. Das Partikelwachstum setzt in Lösung unmittelbar nach der Keimbildung ein und hängt von dem am Grenzfilm Flüssig/Fest stattfindenden Stofftransport und den Konzentrationen der Ausgangsstoffe in dieser Schicht ab. Christian Schmitt^[154] konnte in seinen Arbeiten zeigen, dass das Partikelwachstum durch die Verwendung von hochviskosen Lösungsmitteln wie z.B. Glycerin verlangsamt werden konnte und Partikel im unteren Nanometerbereich (4-5 nm) erhalten wurden. Wird amorphes Nickelborid als Katalysator bei Flüssigphasenreaktionen verwendet, so ist stets auf diese Effekte zu achten, um eine Agglomeration des Katalysators zu vermeiden. Prinzipiell sind Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r > 25$ für Flüssigphasenreaktionen bzw. für die Herstellung geeignet. Im konkreten Fallbeispiel der Hydrodehalogenierung spielt die Partikelgröße im Anfangsbereich der Reaktion in Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit keine Rolle. Erst bei einem fortgeschrittenen Umsatz konnten Unterschiede zwischen einem Katalysator mit 50 nm und einem Katalysator mit 5 nm mittlerem Partikeldurchmesser beobachtet werden. Die Ursache hierfür liegt in der Bildung der weiteren festen Phase (Et_3NHX) während der Hydrodehalogenierung, die im Fall des größeren Materials zu einer Verklumpung der Partikel beiträgt, sodass Katalysatorpartikel teilweise oder vollständig von Et_3NHX eingeschlossen werden. Bei Katalysatoren mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 5 nm wurde dieser Effekt nicht beobachtet. Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen schlussfolgern, dass der Einfluss der Partikelgröße erst bei stark konzentrierten Lösungen und bei höheren Umsätzen stärker ins Gewicht fällt. Aus den Variationsexperimenten der Partikelgröße kann weiterhin abgeleitet werden, dass im Anfangsbereich der Hydrodehalogenierung (60 min) noch keine ratenbestimmende Stofftransportlimitierung am Katalysatorkorn auftritt. In der Literatur wurde im Fall von Hydrodehalogenierungen an chlorierten Kohlenwasserstoffen sogar ein gegensätzlicher Effekt beobachtet, sodass Katalysatoren mit kleiner Partikelgröße durch das Reaktionsmedium durch partielle Auflösungseffekte stark inhibiert wurden.^[54] Die eigenen Experimente spielten diesen Trend jedoch nicht wieder, da alle eingesetzten Katalysatoren während der Reaktion sich gegenüber dem Reaktionsmedium als chemisch beständig verhielten.

3.1.11 Bestimmung der BET-Oberfläche durch N₂-Physisorption (T=-196 °C)

Die für das amorphe Nickelborid durchgeführte N₂-Tiefemperaturadsorption führt zu einer Adsorptionsisotherme, deren Kurvenverlauf einer Typ-II-Isotherme gleicht. Diese Kurvenform ist charakteristisch für nichtporöse Materialien. Während der Gasadsorption werden zunächst die energetisch günstigen Adsorptionsplätze durch das Messgas (N₂) belegt, wodurch es im Anfangsbereich der Isothermen zu einem steilen Anstieg kommt. Anschließend erfolgt dann die Belegung der energetisch weniger günstigen Adsorptionsplätze, wodurch der Anstieg der Kurve stark abflacht. In diesem Bereich findet bereits eine Mehrschichtadsorption statt. Gegen Ende der Adsorptionsisothermen wird ein steiler Anstieg beobachtet, der aus der Kondensation des flüssigen Stickstoffs resultiert. Für die Physisorption steht daher nur die äußere Oberfläche (Summe aller zugänglichen Partikeloberflächen) zur Verfügung. Zwischen der gemessenen BET-Oberfläche und der Partikelgröße besteht ein direkter Zusammenhang, sodass bei kleineren Partikeln auch eine höhere Oberfläche zu erwarten ist. Nach Kavan^[155] und Allen^[156] beschreibt die folgende Formel diesen Zusammenhang hinreichend genau:

$$d_{\text{Partikel}} = \frac{6}{\rho_{\text{Ni}_3\text{B}} * S_{\text{BET}}}$$

Die Dichte ρ von Ni₃B kann mit 7,47 g/cm³ (8,17 g/cm³) angenommen werden.^{[h],[i]}

Unter der Zuhilfenahme dieser Formel ist es möglich, die Partikeldurchmesser über die Messung der BET-Oberfläche bei amorphen Nickelborid grob zu bestimmen. Der Partikeldurchmesser und die spezifische Oberfläche stehen in direktem Zusammenhang. Anhand der gemessenen spezifischen Oberfläche der jeweiligen Probe wurden folgende Partikeldurchmesser unter der Annahme berechnet, dass es sich um sphärische Primärpartikel handelt, welche nicht agglomeriert vorliegen. Aufgrund dieser Annahme gilt das Modell nicht für Materialien, die in wässriger Lösung hergestellt wurden.

^h Dissertation Kristine Karpfenberger, 2005.

ⁱ D. L. Perry, *Handbook of Inorganic compounds*, 2011, 2nd. Ed.

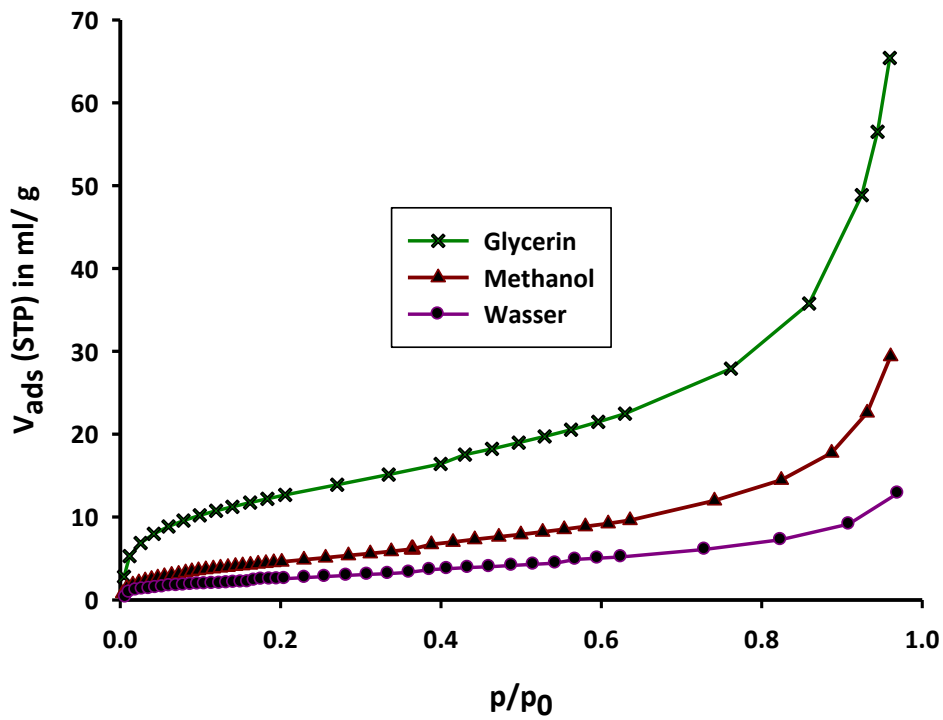


Abb. 44 Abhängigkeit der BET-Oberfläche des amorphen Nickelborids vom gewählten Lösungsmittel.

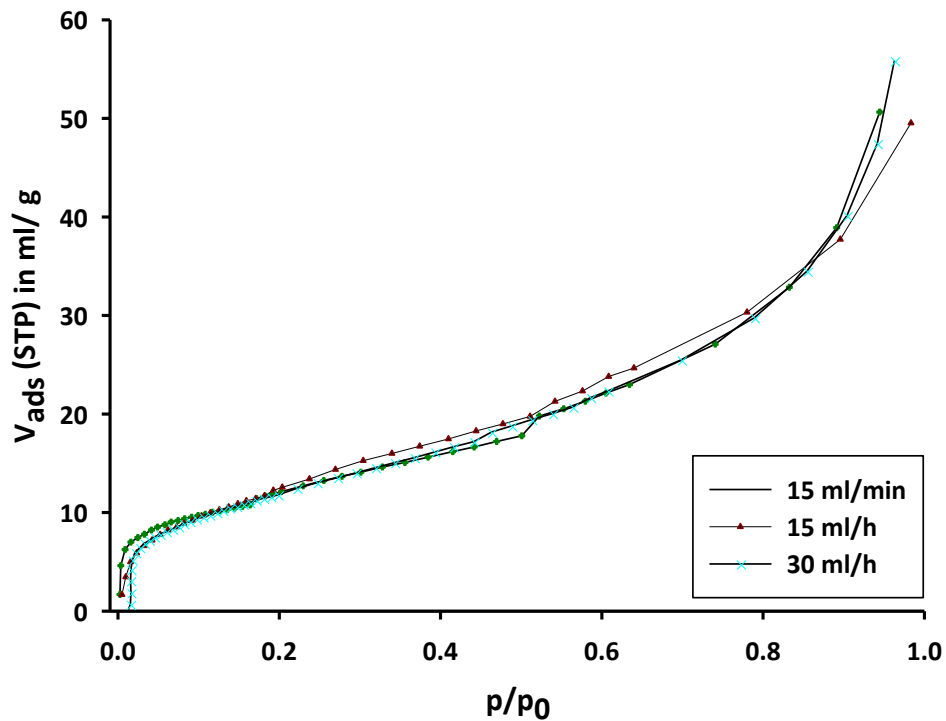


Abb. 45 Vergleich der BET-Isothermen von $Ni_3B-EtOH-NiCl_2$ (präpariert bei verschiedenen Zutropfraten der $NaBH_4$ -Lösung).

Ergebnisteil und Diskussion

Für die synthetisierten amorphen Nickelboride wurden folgende BET-Oberflächen bestimmt. In Tabelle 13 sind die spezifischen Oberflächen und die berechneten Partikeldurchmesser unterschiedlich präparierter Katalysatoren im Vergleich dargestellt.

Tabelle 13 Spezifische-Oberflächen und Partikeldurchmesser verschiedenartig hergestellter Katalysatoren

Katalysator	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Partikeldurchmesser d/nm
$\text{Ni}_3\text{B-MeOH-NiCl}_2$	44,8	18 nm
$\text{Ni}_3\text{B-H}_2\text{O-NiCl}_2$	17,5	45 nm
$\text{Ni}_3\text{B-Glycerin-NiCl}_2$	50,0	16 nm
$\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$	43,1	19 nm

Aus Abb. 44 ist eindeutig entnehmbar, dass die BET-Oberfläche des amorphen Nickelborids stark von dem bei der Synthese verwendeten Lösungsmittel abhängig ist. Durch die in wässriger Lösung ablaufende Agglomeration bilden sich folglich größere Agglomerate, die eine geringere spezifische Oberfläche als die Primärpartikel besitzen. Der Vergleich zwischen Methanol und Glycerin zeigt deutlich, dass nicht nur die Agglomeration der Primärpartikel eine Ursache für die Abnahme der BET-Oberfläche darstellt, sondern auch das Partikelwachstum, welches aufgrund der hohen Viskosität von Glycerin stark verlangsamt wird. In der Abb. 45 sind BET-Isothermen amorpher Nickelboride dargestellt, deren Synthese sich in der Zutropfrate des Reduktionsmittels unterscheidet. Die erhaltenen Endprodukte zeigten keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich ihrer BET-Oberfläche. Eine Verlangsamung der Zutropfrate hatte somit keinen direkten Einfluss auf das Partikelwachstum während der Reaktion. Ein entsprechender Vergleich der durch eine Variation der Zutropfrate des Reduktionsmittels hergestellten Materialien hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in den jeweiligen Hydrodehalogenierungsexperimenten zeigte keine nennenswerten Unterschiede. Die katalytische Aktivität der in Wasser, Methanol und Glycerin hergestellten Materialien verhielt sich jedoch in folgender Reihenfolge: Wasser < Methanol < Glycerin. Diese Ergebnisse bestätigen ebenfalls die in Kapitel 3.1.10 dargestellte Korrelation zwischen Partikelgröße und katalytischer Aktivität. Diese Aussagen können jedoch nicht als einziges Kriterium angeführt werden, da ebenfalls die Wasserstoff- und Restsalzgehalte der Materialien einen besonderen Einfluss auf die katalytische Aktivität des Materials haben und diese in gleicher Weise korrelieren. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche über die Tieftemperatur Stickstoffadsorption kann als Indikatormethode für die Partikelgröße verwendet werden.

3.1.12 Zusammenfassung der Ergebnisse der Katalysatoraufklärung

Mit Hilfe der umfangreichen Charakterisierungsmethoden konnten wichtige Erkenntnisse über die Struktur- und Stoffeigenschaften von amorphen Nickelboriden gewonnen werden. So konnten mit Hilfe der zwei vorgestellten Elementanalyse-Methoden ICP-OES und XPS Unterschiede in der Zusammensetzung des aus der Synthese erhaltenen Materials in Abhängigkeit des Lösungsmittels und des Metallsalzprecursors festgestellt werden. Explizit wurde formal Ni_3B erhalten, wobei die Unterschiede in den Atomverhältnissen zwischen Nickel und Bor mit den unterschiedlichen Boroxidgehalten bzw. Nickeloxidgehalten in Verbindung stehen. Es ist nicht auszuschließen, dass die Ursache hierfür im angewandten Waschprozess in der Reihenfolge (Wasser, Ethanol, Ether) liegt, da NaBO_2 eine bedeutend schlechtere Löslichkeit in diesen Lösungsmittel hat, als $\text{B}(\text{OEt})_3$. Als Konsequenz wird in amorphen Nickelboriden, die zuvor aus Wasser hergestellt wurden, ein niedriger Borgehalt gefunden. Generell lässt sich daher sagen, dass alle erhaltenen Verbindungen mehr oder weniger als Gemische aus amorphen Nickelborid, Boroxiden, Nickeloxiden sowie salzartige Verunreinigungen gesehen werden können. Welche Auswirkungen diese verschiedenen Komponenten auf die katalytischen Eigenschaften haben, wurde in Kapitel 3.1.1 näher beschrieben. Mit Hilfe der H_2 -TPD-Messungen konnte ein erhöhter Anteil an Wasserstoff in amorphen Nickelboriden nachgewiesen werden. Der Gesamt-Wasserstoffgehalt war ebenfalls von dem bei der Synthese verwendeten Lösungsmittel abhängig. So waren die Wasserstoffgehalte eines in Wasser hergestellten Materials um ein hundertfaches geringer als bei einem Material, das aus ethanolischer Lösung erhalten wurde. Mit Hilfe der TPD-Messungen konnten verschiedene diskrete Wasserstoffabgabemaxima nachgewiesen werden, die sich in ihrer Peakfläche und Lage deutlich unterschieden. Die H_2 -TPD-Messung kann daher als eine Art „Fingerabdruck“ bewertet werden, mit dessen Hilfe eine direkte Einschätzung der katalytischen Aktivität erfolgen kann. Es wurde weiterhin belegt, dass eine Wiederbeladung des zuvor dehydrierten Materials im N_2/H_2 (50 % H_2)-Strom mehrmals möglich war. Die DSC-Messungen belegten, dass es sich bei dem Wasserstoffabgabeeffekt um eine schwach exotherme Reaktion handelte. Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie konnte der Erhalt der amorphen Struktur nach der thermischen Behandlung bis zu einer Temperatur von $T=280\text{ °C}$ bestätigt werden. Die FT-IR-Spektroskopie wurde verwendet, um die Bindungssituation zwischen den Elementen Bor und Wasserstoff in amorphen Nickelboriden aufzuklären. Die erhaltenen charakteristischen Banden deuteten auf eine

Ergebnisteil und Diskussion

κ^2 -Brückenstruktur hin, wie sie bereits von A. J. Churcharad für Übergangsmetall-Borhydrid-Komplexe nachgewiesen wurde.^[138] Des Weiteren ist hervorzuheben, dass der Wasserstoffgehalt der hergestellten Nickelboride vom Wassergehalt des bei der Synthese eingesetzten Lösungsmittels abhängig war, da die vorliegenden BH-Spezies (auch im NaBH_4) bei der Reaktion mit einem protischen Lösungsmittel zur Hydrolyse bzw. zur Alkoholyse neigten. Die entstandenen Borate und Metaborate konnten unter den verwendeten Hydrierbedingungen nicht wieder in BH-Spezies überführt werden. Die kristallinen Nickelboride mit der Zusammensetzung NiB und Ni_2B zeigten im Vergleich zu den amorphen Nickelboriden weder ein Wasserstoffaufnahme- noch Abgabeverhalten. Um den Wasserstoffgehalt des Materials zu erhöhen wurde in Kapitel 7.3 eine Verbindung synthetisiert, bei dem der Nickel-Bor-Gehalt auf NiB_2 angepasst wurde und dessen Synthese in getrocknetem THF (aprotisches Lösungsmittel) erfolgte. Im Rahmen der Hydrodehalogenierungsexperimente wurden die unterschiedlich synthetisierten und vollständig charakterisierten amorphen Nickelboride auf ihre Eignung als Katalysator untersucht (siehe Kapitel 3.1.1). Eine direkte Abschätzung der katalytischen Aktivität des Materials innerhalb der Hydrodehalogenierung auf der Grundlage der aus der BET-Messung bestimmten spezifischen Oberfläche, ist nur bedingt möglich, da hier eine Reihe weiterer Einflussfaktoren (wie z.B. Restsalzgehalte und Wasserstoffgehalte) mit berücksichtigt werden müssen.

3.2 BNH_x-Abfall Recycling und die Wiedergewinnung von BH₃NH₃

In den folgenden Abschnitten dieser Arbeit werden vor dem Hintergrund der drei wichtigen Verfahrensschritte des Recyclingschemas (BNH_x-Aufschluss, Hydrodehalogenierung und Basenaustausch) (Abb. 46) die wichtigsten Ergebnisse präsentiert. Als bedeutendster Teilbereich der folgenden Ergebnisse soll die heterogen katalysierte Hydrodehalogenierung von Et₃NBX₃-Addukten unter der Anwendung des bisher aufwendig charakterisierten amorphen Nickelborids im Vordergrund stehen.

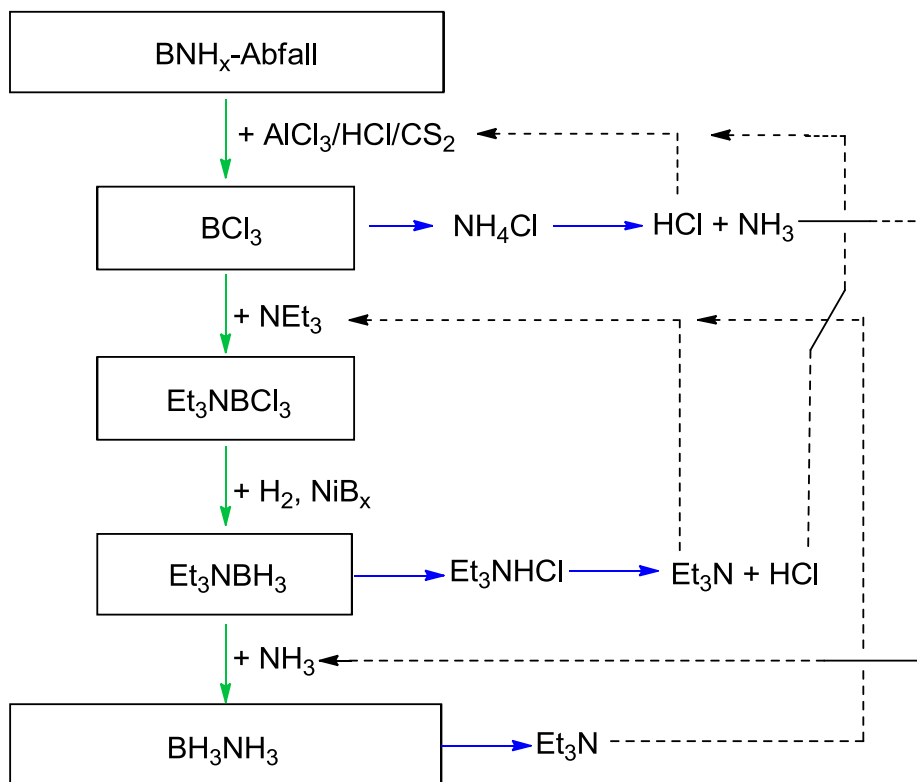


Abb. 46 BNH_x-Recyclingschema basierend auf dem Supersäureaufschluss, der Hydrodehalogenierung von Et₃NBCl₃ und dem Basenaustausch mit Ammoniak.

3.3 Die Herstellung von BX₃ (X= Cl, Br) aus BNH_x-Abfall

Der BNH_x-Abfall besteht, wie schon bereits erwähnt, aus einer Vielzahl unterschiedlicher BNH_x-Verbindungen, welche sich aufgrund ihrer Struktur bzw. Vernetzungsgrad stark voneinander unterscheiden. Die Ursache für die Heterogenität der Verbindungen liegt im unterschiedlichen Polymerisationsgrad der dehydrierten Spezies. Die Hauptursache für die Bildung von Polymeren ist die Instabilität der BH₂NH₂-Monomere, die im ersten Dehydrierungsschritt aus BH₃NH₃ gebildet werden. Bei milden Reaktionsbedingungen (T=90 °C) wird aus diesem Grund überwiegend das

Ergebnisteil und Diskussion

dem Polyethylen homologe, kettenförmige $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ gebildet. Durch die simultan ablaufenden Polymerisationsreaktionen und dem damit verbundenem Energiegewinn verläuft die Dehydrierungsreaktion stets exotherm. Weitere Verbindungen sind das Borazin (Benzol-Analogon) und das dem Cyclohexan analoge Cyklotriborazan (CTB). Das Borazin neigt bereits bei Raumtemperatur zu einer langsam fortschreitenden Dehydropolymerisation, wodurch zunächst kettenförmiges Polyborazylen gebildet wird. Bei Dehydrierungstemperaturen $T > 120 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zur Kondensation der Borazinmoleküle unter weiterer Wasserstoffabspaltung, sodass stark vernetztes, höher kondensiertes Polyborazylen gebildet wird. Aufgrund der relativ starken Exothermie der Dehydrierung ist eine Wiederbeladung dieser Verbindungen mit Wasserstoff unmöglich. Aus diesem Grund werden derartige Verbindungen in der Literatur auch als BNH_x -Abfall bezeichnet, da sich das darin gebundene Bor nicht ohne hohe Energieeinbußen wiedergewinnen lässt. Das in diesem Kapitel beschriebene Verfahren ermöglicht, das in derartigen Polymeren gebundene Bor in Form von Borhalogeniden durch einen Supersäureaufschluss chemisch verfügbar zu machen. Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen sauren Hydrolysen, die zu noch stabileren BO-Bindungen führen, wird in dem hier entwickelten Verfahren ein aus thermodynamischer Sicht höherwertiges Produkt unter der Bildung von BCl- bzw. BBr – Bindungen erzielt.

Im Folgenden sollen die Eigenschaften zweier supersaurer Systeme miteinander verglichen werden, welche in der Literatur als konjugierte Friedel-Crafts-Säuren bezeichnet werden. ^[37] Es sollte daher zu erwarten sein, dass die Fähigkeit der Protonenübertragung auf die im BN-Abfall vorliegenden Stickstoffatome in beiden Systemen ausgeprägt ist. Als Lösungsmittel wurde bei allen Reaktionen CS_2 verwendet, da sich die Salze AlCl_3 und AlBr_3 bei höheren Temperaturen relativ gut in diesem Lösungsmittel lösen.

3.3.1 Supersäure-Aufschluss von Polyaminoboran $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ mit $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$ und $\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$

Polyaminoboran ist eine kettenförmige BN-Polymerverbindung, die durch thermisch induzierte Dehydrierung ($T=80 \text{ }^\circ\text{C}$) von BH_3NH_3 hergestellt wird. Aufgrund der Exothermie der Reaktion kann es durch lokale Überhitzung innerhalb der Probe zur Bildung von Borazin und Cyclotriborazan kommen, wodurch die chemische Zusammensetzung des Materials von der Formel $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ abweichen kann. Der Supersäureaufschluss im System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$ wurde bei Raumtemperatur und einem

Ergebnisteil und Diskussion

Chlorwasserstoffdruck von $p=30$ bar durchgeführt, um eine weitere Dehydrierung des Materials zu verhindern. Abb. 47 zeigt den zeitlichen Verlauf des Supersäureaufschlusses in einem Zeitraum von 4h. Bereits nach 90 min sind im ^{11}B NMR geringe Anteile an löslichem Polyborazylen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=26$ ppm erkennbar. Als Nebenprodukt liegt hier $\text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_3\text{H}_3$ mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=32$ ppm vor, welches durch Chlorierung von Borazin entsteht. In allen Proben sind geringe Mengen einer Borsauerstoffverbindung ($\delta=1,5$ ppm) erkennbar, die bereits im Ausgangsstoff vorlag. Nach 150 min wurde das für BCl_3 charakteristische Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=46$ ppm erhalten. Die Quantifizierung des BCl_3 -Gehaltes mittels ^{11}B NMR ergab eine Ausbeute von 80 %. Im Pulverdiffraktogramm des festen Rückstandes konnten NH_4Cl und AlCl_3 als feste Phasen identifiziert werden. Der feste Rückstand wies ebenfalls noch Bestandteile unbekannter Borverbindungen auf.

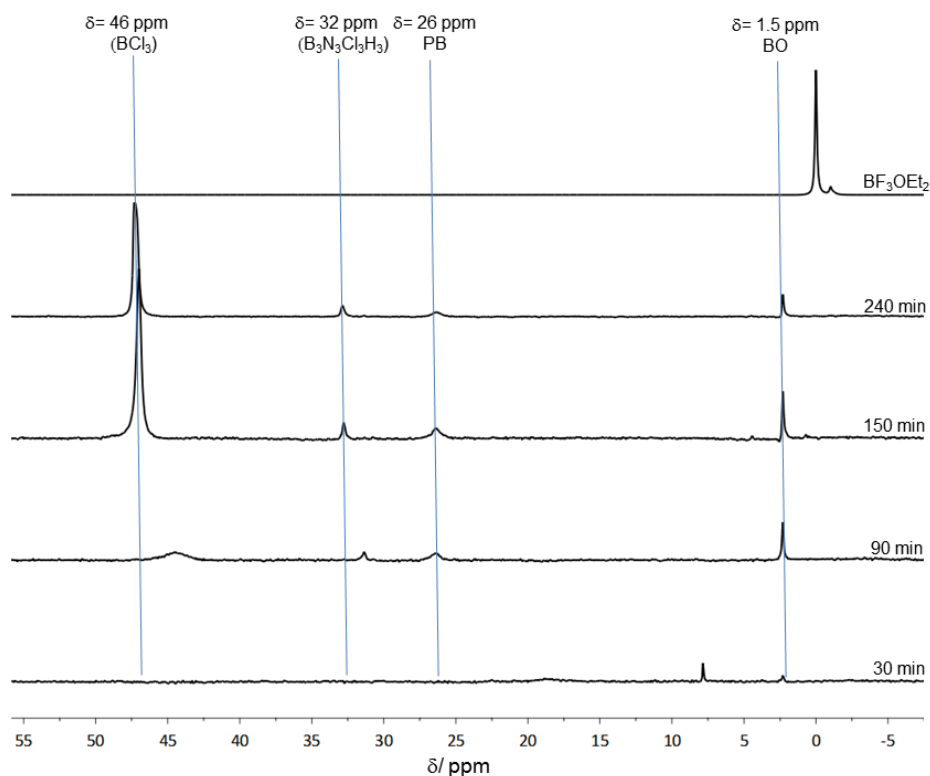


Abb. 47 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) Spektren der Reaktionslösung ($\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$) nach 30, 90, 150 und 240 min.

Die Ergebnisse zeigen, dass $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ im Gegensatz zu 2,4,6-Trichlorborazin und löslichem Polyborazylen bei Raumtemperatur innerhalb von 4h in BCl_3 überführt werden kann. Die Borsauerstoffverbindung bleibt ebenfalls unverändert.

Ergebnisteil und Diskussion

Ein entsprechendes Experiment wurde in gleicher Art und Weise mit dem supersaurem System $\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$ durchgeführt. Genaue Details zur Durchführung sind dem experimentellen Teil im Anhang zu entnehmen. Der Aufschluss von $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ mit diesem System bei Raumtemperatur zeigte ähnliche Resultate in Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit wie das $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$ System. Die zeitaufgelösten ^{11}B NMR-Spektren in Abb. 48 veranschaulichen deutlich, dass bereits nach 90 min BBr_3 mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=38,9$ ppm entsteht. Im Gegensatz dazu entsteht im System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$ (Abb. 47) erst nach 150 min BCl_3 . Aus dem Vergleich beider Systeme kann abgeleitet werden, dass dem $(\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2)$ System eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zugrunde liegt. Als ein Nachteil ist bei diesem System jedoch die Bildung unerwünschter Borspezies, mit den chemischen Verschiebungen von $\delta=42,3$ ppm und $\delta=44,8$ ppm zu nennen, die bisher noch nicht eindeutig aufgeklärt werden konnten. PXRD-Untersuchungen des festen Aufschlussrückstandes belegen die Entstehung der Endprodukte NH_4Br und AlBr_3 . Es liegt daher ein vergleichbarer Aufschlussmechanismus in beiden Systemen vor, mit der Ausnahme, dass das System $(\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2)$ unerwünschte Nebenprodukte neben BBr_3 erzeugt. Die Ursache für die Bildung von derartigen Nebenprodukten ist möglicherweise die erhöhte Reaktivität des im System flüssig vorliegenden BBr_3 .

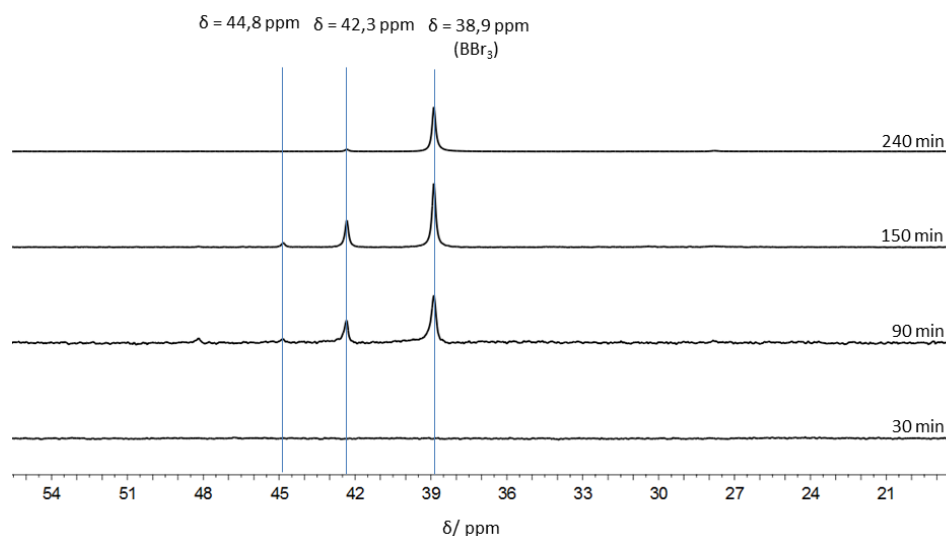


Abb. 48 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) Spektren der Reaktionslösung ($\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$) nach 30, 90, 150 und 240 min.

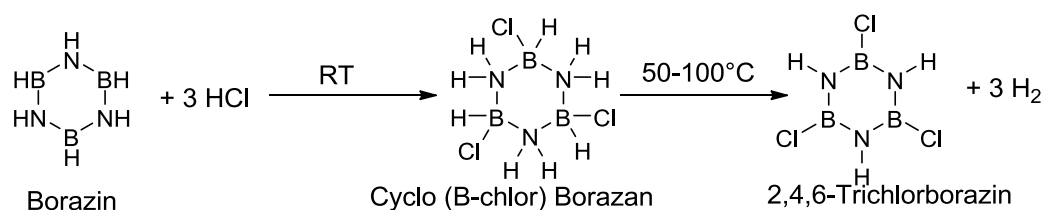
Der Gesamtgehalt der Borhalidprodukte wurde in einem Zusatzexperiment für beide Verfahren nach der folgenden Prozedur bestimmt: Nach Beendigung der Reaktion wurde der Reaktorinhalt fraktioniert destilliert und die flüchtigen Bestandteile in einer Kühlfalle auskondensiert. Die Fraktionen wurden gesammelt und nach der Analyse

Ergebnisteil und Diskussion

(NMR) vereinigt. Danach wurde Et_3N im Überschuss zugesetzt um die jeweiligen Borhalide als Et_3NBX_3 -Addukt quantitativ auszufällen. Nach der Fällung wurden die Verunreinigungen an Et_3NHX über eine Extraktion mit Hexan abgetrennt (Et_3NHX ist unlöslich in Hexan). Die gereinigten Produkte beider Experimente wurden danach ausgewogen und die Ausbeute an BX_3 bestimmt: 80 % BCl_3 und 90 % BBr_3 .

3.3.2 Supersäure-Aufschluss von Borazin $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$

Borazin ist eine zyklische Verbindung, die durch thermische Zersetzung von BH_3NH_3 als flüchtiges Nebenprodukt entsteht. Aus diesem Grund stellt diese Verbindung ebenfalls ein sogenanntes „spent fuel“ dar, welches im Sinne eines effizienten Recyclingverfahrens aufbereitet werden muss. Die Synthese der Verbindung ist im Anhang in Kap. 8.1.1.3 beschrieben. Das Borazin ist zum Benzol isoelektronisch sodass die physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Verbindungen daher sehr ähnlich sind. ^[157] Im Gegensatz zu Benzol kann Borazin jedoch nicht direkt hydriert werden ($1/3 \text{ B}_3\text{N}_3\text{H}_6 (\text{l}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{BH}_3\text{NH}_3 (\text{s}) \Delta_{\text{R}}\text{H} = +23,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (siehe auch Kapitel 4). Borazin gibt über einen Zeitraum von mehreren Monaten bei Raumtemperatur unter Bildung kettenförmigen Polyborazylens Wasserstoff ab. Dieser Vorgang wird als Dehydropolymerisation bezeichnet und läuft bei erhöhten Temperaturen ($T \geq 25 \text{ }^\circ\text{C}$) bevorzugt ab. Aus diesem Grund erscheint eine Hydrierung bei erhöhter Temperatur ebenfalls unmöglich. Wird Borazin mit Chlorwasserstoff zur Reaktion gebracht, so entsteht nach L. F. Hohnstedt bei Raumtemperatur zunächst das sp^3 -hybridisierte B-Chlor-Borazan, welches sich bei einer Temperatur über $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Wasserstoffabgabe in 2,4,6-Trichlorborazin umwandelt. ^[158]



Der Supersäure-Aufschluss von Borazin mit dem System ($\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$) gelang im Gegensatz zum $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ zunächst nicht bei Raumtemperatur, sodass kein BCl_3 sondern nur 2,4,6-Trichlorborazin nach 4h erhalten wurde. Die Erhöhung der Temperatur auf $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ führte nach einer Reaktionszeit von 4h bei einem

Ergebnisteil und Diskussion

Chlorwasserstoffdruck von $p=30$ bar zur erfolgreichen Umsetzung des Borazins zu NH_4Cl und BCl_3 . Die BCl_3 -Ausbeute lag in diesem Experiment bei 90 % BCl_3 . Der Restborgehalt im festen Rückstand lag bei 0,6 %. Die Supersäure ist offenbar in der Lage den im Borazinring gebundenen Stickstoff zu protonieren und Bor zu chlorieren, sodass letztlich NH_4Cl und BCl_3 gebildet werden. Mit fortschreitender Reaktion nimmt so die BCl_3 -Konzentration in der Lösung und in der überstehenden Gasphase zu. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass eine zu hohe BCl_3 -Konzentration und Reaktionstemperaturen $T > 110$ °C die Rückreaktion ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{BCl}_3 \rightarrow \text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_3\text{H}_3$) begünstigen können. Eine entsprechende Synthese von 2,4,6-Trichlorborazin aus BCl_3 und NH_4Cl ist in der Literatur bekannt. ^[159] Die Dehydropolymerisation von Borazin wird bei erhöhten Temperaturen begünstigt, daher sollte für einen erfolgreichen Aufschluss zunächst die Bildung von 2,4,6-Trichlorborazin abgewartet werden, bevor die Reaktionstemperatur auf $T=80$ °C erhöht wird, um die vorzeitige Bildung von Polyborazylen zu verhindern. Ein vergleichbares Experiment mit dem System $\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$ wurde nicht explizit mit Borazin durchgeführt. Die Anwendung des Systems auf den Supersäureaufschluss von Polyborazylen ist jedoch Gegenstand von Punkt 3.3.3 und schließt letztendlich die Möglichkeit des Aufschlusses von Borazin mit ein.

3.3.3 Supersäure-Auflösung von stark vernetztem Polyborazylen (PB) mit den Systemen $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$ und $\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$

Wird BH_3NH_3 bei $T=150\text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuumbedingungen dehydriert, so entsteht unter Abgabe von 2 mol H_2 / mol AB stark vernetztes Polyborazylen das aus kondensierten Borazinmolekülen aufgebaut ist. Die Verbindung stellt nach dem hexagonalen Bornitrid die am stärksten dehydrierte Stufe des BNH_x -Rückstands dar. Der supersaure Aufschluss im System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$ führt erst bei einer Reaktionstemperatur von $T=80\text{ }^\circ\text{C}$ nach einer Reaktionszeit von 6h zur Bildung von BCl_3 . Erst nach einer Reaktionszeit von 12h sind 93 % des PB in BCl_3 umgewandelt. Abb. 49 zeigt den zeitlichen Verlauf der Aufschlussreaktion.

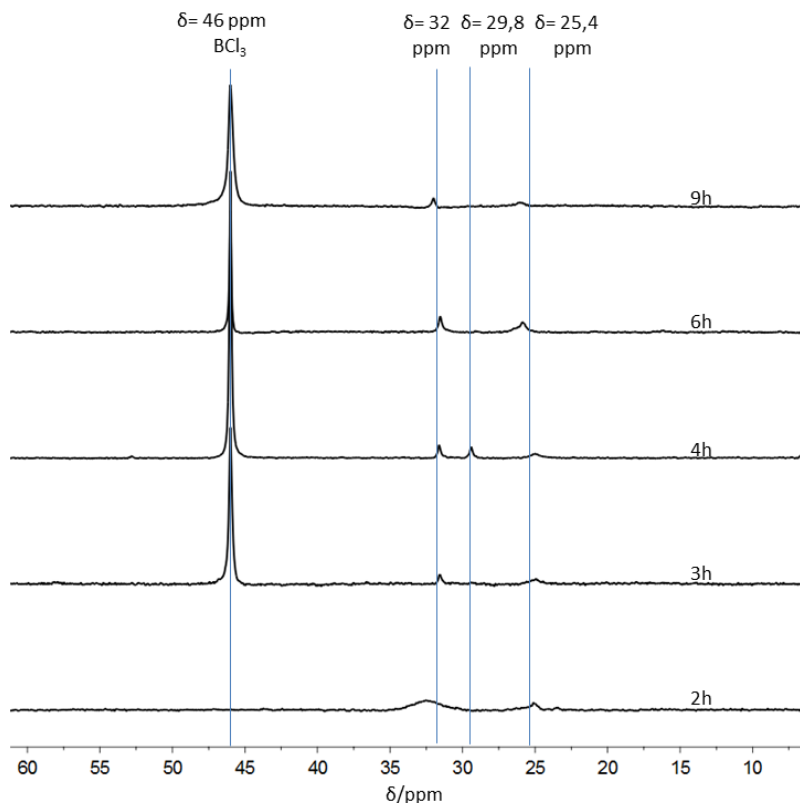


Abb. 49 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) Spektren (zeitlicher Verlauf der Aufschlussreaktion von stark vernetztem PB mit dem System $(\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2)$).

Wie in Abb. 49 zu sehen ist, sind bereits nach 2h lösliche Verbindungen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=32$ ppm und $\delta=25,4$ ppm in der Reaktionslösung mit ^{11}B NMR nachweisbar. Nach 3h wurde die für BCl_3 charakteristische Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=46$ ppm als ein lösliches Produkt nachgewiesen. Die Signale im ^{11}B NMR mit der chemischen Verschiebung von $\delta=25,4$ ppm, $\delta=29,8$ ppm und $\delta=32$ ppm wurden als Tetra-B-Chlor-Borazanaphthalen ($\text{B}_5\text{N}_5\text{H}_4\text{Cl}_4$) (siehe

Ergebnisteil und Diskussion

Abb. 50) identifiziert. Vermutlich entstehen auch kleinere lösliche B-chlorierte PB-Fragmente sowie 2,4,6-Trichloroborazin (BCl_3NH)₃ wie es bereits in Kapitel 3.3.2 nachgewiesen wurde. Es lässt sich daher schlussfolgern, dass auch im Fall von PB zunächst eine Chlorierung der endständigen Boratome aller vorliegenden BH-Strukturen einsetzt, bevor es letztendlich zur Protonierung der Stickstoffatome und dem damit verbundenen Bindungsbruch kommt. Erst ab diesem Zeitpunkt ist das Signal von BCl_3 ($\delta = 46$ ppm) im ^{11}B NMR nachweisbar. Im weiteren Verlauf der Reaktion steigt der Anteil an BCl_3 in der Reaktionslösung, bis schließlich nach 18h die Signale bei 25,4 ppm, 29,8 ppm und 32 ppm verschwinden.

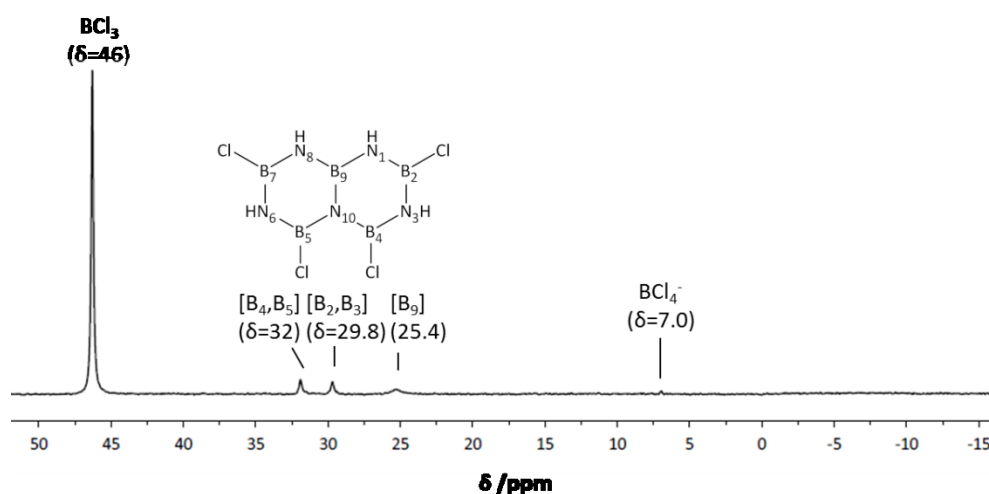


Abb. 50 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) des Destillats (Nachweis von Tetra-B-Chlor-Borazanaphthalen).

Nach der Entfernung aller flüchtigen Komponenten wurde der feste Rückstand mit PXRD untersucht und NH_4Cl und AlCl_3 als einzig vorkommende kristalline Phasen durch den Vergleich mit Literaturwerten identifiziert (siehe Abb. 51). Der feste Rückstand wurde ebenfalls mit ICP-OES analysiert und ein Borgehalt von 0,03 wt% festgestellt. Die CHN-Analyse ergab: N [%] 5,7; H [%] 0,67; C [%] 0,46; S [%] 0,42. Die Auswertung der ^1H NMR- und ^{13}C NMR-Spektren ergab keine nennenswerte Zersetzung des Lösungsmittels CS_2 . Die Abtrennung des gebildeten Bortrichlorids vom Chlorwasserstoff erfolgte durch Kondensation des BCl_3 in einer Kühlfalle ($T = -78$ °C).

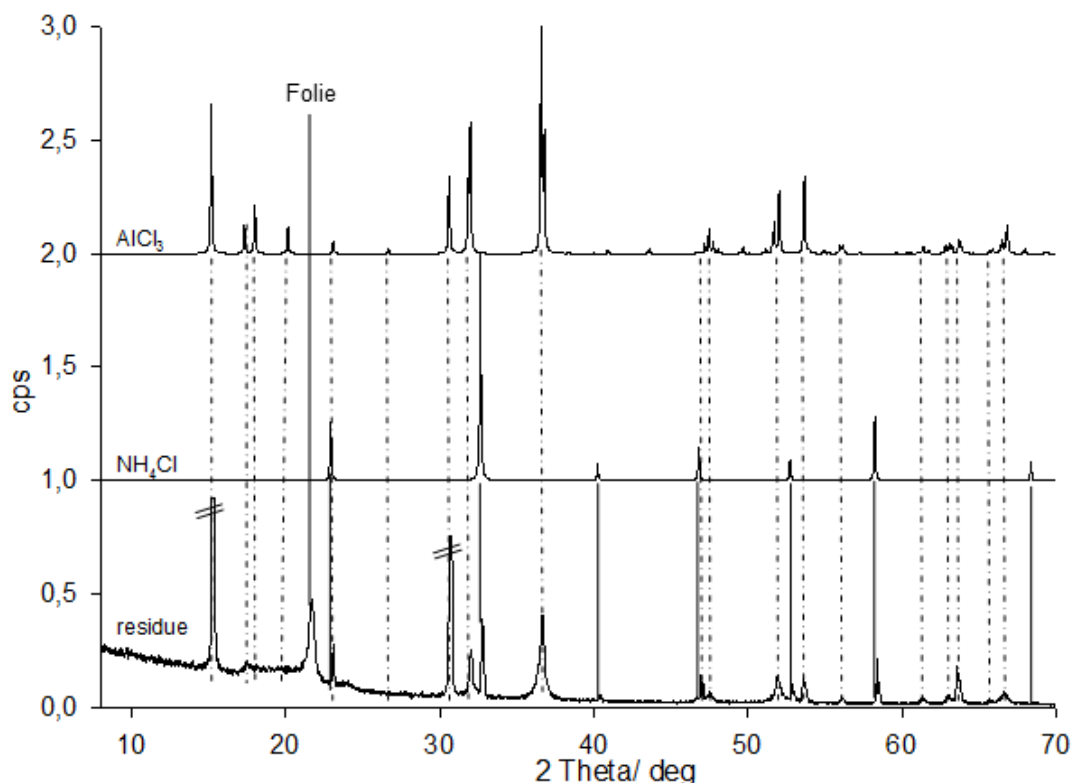


Abb. 51 PXRD des festen Rückstands nach dem Aufschluss von Polyborazylen.

Die Abbildung zeigt das Pulverdiffraktogramm des festen Aufschlussrückstandes im Vergleich zu denen aus Einkristalldaten (ICSD) berechneten Pulverdiffraktogrammen von AlCl_3 und NH_4Cl . Der Vergleich zeigt eine eindeutige Übereinstimmung der Reflexlagen. Es kann daher angenommen werden, dass der Hauptbestandteil des Rückstands aus diesen beiden Komponenten besteht.

Das System $\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$ wurde im Folgenden ebenfalls anhand des Aufschlusses von stark vernetztem PB getestet:

Das zeitaufgelöste ^{11}B NMR-Spektrum in Abb. 52 zeigt den Reaktionsfortschritt des Aufschlusses von PB im System $\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$ unter gleichen Reaktionsbedingungen ($T=80\text{ °C}$, $p=30\text{ bar HBr}$, siehe oben). Innerhalb der ersten 6h konnten noch keine löslichen Komponenten bzw. Aufschlussprodukte im System nachgewiesen werden, erst ab 9h werden geringe Mengen an BBr_3 gebildet. Nach 12h ist der Umsatz an BBr_3 auf 46% gestiegen und es entstehen weitere lösliche Nebenprodukte mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=42,3\text{ ppm}$. Nach 18 Stunden sind Signale von Nebenprodukten sichtbar, wie es bereits beim Aufschluss von $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ beobachtet wurde. Auffällig ist, dass die gebildeten Nebenprodukte mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=42,3\text{ ppm}$ und $\delta=44,8\text{ ppm}$ nach längerer Reaktionszeit ($>18\text{h}$)

Ergebnisteil und Diskussion

zunehmen und selbst nicht weiter durch das System aufgeschlossen werden. Es lässt sich daher vermuten, dass es sich nicht um Bruchstücke aus teilweise aufgeschlossenem BNH_x -Material handelt, sondern um Nebenprodukte, die aus der Weiterreaktion des hochreaktiven flüssigen BBr_3 resultieren. In einem Kontrollexperiment wurden alle flüchtigen Bestandteile über eine Vakuumdestillation entfernt und in einer Kühlfalle auskondensiert. Die Messung einer NMR-Probe aus der Flüssigphase bestätigte das Vorliegen von BBr_3 und der Nebenprodukte mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 42,3$ ppm und $\delta = 44,8$ ppm in der Lösung. Danach wurde ein Überschuss an Et_3N zugegeben und erneut ein ^{11}B NMR-Spektrum der Mischung in C_6D_6 gemessen. Das Ergebnis zeigte eine Hochfeldverschiebung aller Signale. Die beiden Messungen beweisen, dass es sich nicht um teilweise aufgeschlossenes Material handelt, sondern um leichtflüchtige Haloborane (möglicherweise Dimere wie z.B. B_2Br_4). Das jeweilige ^{11}B NMR-Spektrum befindet sich im Anhang dieser Arbeit (siehe Abb. 89).

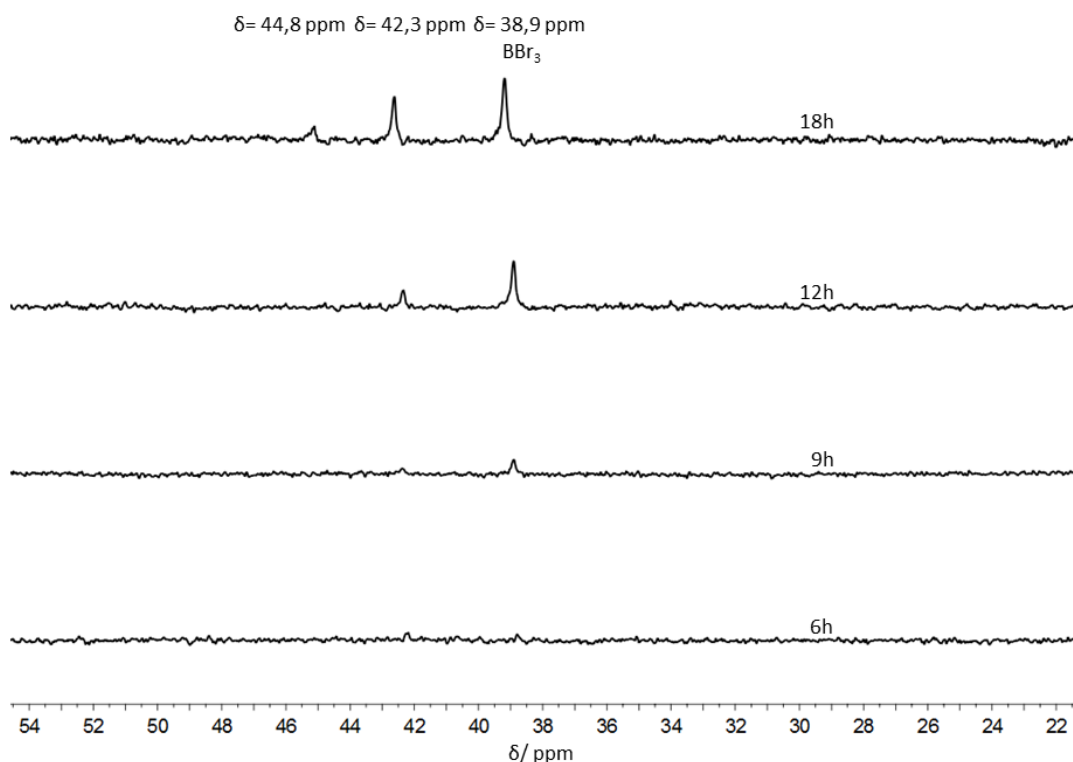


Abb. 52 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) Spektren (zeitlicher Verlauf der Aufschlussreaktion von starkvernetztem PB mit dem System ($\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$)).

Zur Verbesserung des Verfahrens muss aufgrund der hohen Reaktivität von BBr_3 ein verfahrenstechnischer Weg gefunden werden, der es ermöglicht, gebildetes BBr_3 aus dem Reaktionsgemisch kontinuierlich zu entfernen, um eine unerwünschte Weiterreaktion zu verhindern und um die Selektivität des Prozesses zu steigern.

3.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der vorgestellten Aufschlussverfahren

Die ausgewählten Abfallmaterialien $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$, Borazin und starkvernetztes Polyborazylen (PB) stellen repräsentative Produkte für sämtliche bekannte Borazan-Zersetzungsmethoden (katalytisch, thermisch induziert, in Solvenz- oder Gasphase) dar. Die beiden hier vorgestellten Supersäureaufschluss-Methoden ($\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$ und $\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$) eignen sich zur Umwandlung derartiger Abfallprodukte in Haloborane. Die Experimente stellten heraus, dass lineares Polyaminoboran $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ im Gegensatz zu PB bereits bei Raumtemperatur aufgeschlossen wurde. Dies gilt sowohl für das Chlorsystem als auch für das Bromsystem. Im Fallbeispiel des stark vernetzten PB verhalten sich beide Systeme ähnlich, mit der Ausnahme, dass es zu einer unerwünschten Weiterreaktion des im Bromsystem gebildeten BBr_3 kommt. Zusammenfassend lässt sich daher sagen, dass beide Systeme die Aufschlusskriterien des BNH_x -Abfalls erfüllen, wobei der Aufschlussmechanismus beider Systeme ähnlich ist, da $\text{AlCl}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$ und $\text{AlBr}_3+\text{NH}_4\text{Br}$ gebildet werden. Ein weiterer Nachteil des Bromsystems ist der hohe Siedepunkt von BBr_3 ($T=91,3\text{ °C}$), sodass der Hauptanteil des gebildeten BBr_3 in flüssigem Zustand vorliegt. Das Chlorsystem ermöglicht aufgrund des größeren Dampfdrucks von BCl_3 höhere Konzentrationen von BCl_3 in der Gasphase bzw. geringere Konzentrationen in der Flüssigphase, wodurch die Wahrscheinlichkeit für den Ablauf unerwünschter Rückreaktionen vermindert wird. Beim Bromsystem besteht weiterhin die Gefahr, dass sich aufgrund der erhöhten Acidität der Supersäure, während der Reaktion aus dem bereits gebildeten BBr_3 , schwerlösliche bzw. ionische Verbindungen wie z.B. HBBr_4 durch Weiterreaktionen bilden. Die Summe der unerwünschten Faktoren des Bromsystems und die daraus resultierende geringe Produktselektivität tragen vor dem Hintergrund teurer Stofftrennungsprozesse zur Überlegenheit des Chlorsystems aus verfahrenstechnischem Sinne bei.

3.3.5 Mechanistische Betrachtungen zum Supersäure-Aufschluss des BNH_x -Abfalls

Die Ergebnisse beider Systeme zeigten auf stofflicher Basis ähnliche Resultate. Es stellt sich daher die Frage, auf welchem Weg und durch welchen Mechanismus diese Resultate erzielt wurden. Aus den vorangestellten Ergebnissen der Aufschlussprozeduren von $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$, Borazin und PB zeichnete sich eindeutig ein stufenweiser Mechanismus für den Aufschluss ab. Die zeitaufgelösten ^{11}B NMR-Spektren weisen am Anfang der Reaktion aufgrund der schlechten Löslichkeit der polymeren Ausgangsstoffe noch keine Signale auf. Erst nach 2-3h je nach Methode und Ausgangsstoff wurden erste lösliche Borazanaphthalen- und Borazinderivate nachgewiesen. Im weiteren Verlauf der Reaktion werden diese niedermolekularen BN-Zyklen durch eine weitere Protonierung der Stickstoffatome in kettenförmige Bruchstücke überführt, welche letztendlich sehr schnell zu BCl_3 und NH_4Cl bei erhöhter Temperatur umgewandelt werden. Die folgende Abb. 53 beschreibt einen möglichen stufenweisen Supersäureaufschluss von PB durch das System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$, indem die unlösliche BNH_x -Verbindung PB in kleinere, lösliche Bruchstücke oder Monomere zerfällt. Es wurde ebenfalls nachgewiesen, dass alle im Ausgangsstoff vorliegenden BH-Bindungen durch die Zugabe von HCl und unter der Abspaltung von Wasserstoff chloriert werden.

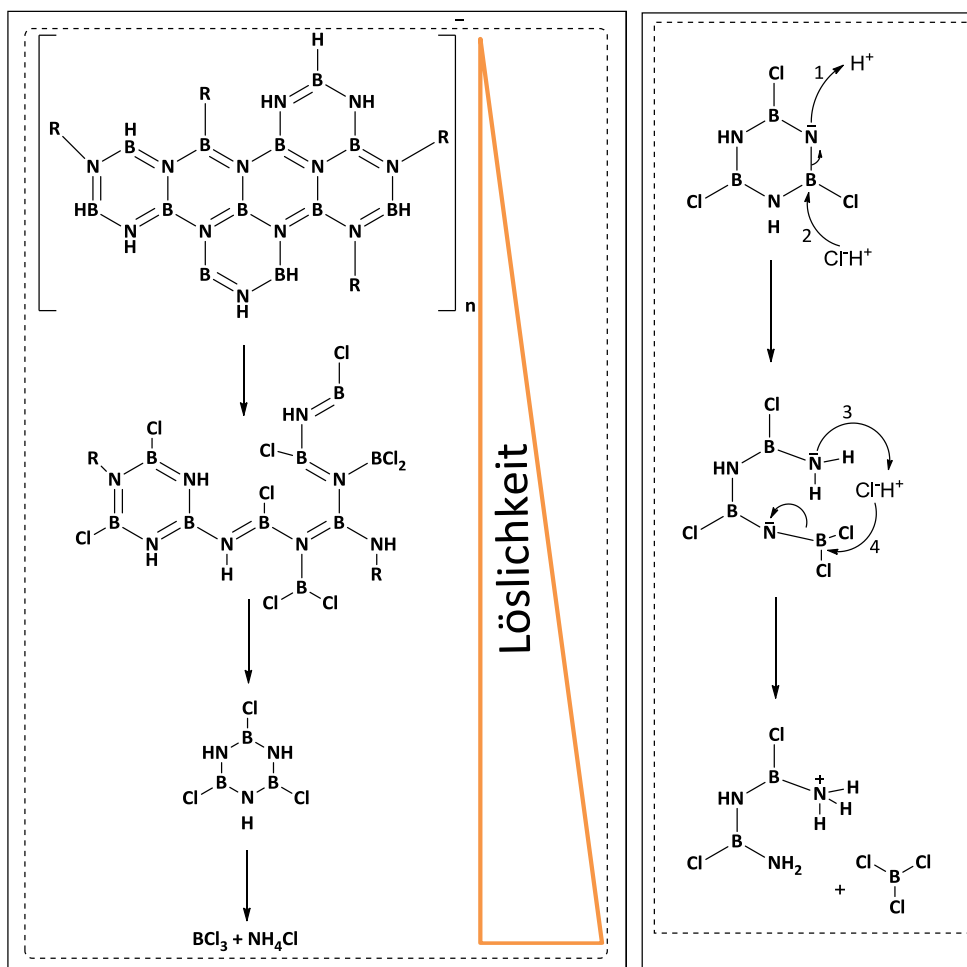


Abb. 53 Mechanistische Vorstellungen zum Supersäureaufschluss von PB im System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$.

Aus formalen Gesichtspunkten reagieren die im Borazinring gebundenen Ringstickstoffatome als eine schwache Base, die während der Reaktion durch das superacide Proton der Supersäure protoniert wird. Auf die Protonierung der Ringstickstoffatome folgt der BN-Bindungsbruch, da die gebildeten Ammoniumionen zu keiner weiteren Bindung befähigt sind. Nach dem BN-Bindungsbruch erfolgt dann die Chlorierung der endständigen Boratome unter der Bildung von BCl_3 .

3.3.5.1 Die Rolle des Lösungsmittels

Von Hausdorf et al. wurde für einen Supersäure-Aufschluss mit dem System $\text{HCl}/\text{AlCl}_3/\text{Toluol}$ als ein verwendbares Lösungsmittel vorgeschlagen.^[18] Die Eignung von Toluol wurde daraufhin von L. G. Sneddon in Frage gestellt, da sich die Reproduktion der Experimente als erfolglos herausstellte.^[19] Eigene Experimente mit Toluol führten im Fall von Polyborazylen zu keiner Bildung von BCl_3 , sondern zu einer Protonierung des Lösungsmittels Toluol unter der Bildung der sogenannten Friedel-Crafts-Komplexe bzw. „Red-Oils“^{[160], [161], [162]}. Der Aufschluss von Polyaminoboran in

Ergebnisteil und Diskussion

Toluol zeigte bei $T=80\text{ °C}$ nach 3 Tagen Ausbeuten $<10\%$ an BCl_3 . Die Methode wurde somit als wenig wirkungsvoll eingestuft und weitere Untersuchungen eingestellt. Als eine weitere Option zu den Experimenten in Toluol, wurden ionische Flüssigkeiten als potentielle Lösungsmittel für das supersaure Aufschlusssystem in Erwägung gezogen. Zu diesem Zeitpunkt war das System $\text{AlCl}_3/\text{BmimCl-HCl}$ für den Aufschluss von $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ von L. G. Sneddon verwendet worden.^[19] Nach L. G. Sneddon konnten jedoch keine flüchtigen Borverbindungen aus der Mischung extrahiert bzw. abdestilliert werden. In eigenen Untersuchungen wurde das Salzschnmelzen-System $\text{AlCl}_3/\text{Emic-HCl}$ ($\text{Emic} = 1\text{-ethyl-3-methylimidazoliumchlorid}$) hinsichtlich seiner Eignung für den BNH_x -Aufschluss getestet. Die Ergebnisse belegten ebenfalls, dass kein freies BCl_3 gebildet wurde, sondern lediglich EmiBCl_4^- , das aufgrund seines ionischen Charakters nicht aus der Salzschnmelze abgetrennt werden konnte. Die Verwendung des Lösungsmittels CS_2 für das System AlBr_3/HBr wurde erstmalig von L. G. Sneddon erwähnt.^[19] Die von L. G. Sneddon verwendete Methode stellte sich jedoch als wenig erfolgsversprechend heraus, da im Fall von $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ nur eine Ausbeute von 40% und im Fall von PB kein BBr_3 erhalten wurde. Ausgehend von L. G. Sneddens Experimenten wurden in dieser Arbeit neue auf dem Lösungsmittel CS_2 basierte Methoden entwickelt.

Schwefelkohlenstoff ist ein besonders leichtflüchtiges ($\text{Sdp. } T=46,3\text{ °C}$) und aprotisches Lösungsmittel, das sehr gut getrocknet werden kann. CS_2 weist weiterhin gute Lösungseigenschaften für anorganische Salze wie AlCl_3 und AlBr_3 ($83\text{ mol } \%$ bei $T=80\text{ °C}$)^[163] auf und wird daher häufig bei Friedel-Crafts-Alkylierungen verwendet. Die Löslichkeit der im BNH_x -Abfall enthaltenen Verbindungen nimmt in CS_2 mit größer werdenden Molekülfragmenten stark ab. So ist beispielsweise stark verzweigtes Polyborazylen bei Raumtemperatur nahezu unlöslich in CS_2 . Unterhalb einer Anzahl von drei Borazinringen pro Molekül wird eine vollständige Auflösung der Fragmente in CS_2 erreicht (siehe Abb. 50). Polyaminoboran weist hingegen eine gute Löslichkeit in CS_2 auf, dies gilt auch für die Produkte BCl_3 und Ammoniumchlorid. Die wichtigste Voraussetzung des Lösungsmittels ist jedoch das inerte Verhalten gegenüber der äußerst reaktiven Supersäure, sodass die Konzentration freier Protonen nicht durch eine Parallelreaktion mit dem Lösungsmittel verringert wird. In Abb. 54 ist ein ^{13}C NMR-Spektrum einer CS_2 Probe nach 24 h Reaktionszeit abgebildet.

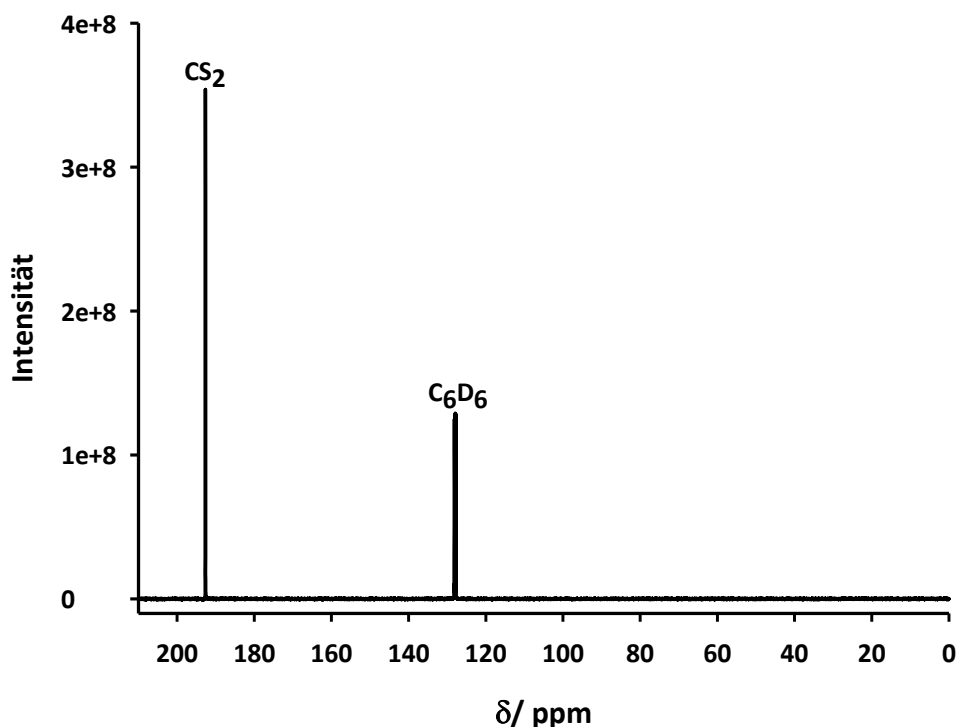


Abb. 54 ^{13}C NMR (C_6D_6) des Lösungsmittels nach der Aufschlussprozedur im System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$ 24h bei $T=80^\circ\text{C}$.

Das Spektrum zeigt ausschließlich das für CS_2 charakteristische Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=192,7$ ppm. Im dazugehörigen ^1H NMR-Spektrum konnten ebenfalls keine Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels CS_2 nachgewiesen werden.

3.4 Reaktionstechnische Untersuchungen zur Hydrodehalogenierung von Borhaliden des Typs BX_3 (Cl, Br, I)

Die heterogen katalysierte Hydrodehalogenierung von Et_3NBX_3 -Addukten in flüssiger Phase stellt ein Vielkomponentensystem dar, indem die Reaktanten und Produkte zeitabhängigen Konzentrationsveränderungen unterliegen. Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht nur von der Reaktionsgeschwindigkeit der am Katalysator stattfindenden Elementarreaktion abhängig, sondern beinhaltet ebenfalls Stofftransportvorgänge der Reaktanten an Phasengrenzen. Als Reaktorsystem wurde ein beheizter 15 ml Rührautoklav verwendet, welcher im Batchbetrieb eingesetzt wurde. Der Autoklav verfügte über eine Flüssigphasenprobeentnahme mit der es möglich war, Proben unter Druck zu entnehmen. Um mögliche katalytische Eigenschaften der Edelstahlreaktorwand auszuschließen, wurden sämtliche Metalloberflächen mit Teflon verkleidet.

3.4.1 Stofftransportphänomene innerhalb der heterogen katalysierten Hydrodehalogenierung

Wie bereits im Grundlagenteil in Kapitel 2.6 angesprochen wurde, liegt auch bei der heterogen katalysierten Hydrodehalogenierung von Et_3NBX_3 ein mehrphasiges System vor. Die Stoffübergangstheorie eines Dreiphasen-Slurry-Reaktors kann jedoch nicht direkt auf das vorliegende System übertragen werden, da bei der Hydrodehalogenierung eine weitere feste Phase (Et_3NHX) involviert ist, deren Bildung einen starken Einfluss auf sämtliche Stoffübergänge in der flüssigen Phase hat. Der Anteil an unlöslichem Et_3NHX nimmt mit dem Reaktionsfortschritt zu, sodass die Viskosität der vorliegenden Lösung ebenfalls einer ständigen Veränderung unterworfen ist. Es ist weiterhin zu erwähnen, dass der unlösliche Feststoff in einem viel höheren Anteil vorliegt als der Katalysator. Die hohe Feststofffracht des Systems erfordert daher besondere Anforderungen an den Katalysator, da z.B. bei porösen Katalysatoren die Gefahr einer möglichen Porenverstopfung besteht. Die folgenden Untersuchungen über den Stofftransport im vorliegenden System sollen sich aufgrund der Bildung des nahezu unlöslichen Et_3NHX -Addukts auf den Anfangsbereich der Reaktion beschränken, wo der Stoffmengenanteil der unlöslichen Verbindung noch verschwindend gering ist und noch kein weiterer Feststoff außer dem Katalysators im Reaktor vorliegt. Die Löslichkeit des Wasserstoffs und die damit verbundene Wasserstoffkonzentration in der flüssigen Phase ist für den Verlauf der Hydrodehalogenierung von besonderem Interesse, da bei niedrigen Wasserstoffkonzentrationen bzw. einem zu geringen Wasserstoffpartialdruck zum Einen Dehydrierungsreaktionen an N-CH_2 -Gruppen des Amins und zum Anderen Dehydrierungsreaktionen der Produkte oder im schlimmsten Fall eine thermische Zersetzung der Addukte stattfindet, wie es im folgenden Kapitel 3.5.4 dargestellt ist.

3.4.1.1 Bestimmung der Wasserstofflöslichkeit und der Stoffübergangskinetik Gas/Flüssigkeit

Die Phasengrenze Gas/Flüssigkeit stellt eine Barriere für den Stoffübergang der gasförmigen Komponente Wasserstoff aus der Gasphase in die Flüssigphase (Triethylamin) dar. Die Löslichkeit eines Gases ist von dessen Partialdruck in der Gasphase und der Temperatur der flüssigen Phase abhängig. Die Messergebnisse zur Löslichkeit von Wasserstoff in Triethylamin und deren Abhängigkeit von der Temperatur und dem Wasserstoffpartialdruck sind in Abb. 56 dargestellt. Auffällig ist,

Ergebnisteil und Diskussion

dass die Löslichkeit des Wasserstoffs in Et_3N mit steigender Temperatur zunimmt. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der positiven Lösungsenthalpie $\Delta_L H^{298}$ (+5,285 kJ/mol^[164]) des Wasserstoffs in Et_3N (endothermer Prozess). Neben der Bestimmung der absoluten Menge des gelösten Wasserstoffs ist auch eine Bestimmung der Geschwindigkeit des Stoffübergangs Gas/Flüssigkeit aus kinetischer Sicht von Interesse. Für die Bestimmung der Stoffübergangskonstanten k wurde der lineare Anfangsbereich der Reaktion im Bereich von 0-5 sec verwendet. Die Betrachtung der Stoffübergangskinetik in Abb. 55 zeigt deutliche Unterschiede im Anfangsbereich des Einlösevorgangs des Wasserstoffs bei unterschiedlichen Temperaturen. Dies äußert sich in einem steileren Kurvenverlauf bzw. in einem größeren Druckabfall. Eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks führt in ähnlicher Weise zu einem steileren Kurvenverlauf.

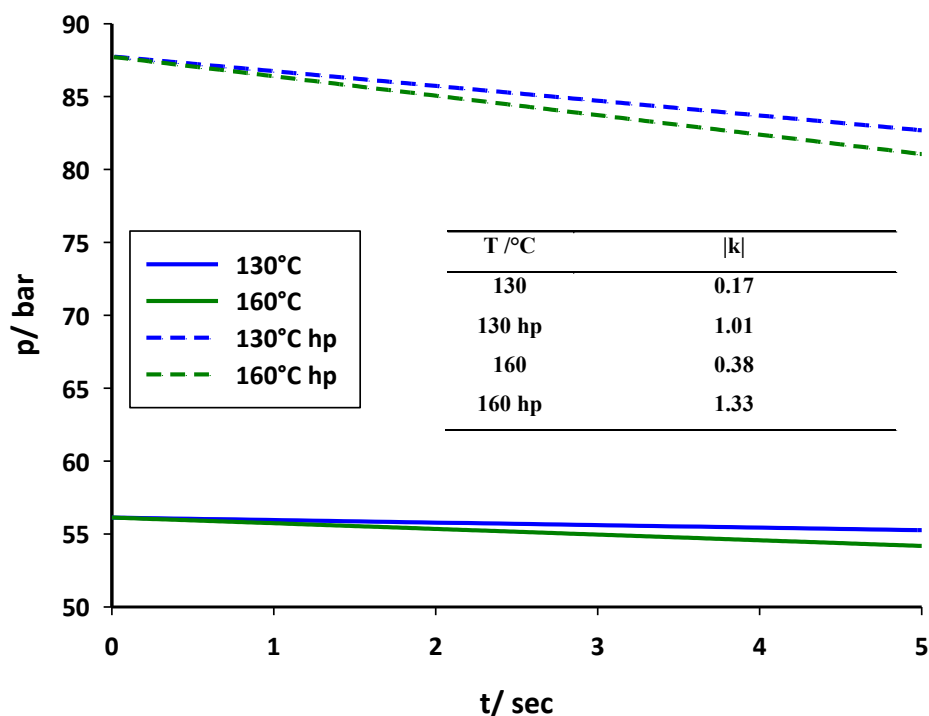


Abb. 55 Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten k (Variation von Temperatur und Druck bei $T=130\text{ °C}$ und 160 °C).

Aus den Ergebnissen in Abb. 55 lässt sich ableiten, dass die Temperatur einen relativ großen Einfluss auf den Stoffübergangskoeffizient k hat, sodass durch eine Temperaturerhöhung die Stoffübergangsgeschwindigkeit ebenfalls deutlich erhöht werden kann. Eine Erhöhung des Drucks führt ebenfalls zu einer Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten k . Für die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrodehalogenierung ist nicht nur die Geschwindigkeit des Stoffübergangs relevant,

Ergebnisteil und Diskussion

sondern ebenfalls die Sättigungskonzentration des gelösten Wasserstoffs im Lösungsmittel Et_3N . In der folgenden Abb. 56 ist der Molenbruch $X(\text{H}_2)$ des gelösten Wasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen gegenüber dem Wasserstoffpartialdruck aufgetragen. Es konnte festgestellt werden, dass hier ein linearer Zusammenhang zwischen der Löslichkeit des Wasserstoffs und dem Wasserstoffpartialdruck besteht. Die Abb. 56 zeigt deutlich die Anomalie der Wasserstofflöslichkeit: (eine Temperaturerhöhung führt zur Erhöhung der Löslichkeit).

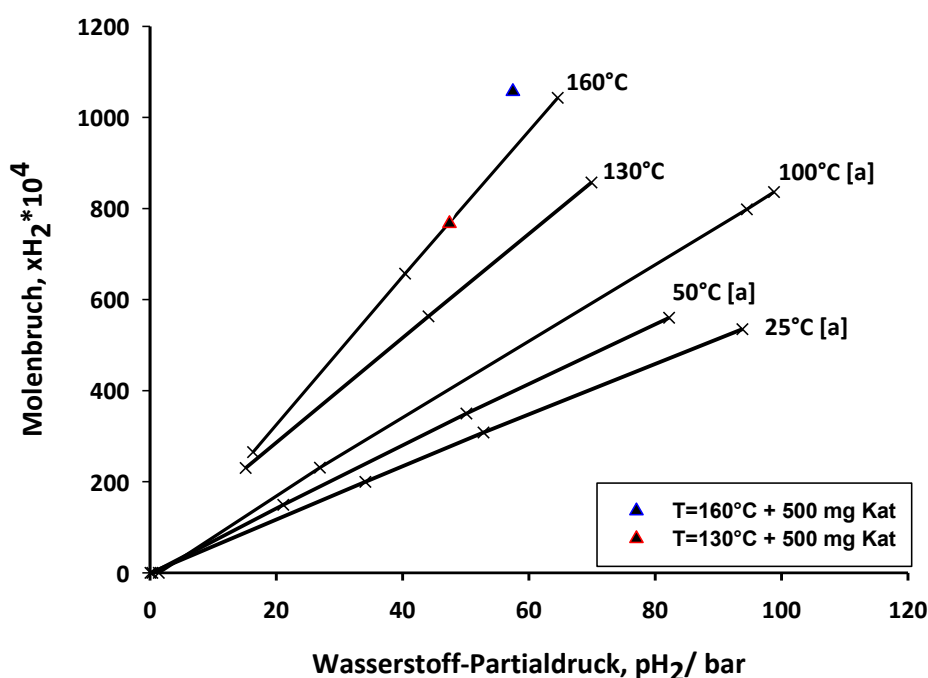


Abb. 56 Wasserstofflöslichkeit in Et_3N bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit vom Partialdruck [a] vergleiche auch ^[164].

In der Abbildung ist ebenfalls gezeigt, dass durch die Anwesenheit des amorphen Nickelborids die Menge an aufgenommenen Wasserstoff zusätzlich beeinflusst wurde. Dieses Experiment stellt somit einen weiteren Beweis für die hohe Wasserstoffaffinität des amorphen Nickelborids in Lösung dar. Eine genauere Beschreibung des Katalysatoreinflusses auf die Wasserstoffaufnahme in Lösung ist im folgenden Kapitel zu finden.

3.4.2 Diffusion der Reaktanten in der flüssigen Phase zum Katalysator

In einem weiteren Vergleichsexperiment konnte durch eine weitere Erhöhung der Katalysatorkonzentration die Wasserstoffaufnahme-Charakteristik dahingehend verändert werden, als dass im Vergleich zum Experiment mit reinem Et_3N noch mehr

Ergebnisteil und Diskussion

Wasserstoff vom System aufgenommen wurde. Die entsprechenden Kurvenverläufe sind in Abb. 57 dargestellt.

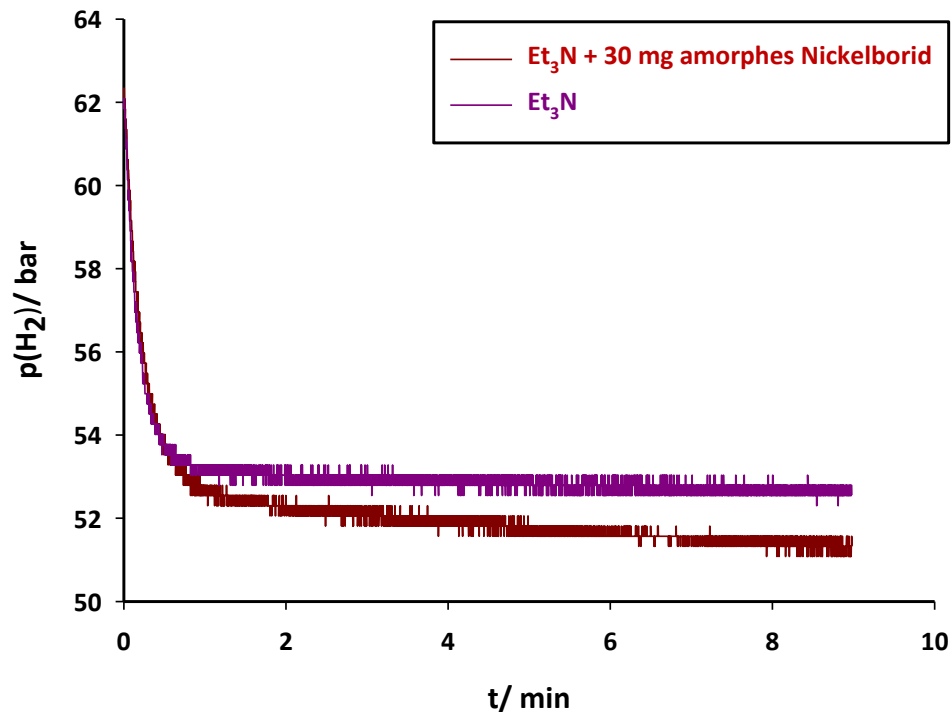


Abb. 57 Einlösevorgang des Wasserstoffs bei $T=130\text{ °C}$ mit und ohne Zusatz von amorphen Nickelborid.

3.4.2.1 Stofftransportlimitierungen Gas-Flüssigkeit und Flüssigkeit-Feststoff

In diesem Kapitel sollen mögliche Stofftransportlimitierungen durch eine gezielte Variation verschiedener Prozessparameter auf qualitativer Basis ermittelt werden. Die folgenden Variationsexperimente beziehen sich auf die Optimierung der in der Tabelle 14 beschriebenen Versuchsbedingungen.

Ergebnisteil und Diskussion

Tabelle 14 Versuchsbedingungen für die Variationsexperimente

$n(\text{Et}_3\text{NBCl}_3)/\text{mol}$	$p_{\text{H}_2}/\text{bar}$	$T/^\circ\text{C}$	LM-Volumen/ ml	Reaktorvolumen/ ml
0,0013	60 bar	130 °C	7 ml Et3N	15 ml

3.4.2.2 Variation der Katalysatorkonzentration – Bestimmung der Gas-Flüssig-Stofftransportlimitierung

Die Variation der Katalysatorkonzentration lieferte den in Abb. 58 dargestellten Zusammenhang zwischen der durch Probenentnahme bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit r_{obs} der Bildung von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ und der Konzentration des Katalysators. Für den Fall, dass keine Stofftransportlimitierung durch den Gas-Flüssigkeit-Stoffübergang vorliegt, würde man einen linearen Zusammenhang zwischen der Katalysatorkonzentration und der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit erwarten, da eine größere Anzahl an aktiven Zentren zur Verfügung steht. Liegt keine Änderung vor, so ist das System durch den Gas-Flüssig-Stoffübergang limitiert, da nicht genügend Wasserstoff aus der Gasphase nachgeliefert wird und der Katalysator folglich verarmt.

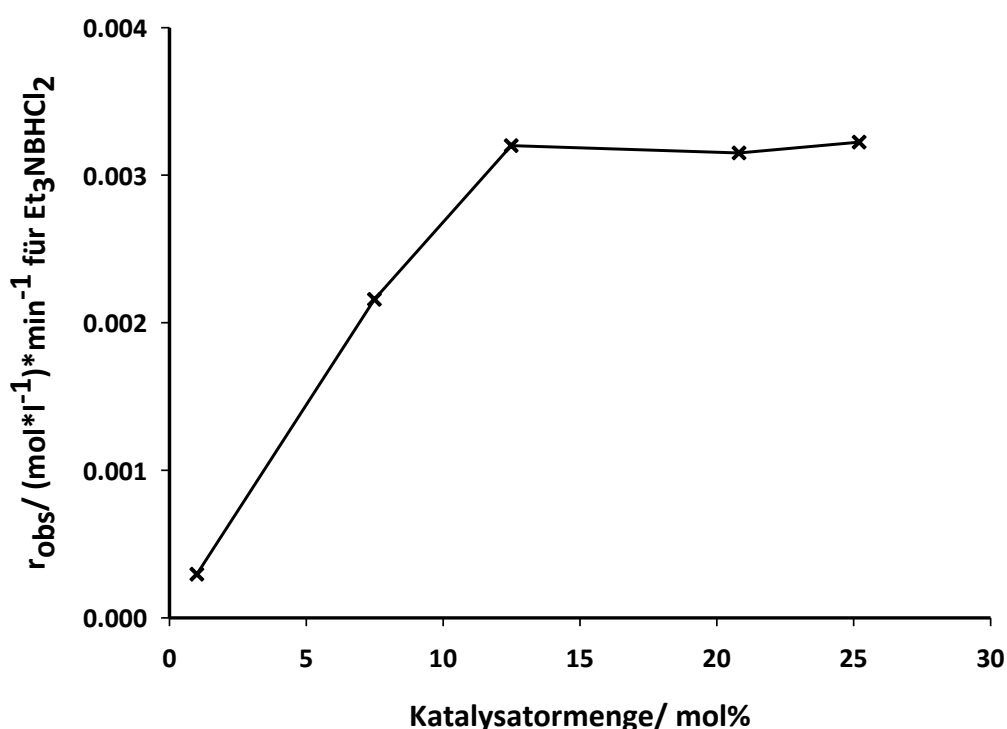


Abb. 58 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r_{obs} von der eingesetzten Katalysatormenge ($T=130^\circ\text{C}$).

Ab einer Katalysatormenge von ca. 12 mol% wird keine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine weitere Kat Zugabe erreicht. Es kann daher davon

Ergebnisteil und Diskussion

ausgegangen werden, dass oberhalb von 12 mol% die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stoffübergang des Wasserstoffs von der Gasphase in die Flüssigkeit limitiert wird.

3.4.2.3 Einfluss der Rührerdrehzahl auf die Reaktionsgeschwindigkeit r_{obs}

Der Flüssigkeit-Feststoff-Phasenübergang wurde anhand der Variation der Rührgeschwindigkeit n untersucht. Bei niedrigen Drehzahlen $n < 100$ U/min herrschte eine schlechte Durchmischung im Reaktor. Als Konsequenz wurde eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Variationsexperimente bei geringen Drehzahlen zwischen $n = 50$ - 250 U/min lieferten einen linearen Zusammenhang zwischen der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit r_{obs} und der Rührerdrehzahl n . Im Fall einer sehr guten Durchmischung bei ausreichend hohen Drehzahlen $n > 500$ U/min wurde keine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine weitere Erhöhung der Rührerdrehzahl beobachtet. Ein vergleichbarer Test kann ebenfalls durch die Variation der Partikelgröße erfolgen. Es wurde angenommen, dass die Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 15-20 nm ausreichend klein sind.

3.4.3 Wechselwirkungseinflüsse der Addukte Et_3NBCl_3 , Et_3NBHCl_2 , Et_3NBH_2Cl und Et_3NBH_3 auf den Katalysator

Durch Chemisorptionsmessungen in flüssiger Phase wurde die Konzentrationsabnahme von Et_3NBCl_3 in der Lösung nach dem Zusatz des Katalysators durch eine schnelle Probenentnahme verfolgt (5 Sekunden), wobei der Katalysator in einem 10-fachen Überschuss im Vergleich zum Substrat verwendet wurde. Die Experimente wurden in gleicher Art und Weise mit Et_3NBHCl_2 , Et_3NBH_2Cl und Et_3NBH_3 wiederholt. Die Auswertung der Daten zeigte, dass die wasserstoffreichen Verbindungen Et_3NBH_2Cl und Et_3NBH_3 in besonders hohen Konzentrationen an der Katalysatoroberfläche angelagert wurden. Die Affinität der chlorreichen Addukte Et_3NBCl_3 und Et_3NBHCl_2 gegenüber der Katalysatoroberfläche bzw. deren Oberflächenkonzentrationen waren deutlich geringer. Die Experimente wurden in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel (Toluol) durchgeführt, um eine Konkurrenzadsorption zwischen Lösungsmittel und Addukt zu verhindern. Nach der Einstellung des Gleichgewichts wurden die Katalysatorpartikel abfiltriert und in ein Lösungsmittel überführt. In diesem Experiment wurden dann die Konzentrationszunahme bzw. die Kinetik der Desorption der Addukte verfolgt. Auch hier folgten die Ergebnisse dem Trend, dass wasserstoffreiche Addukte stärker am Katalysator haften als die chloreichen. Die Erklärung für dieses Phänomen ist in der Struktur des Katalysators begründet. Die

Ergebnisteil und Diskussion

wasserstoffreichen Addukte sind gleichermaßen für eine Ausbildung einer Wasserstoffmehrzentrenbindung befähigt wie das BH_4^- -Anion, sodass es hier zu einer sehr starken Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und dem Katalysator kommt. Der Katalysator wurde weiterhin auf eine Produktinhibierung hinsichtlich der zweiten hydrierten Stufe ($\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$) getestet. Im jeweiligen Experiment wurden 18 mg amorphes Nickelborid mit 0,3 g $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ versetzt und nach 12h ein Hydrodehalogenierungsexperiment in Et_3N durchgeführt. Nach weiteren 12h wurde der Umsatz zu Et_3NBH_3 mittels ^{11}B NMR bestimmt. Aus den Resultaten der Messungen ging hervor, dass keine Bildung von Et_3NBH_3 stattfand. In analog durchgeführten Experimenten mit Et_3NBH_3 und $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ konnte jedoch keine Inhibierung des Katalysators nachgewiesen werden.

3.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Stofftransport-Untersuchungen

Anhand der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die Hydrodehalogenierung im Anfangsbereich der Reaktion nicht durch einen Gas-Flüssigkeit-Stoffübergang limitiert ist. Eine Limitierung des Flüssigkeit-Fest-Stoffübergangs kann ebenfalls für den Anfangsbereich der Hydrodehalogenierung anhand der Messergebnisse ausgeschlossen werden. Anhand der vorliegenden Ergebnisse wurden die für die Hydrodehalogenierung relevanten Reaktionsparameter optimiert. So wurde für alle folgenden Experimente eine Rührerdrehzahl von 650 U/min gewählt und die Katalysatorkonzentration meist zwischen 7 und 12 mol% variiert. Es soll ebenfalls nicht unerwähnt bleiben, dass das zweifach hydrierte Intermediat in hohen Konzentrationen als Katalysatorgift wirkt.

3.5 Katalytische Hydrodehalogenierung von Et_3NBCl_3

Katalysierte Hydrodehalogenierungsreaktionen sind aus dem Teilgebiet „Green Chemistry“ bekannt und haben eine große Relevanz bei der Entsorgung von halogenierten Verbindungen (siehe Literaturteil). Der Begriff Hydrodehalogenierung besagt, dass das Halogen formal als X^- abgespalten und gegen ein Hydrid (H^-) substituiert wird. Bei der Reaktion kann also eine heterolytische Spaltung des Wasserstoffmoleküls (H_2) in H^+ und H^- angenommen werden, sodass HX durch die Kombination von H^+ und X^- als Abgangsgruppe gebildet wird. Erwähnenswert ist, dass in der Literatur ebenfalls radikalische Mechanismen von Hydrodehalogenierungen bekannt sind. ^{[80], [81]} Der bei der Reaktion gebildete Halogenwasserstoff muss bei allen Methoden zuverlässig aus dem Reaktionsmedium entfernt werden, um eine

Ergebnisteil und Diskussion

Rückreaktion (Hydrohalogenierung) zu verhindern. Daher werden derartige Reaktionen unter Anwesenheit starker Basen (NaOH, KOH, R_3N) durchgeführt, um den entstehenden Halogenwasserstoff unter Bildung eines im Reaktionsmedium unlöslichen Salzes (NaX , KX , R_3NHX ,) zu entfernen. Nach dem Prinzip von Le Chatelier wird das Reaktionsgleichgewicht durch die irreversible Entfernung von HX zugunsten der Produkte verschoben. Durch die Bildung des jeweils thermodynamisch stabileren Salzes ist ebenfalls ein Gewinn an freier Enthalpie zu erwarten, sodass auch Reaktionen mit positiver freier Reaktionsenthalpie ($\Delta_R G$) unter Anwendung dieses Verfahrens ermöglicht werden. In dieser Arbeit wurde die Hydrodehalogenierung von BX_3 -Amin-Addukten ($X=Cl, Br, I$) und die damit verbundene Erzeugung der BH-Spezies auf der Grundlage der Aktivierung von molekularem Wasserstoff ausgiebig erforscht. Es konnte hier erstmals gezeigt werden, dass durch die Anwesenheit eines Katalysators (hier amorphes Nickelborid) die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrodehalogenierung von BX_3 -Adduktverbindungen beeinflusst wurde. Darüber hinaus wurden erstmalig mechanistische Studien am Beispiel der Hydrodehalogenierung von BX_3 -Amin-Addukten durchgeführt und Reaktionswege und deren Teilschritte nachgewiesen. Im Rahmen des „ BNH_x -Abfall-Recyclings“ (Abb. 46) ist die Hydrodehalogenierung als wichtigster Schritt anzusehen, da durch die Erzeugung von Et_3NBH_3 der hydridische Wasserstoff fixiert und für die Borazansynthese (Basenaustausch) somit chemisch nutzbar gemacht wird. Im folgenden Kapitel folgt nun eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse und der mechanistischen Studien.

3.5.1 Verfolgung der Reaktion über die Probenentnahme der Flüssigphase und Konzentrationsbestimmung mittels ^{11}B NMR-Spektroskopie

Über die Messung des Wasserstoffdruckabfalls konnte nachgewiesen werden, dass bei der Hydrodehalogenierung Wasserstoff durch die ablaufende Reaktion verbraucht wird. Die Methode liefert jedoch keine Aussage über den Mechanismus bzw. über eventuelle Intermediate in der Reaktionsmischung. Die zeitabhängige Zusammensetzung des Reaktionsansatzes wurde mittels einer Probenentnahme aus der flüssigen Phase unter Konstanthaltung des Wasserstoffdrucks verfolgt. Die Bestimmung der Probenzusammensetzung erfolgte dann im Anschluss mit der ^{11}B NMR-Spektroskopie. Als erster Teilbereich dieses Kapitels soll die Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3 bzw. die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktion untersucht werden. Erste Hydrodechlorierungsexperimente zeigten, dass teilhydrierte Intermediate (Et_3NBHCl_2)

Ergebnisteil und Diskussion

und $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ durch die Temperatureinstellung gezielt präpariert werden konnten. So entstand bei einer Temperatur von $T=100\text{ °C}$ und einer Reaktionszeit von 300 min ausschließlich die monohydrierte Spezies $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ (siehe Abb. 59)

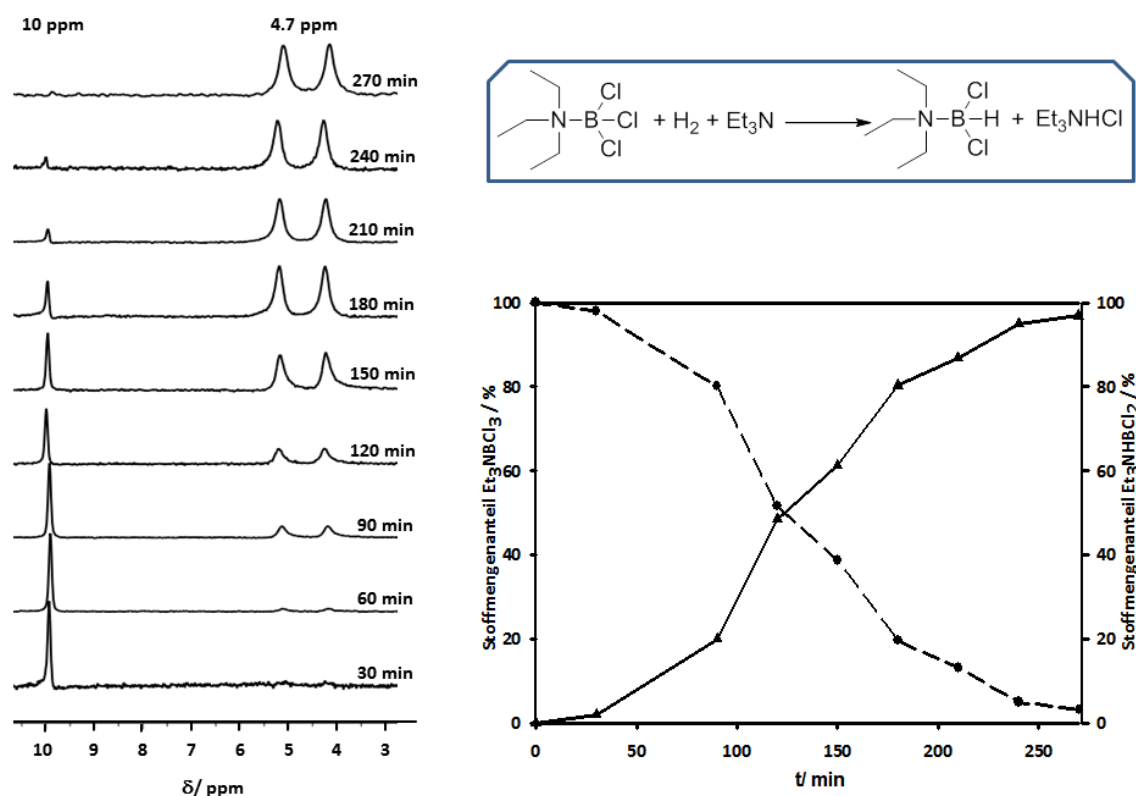


Abb. 59. 1: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren der Flüssigproben 2: Zeitlicher Verlauf der Stoffmengenanteile zwischen Et_3BCl_3 und dem Produkt $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ ($T=100\text{ °C}$).

Die Abbildung zeigt eindeutig, dass das Eduktsignal bei $\delta=10\text{ ppm}$ im zeitlichen Verlauf abnimmt und der Anteil des Produktes mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=4,7\text{ ppm}$ (Dublett) zunimmt. Die zweite Abbildung zeigt den zeitabhängigen Stoffmengenanteil des Edukts und des Produkts über den Verlauf der Reaktion. Nach ca. 300 min wurde hier ein vollständiger Umsatz zu $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ erreicht. Nach der Reaktion wurde das Produkt aus dem Reaktionsansatz isoliert und der Rückstand mittels ^{11}B und ^1H NMR untersucht. Es waren keine Nebenprodukte feststellbar. Die Analyseergebnisse für die Reaktion bei einer Temperatur von $T=130\text{ °C}$ über eine Reaktionszeit 1000 min sind in Abb. 60 dargestellt. Es ist eindeutig ersichtlich, dass innerhalb der ersten 90 min aus Et_3NBCl_3 zunächst $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ gebildet wird, welches innerhalb von 360 min- 1000 min unter der Bildung von $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ weiterreagiert. Diese Reaktion verläuft gegenüber dem ersten Wasserstoffübertrag (erste Hydrierstufe) bedeutend langsamer. Die Bildung von Et_3NBH_3 wird ebenfalls erst nach 360 min

Ergebnisteil und Diskussion

beobachtet. Aus dem in Abb. 61 dargestellten zeitlichen Verlauf ist ebenfalls ersichtlich, dass die Bildung von $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ sowie von Et_3NBH_3 einer Limitierung unterworfen sein muss, da die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur Bildung von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ sehr viel geringer ist. Aus den Daten ist weiterhin ersichtlich, dass nach 24h offenbar ein stationärer Zustand vorliegt und kein vollständiger Umsatz an Et_3NBH_3 erreicht wird.

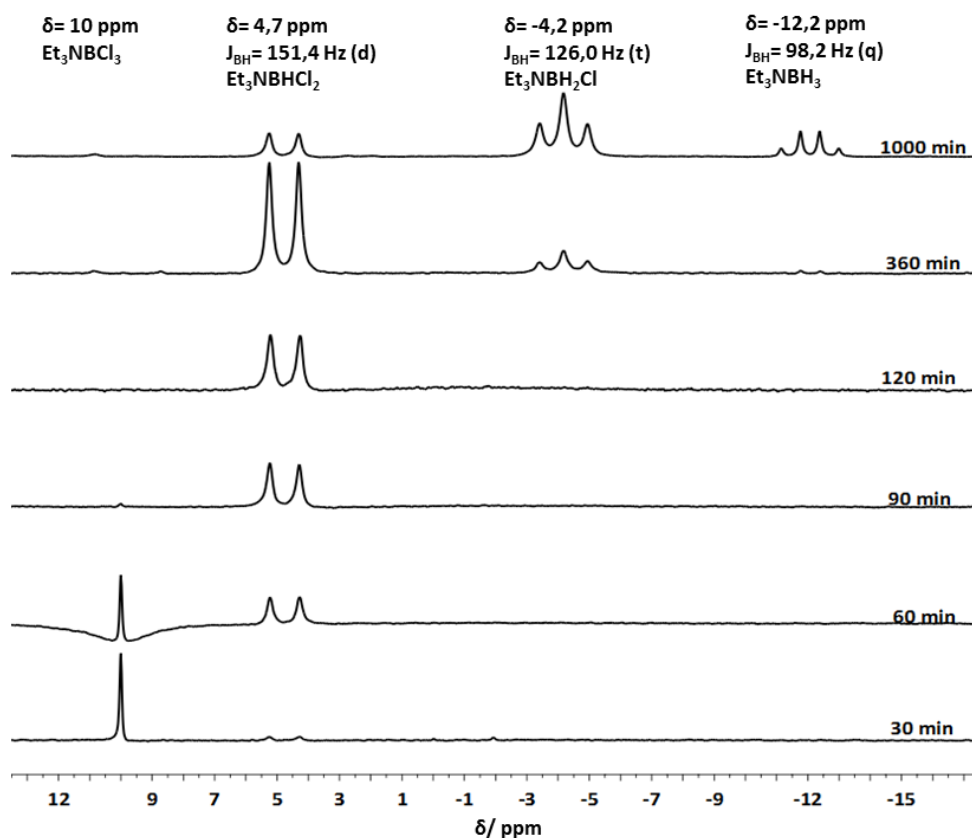


Abb. 60 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) Spektren der zeitaufgelösten Probenentnahme zur Bestimmung der Zusammensetzung der Reaktionsmischung.

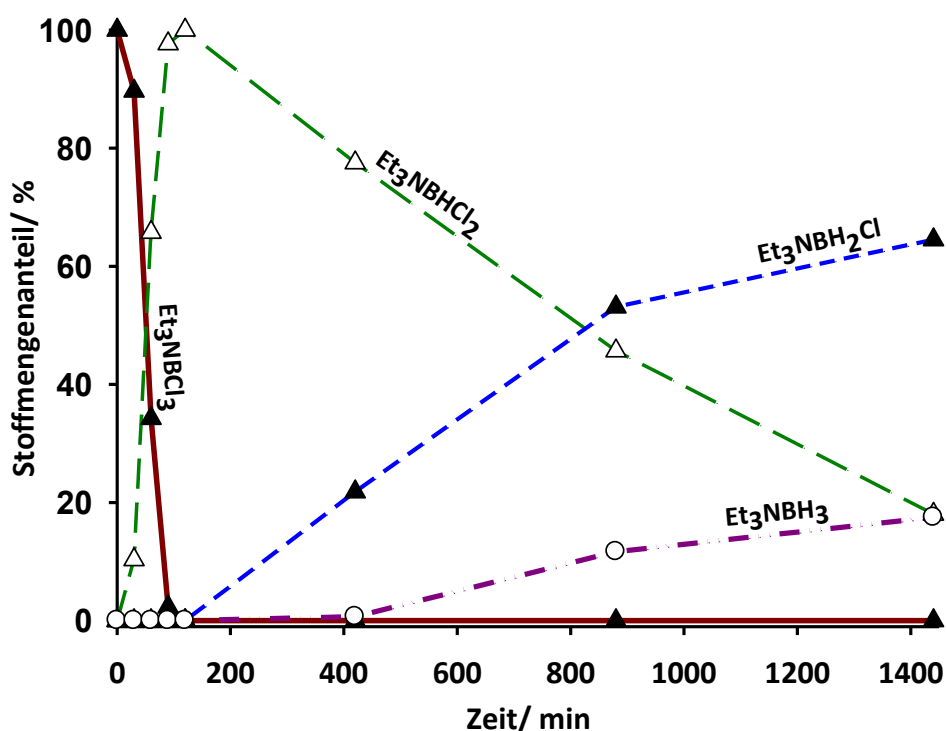


Abb. 61 Zeitlicher Verlauf der Stoffmengenanteile der Edukte und Produkte in der flüssigen Phase, die aus der Integration der ^{11}B NMR-Spektren bestimmt wurden. Experimentelle Parameter: $p(\text{H}_2) = 60$ bar, $T = 130$ °C, $m(\text{Kat}) = 18$ mg (10 mol%).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bildungsgeschwindigkeiten der Intermediate stark unterschiedlich waren. Eine mögliche Ursache kann in den verschiedenen Aktivierungsenergien der Reaktionen begründet sein. Wäre dies der Fall, so müsste bei einer weiteren Temperaturerhöhung die jeweilige Aktivierungsbarriere überschritten werden, um einen vollständigen Umsatz des Produkts zu erhalten. Weitere Untersuchungen zeigten, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $T = 160$ °C (siehe Abb. 62) zu einer weiteren Beschleunigung aller Teilreaktionen führte, sodass $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ bereits nach 30 min vollständig gebildet wurde und $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ ab 180 min zu Et_3NBH_3 weiterreagierte (siehe Abb. 62). Bei Experimenten mit Reaktionstemperaturen von $T = 180$ °C und $T = 220$ °C kam es zur Bildung von Nebenprodukten (Borazinderivaten), deren Ursache auf eine thermische Zersetzung der Addukte zurückgeführt werden konnte (siehe Kapitel 3.5.4).

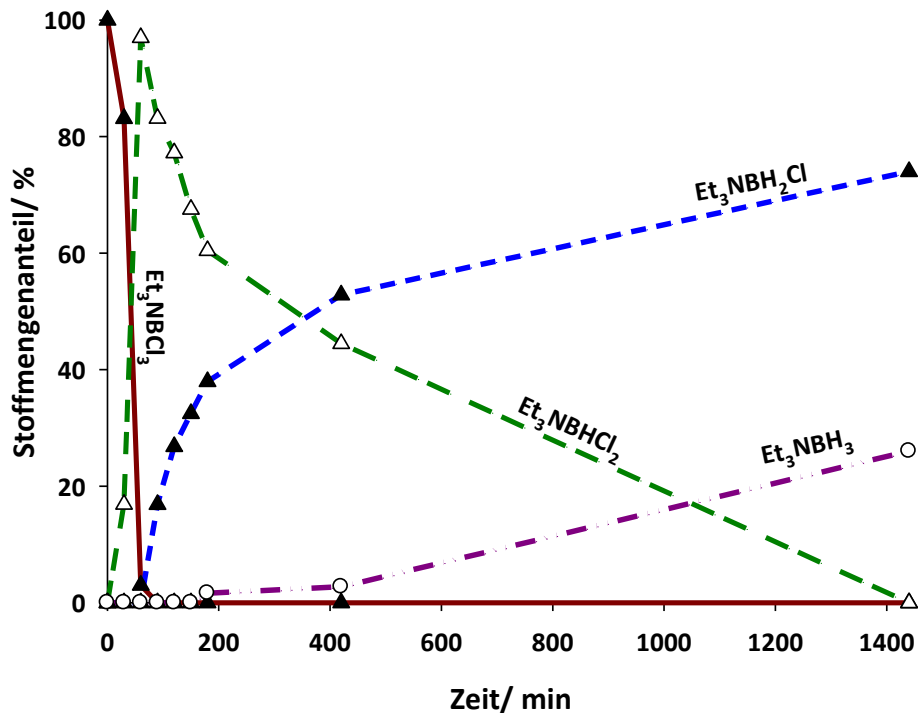
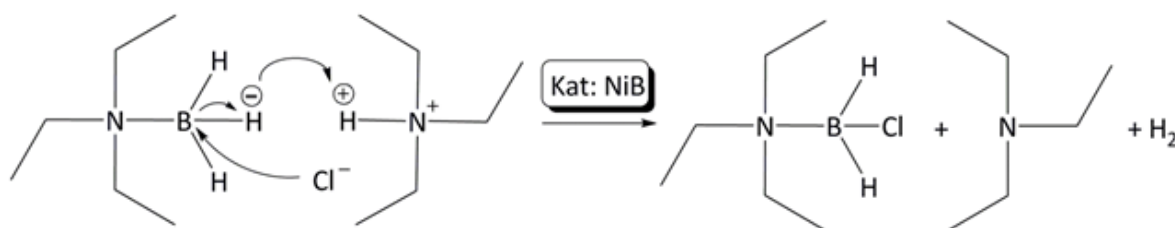


Abb. 62 Zeitlicher Verlauf der Stoffmengenanteile der Edukte und Produkte in der flüssigen Phase, die aus der Integration der ¹¹B NMR-Spektren bestimmt wurden (siehe Anhang). Experimentelle Parameter: p(H₂)= 60 bar, T= 160 °C, m(Kat)=18 mg (10 mol%).

Der Vergleich der zeitlichen Änderung der Stoffmengenanteile der Experimente bei T=130 °C (Abb. 61) und T=160 °C (Abb. 62) zeigt eindeutig, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten aller Teilreaktionen durch Temperaturerhöhung erhöht werden konnten. Auffällig ist ebenfalls, dass im Experiment bei T=160 °C nach 24 h Et₃NBHCl₂ vollständig umgesetzt wurde und etwas höhere Stoffmengenanteile an Et₃NBH₂Cl und Et₃NBH₃ erreicht wurden. Der Kurvenverlauf in Abb. 62 deutet ebenfalls auf ein sich einstellendes Gleichgewicht zwischen Et₃NBH₂Cl und Et₃NBH₃ hin. Auf der Grundlage dieser Vermutung wurde in Langzeitexperimenten (T=160 °C) über einen Zeitraum von 3 Tagen versucht, die Ausbeute an Et₃NBH₃ zu erhöhen, dies blieb jedoch ohne Erfolg. Die bereits nach 24h beobachtete stoffliche Zusammensetzung zwischen Et₃NBHCl₂ und Et₃NBH₃ von 63%:37% wurde bei mehrmaliger Reproduktion der Versuche beobachtet. Mit Hilfe eines weiteren Experimentes konnte gezeigt werden, dass Et₃NBH₃ mit Et₃NHCl bei einer Temperatur von T=160 °C und p=60 bar Wasserstoffdruck in Anwesenheit des amorphen Nickelborids nach dem folgenden Reaktionsschema zu Et₃NBH₂Cl zurückreagierte.

Ergebnisteil und Diskussion

Rückreaktion c):



Die Rückreaktion erfolgte ebenfalls bei $T=130\text{ °C}$. Nach 3 Tagen wurde eine stoffliche Zusammensetzung zwischen $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ und Et_3NBH_3 von 80%:20% ermittelt. Als ein weiteres Indiz für die Rückreaktion konnte die Erhöhung des Wasserstoffdrucks im Reaktor angeführt werden, da bei der Dehydrochlorierung gasförmiger Wasserstoff entsteht. In einem weiteren Hydrodechlorierungsexperiment wurde $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ als Edukt verwendet und der Reaktionsfortschritt über die Flüssigprobeentnahme verfolgt. Mit Hilfe dieses Experiments sollte die Bildung von Et_3NBH_3 aus $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ unter der Abwesenheit von Et_3NBCl_3 , $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ und größeren Mengen an Et_3NHCl genauer untersucht werden. In Abb. 63 ist deutlich zu erkennen, dass die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bis 250 min sehr hoch ist und darüber hinaus massiv abfällt. Dieser Effekt kann auf eine Limitierung durch die im gleichen Zeitraum einsetzende Rückreaktion erklärt werden (vergleiche schwarze Kurve in Abb. 63). Mit Hilfe der Experimente konnte eindeutig gezeigt werden, dass das Et_3NBH_3 Zielprodukt bei der Anwesenheit des Hydrochlorids im Vergleich zu $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ sehr stark zu einer Rückreaktion neigt, wodurch sich letztlich ein stationärer Zustand zwischen $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ und Et_3NBH_3 einstellt. Die stoffliche Zusammensetzung der Reaktionsmischung ist von der Temperatur abhängig.

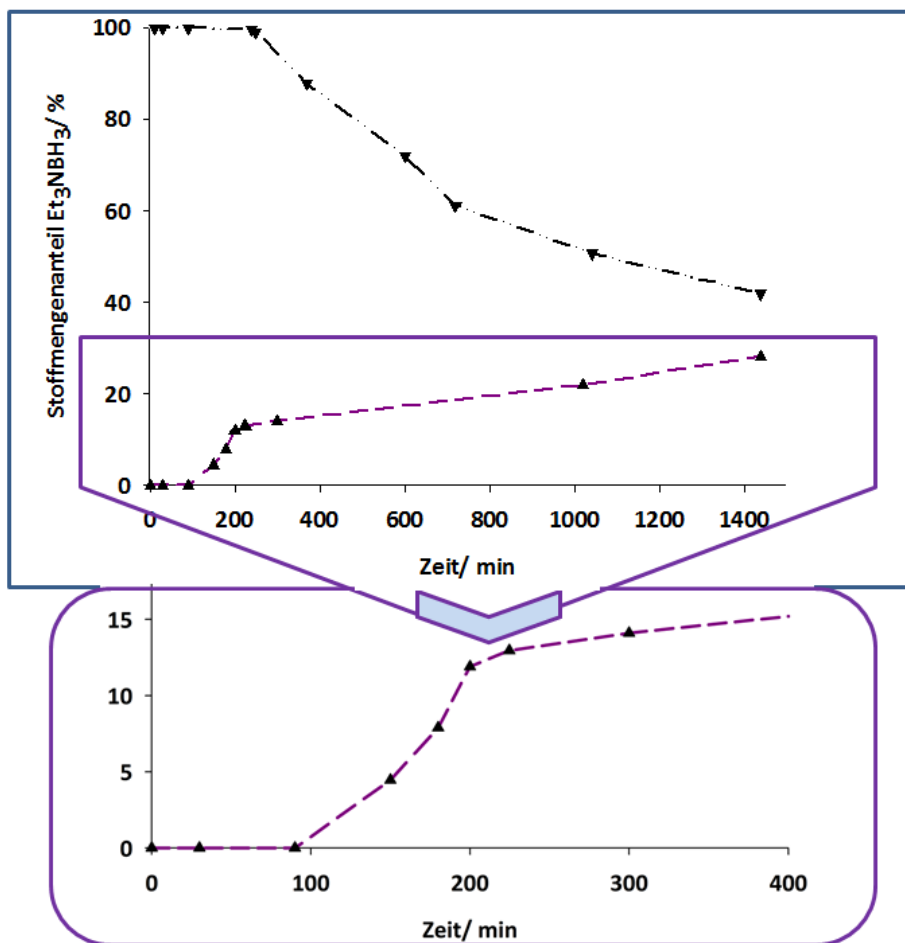


Abb. 63 Zeitlicher Verlauf des Et_3NBH_3 Stoffmengenanteils für die Hin- und Rückreaktion (Kontrollexperiment).

Aus der bisherigen Auswertung der Ergebnisse stellt sich nun die Frage, ob die Verwendung des amorphen Nickelborids als Katalysator einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion bzw. auf die stoffliche Zusammensetzung des stationären Zustands hat. Zur Aufklärung dieser Frage wurde ein Experiment mit und ohne Katalysator durchgeführt und das $\text{Et}_3\text{NBH}_3/\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ -Verhältnis im zeitlichen Verlauf über die Analysen der Flüssigphasenproben mittels ^{11}B NMR verfolgt. Die Daten sind in Abb. 64 dargestellt.

Ergebnisteil und Diskussion

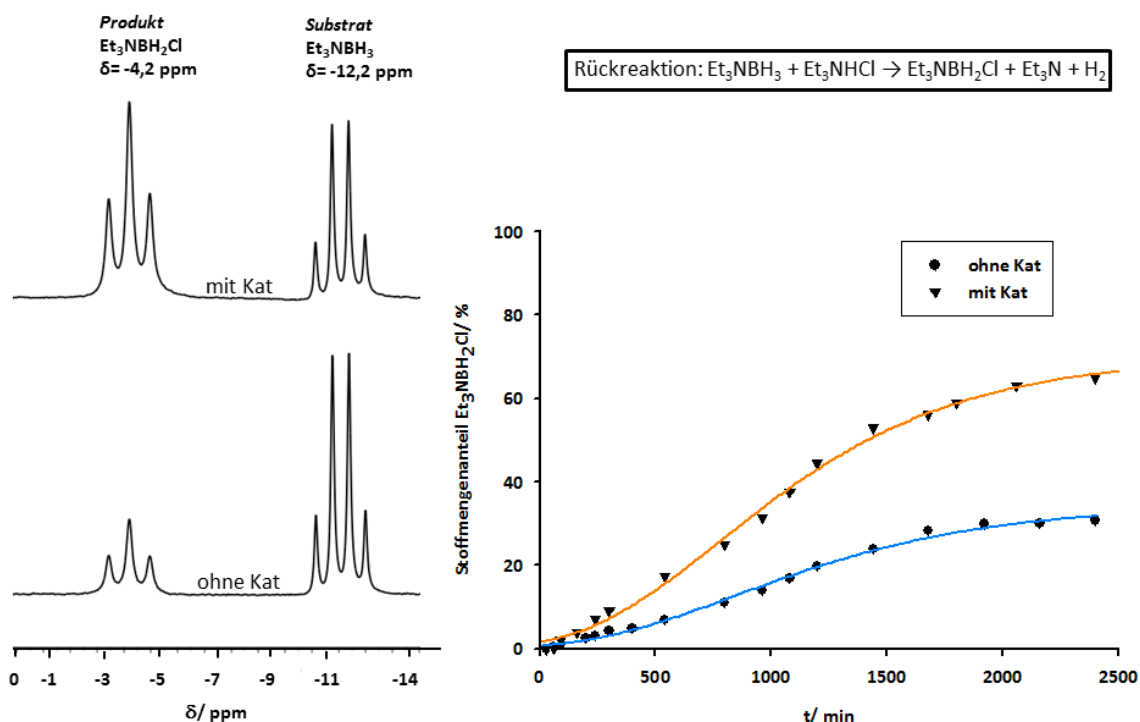


Abb. 64 Vergleich der Zusammensetzungen der Reaktionsmischung mit und ohne Verwendung des amorphen Nickelborids als Katalysator. (T=160 °C, p(H₂)= 60 bar).

Die Zusammensetzung der Probe nach 2400 min konnte für das Experiment ohne Katalysator mit 70%:30% (Et₃NBH₃:Et₃NBH₂Cl) und für das Experiment mit Katalysator mit 35%:65% ermittelt werden. Die zeitlichen Verläufe der Stoffmengenanteile an Et₃NBH₃ sind ebenfalls dokumentiert. Auch hier ist ein markanter Unterschied zwischen beiden Experimenten festzustellen. Das amorphe Nickelborid ist offenbar in der Lage, das bei der Hydrodechlorierung gebildete Et₃NHCl zu aktivieren und die Rückreaktion zu fördern. Aus den dargestellten Experimenten der Rückreaktion lassen sich weiterhin fundamentale Erkenntnisse zur Optimierung des Verfahrens hinsichtlich höherer Et₃NBH₃ Ausbeuten ableiten. So führte eine Abtrennung des Et₃NHCl-Addukts durch Filtration zu einer Verbesserung der Et₃NBH₃ Ausbeute. Zu diesem Zeitpunkt der Untersuchungen können weitere Limitierungen wie z.B. Endproduktinhibierungen bzw. eine Katalysatorvergiftung durch die entstehenden Intermediate noch nicht ausgeschlossen werden. Auf der Grundlage der bisher gezeigten zeitaufgelösten Probenanalyse wurde das in Abb. 65 dargestellte Reaktionsnetzwerk aufgestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verhalten sich demnach in der Reihenfolge: a)>>b)>c).

Ergebnisteil und Diskussion

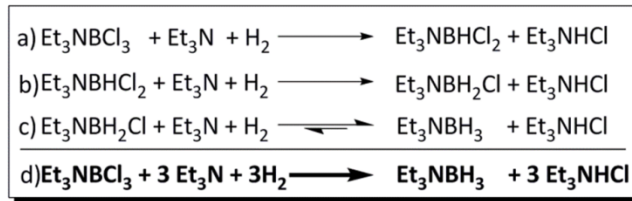


Abb. 65 Schema der ablaufenden Teilreaktionen bestimmt aus der Auswertung der ^{11}B NMR-Spektren.

Der Fokus der nachfolgenden Experimente soll auf einer Maximierung des Et_3NBH_3 -Umsatzes liegen, um eine komplizierte Auftrennung des Reaktionsgemisches innerhalb des Recyclingverfahrens zu umgehen. Als Lösungsansatz für die Problematik der Rückreaktion wurde zunächst versucht, die Gleichgewichtslage der Reaktion durch eine Verdopplung des Wasserstoffdrucks ($p=120$ bar) in der Gasphase zu beeinflussen, dies blieb jedoch ohne Erfolg. Als zweite Lösungsstrategie wurde bei der Hydrodehalogenierung des Ausgangsstoffes $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ zu Et_3NBH_3 in zeitlichen Abständen von 1 h das gebildete feste Et_3NHCl und der Katalysator abfiltriert, der Filterkuchen mit frischem Et_3N gewaschen und eine neue Menge an Katalysator zudosiert. Die Ausbeute an Et_3NBH_3 konnte durch die Filtration auf 48% verbessert werden. Als dritte Lösungsstrategie wurde ein Reaktor entwickelt, dessen Aufsatz aus einem Kühlfinger besteht, dessen Manteltemperatur durch einen Kryostaten auf $T=15$ °C gehalten wird. Das gebildete Et_3NHCl kann somit aus der flüssigen Phase durch kontinuierliche Sublimation entfernt werden, ohne den Reaktor öffnen zu müssen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird jedoch maßgeblich durch die langsame Sublimationskinetik bestimmt, wodurch die Reaktion immer noch langsam verläuft. Der Produktanteil an Et_3NBH_3 konnte jedoch nach 24h ($T=160$ °C) auf 42% gesteigert werden. Aus dem Vergleich aller drei Methoden erscheint die kontinuierliche Filtration der Mischung als beste Lösung. In einem wirtschaftlich relevanten Prozess muss jedoch eine Abtrennung des Katalysators von der festen Et_3NHCl -Phase erfolgen und der Katalysator in den Prozess zurückgeführt werden. Die abfiltrierten Feststoffe müssen zunächst von anhaftenden Produkten durch Wäsche oder Extraktion mit Et_3N abgetrennt werden. Die Aufbereitung des verbleibenden Feststoffgemischs kann dann im Folgenden durch das Versetzen mit 2M NaOH in einem Phasenabscheider geschehen. In diesem Fall würde eine wässrige Lösung aus Et_3N und NaCl mit dem festen Katalysator als Bodensatz entstehen. Durch das Abkühlen der Mischung wird dann die Phasentrennung zwischen Et_3N und der wässrigen Phase erreicht, wobei NaCl in der wässrigen Phase gelöst bleibt (siehe Mischungslücke Et_3N /Wasser). Die einfache Abtrennung aller Komponenten ist somit gewährleistet. Da der Aufbau eines

Ergebnisteil und Diskussion

kontinuierlichen Prozesses im Labor zu aufwändig ist, wurde ein alternatives Verfahren für die Umwandlung des $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ in Et_3NBH_3 entwickelt (siehe Kapitel 3.7).

3.5.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten durch die Verwendung der Methode der Anfangsgeschwindigkeit

Für die Anwendung dieser Methode ist es erforderlich möglichst viele Messpunkte im Anfangsbereich der Reaktion zu generieren. Daher erfolgte die Probenentnahme in kürzeren Intervallen von 10 min in einer Zeitspanne von 0-60 min. Abb. 66 zeigt im Anfangsbereich der jeweiligen Kurve einen linearen Konzentrations-Zeit-Zusammenhang, sodass es möglich ist, eine Geradengleichung durch grafische Auswertung zu ermitteln (siehe Abb. 67).

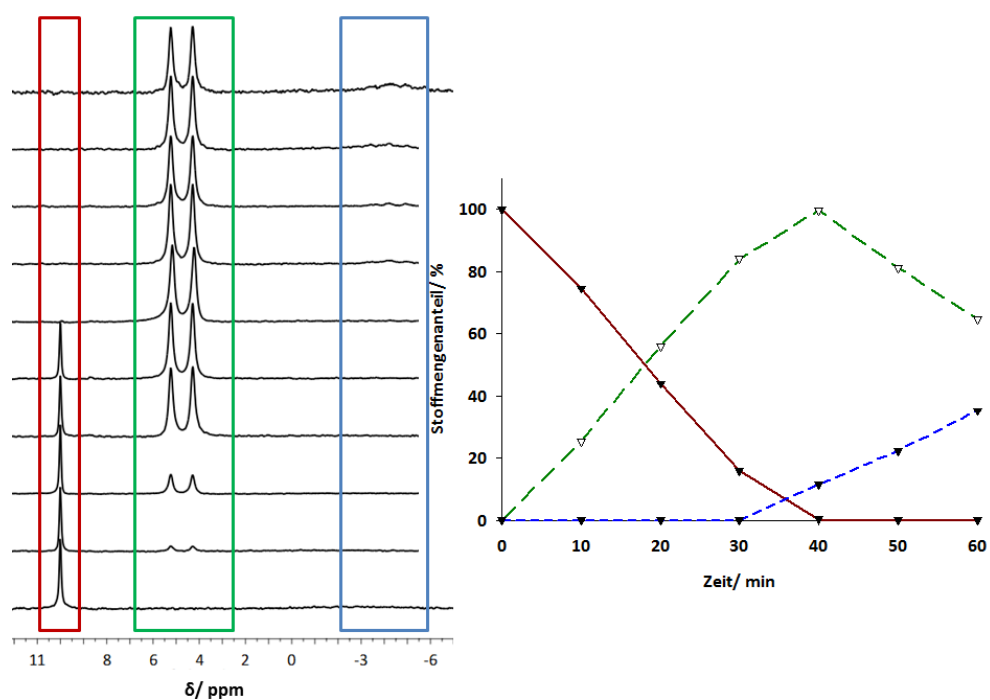


Abb. 66 1: Zeitliche Entwicklung der Probenzusammensetzung ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren) der Flüssigphase. 2: Auftragung des aus der Integration der ^{11}B NMR-Spektren erhaltenen Stoffmengenanteils von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ und Et_3NBH_3 .

Über die Steigung der jeweiligen Geraden wurde dann die Geschwindigkeitskonstante k ermittelt.

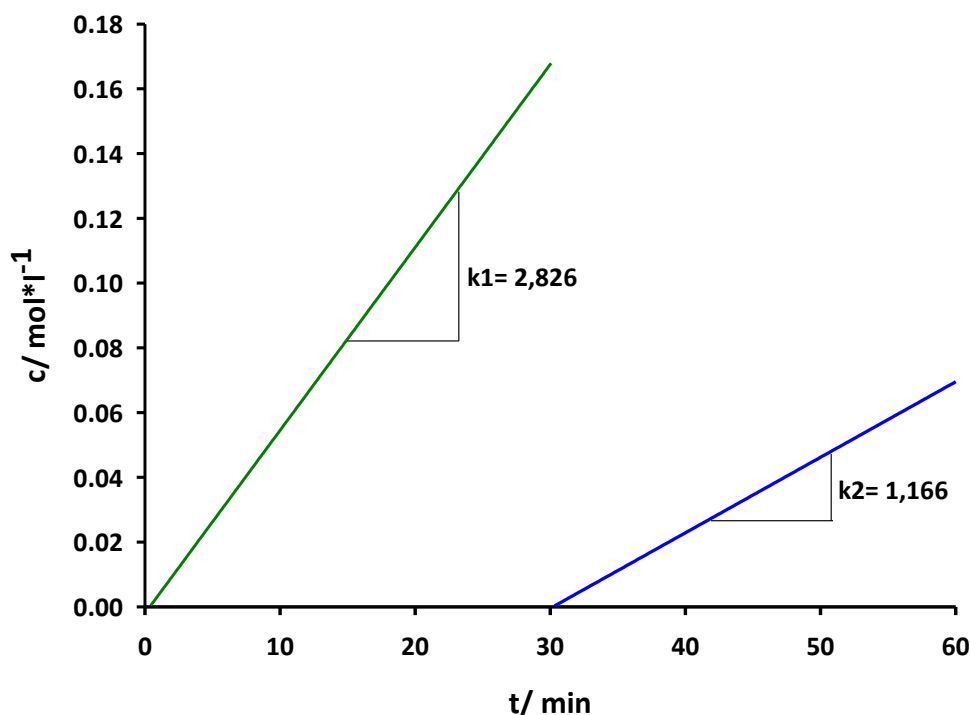


Abb. 67 Grafische Lösung der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k .

Die unterschiedliche Steigung der beiden Geraden spiegelt die unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ und $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ wieder. In dem betrachteten Zeitintervall kann eine Limitierung der Reaktionsraten durch eine entgegengerichtete Rückreaktion ausgeschlossen werden. Als limitierende Faktoren sind jedoch die Stofftransportwiderstände (gas \rightarrow flüssig) und (flüssig \rightarrow fest) für den Wasserstoff zu nennen. Produktinhibierungen des Katalysators durch irreversible Chemisorptionsvorgänge, können jedoch nicht ausgeschlossen werden.

3.5.3 Katalytische Hydrodehalogenierung anderer Et_3NBX_3 ($\text{X}=\text{Br},\text{I}$) Addukte

Da sich die Bindungsstärke der BX-Bindung in der folgenden Reihenfolge: $\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ verhält, soll das oben beschriebene Verfahren der Hydrodehalogenierung in diesem Kapitel auf Et_3NBBr_3 und Et_3NBI_3 Addukte übertragen werden. Die jeweiligen BX-Bindungsenergien der nichtkomplexierten Borhalogenide sind in der folgenden Tabelle 15 zusammengestellt.

Der Einfluss der BN-Adduktbildung auf die BX-Bindungsstärke ist bisher unbekannt bzw. nicht systematisch erforscht worden, daher können hier keine zuverlässigen Daten angegeben werden.

Ergebnisteil und Diskussion

Tabelle 15 Stoffdaten nichtkomplexierter Borhalogenide ^[39]

	BF₃	BCl₃	BBr₃	BI₃
mp, °C	-127,1	-107	-46	49,9
bp, °C	-99,9	12,5	91,3	210
Dichte, g/ml	1,57	1,359	2,618	-
H° fusion, kJ/mol (298K)	-1136	-403	-240	-47
ΔS°, J mol ⁻¹ K ⁻¹ (298K)	254	290	324	-
cp (v), J mol ⁻¹ k ⁻¹ (298K)	50,5	62,6	68	-
Elektronenaffinität, Jx10 ⁻¹⁹	<0	0,53	1,31	1,81
B-X Bindungsenergie, kJ/mol	154,3	106,1	88	63,7
B-X Bindungslänge, nm	0,129	0,175	0,187	0,21

Aufgrund der erhöhten Säurestärke von freiem Jodwasserstoff und Bromwasserstoff im Vergleich zu HCl, sind stabilere Et₃NHX-Addukte zu erwarten, woraus ein größerer Gewinn an freier Enthalpie für die Gesamtreaktion durch die Bildung der Salze resultiert. Die Tendenz zur Rückreaktion zwischen gebildeten Et₃NHI oder Et₃NHBr sollte aufgrund der erhöhten Adduktstabilitäten ebenfalls stark verringert werden. Ein durchgeführtes Kontrollexperiment zwischen Et₃NHBr und Et₃NBH₃ verlief bei einer Temperatur von T=160 °C und einer Reaktionsdauer von 48h negativ, wodurch der zuvor genannte Zusammenhang bestätigt werden konnte. Die Reaktionsgeschwindigkeit r_{obs} der Hydrodehalogenierung der Et₃NBBr₃ bzw. Et₃NBI₃ Addukte müsste aus diesem Grund größer sein als die des Et₃NBCl₃-Addukt. Die Ergebnisse der dazugehörigen Experimente sind in der Abb. 68 für eine Hydrodehalogenierung der Addukte Et₃NBCl₃, Et₃NBBr₃ und Et₃NBI₃ bei einer Temperatur von T=100 °C im Vergleich dargestellt.

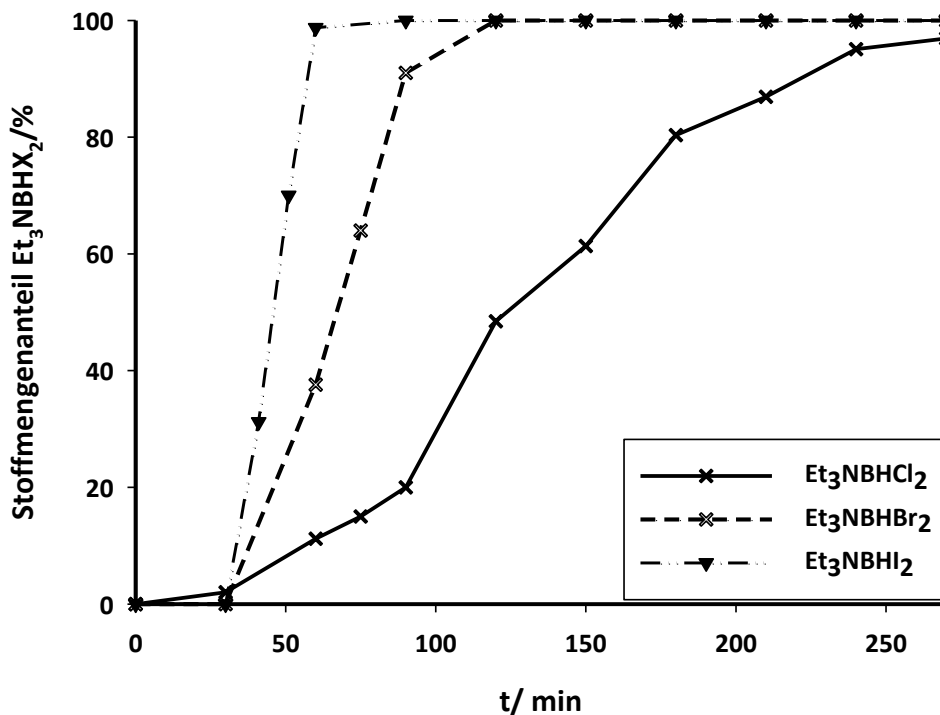


Abb. 68 Zeitlicher Verlauf der katalytischen Hydrodehalogenierungsreaktion von Et_3NBX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) im Vergleich bei einer Reaktionstemperatur von $T=100\text{ °C}$ und der Verwendung des Katalysators $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$.

Die vollständige Bildung der ersten hydrierten Stufe (Et_3NBHX_2) erfolgte bei Et_3NBI_3 bereits nach 60 min und bei $\text{Et}_3\text{NBBBr}_3$ bereits nach 120 min. Das Experiment mit Et_3NBCl_3 weist im Vergleich eine sehr viel geringere Reaktionsgeschwindigkeit auf, sodass die Bildung von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ erst nach 300 min vollständig abgeschlossen ist. Vergleichbare Experimente wurden für die Reaktionstemperaturen von $T=130\text{ °C}$ und $T=160\text{ °C}$ durchgeführt. Bei den Edukten Et_3NBI_3 und $\text{Et}_3\text{NBBBr}_3$ treten bei einer Temperatur von $T=160\text{ °C}$ bereits unerwünschte Nebenreaktionen auf, die zur irreversiblen Bildung von Trialkylborazinderivaten führten. Aus diesem Grund war eine Auswertung der kinetischen Daten nur für ein Experiment bei einer Reaktionstemperatur von $T=130\text{ °C}$ möglich. In der Abb. 69 sind die zeitabhängigen Produkteanteile aller Hydrodehalogenierungsexperimente von Et_3NBX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) bei einer Reaktionstemperatur von $T=130\text{ °C}$ im Vergleich dargestellt. Die Kurvenverläufe für das erste hydrierte Intermediat spiegeln das oben beschriebene Ergebnis für den Trend der Reaktionsgeschwindigkeit wider. Der Vergleich der Kinetikkurven für das zweite hydrierte Intermediat weist für den Fall des $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Br}$ eine Anomalie auf, da diese Spezies offenbar nicht entsteht bzw. sehr schnell in $\text{Et}_3\text{NBHBr}_2$ und Et_3NBH_3 disproportioniert, wie es bereits für gasförmiges BH_2Cl in

Ergebnisteil und Diskussion

Kapitel 3.7 gezeigt wurde. Ein Nachweis der Existenz der Verbindung ist daher mit der hier verwendeten Methode bei einer Reaktionstemperatur von $T=130\text{ °C}$ nicht möglich. Es sei jedoch an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Verbindung als solche existiert. ^[165] Des Weiteren wird aus dem Vergleich der Bildungsgeschwindigkeiten zwischen $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ und $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{I}$ deutlich, dass die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Bildung von $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{I}$ etwa doppelt so groß ist wie die von $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$. Die erwarteten Trends finden sich ebenfalls in der Bildungsgeschwindigkeit von Et_3NBH_3 als auch im Gesamtumsatz wieder. So wurden für die Hydrodechlorierung nach 600 min eine Ausbeute an 4,8 % der BH_3 -Spezies bestimmt. Bei der Hydrodebromierung wurden nach 360 min bereits 29,5 % der BH_3 -Spezies nachgewiesen und bei der Hydrodejodierung nach 600 min 53% Et_3NBH_3 . Aufgrund von Nebenreaktionen musste jedoch bei der Hydrodebromierung und der Hydrodejodierung ein Abbruch der Reaktion nach 360 min bzw. 600 min erfolgen, da es anderenfalls zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten kam.

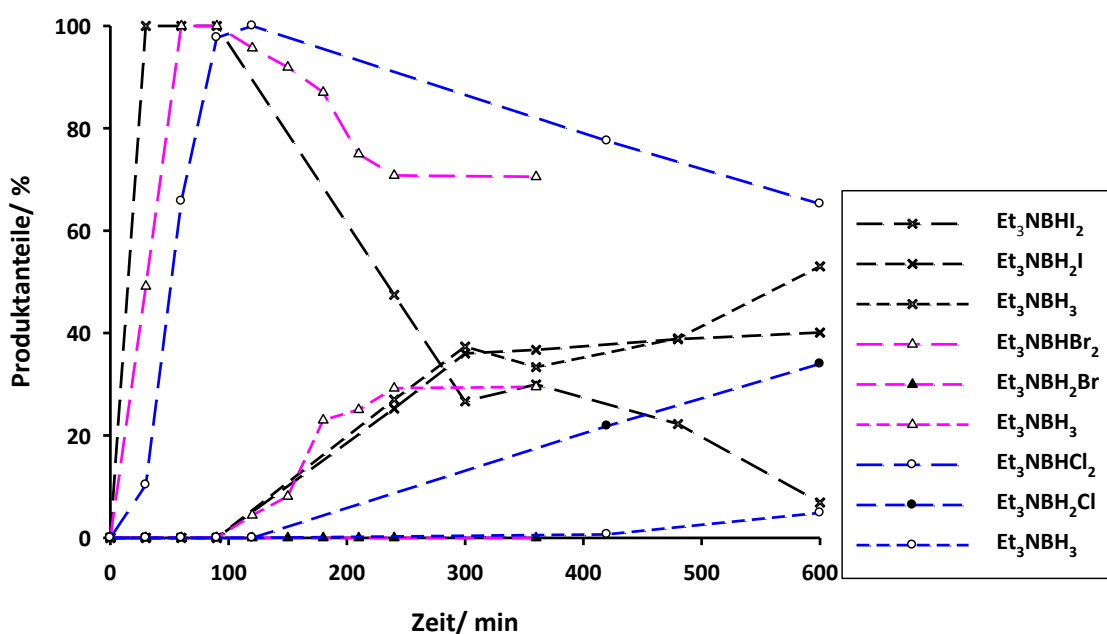


Abb. 69 Zeitlicher Verlauf der katalytischen Hydrodehalogenierungsreaktion von Et_3NBX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) im Vergleich bei einer Reaktionstemperatur von $T=130\text{ °C}$ und der Verwendung des Katalysators $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$.

Des Weiteren wurde beobachtet, dass die für $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ typische stufenweise Hydrodehalogenierung nicht für die Hydrodebromierung und die Hydrodejodierung zutrifft, da diese Systeme als deutlich reaktiver eingestuft werden können. Die Ursache für diese Unterschiede liegen zum einen in den schwächeren BX -Bindungen und zum anderen in den geringeren Adduktstabilitäten der $\text{BX}_3\text{-Et}_3\text{N}$ -Addukte. Daher liegt eine

Ergebnisteil und Diskussion

Einteilung der BX- Bindungsstabilitäten nach der folgenden Abstufung: $\text{BCl} > \text{BBr} > \text{BI}$ nahe, die ebenfalls den Trend der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten der durchgeführten Hydrodehalogenierungsexperimente widerspiegelt. Bei einer Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3 kann unterhalb einer Reaktionstemperatur von $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ eine stabile BN- Bindung vorausgesetzt werden, sodass letztlich kein BN-Bindungsbruch stattfindet. Für das Et_3NBBr_3 und das Et_3NBI_3 -Addukt gelten diese Voraussetzung nicht, sodass hier ein BN-Bindungsbruch bei derartigen Temperaturen als wahrscheinlich erscheint. ^[166] Ergänzend ist jedoch zu sagen, dass in keinem Experiment unter der Anwesenheit eines Amins je freies BX_3 oder freie Borane (BHCl_2) mittels ^{11}B NMR detektiert wurden. Die Reaktionsgeschwindigkeit korreliert also nicht mit der jeweiligen Adduktstabilität, sodass diese nur eine untergeordnete Rolle spielt. Eine in Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit viel entscheidendere Rolle kommt jedoch der Adduktstabilität der jeweiligen Hydrohalogenide zu. Diese können nach der folgenden Reihe klassifiziert werden: $\text{Et}_3\text{NHCl} < \text{Et}_3\text{NHBr} < \text{Et}_3\text{NHI}$. Dieser Trend lässt sich in den erreichten Ausbeuten der BH_3 -Spezies in den Experimenten wiederfinden. Stabilere Triethylamin-Hydrohalogenide führen also zu einer Verlagerung des Gleichgewichts auf die Seite der Produkte siehe auch 3.5.1 (Rückreaktion). Mit Hilfe weiterführender Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass im Fall der Hydrodebromierung keine Rückreaktion zwischen Et_3NBH_3 und Et_3NHBr bis zu einer Temperatur von $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ stattfindet.

3.5.4 Nebenreaktionen – Eine Frage von Temperatur und Druck

Das Auftreten von Nebenreaktionen kann durch die Wahl ungeeigneter Prozessbedingungen (Temperatur und Druck) begünstigt werden. Mit Hilfe von Temperatur- und Druckvariationsexperimenten konnten sogar einige Nebenprodukte gezielt hergestellt werden. Die Auswertung der ^{11}B NMR-Spektren einer Reaktionslösung ($T=190\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Wasserstoffdruck von $p=60\text{ bar}$) zeigte beispielsweise erhöhte Stoffmengenanteile verschiedener Borazinderivate auf. Die dazugehörigen ^{11}B NMR-Spektren sind in der folgenden Abbildung dargestellt:

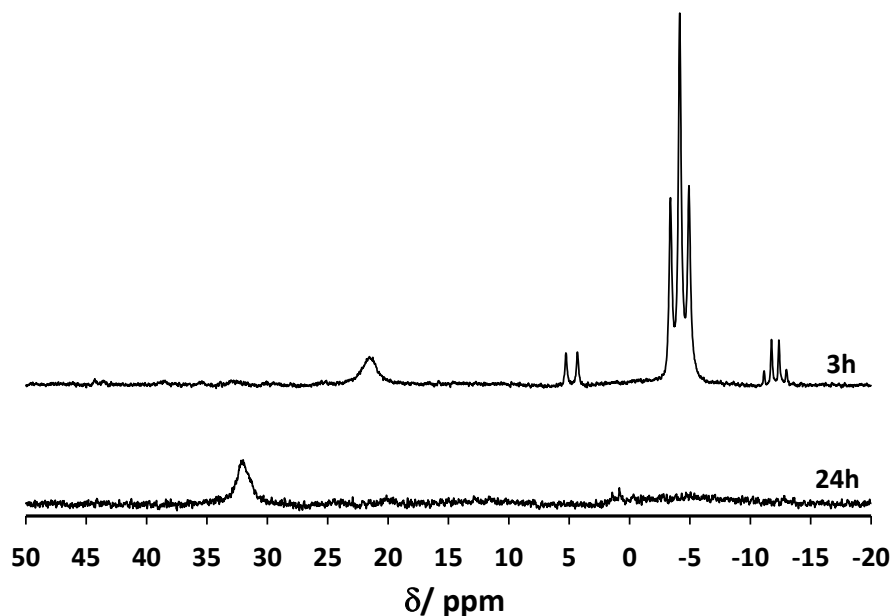


Abb. 70 Vergleich der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) Spektren der Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_2 ($T=190\text{ }^\circ\text{C}$, $p=60\text{ bar}$) und unter Verwendung des Katalysators $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$ nach 3h und nach 24h.

Im oberen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum (nach 3h) sind die chemischen Verschiebungen der drei hydrierten Verbindungen $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$; $\delta=4,7\text{ ppm}$, $J_{\text{BH}}=151,4\text{ Hz}$, (d), $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$; $-4,2\text{ ppm}$, $J_{\text{BH}}=126\text{ Hz}$ (t) und Et_3NBH_3 ; $-12,1\text{ ppm}$, $J_{\text{BH}}=98,2\text{ Hz}$ (q) sowie ein unbekanntes breites Singulett bei $\delta=21\text{ ppm}$ (s) zu erkennen. Nach einer Reaktionszeit von 24h war nur noch eine einzige Spezies bei einer chemischen Verschiebung von $\delta=31,4\text{ ppm}$ in der Reaktionslösung nachweisbar. Mit Hilfe der Literatur konnte diese Spezies als N-alkyl-B-Chlorborazin identifiziert werden. ^[167] Bemerkenswert ist ebenfalls, dass auch nach einer längeren Reaktionszeit von 48h keine Hydrodechlorierung der BCl-Positionen in dieser Verbindung einsetzte, was sich letztendlich in einem Dublett äußern müsste. Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=21\text{ ppm}$ (s) nach 3 h Reaktionszeit stellt offenbar ein Intermediat dar, da es nach 24h nicht mehr nachweisbar war. Bei der Verbindung handelt es sich möglicherweise um ein temporär auftretendes Zersetzungsprodukt des ersten hydrierten Intermediats $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$. In einem weiteren Hydrodehalogenierungsexperiment bei einer Temperatur von $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ und der Wahl eines geringeren Wasserstoffdrucks ($p=20\text{ bar}$) konnten ebenfalls das Nebenprodukt mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=21\text{ ppm}$ (s) und ein weiteres Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=44,0\text{ ppm}$, $J_{\text{BH}}=130,9\text{ Hz}$, (d) nachgewiesen werden. Aus der Integration des in Abb. 71 dargestellten $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrums konnten die prozentualen Anteile der einzelnen Spezies bestimmt werden. Der Anteil der Verunreinigungen liegt im Fall der $\delta=21,0\text{ ppm}$ Spezies bei 4% und im Fall der $\delta=44,0\text{ ppm}$ Spezies bei 3%.

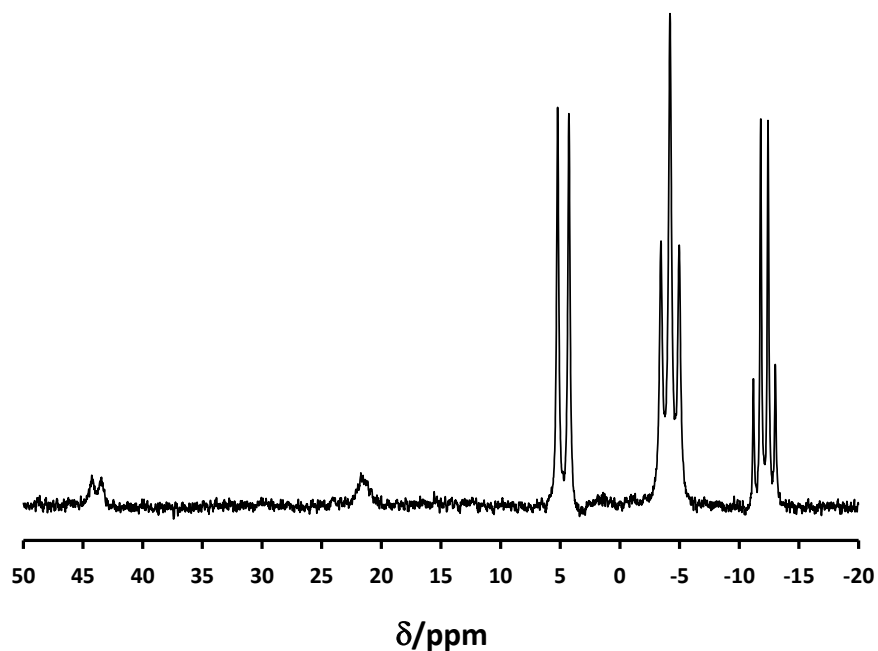


Abb. 71 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) einer Probe nach 24h ($T=160^\circ\text{C}$, $p=20$ bar).

Die Ursache der Bildung derartiger Nebenprodukte liegt möglicherweise in der thermischen Zersetzung der im Reaktionsansatz zum jeweiligen Zeitpunkt vorliegenden Addukte (Et_3NBCl_3 , $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$, $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$, Et_3NBH_3) bei Temperaturen $>160^\circ\text{C}$. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden die jeweiligen Addukte in einen geschlossenen Autoklaven für 4 Stunden bei $T=200^\circ\text{C}$ pyrolysiert und der Reaktionsrückstand mittels ^{11}B NMR- und ^1H NMR-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren sind in der folgenden Abb. 72 dargestellt.

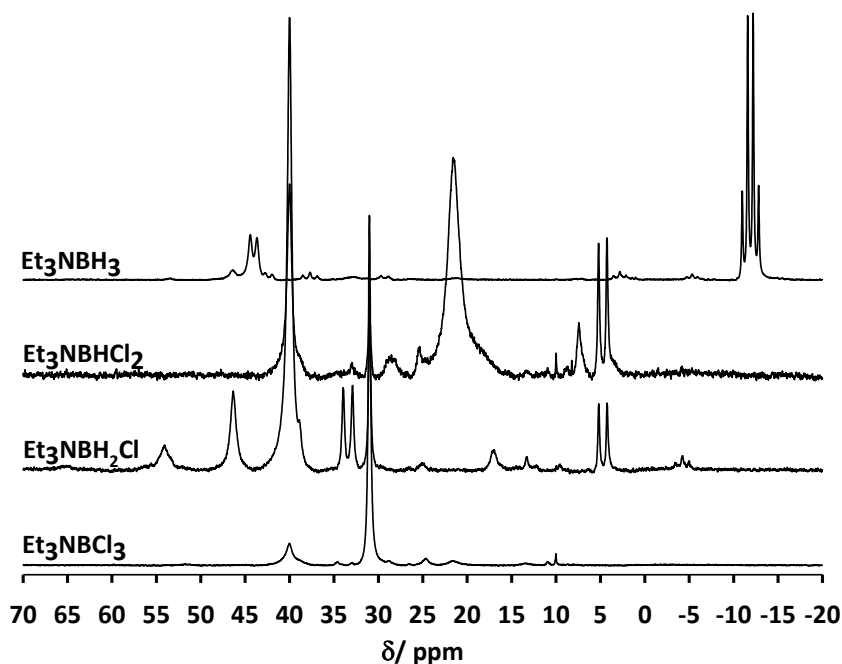


Abb. 72 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (Toluene- d_8) Spektren nach der thermischen Zersetzung der Addukte ($T=200^\circ\text{C}$, $t=4\text{h}$).

Auf der Grundlage der in Abb. 72 dargestellten ^{11}B NMR-Spektren kann eine eindeutige Zuordnung der bei der Hydrodechlorierung beobachteten Nebenprodukte erfolgen. Aus der thermischen Zersetzung von Et_3NBCl_3 entsteht hauptsächlich N-alkyl-B-Chlorborazin mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=31,4$ ppm (s) und einem Anteil von 84 %. Es konnte ebenfalls eine Spezies mit einer Verschiebung von $\delta=40$ ppm (s) mit einem Anteil von 16 % nachgewiesen werden, die als $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ identifiziert werden konnte. Die thermische Zersetzung von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ führte hingegen hauptsächlich zur Bildung der $\delta=21$ ppm (s) Spezies mit einem Anteil von 60 % und zur Bildung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=40$ ppm (s). Die thermische Zersetzung von $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ lieferte eine Vielzahl an Produkten. So konnte unter anderem $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ (6 %) ($\delta=4,7$ ppm, $J_{\text{BH}}=150$ Hz, (d)), $(\text{NC}_2\text{H}_5\text{BCl})_3$ (9 %) ($\delta=31,4$ ppm (s)), $(\text{NC}_2\text{H}_5\text{BH})_3$ (10 %) ($\delta=33,5$ ppm, $J_{\text{BH}}=166,8$ Hz, (d)) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (55 %) ($\delta=40$ ppm (s)) nachgewiesen werden. Die Spezies mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=46,3$ ppm (s) (10 %) und $\delta=54$ ppm (5%) (s) konnten nicht identifiziert werden. Die Zersetzung von Et_3NBH_3 führte hauptsächlich zur Bildung einer Spezies mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=44$ ppm (d), $J_{\text{BH}}=118$ Hz. Diese Verbindung wurde bereits in dem in Abb. 71 dargestellten ^{11}B NMR-Spektrum einer Probe nach 24 h nachgewiesen.

Ergebnisteil und Diskussion

Die dazugehörigen ^1H - und ^{13}C NMR-Spektren sind im experimentellen Teil in Abb. 93 und Abb. 94 hinterlegt. Auch hier war eine eindeutige Zuordnung der meisten Zersetzungsprodukte möglich.

Auf der Grundlage der ^1H NMR- und ^{13}C NMR-Spektren war es möglich, einige Zersetzungswege der Adduktverbindungen zu rekonstruieren. In der folgenden Abbildung sind einige nachgewiesene Nebenreaktionen dargestellt, die aus der thermischen Zersetzung dieser Verbindungen resultierten. Die Aufklärung der Reaktionsverläufe erfolgte durch die Auswertung der ^{11}B , ^1H und ^{13}C NMR-Spektren im Anschluss an die jeweilige thermische Zersetzung, die jeweils bei $T=200\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeführt wurde.

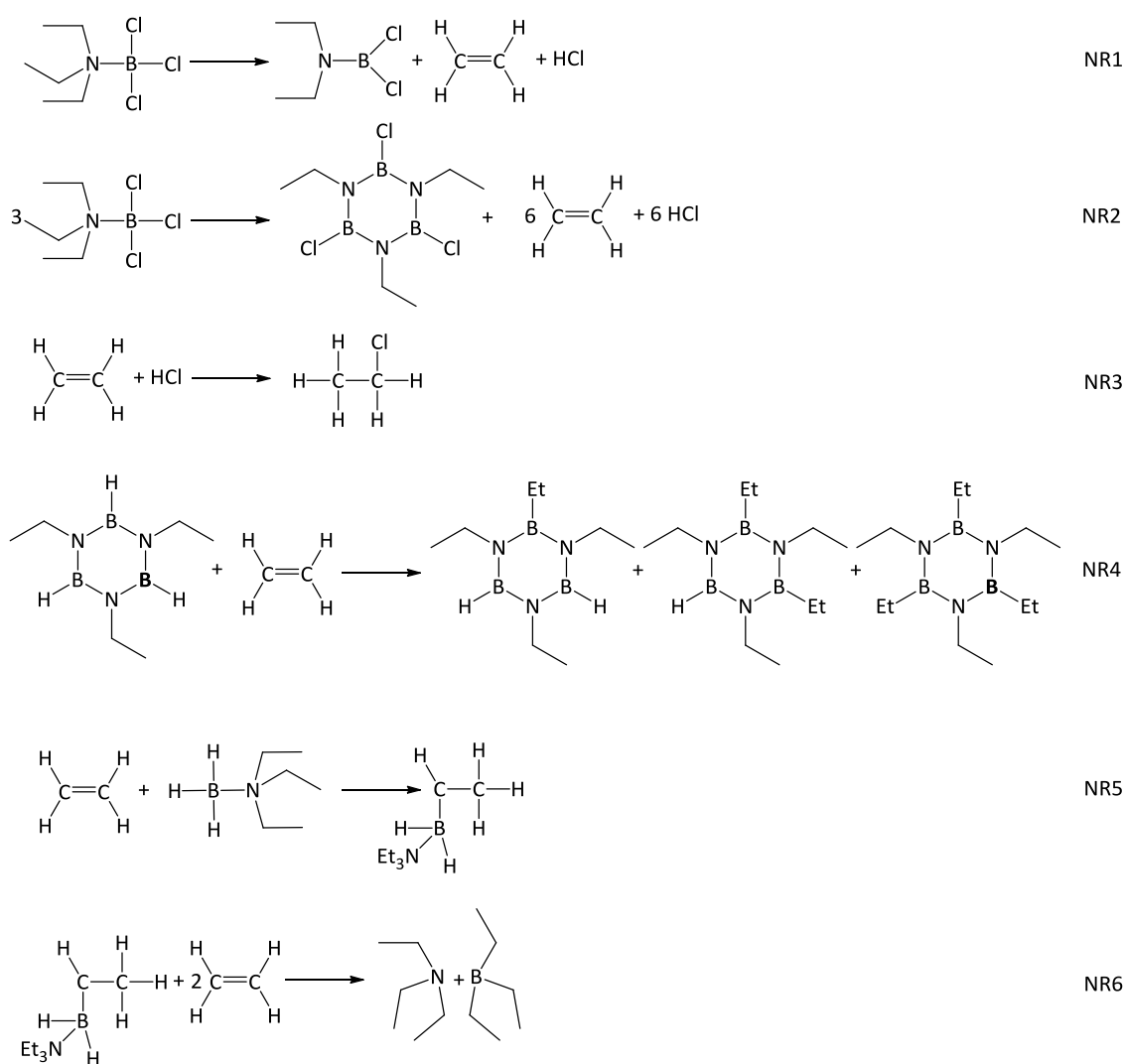


Abb. 73 NMR-Spektroskopisch nachgewiesene Nebenreaktionen bei der thermischen Zersetzung der Et_3N -Addukte bei $T=200\text{ }^\circ\text{C}$ für 4h.

Ergebnisteil und Diskussion

Es wurde herausgefunden, dass alle Chlor enthaltenden Addukte im ersten Schritt der Zersetzung zur Abspaltung von Ethen und HCl neigten (siehe Reaktion NR1 in Abb. 73), sodass zunächst ein Et_2NBCl_2 -, Et_2NBHCl - oder Et_2NBH_2 -Addukt entstand, dass im weiteren Verlauf zu $\text{Et}_2\text{NBHNEt}_2$ dimerisierte oder direkt zu $(\text{BCINet})_3$ bzw. zum $(\text{BHNEt})_3$ cyclisierte (vergleiche auch Reaktion NR2 Abb. 73). Des Weiteren konnte eine Addition des abgespaltenen HCl an das Ethen über die Bildung des Chlorethans nachgewiesen werden (NR3). Ethen kann weiterhin durch die im System vorliegenden Borane/Chlorborane nach der in Abb. 73 dargestellten Reaktion NR4-6 hydroboriert werden. In der Literatur wurde ebenfalls eine Hydroborierung zwischen Ethen und $(\text{BHNEt})_3$ unter der Bildung von B-alkylierten Borazinderivaten beobachtet (NR4).^[168] Ethen stellt aufgrund der hydroborierbaren Doppelbindung eine Grundlage für die Bildung verschiedener nachgewiesener Nebenprodukte dar. Während der thermischen Zersetzung von $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ bei $T=200\text{ °C}$ (4h) konnte ebenfalls die Bildung von B-alkylierten Verbindungen mit einer chemischen Verschiebung $\delta > 50\text{ ppm}$ im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) in Spuren nachgewiesen werden. Die Vielzahl der sich überlagernden Teilreaktionen erschwert eine exakte Aufklärung des Zersetzungsmechanismus der Addukte. Eine tiefergehende mechanistische Studie über die Zersetzung der Addukte bzw. der Nachweis von Zwischenstufen war aufgrund fehlender operando-spektroskopischer Methoden nicht möglich. In Kapitel 9 sind einige BN-Verbindungen mit den aus der Literatur verfügbaren NMR-Daten aufgeführt. Auf der Grundlage dieser Daten konnte jedoch in vielen Fällen nach der thermischen Zersetzung eine Zuordnung der NMR-Signale erfolgen. Der Vergleich der erhaltenen Daten aus den Hydrodehalogenierungsexperimenten und den Daten aus den Zersetzungsexperimenten lieferte eindeutige Übereinstimmungen zwischen den auftretenden Spezies. Es kann daher geschlussfolgert werden, dass es sich eindeutig um Nebenprodukte handelt, die aus einer Zersetzung der jeweiligen Edukte, Intermediate und Produkte während der Hydrodehalogenierung entstehen. Aus weiteren Experimenten ging hervor, dass durch eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks auf $p=60\text{ bar}$ die Zersetzungstemperatur der hydrierten Intermediate ($\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$, $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ und Et_3NBH_3) erhöht werden und so die Anteile der Nebenprodukte verringert werden konnte. Es ist weiterhin zu beachten, dass der Einfluss des Wasserstoffdrucks auf die Zersetzung der Addukte in der folgenden Reihenfolge abnimmt: $\text{Et}_3\text{NBH}_3 > \text{Et}_3\text{BH}_2\text{Cl} > \text{Et}_3\text{NBHCl}_2 \gg \text{Et}_3\text{NBCl}_3$. Für die experimentelle Reaktionsführung bedeutet das, dass am Anfang der Reaktion möglichst geringe Temperaturen zu wählen sind (vorzugsweise $T < 130\text{ °C}$ für 150 min) und eine

Ergebnisteil und Diskussion

Beaufschlagung mit Wasserstoff vor dem Aufheizen des Reaktionsansatzes erfolgen sollte, um Zersetzungsreaktionen der halogenreichen Addukte zu unterdrücken. Im Anschluss an diese Anfangsphase sollte dann eine Temperaturerhöhung erfolgen, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Die gewählte Temperatur sollte jedoch $T=160\text{ °C}$ bei einem Wasserstoffdruck von $p=60\text{ bar}$ nicht überschreiten, da anderenfalls wieder Zersetzungsreaktionen auftreten könnten. In der folgenden Abbildung sind Richtwerte für die zu wählenden Reaktionsparameter auf der Grundlage von experimentellen Daten in einem Druck-Temperaturdiagramm dargestellt. Diese Parameter sind im Anschluss an die bereits beschriebene Initialphase zu wählen.

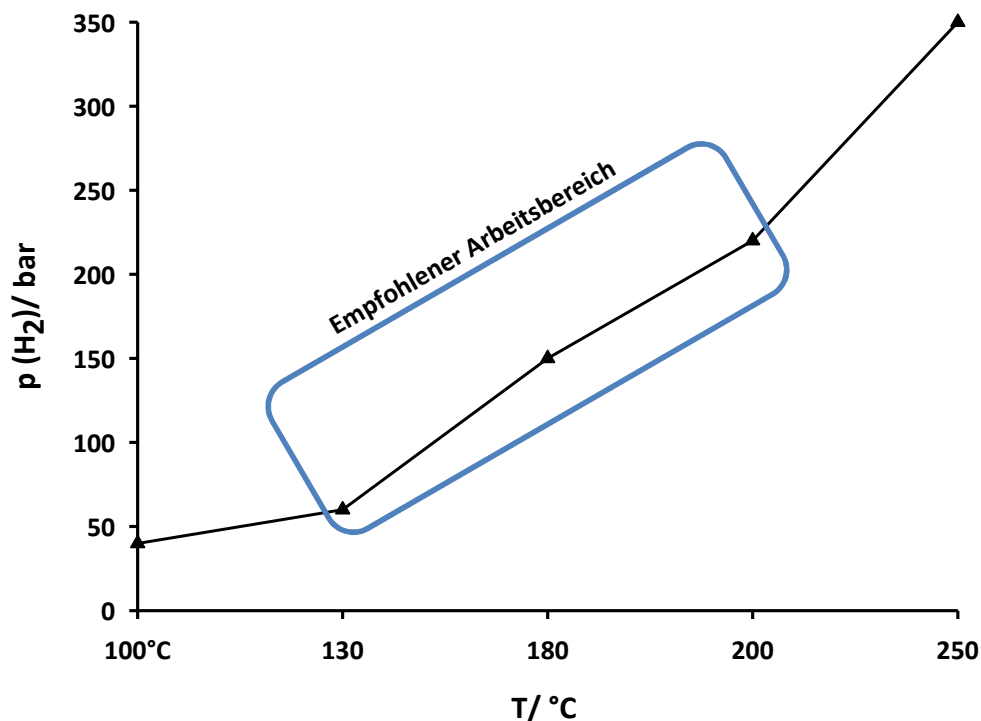


Abb. 74 Empfohlener Arbeitsbereich für die Auswahl von Temperatur und Druck.

Der experimentell ermittelte Kurvenverlauf gibt jeweils die untere Grenze der Parameterauswahl an und der empfohlene Arbeitsbereich beruht auf einer Abschätzung hinsichtlich einer optimalen Reaktionsführung.

3.6 Reaktionsmechanismus-Aufklärung am Beispiel der Hydrodehalogenierung von Et_3NBCl_3

Auf der Grundlage zahlreicher Messungen und Ergebnisse soll in diesem Kapitel eine Systematisierung der einzelnen Schlüsselexperimente in Hinblick auf mechanistische Aufklärung der Hydrodehalogenierungsreaktion erfolgen. Als Mechanismus wird in diesem Sinne ein Reaktionsweg aufgefasst, der sich aus mehreren Teilreaktionen zusammensetzt, die im Rahmen einer phänomenologischen Vorgehensweise nicht direkt offensichtlich waren. Wie bereits im Kapitel 3.5.1 durch eine zeitlich aufgelöste Probenentnahme und der Analyse der Proben mittels ^{11}B NMR festgestellt wurde, verläuft die Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3 über das einfach und zweifach hydrierte Intermediat bis hin zum Et_3NBH_3 -Addukt. Es wurde ebenfalls beobachtet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen $T > 100\text{ °C}$ ein sprunghaftes Verhalten zeigte, sodass bei Temperaturen $T < 100\text{ °C}$ nur das erste Intermediat nach 24h vollständig erhalten wurde. Erst oberhalb einer Temperatur von $T = 120\text{ °C}$ werden auch höher hydrierte Spezies wie $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ und Et_3NBH_3 erhalten. Bei einer Temperatur von $T = 160\text{ °C}$ erfolgte die vollständige Umsetzung des BCl_3 -Addukts zur ersten Hydrierstufe bereits innerhalb einer halben Stunde. Oberhalb dieser Temperatur nahm der Anteil an alkylierten Borazin-Derivaten (Nebenprodukte) stark zu. Im Folgenden soll auch die Rolle des Amins innerhalb des Reaktionsmechanismus bzw. die Rolle des amorphen Nickelborids hinsichtlich eines Einflusses auf den Verlauf der Reaktion genauer untersucht werden.

3.6.1 Die Rolle des tertiären Amins

Die für eine Hydrodehalogenierung von R_3NBX_3 verwendbaren Hilfsbasen müssen Trialkylamine sein. Aromatische Amine wie z.B. *N,N*-Diethylanilin haben sich im Rahmen der eigenen Vorarbeiten als ungeeignet erwiesen, da als Hauptprodukt der Hydrodehalogenierung nahezu ausschließlich Diammoniate des Typs $[\text{PhEt}_2\text{NBCl}_2\text{NEt}_2\text{Ph}]^+\text{BCl}_4^-$ erhalten wurden, die nicht hydriert werden konnten.^[169] Das Tetrachloroborat-Anion trat bei den durchgeführten Hydrodehalogenierungsexperimenten von $\text{PhEt}_2\text{NBCl}_3$ ebenfalls in einem sehr stabilen, nicht hydrierbaren $\text{PhEt}_2\text{NH}^+\text{BCl}_4^-$ Salz auf. Die Verwendung von Triethylamin als Lösungsmittel führte innerhalb von 10 min zur Umwandlung des ionischen $\text{Et}_3\text{NBHCl}_4$ in Et_3NHCl und Et_3NBCl_3 . Die Ergebnisse beweisen, dass BCl_4^- -Ionen in Et_3N nicht stabil sind. Die Ursache hierfür liegt nach den Untersuchungen von V. Gutmann in der relativ hohen Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 2,42$ des Triethylamins.^{[170], [171]} Bei der Verwendung von Et_3N steht somit das gesamte eingesetzte Bor für die Hydrodehalogenierung zur Verfügung und es entstehen keine unerwünschten Nebenprodukte. Die Hauptaufgabe des Amins liegt jedoch in der Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffs durch die Bildung eines im Reaktionsmedium schwerlöslichen Et_3NHCl -Addukts. Das Amin erfüllt weiterhin die Aufgabe, die durch die Hydrodechlorierung entstehenden Borane zu stabilisieren und alle Reaktanten bis auf das Et_3NHCl und den Katalysator in Lösung zu halten. Des Weiteren könnte die Adduktbildung zur einer möglichen Aufweitung der B-X-Bindungslängen und letztlich zu einer Labilisierung der Bindung beitragen, dies konnte jedoch nicht experimentell nachgewiesen werden, sodass die Aufklärung dieser Frage den quantenchemischen Berechnungen vorbehalten bleibt. Trialkylamine stellen aufgrund ihrer elektronischen Struktur starke Lewis-Basen (Elektronenpaardonatoren) dar, die koordinierende Eigenschaften aufweisen. Dies gilt nicht nur für Lewissäure-Base-Reaktionen zwischen Molekülen, sondern auch für Adsorptionsphänomene der Amine auf Oberflächen. In dem betrachteten Reaktionssystem entsteht durch die Adsorption von Et_3N -Molekülen an der Katalysatoroberfläche eine Art Schutzschicht, die dazu beiträgt, dass der Katalysator nicht durch freies HCl inhibiert werden kann. Dieses Phänomen ist ebenfalls in der Literatur bekannt und ausgiebig untersucht worden (siehe Mechanistische Betrachtung im Literaturteil). Ein entsprechendes Hydrodehalogenierungsexperiment von Et_3NBCl_3 im Lösungsmittel CH_2Cl_2 führte ohne

Ergebnisteil und Diskussion

einen entsprechenden Aminüberschuss zur Bildung eines $\text{Ni}(\text{NEt}_3)_3\text{Cl}_2$ -Dimers dessen UV-Vis-Spektrum in Abb. 75 dargestellt ist.

Der vorliegende Nickelkomplex wird nach K. N. Tandon aus Et_3N und NiCl_2 gebildet.^[172] In dem vorliegenden Hydrodehalogenierungsexperiment fand offenbar eine Bildung von NiCl_2 an der Katalysatoroberfläche statt, das in Folge der Komplexbildung durch Et_3N in Lösung überführt wurde (Leaching). Die gelbe Farbe der Reaktionslösung und das dazugehörige UV-Vis-Spektrum weisen ebenfalls auf diesen Sachverhalt hin.

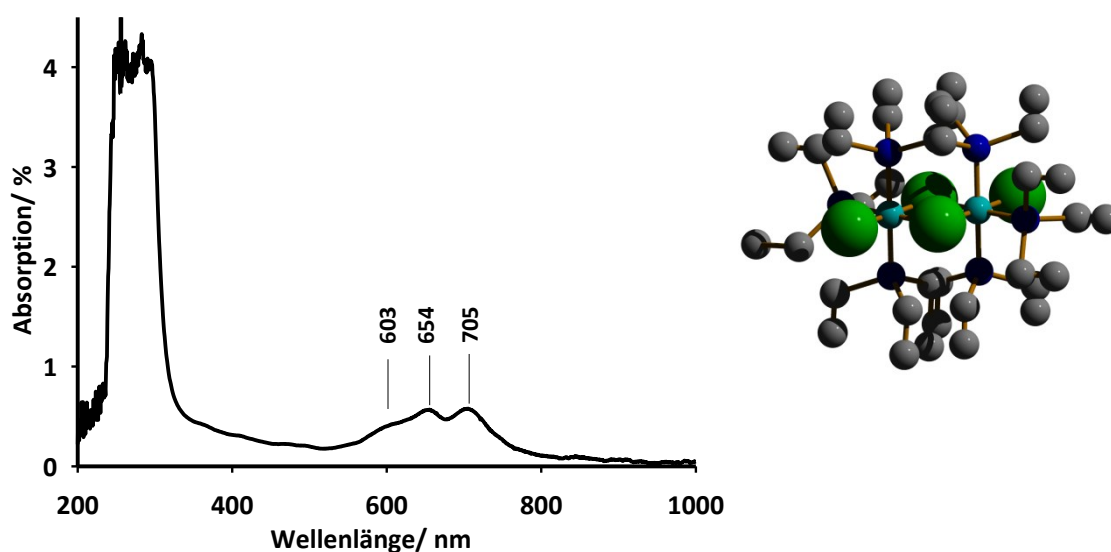


Abb. 75 UV-Vis-Spektrum der CH_2Cl_2 -Lösung nach der Hydrodehalogenierung (24h) von Et_3NBCl_3 bei $T=130^\circ\text{C}$ ($\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$), (der Komplex ist bekannt durch^[172]).

Die im Kapitel 3.6.3 beschriebenen Markierungsexperimente zeigen, dass dem Amin noch eine weitere Rolle als Reaktant zukommen kann, da bei Temperaturen über $T=130^\circ\text{C}$ bei der Verwendung von Et_3N als Lösungsmittel Austauschreaktionen im Bereich der Methylengruppen beobachtet wurden. Dies geschieht offenbar durch Dehydrierungsreaktionen, die in Form einer Eliminierung im Bereich der Methylengruppen (N-CH_2) stattfinden und welche möglicherweise durch den Katalysator begünstigt werden. Im Folgenden soll die Rolle der N-CH_2 -Wasserstoffeliminierung innerhalb des Mechanismus der Hydrodechlorierung und deren Einfluss auf die Reaktion näher untersucht werden. Aus den Experimenten ging weiterhin hervor, dass es sich bei dieser Reaktion um einen zur molekularen Wasserstoffaktivierung parallel ablaufenden, essentiellen Teilschritt innerhalb des Mechanismus der Hydrodechlorierung handelt. Der Einfluss der N-CH_2 -Wasserstoffeliminierung auf die Hydrodehalogenierung wurde wie folgt überprüft: Unter der Konstanthaltung aller Versuchsparameter wurde das Lösungsmittel Et_3N

Ergebnisteil und Diskussion

gegen Me_2EtN bzw. gegen Me_3N ausgetauscht und untersucht, inwieweit die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit r_{obs} im Vergleich zu Et_3N variiert. Es wurde ebenfalls das jeweilige Edukt RBCl_3 ($\text{R}=\text{Et}_3\text{N}$, Me_2Et , Me_3N) variiert. Aufgrund der Tatsache, dass Me_2EtN nur 1/3 der im Et_3N gebundenen N- CH_2 -Wasserstoffe trägt, sollte eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtbar sein. In Me_3N sind letztlich keine N- CH_2 -Wasserstoffe vorhanden, sodass für dieses Experiment eine noch geringere Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten wäre. Im folgenden Experiment in Abb. 76 wurde die Bildung der ersten Hydrierstufe RBHCl_2 in Abhängigkeit des eingesetzten Alkylamins untersucht.

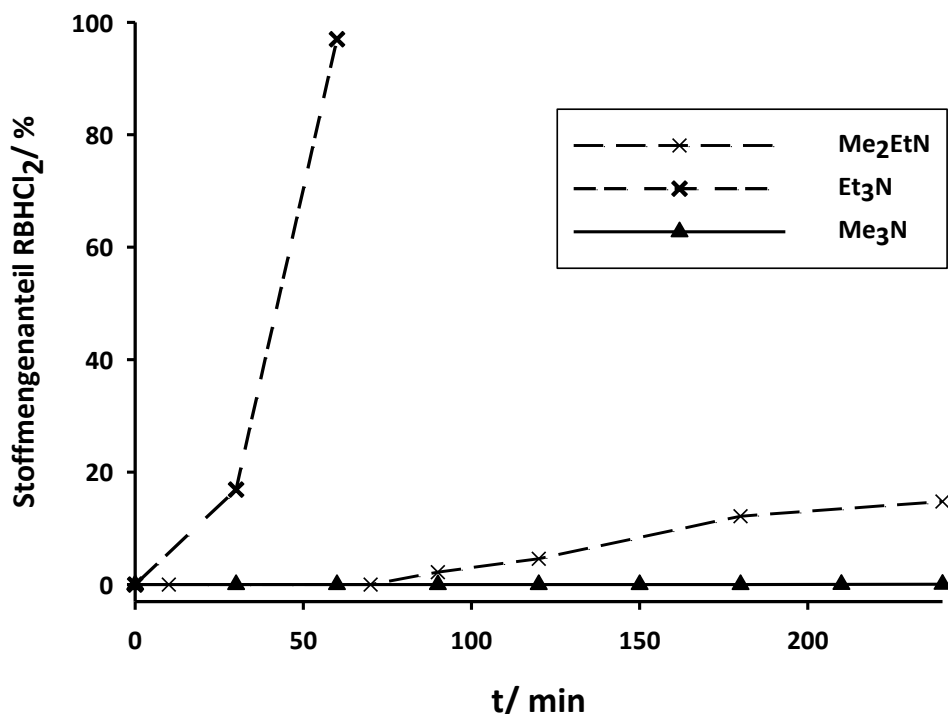


Abb. 76 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ vom verwendeten Lösungsmittel bei ($T=160^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2)=60\text{bar}$, Kat: $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$).

Auffällig ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Fall des Lösungsmittels Me_2EtN stark von der Reaktionsgeschwindigkeit des Experiments in dem Lösungsmittel Et_3N abweicht. So wurde nach ca. 1h die Bildung der ersten Hydrierstufe festgestellt. Bei der Verwendung von Me_3N konnte kein Umsatz innerhalb von 240 min festgestellt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in folgender Reihe der Lösungsmittel bei der Hydrodechlorierung von RBCl_3 ab: $\text{Et}_3\text{N} > \text{Me}_2\text{EtN} > \text{Me}_3\text{N}$. Dies zeigt, dass Et_3N im Vergleich zu Me_2EtN und Me_3N eine Sonderrolle einnimmt. Die Betrachtung des Anfangszeitraumes der Reaktion zeigt deutlich, dass die N- CH_2 -Wasserstoffeliminierung für den Reaktionsverlauf, wie auch für die

Ergebnisteil und Diskussion

Reaktionsgeschwindigkeit von besonderer Bedeutung ist. Nach einer Reaktionszeit von 24h konnten in dem Reaktionsgemisch mit dem Lösungsmittel Me_3N keine Hydrierprodukte nachgewiesen werden. In einem Experiment ohne eine Beaufschlagung mit molekularem Wasserstoff bei $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ unter der Anwesenheit von amorphen Nickelborid wurde das in der folgenden Abb. 77 dargestellte Hydrierergebniss bei der Verwendung von Et_3N und Me_2EtN nach einer Reaktionszeit von 1h festgestellt. Ohne eine Zufuhr von H_2 konnte im Fall der Hydrodehalogenierung von Et_3NBCl_3 im Lösungsmittel Et_3N ein hydriertes Produkt erhalten werden. Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass Et_3N als Wasserstoffdonor fungieren muss.

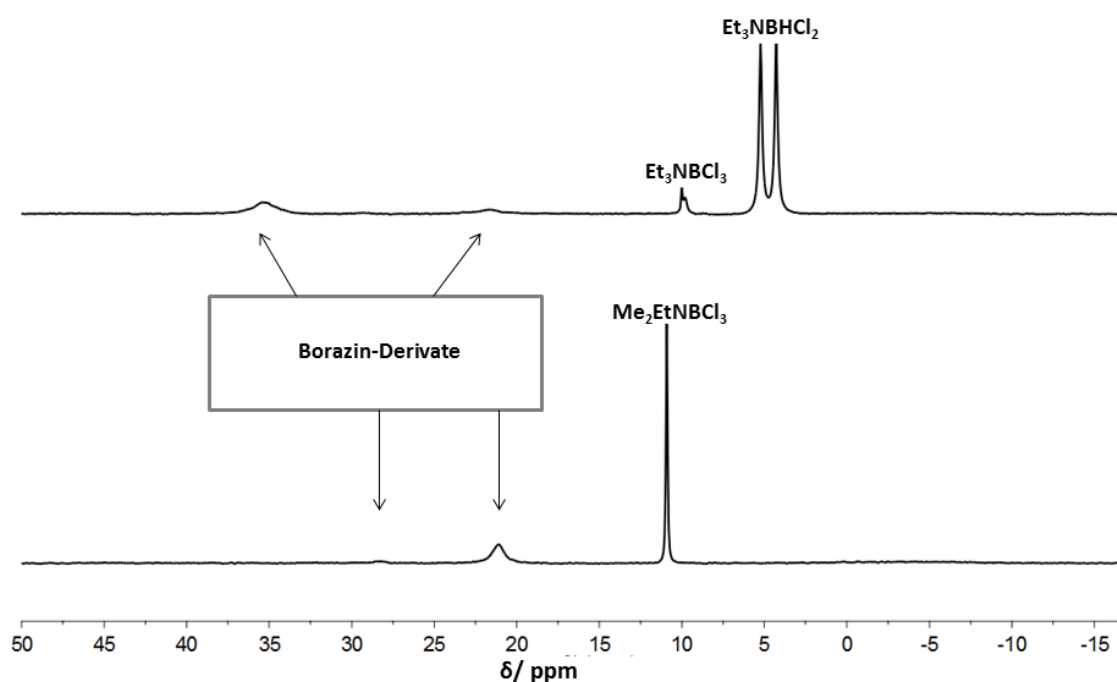


Abb. 77 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren der Hydrodehalogenierung von Et_3NBCl_3 und $\text{Me}_2\text{EtNBCl}_3$ nach 1h bei $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ ohne Wasserstoff. Als Lösungsmittel wurde Et_3N bzw. Me_2EtN verwendet.

Aus der Abbildung Abb. 77 ist eindeutig entnehmbar, dass bei der Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3 im Lösungsmittel Et_3N bereits nach 1h ein nahezu vollständiger Umsatz der ersten Hydrierstufe $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ beobachtet wird. (siehe Dublett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=4,7\text{ ppm}$). Bei der Hydrodechlorierung von $\text{Me}_2\text{EtNBCl}_3$ im Lösungsmittel Me_2EtN konnte kein Umsatz des Ausgangsstoffes beobachtet werden. Bei beiden Experimenten wurden Borazinderivate nachgewiesen, die möglicherweise auf Dehydrierungsreaktionen zurückzuführen sind, welche durch den Katalysator begünstigt wurden. Um den Einfluss der unterschiedlichen Adduktstabilität der verschiedenen R_3NBCl_3 -Addukte ausschließen zu können, wurden Experimente durchgeführt, in denen Et_3NBCl_3 als Edukt eingesetzt wurde und im

Ergebnisteil und Diskussion

Lösungsmittel Me_3N bzw. Me_2EtN hydrodechloriert wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion über einen Basenaustausch verläuft, bei dem Et_3N aus dem Et_3NBCl_3 -Addukt im Fall des Me_2EtN und von Me_3N nahezu vollständig verdrängt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrodechlorierung verhält sich anschließend wie bereits zuvor erwähnt. Im umgekehrten Fall wurde die Hydrodehalogenierung von $\text{Me}_2\text{EtNBCl}_3$ und Me_3NBCl_3 in Et_3N bei $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Es konnten in beiden Fällen schnelle Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet werden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abb. 78 dargestellt.

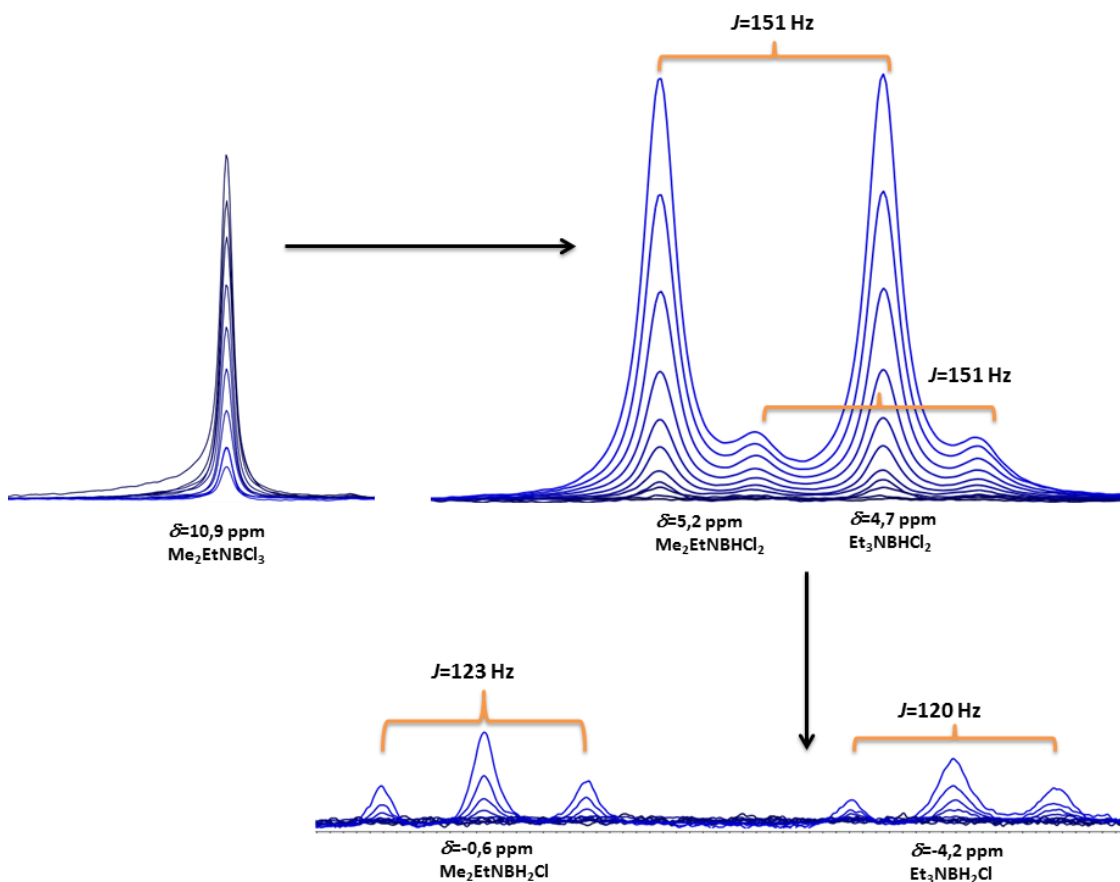


Abb. 78 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): Zeitaufgelöste Abnahme der $\text{Me}_2\text{EtNBCl}_3$ -Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=10,9\text{ ppm}$ unter der Bildung von $\text{Me}_2\text{EtNBHCl}_2$ ($\delta=5,24\text{ ppm}$) und $\text{Me}_2\text{EtNBH}_2\text{Cl}$ ($-0,6\text{ ppm}$). Ebenfalls dargestellt ist die Zunahme des $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ und des $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ -Addukts während der Reaktion.

Die in Abb. 78 dargestellte zeitaufgelöste Untersuchung des Reaktionsansatzes zeigt eindeutig, dass die N- CH_2 -Wasserstoffeliminierung auf das Lösungsmittel selbst zurückzuführen ist, und nicht wie ebenfalls vermutet auf einer intramolekularen Wasserstoffübertragung innerhalb des BX_3 -Aminaddukts basiert. Aufgrund des großen Überschusses an Et_3N (Lösungsmittel) fand ebenfalls ein Basenaustausch zwischen Et_3N und dem eingesetzten Me_2NEtN -Addukt in geringen Maßen statt. Aus dem

Ergebnisteil und Diskussion

Experiment kann ebenfalls abgeleitet werden, dass kurzzeitige BN-Bindungsbrüche in Form von Basenaustauschreaktionen auftreten können, die jedoch keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion haben. Die Ergebnisse der Variation desamins innerhalb des Addukts unter der Verwendung von Et_3N als Lösungsmittel zeigten ebenfalls deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydrodechlorierung der Addukte in folgender Reihe zunehmen: $\text{Me}_3\text{NBCl}_3 < \text{Me}_2\text{EtNBCl}_3 < \text{Et}_3\text{NBCl}_3$. Als grundlegende Ursache kann angenommen werden, dass das im Addukt vorliegende Amin offenbar einen Einfluss auf die Stabilität der BCl-Bindung hat. Es stellt sich weiterhin die Frage, ob es sich bei der N- CH_2 -Wasserstoffabspaltung um eine homolytische (radikalische) Spaltung der CH-Bindung, oder um eine heterolytische Spaltung (Hydridtransfer) handelt. Im ersten Fall würde es zur Bildung eines α -Aminoalkylradikals kommen, dass wie bereits in Kapitel 2.4.3 beschrieben, eines dem Natrium oder Lithium ähnliches Oxidationspotential aufweist. Die Reduktion des Et_3NBCl_3 -Addukts durch das gebildete α -Aminoalkylradikal würde über eine nach Savéant postulierte outer sphere – Eielektronenübertragung^[173] stattfinden. Die Übertragung dieses Mechanismus auf die heterogenkatalysierte Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3 wird durch den im folgenden Katalysezyklus dargestellten Übergangszustand beschrieben.

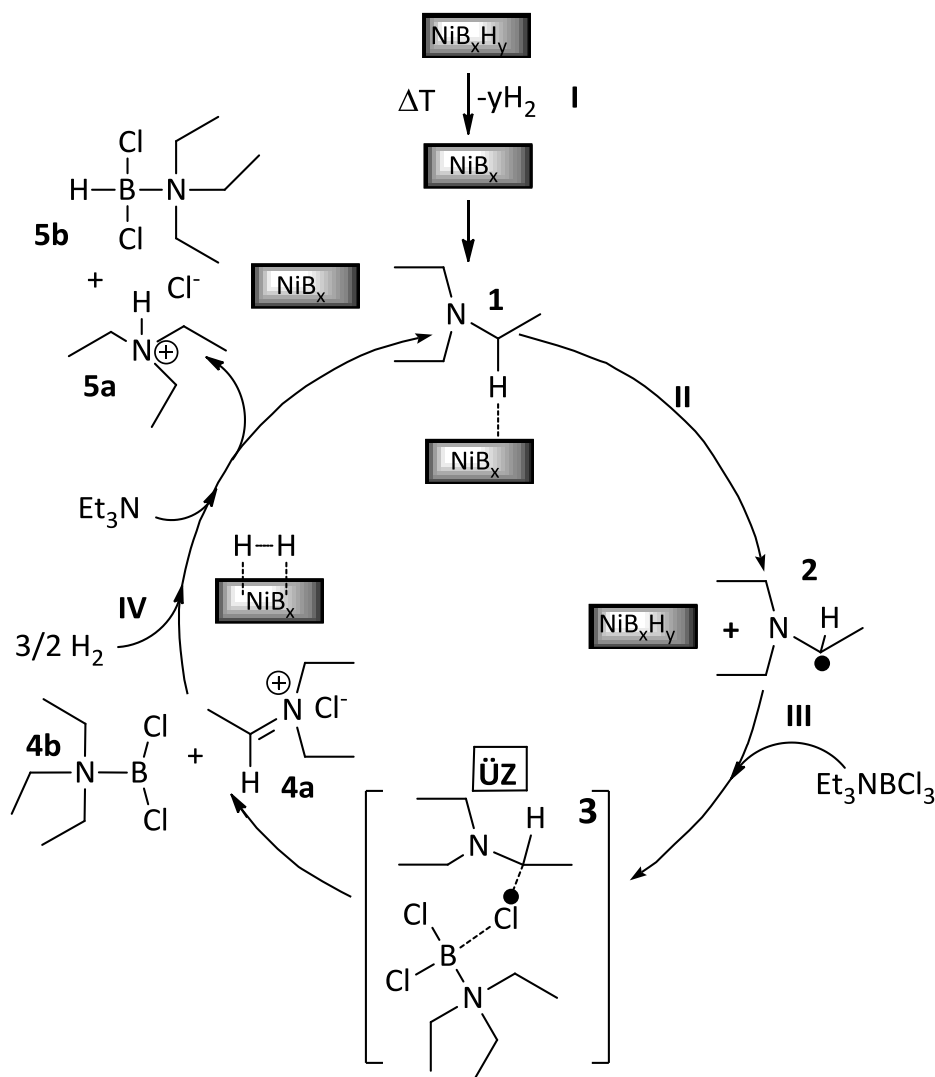
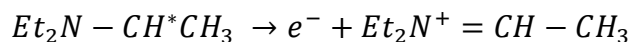


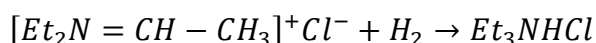
Abb. 79 Radikalische Hydrodehalogenierung über eine Reduktion der BCI-Bindung durch α -Aminoalkylradikale.

Der Effekt der N-CH₂-Wasserstoffeliminierung wurde verstärkt bei Temperaturen $T > 130 \text{ }^\circ\text{C}$ und besonders im Fall der Verwendung von zuvor dehydrierten amorphen Nickelboriden beobachtet. Aufgrund dieser Tatsache kann davon ausgegangen werden, dass in Schritt II des vorgeschlagenen Reaktionszyklus zunächst eine radikalische Wasserstoffabspaltung durch den dehydrierten Ni₃B-Katalysator erfolgt. Das gebildete α -Aminoalkylradikal stellt nach den Untersuchungen von Wayner ein besonders starkes Reduktionsmittel aufgrund seines niedrigen Oxidationspotentials von $E_{\text{ox}} = -1,12 \text{ V}$ dar. [174] In Reaktionsschritt III erfolgt im Übergangszustand eine Einelektronenübertragung auf das Et_3NBCl_3 -Addukt unter gleichzeitiger Abstraktion des Cl⁻-Ions bzw. der Bildung des Imminiumsalzes.



Ergebnisteil und Diskussion

Das Imminiumsalz konnte mit Hilfe der ^1H NMR-Spektroskopie in einem Modellexperiment (siehe Anhang) mit dehydriertem amorphen Nickelborid zweifelsfrei nachgewiesen werden. In Proben, die während des Hydrodehalogenierungsexperimentes entnommen wurden, konnte das Imminiumsalz jedoch nicht nachgewiesen werden, da es offenbar selbst sehr rasch katalytisch hydriert wird, sodass im letzten Schritt Et_3NHCl entsteht. Das gebildete Imminiumsalz $[\text{Et}_2\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_3]^+\text{Cl}^-$ könnte nach der folgenden Reaktionsgleichung zu Et_3NHCl katalytisch hydriert werden.



Im Fall einer direkten Hydridabspaltung des in der N- CH_2 -Gruppierung gebundenen Wasserstoffs würde direkt ein Imminiumsalz entstehen, ohne dass eine weitere Elektronenübertragung auf das Substrat (Et_3NBCl_3) stattfindet. Das abgespaltene Hydrid würde direkt vom Katalysator übernommen und auf das bereits adsorbierte bzw. aktivierte Substrat übertragen werden. Einer Anlagerung des Hydrids am Boratom würde in diesem Fall eine Chloridionen-Abspaltung vorausgehen. Die Triebkraft wäre hier die Imminium-Salzbildung zwischen dem noch in der Lösung vorliegendem Imminium-Kation und dem Chloridion. Dieses Salz kann dann wie in der obigen Reaktionsgleichung beschrieben katalytisch hydriert werden. Dieser Reaktionsweg konnte aufgrund der bisher vorliegenden experimentellen Daten nicht eindeutig ausgeschlossen werden, da das α -Aminoalkylradikal mit den vorhandenen analytischen Methoden nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. In Kombination mit den in Kapitel 3.6.3 durchgeführten D_2 -Markierungsexperimenten konnten starke Anhaltspunkte für einen indirekt ablaufenden Wasserstofftransfer über die N- CH_2 -Gruppen des Et_3N gewonnen werden. Zusammenfassend kann daher gesagt werden, dass das Vorhandensein von N- CH_2 -Wasserstoffatomen im Lösungsmittelamin für die Hydrodehalogenierung von besonderer Bedeutung ist. Das Lösungsmittel Et_3N ist also ein direkter Teil des Reaktionsmechanismus bzw. kann als eigenständiger Reaktant bezeichnet werden. Der molekulare Wasserstoff wird daher indirekt über das Amin übertragen. Dies wurde insbesondere durch die Markierungsexperimente in Kapitel 3.6.3 bestätigt, da in der Methylenregion im ^2H -NMR explizit Deuterium nachgewiesen wurde, welches dann auf das Bor übertragen wurde.

3.6.2 Die Rolle des Katalysators

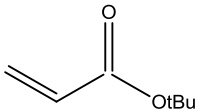
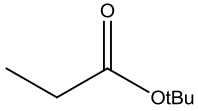
Die Struktur und Morphologie von amorphen Nickelboriden wurde in Kapitel 3.1 ausgiebig untersucht und diskutiert. Die katalytische Aktivität und Produktivität des Materials ist nach den in Kapitel 3.1 gewonnenen Erkenntnissen besonders stark vom Boroxidgehalt und vom Wasserstoffgehalt des eingesetzten Katalysators abhängig. Es wurde beobachtet, dass mit einem steigenden Boroxidgehalt des Materials die katalytische Aktivität sinkt, jedoch die Vergiftungsresistenz gegenüber Halogenen erhöht wird. Ein erhöhter Wasserstoffgehalt trägt zu einer erhöhten katalytischen Aktivität bei, jedoch werden ab einem Wasserstoffgehalt (>1 wt%) zahlreiche Nebenprodukte erhalten und die Selektivität gegenüber dem Zielprodukt Et_3NBH_3 erniedrigt. Das katalytisch aktive Material besitzt die Fähigkeit, molekularen Wasserstoff zu aktivieren und zu speichern. Die Freisetzung des gespeicherten Wasserstoffs beginnt bei einer Temperatur von ca. $T=80$ °C (siehe TPD-Experimente in 3.1.6). Die Freisetzung des Wasserstoffs beim Einsatz des Katalysators in der Flüssigphase erfolgt ab einer Temperatur von ca. $T=100$ °C. Aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen in Kapitel 3.1.9 ging hervor, dass der Wasserstoff im Bulkmaterial in einer Brückenstruktur zwischen Nickel und Bor vorliegt. Durch thermische Behandlung besteht daher die Möglichkeit, Wasserstoff aus dieser relativ labilen Struktur freizusetzen. Aufgrund dieses Phänomens zeigt das Material ähnliche Eigenschaften wie metallisches Palladium, welches ebenfalls molekularen Wasserstoff aktivieren und atomar in seine Gitterstruktur einlagern kann. In einem Kontrollexperiment konnte beispielsweise gezeigt werden, dass ein zuvor thermisch dehydrierter Katalysator eine besonders hohe Affinität gegenüber den N-CH₂-Wasserstoffatomen in Et_3N zeigt, sodass dies ab einer Temperatur von $T=130$ °C an dieser Position teilweise dehydriert wird. Nach der Reaktion wurde eine TPD-Messung durchgeführt und festgestellt, dass der Katalysator mit Wasserstoff beladen war. Es ist nach wie vor unklar, ob und inwieweit der Katalysator direkt an einer BCl-Bindungsdissoziation beteiligt ist. Bei der mechanistischen Betrachtung der Aktivierung des Triethylamins soll im Folgenden die Rolle des Katalysators innerhalb dieses Schrittes genauer erörtert werden. Mit der Hilfe von Markierungsexperimenten konnte bisher der Austausch der N-CH₂-Protonen des Triethylamins durch Deuterium und unter der Anwesenheit eines Katalysators beobachtet werden. Ergänzend dazu wurden Vergleichsexperimente unter der Zugabe eines Radikalstarters durchgeführt, bei denen das Iminiumsalz $[\text{Et}_2\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_3]^+\text{Cl}^-$ mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=8,12$

Ergebnisteil und Diskussion

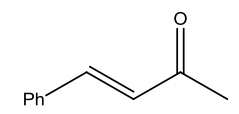
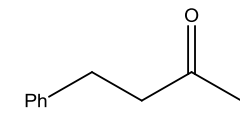
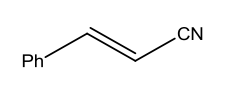
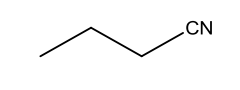
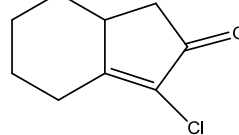
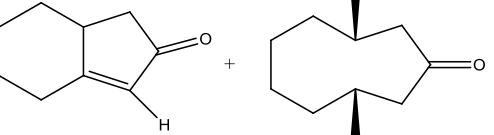
ppm (CDCl₃) im ¹H NMR-Spektrum nachgewiesen werden konnte. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass das gebildete Iminiumsalz innerhalb der Hydrodechlorierung nur ein kurzzeitig existierendes Intermediat darstellt, welches im weiteren Verlauf der Reaktion selbst unter der Bildung von Et₃NHCl hydriert wird. Aus wissenschaftlicher Sicht stellt sich nun die Frage, auf welche Art und Weise der amorphe Nickelborid-Katalysator den N-CH₂ gebundenen Wasserstoff abstrahiert und auf das Substrat überträgt. Ebenfalls stellt sich weiterhin die Frage, ob es sich um eine homolytische bzw. eine heterolytische CH-Bindungsspaltung handelt. Im Folgenden soll daher ein kurzer Exkurs in die Literatur erfolgen, um den Leser einen Überblick über bereits bekannte Reaktionen zwischen Katalysatoren und Alkylaminen mit α- und β-Wasserstoffatomen zu geben. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Et₃N und Palladium-Katalysatoren wurden häufig unerwartete (Isomerisierungen, Reduktionen Hydrierungen) beobachtet, wobei Triethylamin die Wasserstoffquelle darstellte.^[175] Die Ursache für diesen Reaktionsverlauf liegt vermutlich in der Bildung eines Palladiumhydrid-Iminium-Komplexes.^[176] Der beschriebene Komplex reagiert in gleicher Weise wie ein durch eine Transmetallierung hergestelltes Palladiumhydrid.^[177] In der nachfolgenden

Tabelle 16 sind einige Hydrierungsreaktionen von konjugierten Doppelbindungen mit dem System Pd/C und Et₃N dargestellt, die aus der Publikation von Y. Coquerel übernommen wurden.^[178] Bei den in den Punkten 1-4 dargestellten Reaktionen stellt Et₃N die Wasserstoffquelle für die Hydrierung dar. Y. Coquerel postulierte ebenfalls einen Mechanismus für die Wasserstoffaktivierung des Triethylamins durch Pd/C, bei dem der erste Schritt des Reaktionsmechanismus aus einer Insertion des Palladiums in die α-CH-Bindung der N-CH₂-Gruppe unter gleichzeitiger Bildung des Trialkyliminium-Palladium-Hydrids besteht. Dieser Komplex lagert sich dann im weiteren Verlauf an das Substrat unter der Bildung des Enamins an.

Tabelle 16 Hydrierungsreaktionen von konjugierten Doppelbindungen mit dem System Pd/C und Et₃N^[178]

Substrat	Produkt(e)	Verhältnis ^a	Ausbeute (Umsatz) % ^b
		NEt ₃ (1,2 equiv.)	100 (100)

Ergebnisteil und Diskussion

		NEt ₃ (2,2 equiv.)	69 (69)
		NEt ₃ (2,2 equiv.)	37 (37)
		NEt ₃ (2,2 equiv.)	61 + 6 (71)
^a 10% Pd/C (10 mol% Pd) bei T= 140°C für 16h in 0.6-1.0M Toluol ^b Die Ausbeute wurde direkt mit NMR bestimmt, ohne eine weitere Aufarbeitung			

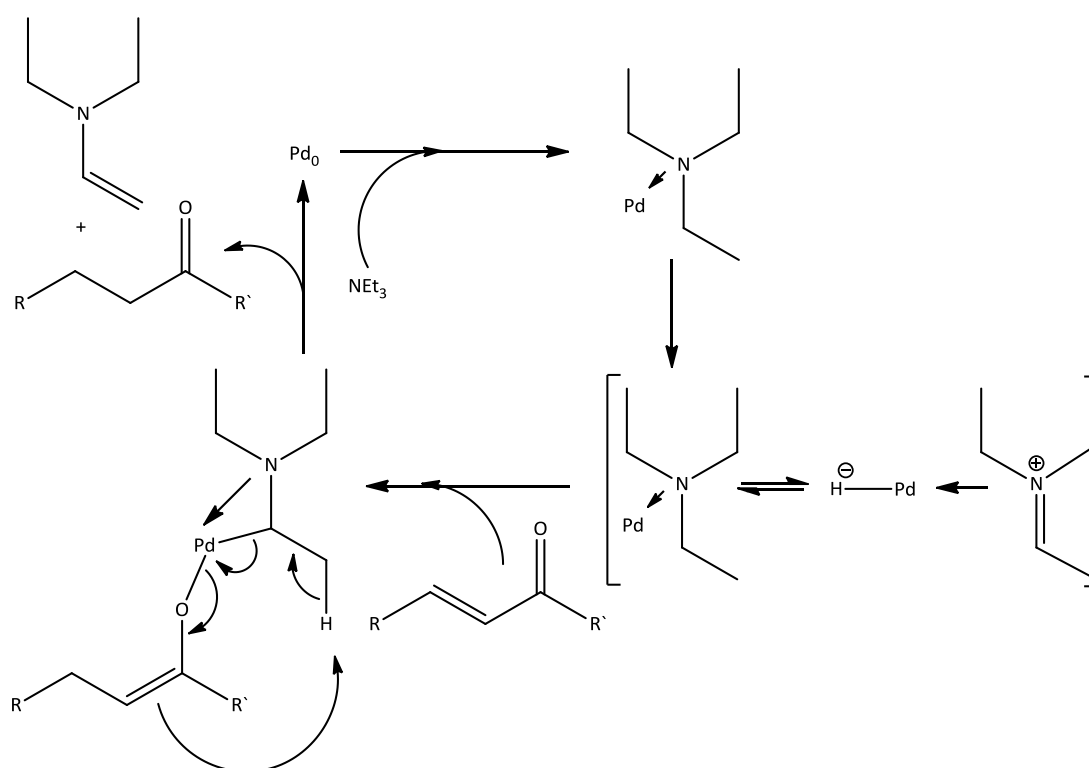


Abb. 80 Mechanismus der Hydrierung ungesättigter Carbonylverbindungen durch das System Pd/C-Et₃N. ^[178]

Das dargestellte Reaktionsschema verdeutlicht die Rolle des heterogenen Katalysators (Pd/C) in Bezug auf die Dehydrierung des Triethylamins und der Hydrierung einer konjugierten (aktivierten) Doppelbindung durch das gebildete Palladiumhydrid. Die Abstraktion der N-CH₂-Wasserstoffe verläuft in diesem Fallbeispiel eindeutig heterolytisch unter der Abstraktion eines Hydrids, welches zunächst am Pd lokalisiert ist. Eine ähnliche Aufgabe könnte das in dieser Dissertation verwendete amorphe Nickelborid erfüllen, wodurch im konkreten Fall der Reaktionsmechanismus für die Hydrodehalogenierung wie folgt formuliert werden müsste:

Ergebnisteil und Diskussion

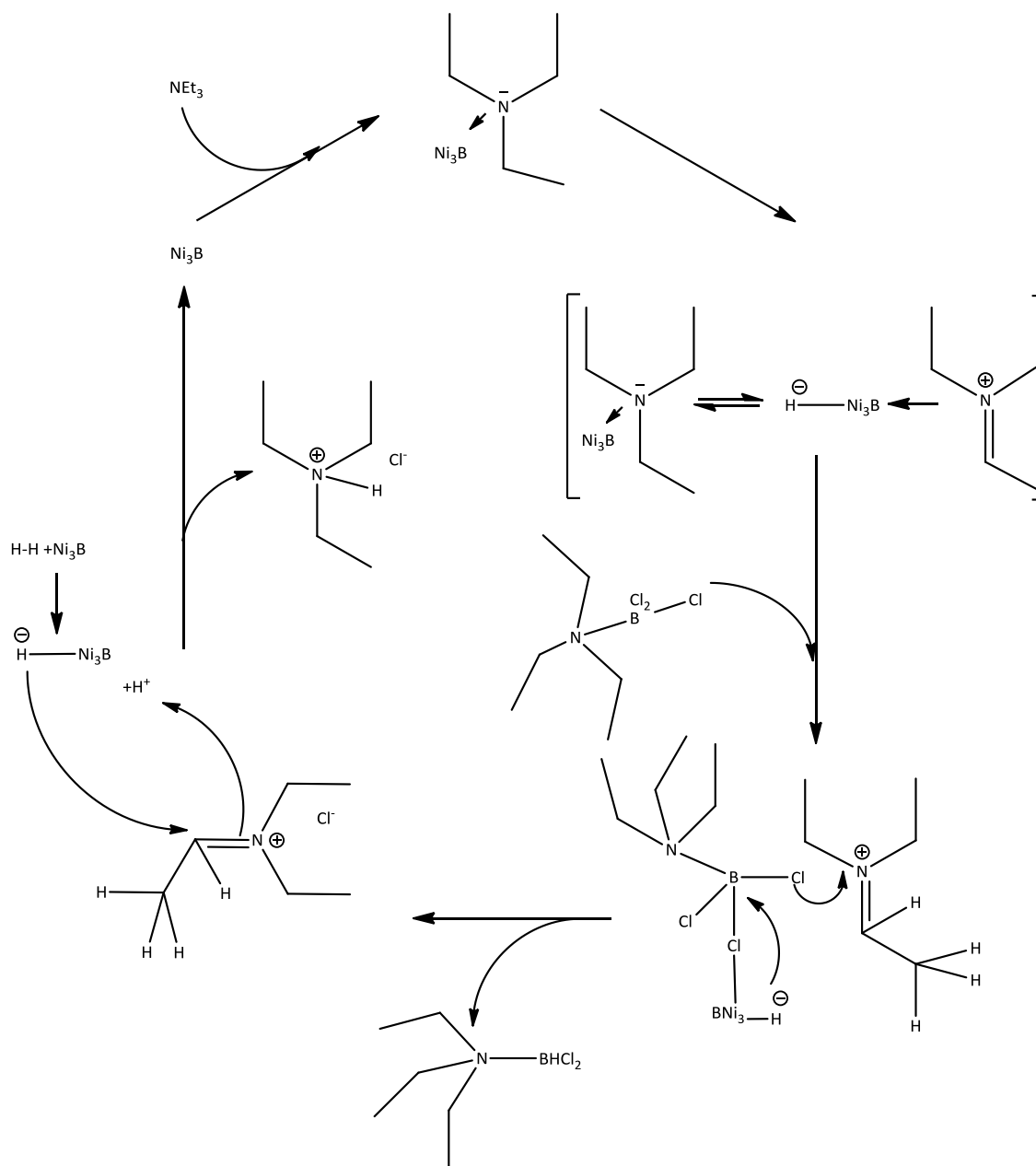


Abb. 81 Übertragung des von Y. Coquerel postulierten Mechanismus auf die Hydrodechlorierung von $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ im System $\text{Ni}_3\text{B}-\text{Et}_3\text{N}$.

Dieser Mechanismus konnte ebenfalls teilweise experimentell bestätigt werden. Es ist jedoch zu bemerken, dass für die Bildung der ersten hydrierten Stufe ($\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$) kein Katalysator benötigt wird, da bei Temperaturen oberhalb von $T=100\text{ °C}$ auch ohne Katalysator eine jedoch vergleichsweise langsame Umsetzung beobachtet wurde. Auf der Grundlage dieser Tatsache lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass sich bei der Hydrodechlorierung von $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ mehrere Reaktionswege überlappen müssen, sodass eine eindeutige Zuordnung eines einzelnen Mechanismus unmöglich erscheint. Es kann festgehalten werden, dass die Reaktion in Anwesenheit des amorphen Nickelborid-Katalysators zum Einen sehr viel schneller verläuft und zum Anderen eine Bildung der

Ergebnisteil und Diskussion

höher hydrierten Intermediate stattfindet. Experimente ohne eine Zugabe von Wasserstoff (vergleiche Abb. 77) lieferten am Beispiel der Reaktion bei $T=160\text{ °C}$ einen Wasserstoffübertrag der N-CH₂-Wasserstoffe und die Bildung von Et₃NBHCl₂ im Anfangsbereich der Reaktion (60 min) bei einer Temperatur von $T=160\text{ °C}$. Kurz darauf erfolgte die Bildung von Borazin-Derivaten wie z.B. N-alkyl-B-alkyl-Borazin (NEtBEt)₃ und nach ca. 5h eine vollständige thermische Zersetzung der Addukte. Bei Hydrodehalogenierungen ohne Katalysator wurde ein geringer Umsatz an hydrierten Spezies erhalten. Es war jedoch auffällig, dass insbesondere die höher hydrierten Verbindungen Et₃NBH₂Cl und Et₃NBH₃ nicht erhalten wurden.

3.6.3 Markierungsexperimente mit schwerem Wasserstoff (D₂)

In diesem Kapitel soll dargestellt werden, welchen Reaktionsweg der Wasserstoff vom Anfang der Gaseinleitung bis hin zur Bindung im Produkt durchläuft. Anhand der Isotopenmarkierung mit D₂ und der Methode der ²H NMR-Spektroskopie soll dies im Folgenden näher erläutert werden. In einem Testexperiment bei $T=100\text{ °C}$ wurde dazu die Hydrodehalogenierung von Et₃NBCl₃ unter Verwendung von schwerem Wasserstoff (D₂) durchgeführt und die Reaktionsprodukte über die zeitliche Probenentnahme mittels ¹¹B und ²H NMR-Spektroskopie verfolgt. Das amorphe Nickelborid wurde in diesem Experiment in stöchiometrischen Mengen verwendet, um dessen Einfluss auf die Reaktion bzw. dessen Arbeitsweise genauer zu untersuchen. Die Abb. 82 zeigt, dass zunächst die Bildung von Et₃NBHCl₂ mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=4,7\text{ ppm (d)}$ erfolgt, bevor nach 90 min das deuterierte Produkt Et₃NBDCl₂ nachgewiesen wird. Aus dem Experiment ist ersichtlich, dass der stöchiometrisch eingesetzte Katalysator selbst eine beträchtliche Menge an Wasserstoff nach der Synthese trägt, der sehr schnell auf das Substrat (Et₃NBCl₃) bei der Hydrodehalogenierung übertragen werden kann. Erst nach einer teilweisen Abgabe des gebundenen Wasserstoffs wird Deuterium aktiviert und auf das Substrat übertragen. Eine Wasserstoffübertragung der N-CH₂-Wasserstoffe ist bei Temperaturen um $T=100\text{ °C}$ relativ langsam und sollte daher nur einen geringen Beitrag liefern. Dies konnte ebenfalls über die jeweiligen ²H NMR-Spektren sichergestellt werden, da im Bereich der Methylen-Protonen kein Deuteriumsignal beobachtet wurde. Die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit lässt darauf schließen, dass der am Katalysator gebundene Wasserstoff bereits aktiviert sein muss bzw. die darauffolgende Aktivierung des Deuteriums vergleichsweise langsam verläuft.

Ergebnisteil und Diskussion

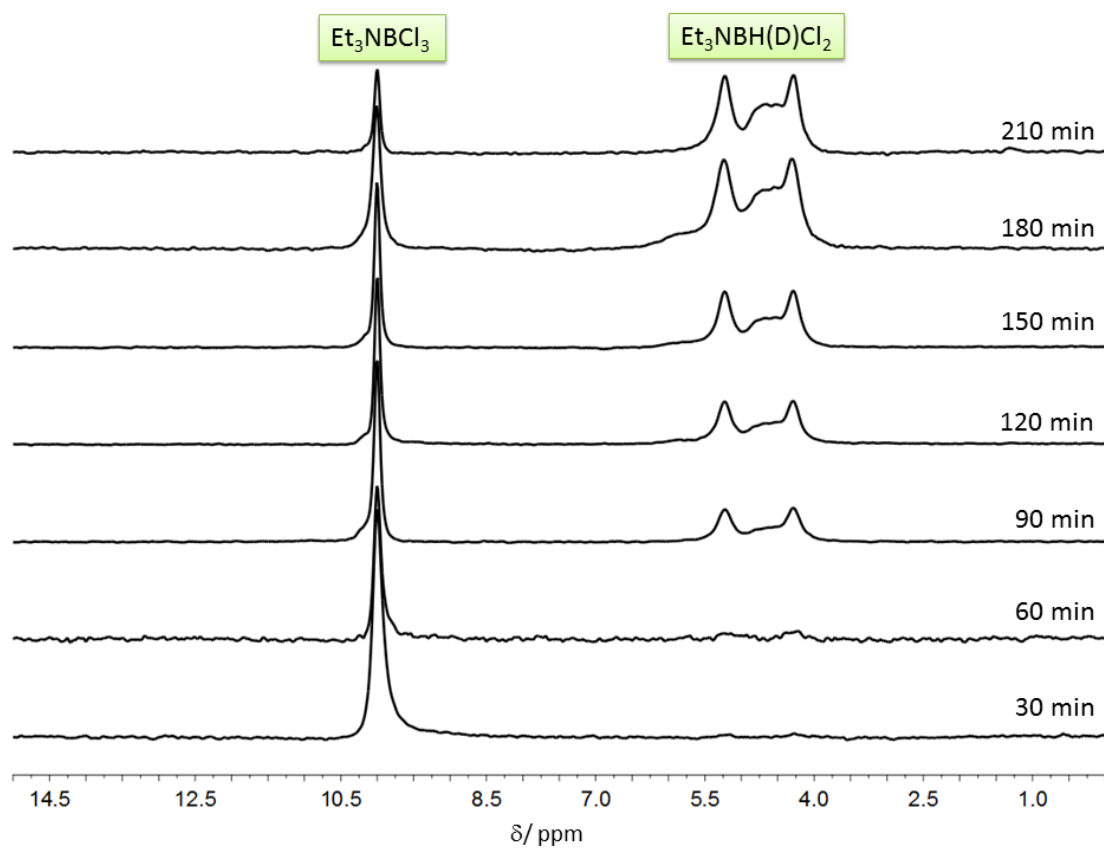


Abb. 82 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6)-Spektren (zeitlicher Verlauf der $\text{Et}_3\text{NBH}(\text{D})\text{Cl}_2$ Bildung bei $T=100^\circ\text{C}$, $p(\text{D}_2)=30$ bar).

Ergebnisteil und Diskussion

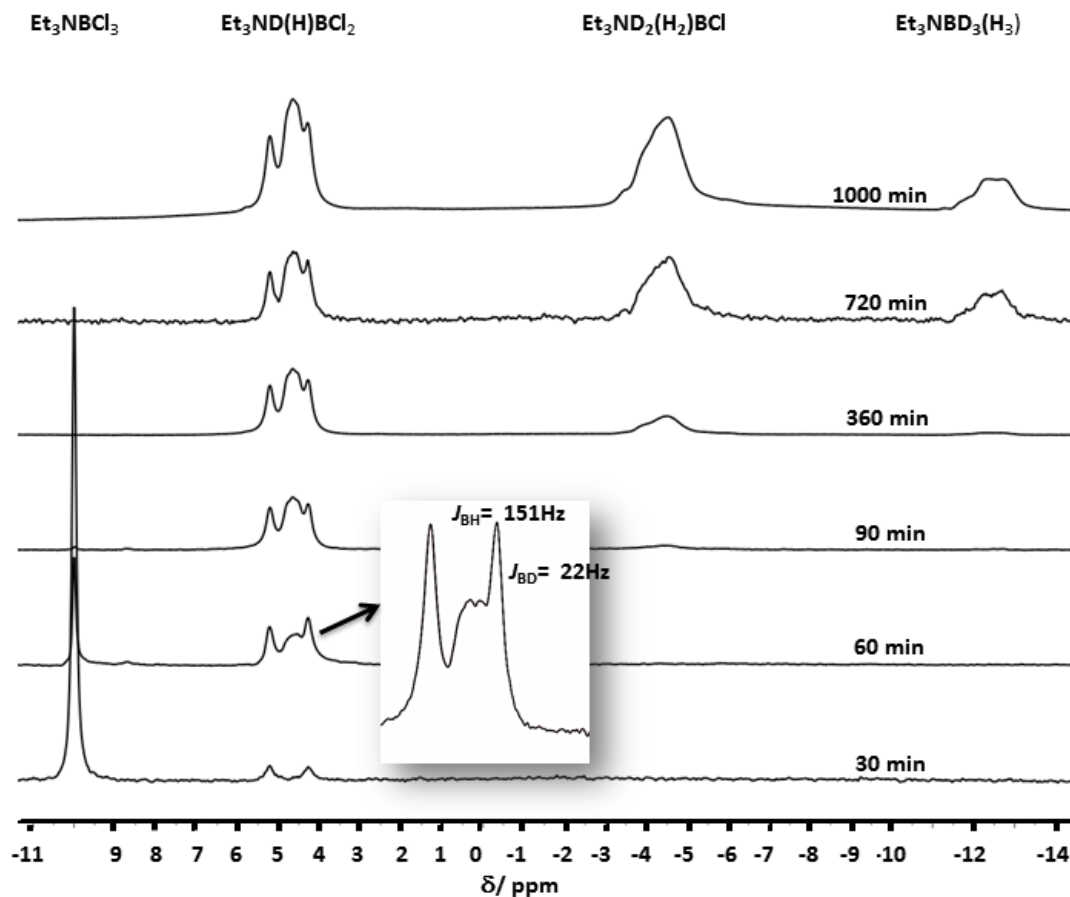


Abb. 83 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren (zeitlicher Verlauf der Hydrodechlorierung von $\text{Et}_3\text{NBDCl}_3$ unter Beaufschlagung von D_2 bei $T=130^\circ\text{C}$ und $p(\text{D}_2)=30\text{bar}$).

In Abb. 83 sind die $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren einer zeitabhängigen Probenentnahme eines Experiments bei einer Temperatur von $T=130^\circ\text{C}$ mit Deuterium dargestellt. Bei einer Reaktionstemperatur von $T=130^\circ\text{C}$ wurden auch die Addukte $\text{Et}_3\text{NBD}_2\text{Cl}$ und Et_3NBD_3 erhalten. Die B-D-Kopplung mit einer Kopplungskonstanten von $J_{\text{BD}}=22\text{ Hz}$ konnte für das $\text{Et}_3\text{NBDCl}_2$ -Addukt bestimmt werden. Die Bestimmung der Kopplungskonstanten für die höher deuterierten Addukte war aufgrund der unzureichenden Auflösung jedoch nicht möglich. Im Vergleich zum Experiment bei $T=100^\circ\text{C}$ ist das monodeuterierte Addukt schon nach 30 min nachweisbar. Die Markierungsexperimente belegen sehr deutlich, dass amorphes Nickelborid molekularen Wasserstoff (bzw. Deuterium) aktiviert und dieser aktivierte Wasserstoff (Deuterium) auf das Substrat übertragen wird.

Als nächstes soll nun betrachtet werden, auf welche Art und Weise die am Et_3N gebundenen N- CH_2 -Wasserstoffe an der Hydrodehalogenierung beteiligt sind, und ob ein Transportmechanismus des Wasserstoffs über das Amin vorliegt. Zur Aufklärung

Ergebnisteil und Diskussion

wurde die Hydrodehalogenierung am Beispiel von Et_3NBCl_3 bei den Temperaturen $T=100\text{ }^\circ\text{C}$, $130\text{ }^\circ\text{C}$ und $160\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem zuvor im Argon-Strom dehydrierten Katalysator und ohne Verwendung von D_2 durchgeführt. Mithilfe weiterführender D_2 Markierungsexperimente konnte eine durch den Katalysator begünstigte Wasserstoffeliminierung an den N- CH_2 -Gruppen des Lösungsmittels Et_3N festgestellt werden. So konnte mit Hilfe einer zeitabhängigen Probenentnahme und der Analyse mittels ^2H NMR ein Deuteriumsignal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=2,48$ ppm im Bereich der Methylen-Gruppen-Region festgestellt werden. Die Testreaktion wurde bei $T=130\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Deuteriumdruck von $p(\text{D}_2)=30$ bar durchgeführt. Die gemessenen ^2H NMR-Spektren lieferten den Beweis für den Austausch der Methylenwasserstoffe des Amins gegen Deuterium nach einer Reaktionszeit von 6 h. Als Konsequenz der Dehydrierung des Amins entstand wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, intermediär ein Iminiumion, das im weiteren Verlauf der Reaktion durch eine parallel ablaufende katalytische Hydrierung mit molekularem Wasserstoff (hier Deuterium) regeneriert wurde. Das Lösungsmittel stellt daher nur ein Transferreagenz für Wasserstoff da, ohne selbst irreversibel verbraucht zu werden. Mit dem zeitlichen Fortschritt der Reaktion nimmt die Zahl der deuterierten N- CD_2 -Gruppen immer weiter zu, sodass im statistischen Mittel immer mehr Deuterium durch das Lösungsmittel angeboten werden kann (siehe Abb. 83). Die Beteiligung des Lösungsmittels an der Wasserstoffübertragung ist zu Beginn der Reaktion besonders ausgeprägt, da zu diesem Zeitpunkt der Katalysator durch die schnell ablaufende Hydrodechlorierung besonders stark dehydriert wird. Offenbar kann nicht ausreichend Wasserstoff über die Flüssigphase zur Aktivierung bereitgestellt werden, sodass das Amin zuerst dehydriert wird. Durch eine Erhöhung des H_2 -Partialdrucks auf $p=150$ bar wurde versucht, höhere Wasserstoffkonzentrationen bzw. Bedeckungsgrade zu generieren, um die angesprochene Dehydrierung der N- CH_2 -Wasserstoffe des Amins zu unterdrücken. Dies blieb jedoch ohne Erfolg. Die Durchführung eines weiteren Kontrollexperiments indem ausschließlich Triethylamin mit zuvor dehydriertem Katalysator bei $T=130\text{ }^\circ\text{C}$ und $p=30$ bar D_2 umgesetzt wurde, zeigte ebenfalls einen Austausch der N- CH_2 -Wasserstoffe gegen Deuterium (Abb. 84). Die Analyse der Proben nach 1 und 2 Stunden ergab keine Signale im ^2H -NMR Spektrum, erst nach 3 h war ein Austausch von Deuterium an den Methylengruppen von Et_3N erkennbar. Nach drei Tagen konnte auch ein Deuteriumaustausch im Bereich der Methylgruppe festgestellt werden. Eine Wasserstoffeliminierung an den Methylgruppen von Et_3N

Ergebnisteil und Diskussion

konnte hier zwar bestätigt werden, jedoch verläuft die Reaktion im Vergleich zur $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ -Bildung bei der Hydrodechlorierung sehr langsam.

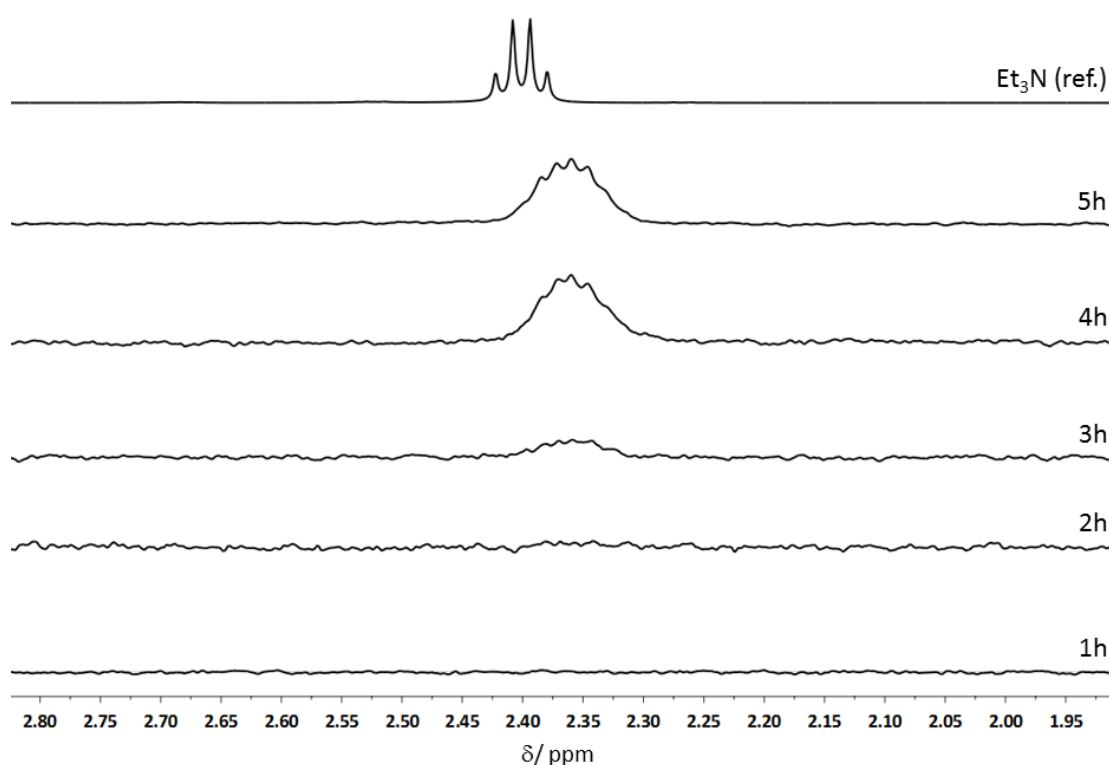


Abb. 84 ^2H -NMR Spektren: zeitlicher Verlauf der Umsetzung von Et_3N mit D_2 bei $T=130\text{ °C}$, $p(\text{D}_2)=30\text{ bar}$.

Die Markierungsexperimente mit schwerem Wasserstoff liefern somit einen eindeutigen Beweis für den bereits im vorherigen Kapitel vermuteten Wasserstofftransfer über die N- CH_2 -Gruppen des Et_3N . Es konnte ebenfalls bewiesen werden, dass es sich nicht um einen intramolekularen Übertragungsmechanismus im BX_3 -Addukt selbst handelt, sondern dass das Lösungsmittel die Wasserstoffübertragung initiiert. Es war ebenfalls eindeutig nachweisbar, dass der Katalysator auch direkt Deuterium auf das Substrat überträgt.

3.6.4 Einfluss von Radikalstartern auf die Reaktionsgeschwindigkeit der HDC

Die Verwendung eines Radikalstarters sollte im Fall einer radikalisch verlaufenden Hydrodehalogenierung zu einer drastischen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führen bzw. die Reaktion in ihrem mechanistischen Verlauf beeinflussen. Die Untersuchungen zeigten, dass die Zugabe von Di-tert-butylperoxid keinen Beitrag zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrodechlorierung von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_3$ bei einer Temperatur von $T=130\text{ °C}$ lieferte. Auch durch eine Zugabe von AIBN (Azo-bis(isobutyronitril)) lieferte ebenfalls keinen positiven Beitrag. Während der Reaktion

Ergebnisteil und Diskussion

wurden im zeitlichen Abstand von 30 min Proben entnommen und diese mittels ^{11}B und ^1H NMR analysiert. In Abb. 85 sind die Stoffmengenanteile der ersten hydrierten Stufe $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ im zeitlichen Verlauf dreier verschiedener Experimente aufgetragen. Bei den dargestellten Kurven handelt es sich um ein Experiment ohne Katalysator und Radikalstarter sowie um ein Experiment mit Katalysator und um ein Experiment mit Katalysator und Radikalstarter. Die dargestellten Kurvenverläufe unterscheiden sich deutlich im Anfangsbereich der Reaktion, so zeigt die Kurve des Experiments mit Katalysator den größten Anstieg im Anfangsbereich. Durch die Zugabe des Radikalstarters wurde die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabgesetzt. Aus den ^{11}B NMR-Spektren konnte ebenfalls ein erhöhter Anteil an Nebenprodukten bei diesem Experiment nachgewiesen werden.

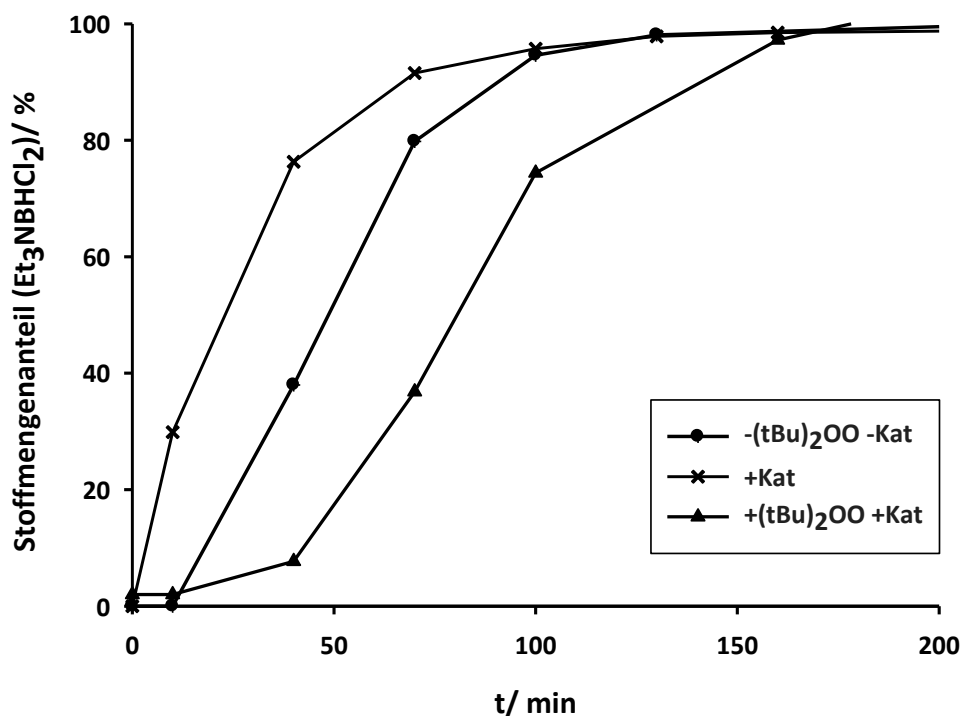


Abb. 85 Vergleich zeitabhängiger Stoffmengenanteile von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ bei einer Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3 ($T=130\text{ }^\circ\text{C}$, $p\text{H}_2=10\text{ bar}$) bei verschiedenen Zusammensetzungen.

Die Kurvenverläufe zeigen, dass kein nennenswerter Vorteil durch die Verwendung des Radikalstarters entsteht. Mit Hilfe der genaueren Auswertung der NMR-Spektren des Experiments konnte keine neuen Intermediate identifiziert werden, sodass eine Veränderung des Reaktionsweges durch den Radikalstarter äußerst unwahrscheinlich ist. Die Zugabe des Radikalstarters förderte jedoch eine verstärkte Bildung von Nebenprodukten, sodass keine höher hydrierten BH-Spezies erhalten wurden. Als eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Radikalen wurde eine photochemische

Ergebnisteil und Diskussion

Methode ausgewählt, wie sie bereits von J. Lelavée zur Hydrodehalogenierung von CCl_4 verwendet wurde. ^[81] Ein Kontrollexperiment mit Et_3N und Di-tert-butylperoxid zeigte keine chemischen Veränderungen nach einer vierstündigen Bestrahlung mit UV-Licht. Gleiches gilt auch für eine Mischung aus gleichen Anteilen Et_3N , Et_3NBCl_3 und Di-tert-butylperoxid. Zusammenfassend lässt sich aus diesen Ergebnissen schlussfolgern, dass Radikalstarter weder in thermisch induzierten noch in photochemisch induzierten Reaktionen eine Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. auf den mechanistischen Verlauf der Reaktion haben. Diese Experimente stellen möglicherweise einen Gegenbeweis für einen Mechanismus dar, der über α -Aminoalkylradikale verläuft.

3.7 Disproportionierung von $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ durch BCl_3 -Überschuss

Während der katalytischen Hydrodehalogenierung (siehe Kapitel 3.5) wurde in den Experimenten bei einer Temperatur von $T=130\text{ °C}$ und $T=160\text{ °C}$ ein Produktanteil von 64,5 % $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ im ersten Fall und 74% $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ im zweiten Fall nach 24h festgestellt. Die erhaltenen Anteile sind auf das Erreichen des Gleichgewichtszustands zurückzuführen, der wiederum aus der Gleichgewichtseinstellung zwischen der ablaufenden Rückreaktion von Et_3NBH_3 mit Et_3NHCl und der Hinreaktion resultiert. Aus diesem Grund werden auch bei längerer Reaktionszeit (3 Tage) keine höheren Et_3NBH_3 Produktanteile erhalten. Ohne die Entfernung des entstehenden Hydrochlorides kann daher die Produktivität des Prozesses nicht erhöht werden. Um den Prozess dennoch wirtschaftlich durchführen zu können, wurde ein Weg gefunden die Boran-Komponente aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, ohne komplizierte und kostenintensive Stofftrennungsprozesse durchführen zu müssen. Nach dem Erreichen der Gleichgewichts-Zusammensetzung im Reaktor wird ein 10-facher Überschuss an BCl_3 in den Reaktionsansatz eingeleitet. Währenddessen wurde eine starke Gasentwicklung beobachtet. In einem Testexperiment (siehe experimenteller Teil) wurde reines $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ der gleichen Prozedur unterworfen, um das Disproportionierungsverhalten zu untersuchen und zu quantifizieren. Die Überführung des gebildeten Gases in eine Et_3N -Falle erfolgte in diesem Experiment mit einem Argon-Trägergasstrom. Eine NMR-Probe aus der Et_3N -Falle lieferte den Nachweis für Et_3NBH_3 und $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ siehe Abb. 86.

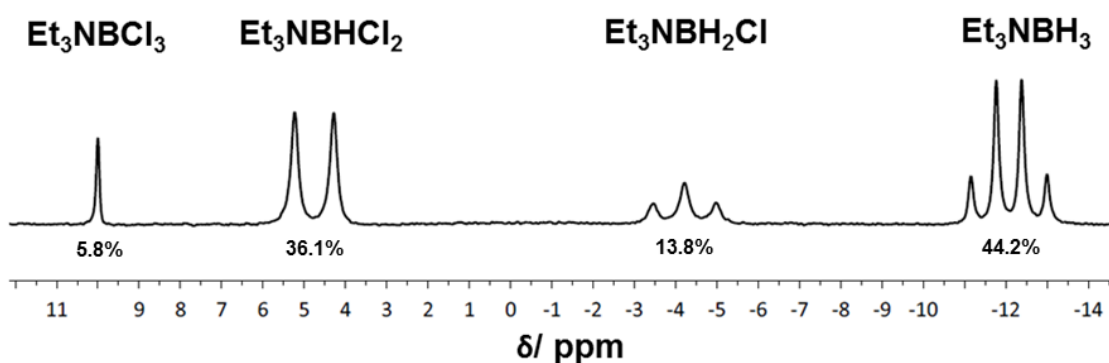


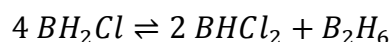
Abb. 86 ^1H NMR (C_6D_6): Zusammensetzung der in der Et_3N -Falle aufgefangenen Produkte.

Die quantitative Analyse der Produkte in der Falle ergab eine Produktzusammensetzung von Et_3NBH_3 zu $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ im Verhältnis von 44,2 % zu 36,1%. Es wurden ebenfalls geringe Mengen an $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ und $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ identifiziert.

Ergebnisteil und Diskussion

Im Reaktionsrückstand wurde Et_3NBCl_3 , $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ und gelöstes BCl_3 (^{11}B NMR (C_6D_6) $\delta=46,0$ ppm) nachgewiesen. Die Einleitung von BCl_3 im Anschluss an die Hydrodehalogenierung führte nicht nur zur Disproportionierung von $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$, sondern auch zur Verdrängung des BH_3 als B_2H_6 aus dem Et_3NBH_3 -Addukt. Auffällig war jedoch, dass ebenfalls kein Et_3NBH_3 mehr nachweisbar war, sodass BH_3 der Zielverbindung ebenfalls durch den BCl_3 -Überschuss aus dem Addukt verdrängt und in Diboran überführt wurde. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass durch den Überschuss an BCl_3 , die Borane BH_3 , BH_2Cl und BHCl_2 aus ihren Adduktverbindungen verdrängt und in die Gasphase überführt wurden. Da gasförmiges BH_2Cl sehr instabil ist, disproportioniert es unmittelbar unter der Bildung von Diboran und unter der Bildung des gasförmigen BHCl_2 .

Reaktionsgleichung der Disproportionierung von BH_2Cl :



Innerhalb eines technischen Verfahrens müssen diese beiden Komponenten voneinander getrennt werden, um das einfach hydrierte BHCl_2 erneut in den Reaktor überführen zu können. Um die experimentelle Anwendbarkeit der Disproportionierung zu testen, wurde die Prozedur wie unter 8.5 (experimenteller Teil) beschrieben mit einem Autoklavenansatz nach der Hydrodechlorierung durchgeführt. Die direkte Abtrennung des Et_3NBH_3 -Addukts aus dem Reaktionsrückstand des Autoklaven ergab eine Ausbeute von 26% Et_3NBH_3 , bezogen auf das eingesetzte Et_3NBCl_3 -Edukt. Unter der Anwendung der Disproportionierung wurde eine Gesamtausbeute von 65% Et_3NBH_3 bezogen auf das eingesetzte Et_3NBCl_3 erreicht. Der Vergleich der beiden Ausbeuten zeigt, dass eine Disproportionierung deutlich zur Verbesserung der Gesamtausbeute an BH_3 -Spezies beiträgt. Der Erhalt von Diboran bietet die weitere Möglichkeit einer direkten Gaseinleitung in Ammoniak, somit kann der Basenaustausch (siehe folgendes Kapitel) umgangen und Borazan auf direktem Weg erhalten werden. Die Umsetzung von Diboran mit Et_3N führt wie bereits erwähnt zur quantitativen Bildung von Et_3NBH_3 , welches dann innerhalb des Basenaustausches mit NH_3 (siehe folgendes Kapitel) zu BH_3NH_3 umgesetzt wird. Die Disproportionierung liefert somit eine elegante Möglichkeit, um sowohl die BH_3 - als auch die BH_2Cl -Komponente aus dem Reaktionsgemisch in Form von gasförmigem Diboran zu entfernen.

3.8 Basenaustausch- Synthese von BH_3NH_3 aus Et_3NBH_3 und NH_3

Der bereits im Literaturteil angesprochene Basenaustausch stellt einen zentralen Schlüsselschritt für das gesamte Recyclingverfahren dar, da eine optimale Hydrodehalogenierung nur mit der starken Base Et_3N erzielt wurde (siehe Kapitel 3.5). Aus chemischer Sicht mag es zunächst als problematisch erscheinen, eine stärkere Base mittels einer schwächeren Base aus ihrer Verbindung auszutauschen, jedoch sei gesagt, dass es sich nachweislich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, deren Lage durch experimentelle Parameter beeinflussbar ist. Die Ergebnisse bestätigen die von D. A. Dixon gefundenen thermodynamischen Parameter für die Umkehrreaktion.^[46] Die experimentellen Daten in Abb. 87 belegen, dass ein vollständig verlaufender Basenaustausch nur mit einem großen Überschuss NH_3 0,4 mol/ 0,0033 mol Et_3NBH_3 bei $T=80\text{ °C}$ innerhalb von 12h möglich war.

Ergebnisteil und Diskussion

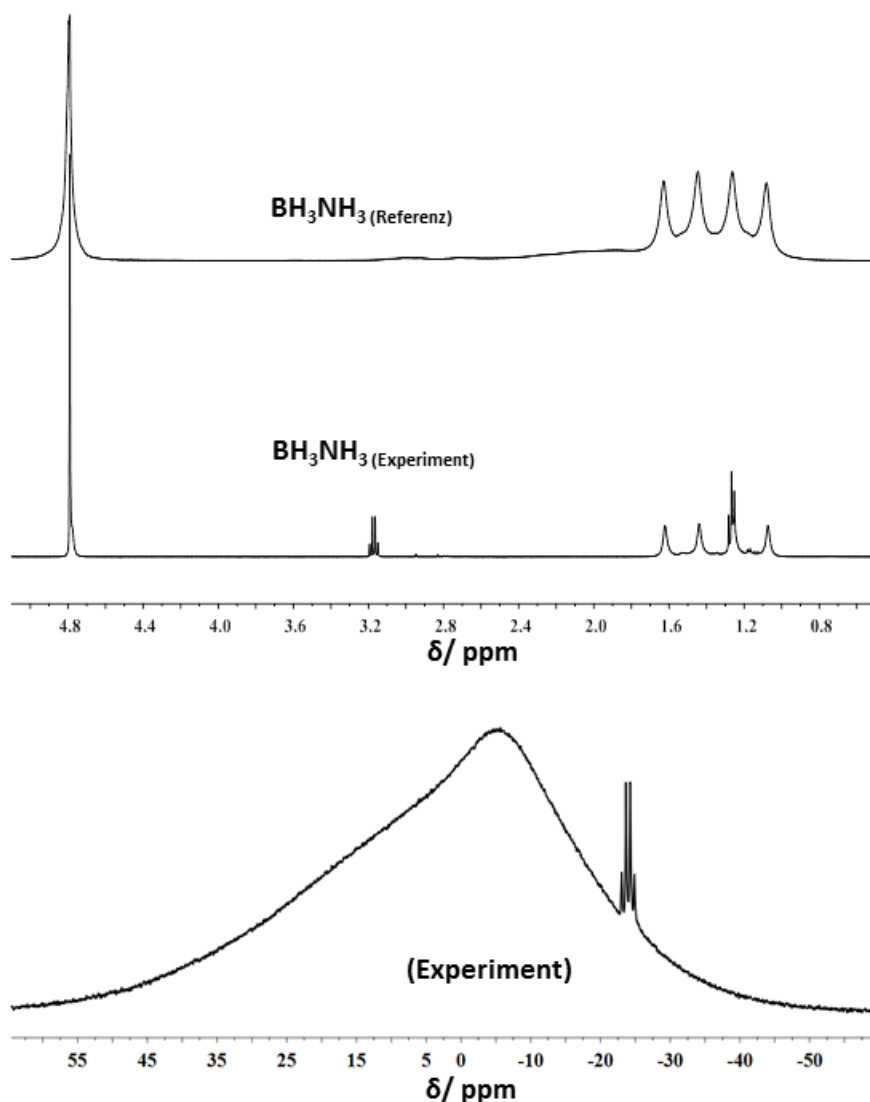


Abb. 87 Oben: Vergleich der ^1H NMR (D_2O) Spektren einer BH_3NH_3 Referenzprobe und dem ^1H NMR des Austauschprodukts; Unten: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O).

Der Vergleich der ^1H NMR-Spektren zeigt im Bereich des für Borazan charakteristischen ^1H NMR-Signals bei $\delta = 1,37$ ppm (q, $^1J_{\text{BH}} = 92$ Hz) eine gute Übereinstimmung zwischen Austauschprodukt und Referenz. Die schwachen Signale mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1,27$ ppm (t), und das Quartett bei $\delta = 3,17$ ppm deuten auf Spuren von nicht umgesetzten Et_3NBH_3 hin. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum des Austauschprodukts weist das für Borazan charakteristische Quartett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -24$ ppm mit einer für BH_3 -Spezies typischen B-H-Kopplung von $^1J_{\text{BH}} = 92$ [Hz] auf. Das Nichtvorhandensein der für das Et_3NBH_3 -Addukt charakteristischen Signale bei $\delta = -12,1$ ppm beweist die Vollständigkeit der Reaktion. Die Ursache für die vollständige Umsetzung liegt in der positiven Beeinflussung der Gleichgewichtslage durch das in Ammoniak schwerlösliche

Ergebnisteil und Diskussion

BH_3NH_3 . Die Lage des Gleichgewichts wird somit auf die Seite des Produkts verschoben. Reaktionstemperaturen $T > 90\text{ }^\circ\text{C}$ sind zu vermeiden, da sonst unerwünschte Dehydrierungsreaktionen des Zielprodukts stattfinden und ausschließlich BHN_x -Abfall entsteht. Es ist weiterhin erwähnenswert, dass nach dem Entspannen des Ammoniaks eine schnelle Abtrennung des Triethylamins vom Produkt durch Destillation oder Wäsche gewährleistet werden muss, um einer Rückreaktion bei Umgebungsbedingungen vorzubeugen. Durch die angewandte Methodik können auch Basenaustauschreaktionen realisiert werden, deren Gleichgewicht weit auf der Seite der Edukte liegt. Es wurde weiterhin gezeigt, dass die von D. A. Dixon erzielten Ergebnisse mit den eigenen Daten nicht im Widerspruch stehen und dass eine Beeinflussung des Gleichgewichtszustands durch folgende drei Punkte besteht:

1. Die Entfernung des während der Reaktion gebildeten Produkts BH_3NH_3 durch Bildung eines in Ammoniak unlöslichen Feststoffes.
2. Die erhöhte Reaktionstemperatur auf $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ trägt zur Überwindung der Aktivierungsbarriere der Austauschreaktion bei.
3. Hoher Überschuss an Ammoniak führt zur Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung des Produkts durch eine Verdrängung des Et_3N .
4. Gute Löslichkeit von Et_3NBH_3 und Et_3N in Ammoniak.

Thermodynamische Bewertung beider Recycling-Verfahren (Cl und Br) auf der Basis der Standard-Reaktionsenthalpien

4 Thermodynamische Bewertung beider Recycling-Verfahren (Cl und Br) auf der Basis der Standard-Reaktionsenthalpien

Von F. H. Stephens wurde eine Formel zur Berechnung der thermodynamischen Effizienz von Recycling Verfahren publiziert. ^[45] Bei dieser Methode kann durch Aufsummieren aller exothermen und endothermen Reaktionen die Energiebilanz unter Einbeziehung der Option der Wärmerückgewinnung berechnet werden. Die Berechnung schließt ebenfalls die Reaktionsenthalpie für die Oxidation von 1 mol H₂ zu Wasser (286,1 kJ*mol⁻¹) mit ein.

$$\frac{(Equiv. H_2_{gespeichert})(286,1kJ)}{(Equiv. H_2_{aufgewendet})(286,1kJ) + \sum(\Delta H_{endo}) - (\% \text{ Wärmerückgewinnung}) \sum(-\Delta H_{exo})} = Eff.$$

Tabelle 17 Reaktionsschema für das BNH_x-Abfall-Recycling mit Chlorwasserstoff

Reaktion	$\Delta_R H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$1/3 B_3 N_3 H_6 (l) + 4 HCl (g) \rightarrow BCl_3 (g) + NH_4 Cl (s) + 1 H_2 (g)$	-167,9
$NH_4 Cl (s) \rightarrow NH_3 (g) + HCl (g)$	+176,3
$BCl_3 (g) + Et_3 N (l) \rightarrow Et_3 N BCl_3 (solv.)$	-124±10*
$Et_3 N BCl_3 (solv.) + 3 H_2 (g) + 3 Et_3 N (l) \rightarrow Et_3 N BH_3 (l) + 3 Et_3 NHCl (s)$	-374,21
$3 Et_3 NHCl (s) \rightarrow 3 Et_3 N (g) + 3 HCl (g)$	+606,78
$Et_3 N BH_3 (l) + NH_3 (l) \rightarrow BH_3 NH_3 (s) + Et_3 N (l)$	-54,97
Verdampfungsenthalpie (Kondensation) NH ₃ =-13,2 kJ/mol	-39,6
total: $1/3 B_3 N_3 H_6 (l) + 2 H_2 (g) \rightarrow BH_3 NH_3 (s)$	+23,8
Σ exothermer Reaktionen:	-760,68 kJ/mol
Σ endothermer Reaktionen:	+783,08 kJ/mol

Thermodynamische Bewertung beider Recycling-Verfahren (Cl und Br) auf der Basis der Standard-Reaktionsenthalpien

Die jeweiligen Standardbildungsenthalpien wurden aus der Literatur entnommen (siehe Tabelle 18). Die Bildungsenthalpie für Et_3NBCl_3 ($\Delta_{\text{B}}H = -650,16 \text{ kJ/mol}$) wurde experimentell durch ein kalorimetrisches Experiment bestimmt, indem 0,064 ml Et_3N mit 1 ml einer 1 M BCl_3 -Lösung (in CH_2Cl_2) bei $T = 298 \text{ K}$ vermischt wurden. Der gemessene Wert wurde noch mit der zuvor bestimmten Lösungsenthalpie von Et_3NBCl_3 in CH_2Cl_2 korrigiert, sodass die Standardreaktionsenthalpie mit $\Delta_{\text{R}}H = -124 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ angegeben werden kann.

Da in der Literatur keine Standardbildungsenthalpie für PB bekannt war, wurde stets mit der Standardbildungsenthalpie des Borazin-Monomers gerechnet.

Tabelle 18 Literaturbekannte Standardbildungsenthalpien der Reaktanten und Produkte

Substanz	Standardbildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}H$ in kJ/mol	Literatur
BH_3NH_3 (s)	-156,56	[j],[k]
$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (l)	-541,00	[l]
H_2 (g)	0	
HCl (g)	-92,3	[m]
BCl_3 (g)	-402,96	[n]
NH_3 (l)	-26,13	[n]
NH_3 (g)	-45,95	[n]
NH_4Cl (s)	-314,55	[m]
Et_3N (g)	-92,947	[o]
Et_3N (l)	-123,23	[n]
Et_3NHCl (s)	-387,5 \pm 0.6	[p]

^j B. L. Davis, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, F. H. Stephens, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6812-6816.

^k J. Baumann, *Doctor Theses: Physikalisch-chemische Untersuchungen zur Wasserstoffabgabe von BNH Verbindungen*, **2003**, <http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=967597668>

^l M. V Kilday, W. H Johnson, E. J. Prosen, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect.A: Physics and Chemistry* **1961**, *65*, 101-104.

^m J. Błażejowski, *Thermochim. Acta.* **1983**, *68*, 233-260.

ⁿ A. Roine. Outokumpu HSC Chemistry for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical R Database, Version 4.0, Outokumpu Research Oy, P.O. Box 60, FIN-28-101 Pori, Finland, June 30, 1999.

^o S. W. Benson, J. T. Francis, T. T. Tsotsis, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4515-4519.

Thermodynamische Bewertung beider Recycling-Verfahren (Cl und Br) auf der Basis der Standard-Reaktionsenthalpien

OH ⁻ (aq)	-230,02	[p]
Cl ⁻ (aq)	-167,08	[p]
H ₂ O (l)	-285,83	[p]
NH ₃ (aq)	-76,45	[n]
NH ₄ Cl (aq)	-300,0	[n]
NaCl (aq)	-407,53	[n]
Et ₃ NBCl ₃ (s)	-650,16	eigenes Experiment
Et ₃ NBH ₃ (l)	-198,69	[q]

Tabelle 19 Reaktionsschema für das BNH_x-Abfall-Recycling mit Bromwasserstoff

Reaktion	$\Delta_R H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$1/3 \text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 (\text{l}) + 4 \text{HBr} (\text{g}) \rightarrow \text{BBr}_3 (\text{l}) + \text{NH}_4\text{Br} (\text{s}) + 1 \text{H}_2 (\text{g})$	-166,73
$\text{NH}_4\text{Br} (\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{g}) + \text{HBr} (\text{g})$	+189,29
$\text{BBr}_3 (\text{l}) + \text{Et}_3\text{N} (\text{l}) \rightarrow \text{Et}_3\text{NBBr}_3 (\text{solv.})$	-140±2
$\text{Et}_3\text{NBBr}_3 (\text{solv.}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) + 3 \text{Et}_3\text{N} (\text{l}) \rightarrow \text{Et}_3\text{NBH}_3 (\text{l}) + 3 \text{Et}_3\text{NHBr} (\text{s})$	-396,67
$3 \text{Et}_3\text{NHBr} (\text{s}) \rightarrow 3 \text{Et}_3\text{N} (\text{g}) + 3 \text{HBr} (\text{g})$	+663,88
$\text{Et}_3\text{NBH}_3 (\text{l}) + \text{NH}_3 (\text{l}) \rightarrow \text{BH}_3\text{NH}_3 (\text{s}) + \text{Et}_3\text{N} (\text{l})$	-54,97
Verdampfungsenthalpie (Kondensation) NH ₃	-13,2
Verdampfungsenthalpie (Kondensation) 3 Et ₃ N	-95,64
total: $1/3 \text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 (\text{l}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{BH}_3\text{NH}_3 (\text{s})$	-14,04
Σ exothermer Reaktionen:	-867,21
Σ endothermer Reaktionen:	+853,17
Effizienz mit 20% Wärmerückgewinnung:	46%
Effizienz mit 50% Wärmerückgewinnung:	57%

^p B. M. Derakhshan, A. Finch, P. N. Gates, M. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1984**, 601–603.

^q H. L. Finke, S. S. Todd, J. F. Messerly, *J. Chem. Thermodyn.* **1970**, 2, 129–138.

Thermodynamische Bewertung beider Recycling-Verfahren (Cl und Br) auf der Basis der Standard-Reaktionsenthalpien

Tabelle 20 Ergänzung- literaturbekannte Standardbildungsenthalpien der Reaktanten und Produkte

Substanz	Standard Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ in kJ/mol	Literatur
BBr_3 (g)	-186,70	[r]
BBr_3 (l)	-220,6	[r]
NH_4Br (s)	-271,5	[n]
Et_3NHBBr (s)	-350,50	[s]
HBr (g)	-36,26	[n]
Et_3NBBr_3 (s)	-483,83	Eigenes Exp.

^r F.D. Rossini, *Natl. Bur. Stand. Circ. (U.S.)*, **1952**, 500, 1/1268, 316 - 316.

^s B. M. Derakhshan, A. Finch, P. N. Gates, M. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 601–603.

Thermodynamische Bewertung beider Recycling-Verfahren (Cl und Br) auf der Basis der Standard-Reaktionsenthalpien

Die thermodynamische Bewertung beider Recyclingprozesse zeigt, dass das auf Brom basierende System hinsichtlich der thermodynamischen Effizienz von 46% bei einer Wärmerückgewinnung von 20% mit dem Chlorsystem (47,5%) vergleichbar ist. Es ist jedoch erwähnenswert, dass der Reaktionsschritt der Hydrodehalogenierung von $\text{Et}_3\text{NBrCl}_3$ mit $\Delta_{\text{R}}H^{298} = -374,21 \text{ kJ/mol}$ weniger exotherm verläuft, als die Hydrodebromierung von Et_3NBBr_3 mit $\Delta_{\text{R}}H^{298} = -396,67 \text{ kJ/mol}$. Dies wird auch durch die experimentellen Befunde gestützt, da sich Et_3NBBr_3 bei niedrigeren Temperaturen hydrodehalogenieren ließ als $\text{Et}_3\text{NBrCl}_3$ (vergleiche dazu Kapitel 3.5.3). Es ist weiterhin ersichtlich, dass das Et_3NBr -Addukt aus thermodynamischer Sicht stabiler ist, als Et_3NCl . Der Vergleich der übrigen Teilschritte beider Recyclingmethoden weist hinsichtlich der Reaktionsenthalpien keine markanten Unterschiede auf. Für ein effizientes Recyclingverfahren sollte die Summe der Reaktionsenthalpien aller exothermen Prozesse möglichst niedrig sein, da die Wärmerückgewinnungsmethoden nur einen relativ schlechten Wirkungsgrad aufweisen, sodass ein Großteil der durch einen Prozess erzeugten Wärme an die Umgebung ungenutzt abgegeben wird. Vorteilhaft ist jedoch dass alle Reaktionen auf einem relativ niedrigen Temperaturniveau stattfinden, sodass Prozesswärmeverluste im Vergleich zu einem Hochtemperaturprozess gering sind. Es ist des Weiteren zu bemerken, dass eine Wiedergewinnung der Amine NH_3 aus NH_4X und Et_3N aus Et_3NHX auf thermischen Weg, aufgrund bekannter Zersetzungsreaktionen dieser Stoffe äußerst fragwürdig ist. Bei beiden Stoffen handelt es sich aus thermodynamischer Sicht um äußerst stabile Verbindungen, die die „thermodynamische Senke“ des jeweiligen Recyclingprozesses darstellen. Eine effizientere Wiedergewinnung der Amine erfolgte in einem Laborexperiment durch eine Zugabe von 2M NaOH, wodurch sich NaX und NH_3 bzw. Et_3N bildete. Das gebildete NH_3 entweicht aus der Lösung als Gas. Triethylamin wurde über eine Phasentrennung entfernt, da es mit Wasser eine Mischungslücke bildet. Das in Lösung verbleibende NaCl könnte beispielsweise als Ausgangsstoff innerhalb einer Chloralkalielektrolyse eingesetzt werden. Mit Hilfe der Chloralkalielektrolyse wäre es möglich, nahezu alle für den Recyclingprozess benötigten Chemikalien wie z.B. HCl, NaOH, H_2 herzustellen. Die Effizienz soll daher im folgenden Reaktionsschema in Tabelle 21 unter der Berücksichtigung der Chloralkalielektrolyse innerhalb eines vollständig geschlossenen Recyclingschemas berechnet werden.

Thermodynamische Bewertung beider Recycling-Verfahren (Cl und Br) auf der Basis der Standard-Reaktionsenthalpien

Tabelle 21 Reaktionsgleichungen zur Berechnung der Effizienz unter der Berücksichtigung der Chloralkalielektrolyse

Reaktion	$\Delta_R H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$1/3 \text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 (\text{l}) + 4\text{HCl} (\text{g}) \rightarrow \text{BCl}_3 (\text{g}) + \text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}) + 1\text{H}_2 (\text{g})$	-167,9
$\text{NH}_4\text{Cl} (\text{s}) + \text{NaOH} (\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} (\text{aq})$	+14,17
$4\text{NaCl} (\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 4\text{NaOH} (\text{aq}) + 2\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2 (\text{g})$	+911,88
$2\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 4\text{HCl} (\text{g})$	-369,2
$\text{BCl}_3 (\text{g}) + \text{Et}_3\text{N} (\text{l}) \rightarrow \text{Et}_3\text{NBCl}_3 (\text{solv.})$	-124±10*
$\text{Et}_3\text{NBCl}_3 (\text{solv.}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) + 3\text{Et}_3\text{N} (\text{l}) \rightarrow \text{Et}_3\text{NBH}_3 (\text{l}) + 3\text{Et}_3\text{NHCl} (\text{s})$	-374,21
$3\text{Et}_3\text{NHCl} (\text{s}) + 3\text{NaOH} (\text{aq}) \rightarrow 3\text{NaCl} (\text{aq}) + 3\text{Et}_3\text{N} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}$	-25,68 [q]
$\text{Et}_3\text{NBH}_3 (\text{l}) + \text{NH}_3 (\text{l}) \rightarrow \text{BH}_3\text{NH}_3 (\text{s}) + \text{Et}_3\text{N} (\text{l})$	-54,97
Lösungsenthalpie von 3 Et_3N	+126
Lösungsenthalpie von 1 NH_3	+30,5
$1/3 \text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 (\text{l}) + 2\text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{BH}_3\text{NH}_3 (\text{s})$	-33,4
Σ exothermer Reaktionen:	-1115,96 kJ/mol
Σ endothermer Reaktionen:	+1082,55 kJ/mol
Effizienz mit 20% Wärmerückgewinnung:	40,0%
Effizienz mit 50% Wärmerückgewinnung:	52,0%

Die Effizienz des vollständigen Recyclingprozesses unter der Verwendung der Chloralkalielektrolyse ist mit 40% bei einer Wärmerückgewinnung von 20% etwas niedriger als ohne Elektrolyse (47%). Die hier präsentierten Berechnungen der Effizienz beziehen sich auf einen vollständig geschlossenen Recyclingprozess. Ein Vergleich der Effizienz mit Recyclingschemen aus der Literatur ist nur bedingt möglich, da in den aus der Literatur bekannten Berechnungen nicht alle verwendeten Komponenten in die Bilanzierung aufgenommen wurden. Zum Beispiel wurden in der Veröffentlichung von F. H. Stephens weder die Aufschlussreagenz $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2$ noch die Reduktionsmittel Bu_3SnH und Bu_2SnH_2 wiedergewonnen. ^[179] Des Weiteren wurde in dem vorgeschlagenen Recyclingschema die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{SnBu}_2$ gebildet, deren

Zusammenfassung der Ergebnisse

Recycling innerhalb der Berechnungen nur durch eine einfache Hydrierung berücksichtigt wurde. Die Bewertung von Recyclingschemen auf thermodynamischer Basis erlaubt eine grobe Einschätzung der Methodik hinsichtlich ihrer thermischen Effizienz. Dies ist jedoch ausdrücklich kein universell gültiges Kriterium für eine industrielle Anwendbarkeit des jeweiligen Verfahrens.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen rückblickend die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und bewertet werden.

5.1 Amorphe Nickelboride

Die Partikelgröße amorpher Nickelboride hängt nicht wie erwartet von der Zutropfrate der Reduktionsmittellösung ab, sondern von dem bei der Synthese verwendeten Lösungsmittel. Es konnten Katalysatoren mit Partikelgrößen zwischen 5-10 nm bei der Verwendung von Alkoholen und unter Ausschluss von Wasser erzeugt werden. Amorphes Nickelborid neigte bei der Anwesenheit von Wasser zur Agglomeration der Partikel (100 nm Agglomerate). Durch die verwendete Präparationstechnik bzw. die Auswahl des Lösungsmittels konnte auch der Boroxidgehalt (B_2O_3) bzw. $B(OR)_3$ im Material beeinflusst werden. Die verwendete Waschprozedur hatte dabei einen besonderen Einfluss auf den Restsalzgehalt des Materials. So konnte durch das Waschen mit Wasser der Gesamtborgehalt des Materials verringert werden. Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie wurde nachgewiesen, dass es sich bei den Restsalzgehalten an der Oberfläche der Partikel meist um NaCl und Nickeloxid handelte, welche nicht in tieferen Lagen nachgewiesen werden konnten. Die Konzentration der Boroxidspezies war an der Oberfläche gegenüber dem Bulkmaterial nur leicht erhöht. Mit Hilfe der XPS-Studien konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dass Bor im amorphen Nickelborid Elektronendichte an Nickel abgibt, wodurch das in der Verbindung gebundene Bor gegenüber amorphem Bor elektronenärmer ist, bzw. das in der Verbindung gebundene Nickel im Vergleich zu reinem Nickel elektronenreicher ist. Mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie konnte das Kristallisationsverhalten des amorphen Nickelborids untersucht werden. Dabei wurde herausgefunden, dass ein erhöhter Boroxidanteil im Material zu einer Erhöhung der Kristallisationstemperatur beiträgt. Die thermisch induzierte Kristallisation führte zur Ausscheidung von

Zusammenfassung der Ergebnisse

elementarem Nickel unter der Bildung der kristallinen Ni₃B-Phase. Aus den Pulverdiffraktogrammen der amorphen Verbindung konnte anhand der Untergrundmodulationen des breiten amorphen Berges das Vorhandensein von Ni₃B und B₂O₃ durch einen Vergleich mit Einkristalldaten identifiziert werden. Mit Hilfe der H₂-TPD-Messungen wurde Wasserstoff in amorphen Nickelboriden nachgewiesen, welcher durch eine thermische Behandlung der Proben vollständig freigesetzt werden konnte. Auch hier zeigte sich, dass der Wasserstoffgehalt mit der jeweiligen Präparationsmethode in direktem Zusammenhang stand. Es konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass im Lösungsmittel Wasser hergestellte Verbindungen einen deutlich geringeren Wasserstoffgehalt (<0,18 wt%) aufwiesen, als in Ethanol hergestellte (>0,47 wt%). Bei der Verwendung von aprotischen Lösungsmitteln (THF) wurden Wasserstoffgehalte (>1,7 wt%) nachgewiesen. Diese Beobachtung korrelierte ebenfalls mit dem nachgewiesenen Boroxidgehalt der Verbindungen. Die beobachteten Wasserstoffabgabemaxima können als charakteristische Effekte angesehen werden, die aus der thermischen Zersetzung von diskreten Wasserstoff-Bindungszuständen resultieren. Durch die protische Umgebung in wässrigen bzw. alkoholischen Lösungen wird die saure Hydrolyse der im Material vorliegenden BH-Spezies unter der Bildung von Boroxidspezies stark begünstigt. Anhand der H₂-TPD-Studien konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die beobachteten Wasserstoffabgabemaxima durch eine Wiederbelastung des Materials im Stickstoff-/Wasserstoffstrom (50% H₂) über viele Zyklen reproduziert werden konnten. Die kristallinen Nickelboride Ni₂B, Ni₃B und Raney-Nickel zeigten dieses Verhalten nicht. Hier wurden nur sehr geringe Mengen an oberflächlich adsorbiertem Wasserstoff bei der thermischen Desorption identifiziert. Über die FT-IR-Spektroskopie konnten des Weiteren die Bindungszustände des Wasserstoffs in amorphem Nickelborid aufgeklärt werden. Dazu wurde eine wasserstoffreiche Probe als KBr-Pressling vermessen und die B-H_b-Brückenwasserstoffe zwischen Nickel und Bor (Ni-H_b-B) sowie die terminalen B-H_t-Wasserstoffe in der BH₄-Spezies anhand des Vergleichs mit der Literatur identifiziert. Die bisher genannten Materialeigenschaften stehen in einem direkten Zusammenhang mit der katalytischen Aktivität des Materials in der Hydrodehalogenierung. Für die katalytische Aktivität ist insbesondere der Wasserstoffgehalt des Materials entscheidend. So zeigten Materialien mit einem Gehalt (>0,4 wt%) eine erhöhte katalytische Aktivität bei hoher Selektivität. Ab einem Wasserstoffgehalt von (>1%) werden jedoch unerwünschte Nebenprodukte erhalten. Der Boroxidgehalt wirkt sich

Zusammenfassung der Ergebnisse

jedoch positiv auf die Vergiftungsresistenz des Katalysators gegenüber Halogenen aus, sodass hier eine erhöhte Zyklenstabilität beobachtet werden konnte.

5.2 Supersäureaufschluss

Der Supersäure-Aufschluss bietet eine aus energetischer Sicht sinnvolle und praktikable Methode zur Erzeugung von BX_3 ($X=Cl, Br$) Verbindungen aus heterogenen BNH_x -Abfallgemischen, wie sie bei der Borazan-Zersetzung anfallen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit des Aufschlusses bzw. Recyclings von hexagonalem Bornitrid, das in größeren Mengen für Auskleidungen von Schmelztiegeln verwendet wird und nach dem Verschleifen entsorgt werden muss. Das Verfahren stellt im Gegensatz zu den bekannten Hochtemperaturverfahren zur Darstellung von BCl_3 ^[39] und BBr_3 ^[39] eine energiesparende Alternative dar. Aus wissenschaftlicher Sicht bietet die Methode eine weitere interessante Möglichkeit zur Protonierung von Alkanen und Aromaten durch die Bildung von Friedel-Crafts-Komplexen. Diese Verbindungen könnten möglicherweise als ionische Flüssigkeiten verwendet werden. Für die Durchführung des BNH_x -Abfall-Aufschlusses werden höchste Kriterien an die Wasserfreiheit der eingesetzten Gase bzw. Lösungsmittel gestellt. Aufgrund der im System enthaltenen Halogene bzw. Aluminiumsalze werden besondere Legierungen, wie Alloy 59 (NiCr23Mo16Al) erforderlich, die eine hohe Beständigkeit gegenüber der chlorinduzierten Spannungsrisskorrosion aufweisen. Das Material hat sich bereits in der chemischen Industrie als etablierter Werkstoff durchgesetzt und kann als Stand der Technik angesehen werden. ^[180] Beide gezeigten Supersäure-Aufschlussverfahren sind in der Lage bei Raumtemperatur das dem Polyethylen ähnliche Polyaminoboran $(BH_2NH_2)_x$ aufzuschließen. Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C konnte das dem Benzol ähnliche Borazin nahezu vollständig aufgeschlossen werden. In gleicher Weise war es möglich, stark vernetztes Polyborazylen, welches aus kondensierten Borazin-Molekülen besteht, aufzuschließen.

5.3 Hydrodehalogenierung

Die katalytische Hydrodehalogenierung von BX_3 -Amin-Addukten ermöglicht die Produktion von chemisch wertvollen Boran-Amin-Addukten unter milden Reaktionsbedingungen $T < 200$ °C und $p_{H_2} < 60$ bar. Ein großer Vorteil gegenüber den bereits bekannten Gasphasenverfahren ist, dass die Methode sehr gezielt angewendet werden kann, sodass zum Beispiel auch reines Et_3NBHCl_2 durch eine Anpassung der Reaktionstemperatur auf $T = 100$ °C dargestellt werden kann. Ein wichtiges Kriterium ist

Zusammenfassung der Ergebnisse

die Verwendung von molekularem Wasserstoff als Wasserstoffquelle, sodass das Verfahren ohne hochenergetische und teure Reduktionsmittel wie R_3SnH , R_3SiH , MgH_2 , $NaAlH_4$ auskommt. Mit Hilfe einer nachgeschalteten Disproportionierung des zweifach hydrierten Intermediates (siehe Kapitel 3.7) besteht weiterhin die Möglichkeit zur Erzeugung von Diboran. Es wurde ebenfalls herausgefunden, dass die Reaktion nicht soffittransportlimitiert ist, sondern die Ratenlimitierung durch eine katalytisch begünstigte Rückreaktion von Et_3NHCl und Et_3NBH_3 zu Et_3NBH_2Cl hervorgerufen wird. Aufgrund dessen stellte sich nach einer Reaktionszeit von 24h ein stationärer Zustand ein, dessen Zusammensetzung temperaturabhängig war. Durch eine Entfernung des Et_3NHCl über eine Filtration war es möglich, diese Gleichgewichtszusammensetzung in Richtung Et_3NBH_3 zu verschieben und die Ausbeute des Zielprodukts zu erhöhen. Bei der Hydrodebromierung wurde keine derartige Rückreaktion des Hydrobromids beobachtet. Aus den Variationsexperimenten des Lösungsmittelamins ging hervor, dass Et_3N aufgrund seiner N- CH_2 -Gruppen für den Ablauf der Reaktion essentiell ist. Die Markierungsexperimente mit schwerem Wasserstoff zeigten, dass ein Austausch zwischen den N- CH_2 -Wasserstoffatomen des Et_3N gegen Deuterium während der Reaktion stattfand. Der Mechanismus der Hydrodehalogenierung basiert zum einen auf der intermediären katalytischen Erzeugung von α -Aminoalkylradikalen durch α -H-Abspaltung im Lösungsmittel Et_3N und zum anderen auf der direkten Wasserstoffaktivierung und Übertragung durch den Katalysator. α -Aminoalkylradikale sind aufgrund ihres niedrigen Oxidationspotentials sehr starke Reduktionsmittel und mit Na bzw. Li gleichzusetzen. Nach der Übertragung des Elektrons verbleibt ein Imminiumion, das wieder mit Wasserstoff zu Et_3N katalytisch hydriert werden kann. Das Lösungsmittel wird aus diesem Grund nicht irreversibel verbraucht, jedoch beschränkt sich die Anwendung auf tertiäre Alkylamine, die eine N- CH_2 -R (R=Rest) Funktion besitzen. Eine Verwendung von Me_3N als Lösungsmittel ist nicht möglich. Die Eliminierung der N- CH_2 -Wasserstoffe kann neben der radikalischen Abspaltung auch über eine Hydrideliminierung erfolgen, wie es in Kapitel 3.6.2 beschrieben wurde. Auf Grundlage der Ergebnisse aus den D_2 -Markierungsexperimenten ist davon auszugehen, dass eine Überlagerung von mehreren Reaktionsmechanismen vorliegt, die nicht eindeutig separiert werden konnten.

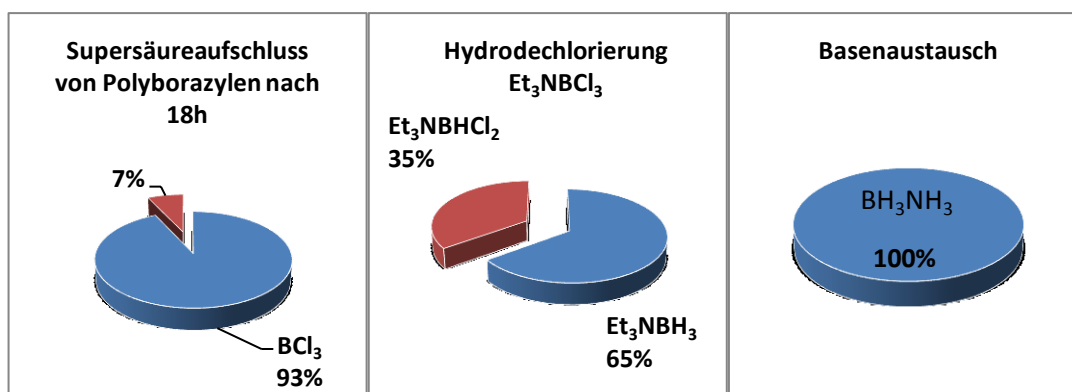
5.4 Basenaustausch

Zur Darstellung von BH_3NH_3 ist es erforderlich, das aus der Hydrodehalogenierung isolierte Et_3NBH_3 -Addukt durch einen Basenaustausch mit Ammoniak in die Zielverbindung Borazan zu überführen. Die Methode des Basenaustausches zwischen Et_3NBH_3 wurde entwickelt, um eine direkte Umsetzung von Et_3NBH_3 zu Borazan zu ermöglichen, ohne einen Umweg über die Disproportionierung (Erzeugung von Diboran) gehen zu müssen. Die Problematik der Bildung von Diammoniat-diboran $[\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2]^+ \text{BH}_4^-$, die bei einer Direkteinleitung von Diboran in Ammoniak auftritt, konnte daher ebenfalls umgangen werden. Die Austauschreaktion $\text{Et}_3\text{NBH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Et}_3\text{N} + \text{BH}_3\text{NH}_3$ ist eine Gleichgewichtsreaktion, die stark auf der Seite von Et_3NBH_3 liegt. Durch die Verwendung eines großen Überschusses an flüssigem NH_3 bei einer Reaktionstemperatur von $80\text{ }^\circ\text{C}$ konnte das Gleichgewicht vollständig auf die Seite von BH_3NH_3 verschoben werden. Die Rückreaktion wird unterdrückt, da das BH_3NH_3 schwer in Ammoniak löslich ist und somit als Feststoff vorliegt. Der Basenaustausch ermöglicht die direkte Produktion von BH_3NH_3 aus Et_3NBH_3 und stellt eine neue Syntheseroute dar, die bisher noch nicht zugänglich war.

5.5 Durchführung eines vollständigen Zyklus: Von der Dehydrierung bis zur Synthese von BH_3NH_3

Das in dieser Dissertationsschrift beschriebene Verfahren beinhaltet drei wichtige Schritte auf denen das BNH_x -Abfall-Recycling basiert. In einem industriell anwendbaren Prozess müssen darüber hinaus Wege gefunden werden, die eine lückenlose Vernetzung dieser Teilschritte garantieren. Um ein aus energetischer Sicht wirtschaftliches Verfahren realisieren zu können, muss die Anzahl der Stofftrennungsprozesse daher stark minimiert werden. Die Experimente in Kapitel 7.7 verdeutlichen einen im Labormaßstab lückenlos durchführbaren Recyclingzyklus, der alle nötigen Stofftrennungsprozesse und Reinigungsschritte beinhaltet. Des Weiteren wurde jeder Schritt quantifiziert, um eventuelle Produktverluste erfassen zu können. In der folgenden Tabelle sind die Teilausbeuten der verschiedenen Schritte zusammengefasst.

Zusammenfassung der Ergebnisse



Mit Hilfe der in Kapitel 7.7 dargestellten Arbeitstechniken, war eine nahezu verlustfreie Abtrennung der Wertstoffe nach dem jeweiligen Reaktionsschritt möglich. Die Abtrennung erfolgte mit Hilfe einfacher Separationstechniken (Filtration, Fällung und fraktionierte Destillation). Mit Hilfe der entwickelten Disproportionierung war es möglich, $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ und Et_3NBH_3 in Diboran zu überführen, welches sehr leicht über die Gasphase abdestilliert werden konnte. Mit Hilfe dieser Technik war es ebenfalls möglich, die Gesamtausbeute an Et_3NBH_3 auf 65% zu steigern. Mittels Basenaustausch konnte ein sehr reines BH_3NH_3 -Addukt ohne nennenswerte Verluste isoliert werden. Bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an AB konnten 60% des Ausgangsmaterials durch das verwendete Recyclingverfahren wieder hergestellt werden.

5.6 Bewertung des Recyclingprozesses- Kopplung des Verfahrens mit einer Chloralkalielektrolyse

In Hinblick auf die Darstellung von Borverbindungen, bietet das Verfahren deutlich attraktivere Möglichkeiten gegenüber den technisch verwendeten Darstellungsverfahren. Hier sei insbesondere die Stoffklasse der Boranverbindungen genannt, welche im Fall von Et_3N -Addukten innerhalb der direkten Hydrodehalogenierungsprozedur erhalten werden. Darüber hinaus bietet die Disproportionierung des zweifach hydrierten $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ -Addukts zu Diboran eine elegante Möglichkeit für die Synthese sämtlicher bekannter Borane bzw. deren Adduktverbindungen, die ferner als bedeutende und „chemisch wertvolle“ Reduktionsmittel bekannt sind. Der entwickelte Supersäureaufschluss bietet die Möglichkeit einer Niedertemperatursynthese von BCl_3 bzw. BBr_3 auf der Basis von BNH_x -Abfall oder BN -Abfällen (Tiegelauskleidungen). Für die Durchführung des Supersäureaufschlusses werden Chlorwasserstoff, Aluminiumchlorid und CS_2 benötigt. Als Abfallprodukt entsteht hier Ammoniumchlorid. Das Hydrodechlorierungsverfahren

Zusammenfassung der Ergebnisse

benötigt als Edukte BCl_3 und Wasserstoff, sowie Et_3N als Lösungsmittel. Als Abfallprodukt wird hier Et_3NHCl erhalten. Das benötigte BCl_3 wird durch das zuvor beschriebene Aufschlussverfahren bereitgestellt. Der Basenaustausch benötigt Ammoniak und erzeugt Et_3N als Koprodukt welches der Hydrodehalogenierung zugeführt werden kann. Um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sicherzustellen, müssen die Amine aus den Abfallprodukten NH_4Cl und Et_3NHCl wiedergewonnen werden. Dies kann durch den Zusatz von Natronlauge erfolgen, sodass die Amine NH_3 und Et_3N aus ihren Salzen verdrängt und anschließend abgetrennt werden können. Nach der Abtrennung verbleibt dann eine wässrige NaCl -Lösung, die den Ausgangsstoff für eine Chloralkalielektrolyse darstellt. Die Chloralkalielektrolyse (Membranverfahren) stellt nahezu alle für das Verfahren relevanten Chemikalien bereit (Wasserstoff für die Hydrierung, NaOH für die Rückgewinnung der Amine, HCl für den Aufschluss und Chlor für die Produktion von wasserfreiem AlCl_3).

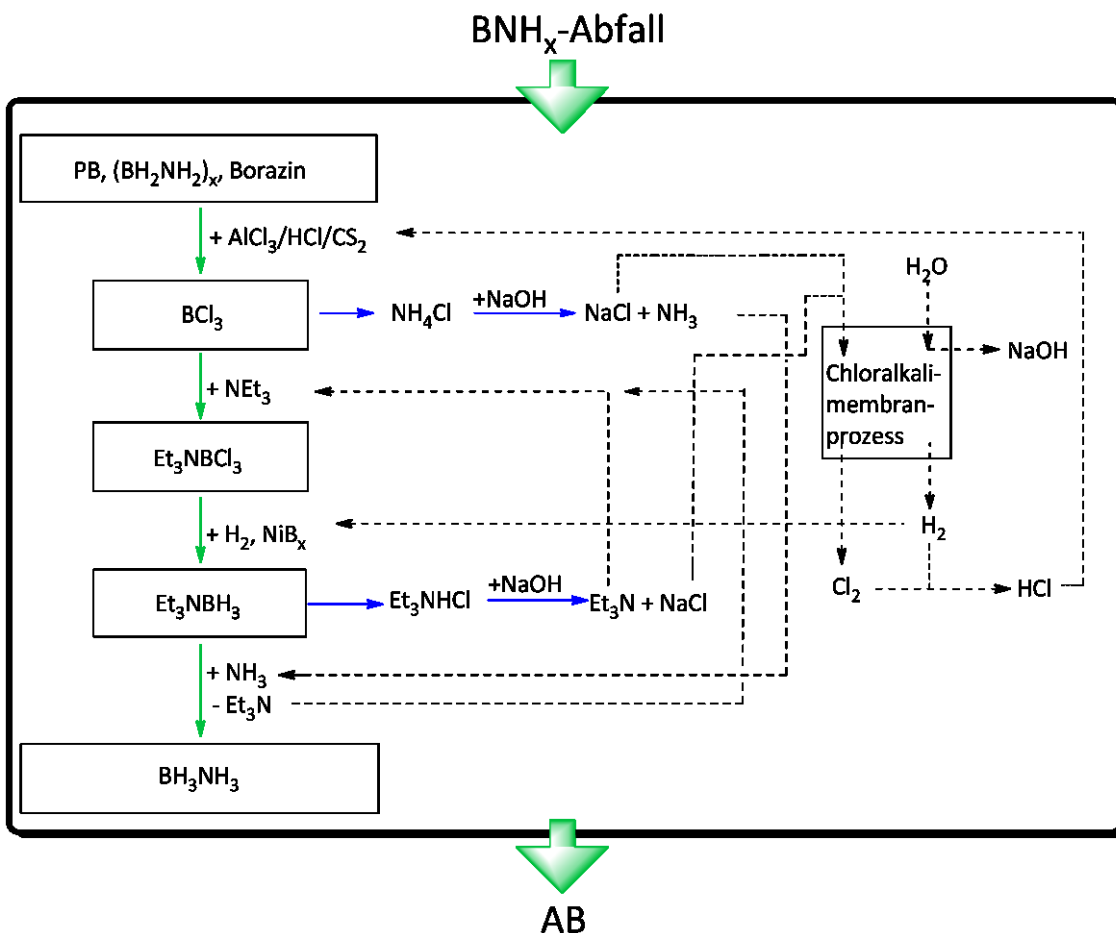


Abb. 88 Fließschema des BNH_x -Abfallrecyclings in Kombination mit der Chloralkalielektrolyse.

Die großindustriell verwendete Chloralkalielektrolyse kann somit als eine Brücke zwischen dem hier entwickeltem Verfahren und den regenerativen Energiequellen angesehen werden, da die Elektrolyse z.B. mit Windenergie oder Solarstrom betrieben

Zusammenfassung der Ergebnisse

werden kann. Das Schema in Abb. 88 soll die Stoffströme des kombinierten Prozesses näher veranschaulichen. Durch den fortschreitenden Ausbau der Windkraft und Solarenergie nimmt der Anteil an Fluktuationen im Stromnetz zu, da Angebot und Nachfrage häufig differieren. Aufgrund dieser Tatsache verändern sich die Anforderungen an die Infrastruktur dahingehend, als dass nunmehr Regelungs- bzw. Speichermechanismen benötigt werden, die diesen Schwankungen durch eine zeitweise Interaktion entgegenwirken. Die Elektrolyse bietet den Vorteil die elektrische Energie relativ schnell und „auf Knopfdruck“ in chemische Energie überführen zu können, sodass Stromspitzen innerhalb des Netzes beim Zuschalten bei Bedarf abgepuffert werden können. Die Chloralkalielektrolyse wird daher in Zukunft einen entscheidenden Beitrag zur Erhaltung der Grundlast liefern. Laut DENA (2011) könnte die Chloralkalielektrolyse auf dem heutigen Stand der Technik zwei GW Reglungsleistung zur Verfügung stellen.^[181]

Bezugnehmend auf die zu Anfang erwähnten Wasserstoffspeichertechnologien bzw. deren Anwendbarkeit im Rahmen einer effizienten Methode zur Nutzung elektrischer Überschussenergie aus volatilen Quellen, ist die Anwendung des in dieser Arbeit beschriebenen Konzepts, basierend auf BH_3NH_3 , in einem Verbundsystem als möglich zu betrachten. Damit stellt das Verfahren eine zukunftsweisende Methode zur Kopplung von chemisch relevanten Syntheseprozessen mit regenerativen Energiequellen dar. Die bestehende Infrastruktur (Chloralkalielektrolyse) könnte neben Ihrer Bedeutung als Regelungseinheit auf diese Weise zur Nutzung chemischer Wertstoffe genutzt werden.

6 Ausblick

Die neuen Erkenntnisse hinsichtlich eines aus energetischer Sicht attraktiveren BNH_x -Abfallrecyclings liefern einen wissenschaftlichen Beitrag zur Verbesserung der Herstellung von BH_3NH_3 bzw. einer Vielzahl weiterer Borverbindungen. Die verfahrenstechnische Implementierung aller drei Reaktionsschritte innerhalb eines industriell anwendbaren Verfahrens könnte daher von besonderem Interesse sein. Wie bereits erste Ergebnisse zeigten, könnte sich der Supersäure-Aufschluss auch für den Aufschluss bzw. für das Recycling von graphitähnlichem, hexagonalem Bornitrid eignen, welches in größeren Mengen zur Schmelztiegelaukleidung verwendet wird. Betrachtet man die Kombination aller drei vorgestellten Reaktionsschritte, so wäre das hier vorgestellte Verfahren in Kombination mit der aus technischer Sicht wohl bekannten Chloralkalielektrolyse zur Herstellung wertvoller Chemikalien aus BNH_x -Abfällen möglich. Mit Hilfe insitu-spektroskopischer Methoden wäre eine genauere Aufklärung der ansatzweise beschriebenen mechanistischen Zusammenhänge der Hydrodehalogenierung von Et_3NBX_3 -Addukten möglich. Des Weiteren könnten die in dieser Arbeit festgestellten fundamentalen Erkenntnisse über die chemische Natur amorpher Nickelboride, hinsichtlich ihrer Fähigkeit Wasserstoff aufzunehmen und zu übertragen, auch für Hydrierungen anderer Edukte von besonderem Interesse sein. In gleicher Weise wäre es möglich, die Erkenntnisse über eine katalytisch begünstigte N-CH_2 -Wasserstoffübertragung durch Hydrierkatalysatoren auch für andere Verfahren zu nutzen, bei denen Trialkylamine (R_3N mit $\text{R} \geq \text{Et}$) als Reagenzien oder als Lösungsmittel verwendet werden. Prozessintensivierende Maßnahmen können wie bereits ansatzweise gezeigt, zur weiteren Verbesserung aller drei Reaktionsschritte und der erforderlichen Stofftrennungsmaßnahmen beitragen. Ein Verbesserungspotential wird insbesondere für die heterogenkatalysierte Hydrodehalogenierung gesehen. Der beschriebene Supersäureaufschluss könnte möglicher Weise auch innerhalb einer PVC-Recycling-Prozedur Anwendung finden, um die entsprechenden Polymerketten in niedermolekulare Einheiten zu überführen, welche anschließend hydrodechloriert werden könnten.

7 Anhang

Im Anhang dieser Arbeit befinden sich die zu den im Ergebnisteil benötigten experimentellen Daten. Alle durchgeführten Experimente wurden unter Schutzatmosphäre (Argon 5.0) mittels Schlenktechnik oder in der Glovebox durchgeführt. Die verwendeten Reaktionsgefäße wurden zuvor bei $T=180\text{ °C}$ im Trockenschrank ausgeheizt und heiß zusammengebaut. Innerhalb dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Autoklaventypen verwendet. Für die Hydrodehalogenierung wurden Edelstahlautoklaven aus den Werkstoffen 1.4301 und 1.4571 mit einem Tefloninsert verwendet, welche durch ein Ölbad beheizt wurden. Die Supersäureaufschlüsse wurden in einem Autoklaven aus dem Werkstoff Alloy 59 (Werkstoffnummer 2.4605) ohne Insert durchgeführt. Bei den Aufschlussprozeduren wurden alle Fittings und Verschraubungen sowie Zuleitungen aus dem Werkstoff Inconel 601 (2.4851) aufgrund der hohen Korrosivität des Mediums gefertigt. Die Probeentnahme erfolgte bei allen verwendeten Autoklaven durch ein Tauchrohr, welches an einem Probeentnahmezylinder angeschlossen wurde. Die Abfüllung der NMR-Proben erfolgte in der Glovebox oder in einem Schlenkgefäß unter Argonatmosphäre. Die Absolutierung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte über CaH_2 . THF wurde über Na/Benzophenon ketyliert. Die technischen Gase wurden in den folgenden Qualitäten eingesetzt; Praxair: Wasserstoff (5.0), Argon (5.0), Stickstoff (5.0). Linde: Bortrichlorid (5.0), Chlorwasserstoff (5.0). Air Liquide: Bromwasserstoff (2.8). GHC: Ammoniak (3.8), Trimethylamin (3.8). Alle Gase wurden ohne eine weitere Aufreinigung oder Behandlung verwendet. Die entsprechende Liste der verwendeten Chemikalien findet sich im Abschnitt Verzeichnisse

7.1 Experimenteller Teil

7.1.1 Herstellung des BNH_x -Abfalls (spent fuel)

Durch die thermische Zersetzung von Borazan (BH_3NH_3) können je nach Wahl der Temperatur eine Reihe dehydrierter Verbindungen, BNH_x -Abfall oder „spent fuel“ genannt, hergestellt werden. Der Grad der Dehydrierung hängt maßgeblich von der gewählten Temperatur ab. Die Reaktion setzt bereits ab $T=95\text{ °C}$ ^[21, 22] ein, wobei unter Freisetzung eines Äquivalents Wasserstoffs kettenförmiges Polyaminoboran $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ und geringe Mengen an Borazin gebildet werden. In einem Temperaturbereich von $T=120\text{ °C}$ - 150 °C erfolgt unter weiterer Wasserstoffabspaltung aus $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ oder Borazin ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) schließlich die Bildung von graphitähnlichem Polyborazylen. Die Triebkraft der Wasserstofffreisetzung basiert auf der Bildung stabiler BN-Bindungen und führt daher zum thermodynamisch stabilsten Produkts (PB). Die Wasserstoffabgabereaktion verläuft exotherm, wodurch eine direkte Wiederbeladung des BNH_x -Abfalls („spent fuel“) mit Wasserstoff ausgeschlossen werden kann. In diesem Kapitel soll kurz auf die gezielte Herstellung der einzelnen „spent fuel“-Produkte und ihre Charakterisierung mittels ^{11}B NMR, ^1H NMR, Drift-IR und Elementaranalyse eingegangen werden.

7.1.1.1 Herstellung von Polyaminoboran aus BH_3NH_3

3,427 g (0,111 mmol) Borazan wurden in einem 1000 ml 2-Hals-Rundkolben unter inerten Bedingungen eingefüllt. Der Rundkolben wurde über eine Kühlfalle (-78 °C) und eine Silikonölfalle mit einer volumetrischen Apparatur verbunden. Die Wasserstofffreisetzung erfolgte bei $T=95\text{ °C}$ für 24h. Es wurden 2650 ml Wasserstoff (0,96 mol H_2 / mol BH_3NH_3) freigesetzt. Anschließend wurde die Masse des festen Rückstandes bestimmt (3,297 g (114 mmol)). Für die ICP-OES Analyse wurden 11,45 mg des weißen Rückstandes in 5 ml einer 1M HCl gelöst und ein Borgehalt von 24,67 wt-% ermittelt. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O) : $\delta=1,29\text{ ppm}$ (s), $\delta=-4,4\text{ ppm}$ (s), $\delta=-7,6\text{ ppm}$ (s), $\delta=-15,0\text{ ppm}$ (s), $\delta=-24,6\text{ ppm}$ (q), $\delta=-26,2\text{ ppm}$ (q), $\delta=-44,0\text{ ppm}$ (p), FT-IR (DRIFT): $\nu=3343,8\text{ cm}^{-1}$ (NH), $\nu=3260,14\text{ cm}^{-1}$, $\nu=2411,88\text{ cm}^{-1}$ (BH), $\nu=1388,3\text{ cm}^{-1}$ (BN), $\nu=1168,59\text{ cm}^{-1}$, $\nu=919,06\text{ cm}^{-1}$, $\nu=835,4\text{ cm}^{-1}$, $\nu=751,7\text{ cm}^{-1}$, $\nu=600\text{ cm}^{-1}$.

7.1.1.2 Herstellung von Polyborazylen aus BH_3NH_3

1 g (0,032 mol) Borazan wurde in einen 100 ml Schlenkgefäß eingewogen, der über zwei Kühlfallen (gefüllt mit flüssigem Stickstoff) zur Schlenkleiste verbunden war. Während der Aufheizphase auf $T=150\text{ °C}$ wurde die Probe unter dynamischem Vakuum gehalten. Anschließend wurde die Probe bei $T=150\text{ °C}$ für 20 h bei $p=10^{-3}$ mbar entgast. Nach der Reaktion wurde die Masse des weißen Rückstandes bestimmt (912 mg), dies entspricht einem Masseverlust von 8,8 %. Für die ICP-OES Analyse wurden 32,48 mg des Rückstandes in 5 ml HCl (37 wt-%) gelöst und ein Borgehalt von 33,56 wt-% bestimmt. Das Produkt war unlöslich in THF. Die Menge an freigesetztem Wasserstoff wurde in einem zweiten Experiment bei $T=130\text{ °C}$ (24h) mittels volumetrischer Messung ermittelt (2,11 mol H_2 / mol AB.) $^{11}B\{^1H\}$ NMR (THF-d8): unlöslich. FT-IR (DRIFT): $\nu=3442,0\text{ cm}^{-1}$ (NH), $\nu=3275,42\text{ cm}^{-1}$, $\nu=2502,82\text{ cm}^{-1}$ (BH) $\nu=1578,17\text{ cm}^{-1}$ (BN), $\nu=956,91\text{ cm}^{-1}$, $\nu=820,12\text{ cm}^{-1}$.

7.1.1.3 Herstellung von Borazin

Die Synthese wurde an das bekannte Verfahren von L. G. Sneddon et al. angelehnt.^[182] 41 g (0,31 mol) gemörsertes Ammoniumsulfat und 15,4 g (0,4 mol) gemörsertes $NaBH_4$ wurden in 250 ml Tetraglym gelöst und die Mischung stufenweise auf $T=135\text{ °C}$ erhitzt. In der Aufheizphase wurde die Mischung unter dynamischem Vakuum gehalten und das Produkt Borazin über 1h kontinuierlich abdestilliert. Mittels fraktionierter Destillation wurde das Borazin nach der Methode von L. G. Sneddon aufgereinigt. Die Reinheit wurde mit ^{11}B NMR und 1H NMR untersucht. $^{11}B\{^1H\}$ NMR (C_6D_6) $\delta=30$ ppm (d, $J_{BH}=138$ Hz). Es wurde eine Ausbeute von 25% erreicht. Als Nebenprodukte wurden BH_3NH_3 im Reaktionssumpf und größere Mengen an Polyborazylen nachgewiesen.

7.1.2 Supersäure-Aufschluss des BNH_x -Abfalls mit dem System $AlCl_3/HCl/CS_2$

Aus der Heterogenität der bei der Dehydrierung entstehenden Produkte und der damit verbundenen Vielzahl an verschiedenen Moleküleinheiten resultiert ein Vereinheitlichungsproblem für die Regenerierung des BNH_x -Abfalls.

In diesem Kapitel soll zunächst der Fokus auf die separate Behandlung der einzelnen Stoffe $(BH_2NH_2)_x$, Polyborazylen (PB) und Borazin im Rahmen des supersauren Aufschlusses eingegangen werden. In einem weiteren Experiment soll dann die Funktionsweise des Aufschlussverfahrens anhand einer Mischung, bestehend aus allen drei Zersetzungsprodukten getestet werden.

7.1.2.1 Aufschluss von kettenförmigem Polyaminoboran $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ ($\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$)

333,35 mg (0,0026 mol) AlCl_3 (ABCR) und 120 mg $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ wurden in 5 ml absolutem CS_2 (Aldrich) gelöst. Anschließend wurde die Lösung in einen Autoklaven aus Alloy 59 (ohne PTFE-Insert) überführt. Die Lösung wurde im Anschluss mit $p=30$ bar HCl beaufschlagt und bei $T=25$ °C für 4h gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Verbindungen über eine Vakuumdestillation entfernt und in einer Kühlfalle ($T=-78$ °C) auskondensiert. Der Chlorwasserstoff wird bei dieser Temperatur nicht kondensiert und wird über die Gasphase unter Vakuum entfernt. Die Analyse des Inhaltes der Kühlfalle ergab:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta=46$ ppm (s) (BCl_3), $\delta=32$ ppm (s) (2,4,6-Trichlorborazin). Das Lösungsmittel CS_2 konnte ebenfalls unverändert zurückerhalten werden. Die Quantifizierung der Produkte erfolgte mit ICP-OES. Der verbleibende feste Rückstand wurde in 1M HCl gelöst und der Borgehalt bestimmt (0,025 wt%). Mit Hilfe der CHN-Analyse sollte der Stickstoffgehalt und eventuelle Zersetzungsprodukte des CS_2 festgestellt werden: N [%] 20,68; H [%] 4,73; C [%] 0,19; S [%] 0,016.

7.1.2.2 Aufschluss von Borazin ($\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$)

350 mg (0,0026 mol) AlCl_3 (ABCR) und 240 mg (0,0029 mol) Borazin wurden in 5 ml absolutem CS_2 gelöst und bei $T=80$ °C und $p=40$ bar HCl für 4h im Autoklaven gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Verbindungen wie im Fall von $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ durch Destillation entfernt.

Mit Hilfe von ^{11}B NMR konnte ebenfalls BCl_3 sowie ein chloriertes Borazanaphthalen-Derivat nachgewiesen werden (siehe Abb. 50). Der Borgehalt im festen Rückstand wurde mit ICP-OES bestimmt (0,6) %. Die CHN-Analyse ergab: N [%] 4,53; H [%] 1,345; C [%] 0,99; S [%] 0,42.

7.1.2.3 Aufschluss von Polyborazylen (PB) ($\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$)

350 mg AlCl_3 (ABCR) und 33 mg PB wurden mit 5 ml absolutem CS_2 (Aldrich) vermischt. Die Mixtur wurde in einem Autoklav aus Alloy 59 für 12 h bei $T=80$ °C bei einem HCl Druck von $p=40$ bar gerührt. Alle flüchtigen Verbindungen wurden über eine Vakuumdestillation entfernt und mit ^{11}B NMR-Spektroskopie untersucht. Der feste Rückstand wurde mittels PXRD und ICP-OES, sowie XPS untersucht. Die Borgehaltsbestimmung erfolgte mittels ICP-OES. Für die Messung wurde eine Feststoffprobe (10,5 mg) in 5 ml 1M HCl gelöst und ein Borgehalt von 0,03 wt%

bestimmt. Die Elementaranalyse des festen Rückstandes ergab folgende Zusammensetzung: N [%] 5,7; H [%] 0,67; C [%] 0,46; S [%] 0,42.

7.1.3 Supersäure-Aufschluss des BNH_x -Abfalls mit dem System $\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$

Basierend auf den Erkenntnissen über das Supersäureaufschluss-System $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$ wurde im Folgenden untersucht, ob das System $\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$ analog für ein derartiges Verfahren unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen verwendbar ist.

7.1.3.1 Aufschluss von kettenförmigem Polyaminoboran $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ ($\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$)

750 mg (0,00281 mol) AlBr_3 (ABCR) und 120 mg $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ wurden in 10 ml absolutem CS_2 (Aldrich) gelöst. Anschließend wurde die Lösung in einen Autoklaven aus dem Material Alloy 59 (ohne PTFE-Insert) überführt. Die Lösung wurde im Anschluss mit $p=26$ bar HBr beaufschlagt und bei $T=25$ °C für 4h gerührt. Die weitere Aufarbeitung des Gemisches erfolgte mittels einer Vakuumdestillation, wodurch zunächst die leichtflüchtige Komponente HBr entfernt wurde. Zur destillativen Abtrennung von BBr_3 und CS_2 wurde der Reaktionssumpf auf $T=50$ °C erwärmt und das BBr_3 sowie das CS_2 unter Vakuum abdestilliert und in einer Kühlfalle ($T=-78$ °C) auskondensiert.

Die Analyse des Inhaltes der Kühlfalle ergab:

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta=38,9$ ppm (s) (BBr_3), $\delta=42,3$ ppm (s) (unbekannt), $\delta=44,8$ ppm (s) (unbekannt). Das Lösungsmittel CS_2 konnte ebenfalls unverändert zurückerhalten werden. Die Quantifizierung der Produkte erfolgte mit ICP-OES. Der verbleibende feste Rückstand wurde in 1M HCl gelöst und der Borgehalt bestimmt (0,06 wt%).

7.1.3.2 Aufschluss von Polyborazylen (PB) ($\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$)

750 mg (0,00281 mol) AlBr_3 (ABCR) und 50 mg PB wurden mit 10 ml absolutem CS_2 (Aldrich) vermischt. Die Mischung wurde in einem Autoklav aus Alloy 59 für 18 h bei $T=80$ °C bei einem HBr -Druck von $p=26$ bar gerührt. Das leicht flüchtige HBr wurde mittels einer Vakuumdestillation entfernt, bevor CS_2 bzw. BBr_3 abdestilliert und auskondensiert wurden.

Der feste Rückstand wurde mittels PXRD und ICP-OES, sowie XPS untersucht. Die Borgehaltsbestimmung erfolgte mittels ICP-OES. Für die Messung wurde eine

Feststoffprobe (10,5 mg) in 5 ml 1M HCl gelöst und ein Borgehalt von 0,02 wt% nachgewiesen. In einem Kontrollexperiment wurde zur Vorlage (Kühlfalleninhalt) Et_3N zugegeben, um das BBr_3 als Et_3NBBr_3 auszufällen.

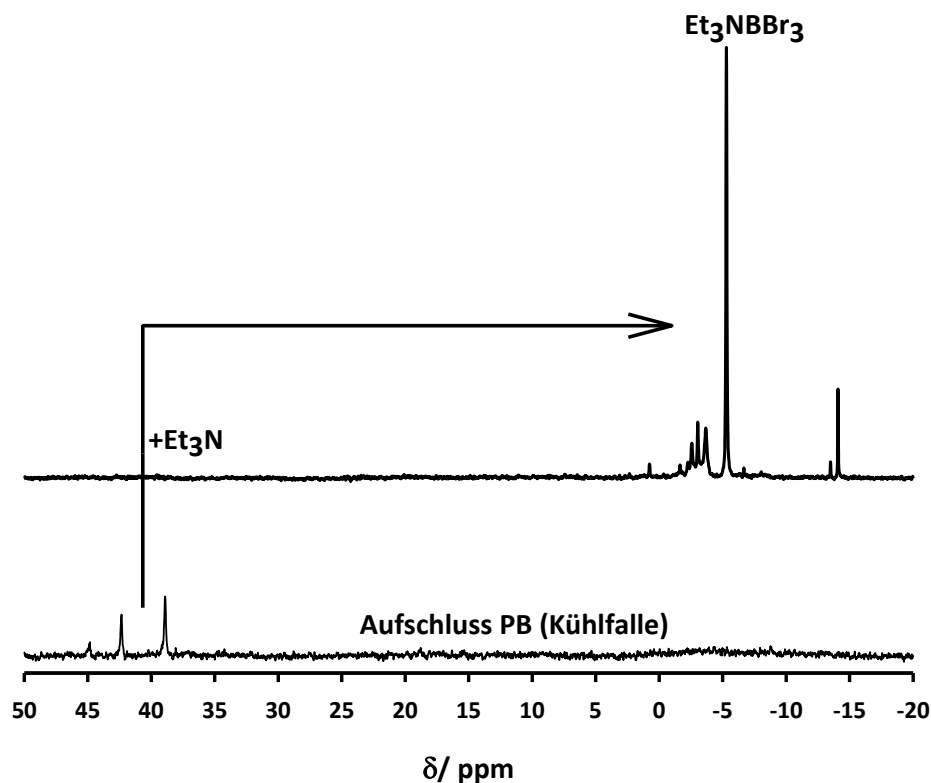


Abb. 89 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) einer Reaktionslösung vor und nach der Zugabe von Et_3N .

Folgende ^{11}B chemische Verschiebungen konnten neben Et_3NBBr_3 $\delta = -5,3$ ppm (s) nachgewiesen werden: $\delta = -14,09$ ppm (s) (unbekannt), $\delta = -13,5$ ppm (s) (unbekannt), $\delta = -3,7$ ppm (s) (unbekannt), $\delta = -3,0$ ppm (s) (unbekannt), $\delta = -2,58$ ppm (s) (unbekannt).

7.1.4 Bestimmung der Donor-Akzeptor-WW in Bortrihalid-Trialkylaminkomplexen

In der Literatur sind zahlreiche Studien zur Bestimmung von Donor-Akzeptorwechselwirkungen zwischen Aminen und Borhalogeniden bekannt. In diesem Kapitel soll kurz auf die in der Literatur bekannten Untersuchungsmethoden zu Borhalogenid-Trialkylaminkomplexen eingegangen und die BN-Bindungssituation näher erläutert werden. J. M. Miller untersuchte mittels ^1H NMR-Spektroskopie die Stabilität der BN-Bindung über die Verschiebung der N-Methylprotonen in Me_3NBX_3 bei der Verwendung verschiedener Borhalogenide BX_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$).^[183] Die relative Akzeptorstärke des Borhalogenids wurde in der folgenden Reihe abgestuft: $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$. Eine Zunahme der Akzeptorstärke führt nach J. M. Miller zu einer

Anhang

Tiefeldverschiebung des Methylgruppensignals. Als Begründung für den beobachteten Effekt wurde die Verschiebung der Elektronendichte innerhalb der BN-Bindung in Richtung Akzeptor angeführt, wodurch ein Elektronenmangel am Stickstoffatom generiert wird. Durch den starken induktiven Effekt der Methylgruppen wird der entstandene Elektronenmangel kompensiert. ^[183] Dies führt wiederum zu stärkeren elektronischen Entschirmung der am Stickstoff gebundenen Methylgruppen und impliziert die beobachtete Verschiebung des Methylgruppen-Signals im ¹H NMR-Spektrum. ^[183] Der Vergleich mit IR-Spektroskopie- und thermodynamischen Daten bestätigte die Anwendbarkeit der Methode. J. M. Miller zeigte ebenfalls, dass die Adduktbildung zu einer Aufspaltung des Methyl-Signals im Fall von Me₃NBCl₃ (J=2,7 cps) und Me₃NBBr₃ (J=2,8 cps) führt. Bei Me₃NBF₃ lag ein verbreitertes Singulett vor. Die Ursache für die Aufspaltung des Methylsignals konnte nicht eindeutig aufgeklärt werden. Es wird vermutet, dass eine Rotationsbarriere durch die sterisch anspruchsvolleren Halogene Cl und Br erzeugt wird. Für Et₃NBCl₃ wurde eine komplexe Aufspaltung des Methylsignals (J=2,8 cps) in 12 Peaks im ¹H NMR erhalten. Dieser Effekt wurde ebenfalls nicht eindeutig aufgeklärt. Es liegt nach J. M. Miller die Vermutung nahe, dass entweder eine ¹⁴N-Spin-Spin-Kopplung (12 Peaks) oder eine ¹¹B-Kopplung (16 Peaks) vorliegt. P. N. Gates untersuchte die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung anhand der Bestimmung der Signal-Lagen von α-CH₂ und β-CH₃ in Triethylaminbortrihalid-Komplexen. Gates zeigte die Korrelation zwischen Δ(=δCH₃-δCH₂) und den Differenzen im ¹¹B NMR (Δδ¹¹B). ^[184]

Tabelle 22 Chemische Verschiebungen der ¹H und ¹¹B NMR-Resonanzen von Et₃NBX₃ aus ^[184]

	α ₂ -CH*	β-CH ₃ *	Δ= δCH ₃ -δCH ₂	¹¹ B NMR	
				δ _Ω	Δδ _ψ
freies Amin	2,84	4,36	1,52	----	----
BF ₃	2,24	4,08	1,84	-0,2	9,5
BCl ₃	1,94	3,98	2,04	-10	37,6
BBr ₃	1,75	3,9	2,15	5,1	45,1
BI ₃	1,59	3,82	2,23	59,8	53,1

*ppm hochfeldverschoben zu CH₂Cl₂

δ_Ω ppm bezogen auf Me₂OBF₃

Δδ_ψ Verschiebung der ¹¹B Resonanz von unkomplexierten BX₃

Anhang

A. Fox untersuchte den Einfluss des Donormoleküls (Base) auf die BX-Bindung ($X=F$) mittels ^{19}F NMR-Spektroskopie. ^[185] Es konnte kein direktes Indiz für eine Labilisierung der BF-Bindung im komplexierten Zustand gefunden werden. Des Weiteren untersuchte A. Fox die ^{11}B - ^{19}F (1:1:1:1 Quartett) Kopplung im Et_3NBF_3 sowie im Me_3NBF_3 -Komplex. Im Fall von Et_3NBF_3 wurde eine Kopplungskonstante von $J=18,2$ Hz und für Me_3NBF_3 ($J=15,1$) nachgewiesen. Der Unterschied der Kopplungskonstanten liegt nach A. Fox ausschließlich am sterischen Anspruch der N-Alkylsubstituenten. A. Fox führte ebenfalls Halogenaustauschreaktionen an BF_3 -Aminokomplexen in Anwesenheit von BCl_3 oder BBr_3 durch. Die Ergebnisse zeigten, dass sterisch anspruchsvolle Amine (PhMe_2N) gegenüber den Trialkylaminen (Et_3N und Me_3N) den Halogenaustausch begünstigen. W. H. Meyers stellte den Bezug zwischen dem sterischen Einfluss der N-Substituenten und der Größe der Halogene sowie deren Einfluss auf die chemische Verschiebung dar. ^[186] Nach W. H. Meyers ist die Tieffeldverschiebung in ^1H NMR-Spektren bei Komplexierung weniger auf die induktiven Effekte zurückzuführen, sondern auf den sterischen Anspruch der N-Substituenten sowie der Halogene. Ausgehend von der Elektronegativitätsskala ($\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$) müssten die Akzeptoren in der Reihe ($\text{BF}_3 \gg \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BI}_3$) klassifiziert werden. Es wird jedoch die umgekehrte Reihenfolge beobachtet. Nach W. H. Meyers liegt die Ursache dafür im π -Bindungscharakter begründet, da mit abnehmendem π -Bindungscharakter die Adduktstabilität erhöht wird. J. N. G Faulks untersuchte den Einfluss des Substituenten $X=$ (H, Cl, Br, I, Ph) in teilhydrierten Addukten des Typs $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{X}$ hinsichtlich deren Einfluss auf die chemische Verschiebung des BH-Signals im ^{11}B NMR. ^[187] Es konnte keine direkte Abhängigkeit zwischen der chemischen Verschiebung und den physikalischen Eigenschaften des Substituenten X gezeigt werden. Mit zunehmendem sterischen Einfluss des Substituenten konnte jedoch eine Signalverbreiterung beobachtet werden. Dieser Effekt wurde im Fall des sterisch anspruchsvollen Br durch eine gehinderte Rotation des Moleküls um die BN-Bindung erklärt.

Zusammenfassend lässt sich aus der Literatur folgender Trend der relativen Akzeptorstärke der Borhalogenide ($\text{BI}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$) ableiten. Die ^1H NMR-Spektroskopie hat sich für die Klassifizierung dieses Trends in zahlreichen Veröffentlichungen als geeignet erwiesen. Die Literaturrecherche zeigt weiterhin, dass die Adduktstabilität vom sterischen Einfluss der am Stickstoff gebundenen Substituenten abhängt. Der elektronische Einfluss der Substituenten in Bezug auf die

BN-Bindungsstabilität wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Hier sei auf eigene Vorarbeiten hingewiesen, in denen eine eindeutige Korrelation zwischen den sterischen Einfluss der N-Substituenten und den elektronischen Eigenschaften nachgewiesen werden konnte.^[169] Weiterhin bleibt die Frage nach dem Einfluss der Adduktbildung auf die Stabilität der BX-Bindung in der Literatur ungeklärt. Es konnte hier kein eindeutiger Trend mittels NMR-Spektroskopie gezeigt werden. Zur Aufklärung dieser Frage sei auf das Hydrodehalogenierungskapitel 3.5 hingewiesen. Ebenfalls ungeklärt ist der Einfluss des am Bor gebundenen Wasserstoffs in teilhydrierten Verbindungen des Typs $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{X}$ und Et_3NBHX_2 in Bezug auf die BX-Bindungsstabilität. Nach der Literatur stellt die IR-Spektroskopie gegenüber der NMR-Spektroskopie keine bessere Alternative zur Aufklärung der Bindungssituationen dar, da hier oftmals stark überlagerte Banden insbesondere im Bereich der BX- ($542\text{-}578\text{ cm}^{-1}$) sowie BN- ($645\text{-}660\text{ cm}^{-1}$) Streckenschwingungen erhalten werden.^[187]

Eigene Ergebnisse:

Die Synthese von Adduktverbindungen des Typs Et_3NBX_3 basiert auf einer exothermen Reaktion (Adduktbildung) zwischen einer Lewis-Säure BX_3 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und der Lewis-Base Et_3N . Die Lewis-Acidität von BX_3 verhält sich nach eigenen Ergebnissen in der Reihenfolge: $\text{BI}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$. Das gebundene Halogen verändert die elektronischen Eigenschaften des Bors dahingehend, dass mit zunehmender Periode der Gruppe der Halogene die $-I$ -Effekte zunehmen und die $+m$ -Effekte abnehmen. Die Summe dieser Effekte bestimmt also die elektronische Situation am Bor und damit verbunden die Acidität der Lewis-Säure. Die Stabilität der BX-Bindung im Borhalogenid hängt ebenfalls von der elektronischen Struktur des Halogens ab und verhält sich in der Reihenfolge: $\text{BF} > \text{BCl} > \text{BBr} > \text{BI}$, da nach dem HSAB-Konzept mit zunehmender Größe des Halogens (weich) im Verhältnis zum Bor (hart) eine sterisch und elektronisch ungünstige Bindungssituation vorliegt. Ein weiterer Aspekt für die höhere Bindungsstärke der BF-Bindung im Gegensatz zur BI-Bindung ist die stärker ausgeprägte Resonanzstabilisierung im BF_3 . Triethylamin ist im Gegensatz zu BX_3 ein Elektronenpaardonor und wird nach dem Lewis-Säure-Base-Konzept als starke Lewis-Base eingeordnet ($\text{pK}_s=10,6$). Die Basizität des tertiären Alkylamins resultiert aus der Erhöhung der Elektronendichte am Stickstoffatom, begründet durch den stark ausgeprägten $+I$ -Effekt der Ethylgruppen. Der RNR-Winkel im Et_3N wird aufgrund des geringen sterischen Einflusses der Ethylgruppen im Vergleich zum Ammoniak nur

Anhang

gering aufgeweitet, daher bleiben die sp^3 -Hybridisierung und die Sigma-Symmetrie des freien Elektronenpaars erhalten. Werden nun Et_3N und BX_3 zur Reaktion gebracht, entsteht zwischen beiden Reaktionspartnern eine dative Bindung in der das Amin beide Elektronen für die BN-Bindung bereitstellt.

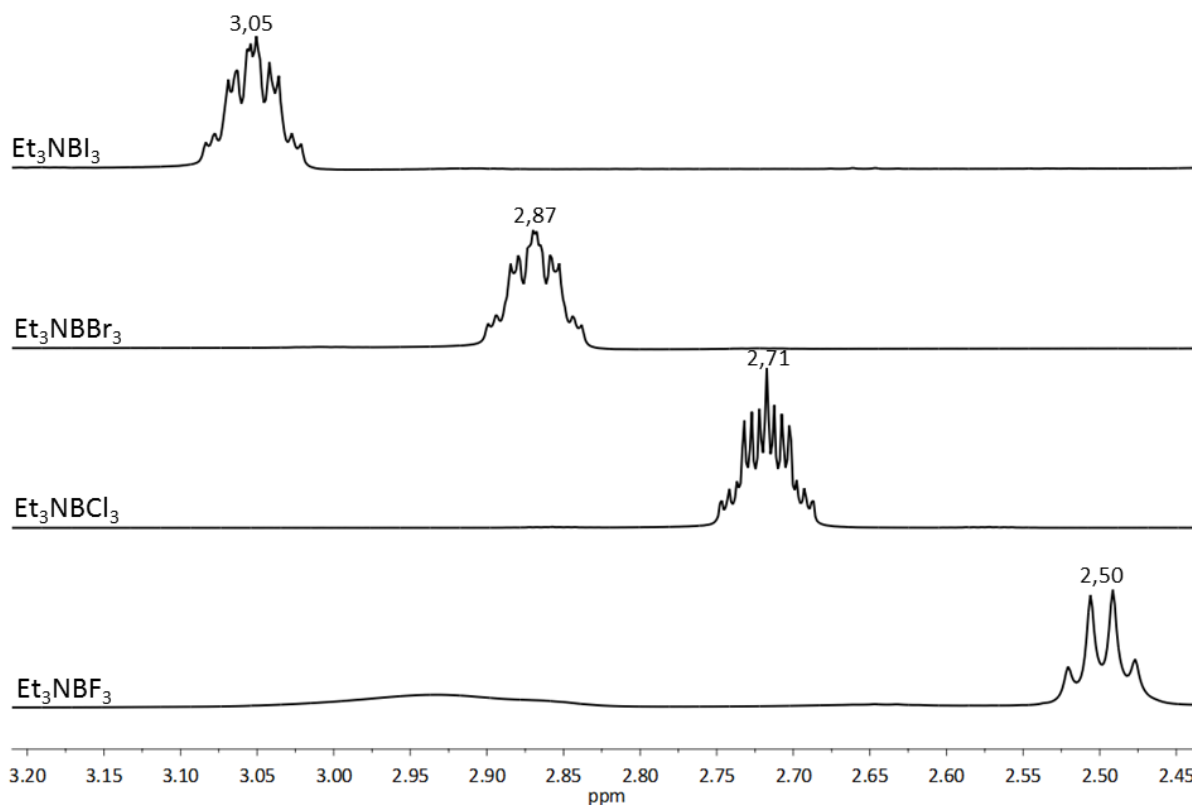


Abb. 90 ^1H NMR (C_6D_6) der Methylenprotonen in Et_3BX_3 -Addukten im Vergleich.

Aus Abb. 90 wird deutlich, dass die Methylengruppensignale der Addukte Et_3NBCl_3 , Et_3NBBr_3 und Et_3NBI_3 im ^1H NMR eine besondere Aufspaltung zeigen. Regulär wäre hier ein Quartett zu erwarten, wie es im Fall von Et_3NBF_3 nachgewiesen wurde. Das Kopplungsmuster von Et_3NBCl_3 ist im Vergleich zu Et_3NBBr_3 und Et_3NBI_3 verschieden. In der Reihe BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , BI_3 beobachtet man eine starke Verschiebung der Methylengruppen Signale im ^1H NMR zu tieferem Feld wie es bereits von J. M. Miller für die Methylgruppensignale der Me_3N -Addukte gezeigt wurde. ^[183] Die chemische Verschiebung der Methylgruppen zeigt bei allen Et_3NBX_3 -Addukten nur geringe Unterschiede. Die Adduktbildung führt nahezu ausschließlich zur elektronischen Entschirmung der Methylenprotonen. Je stärker die Lewisäure ist, desto stärker wirkt sich der Elektronenzug über das Stickstoffatom auf die Methylenprotonen aus. Die elektronische „Verarmung“ der Methylprotonen ist dagegen vernachlässigbar gering, da sich die chemische Verschiebung im ^1H NMR nur wenig verändert. Die

Anhang

Adduktbildung sollte ebenfalls über die Änderung der chemischen Verschiebung der ^{11}B NMR-Signale gegenüber der freien Säure durch die Verschiebung der Signale in Richtung höheren Feldes nachweisbar sein. In Abb. 91 sind die entsprechenden ^{11}B NMR-Spektren gegenübergestellt. Die Auswertung der ^1H und ^{11}B NMR-Spektren zeigt, dass die Adduktbildung einerseits zur Elektronenverarmung des Stickstoffatoms im Amin und der daran gebundenen Methylengruppen führt und andererseits die Elektronendichte am elektronenarmen Borhalogenid erhöht wird.

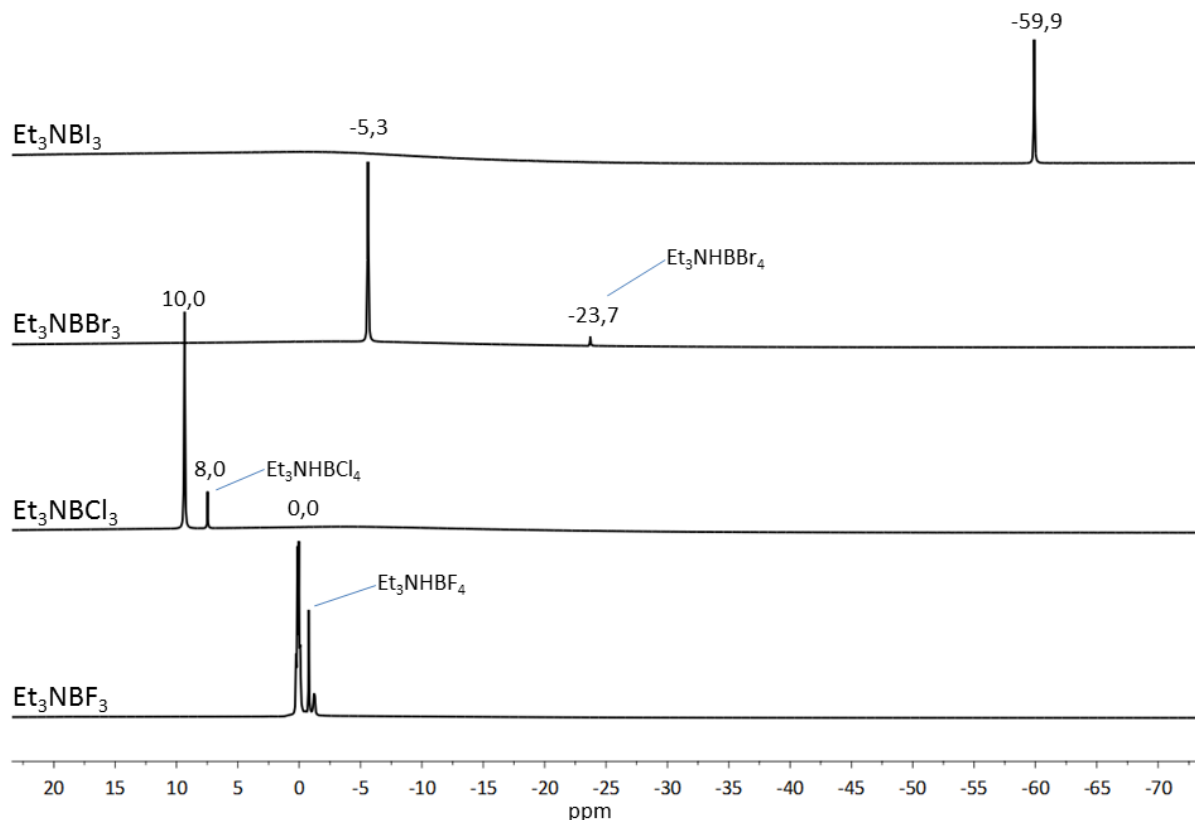


Abb. 91 ^{11}B NMR (C_6D_6) der Et_3NBX_3 -Addukte im Vergleich.

In Abb. 91 sind ebenfalls die chemischen Verschiebungen der jeweiligen Tetrahydroborate zu sehen, da sich alle Et_3NBX_3 -Addukte langsam in die ionischen Et_3NHBX_4 -Spezies umwandeln. Dieser Prozess läuft bei Feststoffen innerhalb mehrerer Monate und in Lösung im Bereich von mehreren Wochen ab.

7.1.4.1 Et_3NBF_3

Die Darstellung der vorliegenden Adduktverbindung erfolgte nicht aus reinem BF_3 , sondern auf der Basis der Reaktion von BF_3OEt_2 (Aldrich) mit Et_3N .

7.1.4.2 *Et₃NBCl₃*

Das beim Supersäure-Aufschluss entstandene, gasförmige BCl₃ stellt eine Lewis-Säure dar und kann durch Reaktion mit Triethylamin (Lewis-Base pK_s=10,6) in einem Addukt (Et₃NBCl₃) in Form eines Feststoffs gebunden werden. Für die exotherme Reaktion wurde eine Standardreaktionsenthalpie von $\Delta_R H^* = -124 \pm 10$ durch ein Mischungsexperiment im C80 Calvet Kalorimeter bestimmt (siehe Kapitel 8). Die Synthese des Addukts erfolgte durch Mischung einer 0,5 M Lösung aus BCl₃ in CH₂Cl₂ mit Et₃N. Die 0,5 M BCl₃-Lösung wurde durch Mischung von 200 ml CH₂Cl₂ mit 8,2 ml verflüssigtem BCl₃ (5.0 Linde) hergestellt. Die Reaktion mit Et₃N wurde in einem 100 ml Schlenkkolben bei T=-78 °C durchgeführt. Dazu wurden (13,7 mmol, 1,39 g) Triethylamin in 20 ml CH₂Cl₂ vorgelegt und 28,8 ml der 0,5M BCl₃-Lösung tropfenweise mit einer Spritze im Argon-Gegenstrom unter Rühren hinzugegeben. Das Lösungsmittel wurde anschließend über eine Schlenkbrücke durch Destillation entfernt. Die Charakterisierung des weißen Feststoffs erfolgte durch NMR-Spektroskopie. ¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 1,41$ ppm (t,3H;CH₃), $\delta = 3,42$ ppm (q,2H;CH₂), ¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): $\delta = 10$ ppm (s), ¹³C NMR: $\delta = 10,3$ ppm (CH₃), $\delta = 52,4$ ppm (CH₂).

7.1.4.3 *Et₃NBBr₃*

Wird der Supersäure-Aufschluss mit dem System HBr/AlBr₃/CS₂ durchgeführt, fällt als Produkt flüssiges BBr₃ an. BBr₃ reagiert mit Et₃N ähnlich wie BCl₃ unter Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts. Aufgrund des stärkeren -I-Effekts und des geringeren +m-Effekts des Halogens stellt BBr₃ eine stärkere Lewis-Säure als BCl₃ dar. Die Reaktion mit Et₃N verläuft daher stärker exotherm ($\Delta_R H^* = -140 \pm 2$ kJ/mol), wie durch kalorimetrische Messung eines Mischungsexperiments von Et₃N und BBr₃ bestätigt werden konnte (siehe Kapitel 8). Zur Synthese des Addukts wurden 1 g (0,00988 mol) Triethylamin in 20 ml CH₂Cl₂ in einem 100 ml Schlenkolben vorgelegt und auf T=-78 °C gekühlt. Anschließend wurden 2,59 g (0,01 mol) BBr₃ (Aldrich) in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst und auf T=-78 °C gekühlt und tropfenweise zum gelösten Et₃N unter ständigem Rühren zugegeben. Das Lösungsmittel wurde über eine Schlenkbrücke durch Vakuumdestillation entfernt. Es wurde ein schwach gelber Feststoff erhalten der mittels NMR-Spektroskopie untersucht wurde. ¹H NMR (CDCl₃): $\delta = 1,47$ ppm (t,3H;CH₃), $\delta = 3,58$ ppm (q,2H;CH₂), ¹¹B{¹H} NMR (CDCl₃): $\delta = -5,3$ ppm (s), ¹³C NMR: $\delta = 10,85$ ppm (CH₃), $\delta = 53,92$ ppm (CH₂).

7.1.4.4 Et_3NBI_3

Der Supersäureaufschluss im System HI/ AlI_3 / CS_2 wurde aufgrund der geringen Stabilität von HI (Einstellung des Iod-Iodwasserstoffgleichgewichts) nicht durchgeführt. Die Synthese und Charakterisierung des Et_3NBI_3 -Addukts ist jedoch für die durchgeführte Hydrodehalogenierung von Interesse. Die Darstellung des Addukts erfolgt wie folgt: 0,5 g (0,0049 mol) Triethylamin werden in 20 ml CH_2Cl_2 in einem 100 ml Schlenkkolben vorgelegt und auf $T=-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. In einem zweiten Schlenkkolben wird eine Lösung aus 1,78 g (0,005 mol) BI_3 (Aldrich) in 20 ml CH_2Cl_2 vorbereitet und ebenfalls auf $T=-78\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert und mit einer Spritze tropfenweise in die Et_3N -Lösung überführt. Das Lösungsmittel wurde durch zügiges Entfernen mittels Vakuumdestillation über eine Schlenkbrücke entfernt, sodass das Produkt durch den Verdampfungsprozess ständig gekühlt wurde. ^1H NMR (CDCl_3): $\delta=0,76$ ppm (t,3H; CH_3), $\delta=3,05$ ppm (q,2H; CH_2), $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): $\delta=-59,9$ ppm (s), ^{13}C NMR: $\delta=11,7$ ppm (CH_3), $\delta=55,7$ ppm (CH_2).

7.2 Synthese des amorphen Nickelboridkatalysators

Die Synthese des amorphen Nickelborids wurde in Anlehnung an C. A. Brown durchgeführt.^[105] Im Rahmen dieser Arbeit und der Bachelorarbeit von Christian Schmitt^[154] wurden eine Reihe von Metallsalzprecursoren ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) zur Synthese verwendet, um den Einfluss der Löslichkeitsunterschiede der verschiedenen Nickelsalze auf die Bildung des amorphen Niederschlags zu untersuchen. Als Metallsalzprecursor hat sich $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegenüber den anderen Nickelsalzen zur Darstellung bewährt, da hier eine bessere Löslichkeit in Ethanol vorlag. Zur Synthese wurden (1,19 g, 5 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml absolutem Ethanol in einem 250 ml Dreihalskolben unter starkem Rühren vollständig gelöst. Über eine Spritzenpumpe erfolgte dann die Zugabe von insgesamt 15 ml einer mit NaOH stabilisierten, wässrigen NaBH_4 -Lösung (Zugaberate: 15 ml/h). Bereits nach wenigen Tropfen färbte sich die Lösung unter Bildung eines feinen Nd. schwarz. Der schwarze Nd. wurde danach über eine Schlenkfritte abfiltriert und zur Entfernung der Salze zunächst mit 100 ml entgastem dest. Wasser gewaschen. Anschließend wurde dreimal mit 20 ml absolutem Ethanol und zweimal mit 30 ml trockenem Diethylether gewaschen. Die Trocknung des Rückstandes erfolgte für 2h unter Vakuum ($p=10^{-3}$ mbar). Zur Reproduktion des erhaltenen Materials wurde die Synthese mehrmals wiederholt und das Material mit den folgenden Methoden charakterisiert: Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) konnte ein mittlerer Primärpartikeldurchmesser von 20 nm für den Nd. aus der Synthese mit Nickelchloridprecursor bestimmt werden (siehe Abb. 43). BET-Oberfläche: 45 m^2/g . ICP-OES: Ni/B=3:1. XPS: geringe Anteile von NiO und NiCl_2 an der Oberfläche, hoher Anteil an Boroxid. TPD: Das Material trägt nach der Synthese 0,47 wt% Wasserstoff. Die Verbindung ist bis $T=280$ °C stabil und kristallisiert bei höheren Temperaturen zu elementarem Ni und der thermodynamisch stabileren kristallinen Ni_3B -Phase (siehe PXRD in Abb. 36). An der Luft neigte das Material zur Selbstentzündung (Aufglühen) mit anschließender Kristallisation. Amorphes Nickelborid und die kristalline Ni_3B -Phase sind im Gegensatz zu elementarem Nickel nicht magnetisch. In der folgenden Tabelle 23 sind verschiedene Synthesevarianten von amorphen Nickelboriden im Vergleich dargestellt. Die jeweiligen Experimente orientieren sich dabei in ihrer Durchführung an dem zuvor beschriebenen Verfahren.

Anhang

Tabelle 23 Herstellungsverfahren der verschiedenen verwendeten Katalysatoren

Katalysator	LM des Metall-salzes	Red.-mittel	LM des NaBH ₄	Menge weiterer Zusätze	Einwaage des Metall-salzes	Zutropfrate der NaBH ₄ Lösung	Rührer n in U/min	Filtrations + Waschprozess
NiB-Ir-I-MeOH/H ₂ O-Ni(OAc) ₂	MeOH/EtOH 50:50ml (entgast)	0,5 g NaOH + 5 g NaBH ₄	100 ml H ₂ O entgast	0,02 g IrCl ₃	1,244 g Ni(OAc) ₂ *4H ₂ O	15 ml Lösung mit 3ml/min	1000 U/min	2x50 ml EtOH + 2x50 ml Et ₂ O, Vakuum-trocknung
NiB-Ir-II-MeOH-("dry")	MeOH/EtOH 50:50ml (entgast)	0,5 g NaOH + 5 g NaBH ₄	90ml MeOH+ 10ml H ₂ O entgast	0,5 g IrCl ₃	1,247 g Ni(OAc) ₂ *4H ₂ O	30 ml Lösung mit 3ml/min	1000 U/min	Abdekantieren-50 ml EtOH- Abdekantieren-50 ml EtOH- Abdekantieren- 50 ml Ether, Vakuumtrocknung
NiB-Ir-III-EtOH-Ni(OAc) ₂	MeOH/EtOH 50:50ml (entgast)	0,5 g NaOH + 5 g NaBH ₄	100ml H ₂ O entgast	0,5 g IrCl ₃	1,245 g Ni(OAc) ₂ *4H ₂ O	15 ml Lösung mit 3ml/min	1000 U/min	2x50 ml EtOH + 2x50 ml Et ₂ O, Vakuum-trocknung
Ni ₃ B-EtOH-NiCl ₂	EtOH	0,152 g NaOH + 3,8 g NaBH ₄	100ml H ₂ O entgast	x	1,19 g NiCl ₂ *6H ₂ O	15 ml Lösung mit 3ml/min	1000 U/min	x
Raney Nickel	NaOH 5,6 g in 20 ml dest. H ₂ O	x	x	x	10 g Ni/Al (50:50)	x	1000 U/min	1x50 ml H ₂ O, 2x25 ml EtOH, 2x10 ml Et ₂ O, Vakuum-trocknung
Ni ₃ B-MeOH-Ultraschall	MeOH 90 ml	0,5 g NaOH+ 5 g NaBH ₄	MeOH (abs.)	x	1,244 g Ni(OAc) ₂ *4H ₂ O	15 ml Lösung mit 3 ml/min	x	2x25 ml EtOH, 2x10 ml Et ₂ O, Vakuum-trocknung
Ni ₃ B-EtOH-Ni(OAc) ₂	100 ml EtOH +10 ml H ₂ O	0,152 g NaOH + 3,8 g NaBH ₄	100 ml H ₂ O entgast	x	1,24 g Ni(OAc) ₂ *4H ₂ O	15 ml Lösung mit 3 ml/min	1000 U/min	2x25ml dest. H ₂ O, 2x25 ml EtOH, 3x 25 ml Et ₂ O, Vakuum-trocknung
Ni ₃ B-MeOH-Ni(OAc) ₂ „dry“	MeOH (abs.)	0,124 g NaOH+ 3,8 g NaBH ₄	MeOH (abs.)	x	1,24 g Ni(OAc) ₂ *4H ₂ O	15 ml Lösung mit 3 ml/min	700 U/min	2x50 ml MeOH, 3x25 ml Et ₂ O, Ultrafiltration, Vakuumtrocknung
NiB-Pd-coreshell	EtOH 20 ml	H ₂ /100°C	x	0,33 g Pd(OAc) ₂	0,27 g Ni ₃ B	x	650 U/min	x
Ni ₃ B-Glycerin-NiCl ₂	Glycerin (abs.)	0,04 g NaOH + 3,8 g NaBH ₄	Glycerin	x	1,19 g NiCl ₂ *6H ₂ O	Unbek.	1000 U/min	2x50 ml EtOH + 2x50 ml Et ₂ O, Vakuumtrocknung

7.2.1 Probenvorbereitung und Analyseparameter für die einzelnen Analysemethoden

Bestimmung des Ni/B-Verhältnisses mit ICP-OES

Gerät: Varian Vista Pro CCD-simultanes ICP-OES mit radialer Plasmabeobachtung

Probenpräparation:

Die Probenpräparation erfolgte durch Auflösen von 50 mg Feststoff in 30 ml Königswasser und anschließender Entfernung der nitrosen Gase durch Erhitzen der jeweiligen Lösungen im Wasserbad auf $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Bestimmung des Leaching-Verhaltens der Katalysatoren

Probenpräparation:

Im Anschluss an das jeweilige Hydrodehalogenierungsexperiment wurde die Reaktionslösung (5 ml) heiß über einen PTFE- Spritzenfilter filtriert. Das Filtrat wurde für die Probenvorbereitung mit 10 ml Königswasser versetzt. Die Entfernung der nitrosen Gase durch Erhitzen der jeweiligen Lösungen im Wasserbad auf $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Katalysator-Untersuchungen durch Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Gerät: Specs Phoibos 150 MCD-9

Probenpräparation:

10 mg des jeweiligen Katalysators wurden in einer 7 mm Matrize mit einer Handpresse in der Glovebox tablettiert und die Tablette im Anschluss auf einem Molybdänträger mittels Carbon-Tape fixiert.

Analyseparameter:

Monochromatische Al $K\alpha$ -Strahlung (1486,6 eV)

Al-Anode, 200 W, 13 kV

Übersichtsspektrum: $E_{\text{pass}} = 50\text{ eV}$, $E_{\text{step}} = 0.5\text{ eV}$, Dwell-Time: 0.1 s, Scanzahl: 1

Detailspektrum: $E_{\text{pass}} = 10\text{ eV}$, $E_{\text{step}} = 0.05\text{ eV}$, Dwell-Time: 0,5 s, Scanzahl: 2 (für F1s), 5 (für O1s, C1s) sowie 7 (für B1s, N1s).

Energiekorrektur erfolgte in Auswertung mit C1s-Peak auf 284,5 eV

Auswertung mittels CasaXPS-Software.

CHN-Elementaranalyse-Bestimmung der organischen Restelementgehalte

Gerät:

Probenpräparation:

3 mg des jeweiligen Katalysators wurden in einen Zinntiegel unter inerten Bedingungen eingewogen und in einer Sauerstoffatmosphäre verbrannt.

TPR-Bestimmung der Restsalzgehalte

Gerät: Perkin Elmer Gaschromatograph

Software: TC 4, Detektor: WLD, Ofen: Eigenbau

Probenvorbereitung:

Die TPR-Kalibrierung erfolgte durch die Einwaage der Referenz (CuO) (30 mg). Aus den integrierten Reduktions-Peakflächen wurde die Menge an benötigten H₂-Reduktionsäquivalenten bestimmt. Die TPR-Experimente wurden mit 31,6 mg des jeweiligen Katalysators bei einer Temperaturrampe von $\beta=10$ K/min in einem Temperaturbereich von T=30 °C-530 °C durchgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit der N₂/H₂-Gas Mischung betrug bei allen Experimenten 80 ml/min mit einem Wasserstoffanteil 6 %. Die Konditionierung der Probe erfolgte für 1h bei T=30 °C.

Analyseparameter:

Temperaturrampe $\beta= 10$ K/min

Volumenstrom: 80 ml/min mit 6% Wasserstoff in Stickstoff

TPD- Bestimmung des Gehalts und der Abgabecharakteristik des gebundenen Wasserstoffs

Gerät: Perkin Elmer Gaschromatograph (WLD) oder MS: Pfeiffer Vacuum Omnistar

Probenvorbereitung:

Die Kalibrierung der WLD-Apparatur erfolgte durch die Einwaage einer Referenz (NaBH₄). 18 mg des jeweiligen Katalysators wurden in eine 10 mm Schlauchfritte in der Glovebox eingewogen und die Fritte anschließend in die TPD-Apparatur eingebaut. Die Konditionierung der Probe erfolgte in einem Stickstoffstrom für 1h bei T=30 °C. Die Messung erfolgte ebenfalls im Stickstoffstrom (20 ml/min). Temperaturrampe von $\beta=10$ K/min in einem Temperaturbereich von T=30 °C-530 °C durchgeführt.

Einwaage: 18 mg

Volumenstrom Trägergas: 20 ml/min (Stickstoff 5.0).

Equilibrierung: 1h bei T=30 °C

Analyseparameter:

Anhang

Temperaturrampe $\beta = 10 \text{ K/min}$

Volumenstrom: 20 ml/min Stickstoff

Die Quantifizierung des Wasserstoffgehalts der Probe erfolgte dann durch Integration der Fläche unter den erhaltenen Abgabemaxima. Die bestimmte Fläche wurde dann zu einer kalibrierten Fläche ins Verhältnis gesetzt und der Wasserstoffgehalt des amorphen Nickelborids bestimmt.

Kalorimetrische Detektion des Kristallisationseffekts von amorphem Nickelborid

Gerät: DSC Sensys

Probenvorbereitung:

Einwaage: 6 mg

Analysenparameter:

Probengefäß: Aluminiumtiegel (zugepresst)

Dichtung: Stahlring

Atmosphäre: Argon

Temperaturprogramm: Isotherme bei $T = 25^\circ\text{C}$ für 1h, dann Heizrampe von $T = 25^\circ\text{C}$ bis 500°C

Heizrate: $\beta = 5 \text{ K/min}$

Kalorimetrische Detektion der Wasserstoffabgabe im Temperaturbereich von $T = 25^\circ\text{C}$ - 220°C .

Gerät: DSC-C80

Probenvorbereitung:

Einwaage: 100 mg

Analysenparameter:

Probengefäß: „Hastalloy C276 high pressure“ Zelle

Dichtung: PTFE

Atmosphäre: Argon

Temperaturprogramm: 60 min Isotherme bei $T = 25^\circ\text{C}$, dann Heizrampe auf $T = 220^\circ\text{C}$

Heizrate: $\beta = 2 \text{ K/min}$

Röntgenpulverdiffraktometrie an amorphen Nickelboriden (PXRD)

Gerät1: Philipps

Gerät 2: Bruker Phaser 2

Probenvorbereitung:

Für die Probenvorbereitung wurden jeweils 30 mg des Katalysators auf einen Probenteller gefüllt und die Probe mit einem Objektträger angedrückt. Danach erfolgte entweder eine Überschichtung der Probe mit Mineralöl oder die Verwendung einer Kuppel, um die Probe vor Oxidation durch Luftsauerstoff während der Messung zu schützen.

Analysenparameter:

Strahlungsquelle: Cu-K α

Blende: 0,6 mm

Winkelbereich: 5-120° 2 Theta

Schrittweite: 0,02 ° 2 Theta

IR-spektrometrische Untersuchungen an amorphen Nickelboriden

Gerät: Varian 3100 FT-IR Excalibur Series

Probenvorbereitung: Die Katalysatorproben wurden im Verhältnis 1:30 mit KBr verdünnt und in der Glovebox tablettiert.

BET-Oberfläche durch Tieftemperaturstickstoffadsorption bei T=77 K

Gerät: Eigenbau

60-100 mg Probe wurden in der Glovebox in eine verschließbare Probenkammer eingewogen und die Probe für 12h bei T=100 °C im Vakuum ($p=1 \times 10^{-3}$ mbar) konditioniert. Die Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgte bei einer Temperatur von T=77 K mit dem Messgas N₂ im Anschluss an die Heliumkalibrierung.

7.3 Synthese von wasserstoffreichem Nickelborid unter wasserfreien Bedingungen

Um die Wasserstoffspeicherkapazität des Systems Nickel-Bor-Wasserstoff zu erhöhen, wurde eine Synthese im Nickel-Bor-Verhältnis von Ni/B=1:2 durchgeführt. Die Synthese wurde ähnlich wie von J. Aubry, G. Monnier vorgeschlagen unter strikt wasserfreien Bedingungen in THF durchgeführt.^[134] In einem 250 ml Dreihalskolben erfolgte die Vorlage von 100 ml über Na/Benzophenon getrocknetem, frisch abdestilliertem THF. Darin wurden 0,583 g (0,00449 mol) wasserfreies Nickelchlorid

suspendiert. Unter starkem Rühren erfolgte danach die Zugabe einer Suspension aus 0,34 g (0,0089 mol) NaBH_4 in 80 ml trockenem THF. Nach der Zugabe war eine schwache Schwarzfärbung der Lösung zu erkennen. Um die Vollständigkeit der Reaktion zu gewährleisten, wurde die Mischung für 2h am Rückfluss bei $T=70\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und der schwarze Niederschlag anschließend abzentrifugiert. Nach der Abtrennung der überstehenden Lösung erfolgte ein dreimaliges Waschen des Nd. mit jeweils 100 ml THF, um das entstandene NaCl aus dem Produkt zu entfernen. Danach wurde der Nd. für 2 h bei $p=10^{-3}$ mbar unter Vakuum getrocknet. Der mit TPD nachgewiesene Wasserstoffgehalt der erhaltenen Verbindung betrug nach der Synthese 9,7 wt% ($\text{NaBH}_4 = 10,66$ wt%). Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Edukte NiCl_2 und NaBH_4 in THF wurde die Synthese mit wasserfreiem NiI_2 und einer 2M Lösung aus LiBH_4 und THF in gleicher Art und Weise durchgeführt. Wie aus den PXRD-Untersuchungen hervorging, war das im ersten Fall erhaltene Material kristallin und das im zweiten Fall erhaltene Material amorph. Das Nickel-Borverhältnis der kristallinen Verbindung betrug 1:2 und das Elementverhältnis in der amorphen Substanz betrug 1:1 (Ni:B).

7.4 Hydrodehalogenierung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden zahlreiche Hydrodehalogenierungsexperimente durchgeführt, deren Versuchsparameter im Folgenden detailliert beschrieben sind. Aus Übersichtsgründen wird in der jeweiligen Überschrift auf das dazugehörige Kapitel im Auswertungsteil verwiesen. Die Durchführung aller Hydrodehalogenierungsexperimente erfolgte in einem mit PTFE beschichteten 15 ml Standardrührautoklaven der durch ein Ölbad beheizt und mit einem Magnetrührer ausgestattet war. Der Autoklav war des Weiteren mit einer Flüssigphasenprobeentnahme ausgestattet, mit der es möglich war, NMR-Proben unter Inertgas zu entnehmen, ohne dabei den Autoklaven entspannen zu müssen. Für die Präparation der NMR-Proben wurden 0,2 ml des entnommenen Reaktorinhalts mit 0,5 ml C_6D_6 verdünnt. Die quantitative Auswertung der Proben erfolgte über die Integration folgender aus den ^{11}B NMR-Spektren der in der Tabelle 24 erhaltenen Signale mit Hilfe der Mestre-Nova-Software.

Anhang

Tabelle 24 ^{11}B NMR chemische Verschiebungen und BH-Kopplungskonstanten der Edukte und Intermediate

Stoff	δ/ppm (C_6D_6)	J_{BH} /Hz
$\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$	4,7	151,4 (d)
$\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$	-4,2	126,0 (t)
Et_3NBH_3	-12,1	98,2 (q)
Et_3NBBr_3	-5,3	-
$\text{Et}_3\text{NBHBr}_2$	-2,4	160,6 (d)
$\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Br}$	-7,1	126,4 (t)
Et_3NBI_3	-59,9	-
Et_3NBHI_2	-25,1	162,2 (d)
$\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{I}$	-4,7	127,8 (t)

7.4.1 Experimente für den Katalysatorvergleich in Kapitel 3.1.1

150 mg (0,68 mmol) Et_3NBCl_3 wurden in 6 ml Et_3N gelöst und mit 11,7 mol % des jeweiligen Katalysators versetzt. (Die Mengenangabe bezieht sich auf den im Katalysator vorliegenden Nickelgehalt). Die Mischung wurde danach auf $T=100\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert und nach dem Erreichen der Temperatur erfolgte die Beaufschlagung mit $p=40$ bar Wasserstoff und das Starten des Rührers. Für die Aufnahme der Kinetik-Kurven wurden nach jeweils 10 min eine Probe aus dem Reaktor entnommen und mittels ^{11}B NMR analysiert.

7.4.2 Hydrodehalogenierungsexperimente aus Kapitel 3.5

Die folgenden Experimente beziehen sich auf die Aufnahme kinetischer Daten, mittels der Verfolgung des Wasserstoffverbrauchs über die Messung der Druckabnahme während der Reaktion. Die Messung erfolgte bei $T=100\text{ }^\circ\text{C}$, $130\text{ }^\circ\text{C}$ und $160\text{ }^\circ\text{C}$. Es wurde ebenfalls eine Druckvariation bei einer ausgewählten Temperatur von $T=130\text{ }^\circ\text{C}$ und $p=20$ bar, 60 bar und 120 bar Wasserstoffdruck durchgeführt. Für die Experimente wurden jeweils 300 mg (0,0013 mol) Et_3NBCl_3 , 18,0 mg Katalysator und 7 ml Et_3N verwendet.

Die Druckbeaufschlagung erfolgte jeweils nach dem Erreichen der gewünschten Messtemperatur. Als Drucksensor wurde ein MKS Baratron 870B mit einer Messgenauigkeit von 1% des ausgelesenen Wertes verwendet. Für den Messbereich $p=0-200$ bar stand ein Spannungsbereich von 0-10 VDC zur Verfügung woraus eine Auflösung von $p=0,05$ bar für den Transmitter resultiert.

7.4.3 Experimente mit Probenentnahme aus Kapitel 3.4

300 mg (0,0013 mol) Et_3NBCl_3 und 18 mg eines Katalysators ($\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$) wurden mit 7 ml Et_3N vermischt und auf die jeweilige Reaktionstemperatur von $T=100\text{ }^\circ\text{C}$, $130\text{ }^\circ\text{C}$ und $160\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert und eine Röhrendrehzahl von $n=650\text{ U/min}$ ausgewählt. Die Beaufschlagung aller Experimente erfolgte nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur mit $p=60\text{ bar}$ Wasserstoff.

7.4.4 Hydrodehalogenierung mit anderen Borhalogenid-Addukten (Et_3NBBr_3 , Et_3NBI_3) aus Kapitel 3.5.3

0,246 g (0,0007 mol) Et_3NBBr_3 und 5 mg (10 mol%) amorphes Nickelborid ($\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$) wurden in 7 ml Et_3N suspendiert und die Mischung danach auf die jeweilige Reaktionstemperatur ($T=60\text{ }^\circ\text{C}$, $130\text{ }^\circ\text{C}$ und $160\text{ }^\circ\text{C}$) thermostatiert. Die Beaufschlagung mit $p=60\text{ bar}$ Wasserstoff erfolgte unmittelbar nach dem Erreichen der Temperatur.

$p(\text{H}_2)=40\text{ bar}$ m (nickelboride)= 10 mol % m (Et_3NBBr_3)= 200 mg $n=650\text{ rpm}$ $T=60\text{ }^\circ\text{C}$

$p(\text{H}_2)=60\text{ bar}$ m (nickelboride)= 10 mol % m (Et_3NBBr_3)= 200 mg $n=650\text{ rpm}$ $T=130\text{ }^\circ\text{C}$

$p(\text{H}_2)=60\text{ bar}$ m (nickelboride)= 10 mol % m (Et_3NBBr_3)= 200 mg $n=650\text{ rpm}$ $T=160\text{ }^\circ\text{C}$

7.4.5 Hydrodechlorierungsexperimente mit Me_2EtN und Me_3N

$\text{Me}_2\text{EtNBCl}_3$ in Me_2EtN

0,26 g (0,0013 mol) $\text{Me}_2\text{EtNBCl}_3$ und 5 mg (10 mol%) amorphes Nickelborid ($\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$) wurden in 7 ml Me_2EtN suspendiert und die Mischung danach auf eine Reaktionstemperatur von $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Autoklaven thermostatiert. Die Beaufschlagung mit $p=60\text{ bar}$ Wasserstoff erfolgte unmittelbar nach dem Erreichen der Temperatur.

$\text{Me}_2\text{EtNBCl}_3$ in Et_3N

0,260 g (0,0013 mol) $\text{Me}_2\text{EtNBCl}_3$ und 5 mg (10 mol%) amorphes Nickelborid ($\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$) wurden in 8 ml Et_3N suspendiert und die Mischung danach auf eine Reaktionstemperatur von $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Autoklaven thermostatiert. Die Beaufschlagung mit $p=60\text{ bar}$ Wasserstoff erfolgte unmittelbar nach dem Erreichen der Temperatur.

Me₃NBCl₃ in Me₃N

0,228 g (0,0013 mol) Me₃NBCl₃ und 5 mg (10 mol%) amorphes Nickelborid (Ni₃B-EtOH-NiCl₂) wurden in einen Autoklaven eingefüllt. Zum Auskondensieren von Me₃N wurde dieser Autoklav auf T=-78 °C abgekühlt und 8 ml Me₃N ausgefroren. Danach wurde der Autoklav auf T= 160 °C Reaktionstemperatur erwärmt und die Beaufschlagung mit p=60 bar Wasserstoff durchgeführt.

7.4.6 Markierungsexperimente mit schwerem Wasserstoff siehe Kapitel 3.6.3

Et₃NBCl₃-100 °C und Et₃NBCl₃-130 °C

250 mg (0,0011 mol) Et₃NBCl₃ wurden in 7 ml Et₃N gelöst und mit 11,7 mol % des Ni₃B-EtOH-NiCl₂ Katalysators versetzt. Die Mischung wurde danach auf T=100 °C temperiert und nach dem Erreichen der Temperatur erfolgte die Beaufschlagung mit p=20 bar Deuterium. In einem weiteren Experiment wurde der Ansatz bei einer Reaktionstemperatur von T=130 °C durchgeführt. Die Probenentnahme erfolgte alle 30 min. Die Analyse der Proben wurde mit ²H NMR- und ¹¹B NMR-Spektroskopie durchgeführt.

7.4.7 Testexperiment Imminiumsalsbildung

50 mg Et₃NBCl₃ wurde in 3 ml Et₃N und in Anwesenheit des dehydrierten Katalysators bei T=130 °C zur Reaktion gebracht. Die Abb. 92 zeigt das dazugehörige ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) einer nach 4 Stunden entnommenen Probe. Das Signal bei δ=8,13 ppm deutet auf das gebildete Imminiumsals hin.

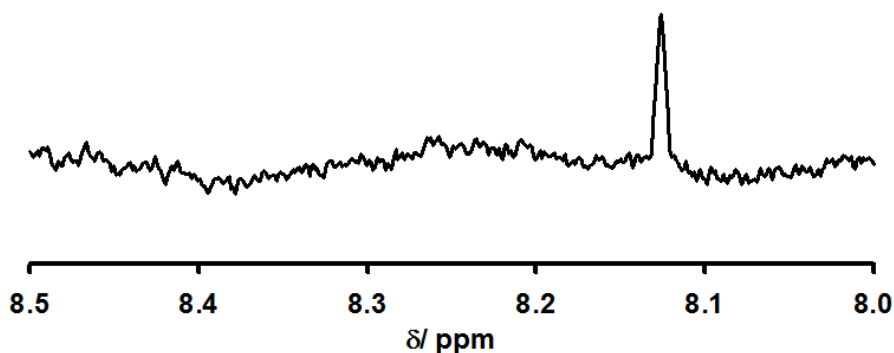


Abb. 92 ¹H NMR (CDCl₃) nach 4h (T=130 °C, 18 mg Ni₃B-EtOH-NiCl₂, ohne Wasserstoff).

7.4.8 Nebenreaktionen der Hydrodehalgenierung durch thermische Zersetzung der Addukte

Zersetzungs-Experimente:

In einem 5mm Pyrex-NMR-Rohr wurden jeweils $4,58 \cdot 10^{-5}$ mol Addukt mit $1,37 \cdot 10^{-4}$ mol Et_3N vermischt und die Mischung für 4h auf $T=200^\circ\text{C}$ temperiert. Im Anschluss an das Experiment wurden die Rückstände in jedem Gefäß mit 0,5 ml Toluol- d_8 gelöst und die NMR-Spektren aufgenommen. In den folgenden Abbildungen sind die jeweiligen ^1H und ^{13}C NMR-Spektren dargestellt. Das jeweils dazugehörige ^{11}B NMR Spektrum ist in Kapitel 3.5.4 zu finden.

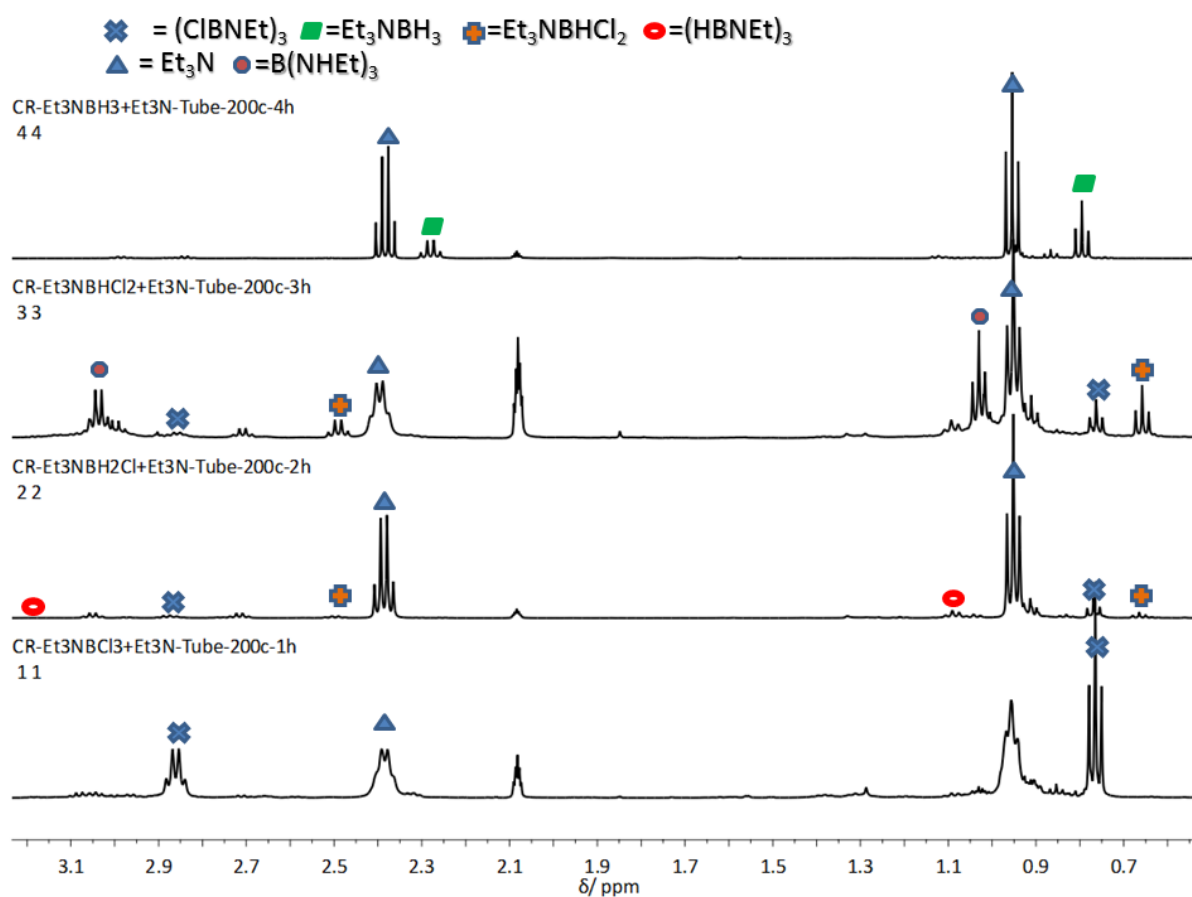


Abb. 93 ^1H NMR (Toluol- d_8) der CH_3 - und der CH_2 -Region der Zersetzungsproben

Das Auftreten von Nebenreaktionen ist bei einer nicht geeigneten Auswahl der Reaktionsparameter Temperatur und Druck auf die thermische Zersetzung der Et_3N -Addukte zurückzuführen.

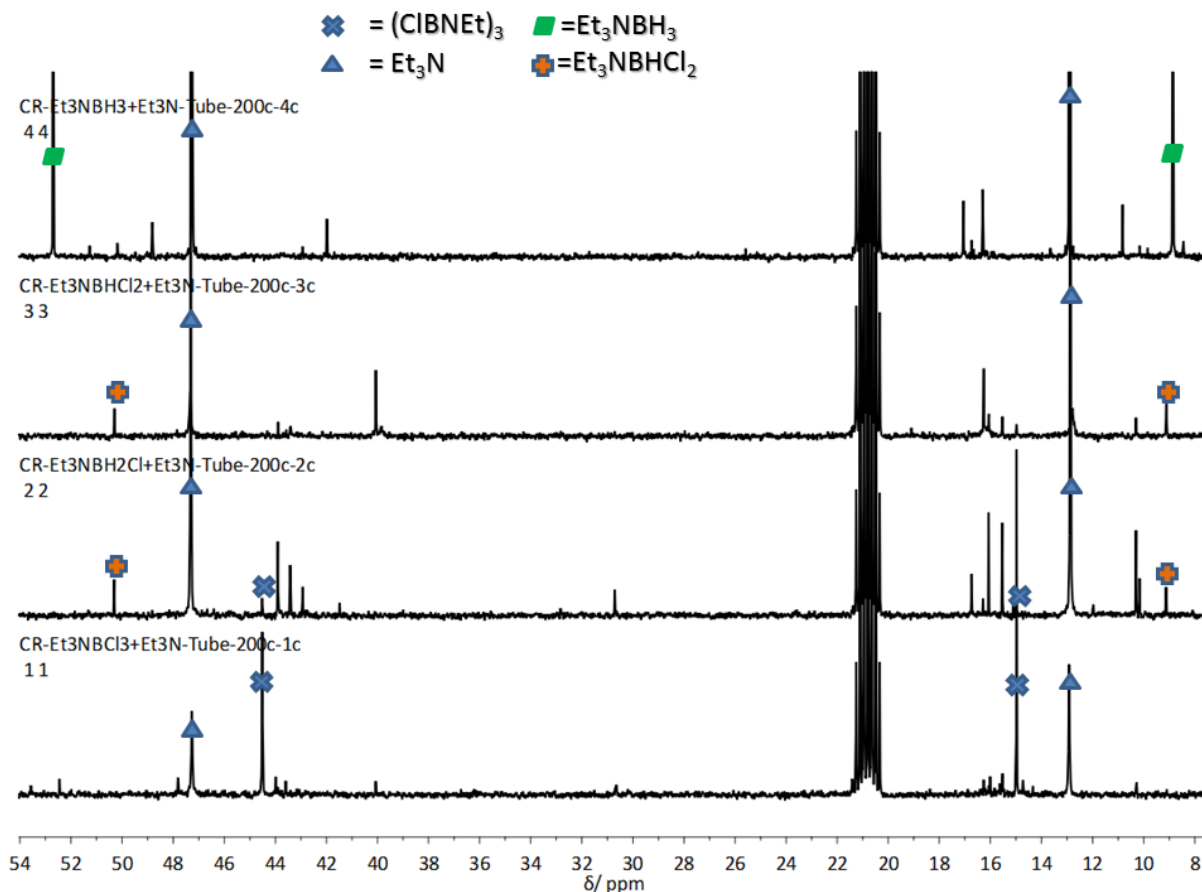


Abb. 94 ^{13}C NMR (Toluene- D_8) nach der thermischen Zersetzung der Addukte.

7.5 Disproportionierung

Um die Gesamtausbeute an Et_3NBH_3 zu erhöhen, wurde aus dem zweifach hydrierten Intermediat $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ mit Hilfe eines Überschusses an BCl_3 , BH_2Cl aus seiner Adduktverbindung verdrängt und in die Gasphase überführt, wo es letztlich in B_2H_6 und BHCl_2 disproportioniert. Die Reaktion wurde in einem 100 ml 3-Hals-Rundkolben bei Raumtemperatur durchgeführt: 0,25 g (0,0014 mol) des $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ -Addukts wurden hierfür mit 40 ml einer 0,5 M BCl_3 -Lösung in CH_2Cl_2 über einen Tropftrichter versetzt. Während der Reaktion wurde die Apparatur mit einem Argonstrom von 5 ml/min durchspült, ein Rückflusskühler ($T = -20\text{ }^\circ\text{C}$) verhinderte das Austragen von BCl_3 aus dem Reaktionskolben. An den Ausgang des Rückflusskühlers wurde eine Et_3N -Falle installiert, um die gasförmigen Produkte wieder in Addukte zu überführen. Nach dem Experiment wurde die Et_3N -Lösung mittels $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR untersucht und die Produktgehalte quantitativ ermittelt.

Anhang

Ein ähnliches Experiment wurde direkt im Anschluss an die Hydrodehalogenierung durchgeführt um das Verfahren unter Prozessbedingungen zu testen:

Zunächst wurde nach Beendigung der Reaktion Wasserstoff aus dem Autoklaven abgelassen und der Katalysator sowie das schwerlösliche Et_3NHCl abfiltriert. Im nächsten Aufbereitungsschritt wurde der Überschuss an Et_3N über eine Vakuumdestillation entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde dann in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und ein BCl_3 -Überschuss über eine direkte Gaseinleitung zugeführt. Die Abtrennung des BCl_3 vom Diboran erfolgte mit Hilfe einer nachgeschalteten, mit Raschigringen gefüllten Kühlfalle, durch Ausfrieren von BCl_3 ($T=-78^\circ\text{C}$). Das Diboran wurde in eine Et_3N -Lösung eingeleitet und letztlich zum Et_3NBH_3 -Addukt umgesetzt. Das isolierte Produkt hatte eine Masse von 103,2 mg, was einer Gesamtausbeute von 65,5% bezogen auf Et_3NBCl_3 entspricht.

$$\text{Ausbeute } (\text{Et}_3\text{NBH}_3) = \frac{n(\text{exp})}{n(\text{th})} * 100\% = \frac{0,000897\text{mol}}{0,00137\text{mol}} * 100\% = 65,5\%$$

7.6 Basenaustausch zwischen Et_3NBH_3 und NH_3

Der Versuch wurde in einem 20 ml mit PTFE Insert und Magnetrührereinrichtung ausgestatteten Autoklaven durchgeführt: Dazu wurden 0,5 ml (0,0033 mol) des Et_3NBH_3 -Addukts unter inerten Bedingungen eingefüllt und der verschlossene Behälter auf $T=-40^\circ\text{C}$ abgekühlt und 10 ml wasserfreier Ammoniak (3.8 Linde) auskondensiert. Für den Basenaustausch wurde der Autoklav zunächst auf $T=70^\circ\text{C}$ für 2h temperiert und danach auf $T=85^\circ\text{C}$ für 2h und schließlich auf $T=80^\circ\text{C}$ für 12h. Nach Abschluss der Reaktion erfolgte eine schnelle Entspannung des auskondensierten Ammoniaks in ein Schlenkgefäß im Argon-Gegenstrom. Der Schlenk wurde danach verschlossen und der erhaltene weiße Rückstand unter Vakuum von Et_3N befreit und mittels ^1H und ^{11}B NMR untersucht. Es wurde mit 93,5% (siehe Tabelle 25) ein nahezu quantitativer Umsatz erreicht und BH_3NH_3 in reiner Form hergestellt. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O): $\delta=-24$ ppm $^1\text{J}_{\text{BH}}=92$ [Hz] (q), ^1H NMR (D_2O) = $\delta= 1,37$ ppm (q, $^1\text{J}_{\text{BH}}=92$ Hz).

Tabelle 25 Produktausbeute nach der Basenaustauschreaktion mit NH_3

BH_3NH_3	$m(\text{BH}_3\text{NH}_3)/\text{mg}$	$n(\text{BH}_3\text{NH}_3)/\text{mol}$	Ausbeute/%*
aus Extraktion	9,82	0,000318	93,5

*Die Ausbeute wurde auf die Menge an eingesetztem Et_3NBH_3 -Addukt bezogen

7.7 Durchführung eines vollständigen Recycling-Zyklus

Die Quantifizierung der Produkte erfolgte mit Hilfe der ^{11}B NMR-Spektroskopie durch die Integration der jeweiligen Peakflächen der ^{11}B NMR-Spektren. Für die quantitative Analyse wurde die Fläche über eine externe Standardkalibrierung auf die jeweilige Konzentration des externen Standards normiert.

7.7.1 Die Dehydrierung von BH_3NH_3 (Herstellung von Polyborazylen)

44 mg (1,29 mmol) des BH_3NH_3 werden in einem Schlenkgefäß bei einer Temperatur von $T=150\text{ °C}$ und einem Druck von $p=10^{-3}$ mbar über 20h entgast. Der verbleibende Rückstand wurde als stark verzweigtes Polyborazylen identifiziert.

7.7.2 Supersäureaufschluss des Polyborazylens

40 mg des Polyborazylens wurden unter den in Aufschluss von Polyborazylen (PB) genannten Reaktionsbedingungen zu BCl_3 und NH_4Cl aufgeschlossen. Die Quantifizierung des BCl_3 -Produkts erfolgte nach der Abtrennung des gasförmigen HCl durch fraktionierte Destillation. BCl_3 und CS_2 wurden in einer mit Trockeneis befüllten Kühlfalle ausgefroren. Aus der Kühlfalle wurden 0,2 ml Probe entnommen und diese mit 0,5 ml CDCl_3 verdünnt. Für die Kalibrierung mit externem Standard wurde eine Konzentrationsreihe von Et_3NBH_3 in CDCl_3 nach Tabelle 26 erstellt.

Tabelle 26 Kalibrierung der ^{11}B NMR-Peakflächen mit einem externen Standard

Nr.	$\text{Et}_3\text{NBH}_3/\text{mol}$	Peakfläche
1	3,00E-06	8532772846
2	9,00E-06	13406977412
3	1,20E-05	15336406732
4	3,00E-05	31838465712
5	6,00E-05	62834315282
Unbek. Probe	x	48913431583

Die zugehörige Kalibriergerade ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

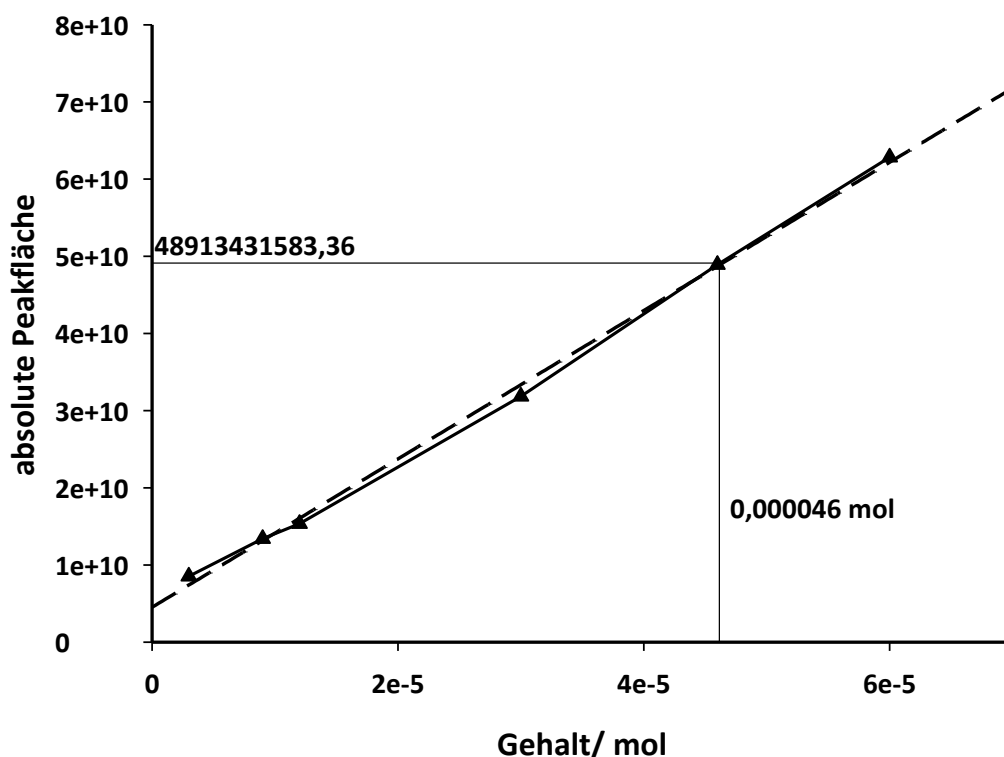


Abb. 95 Kalibriergerade des ^{11}B NMR mit einem externen Standard.

Durch einen linearen Plot wurde die unbekannte BCl_3 -Konzentration in der aus dem Reaktionsansatz entnommenen Probe bestimmt. In den entnommenen 0,2 ml wurden $4,6 \cdot 10^{-5}$ mol BCl_3 gefunden. Auf den Gesamtansatz (6 ml) bezogen, lag ein BCl_3 -Gehalt von 0,00138 mol vor.

Bestimmung der Ausbeute über die quantitative NMR-Spektroskopie:

$$\text{Ausbeute} (\text{BCl}_3) = \frac{n(\text{exp})}{n(\text{th})} * 100\% = \frac{0,00138\text{mol}}{0,00149\text{mol}} * 100\% = 93\%^*$$

*Die theoretische Stoffmenge wurde auf das Borazin-Monomer bezogen

In einem weiteren Aufschlussexperiment wurde das erzeugte BCl_3 nach der vollständigen Abtrennung von HCl mit Et_3N zu Et_3NBCl_3 umgesetzt und die Menge des Addukts gravimetrisch bestimmt:

$$\text{Ausbeute} (\text{BCl}_3) = \frac{n(\text{exp})}{n(\text{th})} * 100\% = \frac{0,00136\text{mol}}{0,00149\text{mol}} * 100\% = 91,7\%$$

7.7.3 Hydrodechlorierung von BCl_3

Das aus dem Aufschluss erhaltene gasförmige BCl_3 wird zunächst quantitativ mit Et_3N zu Et_3NBCl_3 (300 mg, 0,0013 mol) umgesetzt und in 7 ml Et_3N gelöst. Das Hydrodehalogenierungsexperiment wurde danach in einem 15 ml Rührautoklaven mit PTFE-Insert bei einer Temperatur von $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ für 24h durchgeführt. Für die Abtrennung der entstandenen BH-Spezies werden im Folgenden zwei mögliche Verfahrenswege vorgeschlagen:

1. Prozedur:

Im Anschluss an die Hydrodechlorierung wird der gasförmige Wasserstoff abgelassen und das überschüssige Triethylamin abdestilliert. Danach erfolgt die Zugabe eines 10-fachen Überschusses an BCl_3 bezogen auf die zuvor eingesetzte Stoffmenge an Et_3NBCl_3 . Durch diesen Schritt werden das bereits entstandene Et_3NBH_3 und $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ in Diboran überführt (vergleiche Disproportionierung in Kapitel 3.7 ($4\text{ BH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons 2\text{BHCl}_2 + \text{B}_2\text{H}_6$)), das aus der Gasphase abgetrennt werden kann. Gasförmiges Diboran steht für eine direkte Umsetzung mit NH_3 oder Et_3N zur Verfügung.

2. Prozedur:

Die zweite Methode basiert auf einer fraktionierten Fällung der unterschiedlich löslichen Hydrierprodukte im Anschluss an die Hydrodehalogenierung. In diesem Fall erfolgt zunächst eine Filtration zur Abtrennung des unlöslichen Et_3NHCl -Addukts und des Katalysators. Der Filterkuchen wurde dreimal mit 1 ml Toluol gewaschen, um eventuell vorhandene Produkte zu entfernen. Die flüssige Waschlösung wurde im Anschluss an die Filtration einer Vakuumdestillation unterworfen und Et_3N und Toluol abdestilliert. Der verbleibende ölige Rückstand wurde danach mit 2 ml einer Toluol/Hexan-Mischung (1:10) verdünnt und ca. 1h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss an diese Prozedur konnte eine Phasentrennung beobachtet werden. In der überstehenden Hexan-reichen Phase wurden die gelösten Addukte $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ und Et_3NBH_3 nachgewiesen. Die Separation der Oberphase erfolgte danach mittels einer Spritze. Eine Temperierung der abgenommenen Lösung auf $T=-78^\circ\text{C}$ bewirkte eine quantitative Ausfällung des $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ -Addukts, das anschließend abfiltriert wurde. Aus der verbleibenden flüssigen

Kalorimetrie – Bestimmung thermodynamischer Stoffdaten

hexanreichen Phase konnte durch Destillation reines Et_3NBH_3 -Addukt erhalten werden. Die toluolreiche Phase enthielt nach der Entfernung aller leichtflüchtigen Komponenten im Vakuum geringe Anteile an Et_3NHCl . In der folgenden Tabelle befindet sich eine quantitative Aufstellung der isolierten Verbindungen.

Tabelle 27 Durch fraktionierte Kristallisation getrennte Addukte (nach der Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3)

	$\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$	$\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$	Et_3NBH_3
m/g	0	0,165	0,04
n/mol	0	0,0011	0,00034
Anteil/ %	0	74%	26%

Die Quantifizierung erfolgte durch Auswiegen der abgetrennten Verbindungen.

7.7.4 Basenaustausch-Experiment

Das aus der Hydrodechlorierung abgetrennte Et_3NBH_3 -Addukt (103,2 mg, 0,9 mmol) wurde nach der in Kapitel 7.6 beschriebenen Prozedur mit Ammoniak zu BH_3NH_3 umgesetzt. Nach der Abtrennung des überschüssigen Ammoniaks im Anschluss an die Reaktion wurde reines BH_3NH_3 erhalten. Die Reinheit des Produkts wurde mit ^1H und ^{11}B NMR (D_2O und CDCl_3) untersucht. Die Ausbeuten wurden durch Auswiegen bestimmt und sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 28 Ausbeuten an BH_3NH_3 nach den verschiedenen Aufarbeitungsprozeduren

	BH_3NH_3	m(BH_3NH_3)/mg	n(BH_3NH_3)/mol	Ausbeute/ %*
Prozedur 1	25,7		0,0008325	92,8
Prozedur 2	9,82		0,000318	93,5

*Die Ausbeute wurde in Bezug auf das eingesetzte Et_3NBH_3 berechnet.

8 Kalorimetrie – Bestimmung thermodynamischer Stoffdaten

Da für die Addukte Et_3NBCl_3 und Et_3NBBr_3 keine Standardbildungsenthalpien aus der Literatur bekannt waren, mussten diese für die Effizienzberechnung beider Verfahren in Kapitel 4 experimentell bestimmt werden.

Gerät: DSC-C80

Analysenparameter:

Probengefäß: „Hastalloy C276 high pressure reversal mixing Zellen)

Dichtung: PTFE

Atmosphäre: Argon

Temperaturprogramm: 60 min Isotherme bei $T=25\text{ °C}$

Bestimmung der Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H$ von Et_3NBCl_3 .

In einer Mischungszelle wurden 0,064 ml Et_3N mit 1 ml einer 1M BCl_3 in CH_2Cl_2 bei ($T = 298\text{ K}$) in einem Calvet Kalorimeter (Setaram C80) vorthmostatiert und zur Reaktion gebracht. Die Referenzzelle wurde jeweils mit gleichen Volumina an Lösungsmitteln befüllt, um den Mischungseffekt der Lösungsmittel zu unterdrücken. In dem anschließenden Lösungsexperiment wurde eine äquimolare Menge an festem Et_3NBCl_3 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_3\text{N}$ gelöst. Nach Abzug der Lösungs/Verdünnungseffekte konnte die Reaktionsenthalpie auf $\Delta_R H = -124 \pm 5\text{ kJ/mol}$ korrigiert werden.

Bestimmung der Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H$ von Et_3NBBr_3

40 μl Et_3N und 0,1 ml BBr_3 werden in verschiedene Kammern der Mischzelle eingefüllt. In jede Kammer werden im Anschluss 0,5 ml Toluol eingefüllt. Die Referenzzelle wird mit gleichen Lösungsmittelmengen und einer zum Experiment äquivalenten Et_3N -Menge befüllt. Der Mischvorgang wurde durch das Umstülpen der Messzellen initiiert. Nach Abzug der Lösungs-/Verdünnungseffekte konnte die Reaktionsenthalpie auf $\Delta_R H = -140 \pm 2\text{ kJ/mol}$ korrigiert werden.

NMR-Daten ausgewählter Zersetzungsprodukte von Et₃NBX₃-Addukten

9 NMR-Daten ausgewählter Zersetzungsprodukte von Et₃NBX₃-Addukten

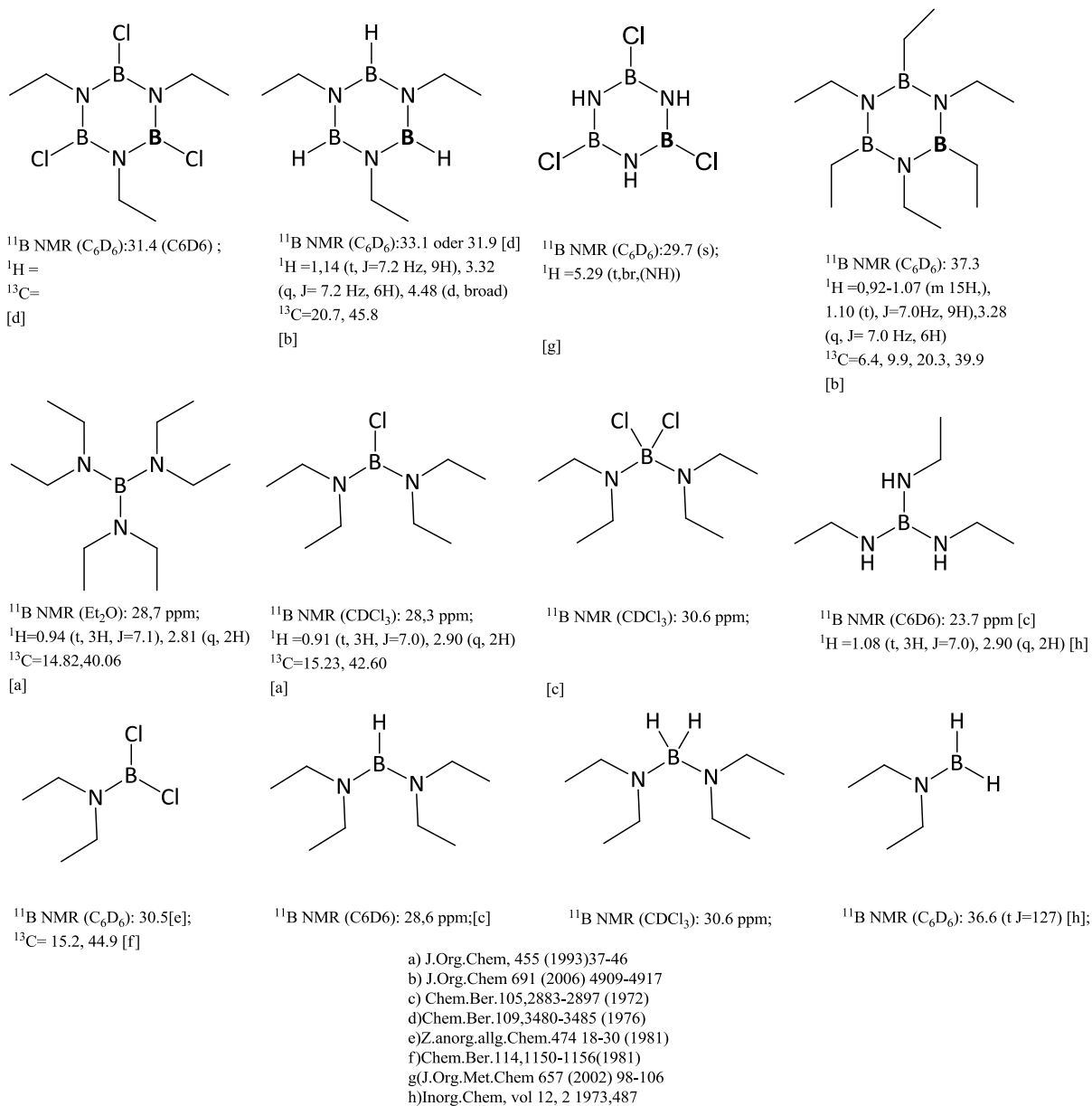


Abb. 96 Mögliche Zersetzungsprodukte, die durch eine thermische Zersetzung der Et₃N-Addukte entstehen können.

10 Verzeichnisse

10.1 Abkürzungsverzeichnis

PB	Polyborazylen
AB	Ammoniakboran
BNH _x	Bor- und Stickstoffhaltige Zersetzungsprodukte von AB
HDC	Hydrodehalogenierung
δ	chemische Verschiebung in ppm
p_{H_2}	Wasserstoffpartialdruck in bar
p_{H_2O}	Wasserpartialdruck in bar
T	Temperatur in °C
$\Delta_B H^\circ$	Standardbildungsenthalpie in kJ/mol
$\Delta_R H^\circ$	Standardreaktionsenthalpie in kJ/mol
$\Delta_L H$	Lösungsenthalpie in kJ/mol
ΔG	Freie Enthalpie kJ/mol
J	Kopplungskonstante NMR in Hz
β_{ll}	flüssigseitiger Stoffdurchgangswiderstand
β_{gl}	gaseitiger Stoffdurchgangswiderstand flüssigseitiger Stoffdurchgangswiderstand an der Phasengrenze
β_{ls}	Flüssigkeit/Feststoff
ϵ	Dielektrizitätskonstante
X_{H_2}	Molenbruch von Wasserstoff in mol/mol
X	Halogen
x	unbek. Anteil einer Spezies
n	Rührerdrehzahl in U/min
ν	Wellezahl in cm^{-1}
BET	Brunnauer-Emmet-Teller
δ_g	Dicke des gasseitigen laminaren Grenzfilms
δ_l	Dicke des flüssigseitigen laminaren Grenzfilms
$c_{H_2,s}$	Wasserstoffkonzentration an der Katalysatoroberfläche
$c_{H_2,l}$	Konzentration des Wasserstoffs in der Kernphase der Flüssigkeit
$c_{H_2,l}^*$	Konzentration des Wasserstoffs an der Phasengrenze Gas/Flüssigkeit
H	Henrykonstante
$r(H_2, \text{eff})$	effektive Stoffübergangsgeschwindigkeit
A_{gl}	Phasengrenzfläche Gas/Flüssigkeit
A_{ls}	Phasengrenzfläche Flüssigkeit/Feststoff
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (engl.)
MFC	Massendurchflussmesser
MO	Metalloxid
M(s)	elementares Metall
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
MW	Megawatt
km	Kilometer
MOF	Metall Organic Framework

Verzeichnisse

MPa	Megapascal
DOE	Departement of Energy
DABD	μ -Aminodiboran
PEM	Polyelektrolytmembran
RT	Raumtemperatur (25 °C)
H°	Hemmetsche Aciditätsfunktion
Nd.	Niederschlag
dest.	destilliertem
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
D ₂	Deuterium
T _{dec}	Zersetzungstemperatur
KWST	Kohlenwasserstoffe
XPS	Photoelektronenspektroskopie
eV	Elektronenvolt
TON	turnover number
TOF	turover frequency
IC	Ionencharakter
r _{obs}	beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit
S _{BET}	spezifische Oberfläche
ρ	Dichte in g/cm ³
d	Partikeldurchmesser
β	Heizraten in K/min
r _{eff}	effektive Reaktionsgeschwindigkeit

10.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Herstellungsmenge an Wasserstoff in Milliarden Nm ³ . [1]	9
Tabelle 2 Chemische und physikalische Wasserstoffspeichersysteme.....	11
Tabelle 3 Kostenanalyse von Rohm & Haas zum Bezendithiol-Verfahren. [28]	19
Tabelle 4 Vergleich der unterschiedlichen Recyclingverfahren gegliedert in Aufschluss, Reduktion und Basenaustausch.	21
Tabelle 5 Hydrodechlorierung im elektrischen Lichtbogen.....	28
Tabelle 6 Quantifizierung des durchgeführten Experiments von D. T. Hurd. [66]	30
Tabelle 7 Ausbeuten an HBCl ₂ und B ₂ H ₆ aus Patent GB 852312 unter verschiedenen Versuchsbedingungen.	30
Tabelle 8 Zusammenfassung des Ethyl Corp. Patents. [69]	33
Tabelle 9 Mittels Photoelektronenspektroskopie ermittelte Bindungsenergien der bei der Synthese von amorphen Nickelboriden auftretenden Spezies	45
Tabelle 10 IC-Werte für einige Übergangsmetallboranate nach G. N. Schrauzer [135] ...	49
Tabelle 11 Mittels ICP-OES bestimmte Ni-B-Gehalte unterschiedlich hergestellter Katalysatoren.....	61
Tabelle 12 Wasserstoffgehalte einiger Katalysatorproben	79
Tabelle 13 Spezifische-Oberflächen und Partikeldurchmesser verschiedenartig hergestellter Katalysatoren.....	99
Tabelle 14 Versuchsbedingungen für die Variationsexperimente.....	121
Tabelle 15 Stoffdaten nichtkomplexierter Borhalogenide [38]	135
Tabelle 16 Hydrierungsreaktionen von konjugierten Doppelbindungen mit dem System Pd/C und Et ₃ N [177]	155
Tabelle 17 Reaktionsschema für das BNH _x -Abfall-Recycling mit Chlorwasserstoff..	170
Tabelle 18 Literaturbekannte Standardbildungsenthalpien der Reaktanten und Produkte	171
Tabelle 19 Reaktionsschema für das BNH _x -Abfall-Recycling mit Bromwasserstoff..	172
Tabelle 20 Ergänzung- literaturbekannte Standardbildungsenthalpien der Reaktanten und Produkte.....	173
Tabelle 21 Reaktionsgleichungen zur Berechnung der Effizienz unter der Berücksichtigung der Chloralkalielektrolyse	175
Tabelle 22 Chemische Verschiebungen der ¹ H und ¹¹ B NMR-Resonanzen von Et ₃ NBX ₃ aus [183]	191
Tabelle 23 Herstellungsvarianten der verschiedenen verwendeten Katalysatoren	199

Verzeichnisse

Tabelle 24 ^{11}B NMR chemische Verschiebungen und BH-Kopplungskonstanten der Edukte und Intermediate	205
Tabelle 25 Produktausbeute nach der Basenaustauschreaktion mit NH_3	210
Tabelle 26 Kalibrierung der ^{11}B NMR-Peakflächen mit einem externen Standard	211
Tabelle 27 Durch fraktionierte Kristallisation getrennte Addukte (nach der Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3)	214
Tabelle 28 Ausbeuten an BH_3NH_3 nach den verschiedenen Aufarbeitungsprozeduren	214

10.3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Vertikale Netzlast und Windenergie-Einspeisung in das E.ON Übertragungsnetz. □	8
Abb.2 Auftragung der volumetrischen Speicherdichte gegenüber der gravimetrischen Speicherdichte verschiedener Speichermedien bezogen auf kg H ₂ . □	13
Abb. 3 Bekannte Verfahren zur Wasserstofffreisetzung aus BH ₃ NH ₃	15
Abb. 4 BNH _x -Abfall nach der Wasserstoffabgabe aus Borazan.	16
Abb. 5 Recycling mittels Reduktion einer Boroxidspezies durch LiAlH ₄ . [24]	17
Abb. 6 Polyborazylen-Recycling mit Hydrazin nach A.D. Sutton. [30]	20
Abb. 7 Links: (Zeitaufgelöste ¹¹ B NMR-Spektren der Reaktion von Et ₃ N mit NH ₃ BH ₃ in THF bei T=45 °C; Rechts: Fit der kinetischen Daten (reversible Reaktion 2ter Ordnung (blau) T=30 °C, (grün) T=35 °C, (orange) T=40 °C und (rot) T= 50 °C; und Arrheniusplot. [45]	25
Abb. 8 Apparatur zur Herstellung von Diboran aus einem BCl ₃ / H ₂ Gasmisch an Aluminiumpulver. [66]	29
Abb. 9 Nach J. Lalevée postulierter Übergangszustand für die Halogenabspaltungsreaktion	37
Abb. 10 Phasendiagramm des Nickel-Bor-Systems aus [110]	41
Abb. 11 Pulverdiffraktogramme aufgenommen bei a) T=90 °C, b)T=350 °C, c)T=400 °C, d)T=500 °C [117]	43
Abb. 12 Abhängigkeit der BET-Oberfläche von der Temperaturbehandlung des amorphen Nickelborids [117]	44
Abb. 13 cis-Ni(cyclam)(BH ₄) ₂ [137] (links) und Tp* NiBH ₄ [138] (rechts).	50
Abb. 14 Stofftransportvorgänge in einem Dreiphasen-Slurry-Reaktor unter der Berücksichtigung von Phasengrenzfilmen.	52
Abb. 15 Stoffübergangsvorgänge in einem Dreiphasensystem (Gas-Flüssigkeit-Feststoff).....	53
Abb. 16 Schematischer Aufbau der zur TPR bzw. TPD verwendeten Apparatur.....	57
Abb. 17 Umsatz-Zeit-Kurven verschiedener Katalysatoren am Beispiel der Hydrodehalogenierung von Et ₃ NBCl ₃	60
Abb. 18 Photoelektronenspektrum der Ni 2p Elektronen mit dem Spin 3/2 (Ni ₃ B-NiCl ₂ -EtOH).....	62
Abb. 19 Photoelektronenspektrum der B 1s Elektronen (Ni ₃ B-NiCl ₂ -EtOH).	64
Abb. 20 Ni 2p Elektronen mit dem Spin 1/2 und 3/2 in Abhängigkeit der Sputterzeit. .	65

Verzeichnisse

Abb. 21 Photoelektronen-Spektrum der Cl 2p und B 1s Region (Ni ₃ B-NiCl ₂ -EtOH). ..	66
Abb. 22 Einfluss des Waschens mit Wasser auf den Gehalt an Natrium im Ni ₃ B-NiCl ₂ - EtOH Kat.	67
Abb. 23 Temperaturaufgelöste Photoelektronenspektren der Ni 2p Elektronen mit dem Spin 3/2 des Katalysators Ni ₃ B-NiCl ₂ -EtOH.	68
Abb. 24 Temperaturaufgelöste Photoelektronenspektren der B 1s Elektronen des Katalysators Ni ₃ B-NiCl ₂ -EtOH.	69
Abb. 25 TPR-Experiment von Ni ₃ B-EtOH-NiCl ₂ und Ni ₃ B-MeOH-NiCl ₂	71
Abb. 26 TPR-Experiment mit 10,3 mg des NiB-Pd-MeOH/H ₂ O-NiCl ₂ Katalysators....	73
Abb. 27 DSC-C80-Messung von amorphen Nickelborid mit einer Heizrate von β=2 K/min.	74
Abb. 28 DSC im Temperaturbereich zwischen T=25 °C-500 °C mit einer Heizrate von β=5 K/min.	75
Abb. 29 Wasserstoffadsorptionsplätze an Metalloberflächen aus □.	76
Abb. 30 Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffabgabe bei amorphen Ni ₃ B-EtOH- NiCl ₂ (schwarz) und bei kristallinem Ni ₂ B (blau) Heizrate β =10 K/min, V(N ₂)=20 ml/min, M/Z=2.	77
Abb. 31 TPD-Kurven V(N ₂)=20 ml/min, Einwaage 18mg, β=10 K/min.	78
Abb. 32 TPD-MS-Experiment vor und nach der Katalyse einer Ni ₃ B-EtOH-NiCl ₂ Probe zwischen T= 25 °C und 400 °C.	80
Abb. 33 Wasserstoff Be- und Entladezyklen des amorphen Nickelborids (Ni ₃ B-EtOH- NiCl ₂) bis T=100 °C.	82
Abb. 34 TDS: Langzeitstabilität über 20 Wasserstoff Be- und Entladezyklen von amorphen NiB bis T=200 °C.	83
Abb. 35 Vergleich der Zyklenstabilität zwischen Ni ₃ B-H ₂ O-NiCl ₂ (rot) und Ni ₃ B- EtOH-NiCl ₂ (grün) bis T=100°C.	83
Abb. 36 Pulverdiffraktogramme von NiB-MeOH-NiCl ₂ : a) vor und b) nach der thermischen Behandlung (T=530 °C;1h). Diffraktogramm c) zeigt die reine Phase Ni ₃ B (98%) nach der Entfernung des metallischen Nickels durch einen Magneten.	85
Abb. 37 PXRD vor und nach der Katalyse von Ni ₃ B-EtOH-NiCl ₂	87
Abb. 38 PXRD von Ni ₃ B-EtOH-NiCl ₂ nach dem Tempern.	88
Abb. 39 PXRD verschieden hergestellter amorpher Nickelboride.	89
Abb. 40 IR-Spektrum von amorphen Nickelborid (Ni ₃ B-NiCl ₂ -EtOH) (KBr-Pressling).	91

Verzeichnisse

Abb. 41 IR-Spektrum der Referenzverbindung NiB ₂	92
Abb. 42 IR-spektroskopisch nachgewiesene Bindungsverhältnisse des Wasserstoffs in verschiedenen Boranaten.....	93
Abb. 43 REM-Aufnahme der Ni ₃ B Agglomerate D=100nm (oben) und TEM-Aufnahme der Primärpartikel mit D=20nm (unten).	95
Abb. 44 Abhängigkeit der BET-Oberfläche des amorphen Nickelborids vom gewählten Lösungsmittel.	98
Abb. 45 Vergleich der BET-Isothermen von Ni ₃ B-EtOH-NiCl ₂ (präpariert bei verschiedenen Zutropfraten der NaBH ₄ -Lösung).....	98
Abb. 46 BNH _x -Recyclingschema basierend auf dem Supersäureaufschluss, der Hydrodehalogenierung von Et ₃ NBCl ₃ und dem Basenaustausch mit Ammoniak.....	102
Abb. 47 ¹¹ B{ ¹ H}NMR (CDCl ₃) Spektren der Reaktionslösung (AlCl ₃ /HCl/CS ₂) nach 30, 90, 150 und 240 min.....	104
Abb. 48 ¹¹ B{ ¹ H}NMR (CDCl ₃) Spektren der Reaktionslösung (AlBr ₃ /HBr/CS ₂) nach 30, 90, 150 und 240 min.....	105
Abb. 49 ¹¹ B{ ¹ H}NMR (C ₆ D ₆) Spektren (zeitlicher Verlauf der Aufschlussreaktion von stark vernetztem PB mit dem System (AlCl ₃ /HCl/CS ₂).	108
Abb. 50 ¹¹ B{ ¹ H}NMR (C ₆ D ₆) des Destillats (Nachweis von Tetra-B-Chlor-Borazanaphthalen.....	109
Abb. 51 PXRD des festen Rückstands nach dem Aufschluss von Polyborazylen.	110
Abb. 52 ¹¹ B{ ¹ H}NMR (C ₆ D ₆) Spektren (zeitlicher Verlauf der Aufschlussreaktion von starkvernetztem PB mit dem System (AlBr ₃ /HBr/CS ₂).	111
Abb. 53 Mechanistische Vorstellungen zum Supersäureaufschluss von PB im System AlCl ₃ /HCl/CS ₂	114
Abb. 54 ¹³ C NMR (C ₆ D ₆) des Lösungsmittels nach der Aufschlussprozedur im System AlCl ₃ /HCl/CS ₂ 24h bei T=80 °C.	116
Abb. 55 Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten k (Variation von Temperatur und Druck bei T=130 °C und 160 °C).	118
Abb. 56 Wasserstofflöslichkeit in Et ₃ N bei unterschiedlichen Temperaturen in Abhängigkeit vom Partialdruck [a] vergleiche auch ^[163]	119
Abb. 57 Einlösevorgang des Wasserstoffs bei T=130 °C mit und ohne Zusatz von amorphen Nickelborid.....	120
Abb. 58 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r _{obs} von der eingesetzten Katalysatormenge (T=130 °C).	121

Verzeichnisse

Abb. 59. 1: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren der Flüssigproben 2: Zeitlicher Verlauf der Stoffmengenanteile zwischen Et_3BCl_3 und dem Produkt $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ ($T=100\text{ }^\circ\text{C}$).	125
Abb. 60 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) Spektren der zeitaufgelösten Probenentnahme zur Bestimmung der Zusammensetzung der Reaktionsmischung.	126
Abb. 61 Zeitlicher Verlauf der Stoffmengenanteile der Edukte und Produkte in der flüssigen Phase, die aus der Integration der ^{11}B NMR-Spektren bestimmt wurden. Experimentelle Parameter: $p(\text{H}_2)=60\text{ bar}$, $T=130\text{ }^\circ\text{C}$, $m(\text{Kat})=18\text{ mg}$ (10 mol%).	127
Abb. 62 Zeitlicher Verlauf der Stoffmengenanteile der Edukte und Produkte in der flüssigen Phase, die aus der Integration der ^{11}B NMR-Spektren bestimmt wurden (siehe Anhang). Experimentelle Parameter: $p(\text{H}_2)=60\text{ bar}$, $T=160\text{ }^\circ\text{C}$, $m(\text{Kat})=18\text{ mg}$ (10 mol%).	128
Abb. 63 Zeitlicher Verlauf des Et_3NBH_3 Stoffmengenanteils für die Hin- und Rückreaktion (Kontrollexperiment).	130
Abb. 64 Vergleich der Zusammensetzungen der Reaktionsmischung mit und ohne Verwendung des amorphen Nickelborids als Katalysator. ($T=160\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2)=60\text{ bar}$).	131
Abb. 65 Schema der ablaufenden Teilreaktionen bestimmt aus der Auswertung der ^{11}B NMR-Spektren.	132
Abb. 66 1: Zeitliche Entwicklung der Probenzusammensetzung ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren) der Flüssigphase. 2: Auftragung des aus der Integration der ^{11}B NMR-Spektren erhaltenen Stoffmengenanteils von Et_3NBCl_3 und $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$	133
Abb. 67 Grafische Lösung der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k	134
Abb. 68 Zeitlicher Verlauf der katalytischen Hydrodehalogenierungsreaktion von Et_3NBX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) im Vergleich bei einer Reaktionstemperatur von $T=100\text{ }^\circ\text{C}$ und der Verwendung des Katalysators $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$	136
Abb. 69 Zeitlicher Verlauf der katalytischen Hydrodehalogenierungsreaktion von Et_3NBX_3 ($X=\text{Cl, Br, I}$) im Vergleich bei einer Reaktionstemperatur von $T=130\text{ }^\circ\text{C}$ und der Verwendung des Katalysators $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$	137
Abb. 70 Vergleich der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) Spektren der Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3 ($T=190\text{ }^\circ\text{C}$, $p=60\text{ bar}$) und unter Verwendung des Katalysators $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$ nach 3h und nach 24h.	139
Abb. 71 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) einer Probe nach 24h ($T=160\text{ }^\circ\text{C}$, $p=20\text{ bar}$).	140

Verzeichnisse

Abb. 72 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (Toluen-d8) Spektren nach der thermischen Zersetzung der Addukte ($T=200^\circ\text{C}$, $t=4\text{h}$).....	141
Abb. 73 NMR-Spektroskopisch nachgewiesene Nebenreaktionen bei der thermischen Zersetzung der Et_3N -Addukte bei $T=200^\circ\text{C}$ für 4h.....	142
Abb. 74 Empfohlener Arbeitsbereich für die Auswahl von Temperatur und Druck....	144
Abb. 75 UV-Vis-Spektrum der CH_2Cl_2 -Lösung nach der Hydrodehalogenierung (24h) von Et_3NBCl_3 bei $T=130^\circ\text{C}$ ($\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$), (der Komplex ist bekannt durch ^[171]).	147
Abb. 76 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ vom verwendeten Lösungsmittel bei ($T=160^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2)=60\text{bar}$, Kat: $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$). .	148
Abb. 77 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren der Hydrodehalogenierung von Et_3NBCl_3 und $\text{Me}_2\text{EtNBCl}_3$ nach 1h bei $T=160^\circ\text{C}$ ohne Wasserstoff. Als Lösungsmittel wurde Et_3N bzw. Me_2EtN verwendet.....	149
Abb. 78 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): Zeitaufgelöste Abnahme der $\text{Me}_2\text{EtNBCl}_3$ -Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von $\delta=10,9$ ppm unter der Bildung von $\text{Me}_2\text{EtNBHCl}_2$ ($\delta=5,24$ ppm) und $\text{Me}_2\text{EtNBH}_2\text{Cl}$ ($-0,6$ ppm). Ebenfalls dargestellt ist die Zunahme des $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ und des $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ -Addukts während der Reaktion....	150
Abb. 79 Radikalische Hydrodehalogenierung über eine Reduktion der BCl-Bindung durch α -Aminoalkylradikale.....	152
Abb. 80 Mechanismus der Hydrierung ungesättigter Carbonylverbindungen durch das System Pd/C- Et_3N . ^[177]	156
Abb. 81 Übertragung des von Y. Coquerel postulierten Mechanismus auf die Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3 im System $\text{Ni}_3\text{B-Et}_3\text{N}$	157
Abb. 82 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6)-Spektren (zeitlicher Verlauf der $\text{Et}_3\text{NBH(D)Cl}_2$ Bildung bei $T=100^\circ\text{C}$, $p(\text{D}_2)=30$ bar).....	159
Abb. 83 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren (zeitlicher Verlauf der Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3 unter Beaufschlagung von D_2 bei $T=130^\circ\text{C}$ und $p(\text{D}_2)=30$ bar).....	160
Abb. 84 ^2H -NMR Spektren: zeitlicher Verlauf der Umsetzung von Et_3N mit D_2 bei $T=130^\circ\text{C}$, $p(\text{D}_2)=30$ bar.....	162
Abb. 85 Vergleich zeitabhängiger Stoffmengenanteile von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ bei einer Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_3 ($T=130^\circ\text{C}$, $p\text{H}_2=10$ bar) bei verschiedenen Zusammensetzungen.....	163
Abb. 86 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): Zusammensetzung der in der Et_3N -Falle aufgefangenen Produkte.....	165

Verzeichnisse

Abb. 87 Oben: Vergleich der ^1H NMR (D_2O) Spektren einer BH_3NH_3 Referenzprobe und dem ^1H NMR des Austauschprodukts; Unten: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (D_2O).	168
Abb. 88 Fließschema des BNH_x -Abfallrecyclings in Kombination mit der Chloralkalielektrolyse.	182
Abb. 89 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) einer Reaktionslösung vor und nach der Zugabe von Et_3N	190
Abb. 90 ^1H NMR (C_6D_6) der Methylenprotonen in Et_3BX_3 -Addukten im Vergleich. .	194
Abb. 91 ^{11}B NMR (C_6D_6) der Et_3NBX_3 -Addukte im Vergleich.	195
Abb. 92 ^1H NMR (CDCl_3) nach 4h ($T=130\text{ }^\circ\text{C}$, 18 mg $\text{Ni}_3\text{B-EtOH-NiCl}_2$, ohne Wasserstoff).	207
Abb. 93 ^1H NMR (Toluen-d8) der CH_3 - und der CH_2 -Region der Zersetzungsproben	208
Abb. 94 ^{13}C NMR (Toluene-D8) nach der thermischen Zersetzung der Addukte.	209
Abb. 95 Kalibriergerade des ^{11}B NMR mit einem externen Standard.	212
Abb. 96 Mögliche Zersetzungsprodukte, die durch eine thermische Zersetzung der Et_3N -Addukte entstehen können.	216

Liste verwendeter Chemikalien

11 Liste verwendeter Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit	Cas Nr.
Triethylamin	Riedel-deHaen	>99%	[121-44-8]
Trimethylamin	GHC	99,5%	[75-50-3]
Dimethylethylamin	ABCR	>99%	[598-56-1]
Borrichlorid	Linde	99,999	[10294-34-5]
Bortribromid	Aldrich	>99,99	[10294-33-4]
Bortriiodid	Aldrich	95,0	[13517-10-7]
Wasserstoff	Praxair	99,999	
Stickstoff	Praxair	99,999	
Argon	Praxair	99,999	
Chlorwasserstoff	Linde	99,999	[7647-01-0]
Bromwasserstoff	Air Liquide	99,8	[10035-10-6]
Ammoniumsulfat	ABCR	>99	[7783-20-2]
Triethylaminboran	Aldrich	>99	[1722-26-5]
Borazan	Aldrich	>97	[13774-81-7]
Natriumborhydrid	ABCR	>98,0	[16940-66-2]
Lithiumborhydrid	Aldrich	>95	[16949-15-8]
Natriumbordeuterid	Aldrich	>98	[15681-89-7]
Nickel-II-iodid	Aldrich	99,99	[13462-90-3]
Nickelacetattetrahydrat	Aldrich	>98	[6018-89-9]
Nickelchloridhexahydrat	Omikron	>99	[7791-20-0]
Kupfer-II-oxid	ABCR	99,99	[1317-38-0]
Nickel-II-oxid	ABCR	99,99	[1313-99-1]
Aluminiumchlorid	ABCR	99,99	[7446-70-0]
Aluminiumbromid	ABCR	99,99	[7727-15-0]
Calciumhydrid	Fluka	>95	[7789-78-8]
Schwefelkohlenstoff	Aldrich	>99	[75-15-0]
Toluol	J.T. Baker	>99,9	[108-88-3]
Methylenchlorid	Merck	>99,9	[75-09-2]
Hexan	GPR Rectapur	>95	[110-54-3]
Ethanol	VWR	99,9	[64-16-5]
Methanol	Th-Geyer-GmbH	99,8	[67-56-1]
Glycerin	Merck	>99	[56-81-5]
Diethylether	VWR	>99	[60-29-7]
Chloroform-d	Aldrich	99,96	[865-49-6]
Benzol-D ₆	Aldrich	99,96	[1076-43-3]
THF-D ₈	Aldrich	99,5	[1693-74-9]
THF	Aldrich	>99,8	[109-99-6]
DMSO-D ₆	Aldrich	99,96	[2206-27-1]
Toluol-D ₈	Aldrich	99,96	[2037-26-5]
BF ₃ OEt ₂	Fluka	xx	[109-63-7]

12 Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

.....

.....

.....

.....

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Datum, Unterschrift

13 Literaturverzeichnis

- ¹ VDE-Studie: Energiespeicher für die Energiewende, **2012**.
- ² R.Wurster, M.Zerta, C.Stiller und J.Wolf, *Energie-Infrastruktur 21* **2010**, 2.Ed.
- ³ IT Wissen- Das große Online-Lexikon für Informationstechnologie, Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung, Stand 25.03. 2013.
- ⁴ M. Hirscher, *Handbook of Hydrogen Storage* **2010**, 1.Ed.
- ⁵ S. Geitmann, *Wasserstoff & Brennstoffzellen* **2002**, Books on Demand GmbH.
- ⁶ B. Panella, M. Hirscher, H. Pütter, U. Müller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 520-524.
- ⁷ B. Bogdanović, M. Schwickardi, *Journal of Alloys and Compounds* **1997**, *253*, 1-9.
- ⁸ C. Weidenthaler, A. Pommerin, M. Felderhoff, B. Bogdanovic, F. Schüth, *Phys. Chem. Chem. Phys* **2003**, *5*, 5149–5153.
- ⁹ M. Felderhoff, K. Klementiev, W. Grunert, B. Spliethoff, B. Tesche, J. M. von Bellosta Colbe, B. Bogdanovic, M. Hartel, A. Pommerin, F. Schüth et al., *Phys. Chem. Chem. Phys* **2004**, *6*, 4369–4374.
- ¹⁰ J. Goubeau, H. Kallfass, *ZAAC*. **1959**, *299*,160-169.
- ¹¹ W.Koch, AMES POWER, *EAS Statusseminar* **2012**, 7. Feb. Berlin.
- ¹² P. Martelli, R. Caputo, A. Remhof, P. Mauron, A. Borgschulte, A. Züttel, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7173-7177.
- ¹³ S. G. Shore, R.W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6084-6085.
- ¹⁴ A. Karkamkar, C. Aardahl, T.Autrey, *Mater. Matters* **2007**, *2*, 1-32.
- ¹⁵ S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, *Catal.Today* **2007**, *120*, 246–256.
- ¹⁶ The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs, *The National Academies Press*, Washington DC, **2004**.
- ¹⁷ T. Headen, <http://www.cellaenergy.com> “Commercialization of AB for Hydrogen Storage”, **2012**.
- ¹⁸ S. Hausdorf, F. Baitalow, G. Wolf, F. Mertens, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 608–614.
- ¹⁹ L. G. Sneddon, *Amineborane Based Chemical Hydrogen Storage - Final Report*, University of Pennsylvania, Web Adresse:

Literaturverzeichnis

<http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/1011765-AlgU1x/>.

- ²⁰ W.J. Shaw, J.C. Linehan, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, C. Yonker, D. M. Camaioni R.T. Baker, T. Autrey, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7603-7606.
- ²¹ J. Baumann, F. Baitalow, G. Wolf, *Thermochim. Acta* **2005**, *430*, 9-14.
- ²² F. Baitalow, J. Baumann, G. Wolf, K. Jaenicke-Rößler, G. Leitner, *Thermochim. Acta* **2002**, *391*, 159–168.
- ²³ S. Gadipelli, J. Ford, W. Zhou, H. Wu, T. J. Udovic, T. Yildirim, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6043–6047.
- ²⁴ Y. Peng, T. Ben, Y. Jia, D. Yang, H. Zhao, S. Qiu, X. Yao, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25694–25700.
- ²⁵ P. V. Ramachandran, P. D. Gagare, *Inorg. Chem* **2007**, *46*, 7810–7817.
- ²⁶ N. C. Smythe, J. C. Gordon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 509-521.
- ²⁷ H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 205–209.
- ²⁸ a) H.Jenkner, *Great Britain Pat.*, 927552, **1963**; b) H.Jenkner DE 1142589, **1963**
- ²⁹ B. L. Davis, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, M. H. Matus, B. Scott, F. H. Stephens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6812–6816.
- ³⁰ http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review09/st_17_burrell.pdf
- ³¹ A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson, M. Vasiliu, *Science* **2011**, *331*, 1426–1429.
- ³² L. R. Grant, J. E. Flanagan, *US Pat.*, 4381206, **1983**.
- ³³ R. J. Gillespie, T. E. Peel, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1971**, *9*, 1-24 .
- ³⁴ R. J. Gillespie, T. E. Peel, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5173–5178.
- ³⁵ G. P. Smith, A. S. Dworkin, R. M. Pagni, S. P. Zingg, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 525–530.
- ³⁶ D. Farcasiu, S. L. Fisk, M. T. Melchior, K. D. Rose, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 453–457.
- ³⁷ G. A. Olah, G. K. S. Prakash, Á. Molnár, J. Sommer, *Superacid Chemistry*, Second ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2009**.
- ³⁸ G. M. Kramer, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 298–302.
- ³⁹ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: 7th Edition, Wiley-VCH Verlag

- GmbH & Co. KGaA, **2011**.
- ⁴⁰ N. R. Delue, J. C. Crano, PPG Industries, Inc., US 4210631, **1980**.
- ⁴¹ J. C. Crano, PPG Industries, Inc., US 4213948, **1980**.
- ⁴² R. Baldwin, R. Washburn, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3549–3550.
- ⁴³ M. Mittakanti, K.W. Morse, *Main Group Met. Chem.* **1996**, *19*, 727.
- ⁴⁴ B.S. Burnham, *Cur. Med. Chem.* **2005**, *12*, 1995.
- ⁴⁵ F. H. Stephens, V. Pons, R. Tom Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626.
- ⁴⁶ R. G. Potter, D. M. Camaioni, M. Vasiliu, D. A. Dixon, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10512–10521.
- ⁴⁷ D. T. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 20–22.
- ⁴⁸ J. R. Elliott, E. M. Boldebuck, G. F. Roedel, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5047–5052.
- ⁴⁹ J. V. B. Kanth, H. C. Brown, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1795–1802.
- ⁵⁰ H. C. Brown, P. A. Tierney, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1552–1558.
- ⁵¹ A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1199–1203.
- ⁵² D. F. Gaines, J. C. Kunz, M. J. Kulzick, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3336–3338.
- ⁵³ R. Soundararajan, D. S. Matteson, *Organometallics* **1995**, *14*, 4157–4166.
- ⁵⁴ F. J. Urbano, J. M. Marinas, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 329–345.
- ⁵⁵ P. Kulkarni, S. Deshmukh, V. Kovalchuk, J. d'Itri, *Catal. Lett.* **1999**, *61*, 161–166.
- ⁵⁶ J. S. Campbell, C. Kemball, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 809–820.
- ⁵⁷ M. A. Aramendía, V. Boráu, I. M. García, C. Jiménez, F. Lafont, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano, *J. Catal.* **1999**, *187*, 392–399.
- ⁵⁸ M. A. Aramendía, V. Boráu, I. M. García, C. Jiménez, J. M. Marinas, F. J. Urbano, *Appl. Catal., B* **1999**, *20*, 101–110.
- ⁵⁹ E. N. Balko, E. Przybylski, F. von Trentini, *Appl. Catal., B* **1993**, *2*, 1–8.
- ⁶⁰ B.M. Trost, I. Fleming (Eds.) *Comprehensive organic Chemistry: 8th Edition*, Pergamont Press, Oxford, **1991**.
- ⁶¹ J. B. Hoke, G. A. Gramiccioni, E. N. Balko, *Appl. Catal., B* **1992**, *1*, 285–296.

Literaturverzeichnis

- ⁶² C. A. Marques, O. Rogozhnikova, M. Selva, P. Turndo, *J. Mol. Catal.* **1995**, *96*, 301.
- ⁶³ M. J. Morra, V. Borek, J. Koolpe, *J. Environ. Qual.* **2000**, *29*, 706.
- ⁶⁴ H. I. Schlesinger, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 4321–4332.
- ⁶⁵ A. Stock, *Gmelin B:S.Vol.1*, 4.1.3, Seite 104-109.
- ⁶⁶ J. Cueilleron, J. L. Reymonet, *Bull. Soc. Chim. France* **1967**, 1367-1370.
- ⁶⁷ D. T. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 20–22.
- ⁶⁸ American Potash & Chem Corp, GB 852312, **1958**.
- ⁶⁹ H. W. Myers, R. F. Putnam, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 655–657.
- ⁷⁰ E. C. Ashby, Ethyl Corp., US3094562, **1963**.
- ⁷¹ Imperial Chemical Industries Ltd. , GB861760, **1961**.
- ⁷² Proc. EUROPACAT-I Congress, Montpellier, **1993**, 645.
- ⁷³ C. Chan, A. Gellman, *Catal. Lett.* **1998**, *53*, 139–143.
- ⁷⁴ M. Buelow, G. Zhou, A. Gellman, B. Immaraporn, *Catal. Lett.* **1999**, *59*, 9–13.
- ⁷⁵ J. B. Hoke, G. A. Gramiccioni, E. N. Balko, *Appl. Catal., B* **1992**, *1*, 285–296.
- ⁷⁶ M. A. Aramendía, V. Boráu, I. M. García, C. Jiménez, J. M. Marinas, F. J. Urbano, *Appl. Catal., B* **1999**, *20*, 101–110.
- ⁷⁷ E.-J. Shin, M. A. Keane, *Appl. Catal., B* **1998**, *18*, 241–250.
- ⁷⁸ A. Suzdorf, S. Morozov, N. Anshits, S. Tsiganova, A. Anshits, *Catal. Lett.* **1994**, *29*, 49–55.
- ⁷⁹ M. A. Aramendía, V. Boráu, I. M. García, C. Jiménez, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano, *Appl. Catal., B* **2003**, *43*, 71–79.
- ⁸⁰ J. Lalevée, X. Allonas, J. P. Fouassier, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *454*, 415–418.
- ⁸¹ J. Lalevée, J. P. Fouassier, N. Blanchard, K. U. Ingold, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511*, 156–158.
- ⁸² D. Bethell (Ed.) *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press, **1991**.
- ⁸³ D. Griller, J. A. Howard, P. R. Marriott, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 619–623.

Literaturverzeichnis

- ⁸⁴ J. in Choe, M. Srinivasan, R. L. Kuczkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4703–4707.
- ⁸⁵ D. D. M. Wayner, D. J. McPhee, D. Griller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 132–137.
- ⁸⁶ M. T. Mock, R. G. Potter, M. J. O'Hagan, D. M. Camaioni, W. G. Dougherty, W. S. Kassel, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11914–11928.
- ⁸⁷ T. W. Russell, D. M. Duncan, S. C. Hansen, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 551–552.
- ⁸⁸ T. W. Russell, R. C. Hoy, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2018–2019.
- ⁸⁹ R. Paul, P. Buisson, N. Joseph, *Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44*, 1006–1010.
- ⁹⁰ C. A. Brown, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1003–1005.
- ⁹¹ W. Strohmeier, M. Pfohler, H. Syeigerwald, *Z. Naturforsch, B: Anorg. Chem., Org. Chem.*, **1977**, *32B*, 1461.
- ⁹² H. H. Seltzman, B. D. Berrang, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3083–3086.
- ⁹³ B. Mahdavi, P. Chambrion, J. Binette, E. Martel, J. Lessard, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 846–852.
- ⁹⁴ S.-T. Wong, J.-F. Lee, J.-M. Chen, C.-Y. Mou, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *165*, 159–167.
- ⁹⁵ J. Choi, N. M. Yoon, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1057–1060.
- ⁹⁶ C. M. Belisle, Y. M. Young, B. Singaram, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5595–5598.
- ⁹⁷ B. Mahdavi, P. Chambrion, J. Binette, E. Martel, J. Lessard, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 846–852.
- ⁹⁸ Y. Okamoto, E. Matsunaga, T. Imanaka, S. Teranishi, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 565–568.
- ⁹⁹ M. R. Euerby, R. D. Waigh, *Synth. Commun.* **1986**, *16*, 779–784.
- ¹⁰⁰ T. G. Back, K. Yang, H. R. Krouse, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1986–1990.
- ¹⁰¹ F. Escalettes, D. Florentin, A. Marquet, C. Canlet, J. Courtieu, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7499–7502.
- ¹⁰² M. A. Aramendía, V. Boráu, I. M. García, C. Jiménez, F. Lafont, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano, *J. Catal.* **1999**, *187*, 392–399.
- ¹⁰³ C. H. Bartholomew, A. H. Uken, *Appl. Catal.* **1982**, *4*, 19–29.
- ¹⁰⁴ T. W. Russell, R. C. Hoy, J. E. Cornelius, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3552–3553.

Literaturverzeichnis

- ¹⁰⁵ C. A. Brown, V. K. Ahuja, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 0, 553–554.
- ¹⁰⁶ J. Legrand, S. Gota, M.-J. Guittet, C. Petit, *Langmuir* **2002**, 18, 4131–4137.
- ¹⁰⁷ K. Molvinger, M. Lopez, J. Court, P. Y. Chavant, *Appl. Catal., A* **2002**, 231, 91–98.
- ¹⁰⁸ G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 474–477.
- ¹⁰⁹ M. H. Rei, L. L. Sheu, Y. Z. Chen, *Appl. Catal.* **1986**, 23, 281–290.
- ¹¹⁰ H. Destefanis, D. Acosta, E. Qonzo, *Catal. Today* **1992**, 15, 555–564.
- ¹¹¹ K. Portnoi, V. Romashov, V. Chubarov, M. Levinskaya, S. Salibekov, *Powder Metall MET C+* **1967**, 6, 99–103.
- ¹¹² L. Marosi, G. Benczúr-ürmössy, H. J. Becher, *Zaac* **1971**, 386, 47-58.
- ¹¹³ H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. R. Hoekstra, E. K. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 215–219.
- ¹¹⁴ R. Paul, P. Buisson, N. Joseph, *Ind. Eng. Chem.* **1952**, 44, 1006–1010.
- ¹¹⁵ J. Yu, L. Wang, Y. Wang, H. Dong, H. Yang, *J. Elec. Soc.* **2004**, 151, A1124.
- ¹¹⁶ B. Mahdavi, P. Los, M. J. Lessard, J. Lessard., *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 2268–2277.
- ¹¹⁷ L. J. E. Hofer, J. F. Shultz, R. D. Panson, R. B. Anderson, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1783–1785.
- ¹¹⁸ W. Chuan, B. Ying, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2007**, 17, 1002-1005.
- ¹¹⁹ W. Shiqiang, L. Zhongrui, Z. Xinyi, C. Changrong, L. Wenhan, W. Xiaoguang, H. Chin., *Sci. Bull.*, **2001**, 46, 471-473.
- ¹²⁰ L. J. E. Hofer, J. F. Shultz, R. D. Panson, R. B. Anderson, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1783–1785.
- ¹²¹ A. Corrias, G. Ennas, G. Licheri, G. Marongiu, G. Paschina, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 363–366.
- ¹²² A. Corrias, G. Ennas, A. Musinu, G. Marongiu, G. Paschina, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1722–1726.
- ¹²³ Y. Okamoto, Y. Nitta, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1979**, 75, 2027–2039.
- ¹²⁴ J. Tamaki, H. Takagaki, T. Imanaka, *J. Catal.* **1987**, 108, 256–258.

- ¹²⁵ Dissertation Kristine Karpfenberger, **2005**.
- ¹²⁶ J. Chen, D. Ci, R. Wang, J. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*, 3300–3309.
- ¹²⁷ Z. Wu, M. Zhang, Z. Zhao, W. Li, K. Tao, *J. Catal.* **2008**, *256*, 323–330.
- ¹²⁸ C. Sun, Z. Wu, Y. Mao, X. Yin, L. Ma, D. Wang, M. Zhang, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 792–798.
- ¹²⁹ M. Yale, C. Keen, N. A. Bell, P. K. P. Drew, M. Cooke, *Appl. Organometal. Chem.* **1995**, *9*, 297–303.
- ¹³⁰ P. C. Maybury, R. W. Mitchell, M. F. Hawthorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 534–535.
- ¹³¹ P. Kukula, V. Gabova, K. Koprivova, P. Trtik, *Catal. Today* **2007**, *121*, 27–38.
- ¹³² W. Li, J. J. Vajo, R. W. Cumberland, P. Liu, S.-J. Hwang, C. Kim, R. C. Bowman, *J. Phys. Chem. Lett.* **2009**, *1*, 69–72.
- ¹³³ P. Cividino, J. Masson, K. Molvinger, J. Court, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 3049–3052.
- ¹³⁴ J. Aubry, G. Monnier, *Bull. Soc. Chim. France* **1955**, *482*, 1138/9.
- ¹³⁵ R. T. Sanderson, *Science (Lancaster Pa.)* **1951**, *114*, 670.; R. T. Sanderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 272–274.
- ¹³⁶ G. N. Schrauzer, E. Wiberg, *Naturwissenschaften.* **1955**, *0*, 438.
- ¹³⁷ G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Langmuir* **1994**, *10*, 4726–4730.
- ¹³⁸ A. J. Churchard, M. K. Cyranski, L. Dobrzycki, A. Budzianowski, W. Grochala, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1973–1978.
- ¹³⁹ P. J. Desrochers, S. LeLievre, R. J. Johnson, B. T. Lamb, A. L. Phelps, A. W. Cordes, W. Gu, S. P. Cramer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7945–7950.
- ¹⁴⁰ M. Kandiah, G. S. McGrady, A. Decken, P. Sirsch, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8650–8652.
- ¹⁴¹ T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 263–293.
- ¹⁴² W.-D. Deckwer, A. Schumpe, *Chem. Ing. Tech.* **1983**, *55*, 591–600.
- ¹⁴³ N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones, B. D. McNicol, *Catal. Rev.* **1982**, *24*, 233–309.

- ¹⁴⁴ H. Hattori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 537–558.
- ¹⁴⁵ P. Malet in *Studies in Surface Science and Catalysis: Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts Part B: Chemisorption of Probe Molecules* (Ed.: J.L.G. Fierro), Elsevier, **1990**.
- ¹⁴⁶ K. Christmann, R. J. Behm, G. Ertl, M. A. Van Hove, W. H. Weinberg *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4168–4184.
- ¹⁴⁷ T. Engel, K. H. *Surf. Sci.* **1981**, *109*, 140–166.
- ¹⁴⁸ C. Nyberg, C. G. Tengstål, *Solid State Commun.* **1982**, *44*, 251–254.
- ¹⁴⁹ H. Conrad, G. Ertl, E.E. Latta, *Surf. Sci.* **1974**, *41*, 435–446.
- ¹⁵⁰ K. Christmann, *Surf. Sci. Rep.* **1988**, *9*, 1–163.
- ¹⁵¹ M. Wang, H. Li, Y. Wu, J. Zhang, *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 2954–2964.
- ¹⁵² T. J. Marks, W. J. Kennelly, J. R. Kolb, L. A. Shimp, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2540–2546.
- ¹⁵³ K. Molvinger, M. Lopez, J. Court, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *150*, 267–273.
- ¹⁵⁴ Bachelorarbeit Christian Schmidt, **2011**.
- ¹⁵⁵ L. Kavan, M. Grätzel, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A39-A42.
- ¹⁵⁶ J. L. Allen, T. R. Jow, J. Wolfenstine, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2108–2111.
- ¹⁵⁷ E. Wiberg, *Naturwissenschaften* **1948**, *35*, 212-218.
- ¹⁵⁸ L. F. Hohnstedt, G. W. Schaeffer, *Adv. Chem.* **1961**, *32*, 232-240
- ¹⁵⁹ L. I. Zakharkin, V. A. Ol'shevskaya, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1996**, *26*, 921–923.
- ¹⁶⁰ H. C. Brown, H. W. Pearsall, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 191–195.
- ¹⁶¹ N. Nambu, N. Hiraoka, K. Shigemura, S. Hamanaka, M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 3637–3640.
- ¹⁶² Y. Okami, N. Otani, D. Katoh, S. Hamanaka, M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 1860–1864.
- ¹⁶³ H. H. Kaveler, C. J. Monroe, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 2421–2426.
- ¹⁶⁴ E. Brunner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 798-805.

Literaturverzeichnis

- ¹⁶⁵ J. N. G. Faulks, N. N. Greenwood, J. H. Morris, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 329–333.
- ¹⁶⁶ Studienarbeit Christian Reller, **2009**.
- ¹⁶⁷ B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3480-3485.
- ¹⁶⁸ Y. Yamamoto, K. Miyamoto, J. Umeda, Y. Nakatani, T. Yamamoto, N. Miyaura, *J. Org. Met. Chem.* **2006**, *691*, 4909–4917.
- ¹⁶⁹ Diplomarbeit Christian Reller, **2010**.
- ¹⁷⁰ M. Baaz, V. Gutmann, L. Hübner, *Monatshefte für Chemie* **1960**, *91*, 694-702.
- ¹⁷¹ M. Baaz, V. Gutmann, J. R. Masaguer, *Monatshefte für Chemie* **1961**, *92*, 582-589.
- ¹⁷² K. N. Tandon, A. K. Mishra, R. G. Mishra, *J. Ind. Chem. Soc.* **1982**, *59*, 283-288.
- ¹⁷³ J.-M. Savéant in *Adv. Phys. Org. Chem.* (Ed.: D. Bethell), *Academic Press*, **1991**.
- ¹⁷⁴ D. D. M. Wayner, J. J. Dannenberg, D. Griller, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 189–191.
- ¹⁷⁵ G. E. Stokker, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3179–3182.
- ¹⁷⁶ R. McCrindle, G. Ferguson, G. J. Arsenault, A. J. McAlees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, *0*, 571–572.
- ¹⁷⁷ A. Haskel, E. Keinan, E. Negishi (Ed.), *Handbook of Organopalladium Chemistry in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, **2002**, *2*, 2767-2782.
- ¹⁷⁸ Y. Coquerel, P. Brémond, J. Rodriguez, *J. Org. Chem.* **2007**, *692*, 4805–4808.
- ¹⁷⁹ B. L. Davis, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, M. H. Matus, B. Scott, F. H. Stephens, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6812-6816.
- ¹⁸⁰ R. Kirchheiner, M. Köhler, U. Heubner, *Werkstoffe und Korrosion* **1992**, *43*, 181-190. und D.C Agarwal: Neue Anwendung der Superlegierung Alloy 59 in der Rauchgaswäsche, ThyssenKrupp techforum, Juli 2005.
- ¹⁸¹ <http://www.tab-beim-bundestag.de/de/pdf/publikationen/berichte/TAB-Arbeitsbericht-ab147.pdf>
- ¹⁸² T. Wideman, L. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1002–1003.
- ¹⁸³ J. M. Miller, M. Onyszchuk, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 1518–1523.
- ¹⁸⁴ P. N. Gates, E. J. McLaughlan, E. F. Mooney, *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 1445–1448.
- ¹⁸⁵ A. Fox, J. S. Hartman, R. E. Humphries, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, *0*, 1275–1283.

Literaturverzeichnis

- ¹⁸⁶ G. E. Ryschkewitsch, W. H. Myers, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1975**, *5*, 123–134.
- ¹⁸⁷ J. N. G. Faulks, N. N. Greenwood, J. H. Morris, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 329–333.