

Methylguanidiniumborhydrid: eine ionische Flüssigkeit mit kovalent gebundenem Wasserstoff als Wasserstoffspeichermaterial**

Amir Dorodian, Joachim E. Dengler, Alexander Genest, Notker Rösch und Bernhard Rieger*

Wasserstoff tritt immer mehr als eine „saubere“ Alternative für fossile Energieträger in den Vordergrund.^[1] Voraussetzung für die Anwendung von Wasserstoff in Transportssystemen ist die Entwicklung effizienter chemischer Wasserstoffspeichermaterialien, die Wasserstoff reversibel unter Betriebsbedingungen aufnehmen und freisetzen können. Diesbezüglich wurde Ammoniakboran (NH_3BH_3) aufgrund seiner hohen Wasserstoffspeicherkapazität (19.6 Gew.-%) in den letzten Jahren intensiv erforscht.^[2–11] Bis jetzt existieren jedoch nur sehr wenige Arbeiten, in denen chemische Wasserstoffspeichermaterialien mit den Vorteilen ionischer Flüssigkeiten – niedriger Dampfdruck, hohe Dichte und niedrige Viskosität – verbunden werden.^[12]

Hier stellen wir mit Methylguanidiniumborhydrid ($\text{N}_3\text{H}_8\text{C}^+\text{BH}_4^-$ (**1**)) eine ionische Flüssigkeit vor (Schmp. -5°C , Dichte $\varsigma(20^\circ\text{C}) = 0.95 \text{ g mL}^{-1}$), die 9.0 Gew.-% Wasserstoff unter thermischen und katalytischen Bedingungen freisetzen kann. Sie ist damit unseres Wissens die erste ionische Flüssigkeit mit einer hohen Wasserstoffspeicherkapazität. Wir stellen einen

Vergleich von **1** mit Guanidiniumborhydrid ($\text{N}_3\text{H}_6\text{C}^+\text{BH}_4^-$ (**2**)) an, das mit 10.7 Gew.-% Wasserstoff ein hohes Potential für Anwendungen als Wasserstoffspeicher hat.

Die Synthese von **2** durch Ionenaustausch zwischen $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ und Guanidiniumcarbonat in Wasser oder durch Reaktion von NaBH_4 mit Guanidiniumsulfat in Isopropylalkohol wurde von Titov et al. beschrieben.^[13,14] Wir konnten **1** und **2** durch Salzmetathese synthetisieren. Zur Synthese von **2** werden Guanidiniumchlorid und Natriumborhydrid in THF bei 0°C suspendiert, was zur Bildung von zwei Phasen führt. Die obere Phase besteht aus THF, die untere enthält Guanidiniumborhydrid mit 2.5 Äquivalenten THF (NMR-spektroskopisch bestimmt, CD_2Cl_2 als externe Referenz). Dasselbe Vorgehen mit Methylguanidiniumchlorid und Natriumbor-

hydrid liefert **1** als gelbe viskose Flüssigkeit. Im Festkörper liegt **2** in Form von BH_4^- - und $(\text{NH}_2)_3\text{C}^+$ -Ionen vor, die durch Diwasserstoffbindungen verbrückt sind.^[15]

Kinetikexperimente zur Freisetzung von H_2 aus **1** und **2** wurden in homogenen Diglyme-Lösungen durchgeführt, wobei der entstehende Wasserstoff volumetrisch bestimmt wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydrierung hängt dabei von der Temperatur, Konzentration und Art des Katalysators ab (Abbildung 1). Während der Dehydrierung

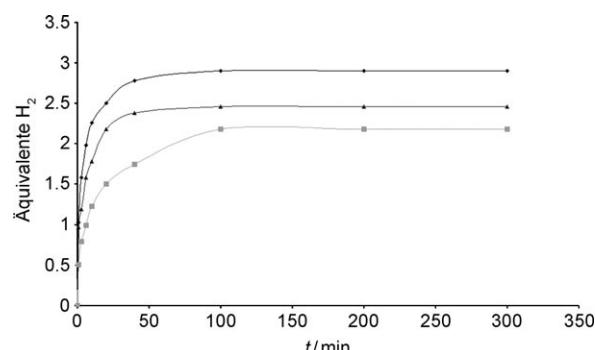


Abbildung 1. Kinetik der Freisetzung von H_2 bei der katalytischen (Wilkinson-Katalysator, FeCl_2) und thermischen Zersetzung von **1**.

◆ Wilkinson-Katalysator, ▲ FeCl_2 , ■ thermische Zersetzung.

von **1** fällt aus der gelblichen Lösung ein weißer Feststoff aus. Die kinetischen Messungen ergeben, dass sich in Gegenwart von Wilkinson-Katalysator oder FeCl_2 bei 75°C in homogener Diglyme-Lösung innerhalb von 20 min 2.9 bzw. 2.4 Äquivalente Wasserstoff entwickeln (Tabelle 1). Durch Kupplung von Hydrid und Proton können theoretisch vier Äquivalente H_2 freigesetzt werden, wobei eine direkte Bildung von B-N-Bindungen resultiert (B-N-Dehydriokupplung).

Bei der katalytischen Zersetzung von **2**, ebenfalls in homogener Lösung, entstehen mit dem Wilkinson-Katalysator 3.9 Äquivalente (10.3 Gew.-%) und mit FeCl_2 2.0 Äquivalente (5.3 Gew.-%) Wasserstoff. Dies lässt vermuten, dass es mit besseren Katalysatoren auch für **1** gelingen sollte, H_2 quantitativ und mit vertretbaren Geschwindigkeiten freizu-

Tabelle 1: Menge an freigesetztem Wasserstoff bei rein thermischer und bei katalytischer Zersetzung von **1**.

Katalysator	T	Äquiv. H_2
Wilkinson-Kat. (1 Mol-%)	75°C	2.9
FeCl_2 (1 Mol-%)	75°C	2.4
– (thermisch)	75°C	2.3

[*] A. Dorodian, J. E. Dengler, Prof. B. Rieger

Technische Universität München
WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2891-3571
E-Mail: rieger@tum.de
Homepage: <http://www.makro.ch.tum.de/>

A. Genest, Prof. N. Rösch
Technische Universität München, Department Chemie
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)

[**] Wir danken Dr. G. Raudaschl-Sieber für die ^{11}B -Festkörper-NMR-Spektren sowie Dr. C. Anderson und Dr. S. Vagin für hilfreiche Anregungen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905359> zu finden.

setzen. Jedoch sind die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten insbesondere für **1** noch zu gering für eine praktische Anwendung.

Thermogravimetrische (TGA) und kalorimetrische Untersuchungen (DSC) von **2** wurden kürzlich von Groshens und Hollins vorgestellt.^[15b] Unsere TGA-MS-Analyse von **1** und **2** ergibt Massenverluste von 10.84 % (theoretisch durch Dehydrokupplung zugänglich: 8.97%)^[16] bzw. 10.64 % (theoretisch: 10.65 %) im Temperaturbereich zwischen 40 °C und 180 °C, gefolgt von einer Schulter bis 200 °C, deren Ursache jedoch nicht mehr in einer Dehydrokupplung liegt. Die Reinheit des entstandenen Gases wurde durch gekoppelte TGA-MS-Analyse im Molekülmassenbereich von 2 g mol⁻¹ bis 60 g mol⁻¹ untersucht. Im Temperaturbereich von 40 °C bis 120 °C konnte außer Wasserstoff keine weitere Substanz detektiert werden (Abbildung 2). Bei weiterem Heizen von

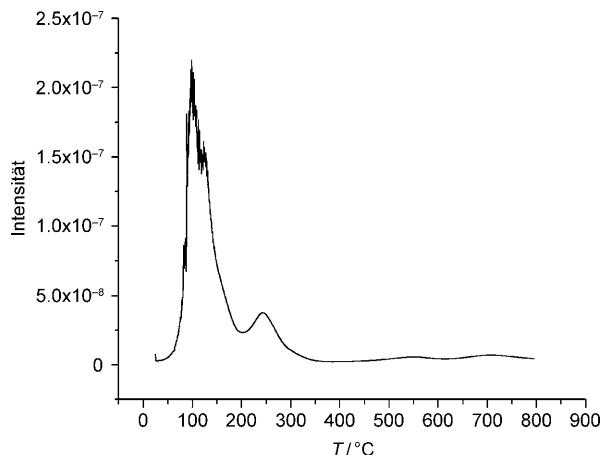


Abbildung 2. Freisetzung von H₂ bei der thermischen Zersetzung von **1** während TGA-MS-Messungen.

120 °C auf 580 °C zeigten sich zusätzlich zum entstehenden Wasserstoff Spuren von Ammoniak. Weiterer Massenverlust zeigt sich für beide Substanzen bis 800 °C unter Freisetzung größerer Moleküle ($m/z > 60$).

Die DSC-Kurve von **1** zeigt zwei exotherme Signale, die durch einen endothermen Prozess bei 80 °C separiert sind (siehe die Hintergrundinformationen). Die exotherme H₂-Freisetzung wird durch mehrere Phasenübergänge überlagert, von denen nur das Signal bei 80 °C direkt zu sehen ist. Diese enthalpischen Prozesse sind jedoch nicht leicht zu kompensieren. Die gesamte freigesetzte Energie (ΔQ) für **1** wird durch Integration der DSC-Kurve über den Bereich von 20 °C bis 200 °C auf -85 kJ mol^{-1} bestimmt. Für die thermische Zersetzung von **2** ergibt sich, ebenfalls zwischen 20 °C und 200 °C, eine freigesetzte Energie von $\Delta Q = -67 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Während der Dehydrierung von **1** und **2** in Diglyme fällt kontinuierlich ein weißer Feststoff aus. In Lösung verbleibt nur unverbrauchter Ausgangsstoff (NMR-spektroskopisch bestimmt). Die erhaltenen unlöslichen Produkte wurden mit ¹¹B-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Das ¹¹B-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum des thermischen Zersetzungprodukts von **1** zeigt Signale bei $\delta = -38, -27, -15$,

-1 und 10 ppm. Die ¹¹B-NMR-Spektren von **2** zeigen Signale im gleichen Verschiebungsbereich, die aber infolge der besseren Reaktivität von **2** intensiver sind. Alle drei Produkte der katalytischen und thermischen Zersetzung von **2** zeigen zwei Hauptsignale bei $\delta = -39$ und -4 ppm mit einer Schulter bei $\delta = -7$ ppm (Abbildung 3). Schwächere Signale erscheinen bei $\delta = -28, -16$ und $+9$ ppm. Die Spektren unterscheiden sich nur durch die relative Intensität der Signale.

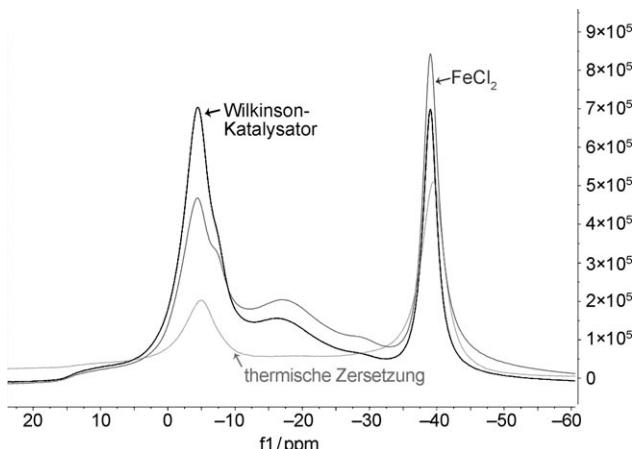


Abbildung 3. ¹¹B-Festkörper-NMR-Spektrum der Zersetzungspprodukte von **2** nach thermischer (75 °C), FeCl₂-katalysierter (2 Mol-%, 75 °C) und Rhodium-katalysierter Dehydrierung (Wilkinson-Katalysator, 0.1 Mol-%, 75 °C).

Die chemischen Verschiebungen im ¹¹B-NMR-Spektrum wurden von uns berechnet, wobei aufgrund der besseren Signalstärke und des geringeren erforderlichen Rechenaufwandes Verbindung **2** gewählt wurde. Da die Form der NMR-Spektren von **1** und **2** sehr ähnlich ist und die Methylgruppe nur einen geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung haben sollte, darf angenommen werden, dass die Ergebnisse auch für **1** gültig sind. Die ¹³C-MAS-Festkörper-NMR-Spektren von **1** und der Zersetzungspprodukte zeigen bei $\delta = 159$ ppm das Guanidinium-Signal und bei $\delta = 28$ ppm das Signal der Methylgruppe (siehe die Hintergrundinformationen), was darauf hinweist, dass der Kohlenstoffcharakter während der Dehydrierung unverändert bleibt.

Ergebnisse von RI-MP2/GIAO-¹¹B-NMR-Berechnungen der chemischen Verschiebungen (Turbomole, TZVP-Basisatz)^[17,18] für einen Satz möglicher Dehydrokupplungsprodukte aus **2** sind in Abbildung 4 dargestellt. Rechnungen auf TZVP-Niveau wurden schon früher erfolgreich zur Vorher sage von ¹¹B-NMR-Spektren verwendet.^[19] Das Signal bei $\delta = -39$ ppm wird nichtumgesetztem BH₄⁻ zugeordnet. Das zweite Hauptsignal bei $\delta = -4$ ppm mit der Schulter bei $\delta = -8$ ppm wird vierbindigen Boran-Stickstoff-Addukten zugeordnet, wobei die Verschiebung mit der Zahl koordinierter Stickstoffzentren ansteigt: von $\delta = -8.5$ ppm für zwei über $\delta = -6.0$ ppm für drei auf $\delta = -3.5$ ppm für vier gebundene Guanidiniumeinheiten (Abbildung 4b,c). Für eine einzelne Guanidiniumeinheit an einer BH₃-Gruppe (Abbildung 4a) wurde eine chemische Verschiebung von $\delta = -19.4$ ppm berechnet. Berücksichtigt man, dass die berechneten Werte

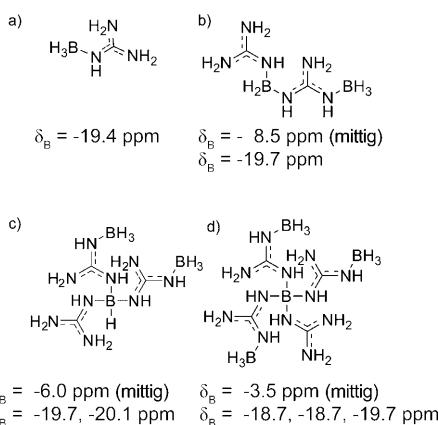


Abbildung 4. Berechnete ^{11}B -NMR-spektroskopische Verschiebungen möglicher Zersetzungspunkte von **2**.

gegenüber den experimentellen um 1–3 ppm zu hoch liegen, so entspricht der Wert von -19.4 ppm einem experimentellen Wert zwischen -20.4 und -22.4 ppm und kann also nicht der Bande bei -16 ppm zugeordnet werden. Da alle Spezies mit mehreren Guanidiniumeinheiten terminale BH_3 -Gruppen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen enthalten, sind die breiteren Banden zwischen $\delta = -16$ ppm und -24 ppm gut zu verstehen (vgl. die Abbildungen 3 und 4c,d).

Eine ESI-MS-Charakterisierung der Dehydrierungsprodukte von **1** und **2** wurde in warmem Isopropylalkohol durchgeführt. Es wird angenommen, dass die mit der Zeit besser werdende Löslichkeit auf die Hydrolyse oligomerer Produkte zurückzuführen ist. Die bevorzugte Bildung dimerer und trimerer Bor-verbrückter Einheiten ist mit dem Auftreten von verzweigten Oligomeren als Zersetzungspunkten in Einklang.

Die thermische und katalytische Zersetzung von **1** und **2** unter Wasserstoff-Freisetzung führt – anders als beim Ammoniakboran – zu definierten festen Produkten. Die hohe Kapazität für die Freisetzung von reinem H_2 macht diese Substanzen für Anwendungen in der Wasserstoffspeicherung interessant.

Eingegangen am 24. September 2009,
veränderte Fassung am 24. November 2009
Online veröffentlicht am 9. Februar 2010

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Borane · Energieträger · Ionische Flüssigkeiten · Wasserstoffspeicherung

- [1] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, *Catal. Today* **2007**, *120*, 246–256.
- [2] T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8262–8264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116–8118, zit. Lit.
- [3] W. T. Klooster, T. F. Koetzle, E. M. Siegbahn, T. B. Richardson, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6337–6343.
- [4] R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844–1845.
- [5] A. Paul, C. B. Musgrave, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8301–8304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8153–8156.
- [6] X. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1798–1799.
- [7] a) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2001**, 962–963; b) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9424–9434; c) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9776–9785.
- [8] a) H. C. Kelly, F. R. Marchelli, M. B. Giutso, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 431–437; b) G. E. Ryschkewitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3290–3294.
- [9] M. E. Bluhm, M. G. Bradley, R. Butterick, U. Kusari, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7748–7749.
- [10] H. Nöth, H. Beyer, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 928–930.
- [11] B. L. Davis, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, M. H. Matus, B. Scott, F. H. Stephens, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6944–6948; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6812–6816.
- [12] M. P. Stracke, G. Ebeling, R. Cataluna, J. Dupont, *Energy Fuels* **2007**, *21*, 1695–1698.
- [13] L. V. Titov, M. D. Levicheva, *Zh. Neorg. Khim.* **1969**, *14*, 2886–2887.
- [14] L. V. Titov, M. D. Levicheva, G. N. Dubikhina, *Zh. Neorg. Khim.* **1972**, *17*, 1181–1182.
- [15] a) R. Custelcean, J. E. Jackson, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1963–1980; b) T. J. Groshens, A. R. Hollins, *Chem. Commun.* **2009**, 3089–3091.
- [16] Der Gewichtsverlust während der TGA-Messungen weicht vom theoretischen Wert ab, weil die flüssigen Produkte, die durch die Dehydrierung entstehen, vom Inertgasstrom mitgetragen werden können.
- [17] Turbomole 6.0: a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340; c) M. Kollwitz, J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 639–646.
- [18] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [19] G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 44–47; G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Mol. Struct.* **2007**, *818*, 65–70; G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 44–47.