

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

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

Wasserstoff tritt immer mehr als eine „saubere“ Alternative für fossile Energieträger in den Vordergrund.<sup>[1]</sup> Voraussetzung für die Anwendung von Wasserstoff in Transportsystemen ist die Entwicklung effizienter chemischer Wasserstoffspeichermaterialien, die Wasserstoff reversibel unter Betriebsbedingungen aufnehmen und freisetzen können. Diesbezüglich wurde Ammoniakboran ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) aufgrund seiner hohen Wasserstoffspeicherkapazität (19.6 Gew.-%) in den letzten Jahren intensiv erforscht.<sup>[2–11]</sup> 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.<sup>[12]</sup>

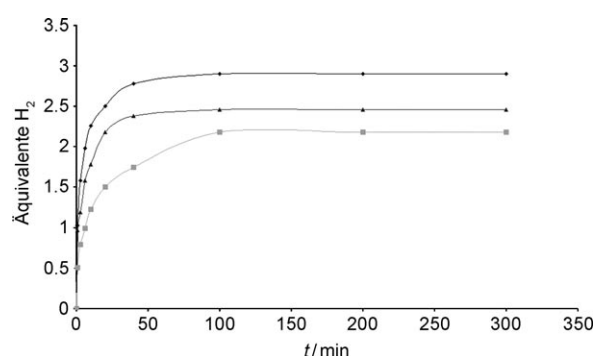
Hier stellen wir mit Methylguanidiniumborhydrid ( $(\text{N}_3\text{H}_8\text{C})^+\text{C}^-\text{BH}_4^-$  (**1**)) eine ionische Flüssigkeit vor (Schmp.  $-5^\circ\text{C}$ , Dichte  $\rho(20^\circ\text{C}) = 0.95\text{ g mL}^{-1}$ ), die 9.0 Gew.-% Wasserstoff unter thermischen und katalytischen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

Vergleich von **1** mit Guanidiniumborhydrid ( $(\text{N}_3\text{H}_6\text{C})^+\text{C}^-\text{BH}_4^-$  (**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  $\text{NaBH}_4$  mit Guanidiniumsulfat in Isopropylalkohol wurde von Titov et al. beschrieben.<sup>[13,14]</sup> Wir konnten **1** und **2** durch Salzmetathese synthetisieren. Zur Synthese von **2** werden Guanidiniumchlorid und Natriumborhydrid in THF bei  $0^\circ\text{C}$  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,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  als externe Referenz). Dasselbe Vorgehen mit Methylguanidiniumchlorid und Natriumbor-

hydrid liefert **1** als gelbe viskose Flüssigkeit. Im Festkörper liegt **2** in Form von  $\text{BH}_4^-$ - und  $(\text{NH}_2)_3\text{C}^+$ -Ionen vor, die durch Diwasserstoffbindungen verbrückt sind.<sup>[15]</sup>

Kinetikexperimente zur Freisetzung von  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$  bei der katalytischen (Wilkinson-Katalysator,  $\text{FeCl}_2$ ) und thermischen Zersetzung von **1**.

◆ Wilkinson-Katalysator, ▲  $\text{FeCl}_2$ , ■ 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  $\text{FeCl}_2$  bei  $75^\circ\text{C}$  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  $\text{H}_2$  freigesetzt werden, wobei eine direkte Bildung von B-N-Bindungen resultiert (B-N-Dehydrokuppelung).

Bei der katalytischen Zersetzung von **2**, ebenfalls in homogener Lösung, entstehen mit dem Wilkinson-Katalysator 3.9 Äquivalente (10.3 Gew.-%) und mit  $\text{FeCl}_2$  2.0 Äquivalente (5.3 Gew.-%) Wasserstoff. Dies lässt vermuten, dass es mit besseren Katalysatoren auch für **1** gelingen sollte,  $\text{H}_2$  quantitativ und mit vertretbaren Geschwindigkeiten freizusetzen.

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

Katalysator	T	Äquiv. $\text{H}_2$
Wilkinson-Kat. (1 Mol-%)	$75^\circ\text{C}$	2.9
$\text{FeCl}_2$ (1 Mol-%)	$75^\circ\text{C}$	2.4
– (thermisch)	$75^\circ\text{C}$	2.3

[\*] A. Doroodian, 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/>

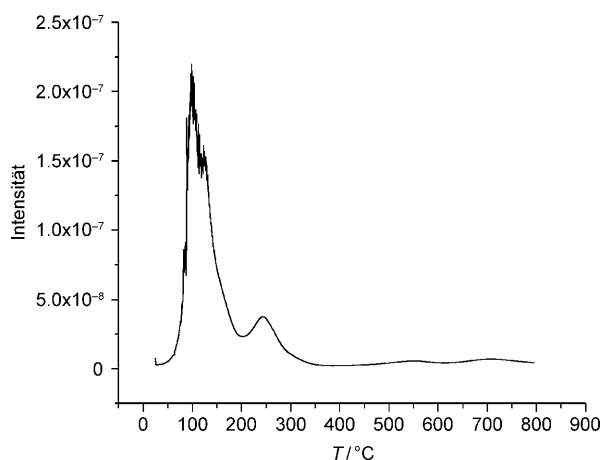
A. Genest, Prof. N. Rösch  
Technische Universität München, Department Chemie  
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)

[\*\*] Wir danken Dr. G. Raudaschl-Sieber für die  $^{11}\text{B}$ -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.<sup>[15b]</sup> Unsere TGA-MS-Analyse von **1** und **2** ergibt Massenverluste von 10.84 % (theoretisch durch Dehydrokupplung zugänglich: 8.97 %)<sup>[16]</sup> 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<sup>-1</sup> bis 60 g mol<sup>-1</sup> untersucht. Im Temperaturbereich von 40 °C bis 120 °C konnte außer Wasserstoff keine weitere Substanz detektiert werden (Abbildung 2). Bei weiterem Heizen von



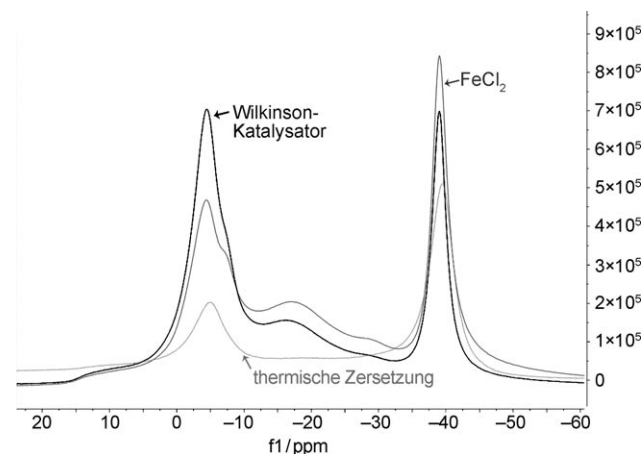
**Abbildung 2.** Freisetzung von H<sub>2</sub> bei der thermischen Zersetzung von **1** während TGA-MS-Messungen.

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 H<sub>2</sub>-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 ( $\Delta Q$ ) für **1** wird durch Integration der DSC-Kurve über den Bereich von 20 °C bis 200 °C auf  $-85 \text{ kJ mol}^{-1}$  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 <sup>11</sup>B-MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Das <sup>11</sup>B-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum des thermischen Zersetzungsprodukts von **1** zeigt Signale bei  $\delta = -38, -27, -15,$

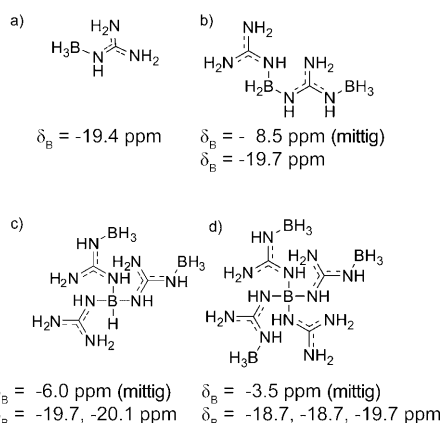
$-1$  und  $10 \text{ ppm}$ . Die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren von **2** zeigen Signale im gleichen Verschiebungsbereich, die aber infolge der besseren Reaktivität von **2** intensiver sind. Alle drei Produkte der katalytischen und thermischen Zersetzung von **2** zeigen zwei Hauptsignale bei  $\delta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



**Abbildung 3.** <sup>11</sup>B-Festkörper-NMR-Spektrum der Zersetzungsprodukte von **2** nach thermischer (75 °C), FeCl<sub>2</sub>-katalysierter (2 Mol-%, 75 °C) und Rhodium-katalysierter Dehydrierung (Wilkinson-Katalysator, 0.1 Mol-%, 75 °C).

Die chemischen Verschiebungen im <sup>11</sup>B-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 <sup>13</sup>C-MAS-Festkörper-NMR-Spektren von **1** und der Zersetzungsprodukte zeigen bei  $\delta = 159 \text{ ppm}$  das Guanidinium-Signal und bei  $\delta = 28 \text{ ppm}$  das Signal der Methylgruppe (siehe die Hintergrundinformationen), was darauf hinweist, dass der Kohlenstoffcharakter während der Dehydrierung unverändert bleibt.

Ergebnisse von RI-MP2/GIAO-<sup>11</sup>B-NMR-Berechnungen der chemischen Verschiebungen (Turbomole, TZVP-Basisatz)<sup>[17,18]</sup> für einen Satz möglicher Dehydrokupplungsprodukte aus **2** sind in Abbildung 4 dargestellt. Rechnungen auf TZVP-Niveau wurden schon früher erfolgreich zur Vorhersage von <sup>11</sup>B-NMR-Spektren verwendet.<sup>[19]</sup> Das Signal bei  $\delta = -39 \text{ ppm}$  wird nichtumgesetztem BH<sub>4</sub><sup>-</sup> zugeordnet. Das zweite Hauptsignal bei  $\delta = -4 \text{ ppm}$  mit der Schulter bei  $\delta = -8 \text{ ppm}$  wird vierbindigen Boran-Stickstoff-Addukten zugeordnet, wobei die Verschiebung mit der Zahl koordinierter Stickstoffzentren ansteigt: von  $\delta = -8.5 \text{ ppm}$  für zwei über  $\delta = -6.0 \text{ ppm}$  für drei auf  $\delta = -3.5 \text{ ppm}$  für vier gebundene Guanidiniumeinheiten (Abbildung 4b,c). Für eine einzelne Guanidiniumeinheit an einer BH<sub>3</sub>-Gruppe (Abbildung 4a) wurde eine chemische Verschiebung von  $\delta = -19.4 \text{ ppm}$  berechnet. Berücksichtigt man, dass die berechneten Werte



**Abbildung 4.** Berechnete  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Verschiebungen möglicher Zersetzungsprodukte von **2**.

gegenüber den experimentellen um 1–3 ppm zu hoch liegen, so entspricht der Wert von  $-19.4 \text{ ppm}$  einem experimentellen Wert zwischen  $-20.4$  und  $-22.4 \text{ ppm}$  und kann also nicht der Bande bei  $-16 \text{ ppm}$  zugeordnet werden. Da alle Spezies mit mehreren Guanidiniumeinheiten terminale  $\text{BH}_3$ -Gruppen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen enthalten, sind die breiteren Banden zwischen  $\delta = -16 \text{ ppm}$  und  $-24 \text{ ppm}$  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 Zersetzungsprodukten 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  $\text{H}_2$  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.