

Ein in sich geschlossenes Regenerierungsschema für zersetztes Ammoniakboran basierend auf der katalytischen Hydrodechlorierung von BCl_3 **

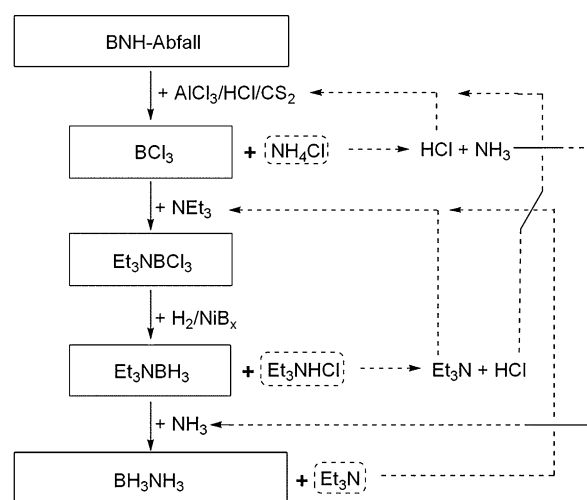
Christian Reller und Florian O. R. L. Mertens*

Vor über 10 Jahren begann mit dem starken Interesse der Automobilindustrie an der Entwicklung von Brennstoffzellen-betriebenen Fahrzeugen die Suche nach chemischen Wasserstoffspeichermaterialien und Wasserstoffquellen, die höhere Kapazitäten haben als die bisher bekannten klassischen und komplexen Metallhydride. Als eine der am meisten versprechenden Verbindungen wurde Ammoniakboran (AB) wegen seines hohen Wasserstoffgehalts und seiner überaus moderaten Wasserstofffreisetzungstemperaturen identifiziert. Da die Wasserstofffreisetzung bereits ab 95°C einsetzt, bietet das System besonders geeignete Voraussetzungen für die Anwendung.^[1,2] Eine direkte Rehydrierung der Zersetzungsprodukte gestaltet sich jedoch wegen der Exothermie der Wasserstofffreisetzung als unmöglich. Diese beiden Eigenschaften, die niedrigen Wasserstofffreisetzungstemperatur und die Exothermie der Reaktion, resultieren aus dem gleichzeitigen Vorhandsein von protischem und hydridischem Wasserstoff in unmittelbarer Nachbarschaft im AB-Molekül.

Frühe Arbeiten über AB-Recyclingverfahren beinhalteten drei Prozessschritte, die sich für die spätere praktische Ausführung als wichtig herausstellen sollten: 1) die Zersetzung der polymeren Rückstände unter Bildung von höher-oxidierten, genauer halogenierten Borverbindungen wie BX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 2) die Hydrierung, bzw. die Hydrodehalogenierung dieser Verbindungen und 3) der Austausch der im Hydrodehalogenierungsprozess verwendeten thermodynamischen Treiber (Basen) durch Ammoniak. Eine alternative Recyclingstrategie wurde erst kürzlich von Sutton et al. vorgestellt, die auf der stark reduzierenden Wirkung von Hydrazin basiert.^[3] Die entwickelte Methode hat den Vorteil, dass die Regenerierung im Sinne einer Eintopfsynthese durchgeführt werden kann. Eine Verwendung von energieintensiven, instabilen und gefährlichen oder giftigen Verbindungen erschwert jedoch die Anwendbarkeit der entwickelten Methode im industriellen Rahmen.^[4] Aus Sicherheitsgründen wird Hydrazin in der Industrie fast ausschließlich, mit der Ausnahme der Verwendung als Raketentreibstoff, in Form von Hydraten gehandhabt. Bei einem hydrazinbasier-

ten Recyclingverfahren ist die Verwendung des Hydrates jedoch ausgeschlossen, da das entstehende Hydrazinboran besonders hydrolyseempfindlich ist.^[5] Ein Recyclingverfahren, das mit der Verwendung von kostengünstigen und vergleichsweise ungiftigen Chemikalien auskäme, wäre daher anzustreben.

Hier präsentieren wir die Implementierung der drei genannten Schwerpunkte aus den bereits früher vorgeschlagenen Recyclingverfahren, die auf der Methode der Borhalogenierung der polymeren Rückstände basieren und nun im Rahmen eines geschlossenen Recyclingschemas Anwendung finden. Hierbei soll ausschließlich molekularer Wasserstoff und der polymere Rückstand eingesetzt werden, um Ammoniakboran unter Einsatz von zurückgewinnbaren Grundchemikalien und Hilfsreagentien herstellen zu können (Schema 1). Da die bisherige Herstellung von Ammoniakboran auf dem Einsatz von teuren Hydriden basiert, erscheint das von uns entwickelte Verfahren für die Erzeugung von AB und anderen Boranen als eine weitaus wirtschaftlichere Alternative. Um die Bedeutung der drei genannten Blöcke des Verfahrens näher aufzuzeigen (Aufschluss des BNH-Rückstandes, Hydrodechlorierung von BCl_3 und Basenaustausch), wird im Folgenden jedem dieser Blöcke eine kurze Einleitung



Schema 1. Regenerierung von BNH-Abfall basierend auf der katalytischen Hydrodechlorierung von BCl_3 . Gestrichelte Linien markieren die Recyclingwege der Nebenprodukte. Durchgezogene Kästen markieren die Ergebnisse der Schlüsselprozesse: BNH-Aufschluss, Zugabe des thermodynamischen Treibers, Hydrodechlorierung und Basenaustausch.

[*] C. Reller, Prof. Dr. F. O. R. L. Mertens
Institut für Physikalische Chemie
Technische Universität Bergakademie Freiberg
Leipziger Straße 29, 09599 Freiberg (Germany)
E-Mail: florian.mertens@chemie.tu-freiberg.de

[**] Wir bedanken uns bei Herrn Klaus Heinemann von Ullner und Ullner GmbH für die technische Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201134> zu finden.

vorangestellt, welche die Hauptgesichtspunkte des jeweiligen Schrittes näher erläutert.

Aufschluss des BNH-Rückstandes: Einige Arbeitsgruppen postulierten Verfahren, die aus einem Aufschlussschritt mit anschließender separater Reduktion der Bor und Stickstoff enthaltenden Verbindungen basierten.^[6–8] Ein für den Aufschluss fundamentales Problem resultiert aus der Heterogenität des je nach der Zersetzungsmethode anfallenden BNH-Rückstandes. Wird AB beispielsweise bei 95 °C zersetzt, so wird hauptsächlich Polyaminoboran (BH_2NH_2)_x als Rückstand erhalten.^[9] Die thermische Behandlung von AB bei 150 °C oder des (BH_2NH_2)_x führt hingegen zur Bildung von verzweigtem Polyborazylen (PB).^[10–12] Als ein weiteres Abfallprodukt des Dehydrierungsprozesses von AB wird oft Borazin erhalten, das vergleichsweise schwierig in kleinere Bor und Stickstoff enthaltende Einheiten zu überführen ist, da es eine Dehydropolymerisation eingehen kann. Wird die Dehydrokupplung von AB in flüssiger Phase unter der Verwendung bestimmter Lösungsmittel und Katalysatoren durchgeführt, so kann als Hauptprodukt ebenfalls PB erhalten werden.^[13–15] Als eine weitere Möglichkeit zum B-N-Bindungsbruch im BNH-Abfall wäre auch die Hydrolyse geeignet, die jedoch zur Bildung sehr stabiler B-O-Bindungen führt.^[6,8] Obwohl die Umwandlung der B-O-Bindungen in B-H-Bindungen prinzipiell möglich ist, erfordert dies jedoch starke Reduktionsmittel wie Metallhydride der Art LiAlH_4 usw., wodurch die Recyclingproblematik auf die Regenerierung dieser hochenergetischen Verbindungen verlagert wird. Unser Augenmerk liegt daher auf einer Aufschlussprozedur, die als Ziel die Bildung von B-X-Bindungen (X = Cl, Br, I) verfolgt, die weniger stabil als B-O-Bindungen sind und wodurch letztendlich ein katalytischer Weg zur Erzeugung von B-H-Bindungen aus energetischer Sicht ermöglicht wird. Im Unterschied zur erwähnten hydrazinbasierten Prozedur sollte ein erfolgreiches Recyclingverfahren ebenfalls in der Lage sein, stark dehydrierte Rückstände wie stark verzweigtes und in gängigen Lösungsmitteln unlösliches Polyborazylen aufzuschließen. Um dieses Ziel zu erreichen, versuchte die Gruppe von Sneddon den Aufschluss mit Supersäuren auf der Basis der Brønsted-Säuren HBr und HCl.^[6] Mit den Systemen $\text{AlBr}_3/\text{HBr}/\text{CS}_2$ und $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{Toluol}$ konnte jedoch kein signifikanter Aufschluss stark dehydrierter Verbindungen wie Borazin und PB erzielt werden.^[6,16]

Aufgrund der Unterschiede zwischen geringer dehydriertem (BH_2NH_2)_x und stark dehydriertem Material hinsichtlich der Aufschlussprozedur war es uns besonders wichtig, ein definiertes und reproduzierbares Ausgangsmaterial herzustellen. Die Synthese von (BH_2NH_2)_x erfolgte durch Dehydrierung von AB bei 95 °C für 24 h. Die erhaltene Verbindung wurde mit NMR- und DRIFT-Spektroskopie verifiziert (siehe Abbildung S2 und S4 in den Hintergrundinformationen). Die weitere Dehydrierung des erhaltenen Materials bei 150 °C für 20 h unter Vakuum (10^{-3} mbar) führte letztendlich zu stark verzweigtem PB, das in THF unlöslich ist (überprüft mit DRIFT-Spektroskopie, Abbildung S4, S1).

Hier berichten wir über eine Prozedur zur Regenerierung von stark dehydrierten Verbindungen wie Borazin, PB und stark verzweigtem PB unter Verwendung des $\text{AlCl}_3/\text{HCl}/\text{CS}_2$ -Supersäure/Lösungsmittel-Systems bei 40 bar HCl-Druck

und einer Temperatur von 80 °C. Die Supersäure protoniert die Stickstoffatome, und der Überschuss an HCl garantiert die Chlorierung aller Boratome unter der Erzeugung von NH_4Cl und BCl_3 mit einer Ausbeute von 90 % BCl_3 . (Einzelheiten über die Quantifizierungsmethoden liefert der Abschnitt SI 6.2.) Die Bildung von NH_4Cl wurde mithilfe von PXRD (Abbildung S6) bestätigt, und die quantitative Bestimmung von BCl_3 erfolgte über die Integration der ^{11}B -NMR-Signale. Die zeitliche Verfolgung des beschriebenen Prozesses mit ^{11}B -NMR-Spektroskopie ist in Abbildung 1 dargestellt. Innerhalb der ersten 3 Stunden der Reaktion sind

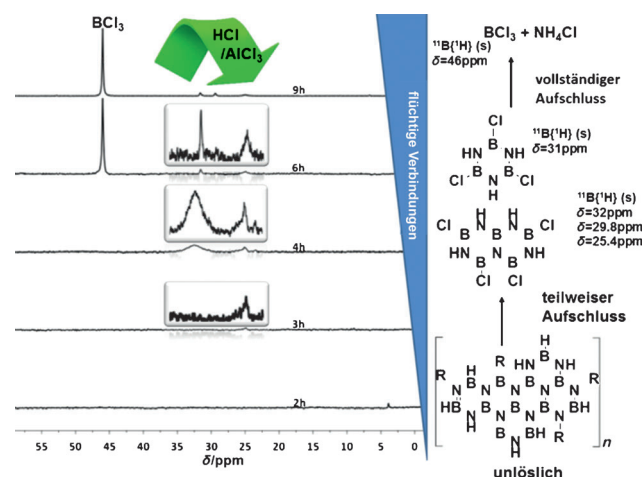


Abbildung 1. Zeitlicher Verlauf des Aufschlusses von stark verzweigtem Polyborazylen durch das supersaure System $\text{HCl}/\text{AlCl}_3/\text{CS}_2$, verfolgt mit ^{11}B -NMR-Spektroskopie (C_6D_6).

fast keine löslichen Komponenten in der Lösung nachweisbar. Nach einer weiteren Stunde erscheinen Signale bei $\delta = 32$ ppm, $\delta = 29.8$ ppm und $\delta = 25.4$ ppm, die auf eine Bildung von B-chloriertem Borazanaphthalin ($\text{B}_5\text{N}_5\text{H}_4\text{Cl}_4$; Abbildung S5) und weiterhin auf die Bildung kleinerer, löslicher chlorierter PB-Fragmente schließen lassen.^[17,18] Die Chlorierung von Borazin zu 2,4,6-Trichlorborazin (BCl_3NH)₃ wurde als Kontrollexperiment durchgeführt, welches neben der Möglichkeit des Aufschlusses dieser Verbindung auch zeigte, dass der Effekt einer Chlorierung von Borazin zur Umwandlung des Dubletts im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = 32$ ppm (Abbildung S3) in ein Singulett ohne nennenswerte Verschiebung der Signalposition führt. Unter Berücksichtigung dieses Sachverhalts kann man schlussfolgern, dass beim gezeigten Aufschluss ein signifikanter Anteil von chlorierten BN-Ringverbindungen bereits nach 4 Stunden gebildet wurde. Von dort an verläuft die Reaktion über die Bildung von BCl_3 , welches vom Auftauchen eines starken Signals bei $\delta = 46$ ppm begleitet ist und mit der Abnahme der zuvor beschriebenen Signale in Verbindung steht. Die Gesamtausbeute der Reaktion liegt bei > 90 % BCl_3 . Der feste Rückstand wurde mithilfe von PXRD (Abbildung S6) als AlCl_3 und NH_4Cl identifiziert.

Die Bestimmung des Borgehalts des Rückstandes mit ICP-OES lieferte einen Wert von 0.03 %. Alle flüchtigen Komponenten wurden in einer Kühlfalle ausgefroren, wo-

durch über ^{11}B -NMR-Spektroskopie und ICP-OES eine Gesamtausbeute von $> 90\%$ BCl_3 bestimmt werden konnte. Wir testeten ebenfalls, ob ein Aufschluss des geringer dehydrierten Polyaminoborans $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ bei milderer Reaktionsbedingungen möglich war. Für dieses Material konnte für die Reaktion bei Raumtemperatur und einem HCl -Druck von 30 bar innerhalb von 4 Stunden eine BCl_3 -Ausbeute von 80 % erzielt werden. In Bezug auf Borazin wurde eine BCl_3 -Ausbeute von 90 % bei einem HCl -Druck von 30 bar und einer Temperatur von 80°C nach 4 h erreicht. Demnach konnte die Anwendbarkeit des Supersäureaufschlusses in Hinblick auf alle wichtigen BNH-Abfälle demonstriert werden.

Hydrodehalogenierung von BCl_3 : Das zweite große Hindernis für eine auf dem Supersäurekonzept beruhende Recyclingroute von BNH-Abfällen ist eine erfolgreiche Hydrodehalogenierung der halogenierten Borverbindungen, hier BCl_3 , die als Produkte des Aufschlussverfahrens anfallen. Da eine direkte Hydrierung von BCl_3 zu (Di)Boran aus thermodynamischer Sicht unvorteilhaft ist ($\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{HCl}$ $\Delta_{\text{R}}G^\circ(298\text{ K}) = +148.0\text{ kJ mol}^{-1}$),^[19] benötigt die Reaktion einen Hilfsreaktanten, der als thermodynamischer Treiber verwendet wird. Im Rahmen eines geschlossenen Recyclingverfahrens muss dieser Reaktant natürlich leicht wiederzugewinnen sein.^[20] Zur Überprüfung des Konzepts wurde die relativ starke Base Triethylamin verwendet, die in der Lage ist, mit BCl_3 zu einem B-N-Addukt zu reagieren. Wie bereits beschrieben ist das Ziel dieses Recyclingverfahrens der Verzicht auf teure und schwer handhabbare (fest, toxisch etc.) Reduktionsmittel wie Metallhydride, Hydrazin usw., weshalb die Durchführung einer Hydrierung vorzugsweise mit molekularem Wasserstoff angestrebt wird. Als ein vergleichsweise günstiger Hydrierungskatalysator könnte hier feinverteiltes Nickel dienen, jedoch ist bekannt, dass elementares Nickel mit Et_3NBH_3 zu Nickelborid reagiert. Da Nickelborid selbst als Hydrierungskatalysator für Alkene bekannt ist^[21] und Bor dabei als struktureller Promotor fungiert, sodass eine Vergrößerung des fein strukturierten Materials, wie es bei Raney-Nickel beobachtet wird, verhindert wird,^[22] verwendeten wir Ni_3B als Katalysator für den Hydrodechlorierungsschritt. Es ist zu beachten, dass die Anwesenheit von Chloriden ein Vergiftungsrisiko für den Nickelborid-Katalysator durch die mögliche irreversible Bildung von Nickelchlorid-Oberflächenspezies darstellt. Die vergleichsweise schnelle Kinetik der untersuchten Hydrodechlorierungen (Abbildung 2) und die Tatsache, dass sich aus den XPS-Untersuchungen des Materials nach Abschluss der Reaktion keine Anzeichen für eine Chloridbildung ergaben, legen nahe, dass diese Form der Katalysatorvergiftung für das System irrelevant ist. Ferner kann sicher davon ausgegangen werden, dass die Anwesenheit eines großen Überschusses an Triethylamin den Katalysator vor derartigen Vergiftungen schützt. Einige Informationen über Tests zur Zyklenstabilität und Katalysatoraustragung können den Hintergrundinformationen entnommen werden. Erste Hydrodechlorierungsexperimente mit Triethylamin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zeigten, dass ein großer Überschuss der Base die Bildung von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_4$ als ein ionisches Nebenprodukt unterdrückt. Wir haben deshalb in den darauffolgenden Experimenten ohne zusätzliches Lösungsmittel gearbeitet,

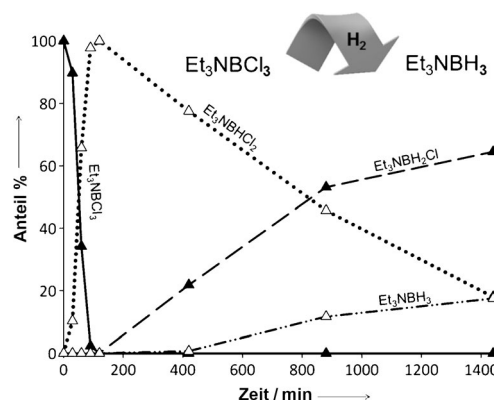


Abbildung 2. Zeitlicher Verlauf der schrittweisen Hydrodechlorierung von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_3$ unter Verwendung von molekularem Wasserstoff und Ni_3B als Katalysator. $T = 130^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 60\text{ bar}$.

sodass das Triethylamin sowohl die Rolle des Lösungsmittels als auch die des thermodynamischen Treibers übernimmt.

In Abbildung 2 ist der schrittweise Fortschritt der Reaktion ausgehend von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_3$ über die Intermediate $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ und $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ zu dem Et_3NBH_3 -Produkt dargestellt. Es wurden einige Optimierungen in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Nebenprodukte mithilfe der Temperaturvariation $T = 60, 100, 139, 160^\circ\text{C}$ bei 60 bar Wasserstoffdruck durchgeführt. Die dazugehörigen Maxima des ersten Intermediates ($\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$) wurden dabei entsprechend nach 600, 270, 90, 30 min erreicht. Bei 180°C läuft die Reaktion bereits zu schnell ab, um zeitlich gut aufgelöste Kurven durch die Entnahme einzelner Probe der Lösung aus dem Autoklav und anschließende Charakterisierung zu erhalten. Bei dieser Temperatur kommt es auch zu einer bereits bekannten Zersetzung aller Triethylaminaddukte $\text{BCl}_2\text{H}_3\text{-}_x\text{NEt}_3$ ($x = 1, 2, 3$) unter Bildung von HCl , Ethen und cyclischem N-Alkyl-B-Chlorborazin.^[23,24]

In Abbildung 3 ist die Hydrodechlorierung von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_3$ bei 130°C und 60 bar Wasserstoffdruck dargestellt. (Ein entsprechendes Experiment bei 160°C ist in Abbildung S15 in den Hintergrundinformationen zu finden.) Experimente ohne Katalysator bzw. ohne Wasserstoff zeigten keine Hydrodechlorierung, wodurch die entscheidende Funktion dieser beiden Komponenten belegt ist. In Langzeitexperimenten wurde gezeigt, dass nach ca. 48 h ein Gleichgewicht auch im Fall des Experiments bei 130°C praktisch erreicht wird (Gleichgewichtszusammensetzung $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2/\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}/\text{Et}_3\text{NBH}_3$: 12 %/70 %/18 % bei 130°C und 0 %/70 %/30 % bei 160°C). Mithilfe einer einzigen drauffolgenden Abtrennung des gebildeten Et_3NHCl konnte bei einer Fortsetzung der Reaktion die Gleichgewichtszusammensetzung wie folgt verschoben werden: 15 %/40 %/45 % bei 130°C und 0 %/52 %/48 % bei 160°C .

Basenaustausch: Der letzte Schlüsselschritt zum Erhalt von Ammoniakboran ist der Basenaustausch der Hilfsbase im Boranaddukt gegen Ammoniak. Obwohl es sich bei diesem Schritt nur um eine einfache Austauschreaktion handelt, zeigt die Literatur, dass dies ebenfalls ein Hauptproblem für das angestrebte Recyclingverfahren in organischen Lösungsmitteln darstellt. Es wurde beispielsweise berichtet, dass Am-

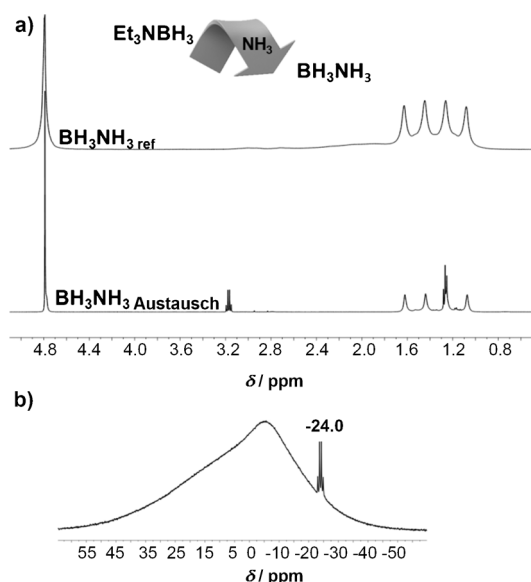


Abbildung 3. a) Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (D_2O) von BH_3NH_3 aus dem Recyclingprozess und von AB, das durch Salzmethatere erhalten wurde.^[25] b) Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (D_2O) für das Produkt des $\text{NEt}_3\text{-NH}_3$ -Austauschs.

moniakboran nicht durch Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von $\text{Me}_2\text{EtNBH}_3$ in Toluol bei Raumtemperatur erhalten wurde.^[6] Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Basenstärke von Hydrazin ($\text{p}K_{\text{S}} = 7.94$) gegenüber Ammoniak ($\text{p}K_{\text{S}} = 9.26$) sollte der Austausch bei Hydrazinboran bevorzugt ablaufen, jedoch wurde kein Austausch beim Versetzen mit Ammoniak (bei -78°C) erreicht, wohingegen ein vollständiger Austausch bei 60°C innerhalb von 24 Stunden erzielt wurde.^[3] Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass für die Verwendung von NEt_3 ($\text{p}K_{\text{S}} = 10.6$) als Hilfsbase ein großer Überschuss an Ammoniak erforderlich ist. Der Austausch wird also am besten erreicht, wenn in reinem Ammoniak ohne Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen gearbeitet wird. Da die Dehydrierung von Ammoniakboran bei 95°C beginnt, wurde eine Temperatur von 80°C als obere Grenze gewählt. Die Ergebnisse eines solchen Basenaustauschexperiments, bei dem Et_3NBH_3 flüssigem Ammoniak bei 80°C für 12 h ausgesetzt wurde, sind in Abbildung 3 dargestellt. Bei Raumtemperatur ist der Austausch sehr langsam, sodass beide Addukte (Et_3NBH_3 und H_3NBH_3) unverändert bleiben, wenn sie der jeweils anderen flüssigen Base ausgesetzt werden. Folglich kann Ammoniakboran durch schnelles Ablassen des Ammoniaks und die damit verbundene Abkühlung isoliert werden. Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (D_2O): $\delta = 1.37$ ppm (q, $^1J_{\text{BH}} = 92$ Hz) der erhaltenen Verbindung mit dem Spektrum von reinem Ammoniakboran beweist dessen Bildung. In dem Spektrum sind ebenfalls noch schwache Signale des NEt_3 -Reaktanten mit einem Triplet bei 1.27 ppm und einem Quartett bei 3.17 ppm vorhanden. Ein weiterer Beweis für die Synthese des gewünschten AB-Produkts ist das Auftreten eines Quartetts bei $\delta = -24$ ppm im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{BH}} = 92$ [Hz], deren Wert typisch für BH_3 -Spezies ist. Die Abwesenheit des BH_3 -

Quartetts von Et_3NBH_3 im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei $\delta = -12.1$ ppm lässt darauf schließen, dass der Austausch von NEt_3 gegen Ammoniak vollständig war.

Um das Gesamtverfahren mit allen Separationsschritten zu testen, führten wir ein Experiment ausgehend von einer 40 mg PB-Probe durch, die dem Recyclingzyklus mit den Schritten Aufschluss unter Bildung von BCl_3 , Hydrodechlorierung (ohne Entfernung von Et_3NHCl), BH_2Cl -Disproportionierung ($2\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BHCl}_2 + 0.5\text{B}_2\text{H}_6$) und Basenaustausch unterworfen wurde, durch den am Ende 25.7 mg AB erhalten wurde (60 % Ausbeute; Einzelheiten und thermodynamische Überlegungen siehe die Hintergrundinformationen).

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass das Supersäure-Lösungsmittel-System $\text{HCl}/\text{AlCl}_3/\text{CS}_2$ in der Lage ist, Borazin, Polyaminoboran und sogar stark verzweigtes Polyborazylen, die am stärksten dehydrierte Form der AB-Zersetzungsprodukte, aufschließen kann. Durch diesen Aufschluss wird das enthaltene Bor in hohen Ausbeuten zu dem flüchtigen BCl_3 umgesetzt. Die katalytische Hydrodechlorierung konnte anschließend mit der Lewis-Base NEt_3 als thermodynamischer Treiber erreicht werden. Entgegen allen Erwartungen basierend auf den $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werten gelang der Austausch der Hilfsbase NEt_3 in ihrem BH_3 -Addukt gegen Ammoniak in vollständiger und hinreichend schneller Weise. Alle diese Gesichtspunkte erlauben es, von einem geschlossenen Recyclingschema zu sprechen, das die Vorteile von günstigen Standardchemikalien (HCl , AlCl_3 , CS_2 , NEt_3 , Ni_3B) und der Erzeugung von B-H-Bindungen durch die Hydrierung mit molekularem Wasserstoff vereint. Innerhalb eines in sich abgeschlossenen Recyclingschemas müssen alle Produkte leicht rückführbar sein, ohne dabei neue, unerwünschte Produkte zu erzeugen. Zum Beispiel kann die in dem hier gezeigten Fall verwendete Hilfsbase NEt_3 aus dem Hydrochlorid mithilfe von NaOH zurückgewonnen werden, das durch die Chloralkalielektrolyse bereitgestellt wird, die auch schon zur Herstellung des im Aufschluss verwendeten Chlorwasserstoffs (HCl) nötig war. Eine vergleichsweise einfache technische Realisierung kann für jeden Schritt im Recyclingschema angegeben werden.

Nach unseren Kenntnissen, ist dies der erste Hydrodehalogenierungsprozess einer BX_3 -Spezies, der auf einer katalytischen Aktivierung von molekularem Wasserstoff basiert. Durch ihn werden auch andere Anwendungen, z. B. die Erzeugung wertvoller B-H-haltiger Spezies für die organische Synthese ohne die Verwendung sich verbrauchender Metallhydride zugänglich.

Experimentelles

Alle Verbindungen wurden unter Luftausschluss (Argon) gehandhabt. Der Aufschlussprozess wurde in einem 15 mL Edelstahlauto-klaven (Legierung 59) unter Rühren durchgeführt. Für die Hydrodechlorierungsexperimente wurde derselbe Autoklav mit einem PTFE-Einsatz verwendet. Lösungsmittel wurden von ABCR bezogen, über CaH_2 getrocknet und unter Argon gelagert. Aluminiumchlorid (ABCR) wurde vor der Verwendung sublimiert. Die Gase HCl 5.0 (Linde), Wasserstoff 5.0 (Praxair), NH_3 3.8 (Linde) und BCl_3 5.0 (Linde) wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Alle NMR-Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance III 500-MHz-Spektrometer aufgenommen. Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen wurden auf BF_3OEt_2 ($\delta = 0$ ppm) referenziert. Für alle Proben wurden Spektren mit und ohne Entkopplung aufgenommen. Die verwendeten NMR-Lösungsmittel wurden ebenfalls ohne weitere Reinigung verwendet.

Aufschluss von (PB): PB (33 mg) wurden in 5 mL CS_2 suspendiert und mit 350 mg AlCl_3 vermischt. Die Mischung wurde dann bei 80°C und einem Druck von 40 bar HCl für 12 h gerührt.

Die Gasphase wurde danach in eine Kühlfalle (-78°C) entspannt und der Inhalt mit 5 mL CDCl_3 versetzt. Anschließend wurde der Rückstand untersucht und AlCl_3 und NH_4Cl nachgewiesen. In der Kühlfalle wurden als einzige Verbindungen BCl_3 ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 46$ ppm (s)) sowie geringe Mengen an 2,4,6-Trichlorborazin ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 32$ ppm (s)) und B-chloriertem Borazanaphthalin ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 32$ ppm (s), $\delta = 29.4$ ppm (s), $\delta = 25.4$ ppm (s)) gefunden. Die Quantifizierung über ICP-OES zeigte, dass 90% des in PB enthaltenen Bors zu BCl_3 umgesetzt wurden. Der Aufschluss für $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_x$ und Borazin wurden analog durchgeführt.

Hydrodechlorierung von Et_3NBCl_2 : 300 mg (1.3 mmol) Et_3NBCl_2 und 18 mg (0.1 mmol) Ni_3B wurden mit 7 mL Triethylamin vermischt und in einen Autoklaven mit PTFE-Einsatz eingefüllt. Die Probenentnahme für die ^{11}B -NMR-Analyse erfolgte alle 30 min unter Inertgas. Die letzte Probe wurde jeweils nach 24 h entnommen.

Basenaustausch des Triethylamins durch Ammoniak in dem Addukt Et_3NBH_2 : 0.5 mL (3.3 mmol) Et_3NBH_2 wurden in 10 mL flüssigen Ammoniaks gelöst und mit einem Temperaturprogramm für 12 h geheizt. Anschließend wurde die Lösung durch schnelles Ablassen des Ammoniaks aus dem Autoklaven thermisch abgeschreckt und BH_3NH_3 ($^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): $\delta = -24$ ppm $^1J_{\text{B,H}} = 92$ [Hz] (q)) nach der Vakuumdestillation von NEt_3 isoliert.

Genauere Details sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen.

Eingegangen am 10. Februar 2012,

veränderte Fassung am 10. September 2012

Online veröffentlicht am 24. Oktober 2012

Stichwörter: Ammoniakboran · BNH-Abfall · Borverbindungen · Hydrodechlorierung · Nickelborid

- [1] F. Baitalow, J. Baumann, G. Wolf, K. Jaenicke-Rößler, G. Leitner, *Thermochim. Acta* **2002**, 391, 159–168.
- [2] M. Bowden, T. Autrey, I. Brown, M. Ryan, *Curr. Appl. Phys.* **2008**, 8, 498.
- [3] 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.

- [4] J.-P. Schirmann, P. Bourdauducq in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [5] R. Moury, G. Moussa, U. B. Demirci, J. Hannauer, S. Bernard, E. Petit, A. van der Lee, P. Miele, *Chem. Phys.* **2012**, 14, 1768–1777.
- [6] L. G. Sneddon, *Amineborane Based Chemical Hydrogen Storage—Final Report*, University of Pennsylvania; <http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/1011765A1gU1x/>.
- [7] 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.
- [8] P. V. Ramachandran, P. D. Gagare, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7810–7817.
- [9] N. C. Smythe, J. C. Gordon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 509–521.
- [10] J. Baumann, F. Baitalow, G. Wolf, *Thermochim. Acta* **2005**, 430, 9–14.
- [11] J. Nylén, T. Sato, E. Soignard, J. L. Yarger, E. Stoyanov, U. Häussermann, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 104506.
- [12] F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626.
- [13] J. F. Kostka, R. Schellenberg, F. Baitalow, T. Smolinka, F. Mertens, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 49–54.
- [14] 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; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7493–7496.
- [15] a) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9424–9434; b) C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2001**, 962–963.
- [16] S. Hausdorf, F. Baitalow, G. Wolf, F. O. R. L. Mertens, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33, 608–614.
- [17] A. W. Laubengayer, O. T. Beachley, R. F. Porter, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 578–582.
- [18] P. J. Fazen, E. E. Remsen, J. S. Beck, P. J. Carroll, A. R. McGhie, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1942–1956.
- [19] M. W. Chase et al., *JANAF Thermochemical Tables*, 3. Aufl. .
- [20] L. G. Sneddon, *Amineborane Based Chemical Hydrogen Storage-2008*; http://www.hydrogen.energy.gov/annual_review08_storage.html#chemical.
- [21] C. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 1900–1904.
- [22] V. Bagockij, V. S. Bagockij, *Fundamentals of Electrochemistry*, Wiley, Hoboken, NJ, **2006**.
- [23] I. M. Butcher, W. Gerrard, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, 27, 823–829.
- [24] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin, **1978**.
- [25] M. E. Bowden, G. J. Gainsford, W. T. Robinson, *Aust. J. Chem.* **2007**, 60, 149–153.