

Zyklische Triolboratsalze als neue Materialien für Doppelschichtkondensatoren

Cyclic triolborates as new materials for double layer capacitors



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

Dissertation

von Sabine Petra Kanbach, M. Sc.

Erstgutachterin: Prof. Dr. Barbara Albert

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Christina Birkel

Darmstadt 2024

Tag der Einreichung: 18. April 2024

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Juni 2024

Kanbach, Sabine Petra: Zyklische Triolboratsalze als neue Materialien für
Doppelschichtkondensatoren

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2024

Tag der mündlichen Prüfung: 03.06.2024

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>



Für meine Eltern

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von August 2019 bis November 2022 im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Barbara Albert am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Konferenzen vorgestellt:

S. Kanbach, B. Albert, *Cyclic triolborates as new materials for electric double layer capacitors* (Poster), International Workshop on Advanced Materials, Ras Al Khaimah (Vereinigte Emirate), 02/2022

S. Kanbach, B. Albert, K.-D. Franz, *Cyclic triolborates as new materials for electric double layer capacitors* (Poster), Conference on Inorganic Chemistry, Marburg, 09/2022

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Prof. Dr. Barbara Albert für die Ermöglichung dieser Arbeit danken. Ich danke Ihnen dafür, dass Sie mir dieses spannende, interdisziplinäre Thema angeboten, mir stets vertraut und mir Freiheiten während meiner Promotion gewährt haben. Auch für die Möglichkeit zur Teilnahme an internationalen Konferenzen und Workshops in der schwierigen Zeit der Pandemie möchte ich Ihnen danken.

Dr. Klaus-Dieter Franz danke ich für den intensiven wissenschaftlichen Austausch. Ihre Ideen und Denkanstöße haben in der Zeit meiner Promotion nachhaltig zu meiner Entwicklung beigetragen und mich stets motiviert.

Ich danke Dr. Kathrin Hofmann für die zahlreichen Messungen, Einkristallstrukturanalysen und den lehrreichen Austausch. Ihr unentbehrliches Wissen auf dem Gebiet der Röntgendiffraktometrie hat mir im Rahmen meiner Arbeit sehr geholfen.

Dr. Felix Reinauer möchte ich für die gemeinsamen ICP-OES-Messungen und die Unterstützung während meiner Promotion danken.

Mein Dank gilt des Weiteren Dr. Jörg Fohrer und Dr. Alexander Schießler und ihren Mitarbeitenden für die zahlreichen Messungen im Rahmen der NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Ich danke Ihnen zudem für den Austausch bei zahlreichen Hilfestellungen.

Einen besonderen Dank möchte ich an meine Praktikantinnen und Praktikanten Christian Lorenz, Max Repity, Tristan Wagener, Carolyn Laslop, Hendrik Haak, Benjamin Zimmermann und Jonathan Fries richten. Danke für euren Einsatz und das Interesse an meiner Forschung. Ihr habt einen großen Anteil zu meiner Arbeit beigetragen.

Dr. Anna Müller möchte ich für das Korrekturlesen meiner Dissertation danken. Bei Dr. Stephanie Dolique und Dr. Pascal Lerner bedanke ich mich für den interessanten Austausch zu Triolboraten und die gute Zusammenarbeit.

Ein weiterer Dank gilt Pedram Babaei. Vielen Dank für deine unermüdliche Unterstützung bei der Durchführung thermischer Analysen, Problemstellungen im Labor und die Unterstützung während der gesamten Promotion.

Dem gesamten Arbeitskreis von Frau Prof. Albert und Frau Prof. Birkel möchte ich meinen Dank aussprechen für die angenehme Zusammenarbeit und gegenseitige Hilfsbereitschaft. Danke an Dr. Anne-Marie Zieschang, Hannah Wilhelm, Dr. Niels Kubitzka, Dr. Andreas Reitz, Dr. Max Gatterdam, Dr. Jutta Kilschautzky und Dr. Minh Hai Tran. Ein besonderes Dankeschön richte ich an Dr. Lea Totzauer, Dr. Carina Büchner, Daniel Haas, Christina Reichel und Franziska Heck. Ich habe die

gemeinsame Zeit im Arbeitskreis mit euch sehr genossen und denke an viele besondere Momente mit euch zurück. Ich bin sehr froh, euch kennengelernt zu haben.

Der größte Dank gebührt meiner Familie und meinem Partner Jannik, die mich immerwährend unterstützt und motiviert haben. Danke, dass ihr immer hinter mir gestanden und an mich geglaubt habt.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	XII
1 Einleitung	1
2 Allgemeiner Teil	4
2.1 Präparative Methoden	4
2.1.1 Arbeiten unter Luftausschluss	4
2.1.2 Kristallzucht und Umkristallisation	5
2.1.3 Ionenaustausch	6
2.1.4 Absolutieren von Lösemitteln	6
2.1.5 Fraktionierende Destillation und Lösemitteldestillation	7
2.1.6 Chromatographie	8
2.1.7 Wasserabscheider	8
2.2 Charakterisierungsmethoden	9
2.2.1 NMR-Spektroskopie	9
2.2.2 Massenspektrometrie	11
2.2.3 Röntgenbeugung & Strukturbestimmung	14
2.2.4 Thermische Analysen	17
2.2.5 Digitale Lichtmikroskopie	17
2.2.6 Elektrochemische Charakterisierung	18
2.2.7 Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas	21
2.2.8 Rasterelektronenmikroskopie	21
3 Spezieller Teil	23
3.1 Stand der Literatur	23
3.1.1 Elektrochemische Energiespeicher	23
3.1.1.1 Einführung	23
3.1.1.2 Superkondensatoren	25
3.1.1.3 Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren	29
3.1.1.4 Elektrochemische Charakterisierung von Doppelschichtkondensatoren	32

3.1.2 Zyklische Triolboratsalze	33
3.1.2.1 Allgemeines	33
3.1.2.2 Stickstoffhaltige Triolboratsalze	36
3.1.2.3 Phosphorhaltige Triolboratsalze	38
3.1.3 Schutzgruppen für Trialkohole in der Synthese von Triolboratsalzen	39
3.1.3.1 Quaternisierung von <i>P</i> - und <i>N</i> -haltigen Trialkoholen	39
3.1.3.2 Silylierung von Hydroxygruppen	40
3.1.3.3 Tert-Butyloxycarbonyl-Schutzgruppe für Aminogruppen	41
3.2 Synthese und Charakterisierung von Triolboratsalzen	42
3.2.1 Synthese von zyklischen Triolboratsalzen	42
3.2.1.1 Einstufige Synthese zyklischer Triolboratsalze	42
3.2.1.2 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	43
3.2.1.3 Charakterisierung mittels Massenspektrometrie	46
3.2.1.4 Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie	47
3.2.1.5 Elektrochemische Charakterisierung	52
3.2.1.6 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie nach elektrochemischer Charakterisierung	56
3.2.1.7 Charakterisierung mittels thermischer Analyse	56
3.2.1.8 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie nach thermischer Behandlung	57
3.2.1.9 Elektrochemische Charakterisierung nach thermischer Behandlung	58
3.2.1.10 Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie	58
3.2.1.11 Schlussfolgerungen	59
3.2.2 Synthese von zyklischen Triolboratsalzen aus silylierten Trialkoholen	60
3.2.2.1 Synthese der silylierten Trialkohole	60
3.2.2.2 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	61
3.2.2.3 Charakterisierung mittels Massenspektrometrie	63

3.2.2.4	Synthese von Triolboratsalzen mit silylierten Trialkoholen	63
3.2.2.5	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	65
3.2.2.6	Charakterisierung mittels Massenspektrometrie	68
3.2.2.7	Elektrochemische Charakterisierung	68
3.2.2.8	Schlussfolgerungen	70
3.3	Synthese und Charakterisierung stickstoffhaltiger Triolboratsalze	71
3.3.1	Synthesen ohne Einsatz von Schutzgruppen	71
3.3.1.1	Synthese der <i>N</i> -Triolboratsalze auf Basis von <i>N</i> -Arylboronsäuren	71
3.3.1.2	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	74
3.3.1.3	Charakterisierung mittels Massenspektrometrie	77
3.3.1.4	Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie	77
3.3.1.5	Charakterisierung mittels thermischer Analyse	82
3.3.1.6	Umsetzung zu Tetraalkylammonium- <i>N</i> -Triolboratsalzen durch Metathese	83
3.3.1.7	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	85
3.3.1.8	Charakterisierung mittels Massenspektrometrie	89
3.3.1.9	Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	89
3.3.1.10	Schlussfolgerungen	90
3.3.2	Synthesen von <i>N</i> -Triolboratsalzen unter Verwendung von Schutzgruppen	91
3.3.2.1	Synthese von Boc-geschütztem Tris(hydroxymethyl)aminomethan	91
3.3.2.2	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	92
3.3.2.3	Charakterisierung mittels Massenspektrometrie	93
3.3.2.4	Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie	93
3.3.2.5	Synthese von silyliertem Tris(hydroxymethyl)aminomethan	97
3.3.2.6	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	98
3.3.2.7	Alkylierung an silyliertem Tris(hydroxymethyl)aminomethan	99

3.3.2.8	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	100
3.3.2.9	Charakterisierung mittels Massenspektrometrie	101
3.3.2.10	Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	101
3.3.2.11	Synthese der <i>N</i> -Triolboratsalze mit Boc-geschütztem Tris(hydroxymethyl)aminomethan	102
3.3.2.12	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	103
3.3.2.13	Charakterisierung mittels Massenspektrometrie	105
3.3.2.14	Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	106
3.3.2.15	Synthese von <i>N</i> -Triolboratsalzen mit silyliertem Tris(hydroxymethyl)aminomethan	106
3.3.2.16	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	107
3.3.2.17	Charakterisierung mittels Massenspektrometrie	109
3.3.2.18	Schlussfolgerungen	109
3.3.3	Synthese von auf <i>N</i> -Triolboratsalzen basierenden Zwitterionen	110
3.3.3.1	Synthese aus <i>N</i> -Aryltriolboratsalzen	110
3.3.3.2	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	111
3.3.3.3	Charakterisierung mittels Massenspektrometrie	113
3.3.3.4	Synthese aus <i>N</i> -Pyridinylboronsäuren	113
3.3.3.5	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	115
3.3.3.6	Synthese auf Basis von Triolboratsalzen mit endständiger Aminogruppe	118
3.3.3.7	Charakterisierung mittels Massenspektrometrie	118
3.3.3.8	Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie	119
3.3.3.9	Schlussfolgerungen	119
3.4	Synthese und Charakterisierung phosphorhaltiger Triolboratsalze	120
3.4.1	Synthese von <i>P</i> -Triolboratsalzen	120
3.4.1.1	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	121

3.4.1.2	Synthese von Tetraalkylammonium- <i>P</i> -Triolboratsalzen	123
3.4.1.3	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	124
3.4.1.4	Charakterisierung mittels Massenspektrometrie	127
3.4.1.5	Charakterisierung mittels optischer Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas	127
3.4.1.6	Oxidation von Phosphor-Triolboratsalzen	129
3.4.1.7	Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie	129
3.4.1.8	Schlussfolgerungen	130
4	Zusammenfassung und Ausblick	132
	Literaturverzeichnis	136
I	Anhang	149

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Gitterparameter
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
B_0	externes Magnetfeld
BMIM	1-Butyl-3-methylimidazolium
BSE	<i>backscattered electrons</i>
BSTFA	Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
Bu	Butyl
C	Kapazität
CCD	<i>cyclic charge discharge</i>
CNT	<i>carbon nanotube</i>
CV	Cyclovoltammetrie
d	Netzebenenabstand
DCA	Dicyanamid
DEC	Diethylcarbonat
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
e^-	Elektron
EC	Ethylencarbonat
EDLC	<i>electric double layer capacitor</i>
EI	Elektronenstoß-Ionisation
EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazolium
ESI	Elektrospray-Ionisation

ESR	<i>equivalent series resistance</i>
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
F_0	beobachteter Strukturfaktor
F_c	berechneter Strukturfaktor
FID	<i>free induction decay</i>
GOF	<i>goodness of fit</i>
h	Planck'sches Wirkungsquantum
I	Kernspinquantenzahl
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i>
IL	<i>ionic liquid</i>
M	Molekülionenpeak
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MS	Masenspektrometrie
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
PC	Propylencarbonat
PEEK	Polyetheretherketon
Pr	Propyl
Q	Ladung
Q	Wärmestrom
REM	Rasterelektronenmikroskopie
R_f	<i>retarding-front</i>

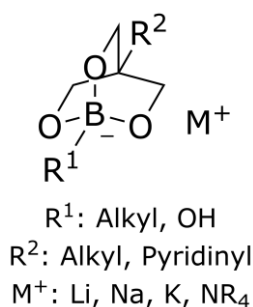
SE	Sekundärelektronen
$\sin \theta$	Beugungswinkel
T	Temperatur
TBAI	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumiodid
TEA	Triethylamin
TG	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TME	Trimethylolethan
TMP	Trimethylolpropan
TRIS	Tris(hydroxymethyl)aminomethan
U	Spannung
U_{12}	Anisotrope Auslenkungsparameter
V	Volumen
W	Energie
Z	Koordinationszahl
γ	gyromagnetisches Verhältnis
δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
ν	Potentialanstiegsgeschwindigkeit

1 Einleitung

Die aktuelle Energiekrise und die stetige globale Erwärmung stellen die Gesellschaft vor große Herausforderungen, bieten aber auch die Chance, die Energiewende voranzutreiben.^[1,2] Aufgrund des raschen Wachstums der Weltwirtschaft und des signifikanten Anstiegs des Wohlstands schreitet außerdem die Erschöpfung fossiler Energiequellen wie Erdöl und Kohle rasch fort.^[3] Durch den zusätzlichen Wegfall von Erdgasverbrennung als Brückentechnologie sind die Technologien für Energiespeicherung, -produktion und -verteilung mehr denn je zu einem Wandel in Richtung erneuerbarer Energien gezwungen.^[4-8] Neben der drastischen Reduktion des Verbrauchs fossiler Brennstoffe gilt es für die Forschung, durch innovative Energiekonzepte die Speicherung erneuerbarer Energien zu optimieren.^[9] Der weltweite Anteil von Strom aus erneuerbaren Energien lag 2019 bei 27,3%.^[10] Eine Zunahme der Stromerzeugung mithilfe von Photovoltaik und Windenergie lässt sich in Deutschland innerhalb der letzten 32 Jahre durch Reduzierung der Emissionen um 40,8 % belegen.^[11,12] Nichtsdestotrotz sieht es der Klimaschutzplan 2019 der Bundesregierung vor, den Treibhausgas-Ausstoß bis 2050 weiter um 80-95 % zu senken.^[13] Aufgrund der intermittierenden Energiequellen Sonne und Wind sind die weltweiten Stromnetze jedoch noch nicht in der Lage, Strom aus diesen in großem Maßstab ohne schwerwiegende Störungen in das Netz zu integrieren.^[14] Bereits ein Anteil von 20 % aus diesen Energiequellen würde zu einer erheblichen Destabilisierung führen.^[15] An dieser Stelle können Energiespeichersysteme eine kontinuierliche Energieversorgung bei gleichzeitiger Schonung von fossilen Energieressourcen gewährleisten. Die Technologien lassen sich anhand ihrer Eigenschaften in die vier Kategorien der mechanischen, chemischen, thermischen und elektrochemischen Energiespeicherung einordnen.^[15] Während Pumpspeicher und Schwungradspeicher^[7,15-18] Energie in mechanischer Form speichern, ermöglichen Wasserstoff^[19-21] und Ammoniak^[22,23] eine chemische Energiespeicherung. In thermischen Energiespeichern wie Paraffin oder Natriumchlorid erfolgt die Speicherung durch eine Phasenumwandlung.^[24,25] Eine Methode von besonderem Interesse stellt die elektrochemische Energiespeicherung dar. Grundlegendes Prinzip ist eine Trennung oder Ionisierung von Ladung, der Transport der geladenen Spezies sowie die Rekombination der Ladung.^[15] Den unbestrittenen Marktführer stellen zum aktuellen Zeitpunkt Lithium-Ionen-Akkumulatoren dar.^[26] Während des Lade- bzw. Entladeprozesses erfolgt ein Transport von Lithiumionen durch einen Elektrolyten zwischen Kathode und meist kohlenstoffbasierter Anode.^[27] Als Kathodenmaterial wurden unter anderem neben dem vorherrschenden LiCoO₂^[28,29] verschiedene Lithiumübergangsmetallphosphate (LiMPO₄, M = Fe, Co, Ni, Mn)^[30-35] und -spinelle (LiM₂O₄, M = Mn, Ni, Co)^[34,36,45,37-44] untersucht. Gegenüber der elektrochemischen Interkalation von Lithiumionen in das Kathodenmaterial in Batterien zeichnen sich Doppelschichtkondensatoren (*electric double layer capacitors*, EDLCs) durch eine elektrostatische Energiespeicherung aus, was zu einer höheren Lebensdauer führt.^[46-49] Die Speicherung von Energie beruht auf der Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht an den

beiden Elektroden. Geeignete Elektrodenmaterialien überzeugen durch hohe Leitfähigkeiten, große Oberflächen und poröse Strukturen, weshalb oftmals Aktivkohle, Kohlenstoffnanoröhren, aber auch Polyacetylene oder Eisenoxide eingesetzt werden.^[46,50] Durch das Anlegen von Spannung werden geladene Ionen im Elektrolyten von der jeweiligen Elektrode angezogen, sodass im Gegensatz zu Batterien kein Materialverbrauch auftritt.^[47] Für die Wahl des Elektrolyten stehen beispielsweise wässrige Lösungen mit H₂SO₄ oder organische Elektrolytlösungen wie Tetraethylammoniumtetrafluoridoborat, NEt₄BF₄, in Acetonitril oder Propylencarbonat oder ionische Flüssigkeiten zur Verfügung. Neben dem Vorteil der Materialbeständigkeit sind auch eine höhere Leistungsdichte sowie schnelle Lade- und Entladezeiten zu nennen, was den Einsatz von Doppelschichtkondensatoren in Elektrofahrzeugen, Satelliten und Robotern interessant macht.^[3,18,51,52] Zum jetzigen Zeitpunkt werden diese Energiespeicher beispielsweise als Pufferspeicher im Straßen- und Schienenverkehr für den Bremsvorgang verwendet.^[48] Ein entscheidender Nachteil gegenüber Lithium-Ionen-Batterien liegt in der geringen Energiedichte von Doppelschichtkondensatoren (1-10 Wh kg⁻¹ gegenüber 20-150 Wh kg⁻¹).^[46] Aufgrund der genannten Eigenschaften gibt es mehrere Arbeiten, die sich mit der Kombination von Doppelschichtkondensator und Lithium-Ionen-Batterie auseinandersetzen.^[5,53,54]

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine neue Elektrolytklasse für die Anwendung in Doppelschichtkondensatoren untersucht. Zyklische Triolboratsalze wurden bereits in zahlreichen Arbeiten als Reagenz in kupferkatalysierten Arylierungsreaktionen und als Vorläufer für Aryliodide beschrieben.^[55-59] Sie zeichnen sich durch eine sperrige, unsymmetrische Struktur und eine delokalisierte, negative Ladung aus, weshalb sie sich als Bestandteil einer ionischen Flüssigkeit eignen. Diese Verbindungsklasse umfasst bei Raumtemperatur flüssig vorliegende Salze, die als vielversprechende Elektrolyte aufgrund großer Betriebsspannungsfenster gelten.^[6,60-62] Ionische Flüssigkeiten setzen sich aus einem sperrigen, asymmetrischen organischen Kation sowie einem schwach koordinierenden Anion zusammen und weisen hohe chemische und thermische Stabilitäten auf.^[63,64] Eine für zyklische Triolboratsalze beispielhafte Strukturformel ist in Schema 1 gezeigt.



Schema 1: Beispielhafte Strukturformel von zyklischen Triolboratsalzen mit variablen Resten (R) und Kationen (M⁺).^[56-58,65,66]

Durch eine Variation der Reste sowie des Kations bieten sich verschiedene Möglichkeiten zur Steuerung der Löslichkeit, der Schmelztemperatur sowie der thermischen Beständigkeit. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Synthese neuartiger Triolboratsalze sowie deren Charakterisierung. Über ein- und mehrstufige Synthesen wurden verschiedene Alkali- und Tetraalkylammonium-Triolboratsalze synthetisiert. Da die Zielverbindungen für die Verwendung als Elektrolyte in Doppelschichtkondensatoren entwickelt werden sollten, wurden möglichst einfache Reaktionsbedingungen, Luft als Atmosphäre und nicht toxische, umweltfreundliche Lösemittel gewählt. Durch das Einbringen von Heteroatomen wie Stickstoff und Phosphor sollten neue Zugänge zu Zwitterionen erschlossen werden. Diese organischen Moleküle, die die gleiche Anzahl kovalent gebundener Kationen und Anionen aufweisen, ermöglichen aufgrund ihrer Dipolstruktur eine verbesserte Ionenleitfähigkeit in elektrochemischen Speichermaterialien.^[67-71] Mithilfe von verschiedenen Schutzgruppen für Amine und Hydroxide wurde angestrebt, Wasser als Nebenprodukt auszuschließen und Zugänge zu neuartigen Strukturen zu realisieren. Als Charakterisierungsmethoden dienten im Rahmen dieser Arbeit insbesondere die NMR-Spektroskopie sowie die Massenspektrometrie zur Charakterisierung der Produkte. Mittels Röntgendiffraktometrie wurden außerdem wertvolle Informationen über die Kristallstrukturen einiger Verbindungen erhalten. Letztlich wurden die erhaltenen Verbindungen auch elektrochemisch für eine Anwendung als Elektrolyt in einem Doppelschichtkondensator vermessen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Präparative Methoden

2.1.1 Arbeiten unter Luftausschluss

Für die Handhabung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen, wie metallorganischer Verbindungen oder halogener Silane, stehen zwei Arbeitstechniken zur Verfügung. Die Schlenk-Anlage (nach dem Entwickler WILHELM SCHLENK) setzt sich aus einem aus zwei Rohren bestehenden Schlenk-Rechen zusammen, der zu einem Vakuumsystem mit angeschlossener Drehschieberpumpe und zu einer Schutzgas-Versorgung mit Argon geöffnet werden kann. Die beiden Rohre sind mit Doppelhähnen, an deren Oliven Schläuche oder Glaswinkel angeschlossen sind, verbrückt, sodass eine Versorgung mit Argongas oder das Evakuieren angeschlossener Gefäße möglich ist. Der allgemeine Aufbau eines Schlenk-Rechens ist in Abbildung 1 gezeigt.

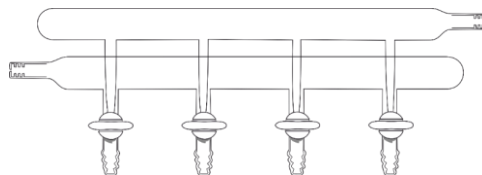


Abbildung 1: Aufbau einer Schlenk-Anlage.

Die Durchführung der Synthesen unter Schutzgas findet in Schlenk-Kolben bzw. -Gefäßen statt. Aufgrund der höheren Dichte von Argon gegenüber Luft können diese Gefäße auch für kurze Zeiträume ohne Argon-Gegenstrom geöffnet werden.^[72] Zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren an der Oberfläche von Schlenk-Kolben und -Rohren werden diese mehrfach ausgeheizt und evakuiert. Die Entnahme von flüssigen, luftempfindlichen Substanzen kann mit Spritzen bei gleichzeitiger Schutzgaszufuhr und unter Verwendung von Septen erfolgen. Mithilfe eines Blasenzählers mit kombiniertem Überdruck- und Rückschlagventil an der Schlenk-Apparatur wird außerdem der Ausgleich von Überdruck gewährleistet. Hiermit kann auch das Eindringen von Luft in eine Apparatur während eines Abkühlvorgangs verhindert werden.^[73]

Die Handhabung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen kann auch mithilfe eines Handschuhkastens erfolgen. An der Frontseite des stählernen, gasdichten Kastens befinden sich eine Plexiglasscheibe zur Einsicht sowie Butylkautschukhandschuhe, die das Arbeiten innerhalb des Handschuhkastens ermöglichen. Über unterschiedlich große Schleusen, die mittels einer Pumpe evakuiert und mit Argongas geflutet werden können, können Geräte und Chemikalien in den Kasten eingebracht werden.^[74]

2.1.2 Kristallzucht und Umkristallisation

Die Kristallisation einer Substanz aus einem Lösemittel erfolgt durch Agglomeration vormals gelöster Komponenten unter Bildung einer festen Phase. Sie dient unter anderem zur Reinigung von Festsubstanzen durch Abtrennung von Nebenprodukten. Die Temperaturveränderungsmethode beschreibt das Auflösen einer Verbindung in einem geeigneten Lösemittel in der Siedehitze und das anschließende Auskristallisieren aus der gesättigten Lösung während des Abkühlens. Das verwendete Lösemittel oder Lösemittelgemisch sollte dabei inert und nach dem Trocknen der erhaltenen Kristalle vollständig entfernbar sein. Eine möglichst große Temperaturdifferenz zwischen heißem und kaltem Zustand der Lösung ermöglicht optimale Ausbeuten. Bei der Wahl der Lösemittel muss außerdem bedacht werden, dass unterschiedliche Löslichkeiten der Substanz und Verunreinigungen vorliegen. Lange Kristallisationszeiten, die die Qualität und Reinheit der Kristalle positiv beeinflussen, können beispielsweise erreicht werden, indem das Ölbad nach dem Erhitzen durch ein Dewar-Gefäß mit heißer Flüssigkeit ersetzt wird. Dies kann gegebenenfalls durch anschließendes Unterkühlen in einem Kühlschrank fortgesetzt werden. Um die Bildung eines öligen Niederschlages zu vermeiden, sollte die Temperatur der gesättigten Lösung mindestens 30 °C unterhalb des Schmelzpunktes der zu kristallisierenden Substanz liegen.

Die Verdunstungsmethode beschreibt das Entfernen des Lösemittels durch Verdampfen. Hierbei kann die Verdunstungsrate beispielsweise unter Verwendung von Kristallisierschalen und Parafilm reguliert werden. Eine weitere Möglichkeit der Umkristallisation stellt die Diffusionsmethode dar, die ein Kristallwachstum an der Phasengrenze langsam diffundierender Lösungen ermöglicht. Neben den genannten Methoden kann der Kristallisationsprozess außerdem durch Impfen der übersättigten Lösung mit Impfkristallen oder durch Ankratzen mit einem Glasstab an der Gefäßwand eingeleitet werden. Auch das Aufarbeiten der Mutterlauge kann mithilfe weiteren Einengens oder durch Abkühlen weitere Kristalle liefern. Bei der Umkristallisation durch Verdrängen liegt die Substanz in einem geeigneten Lösemittel gelöst vor. Nach Zugabe eines Lösemittels, in dem sich die Verbindung wenig löst, kristallisiert die Substanz aus.^[73,75-79]

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Umkristallisation durch Verdrängen sowie durch das kombinierte Anwenden der Verdunstungs- und Temperaturveränderungsmethode.

2.1.3 Ionenaustausch

Eine Möglichkeit des Austauschs von Ionen stellt die Salzmetathese durch Fällen eines schwerlöslichen Niederschlages dar. Hierbei werden Anionen bzw. Kationen zweier verschiedener, in Lösung vorliegender Salze ausgetauscht und das Löslichkeitsprodukt des Reaktionsprodukts wird überschritten. Eine gängige Synthesemethode für ionische Flüssigkeiten (*ionic liquids*, ILs) stellt die Umsetzung des jeweiligen Halogenids des Kations mit der freien Säure, dem Metall- oder dem Ammoniumsalz des jeweiligen Anions dar. Handelt es sich bei dem gewünschten Produkt um ein wasserlösliches Salz, so steht neben der kostenintensiveren Variante durch Fällung mit Silbersalzen auch die Möglichkeit zur Verfügung, die Salzmetathese in organischen Lösemitteln wie Dichlormethan durchzuführen. Zu Beginn liegt meist eine Suspension vor, aus der nach der Reaktionszeit das halogenidhaltige Nebenprodukt abgetrennt werden kann. Das gewünschte Produkt wird durch Einengen der zuvor mit Wasser extrahierten organischen Phase erhalten. Neben den beschriebenen Salzmetathesen können Ionenaustauscherharze, deren Oberfläche aus aktiven Zentren mit ionischen Gruppen besteht, für den Austausch von Kationen verwendet werden.^[80–83]

2.1.4 Absolutieren von Lösemitteln

Für Reaktionen mit feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen müssen die verwendeten Lösemittel zur vollständigen Entfernung von Wasser absolutiert werden. Dies kann beispielsweise mit Molekularsieben erfolgen. Diese kristallinen Aluminiumsilicate besitzen Hohlräume, welche durch Poren mit definiertem Durchmesser verbunden sind. Eine Porengröße von 3 Å erlaubt lediglich das Eindringen von Wasser- und Ammoniakmolekülen. Das zu trocknende Lösemittel kann dem jeweiligen Molekularsieb zugegeben und nach etwa zwei bis drei Stunden unter Argon entnommen werden. Zur Reaktivierung wird das Molekularsieb 24 Stunden im Trockenschrank bei 100 °C aufbewahrt und anschließend in einen ausgeheizten Schlenk-Kolben überführt. Danach wird der Kolben zwei Stunden bei 300 °C geheizt und gleichzeitig evakuiert, um eine vollständige Trocknung zu gewährleisten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Toluol und Dimethylsulfoxid über ein Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von 4 Å und Acetonitril, 1-Propanol sowie Aceton über ein Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von 3 Å absolutiert.

Neben der Trocknung mit Molekularsieben besteht die Möglichkeit, kohlenwasserstoffhaltige Lösemittel sowie Ether mit Alkalimetallen zu absolutieren. In dieser Arbeit wurden Tetrahydrofuran, wenige Stücke metallisches Natrium sowie Benzophenon als Indikator in einer inerten, ausgeheizten Umlaufapparatur mit Metallrückflusskühler vorgelegt und die Suspensionen unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das kondensierte Solvens wurde anschließend gesammelt und im Schutzgasgegenstrom entnommen. Für die Trocknung von Methanol wurden 5 g L⁻¹ Magnesiumspäne

mit einer Spatelspitze Iod verrieben und zu dem Lösemittel gegeben und vorsichtig erhitzt. Nach leichter Wärmeentwicklung wurde weiteres Methanol dazugegeben und über eine Destillationsbrücke in einem Rundkolben gesammelt. Bei der Trocknung von Ethanol wurde Tetrachlorkohlenstoff anstelle von Iod verwendet.^[77]

Zusätzlich zu den beschriebenen Methoden kann die Absolutierung einiger Lösemittel auch durch Trockenmittel erfolgen. Die Trocknung von Pyridin erfolgt über Kaliumhydroxid und anschließendes Dekantieren, Dichlormethan wird über CaCl_2 gelagert und ebenfalls dekantiert. Für das Absolutieren von Ethylacetat wird dieses mit K_2CO_3 vorgetrocknet und über 3 g/100 mL Phosphorpentoxid abdestilliert.

2.1.5 Fraktionierende Destillation und Lösemitteldestillation

Die Destillation stellt eine Methode zur Reinigung von Flüssigkeiten und zur Abtrennung von Lösemitteln dar, indem flüssige Stoffe zunächst verdampft und anschließend kondensiert werden. Bei vermindertem Druck können außerdem auch höhersiedende Komponenten ohne thermische Zersetzung abgetrennt werden. Die fraktionierende Destillation ermöglicht es, Produktgemische, deren Komponenten unterschiedliche Siedepunkte aufweisen, durch den Wechsel des Vorlagekolbens zu trennen (Abbildung 2).

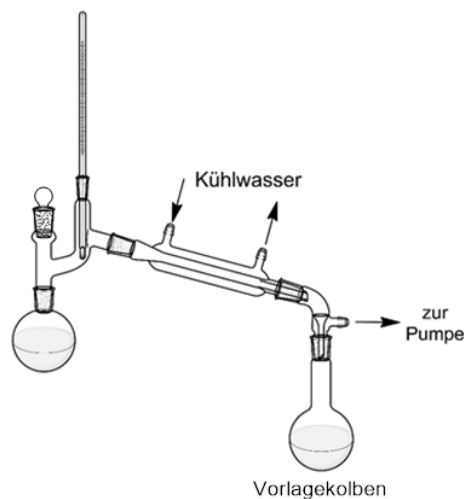


Abbildung 2: Vakuumdestillationsapparatur mit Destillationsvorstoß.

Ein Rotationsverdampfer ermöglicht die schnelle Abtrennung größerer Mengen Lösemittel bei vermindertem Druck und konstanter Temperatur.^[73]

2.1.6 Chromatographie

Die Chromatographie stellt eine weit verbreitete Methode zur Trennung von Substanzen mit ähnlichem Siede- und Löslichkeitsverhalten dar. Hierbei wird die Wechselwirkung zwischen einer stationären und einer mobilen Phase genutzt. Letztere setzt sich häufig aus einem organischen Lösemittelgemisch aus einem polaren und unpolaren Lösemittel zusammen, sodass die Polarität der mobilen Phase kontrolliert werden kann. Die feste, stationäre Phase besteht in den meisten Fällen aus Kieselgel. Die zu trennende Substanz wird im Laufmittel gelöst und auf die stationäre Phase aufgetragen, wobei polarere Moleküle an dieser adsorbieren und weniger polare Moleküle mit der mobilen Phase mitlaufen. Auf diese Weise erfolgt eine Trennung verschiedener Komponenten nach ihrer Polarität. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Kieselgel 60 für die stationäre Phase und ein Lösemittelgemisch aus Chloroform und Methanol verwendet.

Mithilfe der Dünnschichtchromatographie lässt sich der Fortschritt einer chemischen Reaktion beobachten. Bei dieser Chromatographiemethode besteht die stationäre Phase aus dünnen SiO₂-Platten auf Kunststoff und als Laufmittel kann jedes beliebige Lösemittel(-gemisch) verwendet werden. Die Edukte und die Reaktionsmischung werden gelöst aufgetragen. Die einzelnen Komponenten auf der DC-Platte, die in eine Laufmittelkammer bis zum Erreichen der oberen Front gestellt wird, werden anschließend durch Fluoreszenz oder verschiedene Anfärbereagenzien sichtbar gemacht. Das Verhältnis der gelaufenen Strecke zur Laufmittelfront wird als R_F-Wert bezeichnet und gibt Auskunft über die jeweiligen Komponenten.^[84]

2.1.7 Wasserabscheider

Die Entfernung von Wasser während einer Kondensationsreaktion ist mithilfe eines Wasserabscheiders möglich. Hierbei wird ein geeignetes Schlepptmittel wie beispielsweise Toluol verwendet, welches ein Azeotrop mit Wasser bildet. Für den Fall von Toluol kann Wasser aufgrund der höheren Dichte an einem Hahn abgelassen werden. Die in Abbildung 3 dargestellte Dean-Stark-Apparatur ermöglicht es außerdem, den Reaktionsfortschritt anhand der Menge des entstandenen Wassers zu beobachten. Um eine inerte Abtrennung zu ermöglichen, kann die Apparatur vorab ausgeheizt und evakuiert werden.^[75,77,79]

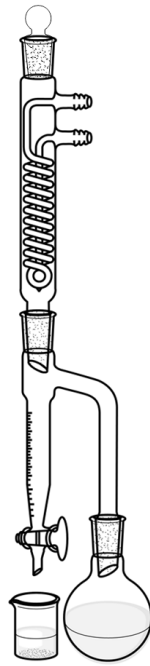


Abbildung 3: Dean-Stark-Apparatur mit Auffanggefäß.

2.2 Charakterisierungsmethoden

2.2.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*)-Spektroskopie stellt eine Möglichkeit zur Aufklärung von Strukturen dar und basiert auf den magnetischen Eigenschaften der Atomkerne. Diese weisen eine Kernspinzahlnzahl I auf, welche abhängig von der Anzahl der Protonen und Neutronen ist. Liegt eine ungerade Anzahl an Protonen und eine gerade Anzahl an Neutronen vor, so nimmt I halbzahlige Werte an. Dies trifft mit $I = \frac{1}{2}$ beispielsweise für die Kerne ^1H , ^{13}C und ^{31}P zu. Da sich diese Kerne ähnlich wie Magnete verhalten, können sie durch ein externes Magnetfeld B_0 ausgerichtet werden. Die Art der Orientierung hängt hierbei von der magnetischen Quantenzahl m ab, die Werte zwischen $-I$ und $+I$, also $2I+1$ Werte annehmen kann. Für den Fall des ^1H -Kerns kann somit die parallele Orientierung zum externen Magnetfeld $m = +\frac{1}{2}$ (energiearmes Energieniveau) und die antiparallele Orientierung $m = -\frac{1}{2}$ (energiereiches Energieniveau) auftreten (Abbildung 4).

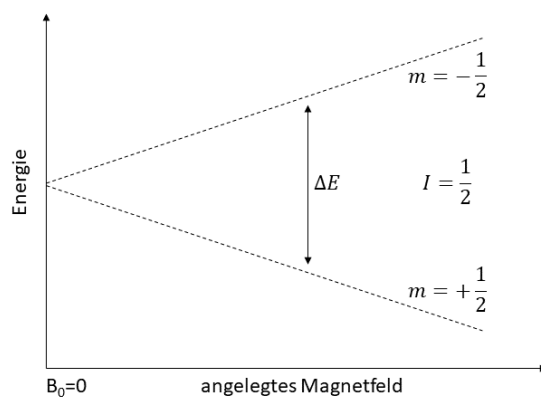


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Aufspaltung des Kernniveaus für $I = \frac{1}{2}$.

Der Zusammenhang dieser Energiedifferenz ist in Gleichung (1) gezeigt.

$$\Delta E = \gamma h B_0 \quad (1)$$

γ : gyromagnetisches Verhältnis
 h : Planck'sches Wirkungsquantum
 B_0 : externes Magnetfeld

Die Boltzmann-Verteilung beschreibt die Anzahl der Kerne in den Energieniveaus. Bei Raumtemperatur befinden sich mehr Kerne auf dem niedrigeren Niveau, wodurch das NMR-Signal hervorgerufen wird. Diese Differenz kann mittels eines stärkeren Magnetfelds vergrößert werden. Durch das Absorbieren elektromagnetischer Strahlung ist es zudem möglich, dass die Kerne ein höheres Energieniveau erreichen. Diese Resonanz wird durch eine kurze Radiofrequenz verursacht unter Aussenden der zu absorbierenden Strahlung. Die Frequenz zerfällt in einem bestimmten Zeitraum durch Relaxation. Ein FID (*free induction decay*) wird erhalten. Mithilfe einer Fourier-Transformation wird dieses Signal anschließend in ein NMR-Spektrum umgewandelt.

Durch die den jeweiligen Atomkern umgebenden Elektronen entsteht ein lokales Magnetfeld B_i , das auf das externe Magnetfeld B_0 wirkt. Diese Abschirmung beziehungsweise Entschirmung von B_0 wird durch die Nachbaratome beeinflusst, was mit der chemischen Verschiebung δ in ppm beschrieben wird. Demzufolge lassen sich Aussagen über funktionelle Gruppen und Umgebungen der Protonen treffen. Ein Atomkern mit kleiner Verschiebung wird als abgeschirmt und ein Atomkern mit großer Verschiebung als entschirmt bezeichnet, wobei ersterer ins Hoch- und letzterer ins Tieffeld verschoben ist. Als interner Standard kann Tetramethylsilan verwendet werden. Durch die Aufspaltung verschiedener Signale aufgrund indirekter oder skalarer Spin-Spin-Kopplung von Kernspins über kovalente Bindungen entstehen Multipletts. Anhand dieser Information können Aussagen über die Anzahl benachbarter Kerne und über deren chemische Äquivalenz getroffen werden. Des Weiteren dient die Fläche des Resonanzsignals als ein Maß für die Anzahl der Kerne, sodass ebenfalls Informationen über die Molekülstruktur erhalten werden können.^[85]

Die Präparation der Proben erfolgt als Lösung in deuterierten Lösemitteln in NMR-Röhrchen. Da der Deuterierungsgrad unter 100 % liegt, treten im NMR-Spektrum noch Lösemittelsignale geringer Intensität auf. Auch der geringe Wassergehalt in vielen Lösemitteln zeigt sich in NMR-Spektren als H₂O/HDO-Signal. Ein geeignetes Lösemittel zur Betrachtung der Kopplung von OH-Protonen ist deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO-*d*₆), da dieses den Protonen-Austausch bei OH-Gruppen verlangsamt. Das NMR-Röhrchen befindet sich im Spektrometer zwischen einem von Elektro- oder Permanentmagneten erzeugten Magnetfeld. Die Anregung der Kerne erfolgt durch einen Hochfrequenzsender. Anschließend wird durch die in der Probe induzierte Magnetisierung Strom erzeugt und in der Empfängerspule registriert.^[86]

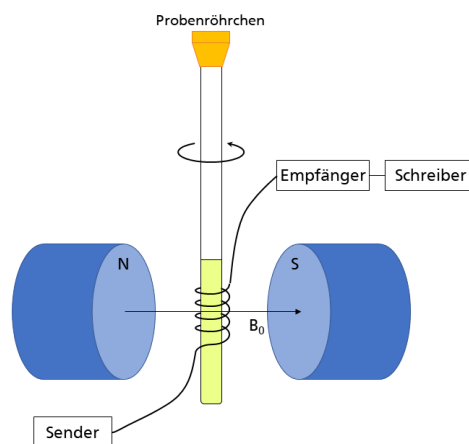


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines NMR-Spektrometers.

Die 2D-NMR-Spektroskopie ermöglicht die Betrachtung homo- und heteronuklearer Korrelationen wie beispielsweise zwischen ¹H- und ¹⁵N-Kernen. Mithilfe dieser spektroskopischen Methode können J-Kopplungen, gemeinsame Kopplungen oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beobachtet werden.^[87] In dieser Arbeit wurde die ¹H-NMR-Spektroskopie als Charakterisierungsmethode eingesetzt, um Informationen über die chemische Umgebung und die Anzahl äquivalenter Kerne zu erhalten. Des Weiteren diente die ¹³C-, die ¹¹B-, die ¹⁵N-, die ²⁹Si- sowie die ³¹P-NMR-Spektroskopie als Informationsquelle zur Aufklärung der Molekülstruktur. Verwendet wurde ein NMR-Spektrometer (Fa. Bruker BioSpin GmbH) bei 500 MHz mit DRX-Konsole und 5 mm BBO-Breitbandprobenkopf mit Z-Gradienten.

2.2.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie stellt ein Verfahren zur Bestimmung der Molmasse von Analyten dar. Die zu untersuchenden, beschleunigten, geladenen Teilchen werden hierfür in der Gasphase durch ein homogenes Magnetfeld proportional zu ihrer Masse aufgetrennt. Im Gegensatz zu Neutralteilchen können Ionen durch variable elektrische oder magnetische Felder gezielt beschleunigt und somit detektiert werden. Dies ermöglicht die Bestimmung der Masse aufgrund der massenabhängigen

Bewegungen der Ionen in diesen Feldern. Hierbei korreliert die Intensität der Signale mit der Häufigkeit der zugehörigen Ionen. Das Spektrometer setzt sich aus vier Funktionsabschnitten zusammen: der Probenzufuhr, der Ionen-Erzeugung, der Massentrennung sowie dem Ionennachweis. Die Aufnahme findet unter Hochvakuum statt, um Zusammenstöße von Ionen oder Molekülen zu vermeiden. Bei der Elektronenstoß-Ionisation (EI) kann die Zufuhr des Analyten über einen Gaseinlass (flüssige oder gasförmige Proben) oder einen direkten Einlass (kristalline oder zähflüssige Proben) erfolgen. Die Moleküle (M) werden anschließend in der Gasphase mit Elektronen hoher kinetische Energie beschossen, sodass ein Elektron (e^-) aus dem Molekül herausgeschlagen wird (Gleichung 2).



Nichtionisierte oder durch Wandstöße neutralisierte Teilchen werden abgepumpt. Die Massentrennung erfolgt im Feld eines Elektromagneten, in dem leichte Teilchen bei gleicher Ladung stärker abgelenkt werden als schwere. Die Auftrennung der geladenen Teilchen erfolgt entsprechend dem Masse-zu-Ladungszahl-Verhältnis m/z . Die Detektion der separierten Ionen erfolgt beispielsweise mit einem Photomultiplier oder einem Sekundärelektronenvervielfacher. Im Gegensatz zur Elektronenstoß-Ionisation, die oftmals zu intensiven Fragmentierungen der Moleküle führt, zeichnet sich die Elektrospray-Ionisation (ESI) als sanfte Ionisierungsmethode aus. Bei ihrer Verwendung ist die Wahrscheinlichkeit größer, die vollständige molekulare Masse des Analyten detektieren zu können. Bei dieser Methode erfolgt die Probenzufuhr durch eine Kapillare, die die verdünnte Substanzlösung in eine Kammer sprüht. Es werden durch die Wirkung eines starken elektrischen Feldes hochgeladene Spray-Tröpfchen erzeugt. Diese werden in Richtung des Eingangs des Vakuum-Systems beschleunigt. Auf diesem Weg verlieren sie in Gegenwart von heißem Stickstoff immer mehr Lösemittel und es kommt zu Coulomb-Explosionen, sodass ungelöste Molekülonen freigesetzt werden. Der schematische Aufbau eines Massenspektrometers mit EI-Methode ist in Abbildung 6 gezeigt.

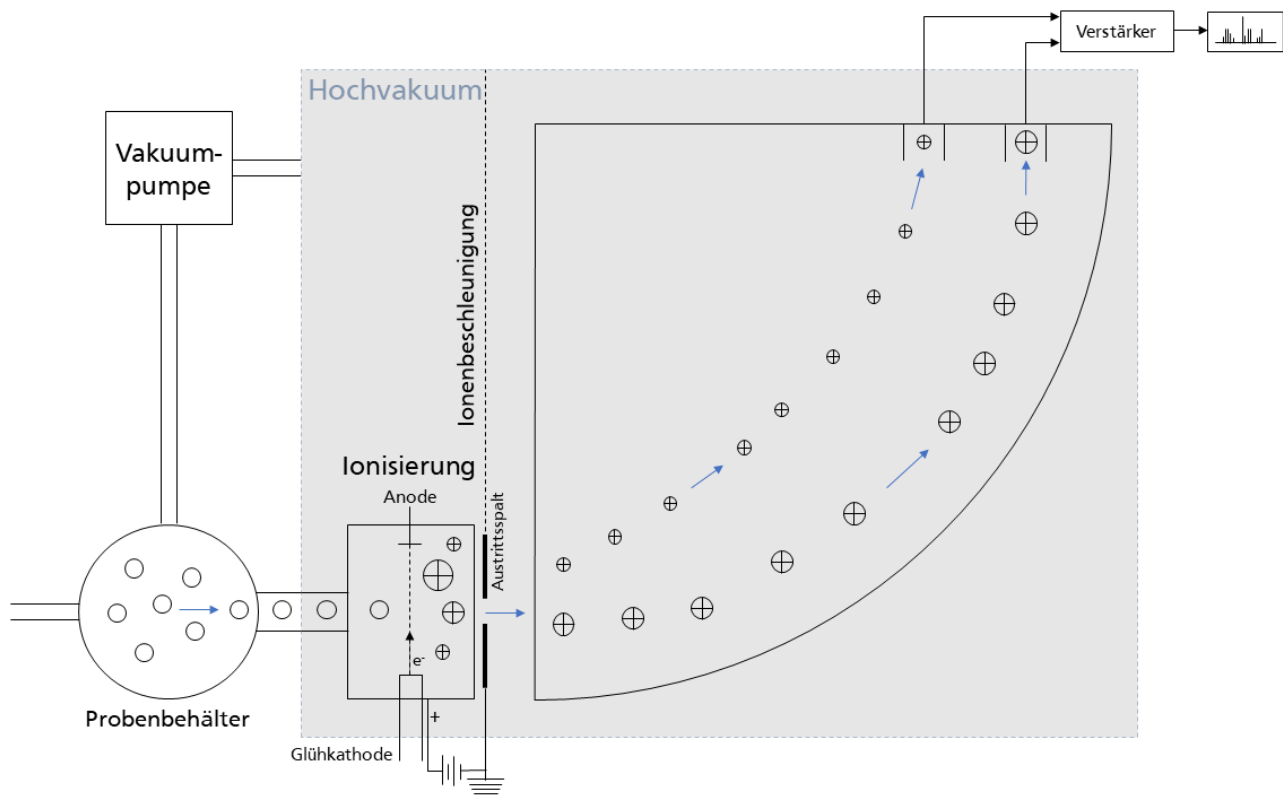


Abbildung 6: Schematische Darstellung eines Massenspektrometers.

Der Molekül-Ionen-Peak M im erhaltenen Massenspektrum beschreibt das Ion des intakten Moleküls. Als Basispeak wird das intensivste Signal im Spektrum bezeichnet, welches auf 100 % relative Intensität normiert wird. Fragmentationenpeaks wie beispielsweise der von $\text{CH}_2^{+\bullet}$ entstehen durch die Fragmentierung des Molekülions. Da neutrale Teilchen wie H oder H_2 nicht detektiert werden können, sind deren Verluste nur aufgrund der Differenz von m/z nachzuweisen. Bei der Elektrospray-Ionisation können mehrfach geladene Ionen der Form $[\text{M}+\text{nH}]^{n+}$ oder $[\text{M}+\text{nH}]^{n-}$ entstehen. Des Weiteren kann bei dieser Methode auch eine Clusterbildung mit Lösemitteln auftreten. Mithilfe der Massenspektrometrie ist es außerdem möglich, Isotope aufgrund ihrer unterschiedlichen Massenzahl zu unterscheiden. Es entsteht ein charakteristisches Isotopenmuster, welches zum Beispiel für die beiden Isotope ^{10}B und ^{11}B ein relatives Intensitätsverhältnis von etwa 1:4 zeigt.^[86,88,89]

Im Rahmen dieser Arbeit diente die Massenspektrometrie mit den EI- und ESI-Methoden als Ergänzung zur NMR-Spektroskopie, um Informationen über die Molmassen der synthetisierten Verbindungen zu erhalten. Verwendet wurde ein Massenspektrometer (Fa. Bruker Daltonik, Typ Impact II).

2.2.3 Röntgenbeugung & Strukturbestimmung

Die Grundlage der Röntgenbeugung stellt die elastische Streuung von Röntgenstrahlung an den Elektronenhüllen der Atome von kristallinen Festkörpern dar. Ein kristalliner Körper wird durch einen dreidimensionalen, periodischen Aufbau von Atomen, Ionen oder Molekülen beschrieben. Die verwendete monochromatische Röntgenstrahlung weist eine Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände auf und wird am Kristallgitter durch Interferenzen abgelenkt. Die Reflexion an den parallelen Netzebenenscharen des Gitters erfolgt mit ausreichender Intensität nur, wenn die Bedingung für konstruktive Interferenz erfüllt ist. Des Weiteren müssen die Wellen, die von den Ebenen reflektiert werden, in einer Phase schwingen, und die Wegdifferenz muss ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge betragen. Diese winkelabhängige Wegdifferenz ($2 \cdot d \cdot \sin \theta$) wird als Gangunterschied bezeichnet. Die Erfüllung dieser Bedingungen wird mit der Bragg'schen Beugungsgleichung (Gleichung 3) beschrieben.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3)$$

λ ist die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, θ beschreibt den Winkel, unter dem die Strahlung auf die Netzebene trifft, d ist der Netzebenenabstand und n ist eine ganze Zahl, die für die Beugungsordnung steht. Wird eine Pulverprobe vermessen, liegen alle Kristallite in einer zueinander statistischen Ordnung vor und der Röntgenstrahl wird nur an den Kristallflächen gebeugt, die die Bragg'sche Gleichung aufgrund ihrer Position exakt erfüllen können. In Abbildung 7 ist die schematische Darstellung der Röntgenbeugung an den Gitterebenen eines kristallinen Festkörpers gezeigt.

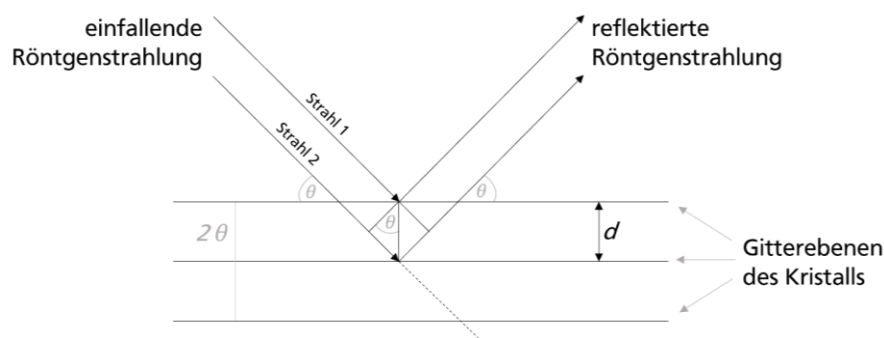


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlung an den Gitterebenen eines Kristalls.

Da eine statistische Orientierungsverteilung der Kristallite über den gesamten Winkelbereich vorliegt, kann eine Registrierung der möglichen Beugungsreflexe mit strukturbedingten Reflexintensitäten erfolgen. Die Aufnahme von kristallinen Pulverproben erfolgt meist mittels Debye-Scherrer-Verfahren, in dem das Kristallpulver rotiert und in Transmission vermessen wird. Eine Darstellung dieser Geometrie ist in Abbildung 8 gezeigt.

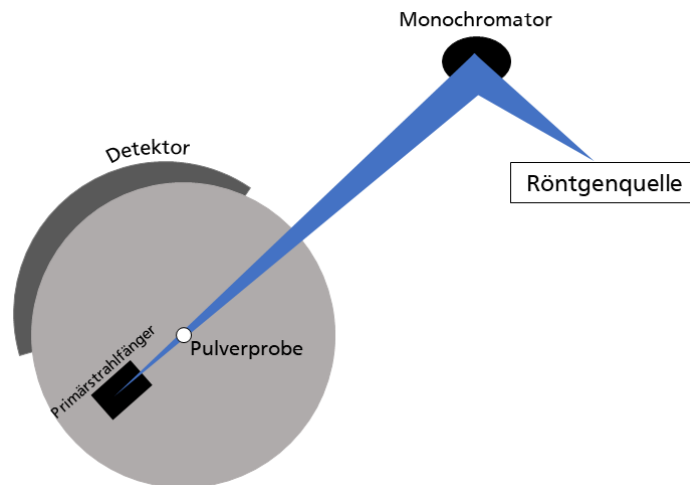


Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines Debye-Scherrer-Diffraktometers.

Mithilfe des erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramms können wertvolle Informationen über die Probe erhalten werden. So können mithilfe der Position der Reflexe Gitterparameter, Zentrierungen sowie das Kristallsystem bestimmt werden. Die Intensität der Reflexe liefert Informationen über die Art der Atome, deren Lage und die thermische Auslenkung. Gitterspannungen, Versetzungen oder Stapelfehler innerhalb der Probe können, ebenso wie Geräteinflüsse, zu einer Reflexverbreiterung und somit zu einer Veränderung der Kristallitgröße führen. Die aufgenommenen Diffraktogramme können außerdem mit Daten der ICSD-Datenbank (*Inorganic Crystal Structure Database*, FIZ Karlsruhe)^[90] verglichen werden. Auf diese Weise kann auch die Bestimmung weiterer Phasen in der Probe erfolgen.

Die Messungen der pulverförmigen Proben, die auf röntgenamorphem Klebefilm oder in Kapillaren präpariert wurden, erfolgten in dieser Arbeit mit einem Transmissionsdiffraktometer (Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, Typ Stadi P). Bei luft- und wasserempfindlichen Verbindungen wurden Glaskapillaren unter Argon befüllt und verschlossen. Als Strahlung wurde Kupfer- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 154,056 pm verwendet. Ein Germanium(111)-Kristall diente als Monochromator. Ein ortsempfindlicher Detektor mit Zähl Elektronik wurde eingesetzt (Fa. Dectris, Typ Mythen 1K). Das Programm *WinXPow* diente der Steuerung und Auswertung.^[91]

Die Einkristalldiffraktometrie stellt eine Methode zur Identifizierung kristalliner Phasen und zur Bestimmung von Kristallstrukturen dar.^[92] Hierfür werden zunächst die erhaltenen Kristalle unter dem Lichtmikroskop ausgewählt und es wird darauf geachtet, dass keine Verwachsungen oder Verzwilligungen vorliegen. Anschließend wird der Kristall an einen Glasfaden geklebt und dieser am Probenhalter fixiert. Der Probenhalter wird auf dem Goniometerkopf des Diffraktometers so platziert, dass der Kristall im Zentrum des Röntgenstrahls liegt. Um die verschiedenen Netzebenen in Reflexionsstellung zu bringen, dreht sich der Probenhalter während der Messung. Die Detektion

erfolgt durch eine Bildplatte und einer Aufnahme eines Beugungsbildes. Anhand der gemessenen Daten wird eine Elektronendichteverteilung in der Elementarzelle erhalten, sodass einzelne Atome lokalisiert werden und die Bestimmung der Auslenkung erfolgen kann. Des Weiteren lassen sich auch Aussagen über die Besetzung der kristallographisch erlaubten Lagen treffen.

In dieser Arbeit wurde ein Einkristalldiffraktometer (Fa. Stoe & Cie, Darmstadt, Typ IPDS-II) mit monochromatischer $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge 71,069 pm verwendet. Der Monochromator besteht aus Graphit und der Detektor aus einer mit Eu^{2+} dotierten BaClF beschichteten Bildplatte. Die Messungen können sowohl bei Raumtemperatur als auch bei niedrigeren Temperaturen bis 77 K durchgeführt werden. Mit dem Programm X-Area^[93] erfolgt die Verarbeitung der Messdaten. Für die indizierten Reflexe werden mögliche Elementarzellen vorgeschlagen. Die Absorptionskorrektur wird durch das Programm X-Shape^[93] durchgeführt unter der Berücksichtigung der Form und Größe des Einkristalls. Die Auswertung und Anpassung der erhaltenen Einkristalldaten wurde mit dem Programm *SHELX*^[93], welches auf direkten Methoden basiert, durchgeführt. Mit dem Programm *SHELXS*^[93] wurde die Struktur gelöst und die weitere Verfeinerung erfolgte mit dem Programm *SHELXL*^[93], wobei die Auslenkungsparameter anisotrop verfeinert wurden. Die Güte der Verfeinerung wird mit verschiedenen Faktoren ausgedrückt. Hierzu zählen der R_1 -Wert (konventioneller R-Wert), der wR_2 -Wert (gewichteter R-Wert) sowie der GOF (*goodness of fit*), die in den folgenden Gleichungen (4)-(6) dargestellt sind.^[94]

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (4)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad (5)$$

$$\text{GOF} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m-n}} \quad (6)$$

F_o : beobachteter Strukturfaktor

F_c : berechneter Strukturfaktor

w: Gewichtungsfaktor

m: Zahl der Reflexe

n: Zahl der verfeinerten Reflexe

2.2.4 Thermische Analysen

Thermische Analysemethoden erlauben die Charakterisierung von Substanzen in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei der Kalorimetrie wird die Wärmemenge bestimmt, die bei chemischen Reaktionen oder Phasenumwandlungen aufgebracht werden muss oder frei wird. Endotherme Prozesse sind beispielsweise das Schmelzen oder Verdampfen, wohingegen Kristallisationen exotherm verlaufen. Bei der dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, DSC) werden die Probe sowie eine Referenzsubstanz in einem Ofen platziert und gleichzeitig aufgeheizt bzw. abgekühlt. Als Probenträger werden beispielsweise Al₂O₃-Tiegel eingesetzt, wobei für die Referenz ein leerer Tiegel verwendet werden kann. Die jeweilige Temperatur in Probe und Referenz wird auf einer wärmeleitenden Metallscheibe kontinuierlich gemessen. Anschließend kann über die gemessene Temperaturdifferenz ΔT die Wärmestromänderung ΔQ bestimmt werden.^[95]

Mittels Thermogravimetrie (TG) wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit gemessen. Ursachen für eine Massenänderung können beispielsweise physikalische Vorgänge oder chemische Reaktionen sein. Auf diese Weise kann beispielsweise der Verlust von Kristallwasser oder Sauerstoff beobachtet werden. Der Probenhalter ist an eine Mikrowaage gekoppelt und ein Thermoelement misst kontinuierlich die Temperatur während der Messung. Aus Massenänderungen können auch Informationen zu mehrphasigen Verbindungen gewonnen werden.^[96] Neben der Messung unter Luft können auch inerte Gase wie Argon gewählt werden. Einen weiteren Einfluss üben die jeweiligen Heiz- und Kühlraten aus. Neben der Charakterisierung der Probe eignen sich thermische Analysemethoden außerdem zum Nachweis von Verunreinigungen, die durch Kopplung mit weiteren Verfahren, beispielsweise Massenspektrometer, näher analysiert werden können.^[95]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden thermische Analysemethoden verwendet, um Auskunft über eventuelle Phasenumwandlungen und Zersetzungen zu erhalten. Dafür wurde ein kombiniertes Gerät (Fa. Netzsch Gerätebau GmbH, Typ Netzsch STA 449 F3) verwendet.

2.2.5 Digitale Lichtmikroskopie

Die Darstellung von Strukturen bis zu einer Größe von 500 nm kann durch bildgebende Verfahren erfolgen. In einem Lichtmikroskop passiert das Licht eine Sammellinse, die auch als Kollektor bezeichnet wird. Durch die anschließende Bündelung des Lichtes wird ein einheitliches helles Bündel parallel verlaufender Lichtstrahlen erhalten, die im Folgenden mittels eines Kondensors fokussiert und als parallele Lichtstrahlen in die Probenebene geleitet werden. Das zu untersuchende Präparat befindet sich auf dem Objektisch über dem Kondensator. Oberhalb des Präparates befindet sich das

Objektiv, welches über einen Tubus zu den Okularen führt, durch die das vom Objektiv produzierte reelle Zwischenbild nochmals vergrößert betrachtet werden kann.^[97] In dieser Arbeit wurden Einkristalle mithilfe eines Lichtmikroskops betrachtet und ausgewählt. Das verwendete Digitalmikroskop (Fa. Keyence Corporation, Typ VHX-500) stellt eine besondere Form der Lichtmikroskopie dar. Durch eine integrierte Digitalkamera und die gleichzeitige Möglichkeit, das Mikroskop mit Auflicht und Durchlicht zu betreiben, können mithilfe dieses Digitalmikroskops Vergrößerungen zwischen 1:100 und 1:1000 erhalten werden.^[98]

2.2.6 Elektrochemische Charakterisierung

Die Cyclovoltammetrie ist eine elektrochemische Charakterisierungsmethode, mit der Oxidations- und Reduktionsprozesse betrachtet werden können.^[99] Bei dieser Methode werden eine Gegen- sowie eine stationäre Arbeitselektrode in einem Elektrolyten verwendet. Ein sich zeitlich änderndes Potential $E(t)$, welches zwischen festgelegten oberen und unteren Potentialgrenzen geführt wird (Abbildung 9), wird angelegt. Die Potentialanstiegsgeschwindigkeit (*scan rate* $v = \frac{dE}{dt}$) kann variiert werden. Eine Bezugs- oder Referenzelektrode ermöglicht die genaue Bestimmung des Potentials zu jedem Zeitpunkt, während ein Potentiostat das Elektrodenpotential kontrolliert. Die Cyclovoltammetrie wird verwendet, um das Potentialfenster eines Elektrodenmaterials oder eines Elektrolyten zu bestimmen. Zusätzlich kann die Stabilität des Systems anhand der Anzahl der gemessenen Zyklen charakterisiert werden.

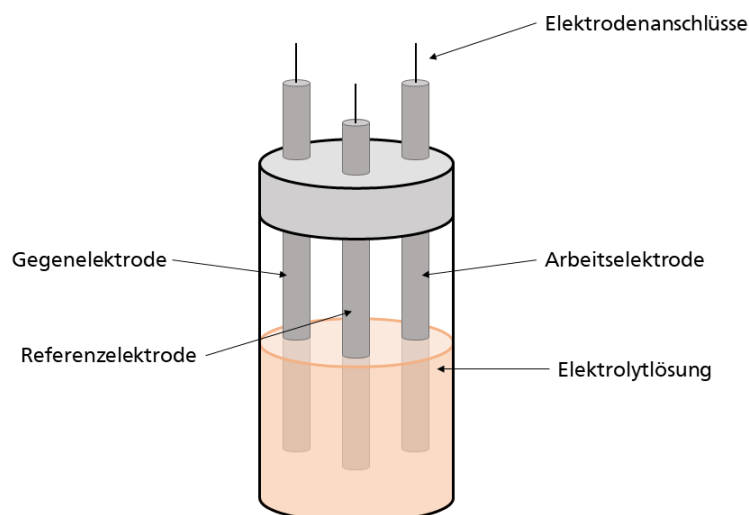


Abbildung 9: Schematischer Aufbau einer Drei-Elektroden-Messzelle für cyclovoltammetrische Messungen.

Im Zuge der Messung wird der resultierende Strom zur Aufrechterhaltung der angelegten Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode detektiert und in einem Cyclovoltammogramm gegen das angelegte Potential aufgetragen. Aufgrund des Potential-Zeit-Verlaufs (*linear scanning*, Abbildung 10) wird die Cyclovoltammetrie auch als Dreiecksspannungsmethode bezeichnet.

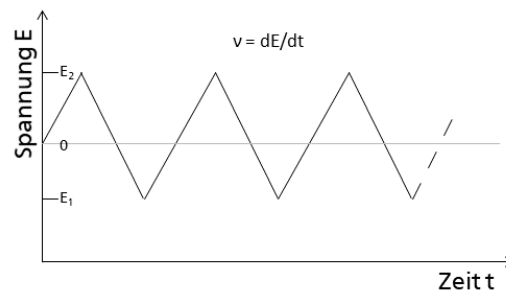


Abbildung 10: Potential-Zeit-Verlauf an der Messelektrode bei der Dreiecksspannungsmethode.

Das beispielhaft in Abbildung 11 gezeigte Cyclovoltammogramm zeigt sogenannte Stromspitzen, sofern elektrochemische Reaktionen im Potentialbereich stattfinden. So kann es zu stromliefernden und -verzehrenden Reaktionen kommen.^[49,100] Auf diese Weise kann die Art der ablaufenden Reaktionen charakterisiert werden. Sollten sich keine elektrochemisch aktiven Substanzen in der Lösung befinden, so entsprechen die beobachteten Ströme dem Aufbau von Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemisorptionsschichten, die als Deckschichten bezeichnet werden. In Anwesenheit elektrochemisch aktiver Substanzen werden diese bei einem bestimmten Potential oxidiert oder reduziert. Die durch elektrochemische Reduktionen hervorgerufenen kathodischen Ströme werden definitionsgemäß negativ aufgetragen, anodische Ströme positiv.^[99,101] Zur Differenzierung dieser beiden Prozesse kann die Potentialanstiegsgeschwindigkeit v angepasst werden. Neben der Reinheit des Elektrolyten hängt die Cyclovoltammetrie außerdem von der Art des Elektrodenmaterials, den Potentialumkehrpunkten und der Geschwindigkeit v ab. Protische Verunreinigungen wie beispielsweise Wasser können die Qualität des Cyclovoltammogramms beeinträchtigen.^[99,100]

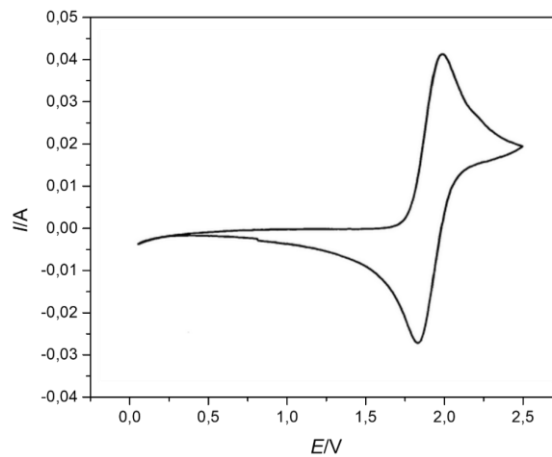


Abbildung 11: Darstellung eines beispielhaften Cyclovoltammogramms.

Im Fall von geringen Strömen und einer hohen Leitfähigkeit der Elektrolytlösung kann auch ein Zwei-Elektroden-Aufbau für aussagekräftige Messungen herangezogen werden.^[102–105] Schlecht leitende Elektrolytlösungen und hohe Messströme können jedoch dazu führen, dass die angelegte Zellspannung nicht mit der Sollspannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode übereinstimmt. Hohe Potentialanstiegsgeschwindigkeiten v können außerdem zu einem zusätzlichen Potentialabfall sowie einer Abnahme der Größe der Diffusionsschicht führen. Letzteres resultiert in höheren gemessenen Strömen.^[106,107] Elektrochemische Reaktionen können zudem einer schnellen Potentialänderung nicht folgen und die Referenzelektrode kann beschädigt werden.^[108] Unter diesen Umständen wird der gezeigte Drei-Elektroden-Aufbau verwendet.

Das galvanostatische Laden und Entladen ermöglicht die Kapazitätsmessung für eine elektrochemischen Messzelle. Das System wird hierfür zwischen zwei definierten Potentialwerten geladen und entladen. Im erhaltenen Diagramm ist die Spannung gegen die Ladung aufgetragen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die elektrochemischen Charakterisierungen ein Potentiostat (Fa. Gamry, Typ Interface 1010E) verwendet. Es wurden Messungen in Zwei- und Drei-Elektroden-Aufbauten in einer PEEK-Zelle mit Titanstempeln (Abbildung 12) durchgeführt. Als Arbeits- und Gegenelektrode diente Aktivkohlefaser (Fa. Kynol, Typ ACC-5092-20) und als Referenzelektrode wurde in Form gepresste Aktivkohle (Fa. Kuraray, Typ YP-50F) verwendet. Der Stromabnehmer bestand aus Aluminiumfolie mit einer Dicke von $10\ \mu\text{m}$ und als Separator wurden Glas-Mikrofaser-Filter (Fa. Whatman, Typ GF/D, Durchmesser 47 mm) eingesetzt. Der Elektrolyt konnte unter inerten Bedingungen mittels einer Luer-Spritze injiziert werden.

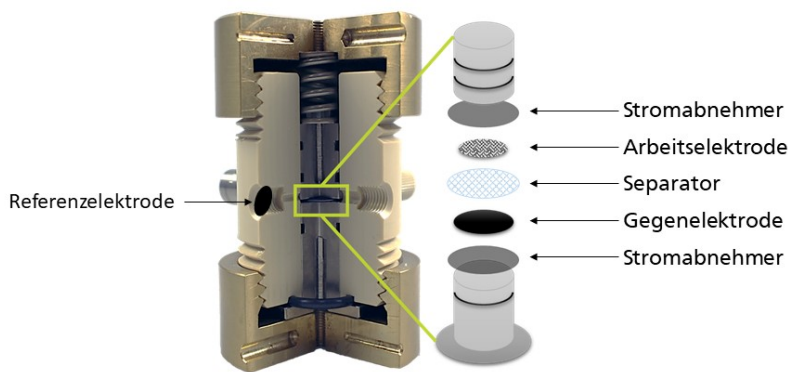


Abbildung 12: Schematischer Aufbau der verwendeten Messzelle für elektrochemische Charakterisierungen.

2.2.7 Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas

Die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*inductively coupled plasma optical emission spectroscopy*, ICP-OES) stellt eine Methode zur quantitativen und qualitativen Charakterisierung von Elementen in flüssigen und festen Proben dar. Für die Anregung einer ausreichend großen Menge an Atomen wird eine hohe Menge an Energie in Form einer Plasmafackel benötigt. Das bis zu 10000 K heiße induktiv gekoppelte Plasma wird durch den Funken einer Tesla-Spule erzeugt und durch ein hochfrequentes Magnetfeld einer Induktionsspule stabilisiert. Auf diese Weise werden Elektronen durch das starke Hochfrequenzfeld beschleunigt und stoßen mit Atomen zusammen, sodass Energie auf das gesamte Gas übertragen wird. Nachdem die Elektronen auf höhere Energieniveaus angehoben wurden und in ihren Grundzustand zurückkehren, kann das emittierte, polychromatische Licht in entsprechende Wellenlängen zerlegt werden. Mittels eines Detektors erfolgt die Analyse der Lichtintensitäten. Neben intraatomaren Anregungen können auch Ionen Licht emittieren, sodass ein größerer Wellenlängenbereich beobachtet werden kann. Die ICP-OES ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung von mehr als 60 Analyten bei sehr niedrigen Nachweisgrenzen aufgrund des hohen Atomisierungsgrades. Nach erfolgter Messung werden die Intensitäten für eine quantitative Bestimmung der Konzentrationen mit internen Standards verglichen.^[109–111]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein ICP-OES-Spektrometer (Fa. Spectro, Typ Genesis) im Bereich von 175-770 nm für die quantitative Bestimmung von gelösten Alkalimetallkationen verwendet.

2.2.8 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) stellt eine abbildende Charakterisierungsmethode zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen dar. Grundlage hierfür ist die Wechselwirkung eines fokussierten Elektronenstrahls mit der Probe, der die Oberfläche der Probe abrastert. Neben der

Kathode befinden sich unter anderem auch elektromagnetische Linsen und Blenden in einem Rasterelektronenmikroskop sowie ein Detektor, der die von der Probe emittierten Signalelektronen auffängt, verstärkt und zur Rekonstruktion eines Bildes verwendet. Die erfassten Elektronen lassen sich in Rückstreu- (BSE, *back-scattered electrons*) und Sekundärelektronen (SE) unterteilen. Erstere entstehen durch eine elastische Streuung am Atomkern und letztere lassen sich auf eine inelastische Streuung der hochenergetischen Elektronenstrahlen an der Probe zurückführen. Für den topographischen Kontrast der Aufnahme werden die Sekundärelektronen genutzt, wohingegen die Rückstreuelektronen für die Bildung des Massenkontrasts verantwortlich sind. Die Signalelektronen weisen unterschiedliche Energien auf, was neben den verschiedenen Austrittstiefen das aufgenommene Bild beeinflusst. So werden beispielsweise bei BSE mehr Elektronen bei hohen Ordnungszahlen zurückgestreut, was zu helleren Bereichen in der Aufnahme führt. Um ein Aufladen der isolierenden Proben durch den Elektronenstrahl zu verhindern, kann eine dünne leitende Schicht in Form von Platin, Gold oder Kohlenstoff auf die Probe aufgebracht werden.^[112]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop (Fa. JEOL GmbH, Typ JSM-6400) für die Charakterisierung von Kohlenstoffelektroden verwendet.

3 Spezieller Teil

3.1 Stand der Literatur

3.1.1 Elektrochemische Energiespeicher

3.1.1.1 Einführung

Neben mechanischen, thermischen und chemischen Energiespeichern bieten auch elektrochemische Energiespeicher die Möglichkeit zur Aufnahme von Energie, deren Speicherung und der kontrollierten Abgabe.^[113] Zum aktuellen Zeitpunkt wird dies unter anderem in Brennstoffzellen, Batterien und Akkumulatoren sowie Superkondensatoren realisiert.^[49,114] Zur Beurteilung des Energiegehalts dieser Energiespeicher werden die spezifische Leistung in $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ sowie die spezifische Energie in $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ herangezogen, die auch volumenbezogen als spezifische Leistungs- bzw. Energiedichte formuliert werden können. Die Leistungsdichte zeigt sich beispielsweise bei der Beschleunigung von Elektrofahrzeugen, wohingegen die spezifische Energiedichte maßgebend für die Dauer der Fahrt ist. Der Zusammenhang zwischen spezifischer Leistung und Energie ist in Abbildung 13 in Form eines Ragone-Diagramms für verschiedene Energiespeichersysteme dargestellt.

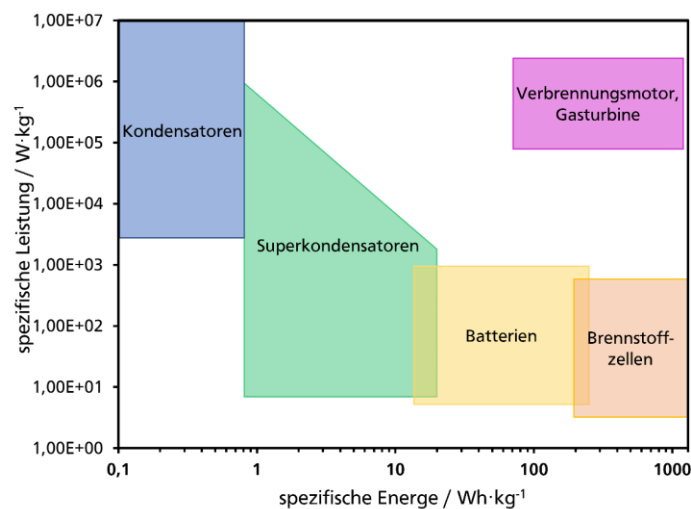


Abbildung 13: Ragone-Diagramm für verschiedene Energiespeichersysteme im Vergleich mit Verbrennungsmotoren und Turbinen sowie herkömmlichen Kondensatoren (nach ^[114]).

Superkondensatoren lassen sich anhand dieser Darstellung zwischen herkömmlichen Kondensatoren und Batterien einordnen und verfügen über eine relativ geringe Energiedichte, was sich im Vergleich mit Batterien in einem niedrigeren Speichervermögen äußert.^[47] In Abbildung 13 wird außerdem deutlich, dass Batterien und insbesondere Brennstoffzellen über eine höhere Energiedichte bei gleichzeitig geringer Leistungsdichte verfügen.

Das Prinzip der Brennstoffzelle beruht auf der Umwandlung von chemischer Energie von Brennstoffen in elektrische Energie.^[15] Brennstoffzellen setzen sich aus einer Anode, einer Kathode sowie einem

Elektrolyten, der den Transport von Ionen ermöglicht, zusammen. Als geeignete chemische Energiequellen gelten Wasserstoff oder Methanol, die der Brennstoffzelle kontinuierlich extern zugeführt werden. Die schematische Darstellung eine Brennstoffzelle ist in Abbildung 14 gezeigt.

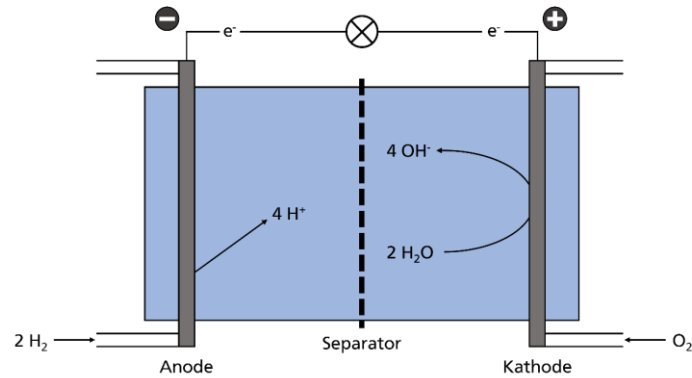
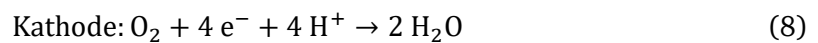


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Brennstoffzelle.

Für eine mit Wasserstoff betriebene Brennstoffzelle mit saurem Elektrolyten gelten die vereinfachten Reaktionsgleichungen (7) und (8):^[115]



Die Energieerzeugung erfolgt zunächst durch die Bildung von Elektronen und Protonen durch Ionisierung von Wasserstoffgas an der Anode. Elektronen durchlaufen einen Stromkreis zur Kathode, was zur Freisetzung elektrischer Energie führt. Der Transport der Protonen in Richtung Kathode, wo sie mit Sauerstoff und den Elektronen reagieren, erfolgt durch den Elektrolyten. Infolgedessen wird Wasser als Nebenprodukt freigesetzt.^[115] Die Vorteile von Brennstoffzellen liegen in deren einfachem Aufbau, einem zuverlässigen Betrieb, der Verwendung von umweltfreundlichem Wasserstoffgas^[116-118] und den vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten. Demgegenüber stehen die geringe Leistungsdichte sowie eine verkürzte Lebensdauer gegenüber Verbrennungsmotoren und Gasturbinen.^[114]

Lithium-Ionen-Batterien konnten in der Vergangenheit einen entscheidenden Beitrag zur Entwicklung tragbarer Elektronikgeräte leisten.^[119] Diese Energiespeichermethode beruht auf der Interkalation von Lithiumionen in Elektrodenmaterialien. Ein ionenleitender Elektrolyt zwischen zwei Elektroden enthält ein dissoziiertes Lithium-Leitsalz wie Lithiumhexafluoridophosphat (LiPF_6) in Ethylen- (EC) oder Diethylcarbonat (DEC) und einen Separator in Form einer porösen Membran, der die Trennung der Elektroden ermöglicht. Während des Entladevorgangs werden Elektronen abgegeben und Lithium-Ionen aus der negativen Elektrode (Anode) ausgelagert. Aufgrund ihrer großen Oberfläche werden hauptsächlich amorphe Kohlenstoffmaterialien oder Graphit verwendet.^[120] Die Lithium-

Ionen wandern zur positiven Elektrode (Kathode), wofür meist Mischoxide eingesetzt werden.^[28,29,38-45,30-37] Ein Aluminium-Kollektor leitet Elektronen von der Kathode und ein Kupfer-Kollektor Elektronen von der Anode ab. Abbildung 15 zeigt den schematischen Aufbau eines Li-Ionen-Akkumulators mit LiCoO₂ als Kathodenmaterial sowie Graphit als Anodenmaterial.

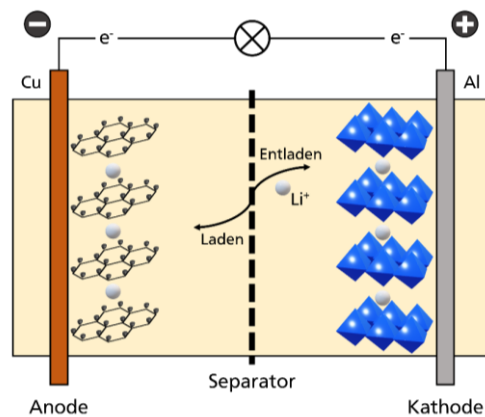
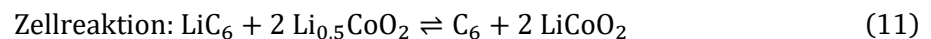


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Li-Ionen-Akkumulators.

Für den mit LiCoO₂ und Graphit dargestellten Akkumulator gelten folgende Reaktionsgleichungen (9)–(11):^[120]



Neben den gezeigten Redoxreaktionen an den Elektroden (Faraday'sches Verhalten)^[46] kann es innerhalb des Li-Ionen-Akkumulators zu Nebenreaktionen kommen, was die Lebensdauer dieser Energiespeicher negativ beeinflusst.^[114,121] Des Weiteren kann durch eine erhöhte Wärmeentwicklung an der Kathode eine Zersetzung und das sogenannte thermische Durchgehen der Batterie auftreten.^[119] Gegenüber diesen Nachteilen steht eine hohe Energiedichte, eine geringe Selbstentladerate sowie eine hohe Verfügbarkeit bei geringen Kosten.^[122]

3.1.1.2 Superkondensatoren

Ein klassischer Plattenkondensator, der als elektrischer Energiespeicher einzuordnen ist, speichert Energie in Form eines elektrischen Feldes. Dabei liegen zwei gegenüberliegende Metallplatten bzw. Elektroden vor, die durch ein Dielektrikum wie Vakuum, Luft oder andere Werkstoffe getrennt sind. Die Speicherung der Energie erfolgt durch das Anlegen einer Spannung und der resultierenden Ansammlung positiver und negativer Ladungen an den jeweiligen Elektroden.^[46,49] In Abbildung 16 ist der schematische Aufbau eines Plattenkondensators gezeigt.

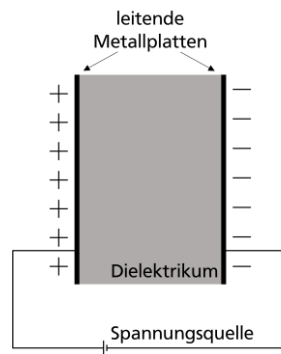


Abbildung 16: Schematische Darstellung eines Plattenkondensators.

Mithilfe der Kapazität (Gleichung 12) lässt sich das Verhältnis von gespeicherter Ladung zu angelegter Spannung beschreiben. Die Speicherung der Energie ist in Gleichung (13) dargestellt.

$$C = \frac{Q}{U} \quad (12)$$

$$W = \frac{1}{2} CU^2 \quad (13)$$

C : Kapazität, Q : Ladung, U : Spannung, W : Energie

In Elektrolytkondensatoren wird zur Erhöhung der Kapazität eine mit Elektrolyt beschichtete leitende Platte als eine der Elektroden verwendet.^[46] Zwischen diesen Energiespeichern und Lithium-Ionen-Batterien sind Superkondensatoren einzuordnen. Die grundlegenden Gleichungen für Kondensatoren gelten auch für Superkondensatoren, der Mechanismus der Energiespeicherung unterscheidet sich jedoch. Während in Kondensatoren die Trennung der Elektroden durch ein Dielektrikum erfolgt, werden die beiden Elektroden in Superkondensatoren mittels eines Elektrolyts und eines Separators voneinander separiert. Letzterer verhindert einen Stromfluss, ermöglicht jedoch die Leitung der Ionen im Elektrolyten.^[47] Mithilfe eines Kollektors wie Aluminiumfolie kann die kapazitive Leistung des Systems verbessert werden.^[123] Durch diesen Aufbau ordnen sich die Ionen an den jeweiligen Elektroden des Superkondensators an und ermöglichen durch diese Ladungstrennung die Energiespeicherung. Superkondensatoren werden zwar den elektrochemischen Energiespeichern zugeordnet, es findet jedoch keine elektrochemische Reaktion und kein Materialverbrauch während des Ladens und Entladens statt, was sich gegenüber Batterien vorteilhaft bezüglich ihrer Langlebigkeit zeigt.^[3,48,49,124] Abbildung 17 zeigt den schematischen Aufbau eines Superkondensators am Beispiel eines Doppelschichtkondensators im geladenen Zustand.

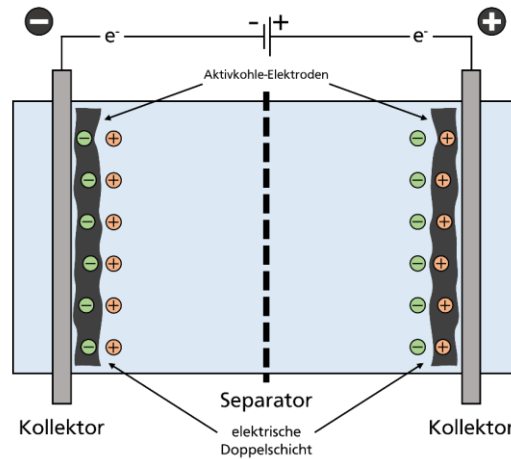


Abbildung 17: Schematische Darstellung eines Superkondensators am Beispiel eines Doppelschichtkondensators im geladenen Zustand, in Anlehnung an ^[125].

Als elektrochemische Doppelschicht wird eine Struktur bezeichnet, die bei der Einbringung eines geladenen Objekts in Flüssigkeiten entsteht. Für diese Grenzfläche gibt es mehrere Modelle, die im Folgenden kurz beschrieben werden. So wird nach dem Helmholtz-Modell die Ladung des festen elektronischen Leiters durch Ionen des entgegengesetzten Vorzeichens im Abstand d neutralisiert. Diese Theorie beschreibt die Anordnung der Ladungen als starre Schichten und gilt als einfachste Näherung.^[126,127] Das Gouy-Chapman-Modell geht davon aus, dass Ionen nicht fest mit der Oberfläche verbunden sind^[126] und in der Lösung dazu neigen, in die flüssige Phase zu diffundieren. Die kinetische Energie der Ionen wird hier mitberücksichtigt, wobei deren Position der Boltzmann-Verteilung folgt.^[128] Gemäß der Gouy-Chapman-Theorie werden die Ionen als Punktladungen aufgefasst, was im Stern-Modell nochmals angepasst wurde. Ionen wird eine endliche Größe zugeschrieben und sie können sich der Oberfläche nur begrenzt annähern.^[128,129] Spezifisch an die Oberfläche adsorbierte Ionen bilden die Stern-Schicht.^[8] Die Modelle sind in Abbildung 18 schematisch dargestellt.

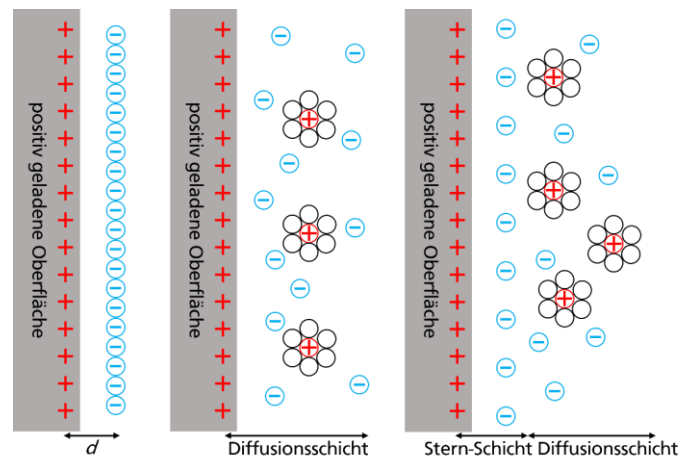
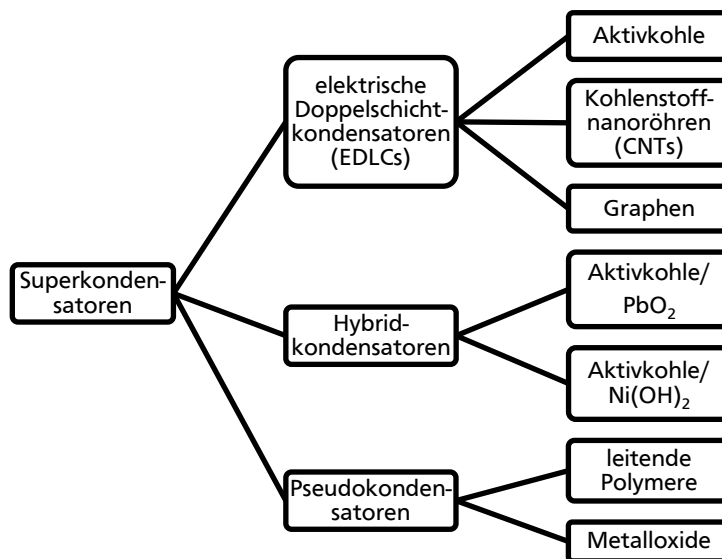


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Modelle zur elektrochemischen Doppelschicht.

Zur Beurteilung der Ladungsverteilung in Poren liefern diese Modelle eine zufriedenstellende Beschreibung, die tatsächliche Position der Ionen hängt jedoch auch von weiteren Parametern wie der Porengröße der Elektroden sowie der Ionengröße und Konzentration des Elektrolyten ab.^[8,130] Neben den beschriebenen Doppelschichtkondensatoren lassen sich Superkondensatoren in weitere Kategorien einteilen (Schema 2).



Schema 2: Klassifikation verschiedener Superkondensatoren, Auszug aus ^[8].

Zur Maximierung ihrer Ladungsspeicherkapazität eignen sich Elektroden in Form poröser Materialien wie Aktivkohle, Kohlenstoffnanoröhren oder Graphen besonders gut für Doppelschichtkondensatoren.^[131] Hybridkondensatoren stellen batterieähnliche Hybridgeräte dar und beinhalten die Speichermechanismen einer elektrochemischen Doppelschicht sowie Faraday'sche Mechanismen. Auf diese Weise können höhere Energiedichten bei gleichzeitig niedrigerer

Leistungsdichte im Vergleich zu Doppelschichtkondensatoren erzielt werden.^[132-134] Beschrieben wurden unter anderem Kombinationen aus einer Aktivkohle- und einer PbO₂-^[135] bzw. Ni(OH)₂-^[136] Elektrode.^[6] Mit pseudokapazitivem Verhalten wird die Energiespeicherung über Faraday'sche Reaktionen in Pseudokondensatoren beschrieben. Typische Elektrodenmaterialien sind elektrochemisch aktive Materialien^[47] wie beispielsweise Metalloxide^[137] oder leitende Polymere^[138]. Mit dieser Superkondensatorvariante werden im Vergleich zu Doppelschichtkondensatoren höhere Kapazitäten erreicht, demgegenüber stehen jedoch eine niedrigere Leistungsdichte sowie eine schlechtere Zyklusleistung aufgrund materialverbrauchender Redoxreaktionen.^[6,139]

Zur Evaluierung sollen abschließend noch einmal die Eigenschaften von Superkondensatoren mit dem aktuellen Marktführer Lithium-Ionen-Batterien verglichen werden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften von Lithium-Ionen-Batterien und Superkondensatoren.^[46,114,140-143]

Parameter	Lithium-Ionen-Batterie	Superkondensator
Komponenten	Elektroden, Elektrolyt, Separator	Elektroden, Elektrolyt, Separator, Kollektor
Ladungsspeichermechanismus	elektrochemisch	elektrostatisch und elektrochemisch
gespeicherte Ladung	gesamte Elektrode	Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt
relevante Parameter	aktive Masse, Elektrolyt, Thermodynamik	Elektrodenoberfläche, Mikrostruktur, Elektrolyt
Energiedichte (Wh/kg)	20-150	1-10
Leistungsdichte (W/kg)	< 1000	500-10000
Ladezeit	0,3-3 h	Sekunden bis Minuten
Entladezeit	1-5 h	Sekunden bis Minuten
Zykluslebensdauer	etwa 1500 Zyklen (3 Jahre)	> 10 ⁶ Zyklen (> 10 Jahre)

3.1.1.3 Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren

Für Doppelschichtkondensatoren lassen sich Elektrolyte in drei Kategorien einteilen: wässrige Elektrolyte, organische Elektrolyte sowie ionische Flüssigkeiten. Die Eigenschaften des Elektrolyten in Doppelschichtkondensatoren beeinflussen Kapazität, Leistungsdichte, Geschwindigkeit,

Zyklenlebensdauer und Sicherheit dieser Systeme maßgeblich.^[3] Einen wichtigen Faktor für die Leistung eines Elektrolyten stellt dessen Leitfähigkeit dar. Diese wird unter anderem durch die Ionenbeweglichkeit, die Konzentration der Ladungsträger sowie die Elementarladung bestimmt.^[144] All diese Eigenschaften sind wiederum abhängig von der Solvataion und Gitterenergie des gelösten Salzes. Für verschiedene Salze im gleichen Lösemittel ergeben sich variierende Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen.^[145–147] Hierbei stellen die Dielektrizitätskonstante und die Viskosität die wichtigsten Eigenschaften der Lösemittel dar und beeinflussen die Dissoziation der Salze und deren Ionenbeweglichkeit.^[148] Idealerweise sollte ein Lösemittel für einen Elektrolyten demnach eine niedrige Viskosität bei gleichzeitig hoher Dielektrizitätskonstante aufweisen. Die elektrochemische Stabilität lässt sich mit dem elektrochemischen Stabilitätsfenster, das die Ober- und Untergrenzen von auftretenden Redoxreaktionen beschreibt, definieren. Neben der Kompatibilität von Elektrolyt und Elektrode sind die Zersetzungspotentiale verschiedener Elektrolyte entscheidend.^[149–154] Sie können mittels cyclischer Voltammetrie ermittelt werden. Außerdem ist die thermische Stabilität relevant, da während des Lade-/Entladevorgangs häufig die Betriebstemperatur ansteigt. Thermische Stabilitäten von Elektrolyten lassen sich beispielsweise mittels TG/DSC bestimmen.^[3,155–162]

Wässrige Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren enthalten alkalische, neutrale oder saure in Wasser gelöste anorganische Verbindungen wie KOH, Na₂SO₄ oder H₂SO₄.^[3,6,14] Aufgrund der geringen Größe der Ionen werden Elektroden mit Mikroporen verwendet.^[6] Die hohe Leitfähigkeit von wässrigen Elektrolyten^[163,164] bringt hohe Leistungsabgaben mit sich, demgegenüber steht jedoch ein enges Spannungsfenster, das auf die Zersetzung von Wasser in H₂ und O₂ bereits bei 1,23 V zurückzuführen ist.^[165] Demzufolge ist die Stabilität wässriger Elektrolyte begrenzt, was zusätzlich durch einen engen Betriebstemperaturbereich von 0 bis 100 °C eingeschränkt wird. Nichtsdestotrotz finden wässrige Elektrolyte großes Interesse aufgrund ihrer kostengünstigen und umweltfreundlichen Eigenschaften.^[14]

Bei organischen Elektrolyten handelt es sich um in organischen Lösemitteln gelöste Leitsalze wie beispielsweise NEt₄BF₄ in Acetonitril (MeCN) oder Propylencarbonat (PC).^[3,6] Gegenüber wässrigen Elektrolyten bieten sie den Vorteil eines höheren Spannungsfensters von bis zu 3 V.^[6] Des Weiteren erlauben organische Lösemittel den Einsatz kostengünstigerer Kollektoren wie Aluminium im Doppelschichtkondensator.^[14] Acetonitril und Propylencarbonat erreichen als Lösemittel aufgrund ihrer niedrigen Viskosität, einer hohen Leitfähigkeit und elektrochemischen Stabilität hohe Leistungen und Zyklenstabilitäten,^[166] weshalb organische Elektrolyte aktuell den Markt dominieren. Da es jedoch im Zusammenhang mit Entflammbarkeit, Flüchtigkeit und Toxizität insbesondere bei Acetonitril Sicherheitsbedenken gibt, beschäftigen sich aktuelle Forschungsarbeiten vor allem mit der Entwicklung sicherer Lösemittel.^[167] Durch große Ionenradien liegt außerdem ein höherer spezifischer Widerstand vor und Elektroden mit Mikroporen eignen sich nicht für diese

Elektrolytklasse.^[6] Außerdem erfordern organische Elektrolyte wasserfreie Umgebungen, damit Leistungseinbußen sowie Probleme der Selbstentladung in Gegenwart von Wasser zu vermieden werden.^[168]

Die dritte Elektrolytklasse bilden ionische Flüssigkeiten, die sich aus organischen, großen asymmetrischen Kationen und anorganischen oder organischen Anionen zusammensetzen und unterhalb 100 °C flüssig vorliegen.^[3,6,131] Ionische Flüssigkeiten lassen sich in protische, aprotische und zwitterionische Kategorien (Abbildung 19) unterteilen.

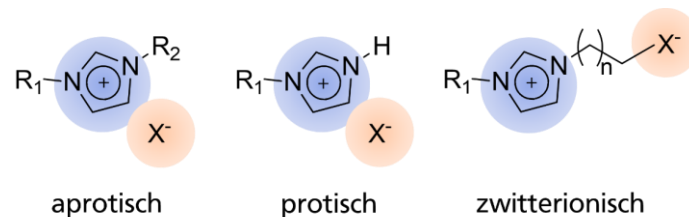


Abbildung 19: Darstellung von aprotischen, protischen und zwitterionischen ionischen Flüssigkeiten am Beispiel des Imidazolium-Kations.

Neben dem gezeigten Imidazolium-Kation (EMIM für $R_1 = \text{Methyl}$, $R_2 = \text{Ethyl}$ und BMIM für $R_1 = \text{Methyl}$, $R_2 = \text{Butyl}$) stellen auch (Tetraalkyl)ammonium-, Sulfonium-, Pyrrolidinium- und Phosphonium-Kationen gängige Bestandteile ionischer Flüssigkeiten dar. Weit verbreitete Gegenionen sind beispielsweise Hexafluoridophosphat- (PF_6^-), Tetrafluoridborat- (BF_4^-) oder Dicyanamid-Anionen.^[3] In der Literatur wird von protischen ionischen Flüssigkeiten berichtet, die durch die Zugabe zwitterionischer ILs hohe Spannungsfenster bis zu 4 V erreichen.^[169] In vorherigen Arbeiten wurde bereits der verbesserte Ionentransport für Lithiumionen in zwitterionischen Elektrolyten beschrieben.^[67,68] Die Möglichkeit der Kombination verschiedener Anionen und Kationen bietet Zugang zu niedrigen Schmelzpunkten und vielfältigen Eigenschaften.^[83,170,171] Verglichen mit organischen Elektrolyten überzeugen ionische Flüssigkeiten in Doppelschichtkondensatoren durch höhere Betriebsspannungsfenster von über 3 V und einer damit verbundenen hohen Energiedichte.^[60-62] Des Weiteren sind die weniger toxischen Eigenschaften^[172], die höhere thermische Stabilität^[173,174] und die geringere Flüchtigkeit^[175] ionischer Flüssigkeiten hervorzuheben. Einen entscheidenden Vorteil gegenüber organischen Lösemitteln wie Acetonitril stellt zusätzlich die Nichtentflammbarkeit^[63,170] dar. Neben den vielen Vorteilen sind jedoch auch hohe Kosten durch aufwendige Aufreinigung, hohe Viskositäten und niedrige Ionenleitfähigkeiten zu nennen.^[6,14] Der damit verbundene Verlust der Leistungsdichte kann in den meisten Fällen nicht durch die höhere Zellspannung ausgeglichen werden.^[14] Auch die spezifische Kapazität von Doppelschichtkondensatoren mit ionischen Flüssigkeiten weist meist einen niedrigeren Wert aufgrund der hohen Viskosität auf.^[176,177]

3.1.1.4 Elektrochemische Charakterisierung von Doppelschichtkondensatoren

Zur Charakterisierung von EDLCs stehen verschiedene elektrochemische Experimente zur Verfügung, die sich zum Verständnis der Energiespeichermechanismen eignen.^[6] Mittels cyclischer Voltammetrie lassen sich neben Mechanismus auch Informationen zu elektrochemischem Spannungsfenster, Kapazität und Zykluslebensdauer gewinnen. Abbildung 20 zeigt den typischen Kurvenverlauf eines Cyclovoltammogramms für ein kondensatorähnliches (a) sowie ein batterieähnliches (Faraday'sches, b) Verhalten. Mittels dieser Messmethode werden die Redoxreaktionen, wie sie beispielsweise für Lithium-Ionen-Batterien zu beobachten sind, in Form von Stromspitzen deutlich.

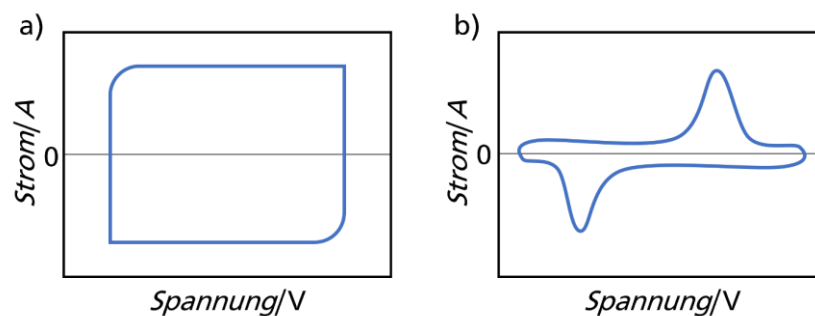


Abbildung 20: Beispielhafte Cyclovoltammogramme für a) doppelschichtkondensatorähnliches und b) batterieähnliches (Faraday'sches) Verhalten.

Durch Variation der Potentialanstiegsgeschwindigkeit (*scan rate*, v) können die Speichermechanismen näher betrachtet werden. Eine langsame *scan rate* ermöglicht die Entwicklung langsamerer Prozesse, während schnelle *scan rates* dazu führen, dass sich gewisse Speicherprozesse nicht ausbilden können. Eine Messung der Kapazität gemäß Gleichung (12) muss daher bei Variation der *scan rates* immer mit einer Normierung dieser erfolgen. Die Bestimmung des elektrochemischen Fensters für Doppelschichtkondensatoren erfolgt durch ein Abrastern der Spannungswerte. Mögliche Zersetzungsreaktionen würden eine starke Steigungsänderung der Kurven verursachen. Um eine Aussage zur Zykluslebensdauer von EDLCs zu erhalten, kann mittels Cyclovoltammetrie die Messung vieler Zyklen nacheinander erfolgen, bis eventuelle Veränderungen beobachtet werden.^[168,178]

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (*electrochemical impedance spectroscopy*, *EIS*) stellt die bevorzugte Messmethode zur Bestimmung des äquivalenten Serienwiderstandes (*equivalent series resistance*, *ESR*) in EDLCs dar. Der ESR äußert sich durch Widerstände in Elektroden, Kontakten und im Elektrolyten, wodurch Leistungsverluste während des Ladens/Entladens beobachtet werden.^[179] Mithilfe des cyclischen Ladens und Entladens (*cyclic charge discharge*, *CCD*) kann die Messung der Kapazität und Zyklusdauer erfolgen. In Abbildung 21 ist der Kurvenverlauf für die Entladung eines idealen Doppelschichtkondensators (a) und für Faraday'sches Verhalten (b) gezeigt. Aufgrund von Selbstentladung und Spannungsabfall (*iR-drop*) ist eine konstante Steigung wie in Abbildung 21a)

jedoch nicht zu erwarten, weshalb bei realen Messungen ein leicht exponentielles Verhalten beobachtet wird.

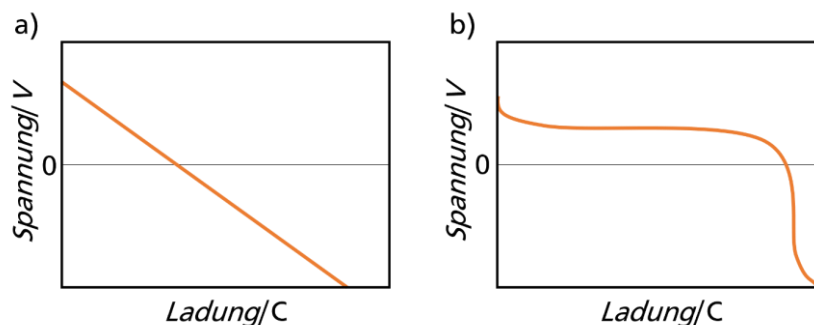


Abbildung 21: Beispielhafte Entladekurven für a) doppel-schichtkondensatorähnliches und b) batterieähnliches (Faraday'sches) Verhalten.

Durch eine Auftragung der Spannung gegen die Zeit bzw. Zyklenzahl lassen sich außerdem mittels CCD Rückschlüsse zur Zyklenlebensdauer eines EDLCs ziehen.^[180]

3.1.2 Zyklische Triolboratsalze

3.1.2.1 Allgemeines

Organoborverbindungen stellen eine vielseitige und wandelbare Verbindungsklasse dar, die aufgrund der besonderen Position von Bor im Periodensystem neben Kohlenstoff eine entscheidende Rolle in vielen Reaktionen einnimmt. Die Bindungselektronen der äußeren Schale neutraler Boratome ($2s^2 3p^1$) können drei hybridisierte sp^2 -Bindungen eingehen, sodass eine trigonal-planare Geometrie resultiert mit dem nichtbindenden, leeren p-Orbital orthogonal zur Ebene. Die resultierenden Moleküle verhalten sich elektrophil und sind isoelektronisch zu Carbokationen. Eine zusätzliche vierte Bindung führt zu einem tetraedrischen Ion, das sich nucleophil verhält. Aufgrund dieser Eigenschaften ergeben sich diverse Anwendungen für Organoboronverbindungen, unter anderem in der Metall- und Säurekatalyse oder der asymmetrischen Synthese.^[181,182] Zyklische Triolboratsalze beschreiben eine Gruppe von Salzen von Borsäureestern und stellen eine vielversprechende Grundstruktur für organische Elektrolytsalze dar. Innerhalb der Käfigstruktur liegt ein negativ geladenes Boratom, welches an drei Sauerstoffatomen eines ursprünglichen Trialkohols gebunden ist, vor. Die negative Ladung am Boratom resultiert aus der vierten Bindung zu einem weiteren Bindungspartner, beispielsweise einem Alkylrest. Durch Variation dieses Restes können Löslichkeits- und Reaktivitätsverhalten gesteuert werden.^[56,66] Auf der anderen Seite des Moleküls liegt ein quartäres Kohlenstoffatom vor, dessen endständiger Rest ebenfalls großen Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten ausübt.^[181] Einen weiteren Faktor auf die Eigenschaften von Triolboratsalzen üben die Gegenionen aus, die in verschiedenen Arbeiten mit Alkalikationen (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ,

Cs⁺)^[54-58,65,179-189] und NBu₄⁺^[55,57,181,184,189] beschrieben werden. Bisher fanden Triolboratsalze insbesondere als Reagenzien in Suzuki-Miyaura-Kreuz-Kupplungsreaktionen in Gegenwart von Palladium-^[184,185,188,190,191] oder Rhodium-katalysatoren^[59] Verwendung. Des Weiteren wurden diese vielseitigen Verbindungen in Radioiodierungsreaktionen^[57,186] und für kupferkatalysierte *N*-Arylierungsreaktionen^[55] eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Triolborationen, die sich aufgrund ihrer sperrigen, asymmetrischen Struktur und einer negativen Ladung als schwach koordinierende Anionen eignen, erstmals als Bestandteil von Elektrolytsalzen untersucht werden. In Abbildung 22 ist ein Auszug der in der Literatur^[56,65,66,188,194] beschriebenen Verbindungen gezeigt.

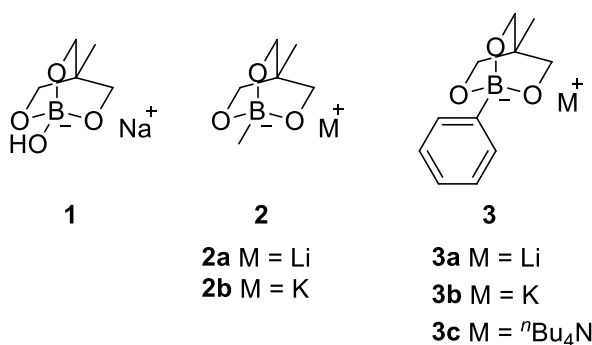
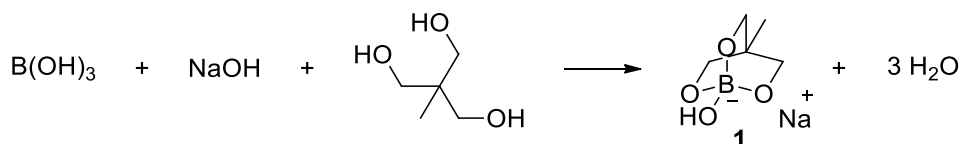


Abbildung 22: Beispiele von in der Literatur^[56,65,66,188,194] beschriebenen Triolboratsalzen.

Für ein besseres Verständnis der für diese Arbeit herangezogenen Synthesen werden im Folgenden die vier relevantesten Reaktionen vorgestellt. Bereits 1992 wurde von TAYLOR *et al.*^[65] für die in Abbildung 22 gezeigte Verbindung **1** eine einstufige Synthese in alkalischer wässriger Lösung beschrieben. Die Synthese aus 1,1,1-Trimethylolethan, Borsäure und Natriumhydroxid in Wasser führte zu einer Mischung komplexer Anionen, die durch Kristallisation isoliert werden konnten. Die Struktur von Verbindung **1** wurde mittels Einkristalldiffraktometrie bestimmt. Schema 3 zeigt die beschriebene Synthese.



Schema 3: Reaktionsgleichung zur von TAYLOR *et al.* beschriebenen Synthese von Natrium-1-hydroxy-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **1**.^[65]

Die Kristallstruktur von Verbindung **1** ist in Abbildung 23 gezeigt. Darin ist das Natriumkation oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben, wovon eines von der an das Boratom gebundenen Hydroxygruppe stammt und die restlichen den Wassermolekülen zuzuordnen sind. Diese wiederum bilden auch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffatomen des Triolboratkäfigs aus. Die

hydrophile Seite des Käfigs ist somit in Richtung der Wassermoleküle und in Richtung des Natriumkations gerichtet, während die hydrophoben Enden nebeneinander vorliegen.

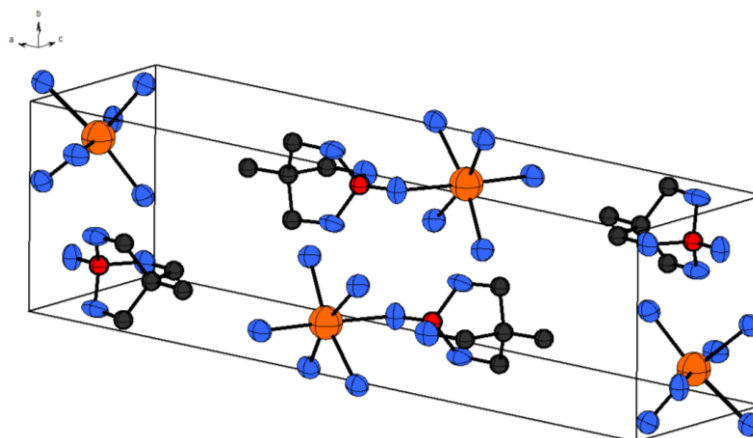
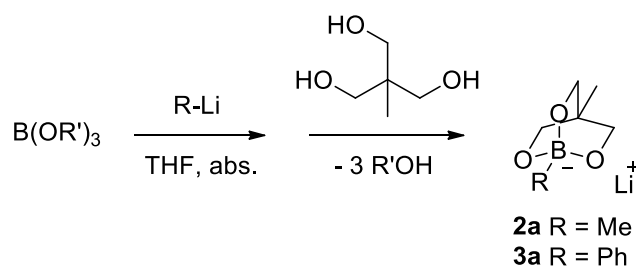


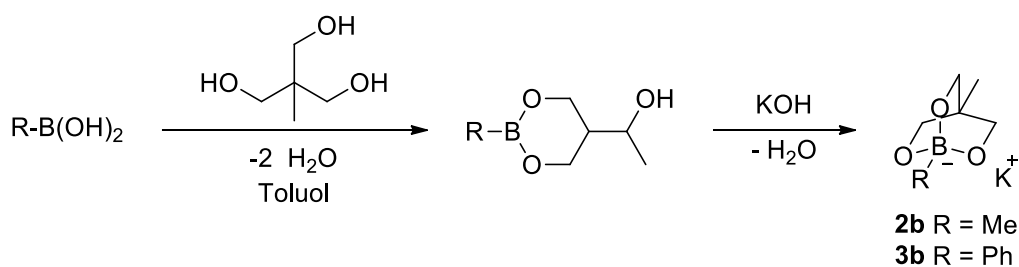
Abbildung 23: Elementarzelle von Verbindung **1** mit Blick entlang der *b*-Achse ^[65] (rot: Bor-, blau: Sauerstoff-, dunkelgrau: Kohlenstoff-, orange: Natriumatome), Wasserstoffatome wurden nicht dargestellt.

Die Synthese der Verbindungen **2a** und **3a** konnte erstmals 2008 von YAMAMOTO *et al.* ^[56] über eine zweistufige Reaktion unter Schutzgas realisiert werden. Ausgehend von Borsäureestern wie Triisopropylborat, die mit nucleophilen Alkyl- und Aryllithiumverbindungen quaternisiert wurden, erfolgte eine Kondensationsreaktion in Gegenwart von Trialkoholen wie Trimethylolethan (TME) oder Trimethylolpropan (TMP). In Schema 4 ist die beschriebene Synthese dargestellt.



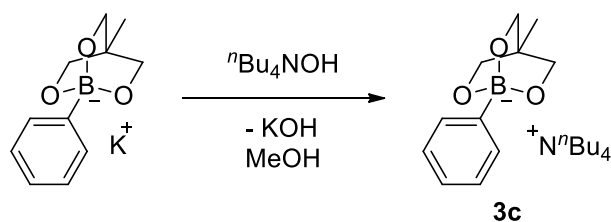
Schema 4: Reaktionsgleichung zu der von YAMAMOTO *et al.* beschriebenen Synthese von Verbindung **2a** und **3a**. ^[56]

Neben dem in Schema 4 gezeigten Syntheseweg zu Lithium-Triolboratsalzen wurde von YAMAMOTO *et al.* ^[56] und AKULA *et al.* ^[57,186] außerdem eine zweistufige Reaktionsfolge ausgehend von verschiedenen Alkyl- und Arylboronsäuren mit TME beschrieben. Die mittels Dean-Stark-Apparatur zur Wasserabscheidung erhaltenen neutral geladenen Zwischenstufen wurden anschließend durch KOH im Zuge einer Kondensationsreaktion zu den jeweiligen Kalium-Triolboratsalzen umgesetzt. Das folgende Schema 5 zeigt die Synthese der Verbindungen **2b** und **3b**.



Schema 5: Reaktionsgleichung zu den von YAMAMOTO *et al.*^[56] und AKULA *et al.*^[57,186] beschriebenen Verbindungen **2b** und **3b**.

In der Arbeit von SAKASHITA *et al.*^[194] konnte die in Schema 5 dargestellte Reaktionsroute mit den Hydroxiden CsOH und RbOH ergänzt werden. Ausgehend von dem Kaliumsalz wurde die Verbindung **3c** durch einen Kationenaustausch im Zuge einer Salzmetathese erhalten. Hierfür wurde $n\text{Bu}_4\text{NOH}$ mit dem Kalium-Triolboratsalz in Methanol vorgelegt und gerührt, um anschließend die erhaltene Reaktionslösung mittels Extraktion aufzureinigen. Die beschriebene Synthese von Verbindung **3c** ist in Schema 6 gezeigt.



Schema 6: Reaktionsgleichung zu der von SAKASHITA *et al.*^[194] beschriebenen Synthese von Tetrabutylammonium-4-methyl-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **3c**.

3.1.2.2 Stickstoffhaltige Triolboratsalze

Eine besondere Kategorie der Triolboratsalze stellen deren stickstoffhaltige Derivate dar. Aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom ergibt sich hier theoretisch die Möglichkeit einer Quaternisierung, wodurch das negativ geladene Molekül zu einem Zwitterion würde. Folgend wird zunächst die Literatur beschrieben, in der die Synthese *N*-haltiger Triolboratsalze beschrieben wurde. In der von TAYLOR *et al.*^[66] 1996 publizierten Arbeit wurde die Reaktion von $[\text{B(OH)}_4]^-$ mit verschiedenen Trialkoholen ($\text{RC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{NH}_2$)) untersucht. Hierbei konnte die Bildung von Mono- und Bis-Chelatkomplexen sowie Käfigstrukturen beobachtet werden. Hervorzuheben ist, dass die Käfigstruktur mit dem NH_2 -Derivat TRIS in den geringsten Mengen nachgewiesen wurde. TAYLOR *et al.*^[66] stellten demnach die Vermutung auf, dass die auftretenden Wasserstoffbrücken zwischen der $-\text{NH}_2$ und $-\text{OH}$ -Gruppe die Bildung des Triolboratkäfigs erschweren. In Abbildung 24 ist die Bildung einer Wasserstoffbrücke zwischen diesen beiden funktionellen Gruppen in einer Zwischenstufe gezeigt.

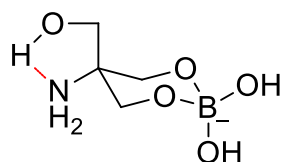
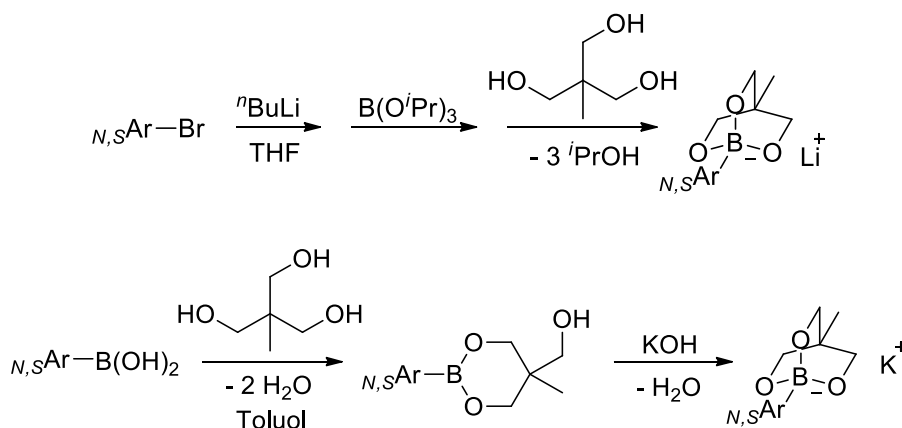


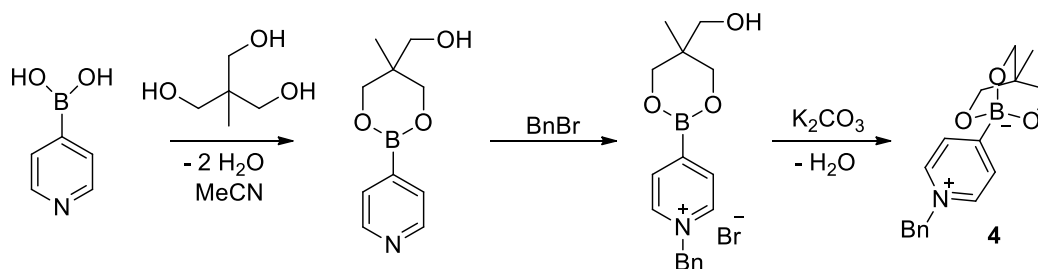
Abbildung 24: Mögliche Wasserstoffbrückenbildung in der Zwischenstufe zum *N*-haltigen Triolboratsalz.

2009 wurde von YU *et al.*^[59] eine Syntheseroute zur Bildung von Heteroaryl-Triolboratsalzen vorgestellt. Aufgrund der hohen Koordinationsfähigkeit von Heteroatomen an Katalysatoren konnten diese Verbindungen in Rhodium-katalysierten 1,4-Additionen erfolgreich eingesetzt werden. Ausgehend von den jeweiligen (bromhaltigen) *N*- oder *S*-Heteroaromaten konnten unter Verwendung von ⁿBuLi und B(OⁱPr)₃ verschiedene Heteroaryltriolboratsalze erhalten werden. 2010 wurde diese Syntheseroute von YAMAMOTO *et al.*^[191] auf Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen übertragen. Schema 7 zeigt die beiden Syntheserouten für *S*- und *N*-haltige Lithium- und Kalium-Heteroaryltriolboratsalze, die von YU *et al.*^[59] und YAMAMOTO *et al.*^[191] beschrieben wurden.



Schema 7: Reaktionsgleichungen zu von YU *et al.*^[59] und YAMAMOTO *et al.*^[191] beschriebenen Synthesen von *N*- und *S*-haltigen Lithium- und Kalium-Heteroaryltriolboratsalzen (Ar = Aryl).

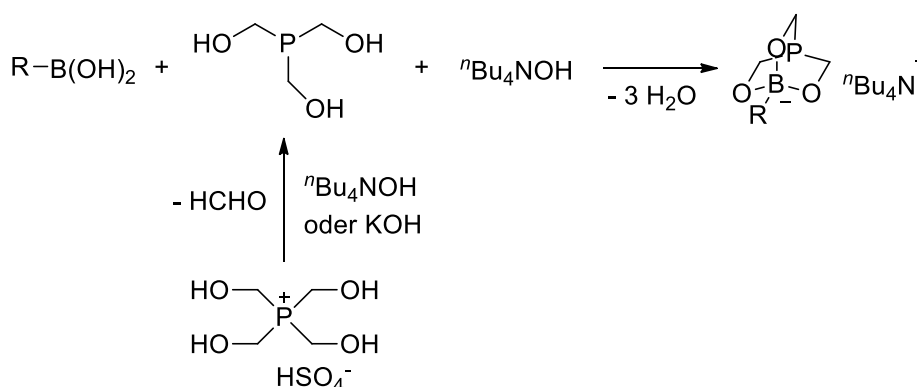
Für die in dieser Arbeit untersuchten Elektrolytsalze ist die Dissertation von VAUGHAN^[195], die die Synthese neuer Donor-Sigma-Akzeptor-Verbindungen beschreibt, von großem Interesse. Ausgehend von 4-Pyridinboronsäure gelang es ihm, über eine zweistufige Synthese mit Benzylbromid ein zwitterionisches Pyridiniumtriolborat **4** zu erhalten. Aufgrund der Eigenschaften der in 3.1.1.3 vorgestellten zwitterionischen Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren ist diese Arbeit für Synthesen von Zwitterionen heranzuziehen. Die beschriebene Syntheseroute nach VAUGHAN^[195] ist in Schema 8 dargestellt. Eine Aufarbeitung zur Abtrennung der möglichen entstehenden anorganischen Salze ist in der Literatur nicht beschrieben.



Schema 8: Reaktionsgleichung zu der von VAUGHAN^[195] beschriebenen Synthese des zwitterionischen Pyridiniumtriolborats **4** (Bn = Benzyl).

3.1.2.3 Phosphorhaltige Triolboratsalze

Auch phosphorhaltige Triolboratsalze könnten interessante Ausgangsstoffe für Zwitterionen sein. HUANG *et al.*^[196] beschreiben erstmalig 2016 eine Eintopfreaktion zur Synthese von *P*-haltigen Triolboratsalzen. Die erhaltenen ⁿBu₄N-Triolboratsalze wurden ausgehend von den jeweiligen Boronsäuren, Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid und Tris(hydroxymethyl)phosphin P(CH₂OH)₃ synthetisiert. Die Reaktionsgleichungen inklusive der Reaktion, in der das oxidationsempfindliche P(CH₂OH)₃ *in situ* aus Tetrakis-(hydroxymethyl)phosphonium gebildet wird, sind in Schema 9 dargestellt.



Schema 9: Reaktionsgleichungen zu der von HUANG *et al.*^[196] beschriebenen Synthese *P*-haltiger Tetra-*n*-butylammonium-Triolboratsalze.

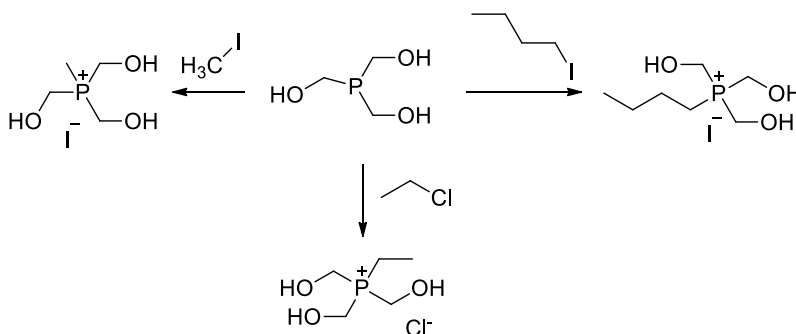
Die Bildung eines Phosphanoxids ausgehend von *P*-haltigen Triolboratsalzen stellt eine weitere interessante Strukturklasse dar. Durch die zusätzliche P=O-Bindung in der Triolboratstruktur können sich neue Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ergeben. In der Literatur^[197,198] wird die Oxidation des Phosphors am Trialkohol beispielsweise durch den Einsatz von wässrigem Wasserstoffperoxid (35-40 %) ohne zusätzliche Verwendung eines Katalysators beschrieben.

3.1.3 Schutzgruppen für Trialkohole in der Synthese von Triolboratsalzen

3.1.3.1 Quaternisierung von *P*- und *N*-haltigen Trialkoholen

Für die Synthese von Triolboratsalzen stehen verschiedene Trialkohole als Ausgangsverbindungen zur Verfügung. Die Verbindungen Trimethylolethan (TME) und Trimethylolpropan (TMP) eignen sich aufgrund ihrer luft- und wasserstabilen Eigenschaften für einfach zugängliche Reaktionen zu den gewünschten Käfigstrukturen. Quaternisierte *P*- und *N*-haltige Trialkohole könnten durch ihre positive Ladung nach einer Umsetzung zum Triolboratsalz den Zugang zu zwitterionischen Strukturen ermöglichen.

Tris(hydroxymethyl)phosphin kann durch eine Alkylierung zum Phosphoniumsalz mit Alkylhalogeniden umgesetzt werden. In Schema 10 ist eine Auswahl verschiedener Alkylierungsreaktionen für diese Verbindung gezeigt.^[199,200]

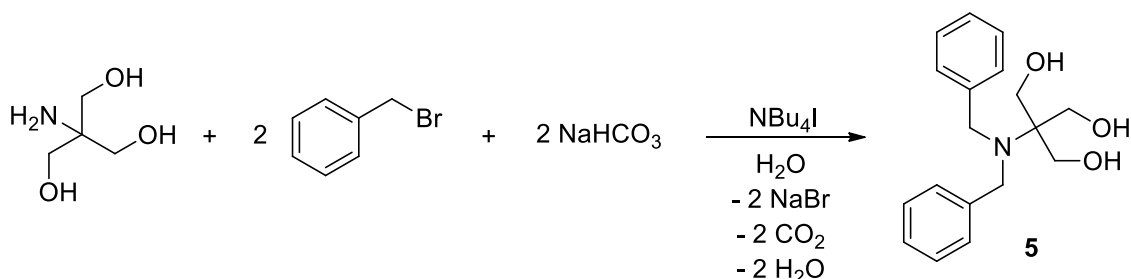


Schema 10: Übersicht über Synthesewege zu quartären Phosphoniumsalzen mit Alkylhalogeniden.^[199,200]

Vergleichbar mit den Synthesewegen in Schema 10 ist die von BABU *et al.*^[201] beschriebene Reaktion von Tris(hydroxymethyl)phosphin mit 1-Iodbutan und anschließender Oxidation des Phosphoratoms. Eine weitere Möglichkeit zur Quaternisierung von Tris(hydroxymethyl)phosphin kann durch die Umsetzung mit MEERWEIN-Salzen realisiert werden. Diese Salze setzen sich aus Trialkyloxonium-Kationen und Tetrafluoridoborat-Anionen zusammen.^[202] Neben den Arbeiten von HORNER^[203] und DIMROTH^[204] zeigten weitere Autoren, dass eine Alkylierung durch Meerwein-Salze auch an Phosphanoxiden erfolgreich durchgeführt werden konnte.^[205–208]

Für die Quaternisierung von Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) zum Ammoniumsalz wurden bereits 1951 von PIERCE *et al.*^[209] Alkylierungen mit Hydrobromiden und -chloriden veröffentlicht. Folgende Arbeiten zeigten auch die erfolgreiche Verwendung von Alkylestern starker Säuren,^[210] Alkyljodiden^[211–213] sowie Ameisensäure^[214,215] als Alkylierungsreagenzien. In neueren Publikationen von MUKHERJEE *et al.*^[216] und MITRA *et al.*^[217] wurde die Quaternisierung von TRIS mit 1-Bromhexadecan und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung des mehrfach

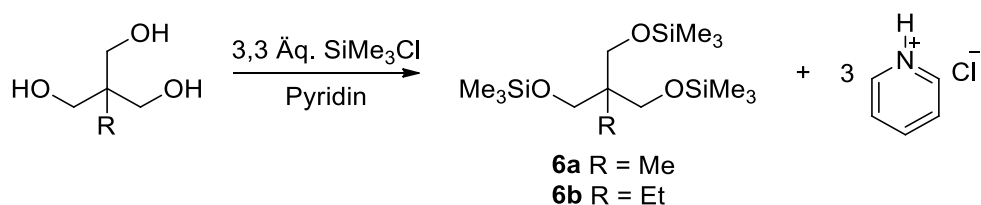
alkylierten Rohprodukts beschrieben. Eine interessante Methode zur Synthese eines tertiärenamins aus TRIS stellt die Synthese eines benzylierten TRIS **5** nach WEIBEL^[218] und DUPRAZ^[219] dar, die in Schema 11 gezeigt ist. Eine Benzylierung des Stickstoffs könnte für folgende Reaktionen die Blockierung des Stickstoffatoms durch Wasserstoffbrückenbindungen verhindern.



Schema 11: Benzylierung von TRIS zu Verbindung **5**.^[218,219]

3.1.3.2 Silylierung von Hydroxygruppen

Um reaktive funktionelle Reste wie Hydroxygruppen im Molekül temporär für Folgereaktionen zu deaktivieren, stehen verschiedene Schutzgruppen zur Verfügung. Im Falle der Hydroxygruppe haben sich unter anderem Trialkylsilylreste an den Sauerstoffatomen als geeignet erwiesen. Für diese Silylierung stehen verschiedene Reagenzien zur Verfügung.^[77] Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch den Einsatz silylierter Hydroxygruppen die Reaktivität der eingesetzten Trialkohole besser gesteuert und zusätzlich die Entstehung des Nebenprodukts Wasser vermieden werden. Aufgrund der potentiellen Verwendung der Zielverbindungen als Elektrolytsalze wäre insbesondere letzteres von großem Interesse. Die Gruppe um BREEDERVELD *et al.*^[220] zeigte 1953 den erfolgreichen Schutz der Hydroxygruppen im Glycerolmolekül mit ClSiMe_3 in Toluol unter Verwendung von Pyridin als Schutzbase und Entstehung des Nebenprodukts Pyridiniumchlorid. SPRUNG *et al.*^[221] konnten diese Synthese für die Verbindungen **6a** und **6b** unter anderem auf TME und TMP übertragen in einer Reaktion, in der Pyridin gleichermaßen als Schutzbase und als Lösemittel dient. Die beschriebene Synthese ist in Schema 12 gezeigt.



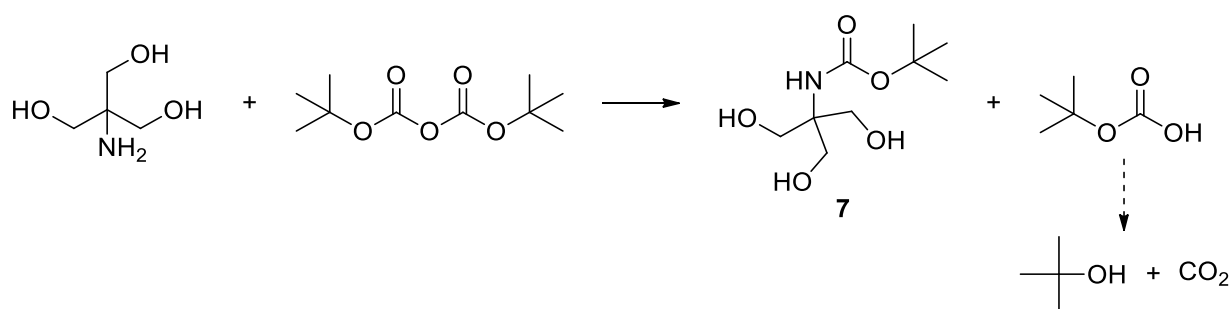
Schema 12: Reaktionsgleichung für den Schutz von TME und TMP mit Trimethylsilylchlorid.^[221]

In weiteren Arbeiten wurden N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoff^[222] und Hexamethyldisilazan,^[223] welches keine weitere Schutzbase benötigt, als Silylierungsreagenzien vorgestellt. TERAOKADO *et al.*^[224]

zeigten 2005 die Silylierung von Glycerol mit Trimethylsilylchlorid und Imidazol anstelle von Pyridin. Neben dem Schutz der Hydroxygruppen von Glycerol, TME und TMP wurden auch verschiedene Arbeiten veröffentlicht, die die Silylierung von $P(CH_2OH)_3$ beschreiben. KOZLOV *et al.*^[225] konnten die Reaktion mit $ClSiMe_3$ in Pyridin und Benzol realisieren, während der Gruppe um DYAKOV *et al.*^[226] dies mit TEA als Schutzbase gelang. PRISHCHENKO *et al.*^[227] beschreiben 2010 eine ähnliche Synthese von $P(SiMe_3)_3$ aus Dichloro(piperidin-1-yl)phosphan mit $ClSiMe_3$. Für den Trialkohol TRIS liegt eine Arbeit von VINCENT *et al.*^[228] vor, die den Schutz mit dem Silylierungsreagenz Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid zeigt.

3.1.3.3 Tert-Butyloxycarbonyl-Schutzgruppe für Aminogruppen

Für den Schutz von Aminogruppen stehen verschiedene Reagenzien wie Di-*tert*-butyldicarbonat Boc_2O oder Fluorenylmethoxycarbonylchlorid Fmoc-Cl zur Verfügung.^[77] Die Boc-Schutzgruppe wird aufgrund ihres günstigen Preises, einer guten Verfügbarkeit sowie flüchtigen Nebenprodukten nach der Entschützung häufig kommerziell verwendet.^[229,230] Des Weiteren tritt durch das Anbringen dieser Schutzgruppe an eine Aminogruppe eine sterische Hinderung dieser auf, die mögliche Wasserstoffbrückenbindungen schwächen bzw. deaktivieren kann.^[229] Die Synthese von Triolboratsalzen auf der Basis von TRIS stellt aufgrund intramolekularer Wechselwirkungen eine Herausforderung dar,^[66] die durch das Anbringen einer Schutzgruppe gelöst werden könnte. In Schema 13 ist die allgemeine Reaktionsgleichung für eine Schützung von TRIS mit Boc_2O zur Zielverbindung *N*-Boc-TRIS **7** dargestellt.^[231–234] Das entstehende Nebenprodukt *tert*-Butylhydrogencarbonat zerfällt in *tert*-Butanol und CO_2 .



Schema 13: Allgemeine Reaktionsgleichung für den Schutz von TRIS mit Boc_2O zu *N*-Boc-TRIS **7**.^[231–234]

Diese Synthese konnte 2001 von SEGURA *et al.*^[231] realisiert werden. Hierfür wurde TRIS in einem Lösemittelgemisch aus Methanol und *tert*-Butanol vorgelegt, während Boc_2O in *tert*-Butanol zugetropft wurde. Analog wurde auch in der Arbeit von CHABRE *et al.*^[232] auf diesem Weg ein farbloser Feststoff erhalten, der gewaschen und getrocknet wurde. In der von KANG *et al.*^[233] veröffentlichten

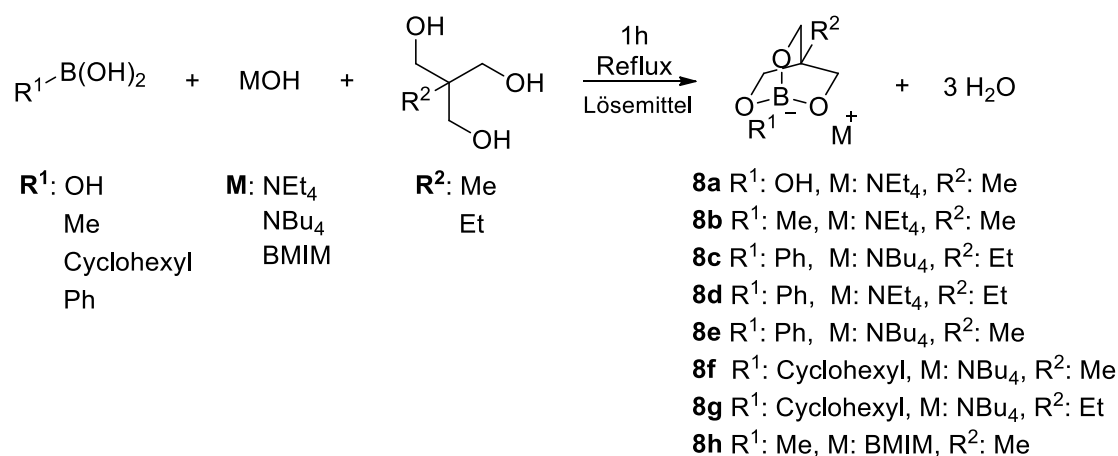
Publikation wurde beschrieben, dass TRIS in einem Gemisch aus Triethylamin und Methanol vorgelegt und nach der Zugabe von Boc_2O ein Rohprodukt erhalten wurde, welches noch extrahiert und säulenchromatographisch aufgereinigt werden musste. Schließlich gelang es KAPLÁNEK *et al.* [234] TRIS und Boc_2O in Methanol zu lösen und umzusetzen und *N*-Boc-TRIS **7** quantitativ zu erhalten.

3.2 Synthese und Charakterisierung von Triolboratsalzen

3.2.1 Synthese von zyklischen Triolboratsalzen

3.2.1.1 Einstufige Synthese zyklischer Triolboratsalze

Zur Synthese zyklischer Triolboratsalze wurde in dieser Arbeit eine einstufige Syntheseroute entwickelt. Jeweilige Ausgangsstoffe waren die Boronsäure, ein Hydroxid sowie ein Trialkohol. Schema 14 zeigt die allgemeine Reaktionsgleichung.



Schema 14: Reaktionsgleichung zur Synthese der zyklischen Triolboratsalze **8a - 8h**.

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurde die jeweilige Boronsäure und das Hydroxid in Lösemittel vorgelegt und anschließend der jeweilige Trialkohol dazugegeben. Nach kurzem Rühren wurde die Reaktionslösung eine Stunde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und ein farbloser Feststoff erhalten. In Tabelle 2 sind die Einwaagen für die erhaltenen Produkte **8a-8h** gezeigt, wobei sich die Einwaagen immer auf die reinen Edukte beziehen.

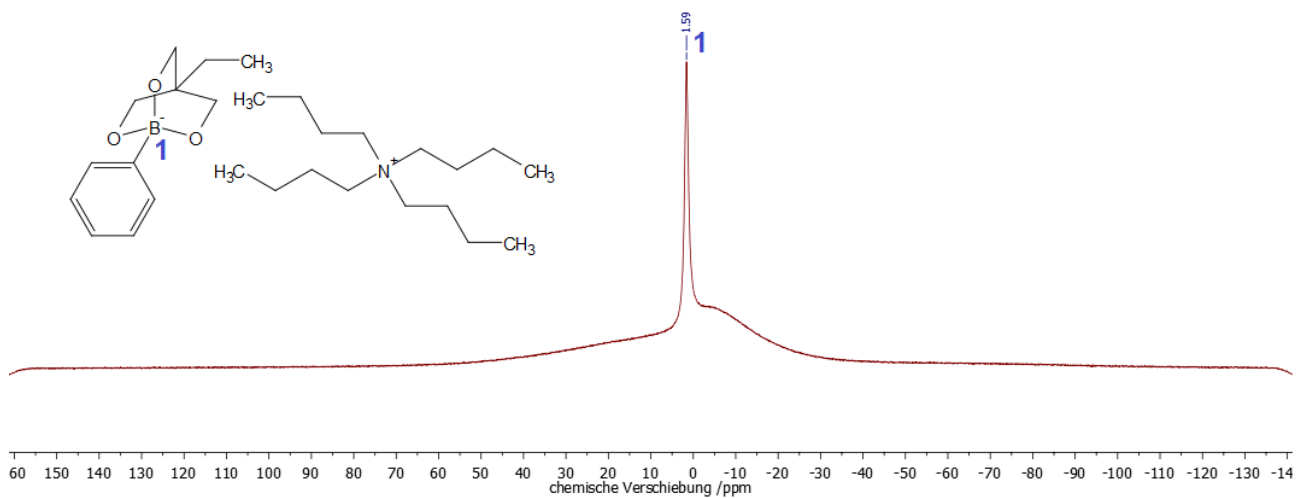
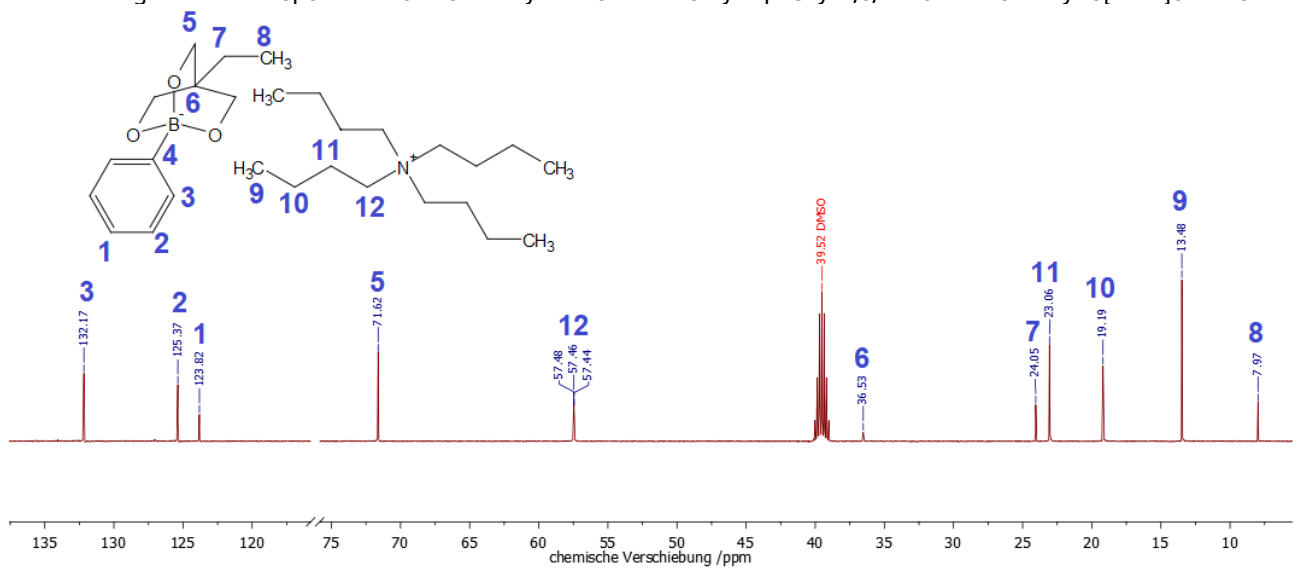
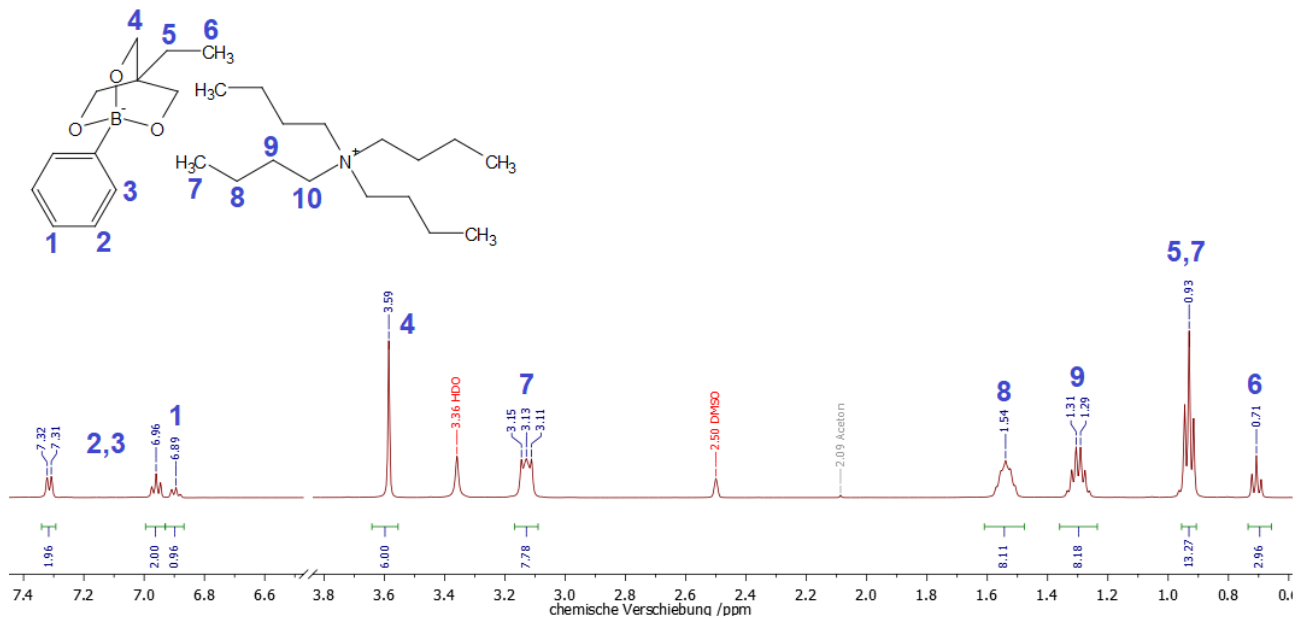
Tabelle 2: Übersicht über die zur Synthese der Verbindungen **8a-8h** eingesetzten Edukte und Lösemittel. Die Volumina der Lösemittel ergeben sich aus der zugegebenen Menge der Hydroxidlösungen.

Verbindung	Lösemittel	Boronsäure	Hydroxid	Trialkohol

8a	Methanol: 9 mL	B(OH)₃: 1 g (16,17 mmol; 1,00 Äq.)	NEt₄OH (25 % in MeOH): 2,382 g (16,17 mmol; 1,00 Äq.)	TME: 1,943 g (16,17 mmol; 1,00 Äq.)
8b	H₂O: 4 mL	CH₃B(OH)₂: 1,093 g (18,26 mmol; 1,00 Äq.)	NEt₄OH (40 % in H ₂ O): 2,685 g (18,26 mmol; 1,00 Äq.)	TME: 2,194 g (18,26 mmol; 1,00 Äq.)
8c	H₂O: 5 mL	PhB(OH)₂: 1,5 g (12,30 mmol; 1,00 Äq.)	NBu₄OH (40 % in H ₂ O): 3,192 g (12,30 mmol; 1,00 Äq.)	TMP: 1,651 g (12,30 mmol; 1,00 Äq.)
8d	H₂O: 3 mL	PhB(OH)₂: 1,201 g (9,923 mmol; 1,00 Äq.)	NEt₄OH (35 % in H ₂ O): 1,461 g (9,923 mmol; 1,00 Äq.)	TMP: 1,331 g (9,923 mmol; 1,00 Äq.)
8e	H₂O: 6 mL	PhB(OH)₂: 2 g (16,403 mmol; 1,00 Äq.)	NBu₄OH (40 % in H ₂ O): 4,256 g (16,403 mmol; 1,00 Äq.)	TME: 1,971 g (16,403 mmol; 1,00 Äq.)
8f	Methanol: 4 mL	CyclohexylB(OH)₂: 1 g (7,814 mmol; 1,00 Äq.)	NBu₄OH (40 % in MeOH): 2,027 g (7,814 mmol; 1,00 Äq.)	TME: 0,9389 g (7,814 mmol; 1,00 Äq.)
8g	Methanol: 4 mL	CyclohexylB(OH)₂: 1 g (7,814 mmol; 1,00 Äq.)	NBu₄OH (40 % in MeOH): 2,027 g (7,814 mmol; 1,00 Äq.)	TMP: 1,048 g (7,814 mmol; 1,00 Äq.)
8h	Ethanol: 0,5 mL	CH₃B(OH)₂: 2 g (33,411 mmol; 1,00 Äq.)	BMiMOH (90 % in EtOH): 5,220 g (33,411 mmol; 1,00 Äq.)	TME: 4,014 g (33,411 mmol; 1,00 Äq.)

3.2.1.2 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Verbindungen **8a-8h** erfolgte mittels ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie. In den Abbildungen 25-27 ist beispielhaft der Spektrensatz in DMSO-*d*₆ von Tetrabutylammonium-4-ethyl-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8c** dargestellt.



Das ^1H -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-ethyl-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo-[2.2.2]octan **8c** zeigt, dass die chemischen Verschiebungen, Multiplizitäten und Protonenverhältnisse der Verbindung zugeordnet werden können. Dies lässt sich zusätzlich mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigen, wobei hier anzumerken ist, dass das Kohlenstoffatom 4 der B-C-Bindung in Analogie zu den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen^[56] nicht beobachtet werden konnte. Mithilfe des ^{11}B -NMR-Spektrums konnte die vierfache Koordination des Boratoms anhand der scharfen Signalform^[235] nachgewiesen werden. Für die Verbindungen **8b**, **8d** und **8e** (Anhang, Abbildungen 105-111), deren Synthesen analog zu Verbindung **8c** in Wasser durchgeführt wurden, ließen sich die NMR-Spektren entsprechend auswerten und die Zielverbindungen quantitativ und rein erhalten. Die NMR-Spektren der Reaktionen zu den Produkten **8a**, **8f** und **8g** (Anhang, Abbildungen 102-104 und 112-115) in Methanol zeigten ebenfalls Signale, die sich anhand ihrer chemischen Verschiebung zuordnen ließen und somit den Nachweis der entstandenen Zielverbindungen bestätigten. Hierbei war jedoch ein unvollständiger Reaktionsumsatz zu beobachten, der wahrscheinlich auf die geringere Reaktionstemperatur in siedendem Methanol zurückzuführen ist. Die ^{11}B -NMR-Spektren der Verbindungen **8a**, **8f** und **8g** zeigten demzufolge mehrere Signale, die breite und scharfe Formen aufwiesen. Auch anhand der ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungen, in denen Signale der Edukte TME bzw. TMP auftraten und die Integralverhältnisse nicht ideal vorlagen, ließ sich dies bestätigen. Verbindung **8h** in Ethanol zeigte neben mehreren Signalen, die nicht zugeordnet werden konnten, auch ein unpassendes Integralverhältnis des BMIM-Kations zum Triolborat-Anion (Anhang, Abbildungen 116-118). Aufgrund einer bräunlichen Verfärbung des Produktes wurde vermutet, dass eine Zersetzung des BMIM-Hydroxids stattgefunden hatte und demzufolge keine erfolgreiche Synthese durchgeführt werden konnte. In Tabelle 3 sind die den Zielverbindungen zugeordneten Signale der kernresonanzspektroskopischen Charakterisierung der Zielverbindungen **8a-8e** zusammengefasst.

Tabelle 3: NMR-Signale der Zielverbindungen **8a-8e**.

Verbindung	^1H -NMR (500 MHz) / δ (ppm)	^{13}C -NMR (126 MHz) / δ (ppm)	^{11}B -NMR (160 MHz) / δ (ppm)
8a in DMSO- d_6	3,51 (s, 6H); 3,21 (q, 8H); 2,94 (s, 1H); 1,16(tt, 12H); 0,49 (s, 1H); 0,40 (s, 3H).	74,19 (s); 67,79 (s); 67,48 (s); 66,28 (s); 51,46 (s); 36,92 (s); 18,18 (s); 15,37 (s); 7,10 (s).	4,50 (s); 4,34 (s); 4,10 (s).
8b in DMSO- d_6	3,41 (s, 6H); 3,21 (q, 8H); 1,16 (tt, 12H); 0,38 (s, 3H); -0,76 (s, 3H).	73,26 (s); 51,45 (s); 33,99 (s); 16,32 (s); 7,09 (s).	2,44 (s).

8c in	7,31 (d, 2H); 6,96 (t, 2H);	132,17 (s); 125,37 (s);	1,59 (s).
DMSO- <i>d</i> ₆	6,89 (t, 1H); 3,59	123,82 (s); 71,62 (s);	
	(s, 6H); 3,13 (t, 8H);	57,46 (t); 36,53 (s);	
	1,54 (m, 8H); 1,30 (m,	24,05 (s); 23,06 (s);	
	8H); 0,93 (t, 12H); 0,71	19,19 (s); 13,48 (s); 7,97 (s).	
	(t, 3H).		
8d in	7,34 (d, 2H); 6,98 (t, 2H);	132,19 (s); 125,44 (s);	1,79 (s).
DMSO- <i>d</i> ₆	6,92 (t, 1H); 3,60 (s, 6H);	123,91 (s); 71,60 (s); 51,35	
	3,10 (q, 8H); 1,08 (t, 12H);	(t); 36,56 (s); 24,04 (s); 8,00	
	0,96 (q, 2H); 0,72 (t, 3H).	(s); 7,03 (s).	
8e in	7,32 (d, 2H); 6,97 (t, 2H);	/	/
DMSO- <i>d</i> ₆	6,91 (t, 1H); 3,58 (s, 6H),		
	3,13 (t, 8H), 1,54 (m, 8H),		
	1,30 (m, 8H), 0,93 (t, 12H),		
	0,48 (s, 3H).		

3.2.1.3 Charakterisierung mittels Massenspektrometrie

Von den Verbindungen **8c** und **8d** wurden zusätzlich ESI-Massenspektren aufgenommen. Die Abbildungen 28 und 29 zeigen die aufgenommenen sowie simulierten Daten von Verbindung **8c**.

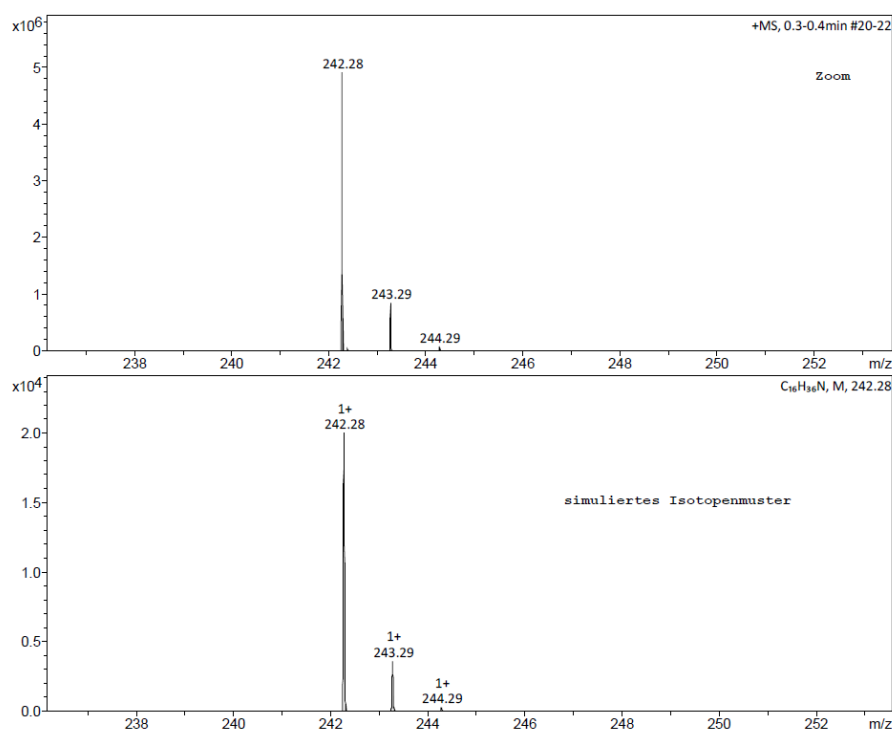


Abbildung 28: Massenspektrum der Verbindung **8c** (ESI, *positive mode*).

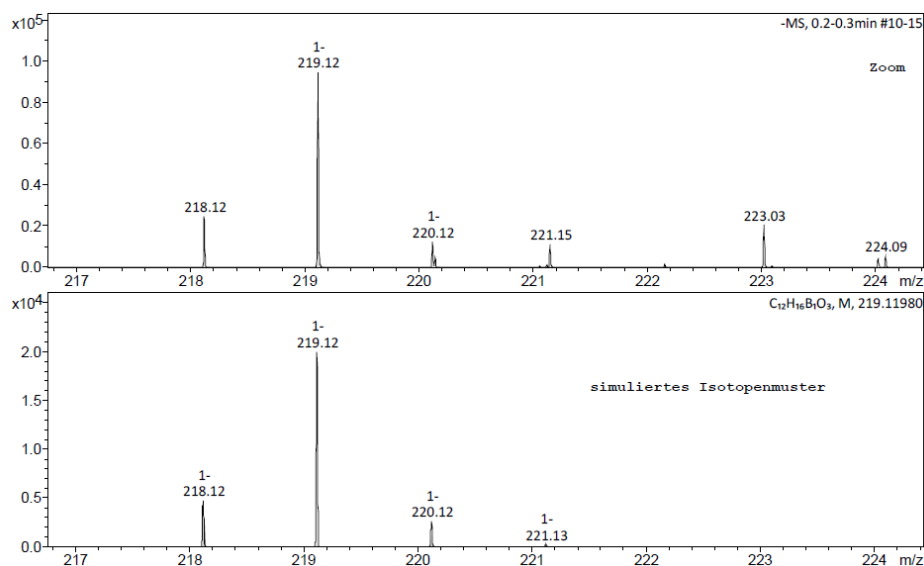


Abbildung 29: Massenspektrum der Verbindung **8c** (ESI, *negative mode*).

Aus den gezeigten Massenspektren ergeben sich für Verbindung **8c** die folgenden Molekülionenpeaks, die die erfolgreiche Synthese bestätigen:

$ESI_{\text{positive}} \text{ (MS) [M]} = 242,28 \text{ m/z}$; $ESI_{\text{negative}} \text{ (MS) [M]} = 219,12 \text{ m/z}$

Für Verbindung **8d** wurden folgende Daten mittels ESI-MS ermittelt und somit die Synthese bestätigt:

$ESI_{\text{positive}} \text{ (MS) [M]} = 130,16 \text{ m/z}$; $ESI_{\text{negative}} \text{ (MS) [M]} = 219,12 \text{ m/z}$

3.2.1.4 Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie

Von Tetraethylammonium-1,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8b** konnten Einkristalle erhalten werden. Hierfür wurde der farblose Feststoff nach dem Entfernen des Wassers in Dichlormethan aufgenommen, gerührt und das Ausfallen geringer Mengen eines Niederschlags beobachtet. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und der Niederschlag verworfen. Anschließend wurde die flüssige Phase erneut zur Trockene eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde in DMSO aufgenommen. Nach wenigen Tagen hatten sich farblose Kristalle gebildet. Mithilfe einer Kapillare wurden das Lösemittel entfernt und die Kristalle anschließend zweimal mit Toluol und dreimal mit Hexan gewaschen. Die farblosen Kristalle wurden mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht, wobei H-Atomlagen rechnerisch angepasst wurden. Die Besetzungszahlen (s.o.f.) wiesen einen Wert von 1 auf. In Tabelle 4 sind relevante Daten der Strukturbestimmung aufgeführt. Abbildung 30 zeigt die Elementarzelle der Verbindung, wobei die anisotropen Auslenkungsparameter mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeichnet sind. In Abbildung 31 ist die Benennung der Atome in der vorliegenden Elementarzelle gezeigt.

Tabelle 4: Kristallographische Daten von Tetraethylammonium-1,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8b**.

Formel	C ₁₄ H ₃₄ BNO ₃ *H ₂ O
Temperatur	298,15 K
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Z	4
Gitterparameter	
<i>a</i> /Å	8,868(2)
<i>b</i> /Å	12,791(3)
<i>c</i> /Å	15,747(4)
<i>V</i> /Å ³	1786,2(7)
λ /pm	71,069
Anzahl freigegebener Parameter	190
R₁	0,0601
GoF	0,890
wR₂	0,1684

Atom	Wyckoff-Lage	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} /Å ²
B1	4 <i>a</i>	-0,1099(6)	-0,9280(4)	-0,2258(3)	0,058(2)
C10	4 <i>a</i>	-0,6919(5)	-0,0681(3)	-0,1856(3)	0,068(2)
C11	4 <i>a</i>	-0,4232(6)	-0,1772(4)	-0,2626(3)	0,093(2)
C13	4 <i>a</i>	-0,2663(5)	-0,8339(4)	-0,1310(3)	0,076(2)
C14	4 <i>a</i>	-0,1273(7)	-0,7833(5)	0,0012(3)	0,096(2)
C15	4 <i>a</i>	-0,0048(7)	-0,7915(5)	-0,1420(4)	0,101(2)
C16	4 <i>a</i>	-0,0985(7)	-0,9846(4)	-0,3164(3)	0,094(2)
C17	4 <i>a</i>	-0,6460(6)	-0,9560(4)	-0,1968(4)	0,099(2)
C18	4 <i>a</i>	-0,0847(8)	-0,9518(4)	-0,0756(3)	0,096(2)
C19	4 <i>a</i>	-0,7023(6)	-0,0803(5)	0,0070(3)	0,112(2)
C20	4 <i>a</i>	-0,5638(7)	-0,3222(4)	-0,0846(4)	0,103(2)
C4	4 <i>a</i>	-0,1202(5)	-0,8386(3)	-0,0854(3)	0,057(2)
C6	4 <i>a</i>	-0,5617(5)	-0,0905(4)	-0,0452(3)	0,080(2)

C8	4a	-0,4302(4)	-0,1357(4)	-0,1736(3)	0,066(2)
C9	4a	-0,6540(6)	-0,2415(3)	-0,1309(3)	0,073(2)
H10A	4a	-0,7027	-0,0996	-0,2413	0,081
H10B	4a	-0,7901	-0,0698	-0,1584	0,081
H11A	4a	-0,4782	-0,1316	-0,2997	0,140
H11B	4a	-0,4670	-0,2458	-0,2643	0,140
H11C	4a	-0,3199	-0,1808	-0,2806	0,140
H13A	4a	-0,3452	-0,8616	-0,0947	0,091
H13B	4a	-0,2905	-0,7616	-0,1435	0,091
H14A	4a	-0,1524	-0,7110	-0,0070	0,144
H14B	4a	-0,0310	-0,7885	0,0288	0,144
H14C	4a	-0,2028	-0,8159	0,0358	0,144
H15A	4a	-0,0243	-0,7172	-0,1477	0,121
H15B	4a	0,0941	-0,7999	-0,1166	-0,121
H16A	4a	-0,1109	-0,9337	-0,3607	0,141
H16B	4a	-0,1761	-0,0366	-0,3209	0,141
H16C	4a	-0,0015	-0,0173	-0,3219	0,141
H17A	4a	-0,7178	-0,9211	-0,2325	0,148
H17B	4a	-0,5480	-0,9530	-0,2226	0,148
H17C	4a	-0,6428	-0,9222	-0,1424	-0,148
H18A	4a	0,0065	-0,9598	-0,0422	0,115
H18B	4a	-0,1663	-0,9862	-0,0455	0,115
H19A	4a	-0,7727	-0,0357	-0,0218	0,168
H19B	4a	-0,6777	-0,0507	0,0613	0,168
H19C	4a	-0,7466	-0,1481	0,0149	0,168
H20A	4a	-0,4661	-0,3285	-0,1103	0,154
H20B	4a	-0,6149	-0,3883	-0,0873	0,154
H20C	4a	-0,5525	-0,3017	-0,0263	0,154
H6A	4a	-0,4918	-0,1356	-0,0153	0,096
H6B	4a	-0,5151	-0,0221	-0,0498	0,096
H7A	4a	-0,0788	-0,2493	-0,1797	0,133
H7B	4a	-0,0721	-0,1526	-0,1465	0,133
H8A	4a	-0,3902	-0,0651	-0,1736	0,079
H8B	4a	-0,3648	-0,1780	-0,1382	0,079
H9A	4a	-0,7522	-0,2361	-0,1042	0,087
H9B	4a	-0,6698	-0,2654	-0,1887	0,087
N2	4a	-0,5844(3)	-0,1337(3)	-0,1341(2)	0,0546(9)
O1	4a	-0,0054(4)	-0,8383(2)	-0,2233(2)	0,078(2)
O3	4a	-0,2623(3)	-0,8913(2)	-0,2070(2)	0,0706(9)
O5	4a	-0,0648(4)	-0,9995(2)	-0,1557(2)	0,082(2)
O7	4a	-0,0609(5)	-0,2167(3)	-0,1338(2)	0,089(2)

Atom	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$
B1	0,066(3)	0,048(3)	0,061(3)	0,001(2)	0,004(3)	0,001(3)
C4	0,058(3)	0,060(3)	0,054(2)	-0,002(2)	-0,006(2)	0,002(2)

C6	0,066(3)	0,106(4)	0,068(3)	-0,024(3)	-0,011(3)	0,002(3)
C8	0,046(2)	0,072(3)	0,079(3)	-0,008(3)	0,001(2)	0,000(2)
C9	0,076(3)	0,067(3)	0,074(3)	0,008(3)	-0,002(3)	-0,020(2)
C10	0,055(3)	0,073(3)	0,074(3)	0,007(3)	-0,009(2)	0,003(2)
C11	0,095(4)	0,104(4)	0,080(4)	-0,015(3)	0,022(3)	-0,003(3)
C13	0,067(3)	0,088(3)	0,073(3)	-0,018(3)	-0,010(3)	0,023(3)
C14	0,107(4)	0,116(5)	0,065(3)	-0,021(3)	-0,010(3)	0,003(4)
C15	0,109(4)	0,105(4)	0,087(4)	-0,022(3)	0,017(4)	-0,054(4)
C16	0,127(5)	0,075(3)	0,080(3)	-0,015(3)	0,017(3)	-0,013(3)
C17	0,088(4)	0,073(4)	0,136(5)	0,008(3)	0,002(4)	0,001(3)
C18	0,132(5)	0,089(4)	0,066(3)	0,007(3)	-0,002(3)	0,047(4)
C19	0,089(4)	0,172(6)	0,075(4)	-0,018(4)	0,013(3)	0,020(4)
C20	0,132(5)	0,083(4)	0,093(4)	0,017(3)	-0,019(4)	0,007(3)
N2	0,047(2)	0,062(2)	0,055(2)	-0,005(2)	-0,007(2)	-0,003(3)
O1	0,093(2)	0,072(2)	0,069(2)	0,002(2)	0,019(2)	-0,027(2)
O3	0,062(2)	0,091(2)	0,060(2)	-0,012(2)	-0,009(2)	0,006(2)
O5	0,119(3)	0,053(2)	0,074(2)	0,009(2)	0,012(2)	0,023(2)
O7	0,134(3)	0,067(2)	0,066(2)	0,007(2)	0,014(2)	0,013(2)

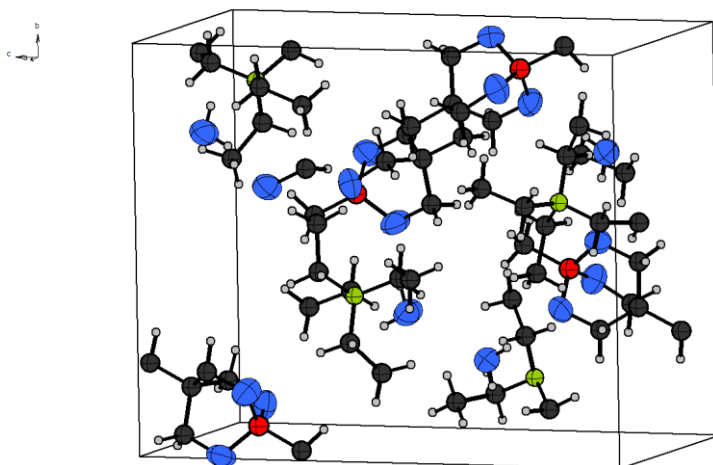


Abbildung 30: Elementarzelle von Tetraethylammonium-1,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8b** mit Blick entlang der *a*-Achse (rot: Bor-, blau: Sauerstoff-, hellgrau: Wasserstoff-, dunkelgrau: Kohlenstoff-, grün: Stickstoffatome).

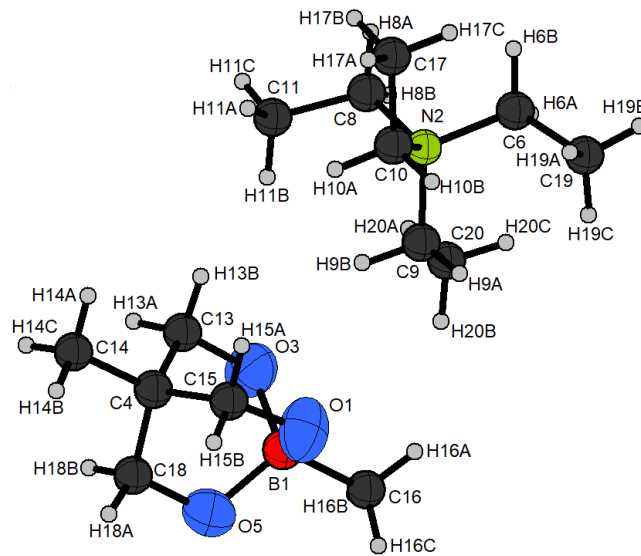


Abbildung 31: Benennung der Atome von Verbindung **8b**.

Für Verbindung **8b** wurde des Weiteren ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen und mit dem auf Basis der Einkristalldaten simulierten Reflexmuster verglichen (Abbildung 32). Anhand des Pulverdiffraktogramms kann davon ausgegangen werden, dass das als Pulver vorliegende Produkt die gleiche Struktur wie die gezüchteten Einkristalle aufweist.

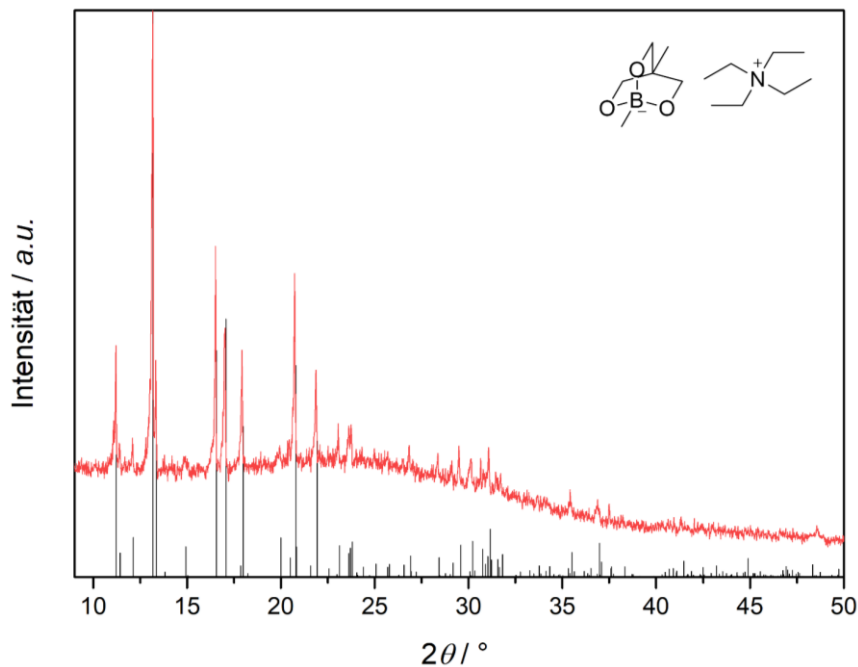


Abbildung 32: Diffraktogramm von Tetraethylammonium-1,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8b** (rot: gemessene Pulverdaten, schwarz: Reflexlagen, auf Basis der Einkristalldaten berechnet).

3.2.1.5 Elektrochemische Charakterisierung

Für eine bessere Einordnung der elektrochemischen Ergebnisse wurde zunächst eine Messung des Elektrolyts NEt_4BF_4 in Acetonitril (1 M) durchgeführt. Hierfür wurde das kommerziell erworbene Salz in Acetonitril gelöst und der Elektrolyt bei einer Potentialanstiegsgeschwindigkeit von $v = 50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ zwischen 0 und 2,5 V zyklisiert. Das erhaltene Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 33 gezeigt.

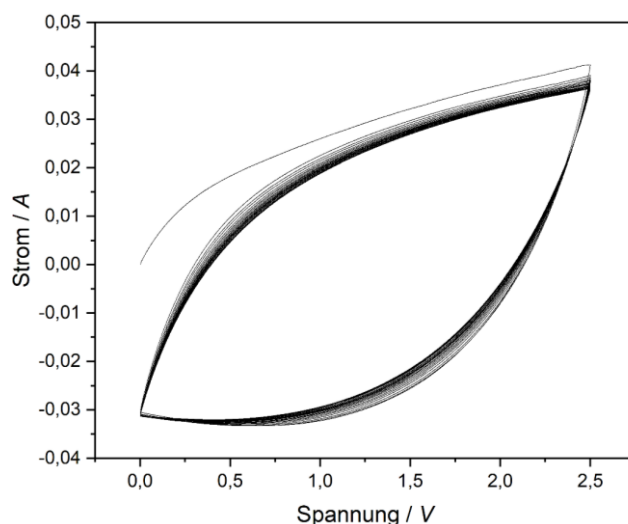


Abbildung 33: Cyclovoltammogramme von NEt_4BF_4 in Acetonitril (1 M).

Anhand dieser Messung ist ein stabiler Verlauf der Messung über 20 Zyklen zu beobachten. Es treten keine Redoxsignale auf und das Cyclovoltammogramm entspricht aufgrund seiner rechteckigen Form der Erwartung für einen elektrochemischen Doppelschichtkondensator.^[6]

Cyclovoltammogramme von Tetraethylammonium-1,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]-octan **8b** wurden in verschiedenen Spannungsfenstern aufgenommen. Das Salz wurde in Propylencarbonat (1 M) gelöst und bei $v = 100 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ über 100 Zyklen zwischen -2,3 V und 2,5 V vermessen (Abbildung 34).

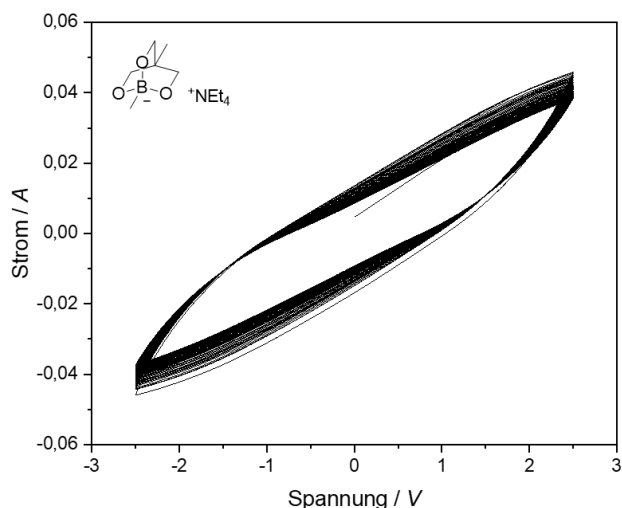


Abbildung 34: Cyclovoltammogramme von Verbindung **8b** in Propylencarbonat (1 M).

Die Messungen zeigten, dass mit zunehmender Zyklenzahl die Cyclovoltammogramme engere Fenster aufweisen. Verglichen mit der Referenzsubstanz NEt_4BF_4 in Acetonitril (1 M) wiesen die Kurven eine weniger rechteckige Form auf. Es traten jedoch auch für Verbindung **8b** keine unerwünschten Redoxreaktionen auf. Eine Variation des Spannungsfensters zeigte für diese Verbindung in Propylencarbonat elektrochemische Stabilität im Bereich von -2,3 V bis 2,3 V.

Für Tetraethylammonium-4-ethyl-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8d** wurden mehrere Cyclovoltammogramme in verschiedenen Lösemitteln und mit verschiedenen Konzentrationen aufgenommen. Abbildungen 35 und 36 zeigen das Elektrolytsalz gelöst in Acetonitril (1 M) und in Propylencarbonat (2 M). Markiert sind die ersten drei Zyklen, woran deutlich wird, dass ein Abfall des Stroms auftritt und die Fenster der Cyclovoltammogramme insbesondere in den ersten Zyklen kleiner wurden. Für die Messung in Propylencarbonat war außerdem erkennbar, dass eine Zunahme des anodischen Stroms ab etwa 2,5 V auftrat. Dies könnte dafürsprechen, dass der Elektrolyt nur unterhalb dieser Grenzen stabil vorliegt. Im Vergleich mit dem Lösemittel Acetonitril wies Verbindung **8d** in Propylencarbonat ein größeres Fenster auf.

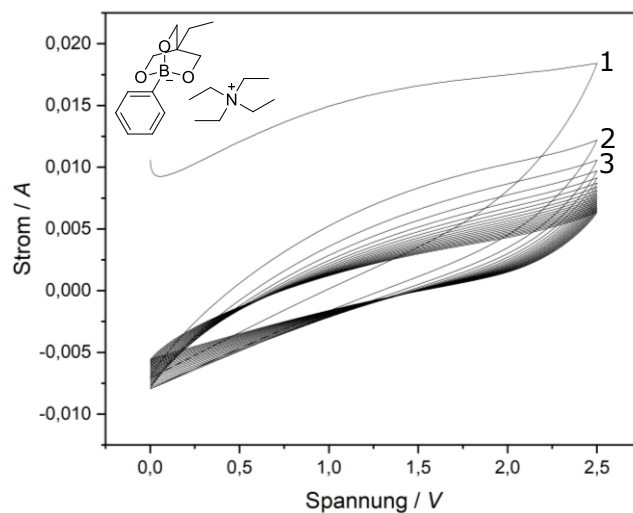


Abbildung 35: Cyclovoltammogramme von Verbindung **8d** in Acetonitril (1 M).

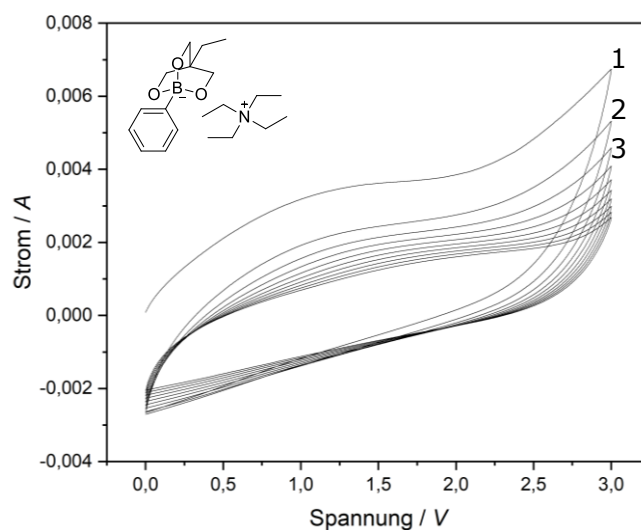


Abbildung 36: Cyclovoltammogramme von Verbindung **8d** in Propylencarbonat (2 M).

Tetraethylammonium-4-ethyl-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8d** in Propylencarbonat (2 M) wurde mit verschiedener Potentialanstiegsgeschwindigkeiten v zyklisiert. In Abbildung 37 sind die jeweils zweiten Messungen für sechs verschiedene *scan rates* dargestellt.

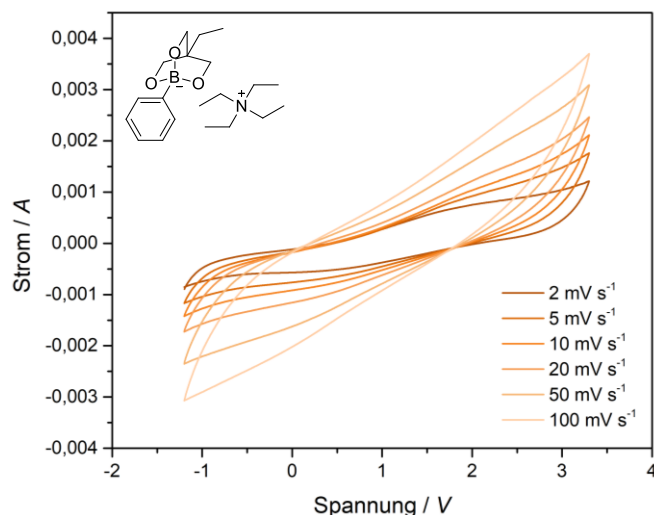


Abbildung 37: Cyclovoltammogramme von Verbindung **8d** in Propylencarbonat (2 M) bei $v = 2, 5, 10, 20, 50$ und $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Die Ergebnisse in Abbildung 37 zeigen, dass auch bei sehr langsamen *scan rates* von $v = 2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ keine signifikanten Redoxsignale auftraten. Mit zunehmender v wiesen die Fenster der Cyclovoltammogramme größere Flächen auf.

Zur Bestimmung von Leistung und Zyklusdauer wurden für Verbindung **8d** in Acetonitril (1 M) außerdem Lade-/Entladeexperimente durchgeführt. Die ersten drei Zyklen, die mittels *cyclic charge-discharge* Methode gemessen wurden, sind in den Abbildungen 38a-c gezeigt.

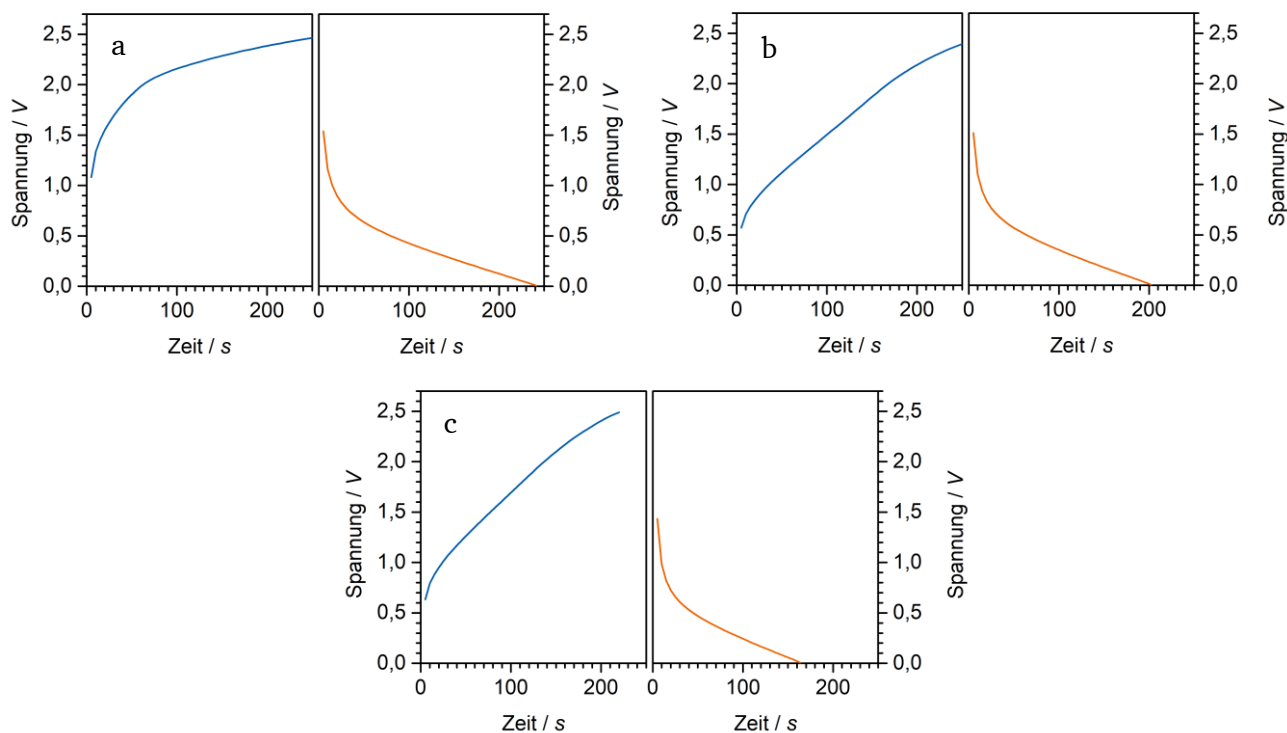


Abbildung 38: Lade- und Entladekurven für Verbindung **8d** in Acetonitril (1 M).

Die Lade- und Entladekurven wurden durch Messungen mit einem Ladestrom von 0,002 A und einer Pause von 120 s zwischen dem Laden und Entladen erhalten. Gemäß der Literatur^[6] war ein weitestgehend linearer Verlauf während des Ladens zu beobachten (blaue Kurve), der jedoch beim Entladen (orangefarbene Kurve) so nicht auftrat. Es war ein zyklisch schnellerer Spannungsabfall nach dem Laden zu beobachten, was dafürspricht, dass der Kondensator Spannung verliert.

Für Tetrabutylammonium-4-ethyl-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8c** konnte kein geeigneter Elektrolyt hergestellt werden, da sich dieses Salz nicht zufriedenstellend in Propylencarbonat oder Acetonitril löste.

3.2.1.6 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie nach elektrochemischer Charakterisierung

Für eine Beurteilung der Stabilität wurde Tetraethylammonium-4-ethyl-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8d** in Propylencarbonat (2 M) nach der elektrochemischen Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie untersucht. In der folgenden Abbildung 39 ist das ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung gezeigt, das auf eine hohe Reinheit der Verbindung hinweist. Neben den Signalen des Triolboratsalzes treten auch die NMR-Signale des Lösemittels Propylencarbonat auf, das auch nach der elektrochemischen Messung unzersetzt vorliegt.

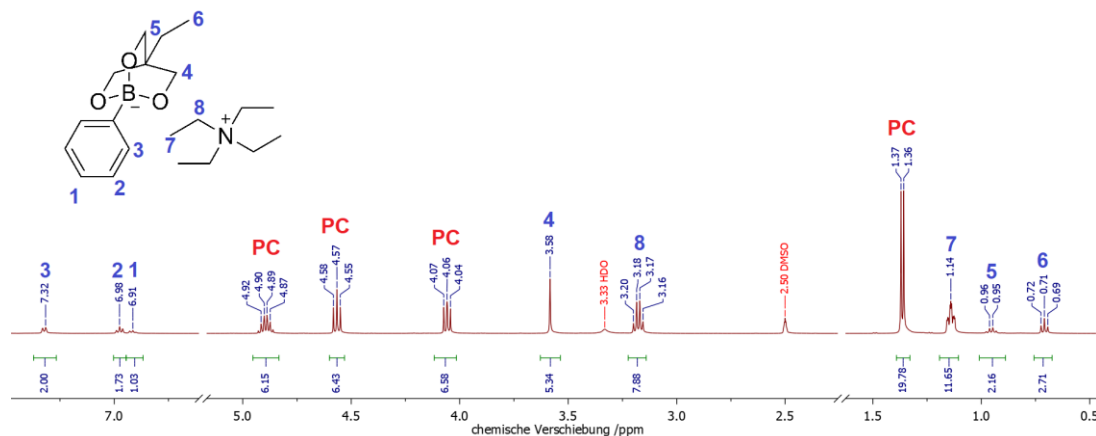


Abbildung 39: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8d** nach elektrochemischer Charakterisierung.

3.2.1.7 Charakterisierung mittels thermischer Analyse

Verbindung **8d** wurde zusätzlich mittels thermischer Analyse untersucht, um Rückschlüsse auf das Verhalten bei höheren Temperaturen ziehen zu können (Abbildung 40).

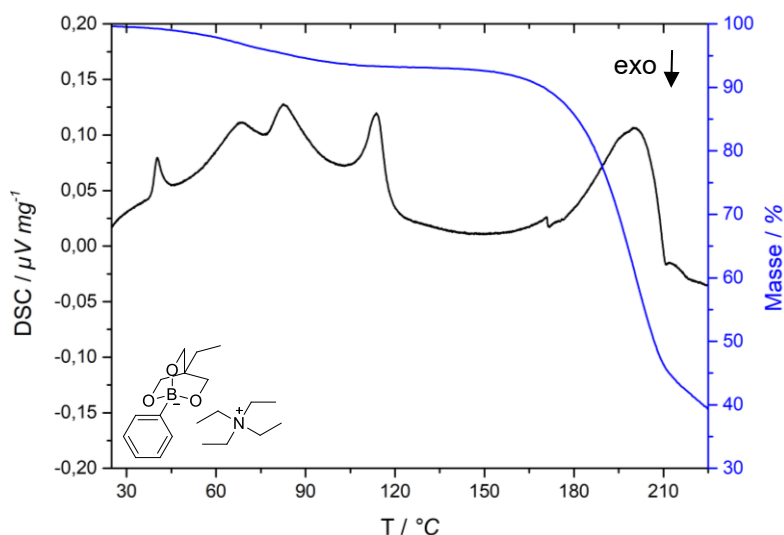


Abbildung 40: DSC-TG-Kurven für Verbindung **8d** in Argon-Atmosphäre (TG-Kurve: blau, DSC-Kurve: schwarz).

Anhand der thermischen Analyse wird deutlich, dass bei etwa 113 °C ein Massenverlust von 6,44 % auftritt. Unter der Annahme einer Molekülmasse von 349,32 g mol⁻¹ bzw. 367,33 g mol⁻¹ mit einem Wassermolekül pro Formeleinheit könnte der prozentuale Massenverlust einem Wassermolekül pro Formeleinheit zugeordnet werden. Bei etwa 200 °C lässt der Kurvenverlauf auf eine thermische Zersetzung des Salzes schließen.

3.2.1.8 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie nach thermischer Behandlung

Zur Untersuchung des thermischen Effekts bei etwa 113 °C wurde Verbindung **8d** bei 160 °C in Ar-Atmosphäre zwei Stunden erhitzt. Während dieser Behandlung entwickelte sich das zu Beginn farblose Pulver zu einem klaren, hochviskosen Gel. Dieses wurde unter inerten Bedingungen mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

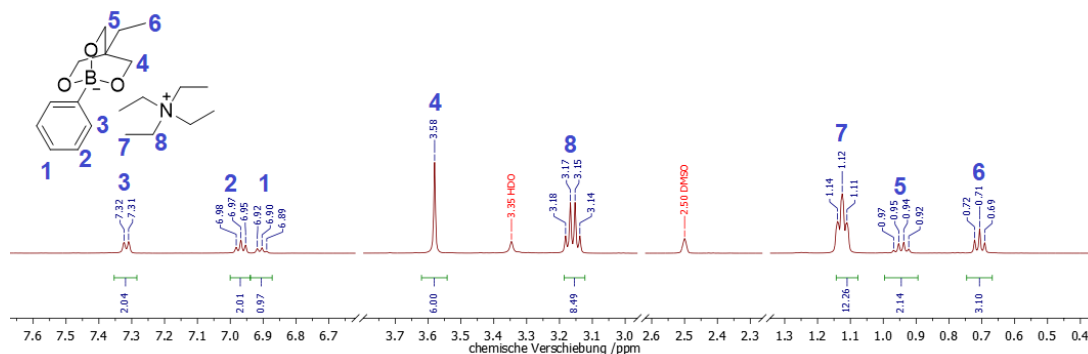


Abbildung 41: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **8d** nach thermischer Behandlung bei 160 °C.

Das NMR-Spektrum ließ darauf schließen, dass Verbindung **8d** auch nach thermischer Behandlung bei 160 °C stabil vorlag. Das bestätigte die Vermutung, dass bei 113 °C lediglich der Verlust von Kristallwasser zu beobachten war.

3.2.1.9 Elektrochemische Charakterisierung nach thermischer Behandlung

Das bei 160 °C (2 h) thermisch behandelte Tetraethylammonium-4-ethyl-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8d** wurde elektrochemisch untersucht. Da das klare Gel aufgrund der hohen Viskosität nicht als ionische Flüssigkeit verwendet werden konnte, wurde es in Acetonitril (1 M) gelöst und mittels Cyclovoltammetrie ($v = 50 \frac{mV}{s}$) charakterisiert (Abbildung 42).

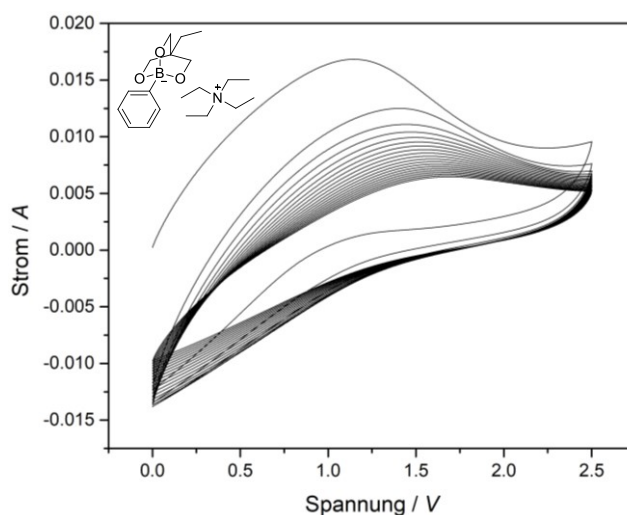


Abbildung 42: Erhaltene Cyclovoltammogramme von Verbindung **8d** in Acetonitril (1 M) nach thermischer Behandlung bei 160 °C.

Der Vergleich der Cyclovoltammogramme vor und nach der thermischen Behandlung von Verbindung **8d** (Abbildungen 35,42) zeigte, dass die elektrochemischen Eigenschaften sich durch die Entwässerung nicht verändert hatten. Mithilfe dieser Messungen ließ sich bestätigen, dass Verbindung **8d** gegenüber hohen Temperaturen stabil ist.

3.2.1.10 Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie

Zur weiteren Untersuchung der Stabilität der Doppelschichtkondensatoren während der elektrochemischen Messung wurden die Aktivkohle-Elektroden vor und nach der Cyclovoltammetrie mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Aufnahmen sind in Abbildung 43a) und b) gezeigt. Diese Abbildungen zeigen keine Hinweise auf Veränderungen der Elektrodenoberflächen.

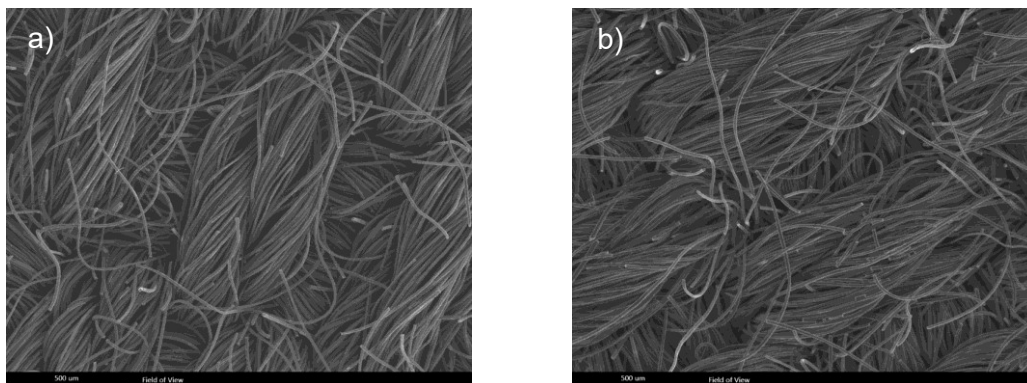


Abbildung 43: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Aktivkohle-Elektroden vor (a) und nach (b) der elektrochemischen Charakterisierung.

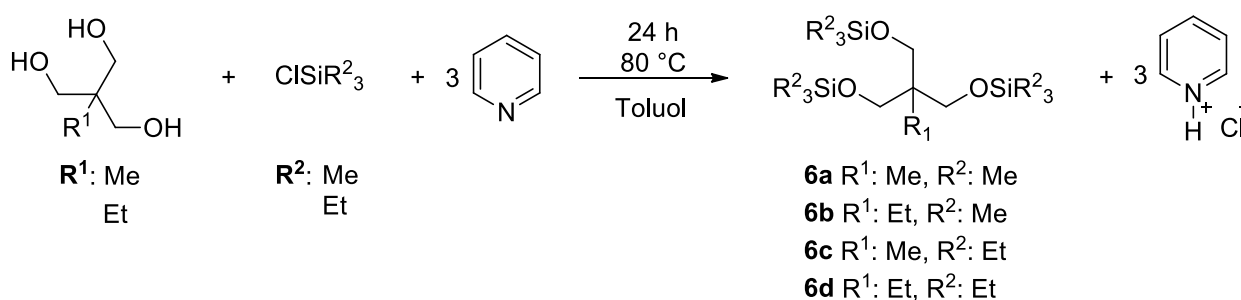
3.2.1.11 Schlussfolgerungen

Die in diesem Kapitel beschriebenen zyklischen Triolboratsalze **8a-8e** konnten erstmals im Zuge einer einstufigen Synthese ohne Schutzgasbedingungen hergestellt werden. Im Vergleich mit der Synthesvorschrift von PERAMO *et al.*^[189] wurde verbessert, dass die Verbindungen ohne das kanzerogene Lösemittel 1,4-Dioxan dargestellt werden konnten. Die Variation der Lösemittel zeigte, dass Methanol aufgrund der niedrigeren Siedetemperatur zu einem geringeren Umsatz führte, weshalb fortan Wasser verwendet wurde. Hervorzuheben sind insbesondere die Verbindungen **8b**, **8c**, **8d**, und **8e**, deren hohe Reinheit mittels NMR-Spektroskopie und (für **8c** und **8d**) Massenspektrometrie bestätigt werden konnte. Von Tetraethylammonium-1,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8b** konnten erstmals Einkristalle erhalten und die Struktur bestimmt werden. Die Anwesenheit von Kristallwasser wurde nachgewiesen. Ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme mit auf Basis von Einkristalldaten simulierten Reflexmustern bestätigte ebenfalls die hohe Reinheit der Produkte. Die elektrochemische Charakterisierung zeigte die Stabilität der untersuchten Verbindungen in Bereichen von -2,3 V bis 2,5 V für Verbindung **8b**. Für alle Cyclovoltammogramme konnte bestätigt werden, dass keine für Doppelschichtkondensatoren unerwünschten Redoxreaktionen in Form von Stromspitzen nachgewiesen wurden. Ein Vergleich der Elektrolytlösemittel Propylencarbonat und Acetonitril zeigte, dass die Form der Cyclovoltammogramme eher der Erwartung entsprach wenn PC verwendet wurde, was auch aufgrund der Toxizität von Acetonitril einen Fortschritt darstellt. Es wurde zudem bei verschiedenen Potentialanstiegsgeschwindigkeiten zyklisiert, wobei sich die Elektrolyte als stabil erwiesen. Die Stabilität der Elektrolyte wurde außerdem durch Charakterisierung der Produkte nach der elektrochemischen Zyklisierung und nach einer thermischen Behandlung bestätigt. In den mittels CCD erhaltenen Lade-/Entladekurven ist ein Spannungsabfall nach dem Aufladen zu beobachten, der sich jedoch mit dem zu erwartenden Verlauf^[236] und zukünftig durch die vollständige Entfernung von Kristallwasser optimieren lassen könnte.

3.2.2 Synthese von zyklischen Triolboratsalzen aus silylierten Trialkoholen

3.2.2.1 Synthese der silylierten Trialkohole

Für die Synthese der Triolboratsalze aus silylierten Trialkoholen erfolgte deren Herstellung zunächst in Anlehnung an die Literatur von OMOTOWA *et al.*,^[223] SPRUNG *et al.*,^[221] BREEDERVELD *et al.*^[220] und TERAKADO *et al.*^[224] unter Schutzgas mit dem jeweiligen Trialkohol und Trialkylchlorsilan in Pyridin und Toluol. Schema 15 zeigt die allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese von silylierten Trialkoholen.



Schema 15: Reaktionsroute zur Synthese der silylierten Trialkohole **6a** - **6d** in Anlehnung an ^[220,221,223,224].

In einem ausgeheizten Dreihalskolben wurde das jeweilige Trialkylchlorsilan unter Schutzgas in über Molekularsieb (4 Å) getrocknetem Toluol vorgelegt. Der jeweilige Trialkohol wurde in einem Schlenkfinger unter Schutzgas in über KOH getrocknetem Pyridin gelöst. Die Lösung aus dem Schlenkfinger wurde langsam dem Trialkylchlorsilan in Toluol zugetropft. Im Zuge dieses Schrittes wurde Wärme frei und ein farbloser Niederschlag fiel aus. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei 80 °C gerührt und der farblose Niederschlag anschließend abfiltriert. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene klare, leicht gelbliche flüssige Rohprodukt zwei Stunden im Hochvakuum getrocknet. Anschließend erfolgte für Verbindung **6a** eine Aufreinigung mittels fraktionierender Destillation. Es wurden zwei Fraktionen erhalten, die bei einer Sumpftemperatur von 105 °C und Kopftemperaturen von 75-77 °C und 80-85 °C gewonnen wurden. Das Rohprodukt der Verbindung **6b** wurde zunächst mit H₂O ausgeschüttelt, die organischen Extrakte über Ca₂SO₄ getrocknet und anschließend vollständig destilliert. Die Verbindungen **6c** und **6d** wurden durch eine Extraktion des Rohprodukts mit Wasser und anschließendem Trocknen über CaCl₂ isoliert. In Tabelle 5 sind die Einwaagen für die Synthesen der Verbindungen **6a-6d** gezeigt.

Tabelle 5: Übersicht über die zur Synthese der Verbindungen **6a-6d** eingesetzten Edukte und Lösemittel.

Verbindung	Toluol	Pyridin	Trialkylchlorsilan	Trialkohol
6a	27,5 mL	3,5 mL	SiMe₃Cl : 5 mL (39,40 mmol; 3,46 Äq.)	TME : 1,370 g (11,40 mmol; 1,00 Äq.)
6b	75 mL	10,5 mL	SiMe₃Cl : 15 mL (118,19 mmol; 3,45 Äq.)	TMP : 4,597 g (34,257 mmol; 1,00 Äq.)
6c	33 mL	4,2 mL	SiEt₃Cl : 6 mL (35,75 mmol; 3,12 Äq.)	TME : 1,377 g (11,46 mmol; 1,00 Äq.)
6d	33 mL	4,2 mL	SiEt₃Cl : 6 mL (35,75 mmol; 3,12 Äq.)	TMP : 1,537 g (11,46 mmol; 1,00 Äq.)

3.2.2.2 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Verbindungen **6a-6d** erfolgte mittels ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie. In den Abbildungen 44-46 ist beispielhaft der aufgenommene Spektrensatz von Verbindung **6c** in CDCl₃ dargestellt.

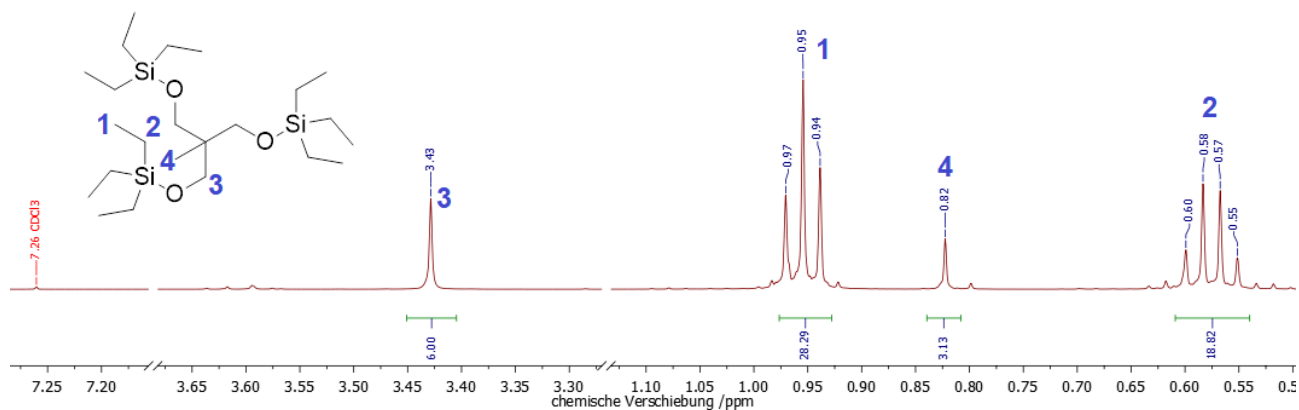


Abbildung 44: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **6c**.

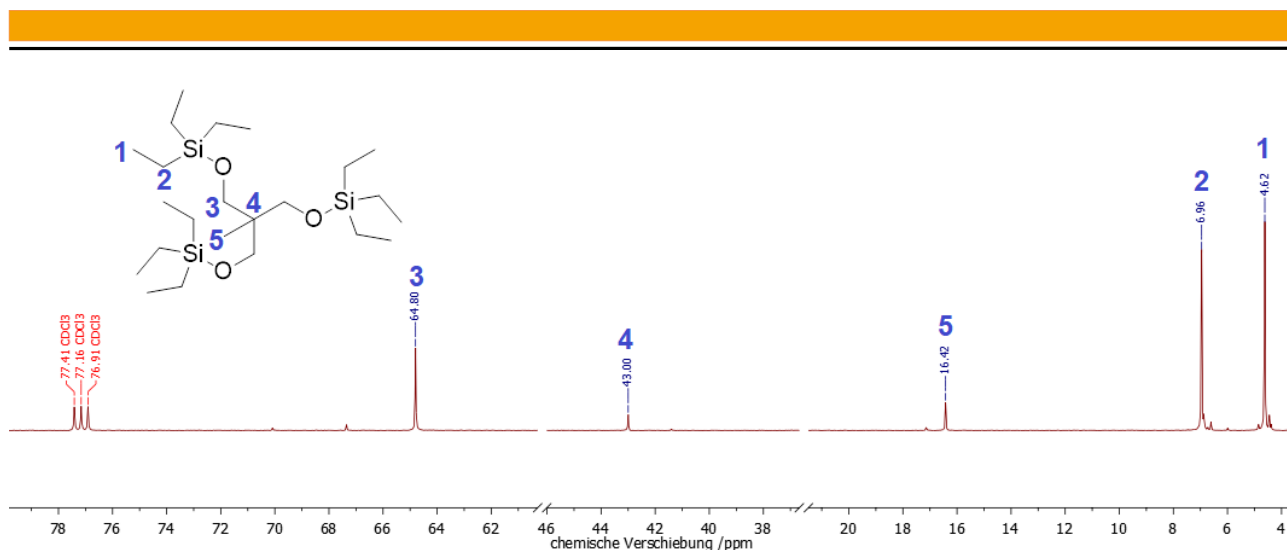


Abbildung 45: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **6c**.

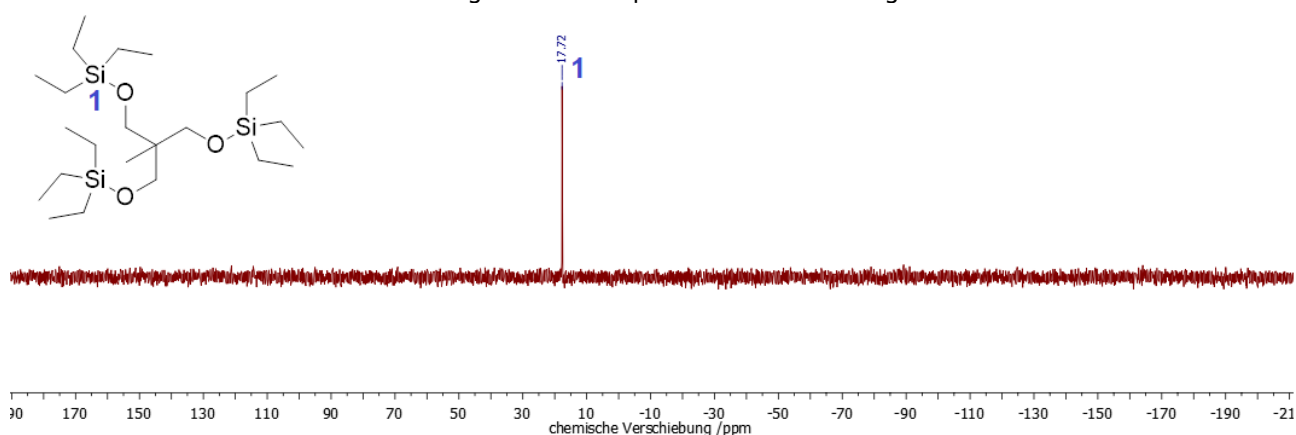


Abbildung 46: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung **6c**.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Produktes **6c** zeigt beispielhaft, dass die chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten der Zielverbindung **6c** zugeordnet werden konnten. Anhand der Protonenverhältnisse war lediglich ein sehr geringer Überschuss der Protonen an den Alkylresten des Siliciums nachzuweisen. Mithilfe des ^{13}C -NMR-Spektrums ließ sich die Reinheit der Verbindung bis auf wenige Signale von geringer Intensität im Hochfeld ebenfalls bestätigen. Da das ^{29}Si -NMR-Spektrum erwartungsgemäß ein einzelnes Signal zeigte, konnte die erfolgreiche Synthese von Verbindung **6c** mit hoher Reinheit nachgewiesen werden. Das bestätigte auch der Spektrensatz von Verbindung **6b** (Anhang, Abbildungen 125-127). Die Verbindung **6a**, welche mittels Destillation aufgereinigt wurde, zeigte neben den Produktsignalen in den ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren zusätzliche Signale, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten (Anhang, Abbildungen 122-124). Literaturangaben^[237] zufolge konnten Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum bei 7,24 ppm Hexamethyldisiloxan zugeordnet werden. Auch die Auswertung der NMR-Spektren von Produkt **6d** zeigte neben denen des Produktes noch weitere Signale in den Spektren (Anhang, Abbildungen 128-130). Für die Verbindungen **6a** und **6d** kann daher vermutet werden, dass ein großer Anteil des reinen, erwünschten Produktes erhalten wurde, die zusätzlichen Signale jedoch für die Entstehung von ein- und zweifach silylierten

Trialkoholen als Nebenprodukt sowie für die Anwesenheit von Dimeren wie Hexamethyldisiloxan sprachen. In Tabelle 6 sind die den Zielverbindungen zugeordneten Signale der kernresonanzspektroskopischen Charakterisierungen der Verbindungen **6a-6d** zusammengefasst.

Tabelle 6: NMR-Signale der Zielverbindungen **6a-6d**.

Verbindung	¹ H-NMR (500 MHz) / δ (ppm)	¹³ C-NMR (126 MHz) / δ (ppm)	²⁹ Si-NMR (99 MHz) / δ (ppm)
6a in CDCl ₃	3,36 (s, 6H); 0,79 (s, 3H); 0,08 (s, 27H).	64,47 (s); 42,22 (s); 16,43 (s), -0,39 (s).	16,63 (s).
6b in CDCl ₃	3,34 (s, 6H); 1,27 (q, 2H); 0,81 (t, 3H); 0,07 (s, 27H).	61,77 (s); 44,33 (s); 21,39 (s); 7,60 (s); -0,41 (s).	16,59 (s).
6c in CDCl ₃	3,43 (s, 6H); 0,96 (t, 27H); 0,82 (s, 3H); 0,58 (q, 18H).	64,80 (s); 43,00 (s); 16,42 (s); 6,96 (s); 4,62 (s).	17,72 (s).
6d in CDCl ₃	3.42 (s, 6H), 1.31 (m), 0.95 (m), 0.83 (td), 0.58 (m). Aufgrund der Integral- verhältnisse und ungenauen Multiplizitäten nicht näher bestimmbar.	Aufgrund zu vieler zusätzlicher Signale nicht eindeutig zuzuordnen.	17,52 (s)

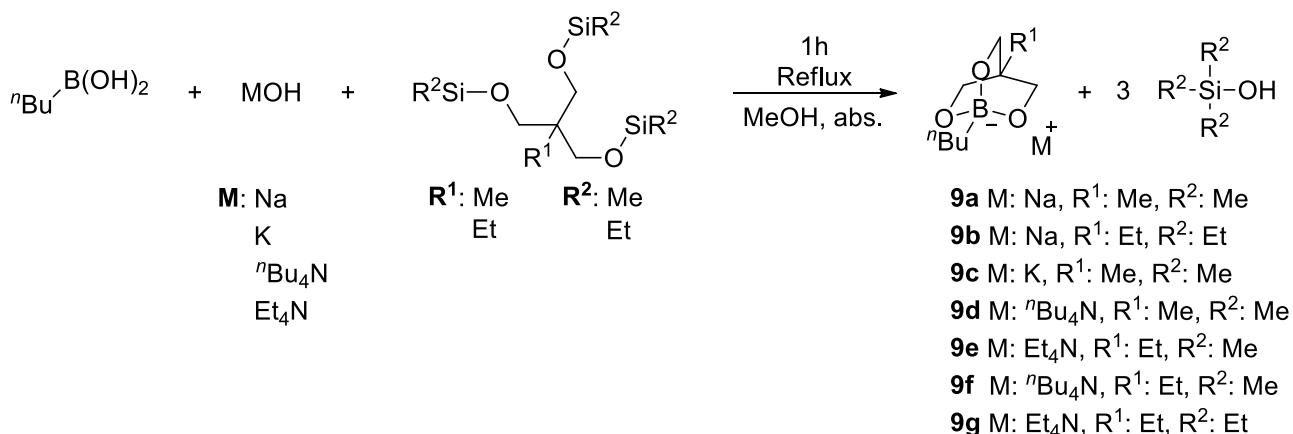
3.2.2.3 Charakterisierung mittels Massenspektrometrie

Von Verbindung **6c** wurde zusätzlich ein EI-Massenspektrum aufgenommen, aus dem ermittelt wurde und die Identität der Zielverbindung bestätigt werden konnte. Die Entstehung der Zielverbindung nach Abspaltung eines Ethylrestes konnte somit bestätigt werden.

EI (MS) [M-Ethyl] = 433 m/z.

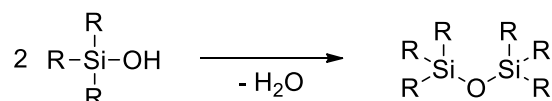
3.2.2.4 Synthese von Triolboratsalzen mit silylierten Trialkoholen

Die in 3.2.2.1 synthetisierten silylierten Trialkohole wurden in Anlehnung an die in Kapitel 3.2.1.1 beschriebenen Syntheserouten im Zuge einstufiger Reaktionen mit *n*-Butylboronsäure und verschiedenen Hydroxiden zu Triolboratsalzen und Trialkylsilanolen umgesetzt. Schema 16 zeigt die allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese von Triolboratsalzen aus silylierten Trialkoholen.



Schema 16: Reaktionsgleichung zur Synthese der Triolboratsalze **9a - 9g**.

In einem ausgeheizten Rundkolben mit Rückflusskühler wurde das jeweilige Hydroxid in absolutiertem Methanol vorgelegt. Methanol wurde über 5g L^{-1} Magnesiumspänen und durch anschließende Destillation getrocknet.^[77] Die Zugabe der *n*-Butylboronsäure erfolgte im Argon-Gegenstrom. Nachdem die beiden Edukte gelöst vorlagen, wurde der jeweilige silylierte Trialkohol im Gegenstrom zugeführt und die Reaktionslösung 60 Minuten refluxiert. Ausgehend vom entstehenden R^2_3SiOH war die Bildung von Hexadialkyldisiloxanen und Wasser gemäß Schema 17 zu erwarten.^[77,238]



Schema 17: Kondensationsreaktion von Trialkylsilanolen zu Hexadialkyldisiloxanen.^[77,238]

Im Folgenden wurde die Reaktionslösung in einen Scheidetrichter überführt, um die Ausbildung der methanolischen Phase und des jeweiligen Siloxans beobachten zu können. Bei kleinen Ansätzen war eine Beobachtung der Phasengrenze schwieriger, weshalb hier dreimal zusätzlich mit Hexan extrahiert wurde. Die methanolische Phase wurde anschließend am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und 2 h im Hochvakuum getrocknet. In Tabelle 7 sind die Einwaagen für die erhaltenen Verbindungen **9a-9g** gezeigt, wobei sich die Einwaagen immer auf die reinen Edukte beziehen.

Tabelle 7: Übersicht über die zur Synthese der Verbindungen **9a-9e** eingesetzten Edukte und Lösemittel.

Verbindung	Methanol	Hydroxid	<i>n</i> -Butylboronsäure	silylierter Trialkohol
9a	3,8 mL	NaOH: 0,250 g (6,2 mmol; 1,00 Äq.)	0,630 g (6,2 mmol; 1,00 Äq.)	6a : 2,100 g (6,2 mmol; 1,00 Äq.)
9b	1,8 mL	NaOH: 0,114 g (2,85 mmol; 1,00 Äq.)	0,290 g (2,85 mmol; 1,00 Äq.)	6b : 0,959 g (2,85 mmol; 1,00 Äq.)
9c	0,9 mL	KOH: 0,083 g (1,49 mmol; 1,00 Äq.)	0,151 g (1,49 mmol; 1,00 Äq.)	6a : 0,500 g (1,49 mmol; 1,00 Äq.)
9d	0,7 mL (aus Hydroxidlösung)	ⁿ Bu ₄ NOH (40 % in MeOH): 0,386 g (1,49 mmol; 1,00 Äq.)	0,151 g (1,49 mmol; 1,00 Äq.)	6a : 0,500 g (1,49 mmol; 1,00 Äq.)
9e	5,4 mL (aus Hydroxidlösung)	NEt ₄ OH (25 % in MeOH): 1,430 g (9,71 mmol; 1,00 Äq.)	0,99 g (9,71 mmol; 1,00 Äq.)	6b : 3,406 g (9,71 mmol; 1,00 Äq.)
9f	1,2 mL (aus Hydroxidlösung)	ⁿ Bu ₄ NOH (40 % in MeOH): 0,608 g (2,34 mmol; 1,00 Äq.)	0,238 g (2,34 mmol; 1,00 Äq.)	6b : 0,820 g (2,34 mmol; 1,00 Äq.)
9g	1,2 mL (aus Hydroxidlösung)	NEt ₄ OH (25 % in MeOH): 0,32 g (2,16 mmol; 1,00 Äq.)	0,222 g (2,16 mmol; 1,00 Äq.)	6c : 1,000 g (2,16 mmol; 1,00 Äq.)

3.2.2.5 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Verbindungen **9a-9g** erfolgte mittels ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie. In den Abbildungen 47-49 ist der aufgenommene Spektrensatz von Natrium-1-butyl-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **9a** beispielhaft in DMSO-*d*₆ dargestellt. Neben den erhaltenen Triolboratsalzen wurde außerdem auch das bei der Synthese von Verbindung **9a** entstandene, mittels Extraktion abgetrennte Hexamethyldisiloxan mittels ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie analysiert (Anhang, Abbildungen 119-121).

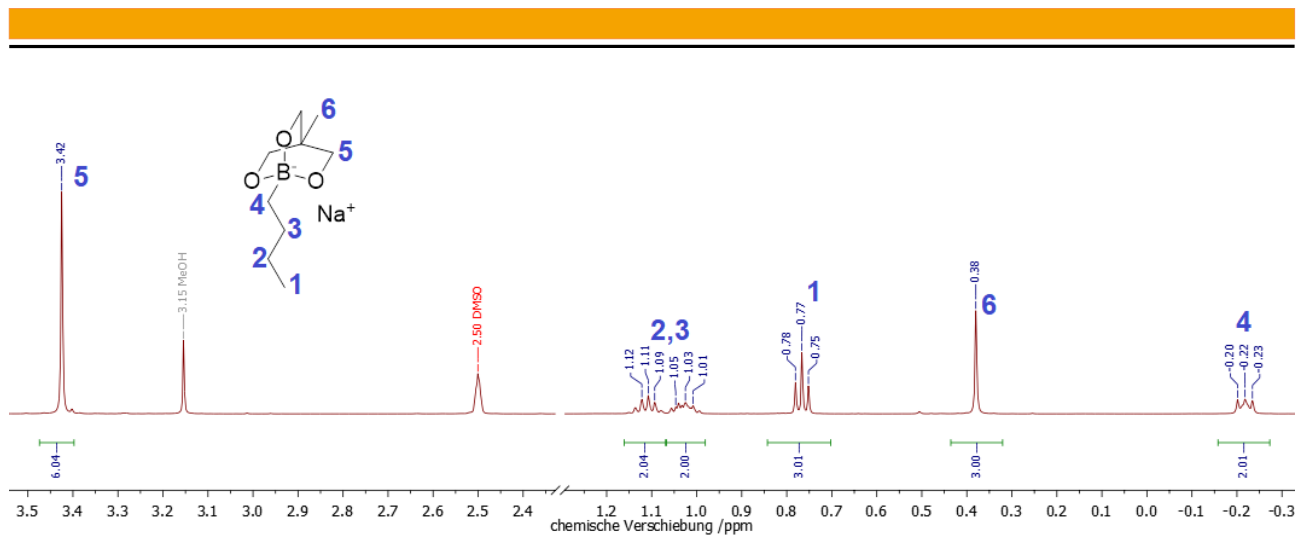


Abbildung 47: ¹H-NMR-Spektrum von Natrium-1-butyl-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **9a**.

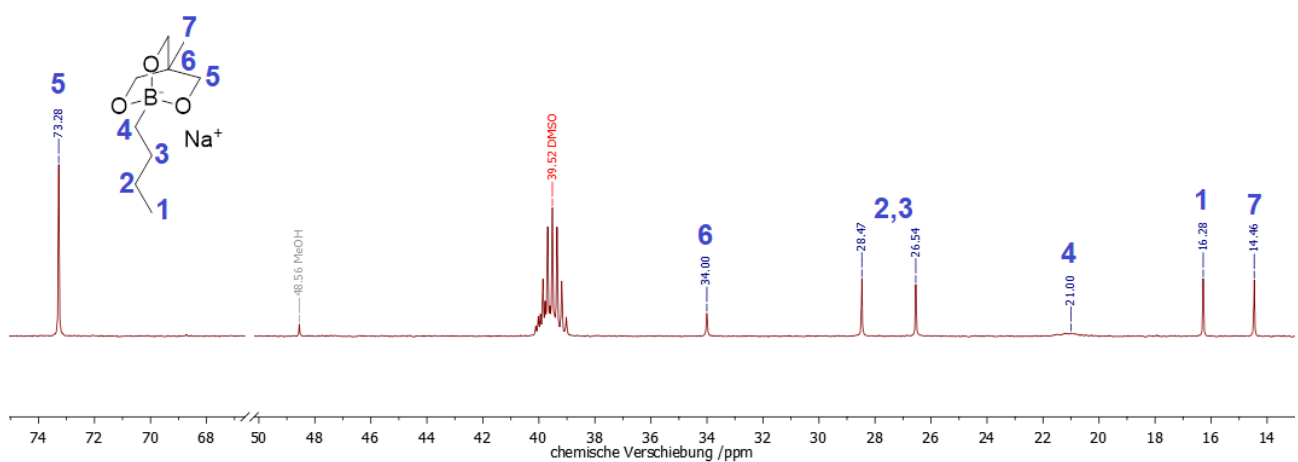


Abbildung 48: ¹³C-NMR-Spektrum von Natrium-1-butyl-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **9a**.

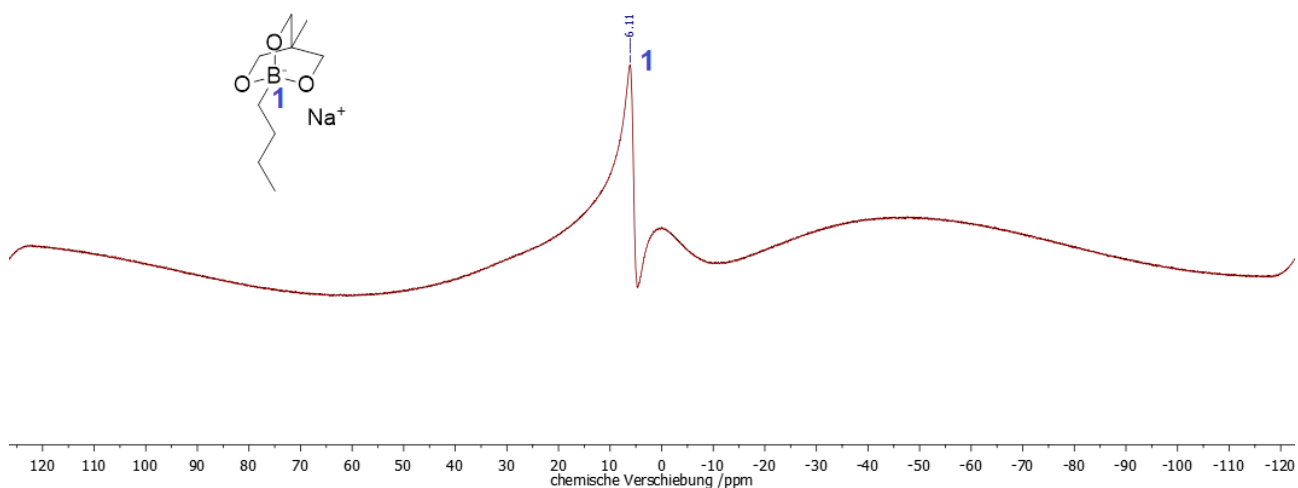


Abbildung 49: ¹¹B-NMR-Spektrum von Natrium-1-butyl-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **9a**.

Anhand des gezeigten Spektrensatzes ließ sich die Reinheit von Natrium-1-butyl-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **9a** bis auf geringe Rückstände des Lösemittels Methanol, welches im Hochvakuum nicht vollständig entfernt werden konnte, nachweisen. Diese Aussage kann anhand der kernresonanzspektroskopischen Messungen ebenfalls für die Verbindungen **9b**, **9c**, **9d**, **9e** und **9f** getroffen werden (Anhang, Abbildungen 131-145). Für die NMR-Spektren der Verbindungen **9d** und **9f** gilt lediglich, dass aufgrund der langen Alkylreste am Boratom sowie am Stickstoffatom des Kations eine eindeutige Zuordnung der Signale schwieriger war. Dies ließ sich auf die ähnlichen chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale und die Multiplizitäten zurückführen. Tetraethylammonium-1-butyl-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **9g** ist in dieser Reihe das einzige Triolboratsalz, das unter Verwendung von mit ClSiEt₃ silyliertem TME (Verbindung **6c**) synthetisiert wurde. Die NMR-Spektren (Anhang, Abbildungen 146-148) zeigten eine geringere Reinheit des Produktes und einen Überschuss des Kations im Verhältnis von 6:1, was mit dem hohen Siedepunkt des silylierten Trialkohols erklärt werden kann. Es wird vermutet, dass die Reaktion mit diesem Edukt in siedendem Methanol zu einem weniger saubereren Produkt führte. Mit Ausnahme der Verbindungen **9d** und **9f** konnte in den ¹³C-NMR-Spektren jeweils ein breites Signal bei etwa 21 ppm dem Kohlenstoffatom zugeordnet werden, das endständig mit dem Boratom verbunden war. Die Form dieses Signals ist auf skalare ¹³C-¹¹B-Spin-Spin-Kopplungen zurückzuführen.^[239] Die Signale in den Spektren des Nebenprodukts Hexamethyldisiloxan konnten gemäß Literaturangaben^[237,240] zugeordnet werden (Anhang, Abbildungen 119-121) und bestätigten die erfolgreiche Synthese (Schema 16). In Tabelle 8 sind die den Zielverbindungen zugeordneten Signale als Ergebnis der kernresonanzspektroskopischen Charakterisierungen der Verbindungen **9a-9f** zusammengefasst.

Tabelle 8: NMR-Signale der Zielverbindungen **9a-9g**.

Verbindung	¹ H-NMR (500 MHz) / δ (ppm)	¹³ C-NMR (126 MHz) / δ (ppm)	¹¹ B-NMR (160 MHz) / δ (ppm)
9a in DMSO- <i>d</i> ₆	3,42 (s, 6H); 1,11 (m, 2H); 1,02 (m, 2H); 0,77 (t, 3H); 0,38 (s, 3H); -0,22 (t, 2H).	73,28 (s); 34,00 (s); 28,47 (s); 26,54 (s); 21,00 (br, s); 16,28 (s); 14,46 (s).	6,11 (s).
9b in DMSO- <i>d</i> ₆	3,44 (s, 6H); 1,11 (m, 2H); 1,03 (m, 2H); 0,84 (m, 2H); 0,77 (t, 3H); 0,64 (t, 3H); -0,21 (t, 2H).	71,14 (s); 36,09 (s); 28,42 (s); 26,57 (s); 24,05 (s); 21,02 (br, s); 14,46 (s); 7,89 (s).	6,28 (s).
9c in DMSO- <i>d</i> ₆	3,41 (s, 6H); 1,10 (m, 2H); 1,01 (m, 2H); 0,76 (t, 3H); 0,38 (s, 3H); -0,23 (t, 2H).	73,25 (s); 34,05 (s); 28,54 (s); 26,59 (s); 21,20 (br, s); 16,36 (s); 14,52 (s).	3,05 (s).

9d in	3,40 (s, 6H); 3,20 (m, 8H);	73,40 (s); 57,53 (s); 34,08	2,84 (s).
DMSO- <i>d</i> ₆	1,57 (m, 8H); 1,31 (m, 8H);	(s); 28,61 (s); 26,64 (s);	
	1,09 (m, 4H); 0,93 (t, 12H);	23,10 (s); 19,23 (s); 16,39	
	0,76 (t, 3H); 0,37 (s,	(s); 14,48 (s); 13,50.	
	3H); -0,23 (m, 2H).		
9e in	3,42 (s, 6H); 3,21 (q, 8H);	71,18 (s); 51,42 (s); 36,09	6,20 (s).
DMSO- <i>d</i> ₆	1,16 (tt, 12H); 1,10 (m,	(s); 28,51 (s); 26,58 (s);	
	2H); 1,02 (m, 2H); 0,84 (m,	24,08 (s); 21,16 (br, s); 14,44	
	2H); 0,76 (t, 3H); 0,64 (t,	(s); 7,86 (s); 7,04 (s).	
	3H); -0,21 (t, 2H).		
9f in	3,41 (s, 6H); 3,17 (m, 8H);	71,25 (s); 57,53 (s); 36,10	6,13 (s).
DMSO- <i>d</i> ₆	1,57 (m, 8H); 1,31 (m, 8H);	(s); 28,59 (s); 26,57 (s);	
	1,10 (m, 2H); 1,02 (m, 2H);	24,13 (s); 23,06 (s); 19,18	
	0,94 (t, 12H); 0,83 (m, 2H);	(s); 14,44 (s); 13,44 (s); 7,87	
	0,76 (m, 3H); 0,64 (m, 2H);	(s).	
	-0,23 (m, 2H).		

3.2.2.6 Charakterisierung mittels Massenspektrometrie

Für Verbindung **9e** wurde zusätzlich ein ESI-Massenspektrum aufgenommen. Die Entstehung des Anions konnte durch einen Molekülionenpeak bei ESI_{negative} (MS) [M] = 199,15 m/z bestätigt werden.

3.2.2.7 Elektrochemische Charakterisierung

Mit Tetraethylammonium-1-butyl-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **9e** wurden Elektrolyte mit variierendem Lösemittel hergestellt, die elektrochemisch vermessen wurden. Abbildung 50 zeigt ein Cyclovoltammogramm dieser Verbindung in Acetonitril (1 M) im Spannungsbereich von 0 bis 2,5 V bei $v = 100 \frac{mV}{s}$.

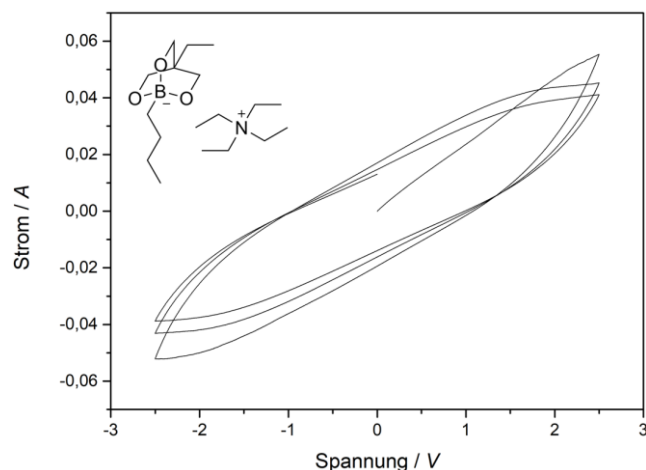


Abbildung 50: Cyclovoltammogramme von Verbindung **9e**, 1 M in MeCN, von 0 bis -2,5 V, 100 mV·s⁻¹.

Anhand der Messung wird deutlich, dass keine Redoxreaktionen in diesem Bereich stattfanden. Die Form der Zyklen änderte sich während der ersten vier Messzyklen leicht verändern. Im Folgenden wurde Tetraethylammonium-1-butyl-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **9e** in Propylencarbonat (1 M) gelöst und in einem Spannungsbereich von -1,3 bis 1,3 V bei $v = 100 \frac{mV}{s}$ vermessen (Abbildung 51).

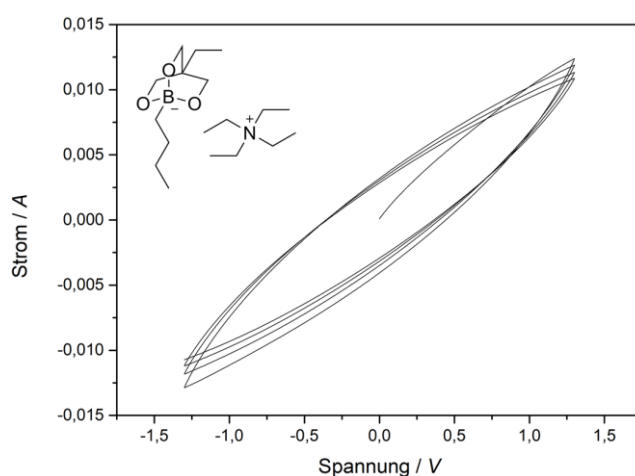


Abbildung 51: Cyclovoltammogramme von Verbindung **9e**, 1 M in PC, von -1,3 bis 1,3 V, 100 mV·s⁻¹.

Auch dieser Elektrolyt zeigte keine Redoxreaktionen. Für einen weiteren Vergleich wurde der Elektrolyt außerdem mit DMSO (1 M) hergestellt und unter den gleichen Bedingungen wie zuvor vermessen (Abbildung 52).

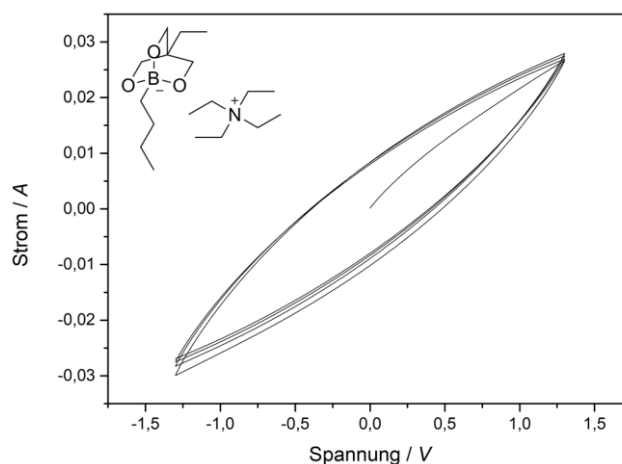


Abbildung 52: Cyclovoltammogramme von Verbindung **9e**, 1 M in DMSO, von -1,3 bis 1,3 V, 100 mV s⁻¹.

Die beiden Cyclovoltammogramme von Tetraethylammonium-1-butyl-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **9e** in Propylencarbonat bzw. DMSO zeigten keine signifikanten Unterschiede. Die erhaltenen Werte für die elektrische Ladung sind in Tabelle 9 gezeigt.

Tabelle 9: Elektrische Ladungen für die beiden Elektrolyte von Verbindung **9e** in PC und DMSO.

Cyclovoltammogramm, Kurve	Elektrolyt: 9e in PC	Elektrolyt: 9e in DMSO
#1	90,06 mC; -78,23 mC	191,9 mC; -198,7 mC
#2	56,13 mC; -65,12 mC	146,2 mC; -164,9 mC
#3	55,22 mC; -58,86 mC	149,8 mC; -153,3 mC
#4	52,54 mC; -54,47 mC	145,1 mC; -146,2 mC

Der Vergleich zeigt für beide Elektrolyte abnehmende elektrische Ladungen mit zunehmenden Zyklenzahlen, mit höheren Kapazitäten in DMSO. Dies kann auf die Viskosität des Lösemittels zurückzuführen sein.

3.2.2.8 Schlussfolgerungen

Silylierte Trialkohole wurden aus den Edukten TME bzw. TMP und ClSiMe₃ bzw. ClSiEt₃ erfolgreich synthetisiert und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Ein eigenes, im Vergleich zu Literaturangaben^[220,221,223,224] optimiertes Silylierungsprotokoll konnte entwickelt werden. Die Aufreinigung erfolgte durch Extraktion, was die einfache Abtrennung des Nebenprodukts

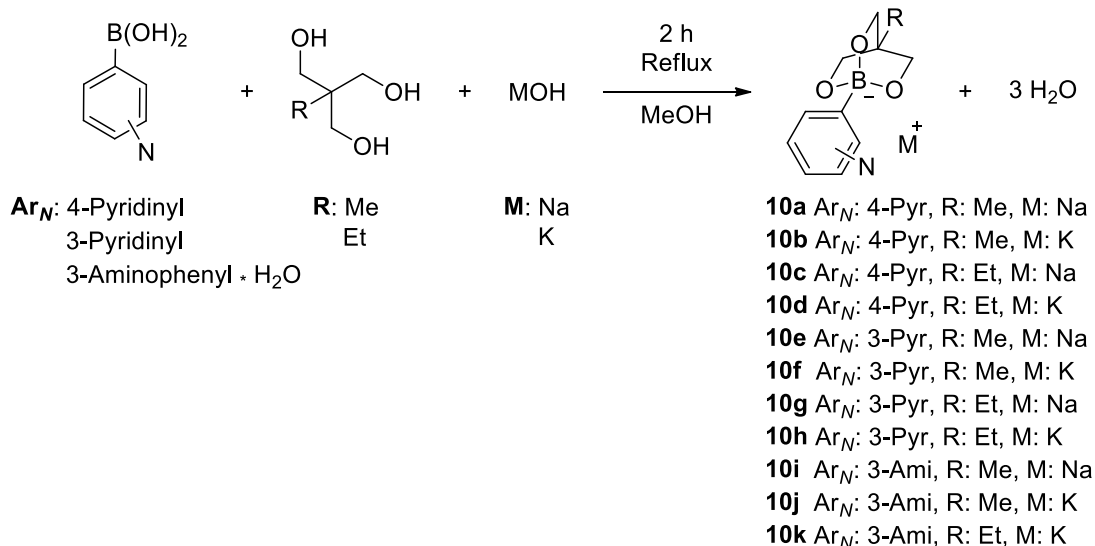
Pyridiniumchlorid ermöglichte. Neben der Extraktion wurde die in der Literatur beschriebene Destillation zur Aufreinigung und zur Abtrennung von ein- und zweifach silylierten Produkten durchgeführt. Bereits bei der Silylierung der Trialkohole bildete sich jedoch auch das Nebenprodukt Hexadimethyldisiloxan, welches mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Die silylierten Trialkohole konnten erstmals erfolgreich für die Synthese zyklischer Triolboratsalze eingesetzt werden. Für eine bessere Phasentrennung nach der Reaktion wurde Hexan zugegeben. Die Bildung des Zerfallsprodukts Hexadimethyldisiloxan aus Trimethylsilanol bestätigte zum einen die erfolgreiche Synthese, zeigte aber auch die unerwünschte Bildung des Nebenprodukts Wasser. Ein Vergleich der Reaktionen mit den Schutzgruppen SiMe_3 und SiEt_3 an den Sauerstoffatomen der Trialkohole zeigte, dass die Umsetzungen zu den Triolboratsalzen mit SiEt_3 weniger erfolgreich verliefen. In Wasser konnte aufgrund des Löslichkeitsverhaltens der geschützten Trialkohole nicht gearbeitet werden. Die elektrochemische Charakterisierung der Produkte zeigte reproduzierbare Kurvenverläufe mit Kapazitätswerten, die im direkten Vergleich mit den zyklischen Triolboratsalzen, die in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben wurden, noch keine Optimierung darstellten. Zukünftig könnten weitere Verbesserungen durch ein Abfangen des Trialkylsilanols während der Synthese des Triolborats erzielt werden, da so der Entstehung von Wasser vorgebeugt werden könnte und bessere Elektrolyten für Doppelschichtkondensatoren erhalten würden.

3.3 Synthese und Charakterisierung stickstoffhaltiger Triolboratsalze

3.3.1 Synthesen ohne Einsatz von Schutzgruppen

3.3.1.1 Synthese der *N*-Triolboratsalze auf Basis von *N*-Arylboronsäuren

Die Synthese stickstoffhaltiger, aromatischer Triolboratsalze erfolgte in Anlehnung an Synthesevorschriften von YU *et al.*^[59] und YAMAMOTO *et al.*^[191]. Anders als in der Literatur publiziert wurden die Verbindungen jedoch durch einstufige Synthese ohne Dean-Stark-Apparatur unter Verwendung von *N*-Arylboronsäuren, Trialkoholen sowie Alkalimetallhydroxid in Methanol hergestellt. Schema 18 zeigt die Reaktionsgleichung.



Schema 18: Reaktionsgleichung zur Synthese der *N*-Triolboratsalze **10a** - **10k**.

In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurde die jeweilige *N*-Arylboronsäure, der Trialkohol sowie das Alkalimetallhydroxid in Methanol vorgelegt und gelöst. Für die Synthesen mit 3-Aminophenylboronsäure-Hydrat wurde getrocknetes Methanol verwendet. Anschließend wurde die Reaktionslösung zwei Stunden refluxiert und nach dem Abkühlen zur Trockene eingengt. Bei den mit 4-Pyridinylboronsäure synthetisierten Verbindungen handelte es sich um farblose Feststoffe, die mit 3-Pyridinylboronsäure hergestellten Triolboratsalze hatten eine wachsartige, farblose Konsistenz. In den Experimenten, in denen 3-Aminophenylboronsäure als Edukt eingesetzt wurde, wurden bräunliche Feststoffe erhalten. Die erhaltenen Produkte wurden abschließend zwei Stunden im Hochvakuum getrocknet. In Tabelle 10 sind die Edukte und Einwaagen für die Synthese der Verbindungen **10a-10k** zusammengestellt.

Tabelle 10: Zur Synthese der Verbindungen **10a-10k** eingesetzte Edukte und Lösemittel.

Verbindung	Methanol	Ar _N -Boronsäure	Trialkohol	Alkalimetallhydroxid
10a	70 mL	4-Pyridinyl: 2,50 g (20,39 mmol; 1,00 Äq.)	TME: 2,44 g (20,39 mmol; 1,00 Äq.)	NaOH: 0,81 g (20,39 mmol; 1,00 Äq.)
10b	35 mL	4-Pyridinyl: 3,00 g (24,41 mmol; 1,00 Äq.)	TME: 2,93 g (24,41 mmol; 1,00 Äq.)	KOH: 1,37 g (24,41 mmol; 1,00 Äq.)

10c	85 mL	4-Pyridinyl: 3,00 g (24,41 mmol; 1,00 Äq.)	TMP: 3,28 g (24,41 mmol; 1,00 Äq.)	NaOH: 0,98 g (24,41 mmol; 1,00 Äq.)
10d	35 mL	4-Pyridinyl: 3,00 g (24,41 mmol; 1,00 Äq.)	TMP: 3,28 g (24,41 mmol; 1,00 Äq.)	KOH: 1,37 g (24,41 mmol; 1,00 Äq.)
10e	30 mL	3-Pyridinyl: 1,00 g (8,14 mmol; 1,00 Äq.)	TME: 0,98 g (8,14 mmol; 1,00 Äq.)	NaOH: 0,33 g (8,14 mmol; 1,00 Äq.)
10f	15 mL	3-Pyridinyl: 1,50 g (12,20 mmol; 1,00 Äq.)	TME: 1,47 g (12,20 mmol; 1,00 Äq.)	KOH: 0,68 g (12,20 mmol; 1,00 Äq.)
10g	30 mL	3-Pyridinyl: 1,00 g (8,14 mmol; 1,00 Äq.)	TMP: 1,09 g (8,14 mmol; 1,00 Äq.)	NaOH: 0,33 g (8,14 mmol; 1,00 Äq.)
10h	15 mL	3-Pyridinyl: 1,50 g (12,20 mmol; 1,00 Äq.)	TMP: 1,64 g (12,20 mmol; 1,00 Äq.)	KOH: 0,68 g (12,20 mmol; 1,00 Äq.)
10i	20 mL (abs.)	3-Amino- phenyl*H₂O: 0,50 g (3,23 mmol; 1,00 Äq.)	TME: 0,39 g (3,23 mmol; 1,00 Äq.)	NaOH: 0,133 g (3,23 mmol; 1,00 Äq.)
10j	20 mL (abs.)	3-Amino- phenyl*H₂O: 0,50 g (3,23 mmol; 1,00 Äq.)	TME: 0,39 g (3,23 mmol; 1,00 Äq.)	KOH: 0,18 g (3,23 mmol; 1,00 Äq.)
10k	10 mL (abs.)	3-Amino- phenyl*H₂O: 0,26 g (1,89 mmol; 1,00 Äq.)	TMP: 0,25 g (1,89 mmol; 1,00 Äq.)	KOH: 0,11 g (1,89 mmol; 1,00 Äq.)

3.3.1.2 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Verbindungen **10a-10k** erfolgte mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie. In den Abbildungen 53-55 ist der aufgenommene Spektrensatz von Kalium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10h** beispielhaft dargestellt.

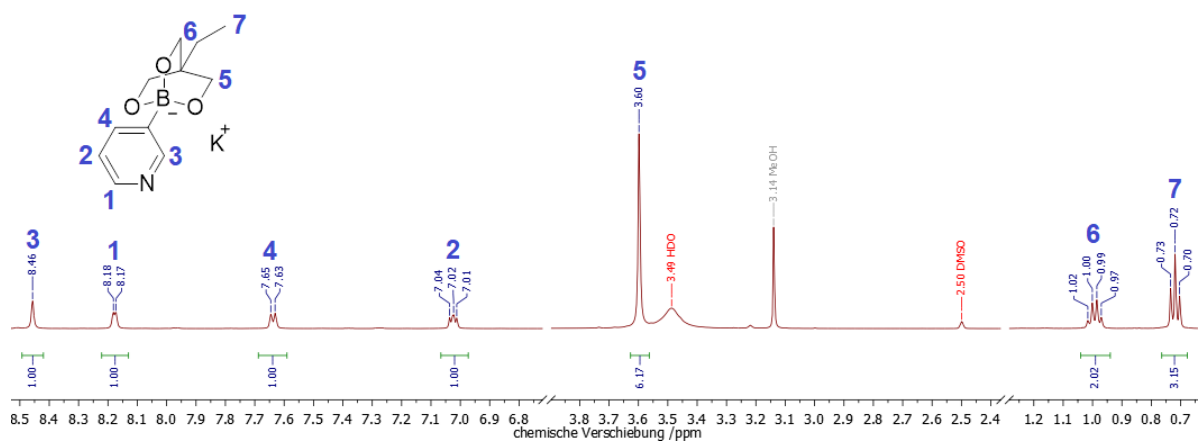


Abbildung 53: ^1H -NMR-Spektrum von Kalium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10h**.

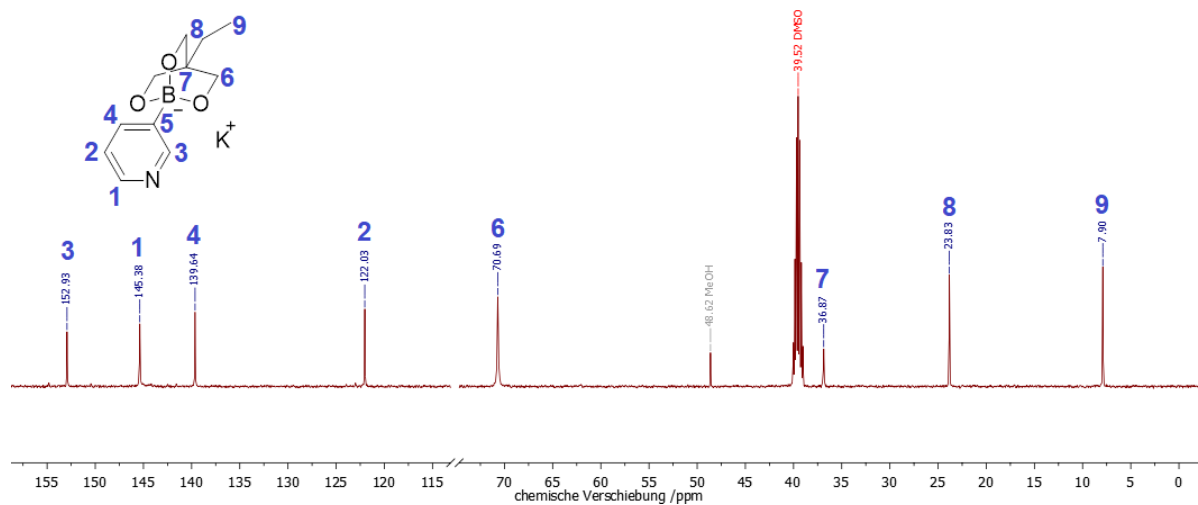


Abbildung 54: ^{13}C -NMR-Spektrum von Kalium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10h**.

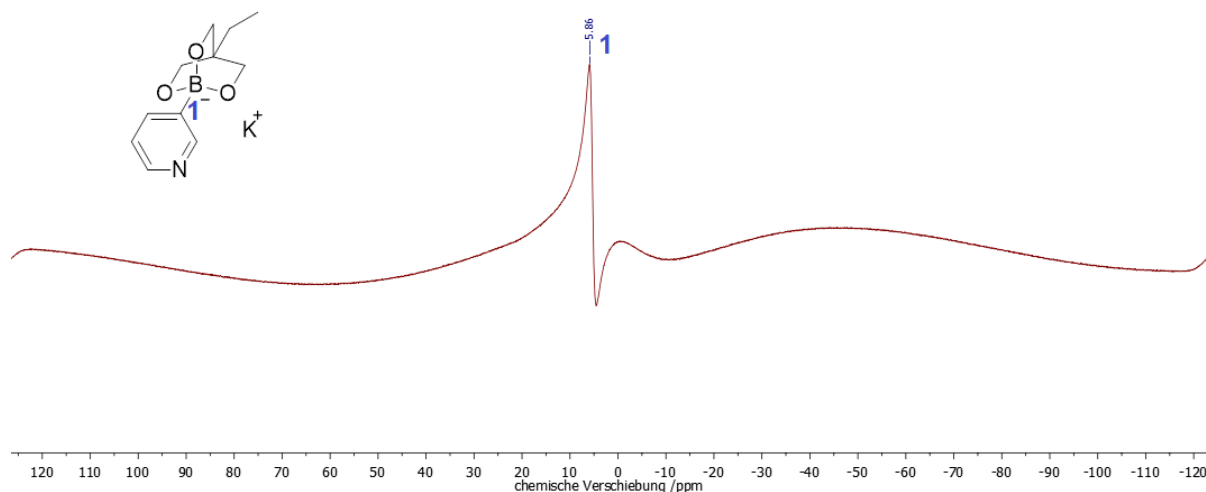


Abbildung 55: ^{11}B -NMR-Spektrum von Kalium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10h**.

Der Spektren bestätigten bis auf geringe Reste des Lösemittels Methanol die hohe Reinheit von Kalium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10h**. Auch hier konnte im ^{13}C -NMR-Spektrum das an das Boratom gebundene Kohlenstoffatom nicht beobachtet werden. Für die aus 3- und 4-Pyridinylboronsäuren hergestellten Triolboratsalze mit Natrium- und Kaliumkationen, Verbindungen **10a-10g**, konnten ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie hohe Reinheiten nachgewiesen werden (Anhang, Abbildungen 149-169). Hervorzuheben ist, dass die in DMSO aufgenommenen Spektren weniger Fremdsignale aufwiesen als die von Verbindungen, deren NMR-Charakterisierung in D_2O erfolgte. Da nach den zweistufigen Synthesen, beschrieben von YU *et al.*^[59] und YAMAMOTO *et al.*^[191], ausschließlich DMSO als deuteriertes NMR-Lösemittel verwendet wurde, lassen sich die Ergebnisse mit Literaturangaben nicht vollumfänglich vergleichen. Es ist möglich, dass TME und TMP, die nicht in DMSO löslich sind, in früheren Arbeiten als nicht umgesetzte Edukte vorlagen und nur in D_2O hätten nachgewiesen werden können. Die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie der aus 3-Aminophenylboronsäure hergestellten Verbindungen **10i-10k** zeigte die Entstehung der Zielprodukte (Anhang, Abbildungen 170-178). Die Spektren wiesen jedoch auch Fremdsignale auf, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. In Tabelle 11 sind die den Zielverbindungen **10a-10k** zugeordneten Signale zusammengefasst.

Tabelle 11: NMR-Signale der Zielverbindungen **10a-10k**.

Verbindung	¹ H-NMR (500 MHz) / δ (ppm)	¹³ C-NMR (126 MHz) / δ (ppm)	¹¹ B-NMR (160 MHz) / δ (ppm)
10a in D ₂ O	8,34 (s, 2H); 7,57 (s, 1H); 7,47 (s, 1H); 3,77 (s, 6H); 0,73 (s, 3H).	146,77 (s); 146,14 (s); 127,48 (s); 72,36 (s); 34,12 (s); 14,53 (s).	5,70 (s).
10b in DMSO- <i>d</i> ₆	8,21 (d, 2H); 7,34 (d, 2H); 3,56 (s, 6H); 0,54 (s, 3H).	146,55 (s); 128,02 (s); 72,04 (s); 35,14 (s); 16,54 (s).	4,58 (s).
10c in D ₂ O	8,35 (s, 2H); 7,48 (s, 2H); 3,82 (s, 6H); 1,22 (m, 2H); 0,81 (m, 3H).	146,67 (s); 145,68 (s); 127,48 (s); 70,52 (s); 37,05 (s); 22,77 (s); 7,02 (s).	4,56 (s).
10d in DMSO- <i>d</i> ₆	8,18 (d, 2H); 7,29 (d, 2H); 3,58 (s, 6H); 0,98 (q, 2H); 0,71 (t, 3H).	146,35 (s); 127,85 (s); 70,69 (s); 36,91 (s); 23,79 (s); 7,90 (s).	4,70 (s).
10e in D ₂ O	8,50 (s, 1H); 8,35 (m, 1H); 7,88 (m, 1H); 7,34 (m, 1H); 3,80 (s, 6H); 0,75 (s, 3H).	150,94 (s); 146,49 (s); 145,32 (s); 141,02 (s); 123,61 (s); 72,42 (s); 34,01 (s); 14,46 (s).	5,88 (s).
10f in DMSO- <i>d</i> ₆	8,45 (s, 1H); 8,17 (m, 1H); 7,64 (m, 1H); 7,02 (m, 1H); 3,58 (s, 6H); 0,52 (s, 3H).	153,07 (s); 145,45 (s); 139,66 (s); 122,05 (s); 72,74 (s); 34,76 (s); 16,31 (s).	5,57 (s).
10g in DMSO- <i>d</i> ₆	8,50 (s, 1H); 8,35 (m, 1H); 7,88 (m, 1H); 7,34 (m, 1H); 3,84 (s, 6H); 1,20 (m, 2H); 0,82 (m, 3H).	151,01 (s); 146,36 (s); 140,77 (s); 123,49 (s); 70,38 (s); 36,79 (s); 22,71 (s); 6,93 (s).	1,85 (s).
10h in DMSO- <i>d</i> ₆	8,46 (s, 1H); 8,18 (m, 1H); 7,64 (d, 1H); 7,02 (t, 1H); 3,60 (s, 6H); 0,99 (q, 2H); 0,72 (t, 3H).	152,93 (s); 145,38 (s); 139,64 (s); 122,03 (s); 70,69 (s); 36,87 (s); 23,83 (s); 7,90 (s).	5,86 (s).
10i in D ₂ O	7,20 (m, 2H); 6,99 (m, 2H); 6,76 (m, 1H); 3,82 (s, 6H); 0,78 (s, 3H).	144,57 (s); 128,16 (s); 123,14 (s); 119,91 (s); 114,67 (s); 71,37 (s); 34,09 (s); 14,77 (s).	0,99 (s).
10j in D ₂ O	7,17 (m, 2H); 6,95 (m, 2H); 6,73 (m, 1H); 3,79 (s, 6H); 0,75 (s, 3H).	144,49 (s); 128,13 (s); 123,12 (s); 119,87 (s); 114,69 (s); 71,20 (s); 34,17 (s); 14,73 (s).	1,46 (s).

10k in	6,68 (m, 1H); 6,67 (m, 1H);	145,82 (s); 126,19 (s); 121,23	6,54 (s).
DMSO- <i>d</i> ₆	6,59 (m, 1H); 6,22 (m, 1H);	(s); 119,47 (s); 111,13 (s);	
	4,23 (s, 2H); 3,58 (s, 6H); 0,95	71,20 (s); 36,57 (s); 23,99 (s);	
	(q, 2H); 0,71 (t, 3H).	8,02 (s).	

3.3.1.3 Charakterisierung mittels Massenspektrometrie

Zur Bestätigung der erfolgreichen Synthesen der Verbindungen **10a**, **10c**, **10e**, **10g** und **10i** wurden ESI-Massenspektren aufgenommen, aus denen folgende Daten ermittelt wurden:

Verbindung **10a**: ESI_{negative} (MS) [M] = 206,09 m/z

Verbindung **10c**: ESI_{negative} (MS) [M] = 220,12 m/z

Verbindung **10e**: ESI_{negative} (MS) [M] = 206,10 m/z

Verbindung **10g**: ESI_{negative} (MS) [M] = 220,11 m/z, ESI_{positive} (MS) [M+nH] = 222,13 m/z

Verbindung **10i**: ESI_{negative} (MS) [M] = 220,11 m/z, ESI_{positive} (MS) [MNa+nH] = 244,11 m/z

Die Entstehung der Triolborat-Anionen konnte hiermit bestätigt werden.

3.3.1.4 Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie

Von Natrium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10a** konnten Einkristalle erhalten werden. Hierfür wurde die Reaktionslösung in Methanol in einer Kristallisierschale eine Woche aufbewahrt, wobei sich Kristalle bildeten, welche mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht wurden. Die H-Atomlagen wurden rechnerisch angepasst. Die Besetzungszahlen (s.o.f.) wiesen einen Wert von 1 auf. In Tabelle 12 sind relevante Daten der Strukturbestimmung aufgeführt. Die erhaltenen Daten wurden mit folgender Transformationsmatrix in die Standardaufstellung transformiert, sodass die in Tabelle 13 gezeigten Werte erhalten wurden.

$$P, p = \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Abbildung 56 zeigt die Elementarzelle der Verbindung in der Standardaufstellung, wobei die anisotropen Auslenkungsparameter mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeichnet sind. In Abbildung 57 ist die Benennung der Atome in der vorliegenden Elementarzelle gezeigt.

Tabelle 12: Kristallographische Daten von Natrium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan 10a.

Formel	NaC ₁₀ H ₁₃ BNO ₃ *3H ₂ O
Temperatur	266,15 K
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Z	4
Gitterparameter	
<i>a</i>/Å	11,991(2)
<i>b</i>/Å	7,2164(5)
<i>c</i>/Å	16,5182(2)
γ/°	89,997(8)
<i>V</i>/Å³	1429,4(2)
λ/pm	71,069
Anzahl freigegebener Parameter	176
R₁	0,0708
GoF	1,062
wR₂	0,2136

Atom	Wyckoff-Lage	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} /Å ²
B1	4e	0,4578(3)	0,7490(5)	0,7448(2)	0,0279(6)
C10	4e	0,4521(3)	0,5815(6)	0,6196(2)	0,053(2)
C11	4e	0,4912(3)	0,7500(6)	0,9797(2)	0,0490(9)
C12	4e	0,3345(3)	0,7495(6)	0,5190(2)	0,0537(9)
C2	4e	0,5080(2)	0,7503(4)	0,83489(17)	0,0282(6)
C4	4e	0,4433(3)	0,7501(5)	0,9040(2)	0,0430(8)
C5	4e	0,6223(3)	0,7504(5)	0,8484(2)	0,0376(7)
C6	4e	0,3813(3)	0,7497(5)	0,6041(2)	0,0379(7)
C7	4e	0,6640(3)	0,7497(5)	0,9261(2)	0,0439(8)
C8	4e	0,2890(3)	0,7494(5)	0,6663(2)	0,0430(8)
C9	4e	0,4522(3)	0,9182(6)	0,6197(2)	0,0517(9)

H10A	4e	0,4076	0,4707	0,6119	0,063
H10B	4e	0,5131	0,5784	0,581	0,063
H11	4e	0,4445	0,7501	10.246	0,059
H12A	4e	0,2909	0,6395	0,5109	0,081
H12B	4e	0,3947	0,7523	0,4807	0,081
H12C	4e	0,2882	0,8567	0,5116	0,081
H4	4e	0,366	0,7501	0,8993	0,052
H5	4e	0,6711	0,751	0,8047	0,045
H7	4e	0,741	0,7491	0,9328	0,053
H8A	4e	0,2424	0,858	0,6589	0,052
H8B	4e	0,2427	0,6404	0,6589	0,052
H9A	4e	0,5132	0,9213	0,5812	0,062
H9B	4e	0,4077	10.290	0,612	0,062
HA	4e	0,5245	11.737	0,762	0,098
HB	4e	0,4244	12.699	0,7595	0,098
N2	4e	0,6007(2)	0,7499(4)	0,9920(2)	0,0430(7)
Na1	4e	0,8348(2)	0,7501(2)	0,62823(8)	0,0449(4)
O	4e	0,4830(3)	1,2501(4)	0,7870(2)	0,0651(8)
O1	4e	0,7204(2)	0,9839(4)	0,6651(2)	0,0511(7)
O2	4e	0,4961(2)	0,5836(3)	0,7000(2)	0,0333(5)
O3	4e	0,7203(2)	0,5162(4)	0,6651(2)	0,0509(7)
O4	4e	0,4961(2)	0,9165(3)	0,7000(2)	0,0329(5)
O5	4e	0,3344(2)	0,7496(3)	0,7462(2)	0,0325(5)

Atom	$U_{11}/\text{Å}^2$	$U_{22}/\text{Å}^2$	$U_{33}/\text{Å}^2$	$U_{12}/\text{Å}^2$	$U_{13}/\text{Å}^2$	$U_{23}/\text{Å}^2$
B1	0,026(2)	0,029(2)	0,029(2)	-0,001(2)	0,001(2)	-0,001(2)
C10	0,058(2)	0,065(3)	0,035(2)	0,020(2)	-0,012(2)	-0,015(2)
C11	0,043(2)	0,077(3)	0,028(2)	-0,001(2)	0,001(2)	0,002(2)
C12	0,053(2)	0,073(3)	0,035(2)	-0,004(2)	-0,013(2)	0,002(2)
C2	0,030(2)	0,027(2)	0,028(2)	0,001(2)	0,001(2)	0,001(2)
C4	0,032(2)	0,066(2)	0,031(2)	-0,002(2)	-0,001(2)	-0,001(2)
C5	0,030(2)	0,053(2)	0,030(2)	-0,001(2)	-0,001(2)	0,002(2)
C6	0,037(2)	0,050(2)	0,026(2)	0,001(2)	-0,005(2)	-0,002(2)
C7	0,032(2)	0,058(2)	0,043(2)	-0,001(2)	-0,008(2)	-0,001(2)
C8	0,032(2)	0,063(2)	0,034(2)	-0,001(2)	-0,007(2)	0,001(2)
C9	0,055(2)	0,064(2)	0,035(2)	-0,020(2)	-0,014(2)	0,014(2)
N2	0,046(2)	0,051(2)	0,033(2)	-0,002(2)	-0,008(2)	-0,001(2)
Na1	0,0434(8)	0,0605(9)	0,0308(7)	-0,0005(6)	0,0065(5)	-0,0002(6)
O	0,082(2)	0,046(2)	0,068(2)	0,004(2)	0,025(2)	-0,002(2)
O1	0,046(2)	0,054(2)	0,053(2)	-0,009(2)	0,008(2)	-0,009(2)
O2	0,034(2)	0,034(2)	0,031(2)	0,0055(8)	-0,0051(8)	-0,0047(9)
O3	0,043(2)	0,055(2)	0,055(2)	0,006(2)	0,009(2)	0,008(2)
O4	0,034(2)	0,034(2)	0,031(2)	-0,0069(8)	-0,0050(8)	0,0047(8)
O5	0,024(2)	0,043(2)	0,030(2)	-0,0004(8)	0,0001(8)	0,0011(9)

Tabelle 13: Kristallographische Daten von Natrium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10a** nach Transformation.

Formel	NaC ₁₀ H ₁₃ BNO ₃ *3H ₂ O
Gitterparameter	
<i>a</i> /Å	11,9911
<i>b</i> /Å	16,5182
<i>c</i> /Å	13,9954
<i>β</i> /°	148,96
<i>V</i> /Å ³	1429,3

Atom	Wyckoff-Lage	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} /Å ²
B1	4e	0,7088	0,7448	0,2510	0,0279
C10	4e	0,8706	0,6196	0,4185	0,0528
C11	4e	0,7412	0,9797	0,2500	0,0490
C12	4e	0,5850	0,5190	0,2505	0,0537
C2	4e	0,7576	0,8349	0,2497	0,0282
C4	4e	0,6932	0,9040	0,2499	0,0430
C5	4e	0,8719	0,8484	0,2496	0,0376
C6	4e	0,6316	0,6041	0,2503	0,0379
C7	4e	0,9143	0,9261	0,2503	0,0439
C8	4e	0,5396	0,6663	0,2506	0,0430
C9	4e	0,5340	0,6197	0,0818	0,0517
H10A	4e	0,9369	0,6119	0,5293	/
H10B	4e	0,9347	0,581	0,4216	/
H11	4e	0,6944	0,0246	0,2499	/
H12A	4e	0,6514	0,5109	0,3605	/
H12B	4e	0,6424	0,4807	0,2477	/
H12C	4e	0,4315	0,5116	0,1433	/
H4	4e	0,6159	0,8993	0,2499	/
H5	4e	0,9201	0,8047	0,2490	/
H7	4e	0,9919	0,9328	0,2509	/
H8A	4e	0,3844	0,6589	0,1420	/
H8B	4e	0,6024	0,6589	0,3596	/
H9A	4e	0,5919	0,5812	0,0787	/
H9B	4e	0,3787	0,6120	0,9710	/
HA	4e	0,3508	0,7620	0,8263	/
HB	4e	0,1545	0,7595	0,7301	/
N2	4e	0,8508	0,9920	0,2501	0,0430

Na1	4e	0,0847	0,6282	0,2499	0,0449
O	4e	0,2330	0,7870	0,7499	0,0651
O1	4e	0,7366	0,6651	0,0161	0,0511
O2	4e	0,9124	0,7000	0,4164	0,0333
O3	4e	0,2041	0,6651	0,4838	0,0509
O4	4e	0,5796	0,7000	0,0835	0,0329
O5	4e	0,5848	0,7462	0,2504	0,0325

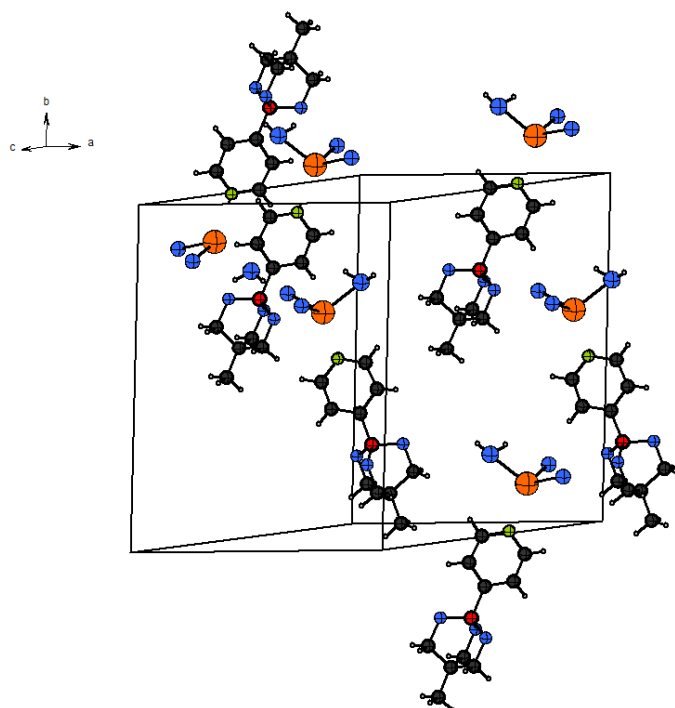


Abbildung 56: Elementarzelle von Natrium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10a** mit Blick entlang der *c*-Achse (rot: Bor-, blau: Sauerstoff-, hellgrau: Wasserstoff-, dunkelgrau: Kohlenstoff-, orange: Natrium-, grün: Stickstoffatome).

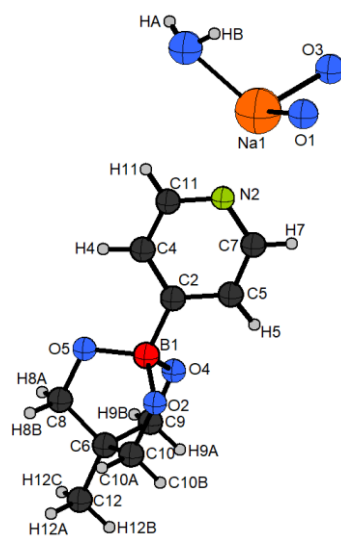


Abbildung 57: Benennung der Atome von Natrium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10a**.

Für Natrium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10a** wurde des Weiteren ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen und mit dem auf Basis der Einkristalldaten simulierten Reflexmuster verglichen (Abbildung 58). Anhand des Pulverdiffraktogrammes kann davon ausgegangen werden, dass das als Pulver vorliegende Produkt die gleiche Struktur wie die gezüchteten Einkristalle aufweist.

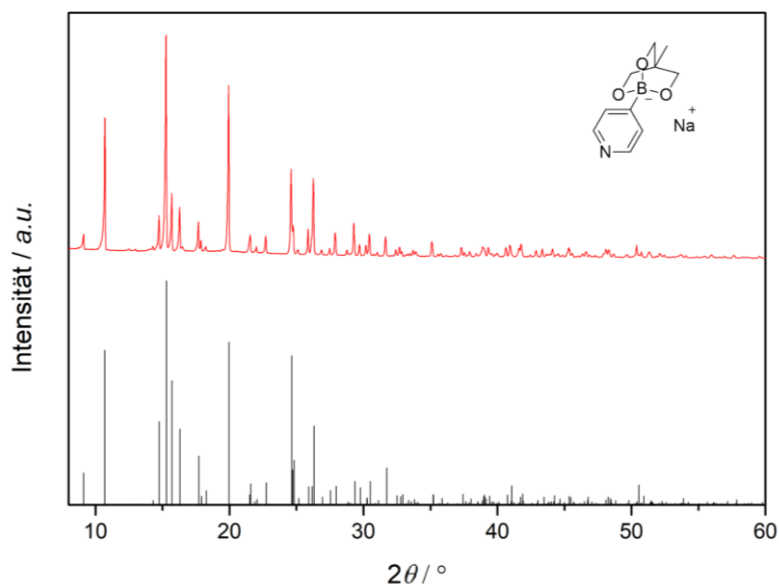


Abbildung 58: Diffraktogramm von Natrium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10a** (rot: gemessene Pulverdaten, schwarz: Reflexlagen auf Basis der Einkristalldaten berechnet).

3.3.1.5 Charakterisierung mittels thermischer Analyse

Natrium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10a** wurde mittels DSC und TG untersucht. Abbildung 59 zeigt die DSC-TG-Kurven für diese Verbindung.

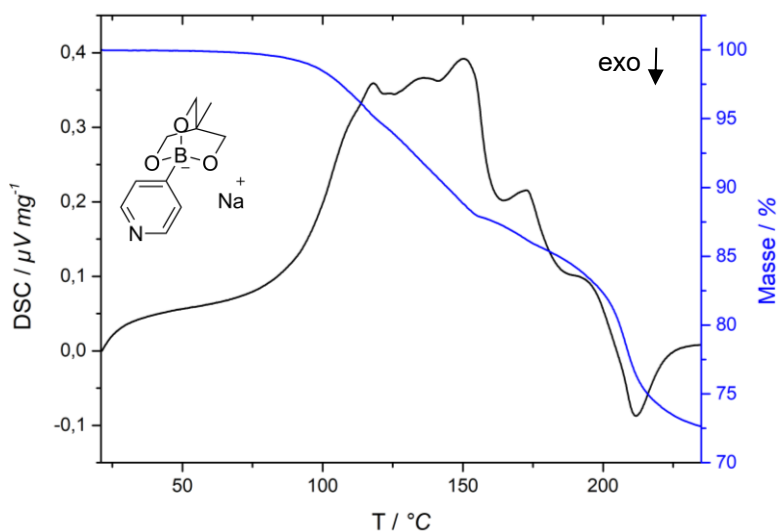
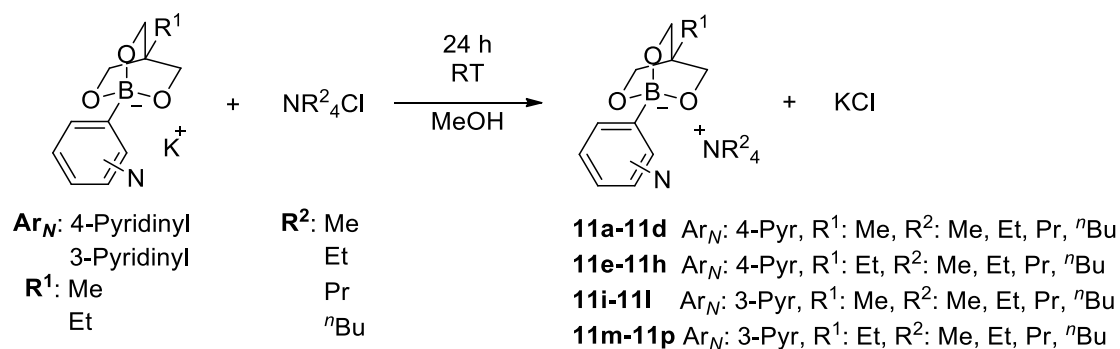


Abbildung 59: DSC- (schwarz) und TG- (blau) Kurven für Verbindung **10a** in Argon-Atmosphäre.

Anhand des DSC-Kurvenverlaufs kann davon ausgegangen werden, dass bei etwa 113 °C Kristallwasser austrat und sich das Salz gleichzeitig zersetzte. Dies lässt sich an dem kontinuierlichen Massenverlust, den die TG-Kurve anzeigt, ablesen.

3.3.1.6 Umsetzung zu Tetraalkylammonium-*N*-Triolboratsalzen durch Metathese

Die Synthese der Tetraalkylammonium-*N*-Triolboratsalze erfolgte ausgehend von den in Kapitel 3.3.1.1 beschriebenen Kalium-*N*-Triolboratsalzen. Hierfür wurden die jeweiligen Kalium-Triolboratsalze mit Tetraalkylammoniumchloriden im Zuge einer Salzmetathese umgesetzt. Aufgrund der geringen Löslichkeit von KCl in Methanol^[241] wurden die Synthesen in diesem Lösemittel durchgeführt. Schema 19 zeigt die Reaktionsgleichung.



Schema 19: Reaktionsgleichung zur Synthese von Tetraalkyl-*N*-Triolboratsalzen **11a-11p**.

Kalium-*N*-Triolboratsalz und quartäre Ammoniumchloride wurden jeweils getrennt in wenig Methanol gelöst. Die Lösungen wurden zusammengegeben und 24 h gerührt. Der entstehende farblose Feststoff wurde anschließend abfiltriert und mit wenigen Tropfen Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockene eingeeengt. Auf diesem Weg konnten für die NMe₄- und NEt₄-Derivate farblose Feststoffe sowie harzartige Verbindungen mit NPr₄⁺ oder NⁿBu₄⁺ erhalten werden. In Tabelle 14 sind die Edukte und Einwaagen für die Synthese der Verbindungen **11a-11p** zusammengestellt.

Tabelle 14: Zur Synthese der Verbindungen **11a-11p** eingesetzte Edukte und Lösemittel.

Verbindung	Methanol zum Lösen des Triolboratsalzes a) und des Chlorids b)	Triolboratsalz	NR ₄ Cl
11a	a) 15 mL b) 8 mL	4-Pyr, Me: 0,754 g (3,076 mmol; 1,00 Äq.)	Me: 0,336 g (3,076 mmol; 1,00 Äq.)
11b	a) 8 mL b) 4 mL	4-Pyr, Me: 0,410 g (1,673 mmol; 1,00 Äq.)	Et: 0,277 g (1,673 mmol; 1,00 Äq.)
11c	a) 8 mL b) 4 mL	4-Pyr, Me: 0,410 g (1,673 mmol; 1,00 Äq.)	Pr: 0,371 g (1,673 mmol; 1,00 Äq.)
11d	a) 8 mL b) 4 mL	4-Pyr, Me: 0,410 g (1,673 mmol; 1,00 Äq.)	ⁿBu: 0,465 g (1,673 mmol; 1,00 Äq.)
11e	a) 15 mL b) 8 mL	4-Pyr, Et: 0,700 g (2,701 mmol; 1,00 Äq.)	Me: 0,296 g (2,701 mmol; 1,00 Äq.)
11f	a) 10 mL b) 5 mL	4-Pyr, Et: 0,516 g (1,991 mmol; 1,00 Äq.)	Et: 0,3299 g (1,991 mmol; 1,00 Äq.)
11g	a) 9 mL b) 4 mL	4-Pyr, Et: 0,401 g (1,547 mmol; 1,00 Äq.)	Pr: 0,343 g (1,547 mmol; 1,00 Äq.)
11h	a) 10 mL b) 5 mL	4-Pyr, Et: 0,427 g (1,648 mmol; 1,00 Äq.)	ⁿBu: 0,458 g (1,648 mmol; 1,00 Äq.)
11i	a) 4 mL b) 3 mL	3-Pyr, Me: 0,164 g (0,669 mmol; 1,00 Äq.)	Me: 0,073 g (0,669 mmol; 1,00 Äq.)
11j	a) 8 mL b) 4 mL	3-Pyr, Me: 0,336 g (1,371 mmol; 1,00 Äq.)	Et: 0,227 g (1,371 mmol; 1,00 Äq.)
11k	a) 8 mL b) 4 mL	3-Pyr, Me: 0,324 g (1,322 mmol; 1,00 Äq.)	Pr: 0,293 g (1,322 mmol; 1,00 Äq.)
11l	a) 9 mL b) 4 mL	3-Pyr, Me: 0,369 g (1,505 mmol; 1,00 Äq.)	ⁿBu: 0,418 g (1,505 mmol; 1,00 Äq.)
11m	a) 9 mL b) 4 mL	3-Pyr, Et: 0,405 g (1,563 mmol; 1,00 Äq.)	Me: 0,171 g (1,563 mmol; 1,00 Äq.)

11n	a) 9 mL b) 4 mL	3-Pyr, Et: 0,376 g (1,451 mmol; 1,00 Äq.)	Et: 0,240 g (1,451 mmol; 1,00 Äq.)
11o	a) 9 mL b) 4 mL	3-Pyr, Et: 0,392 g (1,513 mmol; 1,00 Äq.)	Pr: 0,335 g (1,513 mmol; 1,00 Äq.)
11p	a) 10 mL b) 5 mL	3-Pyr, Et: 0,425 g (1,640 mmol; 1,00 Äq.)	ⁿBu: 0,456 g (1,640 mmol; 1,00 Äq.)

3.3.1.7 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Verbindungen **11a-11p** erfolgte mittels ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie. In den Abbildungen 60-62 ist beispielhaft der aufgenommene Spektrensatz von Tetrapropylammonium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11c** dargestellt.

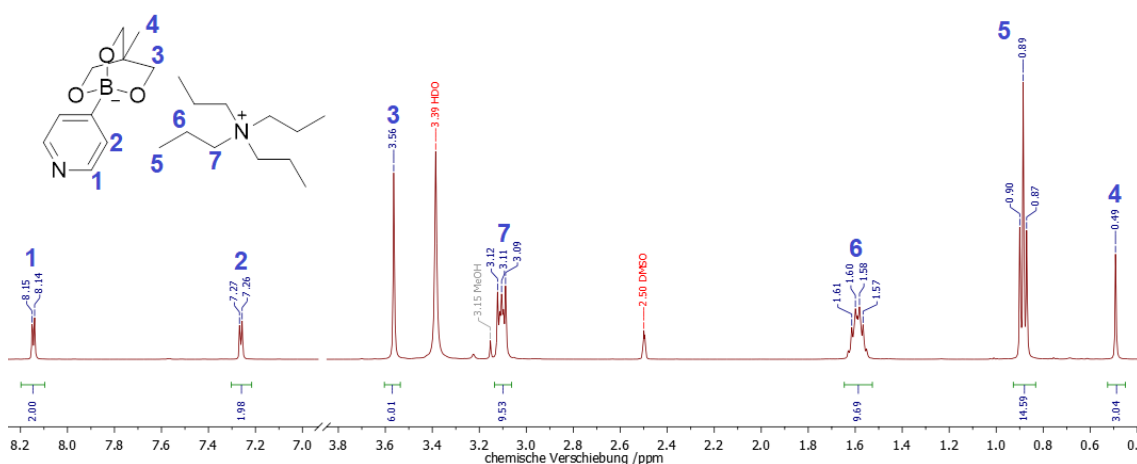


Abbildung 60: ¹H-NMR-Spektrum von Tetrapropylammonium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11c**.

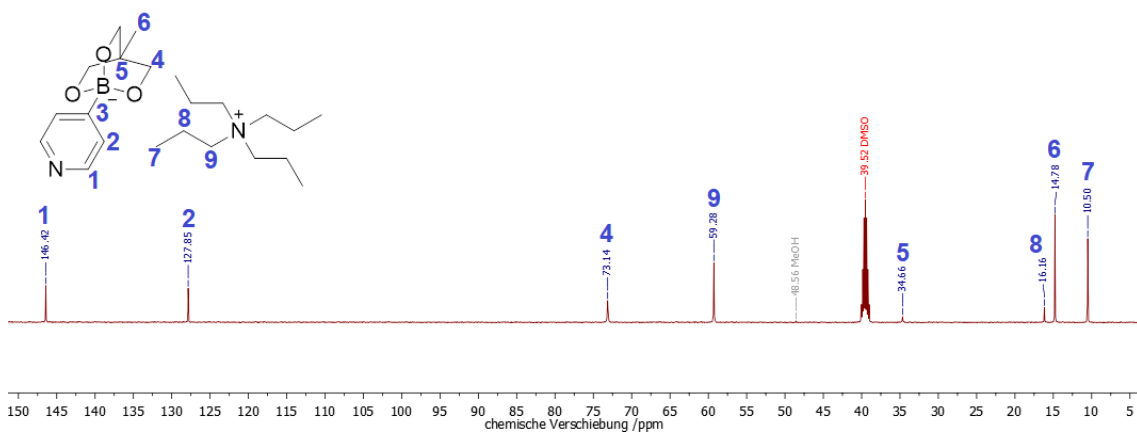


Abbildung 61: ¹³C-NMR-Spektrum von Tetrapropylammonium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11c**.

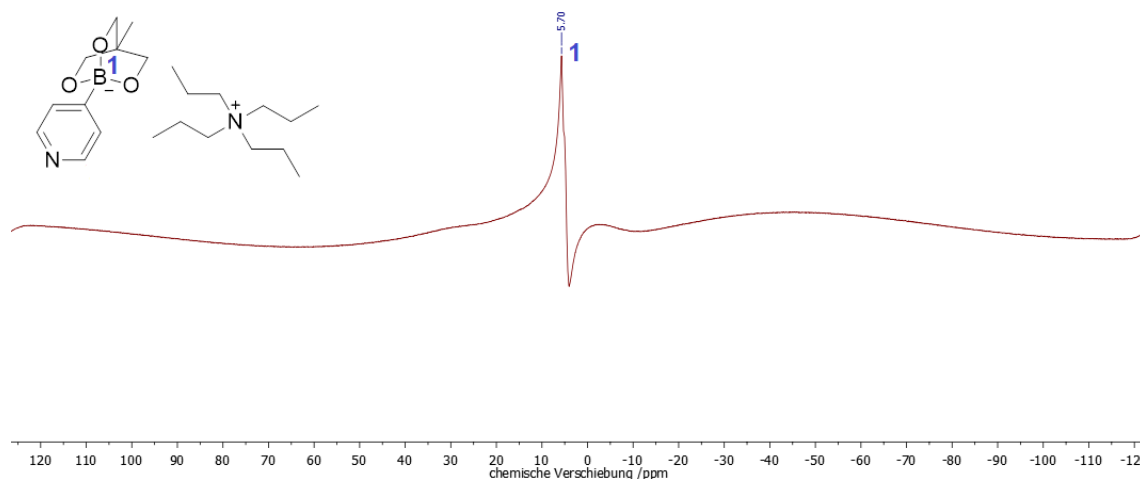


Abbildung 62: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetrapropylammonium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11c**.

Anhand des NMR-Spektrensatzes von Tetrapropylammonium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11c** wird deutlich, dass keine Fremdsignale auftraten. Die beobachteten Multiplizitäten und chemischen Verschiebungen entsprachen denen, die für diese Verbindung erwartet wurden. Durch Vergleich der Integralverhältnisse im ^1H -NMR-Spektrum für die Protonen des Kations und des Anions wurde jedoch deutlich, dass sich bei Normierung der Signale auf das Anion ein geringer Überschuss des Kations im Produkt befand. Diese Beobachtung wurde auch durch die ^1H -NMR-Spektren der Produkte **11a-11p** gestützt (Anhang, Abbildungen 179-223). In Tabelle 15 sind die Verhältnisse der Ionen zueinander aufgeführt.

Tabelle 15: Protonensignalverhältnisse der Triolboratanionen und Tetraalkylammoniumkationen für die Produkte **11a-11p**.

Verbindung	Triolboratanion	Tetraalkylammoniumkation
	Protonensignal, normiert	Protonensignal, im Verhältnis zum Anion
11a	1	1,26
11b	1	1,33
11c	1	1,23
11d	1	1,24
11e	1	1,17
11f	1	1,30
11g	1	1,17
11h	1	1,39
11j	1	1,41
11k	1	1,44
11l	1	1,44
11m	1	1,26
11n	1	1,38
11o	1	1,21
11p	1	1,43

In Tabelle 16 sind die den Zielverbindungen **11a-11p** zugeordneten Signale zusammengefasst. In den ^{13}C -NMR-Spektren war die C-B-Bindung nicht zu beobachten, außer bei **11a** in D_2O .

Tabelle 16: NMR-Signale der Zielverbindungen **11a-11p**.

Verbindung	^1H -NMR (500 MHz) / δ (ppm)	^{13}C -NMR (126 MHz) / δ (ppm)	^{11}B -NMR (160 MHz) / δ (ppm)
11a in D_2O	8,39 (d, 2H); 7,71 (m, 1H); 7,56 (m, 1H); 3,78 (s, 6H); 3,21 (s, 16H); 0,77 (s, 3H).	145,70 (s); 143,91 (s); 127,63 (s); 71,60 (s); 55,25 (t); 48,89 (s); 23,74 (s).	2,67 (s).
11b in $\text{DMSO-}d_6$	8,15 (d, 2H); 7,30 (d, 2H); 3,15 (q, 12H); 1,12 (tt, 16H); 0,51 (s, 3H).	146,54 (s); 128,02 (s); 72,90 (s); 51,58 (t); 34,77 (s); 16,21 (s); 7,15 (s).	5,01 (s).
11c in $\text{DMSO-}d_6$	8,15 (d, 2H); 7,26 (d, 2H); 3,56 (s, 6H); 3,10 (m, 10H); 1,59 (m, 10H); 0,90 (t, 15H); 0,49 (s, 3H).	146,42 (s); 127,85 (s); 73,14 (s); 59,28 (s); 34,66 (s); 16,16 (s); 14,78 (s); 10,50.	4,98 (s).
11d in $\text{DMSO-}d_6$	8,13 (d, 2H); 7,28 (d, 2H); 3,57 (s, 6H); 3,14 (m, 11H); 1,55 (q, 10H); 1,29 (sx, 10H); 0,92 (t, 15H); 0,49 (s, 3H).	146,60 (s); 128,00 (s); 73,19 (s); 64,31 (s); 57,67 (s); 34,67 (s); 23,18 (s); 19,29 (s); 16,15 (s); 13,58 (s).	4,84 (s).
11e in $\text{DMSO-}d_6$	8,21 (d, 2H); 7,33 (d, 2H); 3,56 (s, 6H); 3,08 (s, 13H); 1,02 (q, 2H); 0,71 (t, 3H).	145,94 (s); 127,83 (s); 69,61 (s); 54,33 (t); 37,17 (s); 23,60 (s); 7,75 (s).	7,32 (s).
11f in $\text{DMSO-}d_6$	8,15 (d, 2H); 7,27 (d, 2H); 3,57 (s, 6H); 3,18 (q, 11H); 1,14 (tt, 15H); 0,96 (q, 2H); 0,70 (t, 3H).	146,43 (s); 127,87 (s); 70,99 (s); 51,41 (t); 36,82 (s); 23,81 (s); 7,89 (s); 7,06 (s).	5,43 (s).
11g in $\text{DMSO-}d_6$	8,14 (d, 2H); 7,28 (d, 2H); 3,59 (s, 6H); 3,10 (q, 9H); 1,59 (m, 9H); 0,97 (q, 2H); 0,90 (t, 14H); 0,71 (t, 3H).	146,52 (s); 127,96 (s); 71,12 (s); 59,38 (s); 36,81 (s); 23,84 (s); 14,86 (s); 10,58 (s); 7,96 (s).	4,93 (s).
11h in $\text{DMSO-}d_6$	8,14 (d, 2H); 7,28 (d, 2H); 3,58 (s, 6H); 3,14 (m, 10H); 1,55 (q, 10H); 1,30	146,51 (s); 127,96 (s); 71,09 (s); 57,63 (s); 36,82 (s); 23,84 (s); 23,14 (s); 19,26 (s); 13,54 (s); 7,95 (s).	5,05 (s).

	(sx, 10H); 0,96 (q, 2H); 0,92 (t, 15H); 0,70 (t, 3H).		
11i in DMSO- <i>d</i> ₆	8,43 (s, 1H); 8,13 (s, 1H); 7,60 (d, 1H); 6,97 (t, 1H); 3,59 (s, 6H); 3,09 (s, 27H); 0,49 (s, 3H).	153,37 (s); 145,44 (s); 139,40 (s); 121,81 (s); 73,51 (s); 54,36 (t); 7,96 (s).	4,66 (s).
11j in DMSO- <i>d</i> ₆	8,45 (s, 1H); 8,15 (m, 1H); 7,64 (m, 1H); 7,01 (m, 1H); 3,59 (s, 6H); 3,15 (q, 12H); 1,12 (tt, 16H); 0,52 (s, 3H).	153,12 (s); 145,44 (s); 139,69 (s); 122,03 (s); 72,92 (s); 51,52 (s); 34,71 (s); 16,24 (s); 7,11 (s).	5,54 (s).
11k in DMSO- <i>d</i> ₆	8,44 (s, 1H); 8,14 (m,1H); 7,62 (m, 1H); 6,99 (m, 1H); 3,58 (s, 6H); 3,10 (m, 12H); 1,59 (m, 12H); 0,88 (t, 18H); 0,50 (s, 3H).	153,27 (s); 145,43 (s); 139,57 (s); 121,91 (s); 73,13 (s); 59,38 (s); 34,64 (s); 16,20 (s); 14,87 (s); 10,58 (s).	5,29 (s).
11l in DMSO- <i>d</i> ₆	8,44 (s, 1H); 8,13 (m, 1H); 7,62 (m, 1H); 6,98 (m, 1H); 3,58 (s, 6H); 3,14 (m, 15H); 1,54 (m, 12H); 1,29 (sx, 12H); 0,92 (t, 18H); 0,50 (s, 3H).	153,30 (s); 145,45 (s); 139,61 (s); 121,94 (s); 73,13 (s); 57,66 (s); 34,63 (s); 23,17 (s); 19,28 (s); 16,19 (s); 13,56(s).	5,26 (s).
11m in DMSO- <i>d</i> ₆	8,43 (s, 1H); 8,13 (m, 1H); 7,60 (m, 1H); 6,97 (m, 1H); 3,60 (s, 6H); 3,06 (s, 16H); 0,96 (q, 2H); 0,71 (t, 3H).	153,41 (s); 145,38 (s); 139,30 (s); 121,70 (s); 71,48 (s); 54,29 (t); 36,65 (s); 23,91 (s); 7,93 (s).	4,77 (s).
11n in DMSO- <i>d</i> ₆	8,44 (s, 1H); 8,14 (m, 1H); 7,66 (m, 1H); 7,00 (m, 1H); 3,60 (s, 6H); 3,16 (q, 12H); 1,13 (tt, 16H); 0,97 (q, 2H); 0,71 (t, 3H).	153,21 (s); 145,60 (s); 139,86 (s); 122,18 (s); 71,02 (s); 51,66 (s); 36,87 (s); 23,89 (s); 8,04 (s); 7,20 (s).	5,69 (s).
11o in DMSO- <i>d</i> ₆	8,44 (s, 1H); 8,15 (m, 1H); 7,62 (m, 1H); 7,00 (m, 1H); 3,60 (s, 6H); 3,10 (m, 9H); 1,60 (m, 9H); 0,97 (q,	153,18 (s); 145,36 (s); 139,53 (s); 121,86 (s); 71,05 (s);	5,53 (s).

	2H); 0,88 (t, 15H); 0,71 (t, 3H).	59,33 (s); 36,77 (s); 23,86 (s); 14,83 (s); 10,53 (s); 7,91 (s).
11p in DMSO- d_6	8,44 (s, 1H); 8,14 (m, 1H); 7,63 (m, 1H); 6,99 (m, 1H); 3,60 (s, 6H); 3,14 (m, 16H); 1,55 (m, 10H); 1,30 (sx, 10H); 0,99 (q, 2H); 0,92 (t, 15H); 0,71 (t, 3H).	153,21 (s); 145,42 (s); 139,60 (s); 121,91 (s); 70,96 (s); 57,62 (s); 36,80 (s); 23,85 (s); 23,14 (s); 19,25 (s); 13,52 (s); 7,91 (s).

3.3.1.8 Charakterisierung mittels Massenspektrometrie

Für die Verbindungen **11a**, **11b** und **11d** wurden zur Bestätigung der erfolgreichen Synthesen zusätzlich ESI-Massenspektren aufgenommen, aus denen folgende Daten ermittelt wurden. Die Detektion des Triolborat-Anions sowie der jeweiligen Tetraalkylammonium-Kationen bestätigt eine erfolgreiche Synthese.

Verbindung **11a**: ESI_{negative} (MS) [M] = 206,10 m/z, ESI_{positive} (MS) [M+nH] = 208,11 m/z

Verbindung **11b**: ESI_{negative} (MS) [M] = 206,10 m/z, ESI_{positive} (MS) [(C₂H₅)₄N] = 130,16 m/z

Verbindung **11d**: ESI_{negative} (MS) [M] = 206,10 m/z, ESI_{positive} (MS) [(C₄H₉)₄N] = 242,28 m/z

3.3.1.9 Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Um bei der Synthese entstehendes KCl nachzuweisen, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Die beobachteten Reflexlagen stimmten mit den erwarteten^[242] überein, was die Bildung von KCl und somit den Austausch der Ionen bestätigte. Abbildung 63 zeigt die Diffraktogramme des bei der Synthese der Verbindungen **11a**, **11g**, **11j** und **11p** entstandenen Kaliumchlorids.

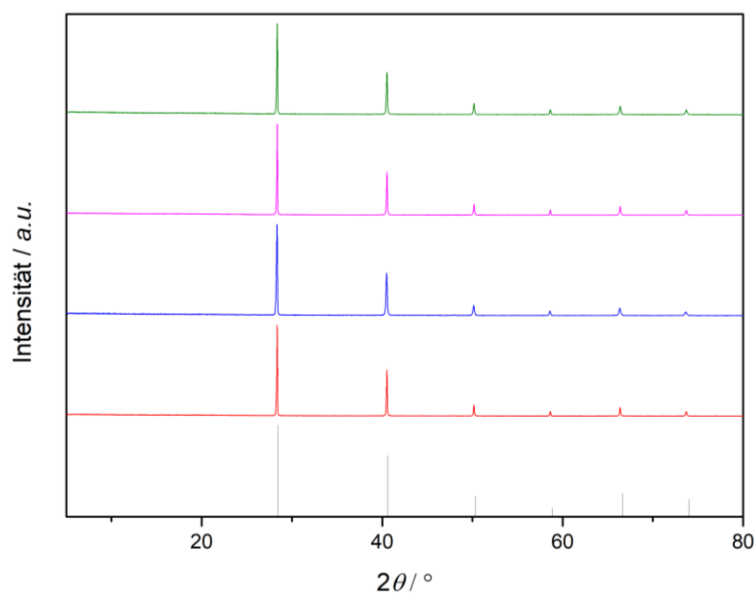


Abbildung 63: Diffraktogramme der KCl-Proben der Verbindungen **11p**, **11a**, **11g** und **11j** (von oben nach unten), darunter Referenz.^[242]

3.3.1.10 Schlussfolgerungen

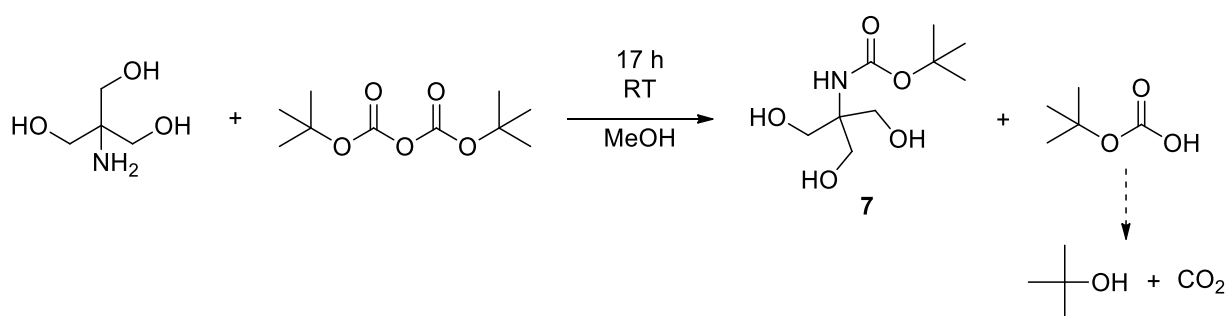
In diesem Abschnitt wurden die erfolgreichen Synthesen von *N*-Aryltriolboratsalzen mit verschiedenen Gegenionen beschrieben. Diese Verbindungen sind aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom potenzielle Vorläufer für Zwitterionen und deshalb von hoher Relevanz. Gegenüber der in der Literatur^[59,191] beschriebenen zweistufigen Reaktionsfolge in einer Dean-Stark-Apparatur konnten die *N*-Aryltriolboratsalze in dieser Arbeit durch eine einstufige Synthese in Methanol erhalten werden. Durch Variation der Edukte gelang es zudem, verschiedene Pyridinyl-derivate sowie Natrium- und Kalium-Gegenionen für Synthesen in dieser Verbindungsklasse einzusetzen. Der Aggregatzustand der Produkte konnte über die Wahl der Reste gesteuert werden. Mittels NMR-Spektroskopie wurde die hohe Reinheit der in DMSO-*d*₆ gelösten Verbindungen bestätigt. Die in D₂O aufgenommenen Proben enthielten Anteile der Trialkohole. Dies könnte auf eine mögliche Gleichgewichtsreaktion in D₂O oder Instabilitäten in diesem Lösemittel zurückzuführen sein. Die hohe Reinheit der Alkalimetall-*N*-Aryltriolboratsalze wurde außerdem durch massenspektrometrische Messungen bestätigt. Für Natrium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10a** konnte mittels Einkristalldiffraktometrie die Kristallstruktur bestimmt werden. Diese zeigt die Koordination des Natriumkations an Wassermoleküle, wie es für Natrium-1-hydroxy-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **1** auch von TAYLOR *et al.*^[65] beschrieben wurde. Für die Syntheseprodukte nach Umsetzung von 3-Aminophenylboronsäure wurden NMR-Spektren aufgenommen, die auf niedrigere Reinheit der Zielverbindung hinweisen. Möglicherweise haben Wasserstoffbrücken im Edukt den vollständigen Umsatz zu dieser Verbindung erschwert. Anders als die 3- und 4-Pyridinylboronsäuren muss 3-Aminophenylboronsäure aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften unter Argon gelagert werden. Die Hygroskopie dieses Edukts könnte

zu Umsatzverlusten während der Synthese führen. Der anschließende Austausch des Kalium-Kations gelang im Zuge einer Fällungsreaktion in Methanol. Durch diese Salzmetathese konnte der Zugang zu neuen Salzen mit Potenzial als organische Elektrolyte bzw. ionische Flüssigkeiten in EDLCs geschaffen werden. Tetraalkylammonium-*N*-Aryltriolboratsalze zeichneten sich durch niedrigere Viskositäten aus, wenn längere Alkylreste vorlagen. Es wird vermutet, dass die Salzmetathese nicht immer vollständig verlief und sich bei kleinen Ansatzgrößen Rückstände von KCl und Tetraalkylammoniumchlorid in den Produkten befanden. Eine Ursache hierfür könnte das Löslichkeitsverhalten von KCl sein, das in sehr geringen Mengen in Methanol löslich ist. Selbst geringe Mengen an Kaliumchlorid verhindern den Einsatz als Elektrolyt in Doppelschichtkondensatoren. Deshalb ist eine rigorose Aufreinigung der Produkte unerlässlich. Zukünftig könnten dementsprechend größere Reaktionsansätze oder der Einsatz von Ionenaustauscherharzen^[79] einen Fortschritt bringen.

3.3.2 Synthesen von *N*-Triolboratsalzen unter Verwendung von Schutzgruppen

3.3.2.1 Synthese von Boc-geschütztem Tris(hydroxymethyl)aminomethan

Für die Synthese *N*-haltiger Triolboratsalze unter Verwendung des Edukts TRIS wurde die Syntheseroute für die Boc-geschützten Vorläuferverbindung optimiert, basierend auf Informationen aus den Arbeiten von SEGURA *et al.*^[231], CHABRE *et al.*^[232] und KAPLÁNEK *et al.*^[234] und in Anlehnung an die Arbeit von KANG *et al.*^[233]. Durch die Verwendung des Lösemittels Methanol gelang die verbesserte Synthese von *tert*-Butyl-(1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)carbammat **7**. Schema 20 zeigt die Reaktionsgleichung.



Schema 20: Synthese des Boc-geschützten TRIS **7**.^[233]

In einem 500 mL Rundkolben wurden 5,353 g (44,20 mmol; 1,00 Äq.) Tris(hydroxymethyl)aminomethan in 400 mL Methanol gelöst. Mittels eines Tropftrichters wurde zweite Lösung von 10,030 g (45,9 mmol; 1,04 Äq.) Di-*tert*-butyldicarbonat, gelöst in 15 mL Methanol, über 30 Minuten zu der ersten Lösung zugetropft. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung 17 h bei Raumtemperatur gerührt und dann Methanol am Rotationsverdampfer entfernt. Danach wurde der Feststoff im Zuge

einer Extraktion in Wasser aufgenommen und dreimal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit wässriger, gesättigter Natriumchlorid-Lösung im Scheidetrichter gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Im letzten Schritt wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Feststoff zwei Stunden im Hochvakuum getrocknet.

3.3.2.2 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung von *tert*-Butyl-(1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)carbamat **7** erfolgte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. In den Abbildungen 64 und 65 ist der aufgenommene Spektrensatz in DMSO- d_6 dargestellt.

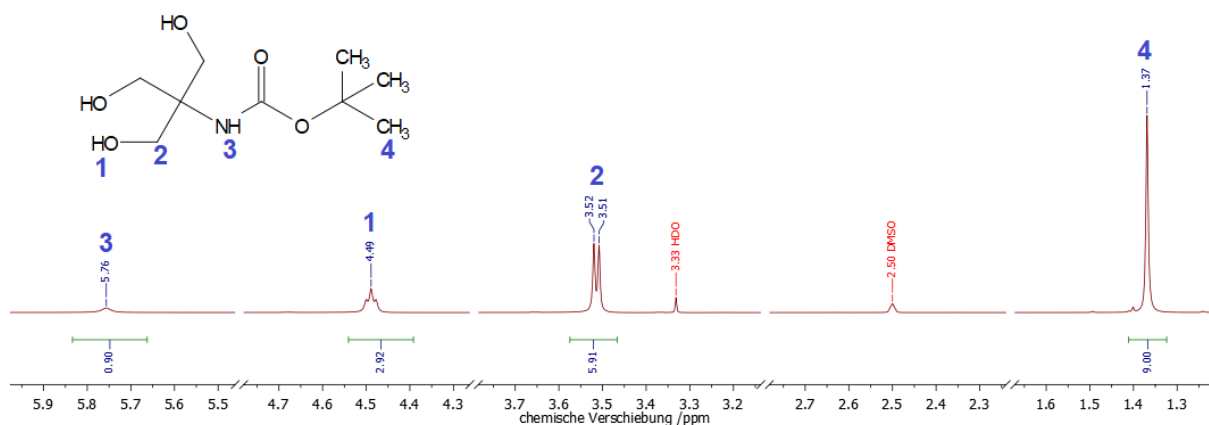


Abbildung 64: ^1H -NMR-Spektrum von *tert*-Butyl-(1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)carbamat **7**.

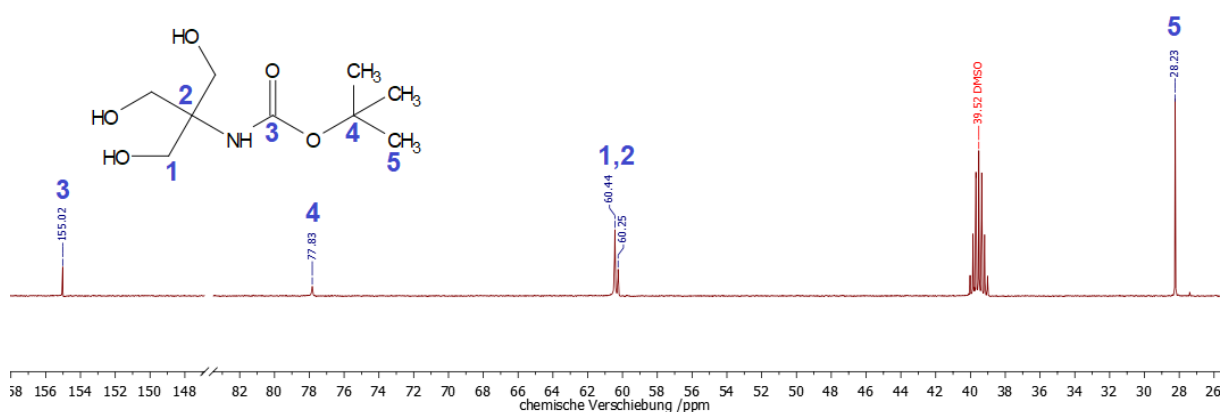


Abbildung 65: ^{13}C -NMR-Spektrum von *tert*-Butyl-(1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)carbamat **7**.

Die Spektren zeigen die hohe Reinheit des synthetisierten Produkts. Anhand der chemischen Verschiebungen, Integralverhältnisse und der Multiplizitäten konnte die erfolgreiche Synthese der Zielverbindung nachgewiesen werden (Tabelle 17).

Tabelle 17: NMR-Signale der Zielverbindung 7.

Verbindung	¹ H-NMR (500 MHz) / δ (ppm)	¹³ C-NMR (126 MHz) / δ (ppm)
7 in DMSO- <i>d</i> ₆	5,76 (s, 1H); 4,49 (t, 3H); 3,52 (d, 6H); 1,37 (s, 9H).	155,02; 77,83; 60,44; 60,25; 28,23.

3.3.2.3 Charakterisierung mittels Massenspektrometrie

Zur Bestätigung der erfolgreichen Synthese von *tert*-Butyl-(1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)carbammat 7 wurde ein ESI_{positive}-Massenspektrum aufgenommen, aus dem folgende Daten ermittelt wurden und somit die Bildung der Zielverbindung bestätigt werden konnte:

$$\text{ESI}_{\text{positive}} \text{ (MS) } [M+H] = 222,13 \text{ m/z}$$

$$\text{ESI}_{\text{positive}} \text{ (MS) } [M+n\text{Na}] = 244,12 \text{ m/z}$$

$$\text{ESI}_{\text{positive}} \text{ (MS) } [M+n\text{K}] = 260,09 \text{ m/z}$$

3.3.2.4 Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie

Von *tert*-Butyl-(1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)carbammat 7 konnten Einkristalle erhalten werden. Hierfür wurde das Rohprodukt aus Toluol/Methanol 9:1 umkristallisiert. Die farblosen Kristalle wurden mittels Einkristalldiffraktometrie analysiert. Die H-Atomlagen wurden rechnerisch angepasst. Die Besetzungszahlen (s.o.f.) wiesen einen Wert von 1 auf. In Tabelle 18 sind relevante Daten der Strukturbestimmung aufgeführt. Abbildung 66 zeigt die Elementarzelle der Verbindung, wobei die anisotropen Auslenkungsparameter mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeichnet sind. In Abbildung 67 ist die Benennung der Atome gezeigt.

Tabelle 18: Kristallographische Daten von *tert*-Butyl-(1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)carbammat 7.

Formel	C ₉ H ₁₉ O ₅ N
Temperatur	185 K
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Z	4

Gitterparameter	
$a/\text{\AA}$	6,078(2)
$b/\text{\AA}$	10,407(2)
$c/\text{\AA}$	18,499(4)
$V/\text{\AA}^3$	1170,3(4)
λ/pm	71,069
Anzahl freigegebener Parameter	146
R_1	0,0493
GoF	0,617
wR_2	0,0966

Atom	Wyckoff-Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
C2	4a	0,3585(8)	0,8400(6)	0,7472(3)	0,078(2)
C4	4a	0,9469(8)	0,4078(4)	0,5705(2)	0,049(2)
C5	4a	0,0345(7)	0,6154(4)	0,5094(2)	0,046(2)
C6	4a	0,7128(8)	0,4906(5)	0,4678(3)	0,050(2)
C7	4a	0,8502(7)	0,5263(5)	0,5343(3)	0,037(2)
C8	4a	0,5967(8)	0,8008(5)	0,7342(3)	0,048(2)
C9	4a	0,7567(9)	0,6631(5)	0,6419(3)	0,044(2)
C10	4a	0,7349(8)	0,9177(5)	0,7162(2)	0,061(2)
C11	4a	0,6909(9)	0,7292(5)	0,7996(2)	0,083(2)
H	4a	0,21210	0,3858	0,5213	0,087
H1	4a	0,5669	0,339	0,4906	0,091
H2	4a	0,29950	0,5643	0,5506	0,088
H2A	4a	0,2996	0,878	0,7041	0,118
H2B	4a	0,3522	0,9012	0,786	0,118
H2C	4a	0,2735	0,7655	0,7598	0,118
H3	4a	0,567(8)	0,594(6)	0,575(3)	0,09(2)
H4A	4a	0,02010	0,4333	0,6148	0,059
H4B	4a	0,8286	0,3495	0,5832	0,059
H5A	4a	0,08770	0,5853	0,4629	0,055
H5B	4a	0,9737	0,7006	0,5022	0,055
H6A	4a	0,6629	0,5687	0,4444	0,06
H6B	4a	0,8052	0,4446	0,4338	0,06
H10A	4a	0,8851	0,892	0,709	0,091
H10B	4a	0,7272	0,9782	0,7553	0,091

H10C	4a	0,6801	0,957	0,6728	0,091
H11A	4a	0,6136	0,6496	0,8059	0,124
H11B	4a	0,6739	0,7811	0,8421	0,124
H11C	4a	0,8443	0,7121	0,7917	0,124
N3	4a	0,6959(7)	0,5898(5)	0,5850(3)	0.042(2)
O	4a	0,1000(5)	0,3425(3)	0,5253(2)	0.058(2)
O1	4a	0,5276(5)	0,4137(3)	0,4848(2)	0.061(2)
O2	4a	0,2160(5)	0,6251(3)	0,5572(2)	0.059(2)
O4	4a	0,9449(6)	0,6809(4)	0,6620(2)	0.066(2)
O12	4a	0,5763(5)	0,7129(3)	0,6727(2)	0.053(2)

Atom	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$
C2	0,064(4)	0,089(5)	0,083(4)	-0,004(4)	0,020(3)	-0,034(4)
C4	0,041(3)	0,046(3)	0,060(4)	0,003(3)	0,006(3)	0,005(3)
C5	0,038(3)	0,038(3)	0,062(4)	-0,002(3)	0,001(3)	-0,003(3)
C6	0,046(4)	0,054(3)	0,050(4)	0,004(3)	-0,002(3)	-0,010(3)
C7	0,027(3)	0,045(3)	0,039(3)	-0,004(2)	-0,006(3)	-0,002(3)
C8	0,047(4)	0,053(4)	0,044(4)	0,003(3)	0,000(3)	-0,017(3)
C9	0,046(3)	0,040(3)	0,045(4)	-0,003(3)	-0,002(3)	-0,009(3)
C10	0,074(4)	0,048(4)	0,060(4)	0,002(4)	0,006(3)	-0,004(3)
C11	0,111(5)	0,080(5)	0,058(4)	-0,027(5)	-0,011(4)	-0,006(3)
N3	0,033(3)	0,045(3)	0,049(3)	0,006(3)	0,003(3)	-0,011(2)
O	0,048(2)	0,036(2)	0,090(3)	0,005(2)	0,014(2)	-0,012(2)
O1	0,042(2)	0,050(2)	0,091(3)	-0,007(2)	-0,002(2)	-0,019(3)
O2	0,029(2)	0,058(3)	0,089(3)	-0,003(2)	-0,003(2)	-0,009(2)
O4	0,039(2)	0,088(3)	0,071(3)	0,005(2)	-0,013(2)	-0,035(2)
O12	0,039(2)	0,064(3)	0,055(2)	0,005(2)	0,002(2)	-0,030(2)

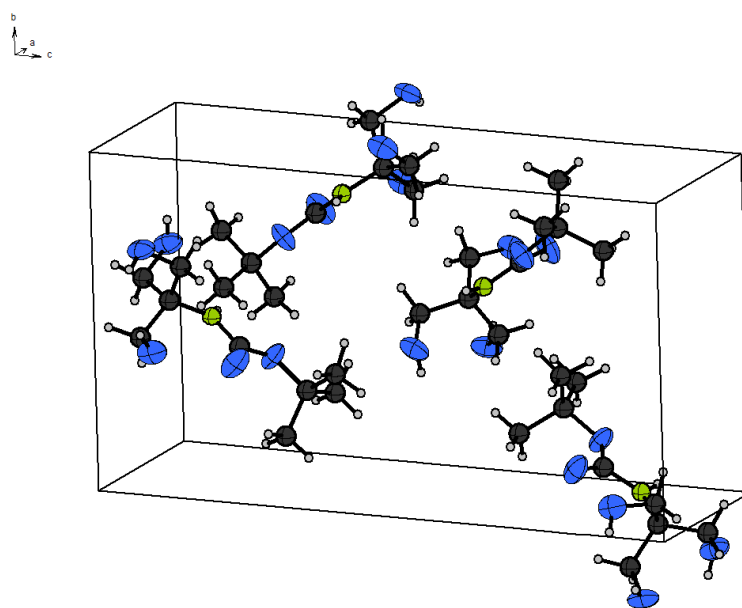


Abbildung 66: Elementarzelle von *tert*-Butyl-(1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)carbamat **7** mit Blick entlang der *a*-Achse (blau: Sauerstoff-, hellgrau: Wasserstoff-, dunkelgrau: Kohlenstoff-, grün: Stickstoffatome).

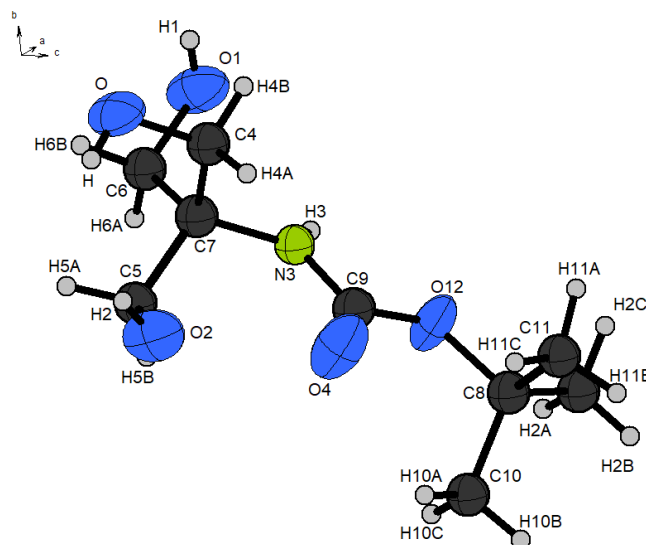


Abbildung 67: Benennung der Atome von *tert*-Butyl-(1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)carbamat 7.

Für *tert*-Butyl-(1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)carbamat 7 wurde des Weiteren ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen und mit dem auf Basis der Einkristallanalyse berechneten Diffraktogramm verglichen (Abbildung 68). Anhand des erhaltenen Pulverdiffraktogrammes kann davon ausgegangen werden, dass die als Pulver vorliegende Verbindung die gleiche Struktur wie die gezüchteten Einkristalle aufweist.

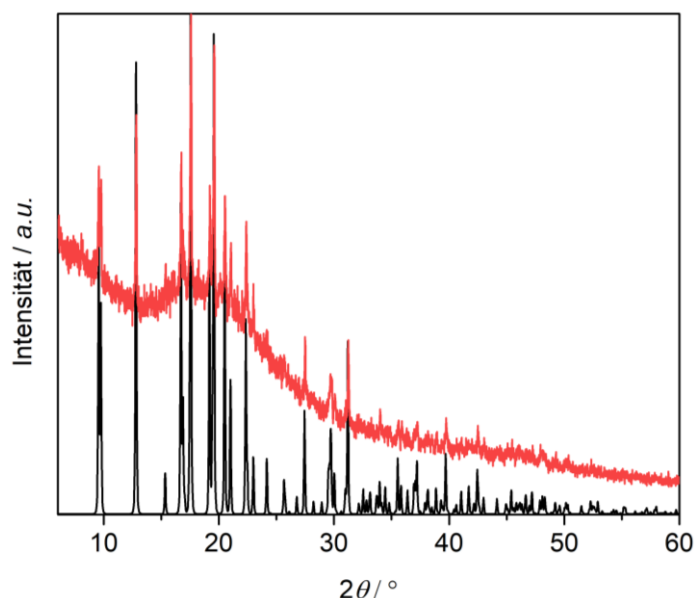


Abbildung 68: Diffraktogramme von *tert*-Butyl-(1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)carbamate 7 (rot: gemessene Pulverdaten, schwarz: Reflexlagen auf Basis der Einkristalldaten berechnet).

Die Strukturdaten zeigten außerdem, dass jeweils zwei Moleküle über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen miteinander wechselwirken. Die Bindungssituation der

Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Atomen H6 und O7, deren Länge mit 2,7 Å bestimmt wurde, ist in Abbildung 69 dargestellt.

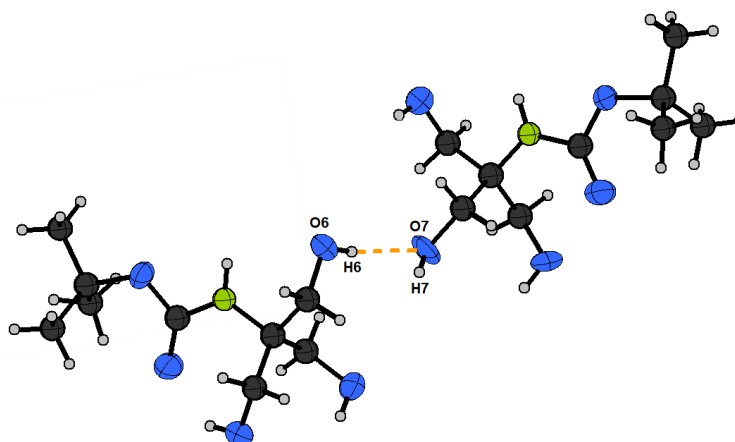
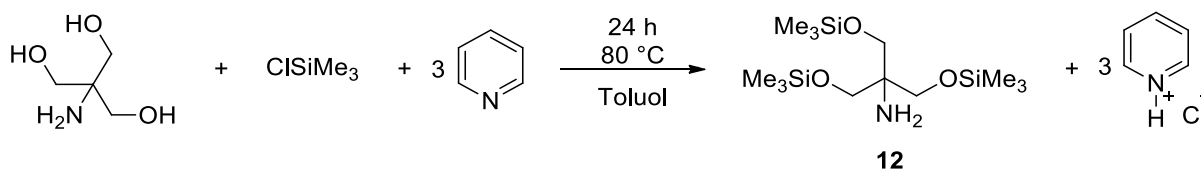


Abbildung 69: Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Molekülen von *tert*-Butyl-(1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)carbamate **7**. Blau: Sauerstoff-, grün: Stickstoff-, hellgrau: Kohlenstoff-, weiß: Wasserstoffatome.

3.3.2.5 Synthese von silyliertem Tris(hydroxymethyl)aminomethan

Für die Synthese *N*-haltiger Triolboratsalze wurde als Vorstufe außerdem silyliertes TRIS **12** hergestellt. Die hierzu entwickelte Syntheseroute ist in Schema 21 dargestellt.



Schema 21: Synthese von silyliertem TRIS **12**.

In einem ausgeheizten 100 mL Dreihalskolben wurden unter Schutzgas 4 g (33,02 mmol; 1,00 Äq.) TRIS in 9,01 g (113,92 mmol; 3,45 Äq.) Pyridin vorgelegt. Über einen Tropftrichter wurden 11,1205 g (102,36 mmol; 3,10 Äq.) Trimethylchlorsilan gelöst in 40 mL über Molekularsieb getrocknetem Toluol langsam zugegeben. Während der Reaktion kam es zur Ausbildung eines farblosen Niederschlages. Nach der Zugabe wurde das Gemisch 24 h auf 80 °C erhitzt, wobei sich der Niederschlag löste. Nach der Reaktion fiel er beim Abkühlen erneut aus. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit je 50 mL Wasser extrahiert, sodass sich der Feststoff in der wässrigen Phase löste. Abschließend wurden die vereinigten organischen Phasen über CaCl₂ getrocknet und zur Trockene eingengt, um eine farblose Flüssigkeit zu erhalten.

3.3.2.6 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung von Verbindung **12** erfolgte mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie. In den Abbildungen 70-72 ist der Spektrensatz in CDCl_3 dargestellt.

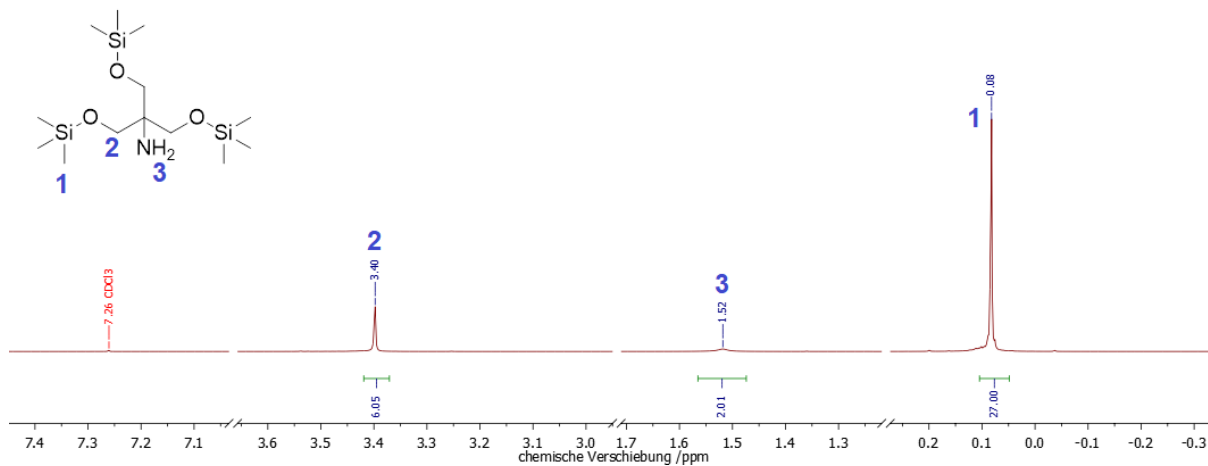


Abbildung 70: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **12**.

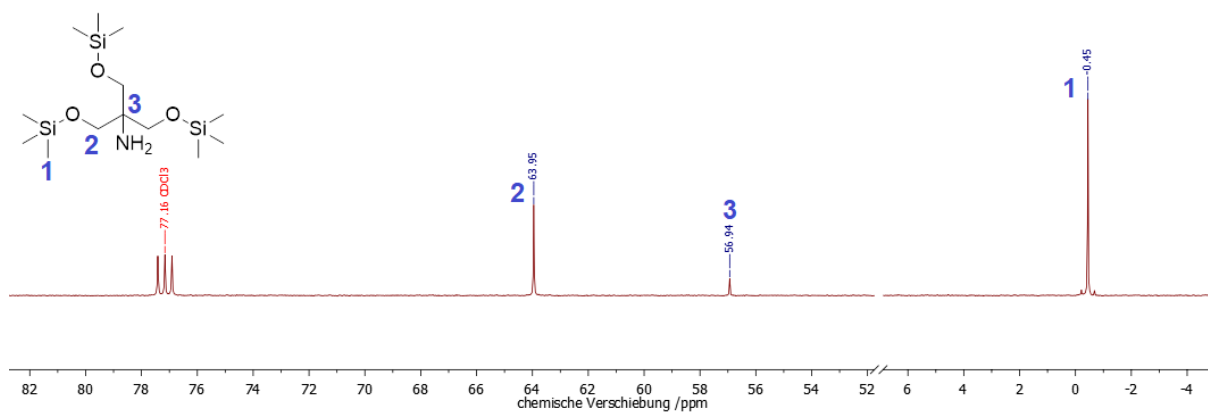


Abbildung 71: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **12**.

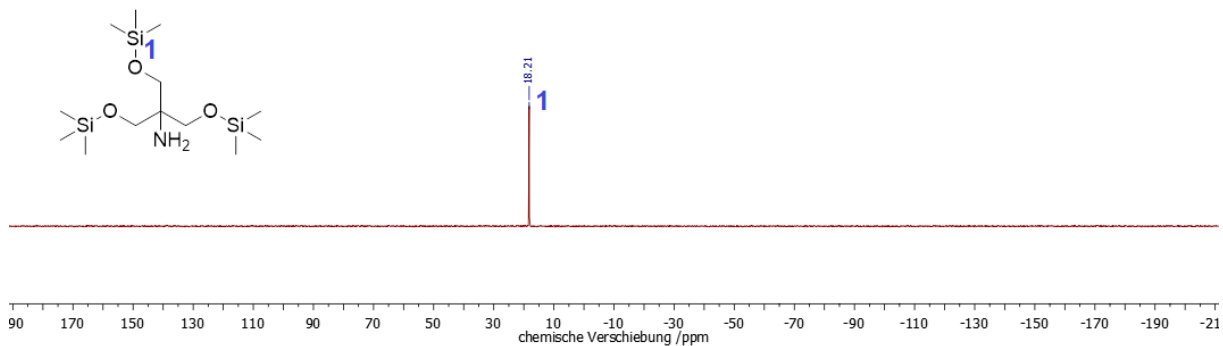


Abbildung 72: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung **12**.

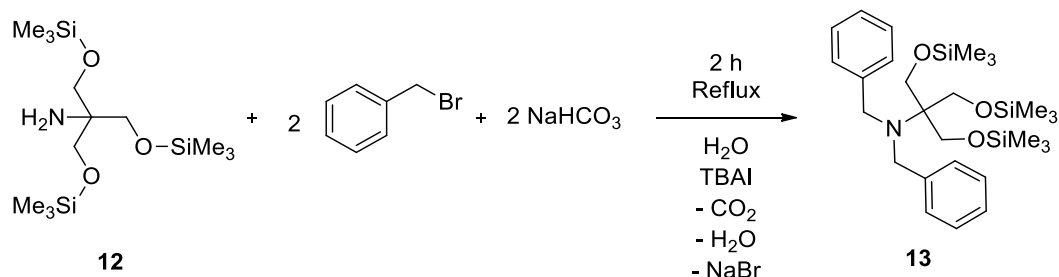
Die NMR-Spektren sprechen für eine hohe Reinheit der Zielverbindung und alle Signale konnten entsprechend ihrer chemischen Verschiebungen, Multiplizitäten und Integralverhältnisse eindeutig zugeordnet werden (Tabelle 19).

Tabelle 19: NMR-Signale der Zielverbindung **12**.

Verbindung	¹ H-NMR (500 MHz) / δ (ppm)	¹³ C-NMR (126 MHz) / δ (ppm)	²⁹ Si-NMR (99 MHz) / δ (ppm)
12 in CDCl ₃	3,40 (s, 6H); 1,52 (s, 2H); 0,08 (s, 27H).	63,95; 56,94; -0,45.	18,21.

3.3.2.7 Alkylierung an silyliertem Tris(hydroxymethyl)aminomethan

Die von WEIBEL^[218] und DUPRAZ^[219] beschriebene Syntheseroute zur Benzylierung von primären Aminen wurde auf silyliertes TRIS übertragen. Ziel war es, die sterische Hinderung durch H-Brücken der Aminofunktion zu unterbinden. In Schema 22 ist die allgemeine Reaktionsgleichung für Verbindung **13** dargestellt.



Schema 22: Reaktionsgleichung zur Synthese der von alkyliertem, silyliertem TRIS **13**.

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter wurden unter Schutzgas 1,645 g (19,58 mmol; 2,18 Äq.) Natriumhydrogencarbonat, 25 mL Wasser, 0,3087 g (0,84 mmol; 0,1 Äq.) Tetra-*n*-butylammoniumiodid (TBAI) sowie 3,021 g (8,95 mmol; 1,00 Äq.) silyliertes TRIS **12** vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Benzylbromid über einen Tropftrichter. Die Reaktionslösung wurde zwei Stunden refluxiert, sodass ein zweiphasiges Gemisch erhalten wurde. Es folgte eine Phasentrennung mittels Scheidetrichter sowie das Einengen zur Trockene der beiden Phasen. Auf diesem Wege wurden aus der wässrigen Phase ein farbloser Feststoff und aus der organischen Phase eine gelbliche Flüssigkeit gewonnen.

3.3.2.8 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung der gelblichen Flüssigkeit aus dem Rückstand der organischen Phase von Verbindung **13** erfolgte mittels ^1H -, ^{13}C und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie. In den Abbildungen 73-75 ist der in CDCl_3 aufgenommene Spektrensatz dargestellt.

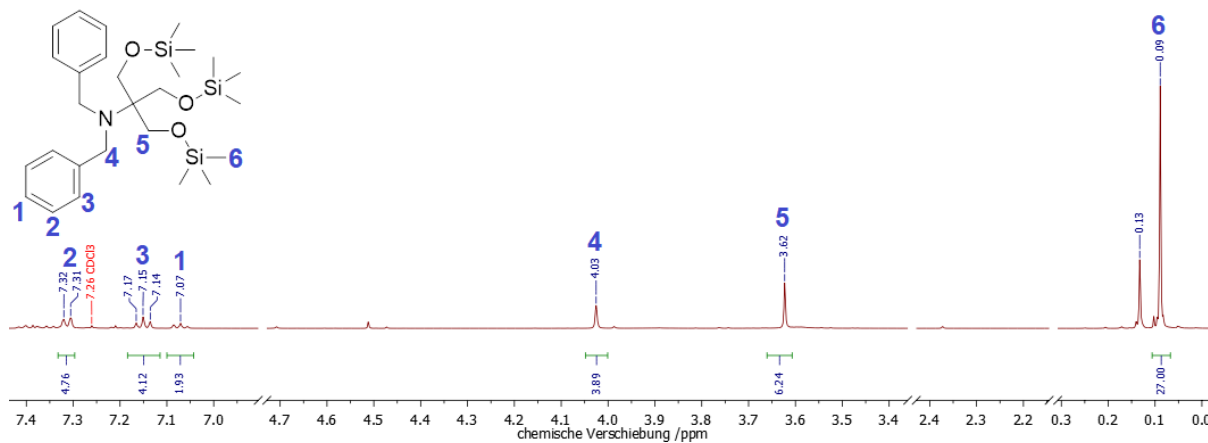


Abbildung 73: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **13**.

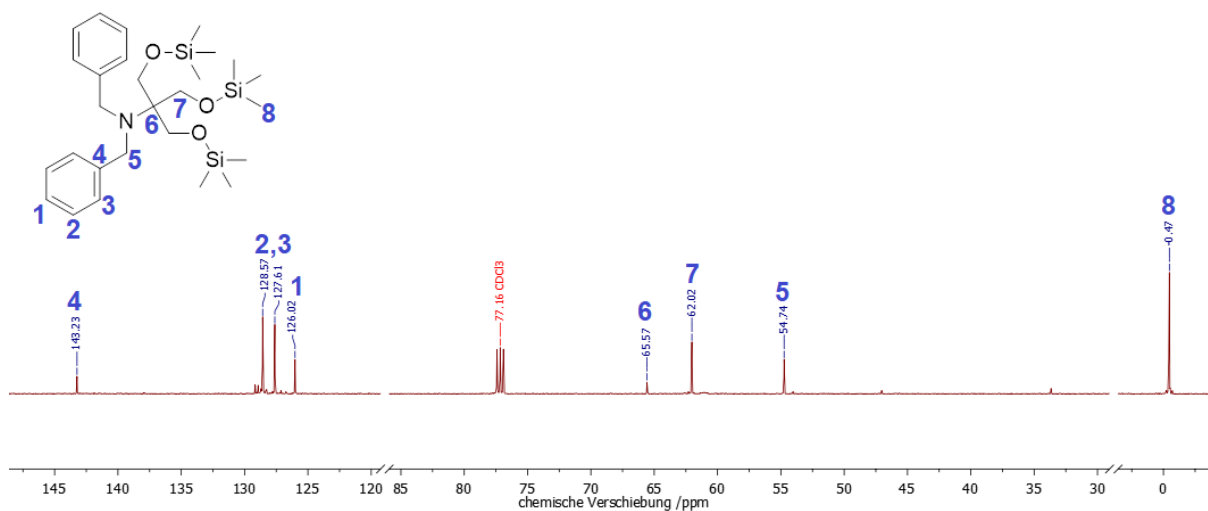


Abbildung 74: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung **13**.

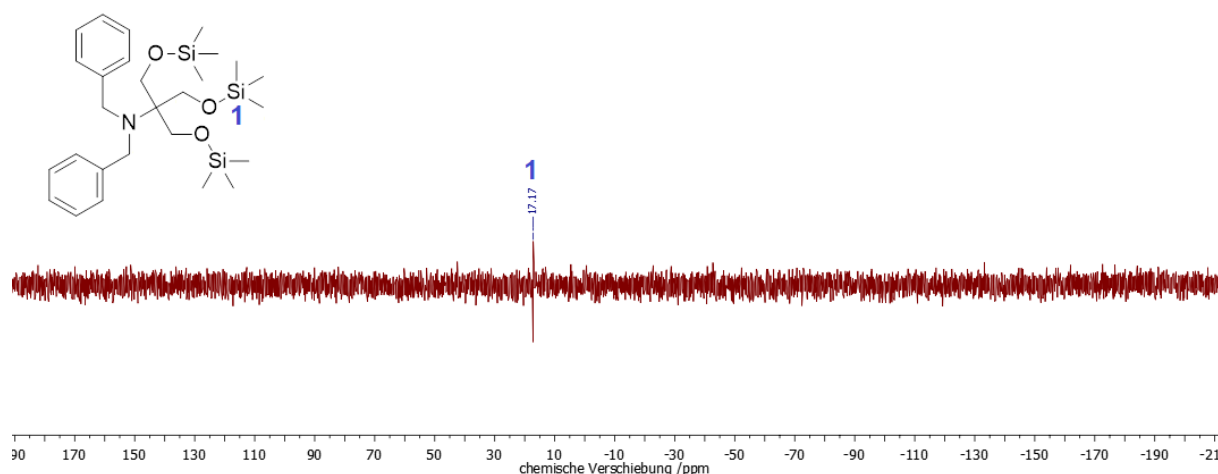


Abbildung 75: ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung **13**.

Anhand der NMR-Spektren ist zu bestätigen, dass Verbindung **13** erfolgreich synthetisiert werden konnte (Tabelle 20). Das Signal bei 0,13 ppm im ^1H -NMR-Spektrum deutet jedoch darauf hin, dass sich neben der Zielverbindung auch ein geringer Anteil an zwei- und einfach silyliertem TRIS in der Probe befindet.

Tabelle 20: NMR-Signale der Zielverbindung **13**.

Verbindung	^1H -NMR (500 MHz) / δ (ppm)	^{13}C -NMR (126 MHz) / δ (ppm)	^{29}Si -NMR (99 MHz) / δ (ppm)
13 in CDCl_3	7,31 (d, 4H); 7,15 (m, 4H); 7,07 (m, 2H); 4,03 (s, 4H); 3,62 (s, 6H); 0,09 (s, 27H).	143,23; 128,57; 127,61; 126,02; 65,57; 62,02; 54,74; -0,47.	17,17.

3.3.2.9 Charakterisierung mittels Massenspektrometrie

Zur Bestätigung der erfolgreichen Synthese von Verbindung **13** wurde zusätzlich ein EI-Massenspektrum aufgenommen, aus dem folgende Daten ermittelt wurden:

$$\text{EI (MS) [M-H]} = 516 \text{ m/z}$$

$$\text{EI (MS) [M-CH}_3] = 502 \text{ m/z}$$

3.3.2.10 Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Charakterisierung des in Kapitel 3.3.2.7 beschriebenen Rückstands aus der wässrigen Phase wurden zwei Röntgenpulverdiffraktogramme unmittelbar nach der Synthese sowie nach sechs

Wochen (Abbildung 76) aufgenommen. Die Reflexlagen im Diffraktogramm nach der Synthese der isolierten Probe stimmen mit denen von NaBr überein.^[243] Nach sechs Wochen lag NaBr·2H₂O vor.^[244] Die Ergebnisse dieser röntgendiffraktometrischen Untersuchungen bestätigen den erfolgreichen Verlauf der Synthese von Verbindung **13**.

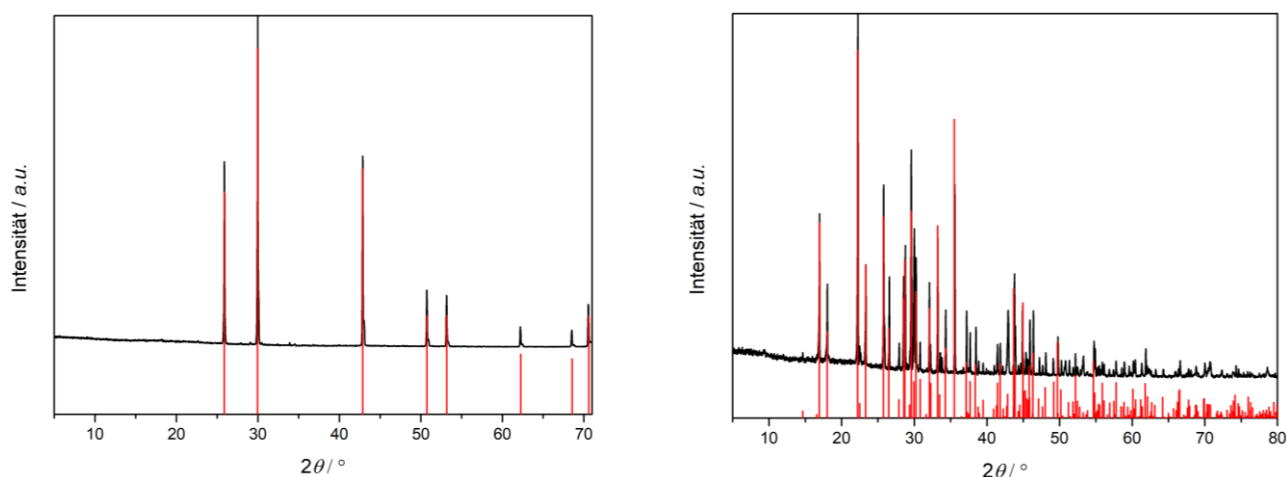
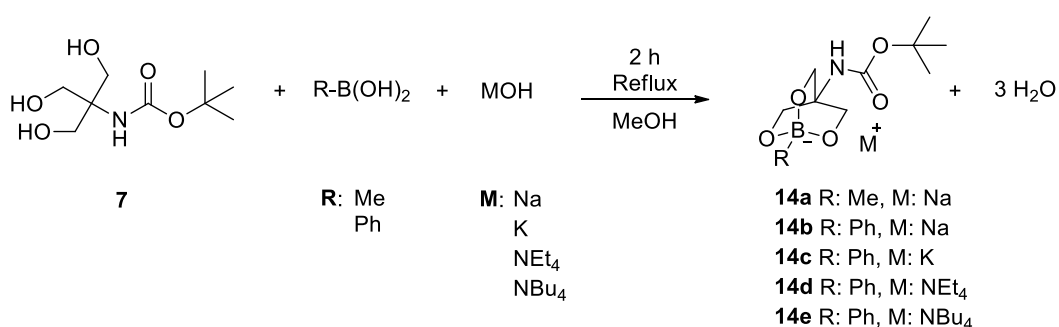


Abbildung 76: Diffraktogramme des aus der wässrigen Phase erhaltenen Rückstands, links: unmittelbar nach Synthese, darunter Reflexlagen von NaBr^[243], rechts: nach sechs Wochen, darunter Reflexlagen von NaBr·2H₂O.^[244]

3.3.2.11 Synthese der *M*-Triolboratsalze mit Boc-geschütztem Tris(hydroxymethyl)aminomethan

Boc-geschütztes TRIS **7** (Kapitel 3.3.2.1) wurde in Methanol mit verschiedenen Boronsäuren und Hydroxiden zu Triolboratsalzen mit endständiger Boc-geschützter Aminogruppe umgesetzt. Schema 23 zeigt die Reaktionsgleichung für die einstufige Synthese.



Schema 23: Reaktionsgleichung zur Synthese der *M*-Triolboratsalze **14a-14e** aus Boc-geschütztem TRIS **7**.

Die jeweilige Boronsäure, das Hydroxid und Boc-geschütztes TRIS **7** wurden in äquimolaren Mengen in einem Einhalskolben vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Methanol. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Produkte wurden jeweils als Feststoffe erhalten und

anschließend in kaltem Toluol aufgenommen, um unerwünschte Nebenprodukte in Lösung abzutrennen. Die in Toluol gefällten Feststoffe wurden isoliert und zwei Stunden im Hochvakuum getrocknet. In Tabelle 21 sind die Einwaagen für die erhaltenen Verbindungen **14a-14e** gezeigt.

Tabelle 21: Zur Synthese der Verbindungen **14a-14e** eingesetzte Edukte und Lösemittel.

.Verbindung	Methanol	Boc-geschütztes TRIS	Boronsäure	Hydroxid
		7		
14a	7,5 mL	0,49 g (2,25 mmol)	MeB(OH)₃ : 0,14 g (2,25 mmol)	NaOH : 0,09 g (2,25 mmol)
14b	16,5 mL	1,00 g (4,52 mmol)	Ph-B(OH)₂ : 0,55 g (4,52 mmol)	NaOH : 0,18 g (4,52 mmol)
14c	18,5 mL	0,99 g (4,52 mmol)	Ph-B(OH)₂ : 0,55 g (4,52 mmol)	KOH : 0,25 g (4,52 mmol)
14d	12 mL	1,00 g (4,52 mmol)	Ph-B(OH)₂ : 0,55 g (4,52 mmol)	NEt₄OH : 0,66 g (4,52 mmol)
14e	16,5 mL	1,00 g (4,52 mmol)	Ph-B(OH)₂ : 0,55 g (4,52 mmol)	NBu₄OH : 1,17 g (4,52 mmol)

3.3.2.12 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Verbindungen **14a-14e** erfolgte mittels ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie. In den Abbildungen 77-79 ist beispielhaft der in DMSO-*d*₆ aufgenommene Spektrensatz von Tetraethylammonium-4-((tert-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14d** dargestellt.

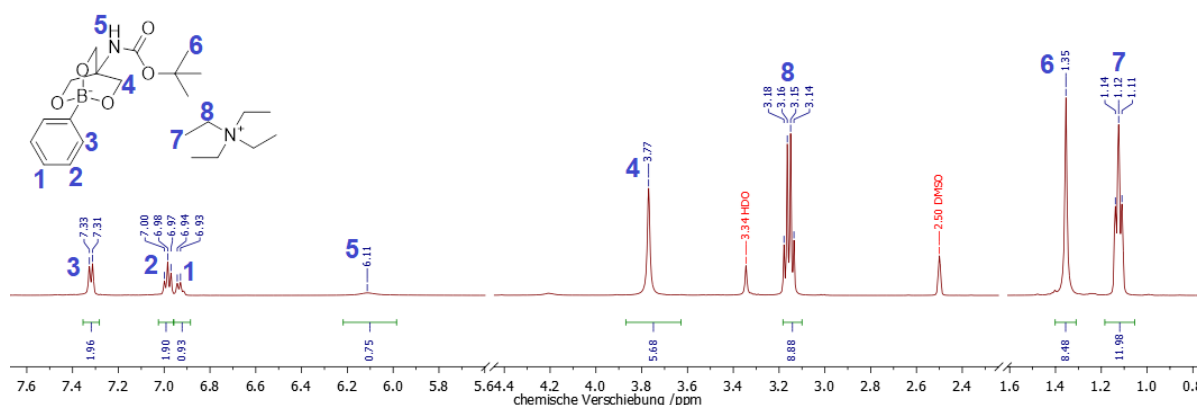


Abbildung 77: ¹H-NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-((tert-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14d**.

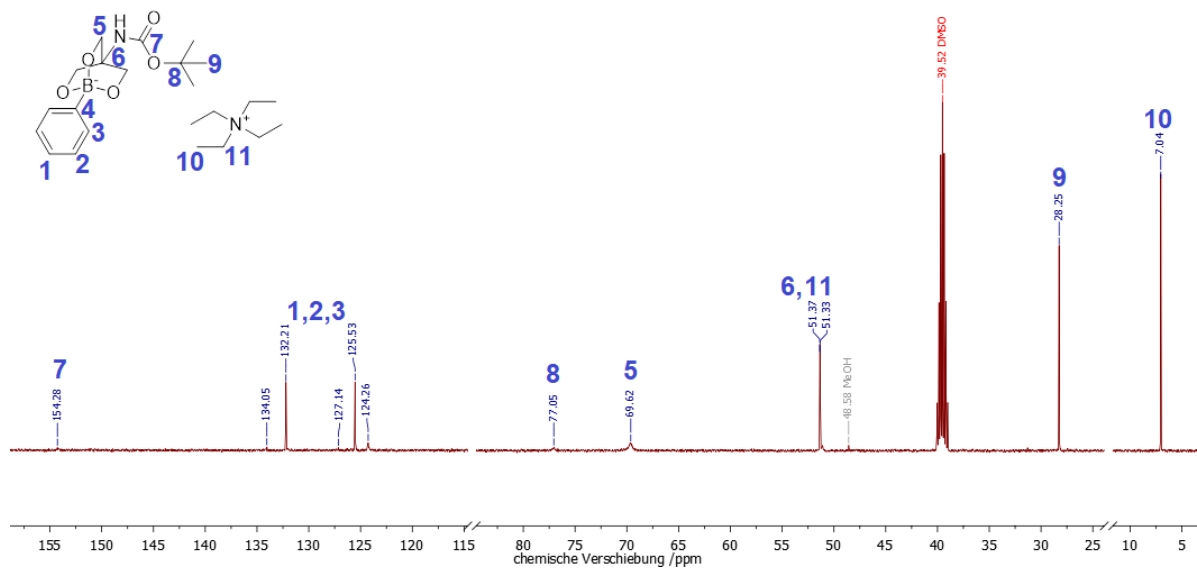


Abbildung 78: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-((tert-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14d**.

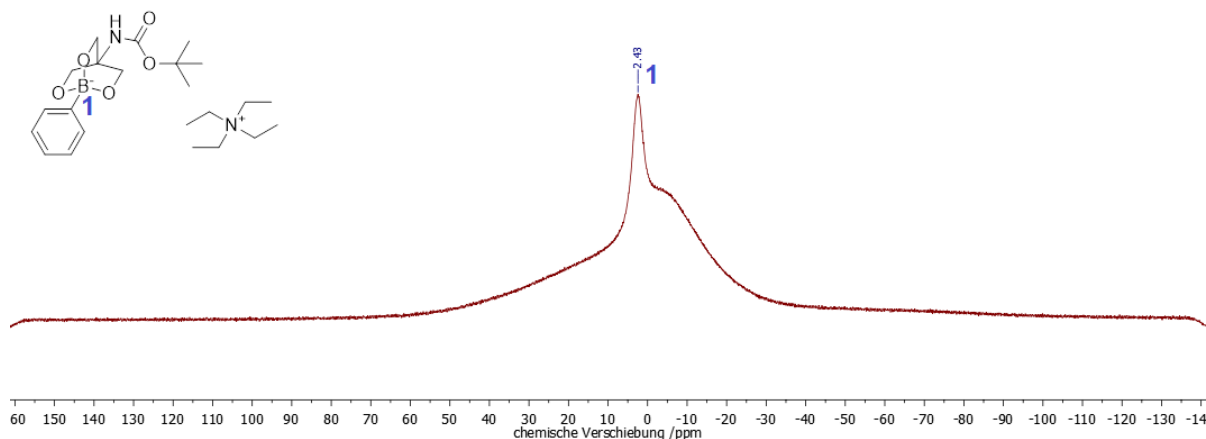


Abbildung 79: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-((tert-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14d**.

Die Spektren ließen darauf schließen, dass Tetraethylammonium-4-((tert-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14d** in hoher Reinheit synthetisiert worden war. Im Vergleich zu den Reaktionen in Wasser, deren Produkte aufgrund geringerer Reinheiten hier nicht gezeigt werden, führten die Umsetzungen in Methanol zu reineren Produkten. Aufgrund der besseren Löslichkeit der Edukte in Methanol und aufgrund der geringeren Reaktionstemperatur konnten höhere Reinheiten erzielt werden. Anhand der NMR-Spektren wurde zudem deutlich, dass die Synthesen mit Phenylboronsäure zu den Verbindungen **14b-14e** (Anhang, Abbildungen 227-235) erfolgreicher verliefen als mit Methylboronsäure (Natrium-4-((tert-butoxycarbonyl)amino)-1-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14a**, Anhang, Abbildungen 224-226). Dies äußerte sich darin, dass das ^{13}C -NMR-Spektrum des Produktes nicht eindeutig ausgewertet werden konnte. Auch fehlte

das Signal des Protons am sekundären Amin im ^1H -NMR-Spektrum. In Tabelle 22 sind die den Zielverbindungen zugeordneten Signale der Verbindungen **14a-14e** zusammengefasst.

Tabelle 22: NMR-Signale der Zielverbindungen **14a-e**.

Verbindung	^1H -NMR (500 MHz) / δ (ppm)	^{13}C -NMR (126 MHz) / δ (ppm)	^{11}B -NMR (160 MHz) / δ (ppm)
14a in DMSO- d_6	4,02 (s, 1H); 3,63 (d, 3H); 3,45 (d, 3H); 1,32 (s, 6H); 1,11 (s, 9H).	Keine eindeutige Zuordnung aufgrund vielfältiger Signale möglich	2,57 (s).
14b in DMSO- d_6	7,30 (d, 2H); 6,97 (t, 2H); 6,92 (t, 1H); 6,09 (s, 1H); 3,77 (s, 6H); 1,35 (s, 9H).	154,22 (s); 132,12 (s); 125,52 (s); 124,12 (s); 69,99 (s); 50,92 (s); 28,27 (s).	1,82 (s).
14c in DMSO- d_6	7,33 (d, 2H); 7,00 (t, 2H); 6,95 (t, 1H); 6,15 (s, 1H); 3,78 (s, 6H); 1,36 (s, 9H).	154,27 (s); 132,21 (s); 125,68 (s); 124,49 (s); 77,11 (s); 69,38 (s); 51,21 (s); 28,27 (s).	2,43 (s).
14d in DMSO- d_6	7,32 (d, 2H); 6,98 (t, 2H); 6,94 (t, 1H); 6,11 (s, 1H); 3,77 (s, 6H); 3,16 (q, 8H); 1,35 (s, 9H); 1,12 (t, 12H).	154,28 (s); 132,21 (s); 125,53 (s); 124,26 (s); 69,62 (s); 51,35 (d); 48,58 (s); 28,25 (s); 7,04 (s).	2,43 (s).
14e in DMSO- d_6	7,30 (d, 2H); 6,96 (t, 2H); 6,90 (t, 1H); 6,05 (s, 1H); 3,76 (s, 6H); 3,14 (t, 8H); 1,55 (q, 8H); 1,35 (s, 9H); 1,31 (q, 8H); 0,93 (t, 12H).	154,18 (s); 132,13 (s); 125,39 (s); 123,92 (s); 70,08 (s); 57,48 (t); 50,88 (s); 28,24 (s); 23,05 (s); 19,19 (s); 13,48 (s).	1,42 (s).

3.3.2.13 Charakterisierung mittels Massenspektrometrie

Für die Verbindungen **14a-e** wurden zur Bestätigung der erfolgreichen Syntheseverläufe zusätzlich ESI-Massenspektren aufgenommen, aus denen folgende Daten ermittelt wurden. Die Detektion des Triolborat-Anions sowie der jeweiligen Tetraalkylammonium-Kationen bestätigt eine erfolgreiche Synthese.

Verbindung **14a**: ESI_{negative} (MS) [M] = 244,14 m/z, ESI_{positive} (MS) [MNa+nH] = 268,02 m/z

Verbindung **14b**: ESI_{negative} (MS) [M] = 306,15 m/z, ESI_{positive} (MS) [MNa+nH] = 330,15 m/z

Verbindung **14c**: ESI_{negative} (MS) [M] = 306,15 m/z

Verbindung **14d**: ESI_{negative} (MS) [M] = 306,15 m/z, ESI_{positive} (MS) [(C₂H₅)₄N] = 130,16 m/z

Verbindung **14e**: ESI_{negative} (MS) [M] = 306,15 m/z, ESI_{positive} (MS) [(C₄H₉)₄N] = 242,28 m/z

3.3.2.14 Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Natrium-4-((tert-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14b** war kristallin (Abbildung 80). Da diese Verbindung bisher nicht bezüglich ihrer Kristallstruktur beschrieben wurde, kann das Pulverdiffraktogramm nicht mit Literaturangaben verglichen werden.

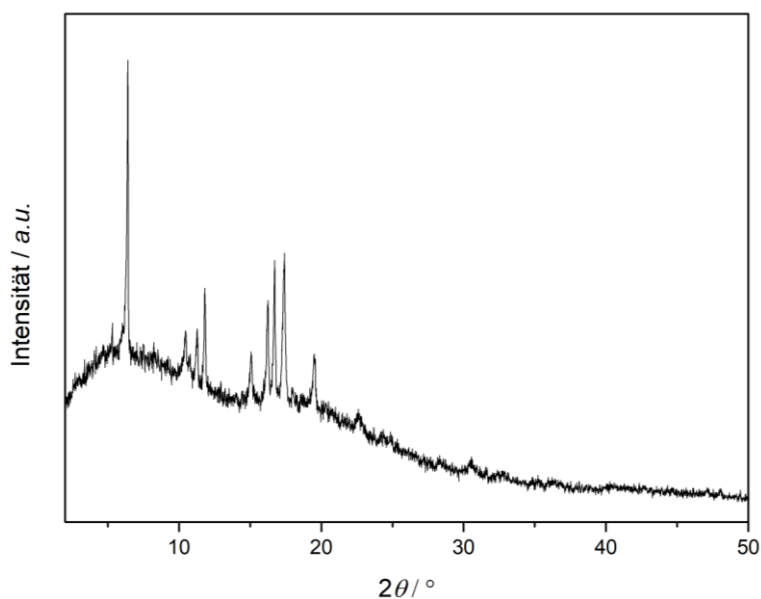


Abbildung 80: Diffraktogramm von Natrium-4-((tert-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14b**.

3.3.2.15 Synthese von *N*-Triolboratsalzen mit silyliertem Tris(hydroxymethyl)aminomethan

Silyliertes TRIS **12** wurde mit verschiedenen Boronsäuren und Tetraethylammoniumhydroxid zu *N*-Triolboratsalzen umgesetzt. Die Synthesen erfolgten wie in Schema 24 gezeigt.

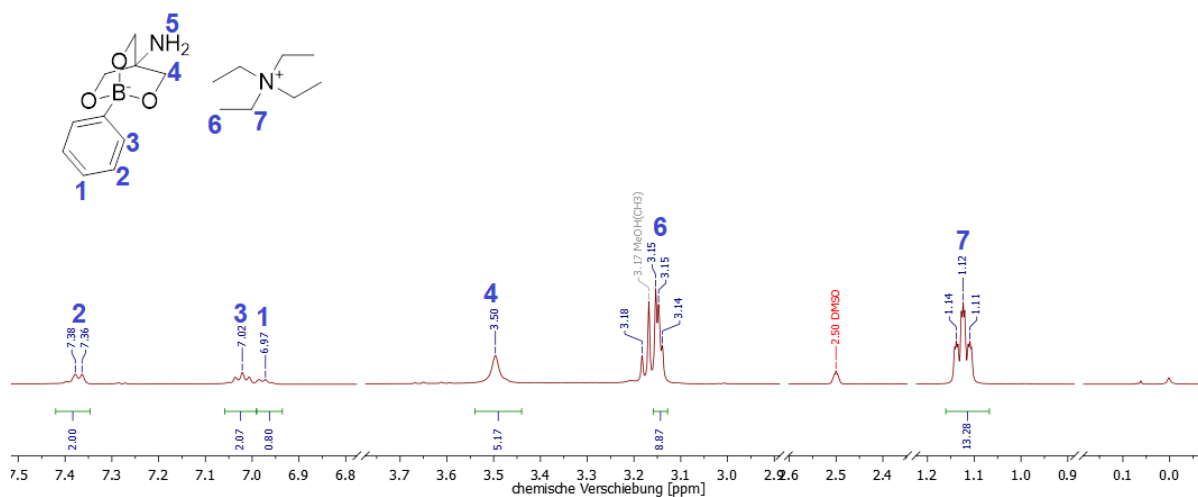


Abbildung 81: ^1H -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-amino-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **15b**.

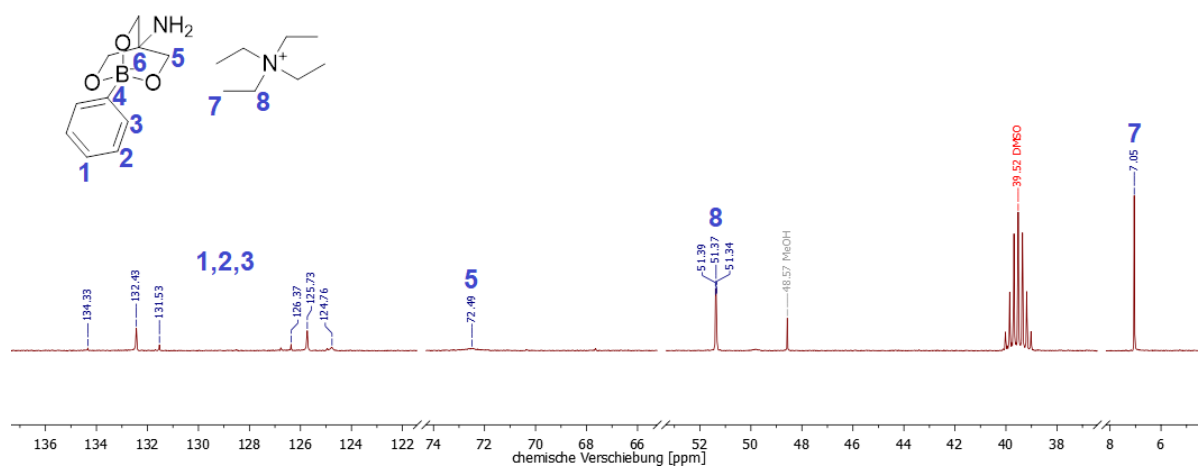


Abbildung 82: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-amino-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **15b**.

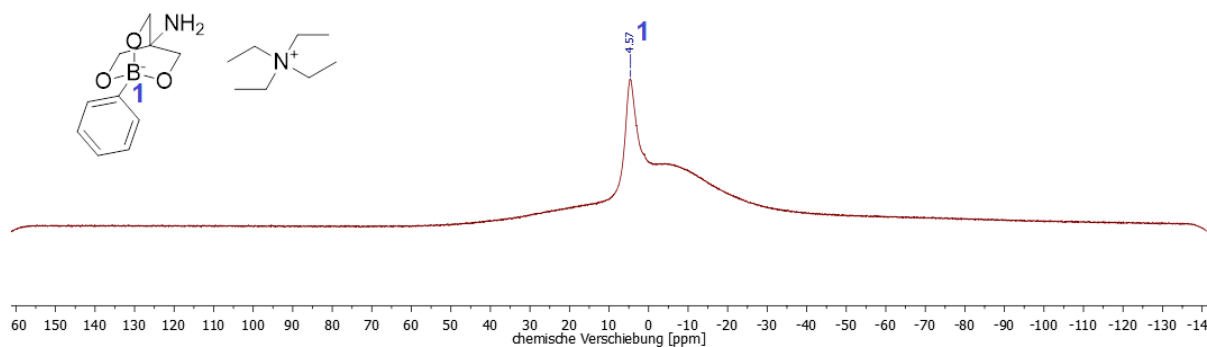


Abbildung 83: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-amino-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **15b**.

Anhand des ^1H -NMR-Spektrums von Tetraethylammonium-4-amino-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **15b** wird deutlich, dass sich bis auf die Protonen der Aminogruppe alle Signale gemäß ihrer chemischen Verschiebung und Integralverhältnisse wie erwartet zuordnen lassen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ließ sich nicht vollständig auswerten, was jedoch nur einen geringen

Anteil der Signale im Tieffeld betraf. Mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie wurde ein Spektrum mit einem scharfen Signal erhalten, was für die Bildung eines vierfach gebundenen Bors sprach. Für Verbindung **15a** kann ein leichter Überschuss des Kations im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden, zusätzlich zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum zwei scharfe Signale (Anhang, Abbildungen 236-238). Es kann sich um vierfach gebundene Boratome in Form der Zielverbindung und $\text{CH}_3\text{B}(\text{OH})_3\text{NEt}_4$ handeln. In Tabelle 24 sind die den Zielverbindungen zugeordneten Signale der kernresonanzspektroskopischen Charakterisierungen der Verbindungen **15a-b** zusammengefasst.

Tabelle 24: NMR-Signale der Zielverbindungen **15a-b**.

Verbindung	^1H -NMR (500 MHz) / δ (ppm)	^{13}C -NMR (126 MHz) / δ (ppm)	^{11}B -NMR (160 MHz) / δ (ppm)
15a in DMSO- d_6	3,35 (s, 6H); 3,21 (q, 8H); 1,16 (tt, 12H); -0,76 (s, 3H).	73,87 (s); 51,43 (t); 7,08 (s).	5,67 (s); 4,11 (s) – zwei scharfe Signale, nicht eindeutig zuzuordnen.
15b in DMSO- d_6	7,37 (d, 2H); 7,02 (t, 2H); 6,97 (s, 1H); 3,50 (s, 5H); 3,15 (q, 9H); 1,12 (t, 13H).	134,33 (s); 132,43 (s); 131,53 (s); 126,37 (s); 125,73 (s); 124,76 (s) – Signale im Tieffeld nicht eindeutig zuzuordnen; 72,49 (s); 51,37 (t); 7,05 (s).	4,57 (s).

3.3.2.17 Charakterisierung mittels Massenspektrometrie

Aufgrund der unklaren Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden von den Verbindungen **15a-b** Massenspektren aufgenommen, aus denen folgende Daten ermittelt wurden:

Verbindung **15a**: $\text{ESI}_{\text{negative}}$ (MS) [M] = 144,08 m/z, $\text{ESI}_{\text{positive}}$ (MS) [$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}$] = 130,16 m/z

Verbindung **15b**: $\text{ESI}_{\text{negative}}$ (MS) [M] = 206,10 m/z, $\text{ESI}_{\text{positive}}$ (MS) [$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}$] = 130,16 m/z

Mithilfe der Massenspektrometrie können die Anionen nachgewiesen und somit die Bildung von *N*-Triolboratsalzen mit endständiger Aminogruppe ausgehend von silyliertem TRIS **12** bestätigt werden.

3.3.2.18 Schlussfolgerungen

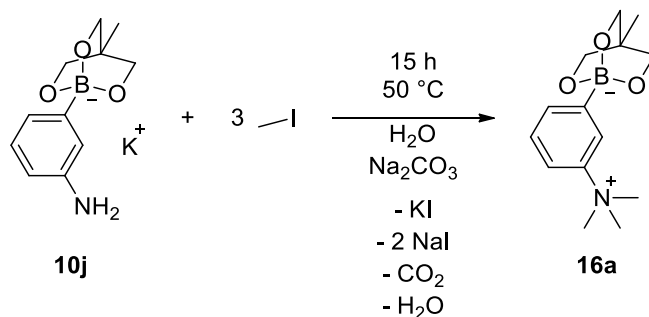
Der erfolgreiche Zugang zu verschiedenen *N*-Triolboratsalzen unter Einsatz der Schutzgruppen Boc sowie Me_3SiO konnte erstmals realisiert werden. Zunächst wurde eine optimierte Syntheseroute für die Herstellung von Boc-TRIS **7** entwickelt. Für diese Verbindung konnte neben der erfolgreichen

Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie außerdem die Kristallstruktur durch Einkristalldiffraktometrie bestimmt werden. Diese Verbindung weist intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auf. Außerdem wurde erstmals silyliertes TRIS **12** unter optimierten Synthesebedingungen hergestellt. Die neue Syntheseroute zeichnet sich im Vergleich zu der einzigen früher beschriebenen^[228] durch mildere Reaktionsbedingungen sowie günstigere Edukte aus. Für den potenziellen Zugang zu Triolboratsalzen mit sperrigen Resten am endständigen Stickstoffatom konnte die erfolgreiche Alkylierung des silylierten TRIS mit zwei Benzylgruppen zu Verbindung **13** realisiert werden. Die Bildung der *N*-Triolboratsalze **14a-14e** aus Boc-TRIS **7**, verschiedenen Boronsäuren, Alkalimetall- und Tetraalkylammoniumhydroxiden wurde erstmals mit einer einfachen Syntheseroute und anschließender Aufreinigung beschrieben. Hierbei zeichneten sich insbesondere die *N*-Triolboratsalze aus Phenylboronsäure **14b-14e** durch eine hohe Reinheit aus. Der Zugang zu Triolboratsalzen mit endständiger NH₂-Gruppe (Verbindungen **15a** und **15b**) konnte durch die Synthese aus silyliertem TRIS, Tetraethylammoniumhydroxid und verschiedenen Boronsäuren gezeigt werden, wobei in den Produkten neben der Zielverbindung noch geringfügige Verunreinigungen vorlagen. Für die sterische Hinderung durch Wasserstoffbrückenbindungen, die die Bildung von Triolboratsalzen mit einer freien Aminogruppe wie von TAYLOR *et al.*^[66] beschrieben erschweren, konnte eine alternative Syntheseroute aufgezeigt werden.

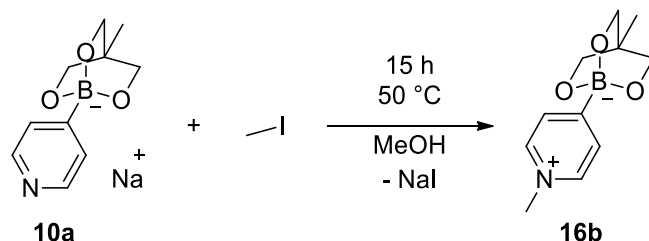
3.3.3 Synthese von auf *N*-Triolboratsalzen basierenden Zwitterionen

3.3.3.1 Synthese aus *N*-Aryltriolboratsalzen

Im Folgenden wird die Synthese von Zwitterionen ausgehend von *N*-Aryltriolboratsalzen (Kapitel 3.3.1.1) durch Alkylierung mit Methyljodid beschrieben. Schema 25 zeigt die Reaktionsgleichung für die Synthese des Zwitterions **16a** aus Verbindung **10j**, Schema 26 die des Zwitterions **16b** aus Verbindung **10a**.



Schema 25: Reaktionsgleichung zur Synthese des Zwitterions 4-Methyl-1-(3-(trimethylammonium)phenyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **16a**.



Schema 26: Reaktionsgleichung zur Synthese des Zwitterions 4-Methyl-1-(4-methylpyridinium)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **16b**.

Das jeweilige *N*-Triolboratsalz wurde in einem Einhalskolben in Lösemittel vollständig gelöst, wobei 0,8 Äquivalente Natriumcarbonat zugegeben wurden. Im Anschluss erfolgte die Zugabe von Methyljodid, woraufhin 15 h bei 50 °C gerührt wurde. Die Reaktionslösung wurde zur Trockene eingengt und ein Niederschlag durch die Zugabe von Aceton gefällt und abgesaugt. Für die Aufreinigung von 4-Methyl-1-(4-methylpyridinium)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **16b** wurde die Reaktionslösung vollständig zur Trockene eingengt. Nach beiden Umsetzungen wurden viskose, farblos-bräunliche Feststoffe erhalten. In Tabelle 25 sind die Einwaagen für die Synthesen der Verbindungen **16a** und **16b** gezeigt.

Tabelle 25: Zur Synthese der Verbindungen **16a** und **16b** eingesetzte Edukte und Lösemittel.

Verbindung	Lösemittel	<i>N</i> -Triolboratsalz	Methyljodid	Na ₂ CO ₃
16a	H ₂ O: 50 mL	10j : 0,5 g (1,929 mmol; 1,00 Äq.)	0,822 g (5,788 mmol; 3,00 Äq.)	0,164 g (1,544 mmol; 0,8 Äq.)
16b	MeOH: 40 mL	10a : 1 g (4,366 mmol; 1,00 Äq.)	0,619 g (4,366 mmol; 1,00 Äq.)	/

3.3.3.2 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Verbindungen **16a** und **16b** erfolgte mittels ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie. In den Abbildungen 84-86 ist beispielhaft der in D₂O aufgenommene Spektrensatz von 4-Methyl-1-(4-methylpyridinium)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **16b** dargestellt.

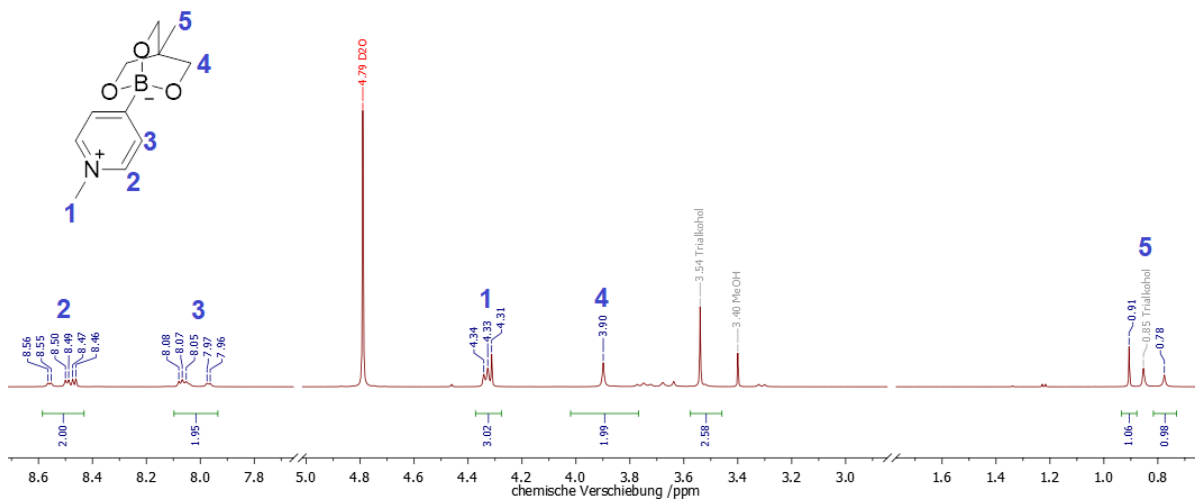


Abbildung 84: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-Methyl-1-(4-methylpyridinium)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **16b**.

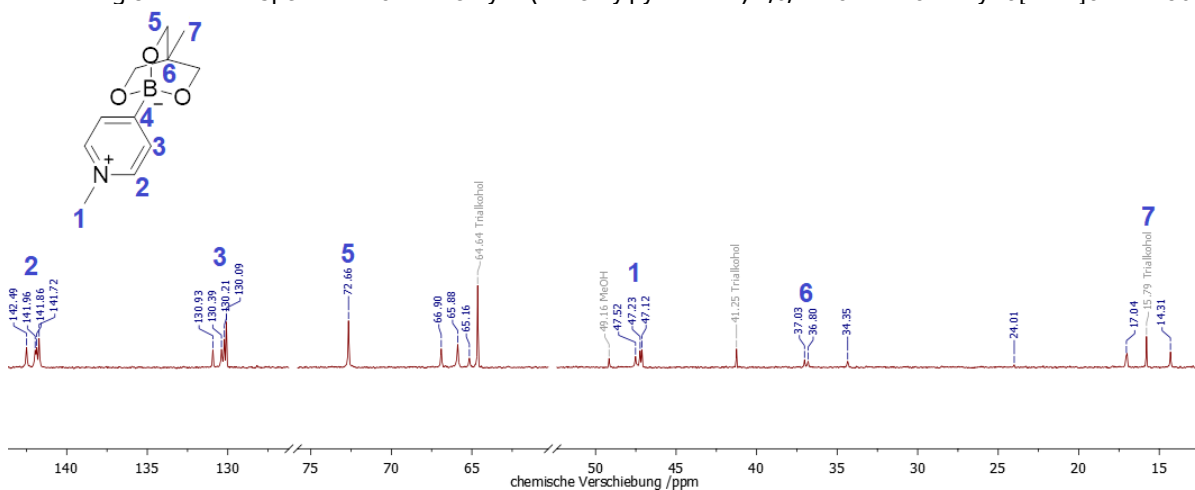


Abbildung 85: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 4-Methyl-1-(4-methylpyridinium)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **16b**.

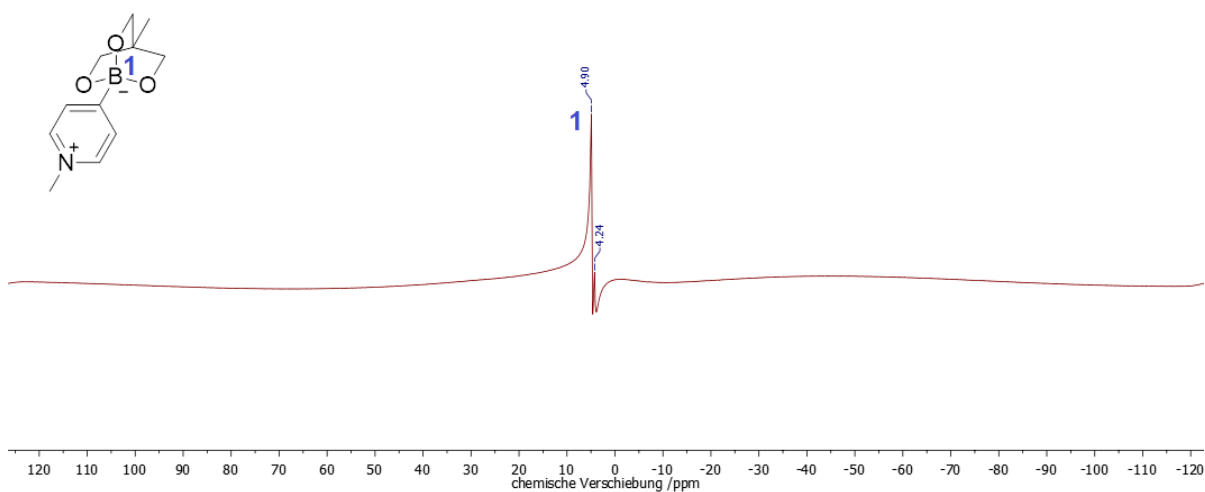


Abbildung 86: $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von 4-Methyl-1-(4-methylpyridinium)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **16b**.

Wegen des Auftretens des Triplets bei 4,33 ppm im ^1H -NMR-Spektrum und des Triplets im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 47,23 ppm war von einer erfolgreichen Alkylierung des Stickstoffs auszugehen. Anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde zudem deutlich, dass sich neben der Zielverbindung eine weitere, ähnliche Komponente im Rückstand befinden musste, denn die Signale im aromatischen Bereich sowie im Hochfeld traten zweifach auf. Aufgrund der schwierigen Zuordnung der Signale werden die NMR-Spektren für Verbindung **16a** im Anhang (Abbildungen 239-241) gezeigt.

3.3.3.3 Charakterisierung mittels Massenspektrometrie

Die Produkte **16a** und **16b** wurden mittels Massenspektrometrie charakterisiert, aus der folgende Daten ermittelt wurden:

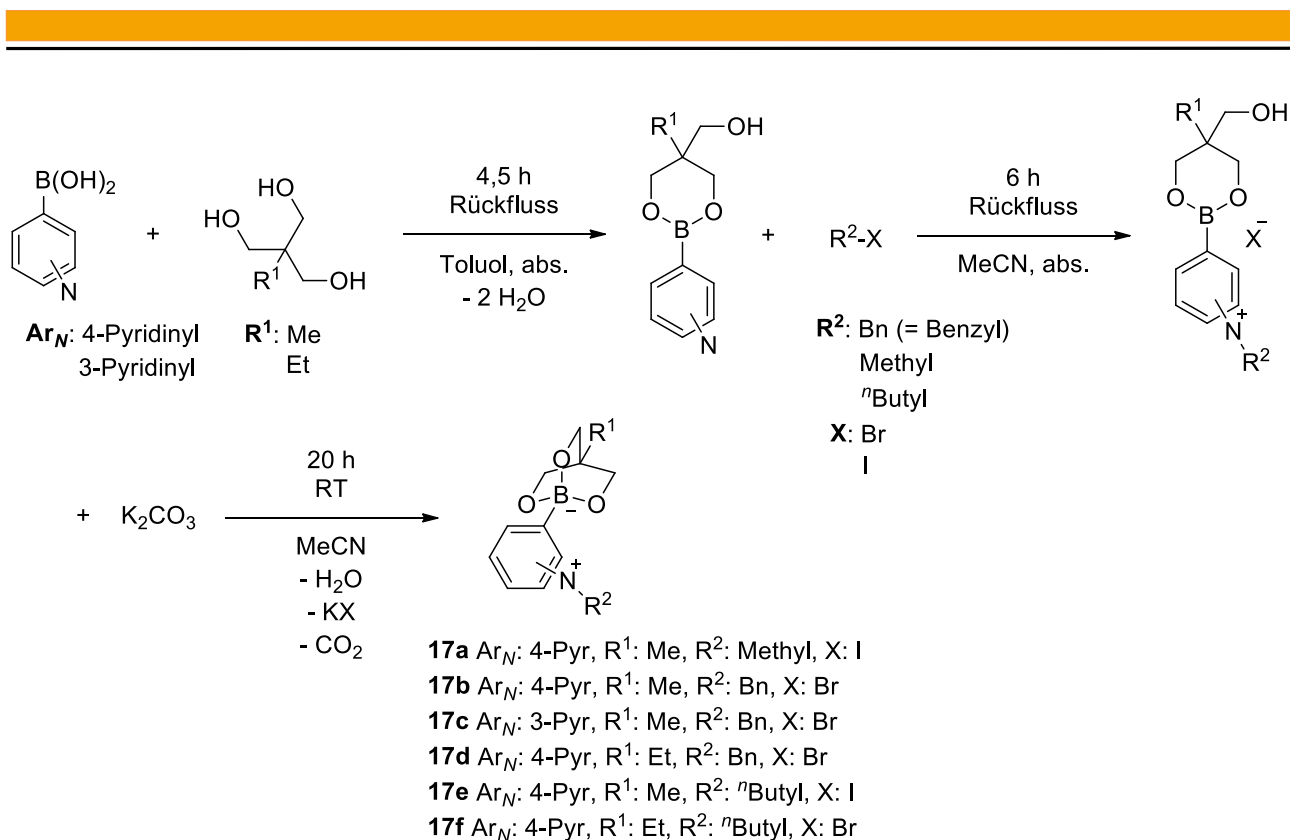
Verbindung **16a**: $\text{ESI}_{\text{positive}}$ (MS) [$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{BNO}_3$, $\text{M}+\text{nH}$] = 264,18 m/z

Verbindung **16b**: $\text{ESI}_{\text{positive}}$ (MS) [$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BNO}_3$, $\text{M}+\text{nH}$] = 222,13 m/z

Anhand dieser Ergebnisse kann die erfolgreiche Synthese und das Vorliegen des jeweiligen Zwitterions bestätigt werden.

3.3.3.4 Synthese aus *N*-Pyridinylboronsäuren

Neben der Synthese von Zwitterionen aus *N*-Aryltriolboratsalzen wurden verschiedene Derivate auf einem dreistufigen Reaktionsweg in Anlehnung an die Synthesevorschriften von VAUGHAN *et al.*^[195] hergestellt. Ausgehend von 3- und 4-Pyridinylboronsäure konnten durch Kondensationsreaktionen mit Trialkoholen Zwischenstufen synthetisiert werden, die wiederum mit verschiedenen Alkylbromiden und -iodiden zu Ammoniumderivaten umgesetzt wurden. Nach Zugabe von Kaliumcarbonat erfolgte der Ringschluss zu zyklischen Zwitterionen. Schema 27 zeigt die Reaktionsgleichung für den dreistufigen Syntheseweg der Zwitterionen **17a-f**.



Schema 27: Reaktionsgleichung zur Synthese der Zwitterionen **17a-17f**.

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Wasserabscheider wurden die jeweilige Pyridinylboronsäure und der Trialkohol unter Schutzgas äquimolar in absolutiertem Toluol vorgelegt und 4,5 h zum Sieden erhitzt. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, woraufhin ein farbloser Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde im Folgenden in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter unter Schutzgas vorgelegt und in absolutiertem Acetonitril suspendiert. Das jeweilige Alkylhalogenid wurde äquimolar über den Tropftrichter langsam dazugegeben. Nachdem die Reaktionslösung sechs Stunden zum Rückfluss erhitzt wurde, folgte das Einengen zur Trockene, woraufhin ein kristallines, hygroskopisches Pulver erhalten wurde. Im letzten Reaktionsschritt wurde dieses in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler äquimolar mit Kaliumcarbonat vorgelegt und in Acetonitril suspendiert. Die Suspension wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt und zur Trockene eingengt, sodass ein harzartiger Rückstand erhalten wurde. Bei der Umsetzung zu 1-(4-Benzylpyridinium)-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-bora-bicyclo[2.2.2]octan **17b** wurde dieser mit Ethanol gewaschen, das Lösemittel entfernt und ein farbloser Rückstand erhalten. In Tabelle 26 sind die Edukte und Lösemittel für die erhaltenen Verbindungen **17a-17f** gezeigt. Hierbei beziehen sich die Einwaagen für die zweite und dritte Reaktionsstufe äquimolar auf das isolierte Produkt der Vorstufen, wobei auch Ausbeuten >100 % für Zwischenstufen berücksichtigt wurden.

Tabelle 26: Zur Synthese der Verbindungen **17a-17f** eingesetzte Edukte und Lösemittel.

Verbindung	Ar _N - Boronsäure	Trialkohol	Toluol	Alkyl- halogenid	MeCN 2. Stufe	K ₂ CO ₃	MeCN 3. Stufe
17a	4-Pyr: 1 g (8,13 mmol)	TME: 0,98 g (8,13 mmol)	15 mL	MeI: 1,11 g (7,79 mmol)	15 mL	1,08 g (7,79 mmol)	/*
17b	4-Pyr: 3 g (24,4 mmol)	TME: 2,93 g (24,4 mmol)	45 mL	BnBr: 2,53 g (14,77 mmol)	60 mL	1,85 g (13,36 mmol)	74 mL
17c	3-Pyr: 0,23 g (1,85 mmol)	TME: 0,22 g (1,85 mmol)	7 mL	BnBr: 0,33 g (1,97 mmol)	10 mL	0,18 g (1,32 mmol)	8 mL
17d	4-Pyr: 2 g (16,27 mmol)	TMP: 2,18 g (16,27 mmol)	30 mL	BnBr: 2,94 g (17,19 mmol)	92 mL	1,38 g (9,97 mmol)	50 mL
17e	4-Pyr: 1,5 g (12,20 mmol)	TME: 1,47 g (12,20 mmol)	25 mL	ⁿ BuI: 1,78 g (9,66 mmol)	50 mL	1,04 g (7,54 mmol)	38 mL
17f	4-Pyr: 2 g (16,27 mmol)	TMP: 2,18 g (16,27 mmol)	30 mL	ⁿ BuBr: 1,55 g (11,31 mmol)	57 mL	1,25 g (9,07 mmol)	45 mL

*Die Synthese von Verbindung **17a** wurde in einer Eintopfreaktion ohne Isolierung der Zwischenstufe durchgeführt.

3.3.3.5 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Verbindungen **17a-17f** erfolgte mittels ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie. In den Abbildungen 87-89 ist beispielhaft der aufgenommene Spektrensatz von 1-(4-Benzylpyridinium)-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17b** in DMSO-*d*₆ dargestellt.

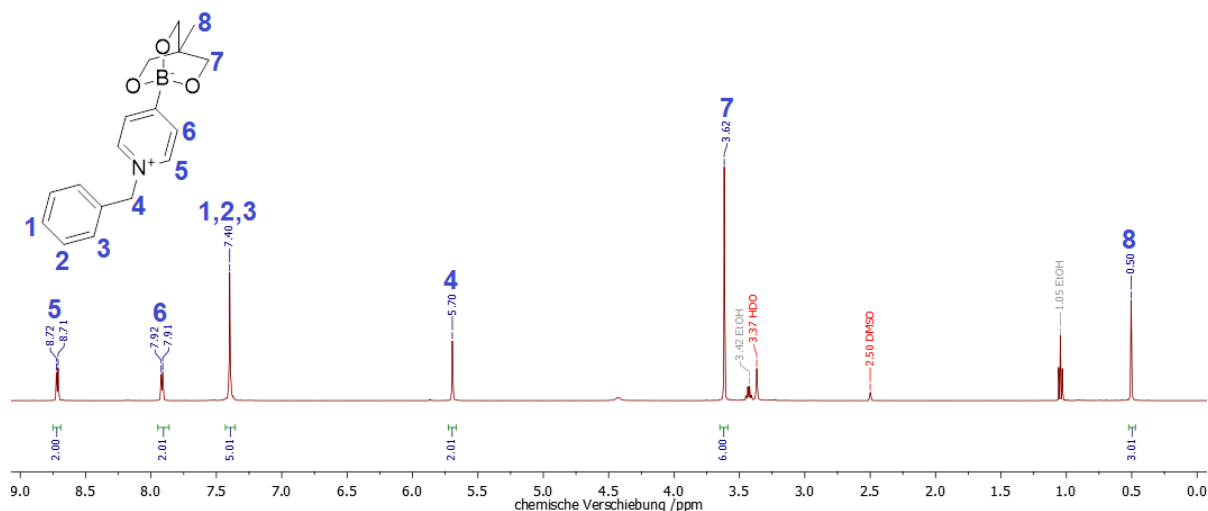


Abbildung 87: ¹H-NMR-Spektrum von 1-(4-Benzylpyridinium)-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17b**.

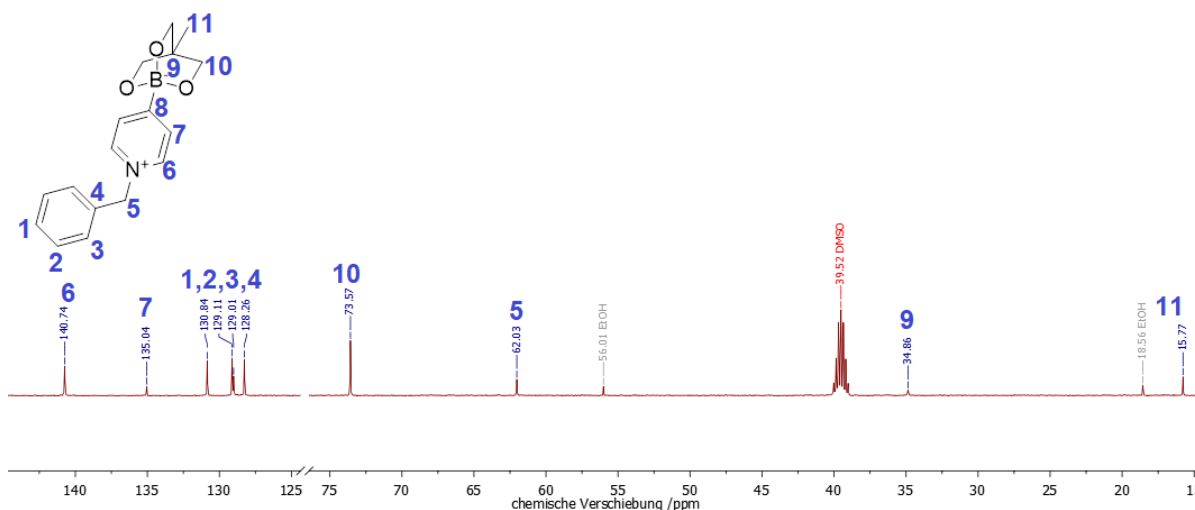


Abbildung 88: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1-(4-Benzylpyridinium)-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17b**.

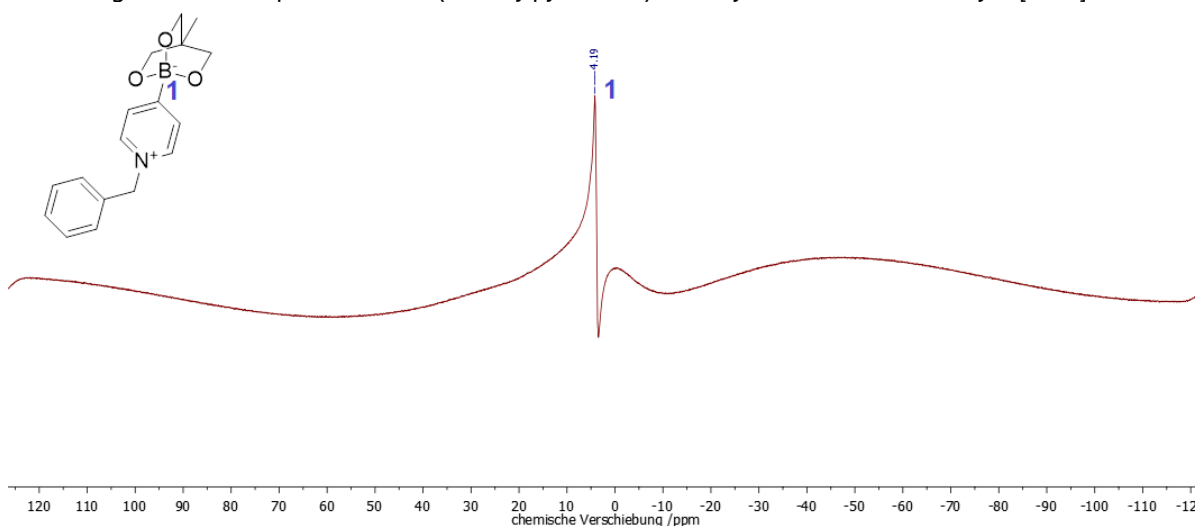


Abbildung 89: ^{11}B -NMR-Spektrum von 1-(4-Benzylpyridinium)-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17b**.

Die NMR-Spektren zeigen, dass die Zielverbindung **17b** in hoher Reinheit aus der ethanolischen Phase isoliert wurde. Auch die Alkylierung mit Methyljodid gelang, was die NMR-Spektren von 4-Methyl-1-(4-methylpyridinium)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17a** zeigen (Anhang, Abbildungen 242-244). Mit dem Edukt 3-Pyridinylboronsäure, welches zur Synthese von Verbindung **17c** verwendet wurde, war zu beobachten, dass die Spektren des Produktes (Anhang, Abbildungen 245-247) mehrere Signale mit ähnlicher chemischer Verschiebung aufwiesen, was für einen nicht vollständigen Umsatz sprechen könnte. Aus diesem Grund erfolgte die Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum ohne Berücksichtigung der Integralverhältnisse. Die Analyse des Rückstandes aus 1-(4-Benzylpyridinium)-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17d** (Anhang, Abbildungen 248-250) wies eine etwas geringere Reinheit als die Ergebnisse zu den Verbindungen **17a** und **17b** auf. Die Produkte der mit *n*-Butyljodid und -bromid alkylierten Zwitterionen **17e** und **17f** wiesen im Vergleich die geringsten Reinheiten auf (Anhang, Abbildungen 251-256). Die Reaktionen mit

Benzylbromid und Methyljodid führten zu Produkten mit höherer Reinheit als die mit *n*-Butylbromid und -jodid. Ein Nachteil der Alkylierung mit *n*-Butyljodid stellte die gute Löslichkeit von Kaliumjodid in Ethanol dar, was die Aufreinigung des Rückstandes erschwerte. Nach den Reaktionen mit Alkylbromiden konnte zwar eine bessere Aufreinigung durch das Waschen mit Ethanol erzielt werden, jedoch lagen auch hier weiterhin noch anorganische Rückstände in den Proben vor. Allgemein ist zu beobachten, dass die Produkte **17b-17f** in DMSO-*d*₆ nicht vollständig löslich waren, was auf die anorganischen Salze zurückzuführen ist. Aus diesem Grund mussten die Proben im deuterierten Lösemittel teilweise vor der Analyse filtriert werden. In Tabelle 27 sind die den Zielverbindungen zugeordneten Signale der kernresonanzspektroskopischen Charakterisierung der Verbindungen **17a-17f** zusammengefasst.

Tabelle 27: NMR-Signale der Zielverbindungen **17a-f**.

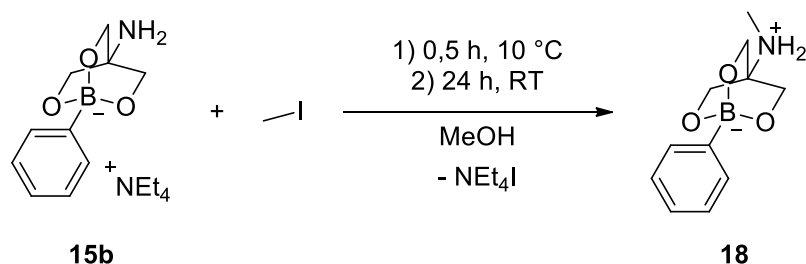
Verbindung	¹ H-NMR (500 MHz) / δ (ppm)	¹³ C-NMR (126 MHz) / δ (ppm)	¹¹ B-NMR (160 MHz) / δ (ppm)
17a in DMSO- <i>d</i> ₆	8,50 (d, 2H); 7,85 (d, 2H); 4,20 (s, 3H); 3,61 (s, 6H); 0,51 (s, 3H).	141,31; 130,30; 73,50; 46,62; 15,76.	4,09 (s).
17b in DMSO- <i>d</i> ₆	8,71 (d, 2H); 7,91 (d, 2H); 7,40 (s, 5H); 5,70 (s, 2H); 3,62 (s, 6H); 0,50 (s, 3H).	140,74; 135,04; 130,84; 129,11; 129,01; 128,26; 73,57; 62,03; 34,86; 15,77.	4,19 (s).
17c in DMSO- <i>d</i> ₆	9,28 (d); 8,63 (t); 8,18 (t); 7,55 (m); 7,43 (m); 7,31 (m); 5,91 (s); 3,62 (s); 0,50 (s).	148,63; 145,95; 144,86; 135,09; 134,31; 129,34; 129,20; 128,80; 128,76; 73,46; 63,17; 34,80; 15,77.	4,55 (s).
17d in DMSO- <i>d</i> ₆	8,72 (d, 2H); 7,92 (d, 2H); 7,40 (s, 5H); 5,70 (s, 2H); 3,63 (s, 6H); 1,05 (t, 6H); 0,70 (t, 4H).	140,71; 135,03; 130,83; 129,08; 128,76; 128,24; 71,56; 62,00; 37,04; 23,60; 7,88.	4,14 (s).
17e in DMSO- <i>d</i> ₆	8,62 (d, 2H); 7,88 (d, 2H); 4,44 (t, 2H); 3,62 (s, 6H); 1,04 (t, 2H); 0,87 (m, 5H); 0,51 (s, 3H).	140,52; 130,45; 128,08; 73,54; 59,05; 55,96; 32,60; 18,66; 13,24.	4,12 (s).

17f in	Aufgrund zu vieler	140,50; 130,49; 71,55;	4,19 (s).
DMSO- <i>d</i> ₆	zusätzlicher Signale nicht	61,87; 60,51; 59,07*;	
	eindeutig zuzuordnen.	32,62; 22,24; 18,68; 13,28;	
		7,22.	

*Aufgrund der chemischen Verschiebung der Signale bei 61,87 ppm, 60,51 ppm und 59,07 ppm ist zu vermuten, dass sich mehrere alkylierte *N*-Spezies in dieser Probe befinden.

3.3.3.6 Synthese auf Basis von Triolboratsalzen mit endständiger Aminogruppe

Die Synthese von Zwitterionen mit endständiger Aminogruppe am Triolboratkäfig erfolgte aus den in Kapitel 3.3.2.15 beschriebenen *N*-Triolboratsalzen aus silyliertem Tris(hydroxymethyl)aminomethan. Es erfolgte eine Alkylierung mit Methyljodid von Verbindung **15b** in Methanol. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 28 gezeigt.



Schema 28: Reaktionsgleichung zur Synthese des Zwitterions 4-(Methylammonium)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **18**.

In einem Einhalskolben wurden 0,853 g (2,538 mmol; 1,00 Äq.) des Triolboratsalzes **15b** in 30 mL Methanol vorgelegt. Anschließend erfolgte bei 10 °C die Zugabe von 0,720 g (5,076 mmol; 2,00 Äq.) Methyljodid. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionslösung nicht mehr gekühlt und weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Folgenden wurde sie vollständig zur Trockene eingengt und ein farbloser Feststoff erhalten.

3.3.3.7 Charakterisierung mittels Massenspektrometrie

Die Charakterisierung von 4-(Methylammonium)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **18** erfolgte mittels Massenspektrometrie. Hierfür wurde von der Probe HPLC-ESI-Messungen im positiven und negativen Modus aufgenommen.

HPLC-ESI_{positive} (MS) [⁺NEt₄] = 130.159 m/z

HPLC-ESI_{negative} (MS) [C₁₁H₁₆BNO₃] = 221.154 m/z

Anhand der erhaltenen MS-Daten ist von einer erfolgreichen Synthese des Zwitterions auszugehen, da mittels HPLC-ESI_{negative} die Molekularmasse der Verbindung detektiert werden konnte.

3.3.3.8 Charakterisierung mittels Röntgendiffraktometrie

Des Weiteren wurde vom bei der Synthese von 4-(Methylammonium)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **18** erhaltenen Rückstand ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen, welches in Abbildung 90 gezeigt ist.

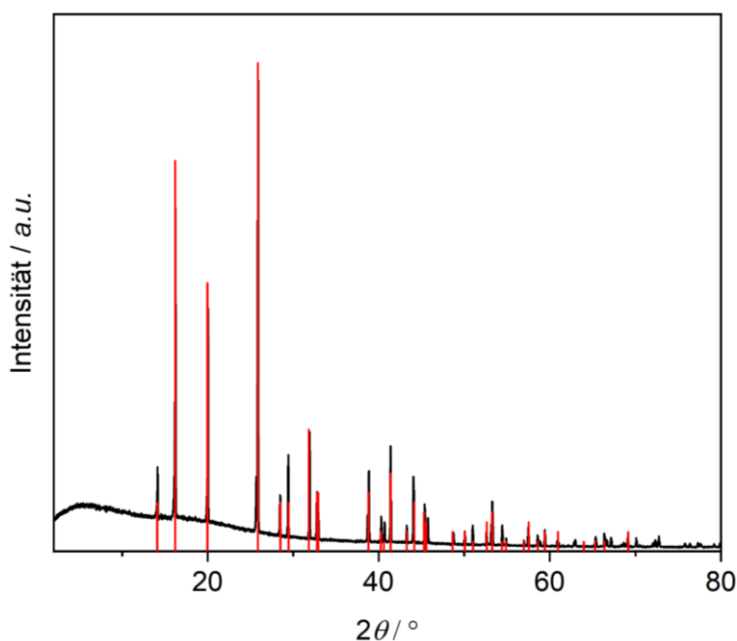


Abbildung 90: Diffraktogramm von NEt₄I, entstanden bei der Synthese von 4-(Methylammonium)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **18** (schwarz), darunter erwartete Reflexlagen (rot).^[249]

Mithilfe der Röntgendiffraktometrie ließ sich die Bildung von Tetraethylammoniumiodid bestätigen, was ebenfalls für eine erfolgreiche Umsetzung zum Zwitterion **18** sprach.

3.3.3.9 Schlussfolgerungen

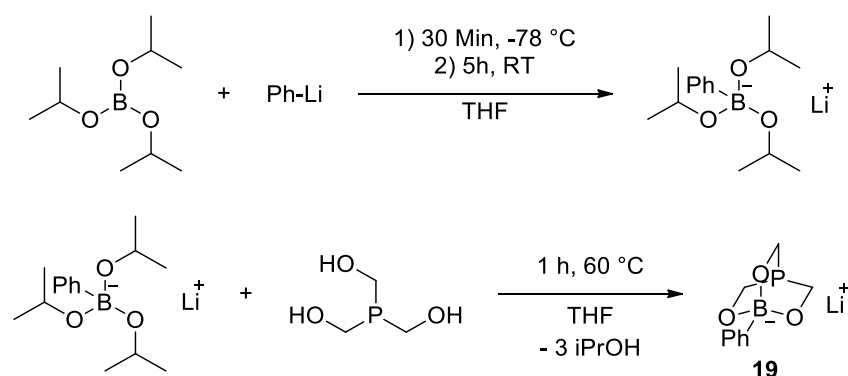
Die erfolgreiche Synthese verschiedener Zwitterionen basierend auf *N*-Triolboratsalzen wurde für drei verschiedene Verbindungsklassen gezeigt. Die Alkylierung von *N*-Aryltrioboratsalzen mittels Methyljodid ermöglichte den Zugang zu den Zwitterionen **16a** und **16b**. Teilweise war die Reaktion jedoch unvollständig. Natriumiodid entstand und konnte nicht gänzlich abgetrennt werden. Die Synthese der Verbindungen **17a-17f** erfolgte über eine dreistufige Reaktion. Hierbei konnten Verbindungen mit verschiedenen alkyliischen und arylischen Reste am Boratom sowie

unterschiedliche Alkylierungsreagenzien erfolgreich eingesetzt werden. Im Zuge dieser Reaktionen entstanden Kaliumiodid bzw. -bromid und konnten nicht vollständig abgetrennt werden. Ein Waschen des Rückstands von 1-(4-Benzylpyridinium)-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17b** erhöhte die Reinheit dieses Produkts, jedoch nicht die Abtrennung des anorganischen Salzes. Die Verbindungen **17a-17f** wurden, abhängig vom Alkylierungsreagenz, in unterschiedlichen Reinheiten erhalten. Die Reaktionen mit Benzylbromid und Methyljodid lieferten bessere Ergebnisse als die Alkylierungen mit *n*-Butyljodid. In diesem Kapitel wurde außerdem erstmals die erfolgreiche Synthese eines Zwitterions mit endständiger Aminogruppe beschrieben. Der Nachweis der erfolgreichen Bildung von 4-(Methylammonium)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **18** erfolgte mittels Massenspektrometrie, wobei die Bildung des Nebenprodukts Tetraethylammoniumiodid mittels Röntgendiffraktometrie den Reaktionsverlauf bestätigte.

3.4 Synthese und Charakterisierung phosphorhaltiger Triolboratsalze

3.4.1 Synthese von *P*-Triolboratsalzen

Ergänzend zu den im Vorfeld zu dieser Arbeit bereits beschriebenen *P*-haltigen Triolboratsalzen^[250], welche auf Basis von Methyl- und *n*-Butyllithium hergestellt werden konnten, wurde in dieser Arbeit zusätzlich ein weiteres *P*-Triolboratsalz auf Basis von Phenyllithium erfolgreich synthetisiert. In Anlehnung an die Synthese von YAMAMOTO *et al.*^[56] wurde Triisopropylborat mit Phenyllithium in absolutiertem Tetrahydrofuran quaternisiert und anschließend in einem zweiten Schritt mit Tris(hydroxymethyl)phosphin zu Lithium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **19** umgesetzt (Schema 29).



Schema 29: Reaktionsgleichungen zur Synthese des *P*-Triolboratsalzes **19**.

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Metallrückflusskühler wurden unter Schutzgasatmosphäre 5,60 g (30 mmol; 1,00 Äq.) Triisopropylborat in 60 mL über Natrium

absoluiertem Tetrahydrofuran vorgelegt. Über den Tropftrichter wurden 13,20 g (30 mmol; 1,00 Äq.) Phenyllithium in Dibutylether bei -78 °C zugegeben. Die Reaktionslösung wurde eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und weitere fünf Stunden gerührt, wobei sich eine farblose Trübung einstellte. Im zweiten Schritt erfolgte die Zugabe von 3,70 g (30 mmol; 1,00 Äq.) Tris(hydroxymethyl)phosphin und weiteren 5 mL Tetrahydrofuran. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei 60 °C unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und anschließend in 600 mL Aceton überführt. Anschließend wurde das Produkt durch Kühlen gefällt, filtriert und mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

3.4.1.1 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung von Lithium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **19** erfolgte mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie. In den Abbildungen 91-94 ist der in $\text{DMSO-}d_6$ aufgenommene Spektrensatz dargestellt.

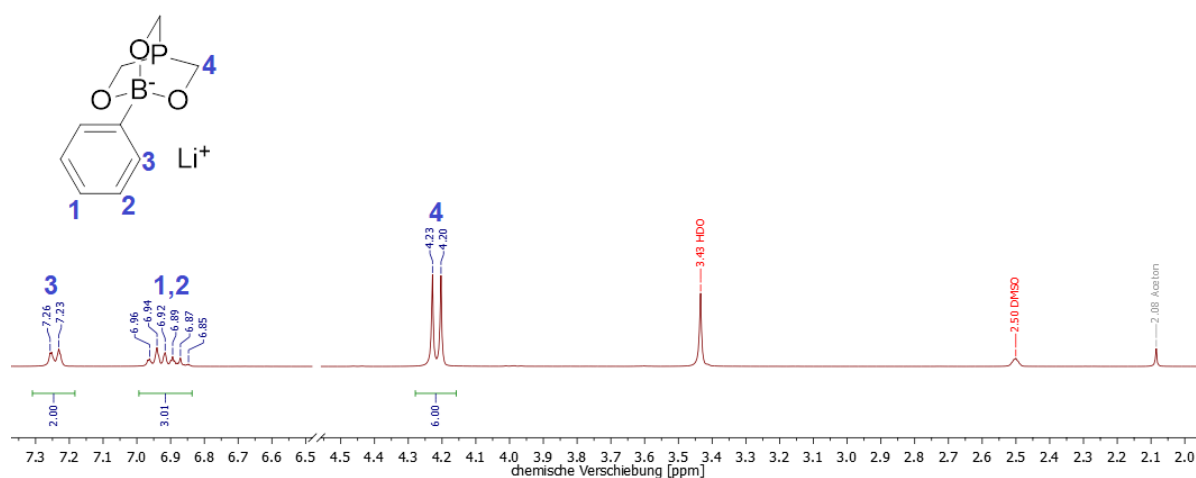


Abbildung 91: ^1H -NMR-Spektrum von Lithium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **19**.

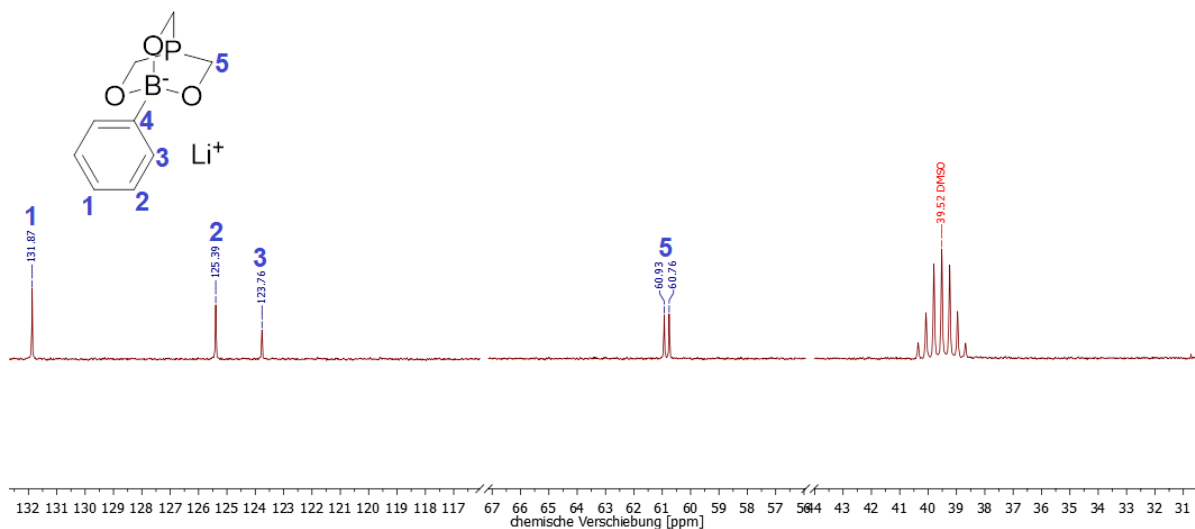


Abbildung 92: ^{13}C -NMR-Spektrum von Lithium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **19**.

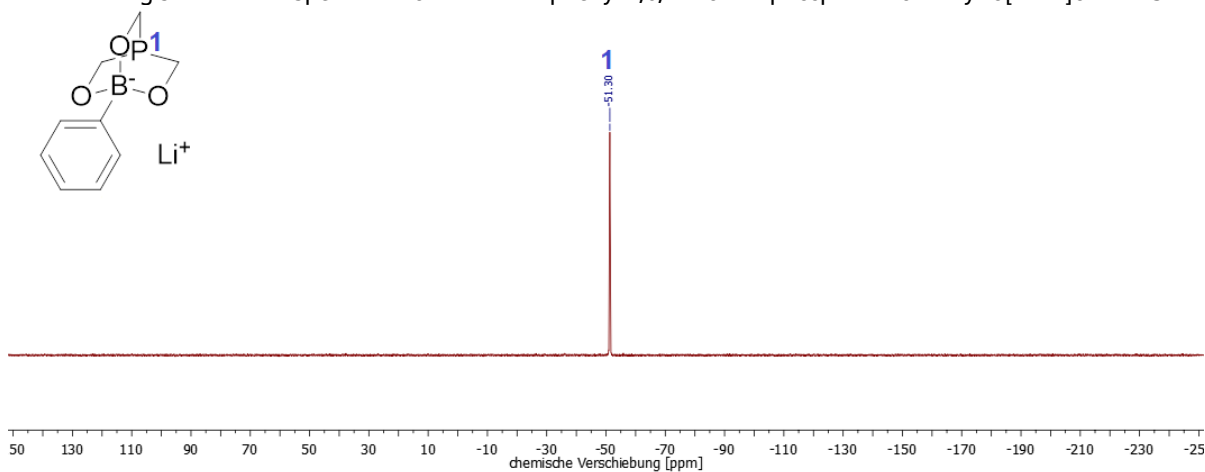


Abbildung 93: ^{31}P -NMR-Spektrum von Lithium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **19**.

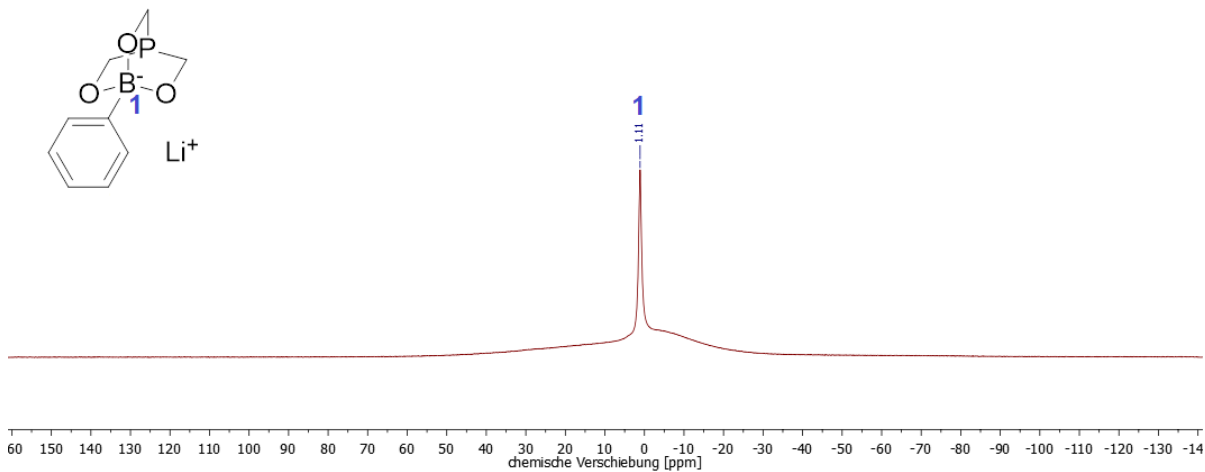


Abbildung 94: ^{11}B -NMR-Spektrum von Lithium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **19**.

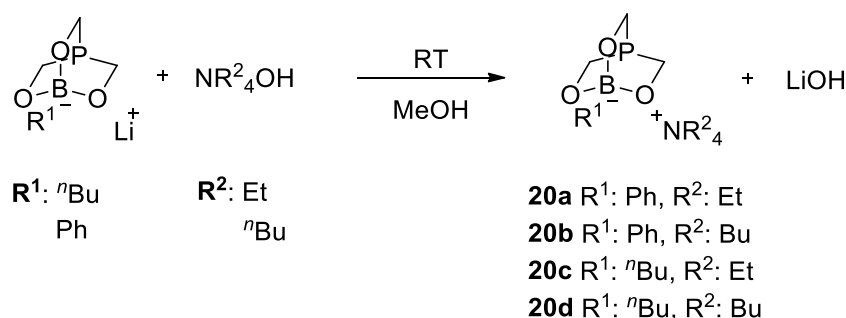
Anhand der aufgenommenen Daten kann von einer erfolgreichen Synthese von Lithium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **19** ausgegangen werden (Tabelle 28), was sich auch im Vergleich mit den NMR-Daten aus einer vorangegangenen Arbeit bestätigen lässt.^[250]

Tabelle 28: NMR-Signale der Zielverbindung **19**.

Verbindung	¹ H-NMR (500 MHz) / δ (ppm)	¹³ C-NMR (126 MHz) / δ (ppm)	³¹ P-NMR (202 MHz) / δ (ppm)	¹¹ B-NMR (160 MHz) / δ (ppm)
19 in DMSO- <i>d</i> ₆	7,24 (d, 2H); 6,92 (m, 3H); 4,22 (d, 6H).	131,87; 125,39; 123,76; 60,84 (d).	-51,30.	1,11.

3.4.1.2 Synthese von Tetraalkylammonium-*P*-Triolboratsalzen

Lithium-*P*-Triolboratsalze wurden durch Salzmetathese zu den Tetraalkylammonium-*P*-Triolboratsalzen **20a-20d** umgesetzt. In Anlehnung an Literaturangaben^[194] konnten erstmals *P*-Triolboratsalze mit organischen Kationen aus verschiedenen Tetraalkylammoniumhydroxiden synthetisiert werden. Schema 30 zeigt die Reaktionsgleichung.



Schema 30: Reaktionsgleichung zur Synthese der Tetraalkyl-*P*-Triolboratsalze **20a-20d**.

Für Verbindung **20a** wurde NEt₄OH (25 % w/w) in Methanol zur Trockene eingengt und anschließend Lithium-Phenylphosphortriolborat **19** und Tetrahydrofuran dazugegeben. Die erhaltene Suspension wurde 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bei Zugabe von absolutiertem Ethylacetat erfolgte die Fällung von Lithiumhydroxid. Der ausgefallene Feststoff wurde mittels Filtration entfernt und das Filtrat zur Trockene eingengt und abschließend im Vakuum getrocknet. Bei Verbindung **20b** erfolgte zunächst das Vorlegen von Lithium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **19** in Methanol und anschließend die Zugabe von NBu₄OH (40 % w/w) in Methanol bei 0 °C. Die Reaktionslösung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Wasser (10 mL) verdünnt und fünfmal mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert, zur Trockene eingengt und im Vakuum getrocknet.

Für die Salzmetathese zu den Verbindungen **20c** und **20d** wurde Lithium-Butylphosphortriolborat in absolutiertem Ethanol vorgelegt und NEt₄OH (25 % w/w) in Methanol bei 0 °C zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 19 h bei Raumtemperatur gerührt und Lithiumhydroxid durch absolutiertes Ethylacetat gefällt. Anschließend erfolgte eine Filtration unter Schutzgasbedingungen und das Einengen des Filtrats und Trocknen des Rückstands im Vakuum. Die Verbindungen **20a** und **20b** lagen als farblose Feststoffe vor, **20c** und **20d** waren farblose und stark hygroskopische Feststoffe. In Tabelle 29 sind die Ausgangsstoffe für die Synthese der Verbindungen **20a-20d** gezeigt, wobei sich die Einwaagen immer auf die reinen Edukte beziehen.

Tabelle 29: Übersicht über die zur Synthese der Verbindungen **20a-20d** eingesetzten Einwaagen und Lösemittel.

Verbindung	Tetraalkyl- ammoniumhydroxid in MeOH	Lithium- Phosphortriolborat	Lösemittel	Ethylacetat
20a	NEt ₄ OH: 0,64 g (4,34 mmol; 0,625 Äq.)	Ph: 1,50 g (6,95 mmol; 1,00 Äq.)	THF: 6 mL	60 mL
20b	NBu ₄ OH: 0,60 g (2,32 mmol; 1,00 Äq.)	Ph: 0,50 g (2,32 mmol; 1,00 Äq.)	MeOH: 3 mL	/
20c	NEt ₄ OH: 0,125 g (0,85 mmol; 0,625 Äq.)	ⁿ Bu: 0,27 g (1,37 mmol; 1,00 Äq.)	EtOH: 5 mL	50 mL
20d	NBu ₄ OH: 0,4662 g (1,80 mmol; 1,00 Äq.)	ⁿ Bu: 0,35 g (1,80 mmol; 1,00 Äq.)	EtOH: 5 mL	50 mL

3.4.1.3 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Verbindungen **20a-20d** erfolgte mittels ¹H-, ¹³C-, ³¹P- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie. In den Abbildungen 95-98 ist beispielhaft der aufgenommene Spektrensatz in DMSO-*d*₆ für Tetrabutylammonium-1-butyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **20d** dargestellt.

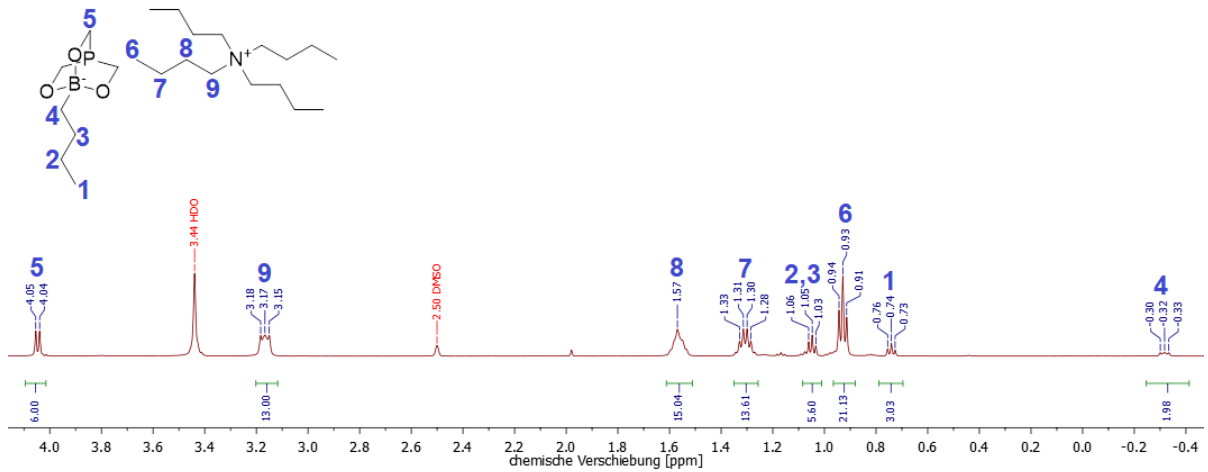


Abbildung 95: ¹H-NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-1-butyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan 20d.

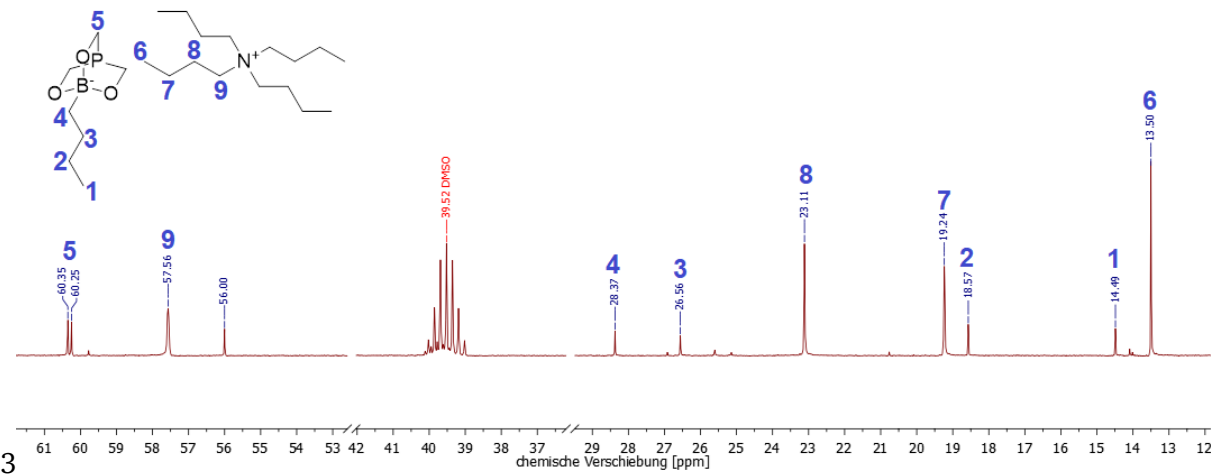


Abbildung 96: ¹³C-NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-1-butyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan 20d.

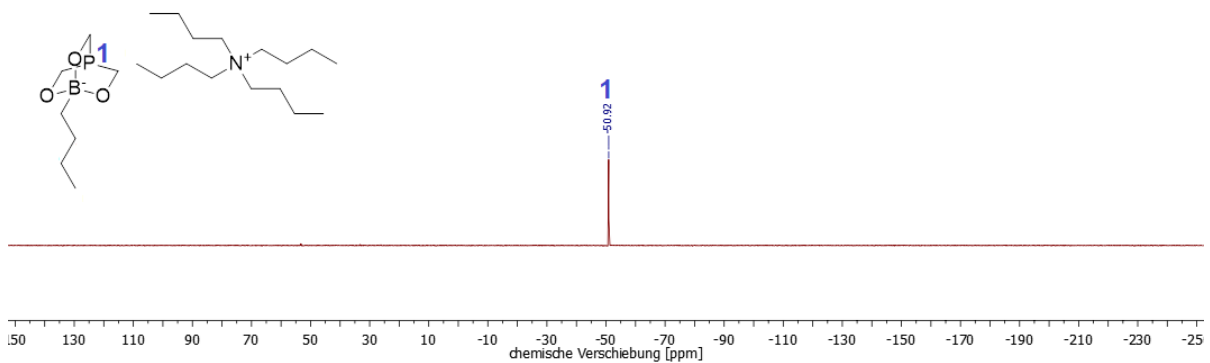


Abbildung 97: ³¹P-NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-1-butyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan 20d.

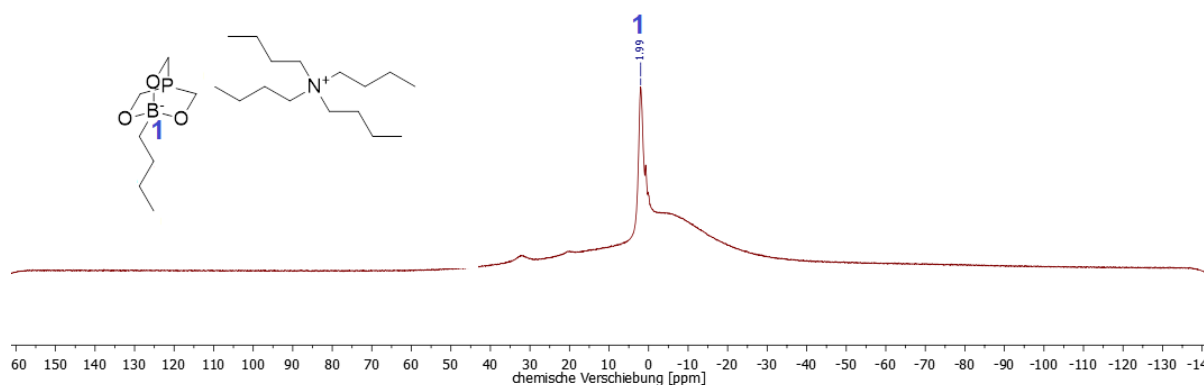


Abbildung 98: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-1-butyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **20d**.

Anhand der NMR-Spektren konnte die erfolgreiche Synthese der Zielverbindung **20d** bestätigt werden. Es zeigte sich im ^1H -NMR-Spektrum zudem, dass ein Überschuss der Integralverhältnisse der Signale vorliegt, die durch die Protonen des Kations hervorgerufen wurden. Dies könnte auf im Produkt verbliebenes NBu_4OH zurückzuführen sein. Tetrabutylammonium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **20b** weist die niedrigste Reinheit im Vergleich dieser Verbindungsklasse auf (Anhang, Abbildungen 261-264). Dies kann auf die Aufreinigung zurückzuführen sein, da für die Synthese von Verbindung **20b** nur eine Extraktion und keine Fällung der Zielverbindung möglich war. Die Analyse der Verbindungen **20a** und **20c** (Anhang, Abbildungen 257-260 und 265-268) bestätigte die Entstehung der Salze in hoher Reinheit. In Tabelle 30 sind die den Zielverbindungen zugeordneten Signale der kernresonanzspektroskopischen Charakterisierungen in $\text{DMSO-}d_6$ der Verbindungen **20a-20d** zusammengefasst.

Tabelle 30: NMR-Signale der Zielverbindungen **20a-20d**.

Verbindung	^1H -NMR (500 MHz) / δ (ppm)	^{13}C -NMR (126 MHz) / δ (ppm)	^{31}P -NMR (202 MHz) / δ (ppm)	^{11}B -NMR (160 MHz) / δ (ppm)
20a in $\text{DMSO-}d_6$	7,27 (m, 2H); 6,96 (m, 3H); 4,22 (d, 6H); 3,17 (q, 2H); 1,14 (m, 3H).	134,10; 132,02; 129,85; 127,32; 125,74; 7,10.	-49,98.	4,49.
20b in $\text{DMSO-}d_6$	7,24 (d, 2H); 6,91 (m, 3H); 4,21 (d, 6H); 3,15 (m, 12H); 1,71 (s); 1,56 (s, 12H); 1,30 (q, 12H); 0,93 (t, 18H).	134,03; 131,91; 129,54; 127,17; 125,52; 57,56; 23,10; 19,23; 13,52.	-51,56.	1,69.

20c in DMSO- <i>d</i> ₆	4,05 (d, 6H); 3,20 (q, 10H); 1,16 (t, 15H); 1,05 (dt, 2H); 0,96 (m, 2H); 0,74 (s, 3H); -0,32 (m, 2H).	60,35; 60,25; 51,47; 51,44; 28,38; 26,56; 14,53; 7,11.	-51,15.	2,09.
20d in DMSO- <i>d</i> ₆	4,05 (d, 6H); 3,17 (m, 13H); 1,57 (m, 15H); 1,31 (q, 14H); 1,04 (t, 5H); 0,93 (t, 21H); 0,74 (t, 3H); -0,32 (m, 2H).	60,35; 60,25; 57,57; 28,37; 26,56; 23,11; 19,24; 18,57; 14,49; 13,50.	-50,92.	1,99.

3.4.1.4 Charakterisierung mittels Massenspektrometrie

Für die Verbindungen **20c** und **20d** wurden ESI-Massenspektren aufgenommen, die Molekülionenpeaks bei

ESI_{positive} (MS) [C₈H₂₀N] = 130,16 m/z (**20c**) und

ESI_{positive} (MS) [C₁₆H₃₆N] = 242,28 m/z (**20d**) zeigten.

Anhand der aufgenommenen Werte wird deutlich, dass lediglich die Kationen mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnten. Dies lässt vermuten, dass das Anion 1-Butyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan unter den gewählten Ionisierungsbedingungen nicht stabil vorliegt.

3.4.1.5 Charakterisierung mittels optischer Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas

Zur Quantifizierung des Lithiumgehalts wurden Lithium-*n*-Butylphosphortriolborat sowie die Verbindungen **20c** und **20d** mittels ICP-OES analysiert bei einer Wellenlänge von 670,780 nm analysiert. Hierfür wurde zunächst eine Standardreihe gemäß Tabelle 31 (AAS-Standard-Lösung Lithium, Carl Roth, 1000 mg L⁻¹) in jeweils 100 mL Wasser angesetzt.

Tabelle 31: Übersicht über die angesetzten Standardlösungen.

Standard	Konzentration (mg L ⁻¹)
1	0,03
2	1,00
3	4,10
4	5,00
5	9,80

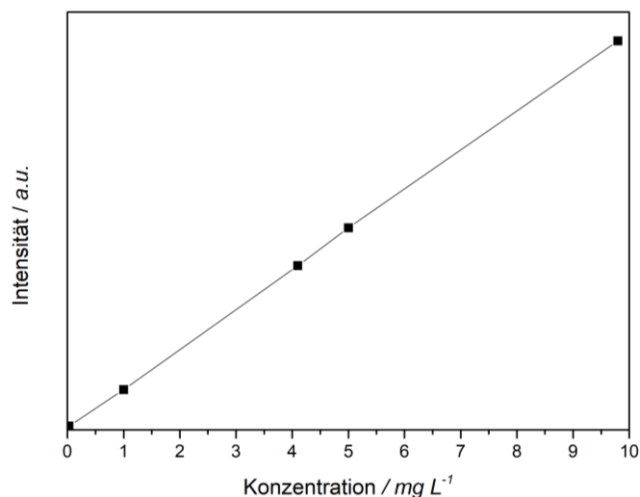


Abbildung 99: Kalibriergerade.

Zur Bestimmung des Lithiumgehalts von Lithium-*n*-Butylphosphortriolborat wurden 0,0127 g des Salzes in 100 mL dest. Wasser gelöst, sodass eine Massenkonzentration von 127 mg L⁻¹ erhalten wurde. Der Lithiumgehalt in Lithium-*n*-Butylphosphortriolborat liegt theoretisch bei 3,543 w%, sodass sich für diese Lösung ein erwarteter Gehalt von 4,499 mg L⁻¹ an Lithium ergibt. Analog wurden die Produkte **20c** und **20d** in 100 mL dest. Wasser gelöst und die Massenkonzentration bestimmt. In den Salzen **20c** und **20d** ist bei erfolgreicher Salzmetathese ein theoretischer Lithiumgehalt von 0 mg L⁻¹ zu erwarten. Zum Erhalt des prozentualen Anteils an Lithium in den Produkten wurden die Einwaagen auf 0,01 g normiert. In der folgenden Tabelle 32 sind die Einwaagen, Massenkonzentrationen und Lithiummengen für Lithium-*n*-Butylphosphortriolborat und die beiden Verbindungen **20c** und **20d** nach der Salzmetathese gezeigt.

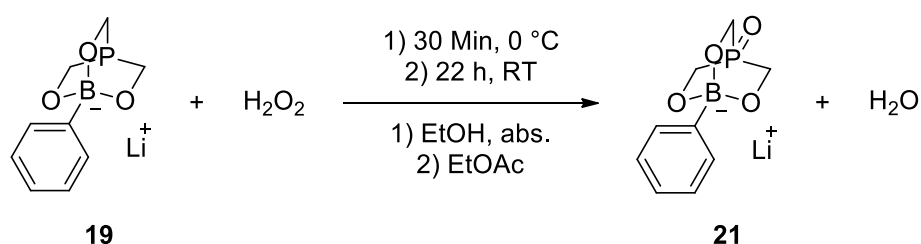
Tabelle 32: Ergebnisse der ICP-OES-Messungen für Lithium-*n*-Butyltriolborat und die Verbindungen **20c** und **20d**.

Verbindung in 100 mL H ₂ O	Massenkonzentration des Salzes in H ₂ O	Li-Gehalt erwartet	Li-Gehalt gemessen	Prozentualer Anteil Li nach der Salzmetathese im Vergleich zu Lithium- <i>n</i> - Butyltriolborat
Lithium-<i>n</i>- Butylphosphor- triolborat	127 mg L ⁻¹	0,45 mg L ⁻¹	0,32 mg L ⁻¹	/
20c	209 mg L ⁻¹	0 mg L ⁻¹	0,05 mg L ⁻¹	9,495 %
20d	269 mg L ⁻¹	0 mg L ⁻¹	0,06 mg L ⁻¹	8,853 %

Die ICP-OES-Messungen zeigen, dass sich nach der Salzmetathese noch 9,495 % der ursprünglichen Lithiumkonzentration im Produkt **20c** und 8,853 % im Produkt **20d** befinden. Ein Großteil des Lithiums wurde jedoch ausgetauscht.

3.4.1.6 Oxidation von Phosphor-Triolboratsalzen

In Anlehnung an die literaturbeschriebenen Experimente^[197,198] erfolgte ein Versuch zur Oxidation des Phosphoratoms in *P*-haltigen Triolboratsalzen. Ausgehend von Lithium-Phenylphosphortriolborat **19** und Wasserstoffperoxid wurde die Synthese zu Verbindung **21** durchgeführt (Schema 31).



Schema 31: Synthese des Phosphoroxids **21**.

In einem 50 mL Rundkolben wurden 1,08 g (5,00 mmol; 1,00 Äq.) Lithium-Phenylphosphortriolborat **19** in 20 mL absolutiertem Ethanol gelöst. Unter Rühren erfolgte bei 0 °C die Zugabe von 1,13 mL (15,00 mmol; 3,00 Äq.) Wasserstoffperoxid (35 % w/w in H₂O). Hierbei bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach der Zugabe wurde die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und 22 h gerührt. Es folgte die Abtrennung des Niederschlags und die Aufnahme in 30 mL Ethylacetat. Die Reaktionsmischung wurde erneut zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Filtrat zur Trockene eingengt, woraufhin ein farbloser, harzähnlicher Rückstand erhalten wurde.

3.4.1.7 Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie

Die Charakterisierung der Probe **21** erfolgte mittels ¹H-, ¹³C-, ³¹P- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie. Die erhaltenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Anhang, Abbildungen 269 und 270) können die erfolgreiche Synthese der Zielverbindung nicht sicher bestätigen, da es keine Referenz gibt, mit der die an das oxidierte Phosphoratom gebundenen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome zugeordnet werden könnten. Aus diesem Grund sind an dieser Stelle die ³¹P- und ¹¹B-NMR-Spektren in den Abbildungen 100 und 101 gezeigt.

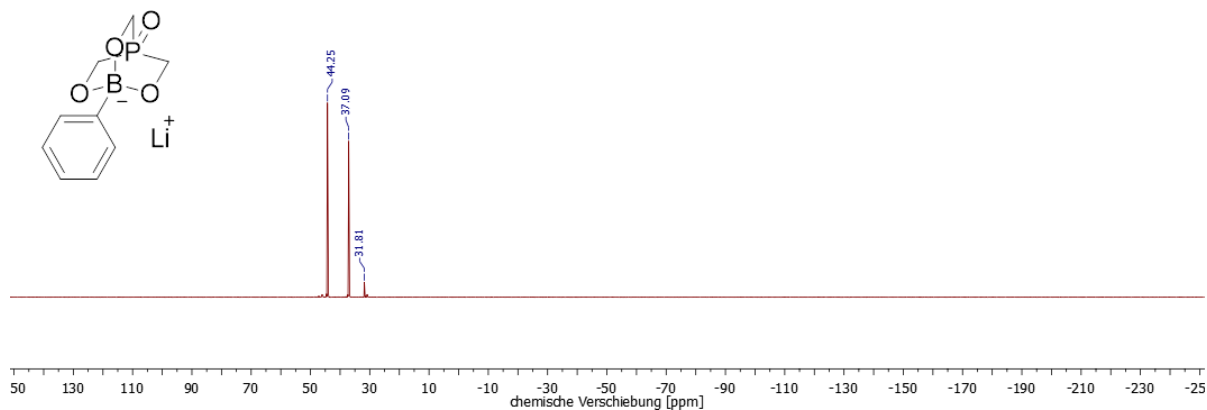


Abbildung 100: ^{31}P -NMR-Spektrum des Produkts beim Versuch der Synthese von Verbindung **21**.

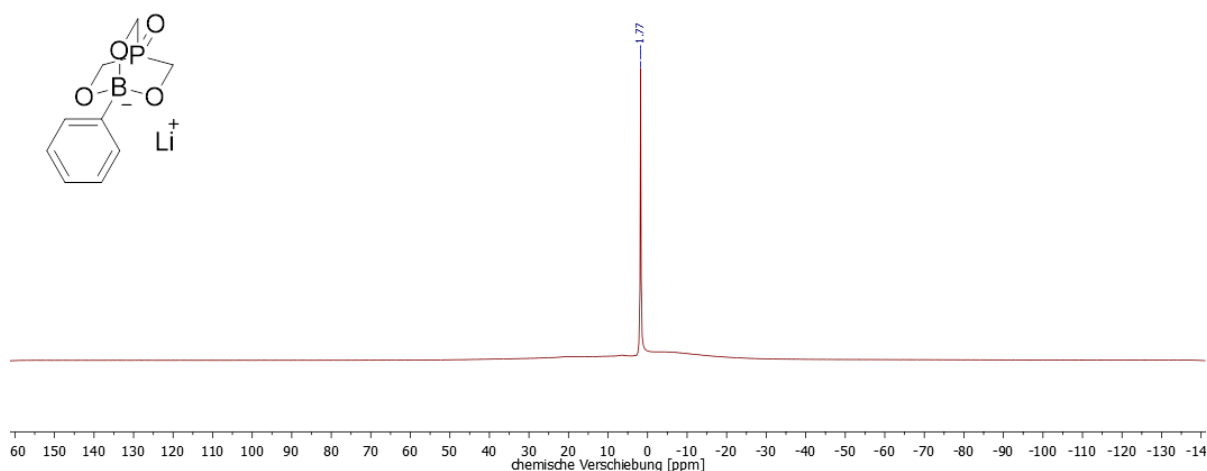


Abbildung 101: ^{11}B -NMR-Spektrum des Produkts beim Versuch der Synthese von Verbindung **21**.

Die NMR-Spektren zeigten, dass sich drei verschiedene Phosphorspezies in der Probe befanden. Anhand der Intensitäten sind insbesondere die Signale bei 44,25 ppm und 37,09 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum aussagekräftig. Verglichen mit den ^{31}P -NMR-Daten von Phosphinoxiden und deren H_2O_2 -Addukten^[198] kann vermutet werden, dass die Zielverbindung sowie ein entsprechendes Addukt synthetisiert wurden. Es ist zusätzlich von einer vollständigen Oxidation auszugehen, da das Signal des Edukts **19** nicht mehr im ^{31}P -NMR-Spektrum auftrat. Mithilfe des ^{11}B -NMR-Spektrums ließ sich die Bildung des vierfach gebundenen Boratoms anhand der scharfen Signalform bestätigen.

3.4.1.8 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel wurde die erstmalige Synthese von Lithium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **19** beschrieben. Die Charakterisierung dieser Verbindung erfolgte mittels ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - sowie ^{11}B -NMR-Spektroskopie. Das gewünschte Produkt lag in hoher Reinheit vor. Ausgehend von Lithium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **19** sowie

Lithium-*n*-Butyltriolborat erfolgten Umsetzungen zu verschiedenen Tetraethyl- und Tetra-*n*-butylammoniumsalzen. Bei den mittels Salzmetathese erhaltenen Produkten **20a-20d** handelt es sich um farblose und teilweise hygroskopische Feststoffe, welche mittels NMR-Spektroskopie analysiert wurden. Die Integralverhältnisse der Signale zeigten, dass auch bei Variation der Ausgangsstoffe Tetraalkylammoniumhydroxide in den Produkten vorlagen. Die Produkte der Umsetzungen der stark hygroskopischen Ausgangsverbindung Lithium-*n*-Butyltriolborat unter Schutzgasbedingungen zu den Verbindungen **20c** und **20d** wiesen hohe Reinheiten auf. Mittels ICP-OES konnte eine geeignete Methode zur Quantifizierung des Lithiumgehalts genutzt werden. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigten, dass sich noch geringe Mengen lithiumhaltiger Verbindungen in den Proben der Verbindungen **20c** und **20d** befanden. Die erfolgreiche Oxidation des Phosphoratoms in Verbindung **19** zeigte sich anhand der chemischen Verschiebungen der Signale in ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Spektren.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthesen von Triolboraten unter verschiedenen Synthesebedingungen beschrieben. Hierbei ist es gelungen, durch die Wahl unterschiedlicher Hydroxide als Edukte Triolboratsalze mit Alkalimetall- als auch mit Tetraalkylammoniumkationen herzustellen und auf diese Weise den Aggregatzustand der Zielverbindungen einzustellen. Es wurde eine variierbare, einstufige Syntheseroute entwickelt, die für unterschiedliche Edukte funktionierte. Erstmals konnten bei Synthesen von Triolboratsalzen die beiden Schutzgruppen -Boc und -OSiMe₃ eingeführt werden. Der Einsatz dieser eröffnete zum einen Wege zu Triolboratsalzen mit neuen funktionellen Gruppen. Zum anderen ermöglicht die Synthese über silylierte Trialkohole zu Triolboratsalzen den potenziellen Ausschluss von Wasser, was eine hohe Relevanz für die mögliche Anwendung als Elektrolytsalz in Doppelschichtkondensatoren darstellt. Als Vorläufer für Synthesen mit Schutzgruppen diente Tris(hydroxymethyl)aminomethan, welches nicht zuletzt durch einen günstigen Preis und eine hohe Verfügbarkeit eine attraktive Ausgangsverbindung darstellt. Mittels Salzmetathese ist es zusätzlich gelungen, Alkalimetall- gegen Tetraalkylammoniumkationen auszutauschen. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen zu Triolboratsalzen mit Heterokernen erschloss sich in dieser Arbeit der Zugang zu Zwitterionen, die mittels Alkylierung aus Pyridinyl- und Aminophenyltriolboraten, *N*-Pyridinylboronsäuren und Triolboraten mit endständiger Aminogruppe erhalten werden konnten. Neben der umfassenden Charakterisierung mittels ¹H-, ¹³C-, ¹¹B-, ²⁹Si- und ³¹P-NMR-Spektroskopie wurden in dieser Arbeit ergänzend auch die Massenspektrometrie sowie Röntgenpulver- und Röntgeneinkristalldiffraktometrie genutzt.

Ausgehend von Alkyl- und Arylboronsäuren sowie verschiedenen Hydroxiden ist es gelungen, erstmals im Zuge einstufiger Kondensationsreaktionen Triolboratsalze der Form R¹B(O₃CH₂)₃CR²-M⁺ mit hoher Reinheit herzustellen. Die Synthese erfolgte in Wasser, Methanol oder Ethanol. Die mittels Röntgeneinkristalldiffraktometrie erstmals bestimmte Kristallstruktur von Tetraethylammonium-1,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-1-bora-bicyclo-[2.2.2]octan zeigt die Anwesenheit von Kristallwasser. Die mittels Eintopfreaktion erhaltenen Triolboratsalze konnten vollständig in Acetonitril und Propylencarbonat gelöst und elektrochemisch analysiert werden. Es wurden stabile Spannungsfenster im Bereich von -2,3 bis 2,5 V beobachtet und keine unerwünschten Redoxreaktionen am Verlauf der Kurven erkannt. Messungen bei geringen *scan rates* sowie hohen Zyklenzahlen bestätigten die elektrochemische Stabilität von Tetraethylammonium-1,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo-[2.2.2]octan. Das Ladeverhalten zeigte den linearen Verlauf eines Elektrolyten in einem Doppelschichtkondensator. Die Verbindung wies jedoch Spannungsabfälle auf. Dies könnte zukünftig durch eine noch bessere Abtrennung von Wasser optimiert werden. Die Stabilität von Tetraethylammonium-4-ethyl-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan sowohl bei hohen

Temperaturen als auch nach elektrochemischen Messungen konnte zusätzlich mittels NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

Die für die Synthese von Triolboratsalzen notwendigen Trialkohole wurden in dieser Arbeit erstmals durch Reaktion mit SiMe_3Cl bzw. SiEt_3Cl geschützt. Für die erfolgreiche Silylierung wurde ein Syntheseprotokoll entwickelt und die Reinheit der erhaltenen flüssigen Zwischenprodukte der Form $(\text{R}^1_3\text{SiOCH}_2)_3\text{CR}^2$ mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigt. Auf diesem Weg gelang insbesondere für SiMe_3 -geschützte Trialkohole der Zugang zu sauberen Triolboratsalzen und dem Nebenprodukt Trimethylsilanol. An dieser Stelle bedarf es zukünftig einer Abtrennung während der Reaktion, beispielsweise mittels Molekularsieb oder Flüssig-Flüssig-Extraktion. Auch die über silylierte Trialkohole hergestellten Triolborate wurden elektrochemisch untersucht. Tetraethylammonium-1-butyl-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan wurde hierfür in den Lösemitteln Acetonitril, Propylencarbonat und DMSO erfolgreich gelöst. Auch für diesen organischen Elektrolyt konnten Cyclovoltammogramme erhalten werden, die auf elektrochemische Stabilität hinweisen.

Angelehnt an die einstufige Synthese zu Triolboratsalzen konnten auch *N*-haltige Triolboratsalze hergestellt werden. Es wurden verschiedene Natrium- und Kaliumsalze der Pyridinyl- und Aminophenyltriolborate synthetisiert. Die für Natrium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan bestimmte Kristallstruktur zeigte die Anwesenheit von drei Äquivalenten Kristallwasser. Ausgehend von diesen *N*-Pyridinyltriolboraten wurden Metathesen durchgeführt zum Austausch der Kalium- gegen Tetraalkylammoniumkationen. Der Erfolg dieser Fällungsreaktionen mit verschiedenen Tetraalkylammoniumchloriden wurde durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen. Die Abtrennung restlichen Kaliumchlorids in den Rückständen könnte zukünftig mittels Ionenaustauschchromatographie ermöglicht werden.

Für die Synthese *N*-haltiger Triolborate basierend auf Tris(hydroxymethyl)aminomethan erfolgte zunächst die Einführung der Boc-Schutzgruppe. Hierfür konnte ein eigenes Verfahren zur Herstellung von Triolboraten entwickelt werden. Die Kristallstruktur des Vorläufers *tert*-Butyl(1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)carbammat wurde bestimmt. Anschließend konnte diese Verbindung zu verschiedenen Methyl- und Phenyltriolboraten der Form $\text{RB}(\text{OCH}_2)_3\text{CNHBoc}$ umgesetzt werden. Als Base wurden hierfür Alkalimetall- und Tetraalkylammoniumhydroxide erfolgreich eingesetzt. Anders als die Synthese von Triolboraten in Wasser wurden die Boc-haltigen Derivate in Methanol synthetisiert. Neben dem Schutz mit Boc war in dieser Arbeit auch die Umsetzung mit Trimethylchlorsilan erfolgreich. Zusätzlich gelang hier eine Alkylierung mit Benzylbromid an bereits silyliertem Tris(hydroxymethyl)aminomethan. Silyliertes Tris(hydroxymethyl)aminomethan stellt nicht zuletzt wegen der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Tris(hydroxymethyl)aminomethan^[245–248] eine interessante Verbindung dar. Die Umsetzung zu den Triolboraten der Form

RB(OCH₂)₃CNH₂ basierend auf silyliertem Tris(hydroxymethyl)aminomethan in einer einstufigen Kondensationsreaktion erfolgte für Methyl- und Phenylderivate mit Tetraethylammoniumhydroxid. Auf diesem Wege konnte erstmals eine endständige Aminogruppe an einem Triolborat realisiert werden, was mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Demzufolge stellt die Synthese über silyliertes TRIS eine erfolgreiche Alternative zur Bildung von NH₂-Triolboratsalzen dar.

Die Ergebnisse der Synthesen *N*-haltiger Triolborate konnten erfolgreich auf die Herstellung von Zwitterionen übertragen werden. Ausgehend von 3-Aminophenyl- und 4-Pyridinyltriolboratsalzen gelang es, durch eine Alkylierung mittels Methyljodid die jeweiligen Zwitterionen herzustellen und diese mittels Massenspektrometrie zu analysieren. Eine Problematik stellten hier die im Zuge der Synthese entstehenden anorganischen Iodide dar, welche nachfolgend für den Einsatz als Elektrolytsalz abgetrennt werden müssen. Eine zukünftige Möglichkeit zur Abtrennung dieser Salze können chromatographische Methoden darstellen. Dreistufige Reaktionen zu Zwitterionen, basierend auf *N*-Arylboronsäuren, wurden in dieser Arbeit durch den Ringschluss zum Triolboratsalz nach der Quaternisierung des Stickstoffs realisiert. Es zeigte sich, dass insbesondere durch Quaternisierung mit Benzylbromid und Methyljodid Produkte höherer Reinheit, verglichen mit den Reaktionen, die mit *n*-Butylbromid und -jodid durchgeführt wurden, synthetisiert werden konnten. Die harzähnlichen Proben wiesen teilweise hygroskopisches Verhalten auf. Durch die Alkylierungsreagenzien entstehen bei der dreistufigen Synthese von Zwitterionen anorganische Nebenprodukte, die eine aussagekräftige elektrochemische Charakterisierung verhindern. Ausgehend von dem erstmals synthetisierten *N*-haltigen Tetraethylammonium-Triolborat mit endständiger Aminogruppe konnte ebenfalls ein Zwitterion erhalten werden. Nach Alkylierung mittels Methyljodid wurde die Entstehung von 4-(Methylammonium)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan mittels Massenspektrometrie bestätigt. Zusätzlich zeigte ein Röntgenpulverdiffraktogramm des Produktgemisches wie erwartet Tetraethylammoniumjodid.

Neben der umfänglichen Synthese und Charakterisierung verschiedener *N*-Triolborate und Zwitterionen konnte in dieser Arbeit auch die Verbindungsklasse der *P*-haltigen Triolborate der Form RB(OCH₂)₃P um eine neue Verbindung erweitert werden. Durch eine zweistufige Synthese gelang es, Lithium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan ausgehend von Phenyllithium und Tris(hydroxymethyl)phosphin unter Schutzgasbedingungen herzustellen und u.a. mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie erfolgreich zu charakterisieren. Lithium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan und 1-Butyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan wurden im Zuge von Salzmetathesen mit verschiedenen Tetraalkylammoniumhydroxiden umgesetzt. Die Charakterisierung der Tetraalkylammonium-Phosphortriolboratsalze erfolgte u.a. mittels ICP-OES. So wurde nachgewiesen, dass ein Großteil des Lithiums ausgetauscht wurde. Auch die Oxidation des

Phosphors in *P*-haltigen Triolboratsalzen wurde untersucht. Die Entstehung des oxidierten Phosphors in einer Triolboratstruktur konnte hiermit bestätigt werden.

Der Inhalt dieser Arbeit eröffnet neue Wege und Kenntnisse zu zielgerichteten Synthesen von vielfältigen Triolboraten, deren Strukturen und ihren Eigenschaften als Elektrolytsalze in Doppelschichtkondensatoren. Mithilfe eigens entwickelter Syntheserouten ist es gelungen, Vertreter dieser Verbindungsklassen bezüglich der Löslichkeit und des Aggregatzustandes auf elektrochemische Anwendungen anzupassen und ihre Stabilität über weite Spannungsfenster und Temperaturbereiche nachzuweisen. Erstmals wurden durch den Einsatz von Schutzgruppen neuartige Triolboratsalze ohne Bildung von Wasser als Nebenprodukt zugänglich gemacht, die großes Potenzial für elektrochemische Anwendungen zeigen. Überdies hinaus konnte durch das Einbringen von Heteroatomen und die Bildung von Zwitterionen ein neues Feld für Triolboratsalze, die aufgrund von positiver und negativer Ladung innerhalb eines Moleküls dipolare Eigenschaften aufweisen können, ergründet werden. Zusammenfassend öffnet sich mit den Ergebnissen dieser Arbeit ein großes Tor in Richtung zu neuartigen Elektrolytsalzen mit großem wissenschaftlichem und wirtschaftlichem Potenzial, weshalb der Forschung auf diesem Gebiet weitere Aufmerksamkeit geschenkt werden sollte.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Jäger, „Energiekrise als Chance“, <https://www.sueddeutsche.de/muenchen/landkreismuenchen/graefelfing-egon-westphal-energiekrise-1.5681490>, **15.07.2023**.
- [2] M. Dichmann, S. Müller, „Energiekrise beschleunigt Energiewende“ <https://www.deutschlandfunknova.de/beitrag/klimawandel-energiekrise-beschleunigt-energiewende>, **15.07.2023**.
- [3] B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, R. Jose, *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 3807–3835.
- [4] Verband der chemischen Industrie, „Erdgas ist als Brückentechnologie wichtig“ <https://www.vci.de/themen/rohstoffe/erdgas-ist-als-brueckentechnologie-notwendig-vci-zur-eu-taxonomie.jsp>, **02.01.2022**.
- [5] D. P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, P. Gómez-Romero, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1777–1790.
- [6] A. Berrueta, A. Ursua, I. S. Martin, A. Eftekhari, P. Sanchis, *IEEE Access* **2019**, *7*, 50869–50896.
- [7] M. Aneke, M. Wang, *Appl. Energy* **2016**, *179*, 350–377.
- [8] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, R. Mysyk, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *58*, 1189–1206.
- [9] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 52–67.
- [10] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), „Erneuerbare Energien in Zahlen“, https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/erneuerbare-energien-in-zahlen-2019.pdf?__blob=publicationFile&v=6, **2020**.
- [11] D. Wöhrle, *Chem. Unserer Zeit* **2022**, *56*, 356–370.
- [12] REN21, “<https://www.ren21.net/reports/global-status-report/>”, can be found under <https://www.ren21.net/reports/global-status-report/>, **2021**.
- [13] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, „Klimaschutzplan 2050“ https://www.bmuv.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Klimaschutz/klimaschutzplan_2050_bf.pdf, **2019**.
- [14] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7484–7539.

-
- [15] T. M. Gür, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 2696–2767.
- [16] W. Münchgesang, P. Meisner, G. Yushin, *AIP Conf. Proc.* **2014**, *1597*, 196–203.
- [17] P. Sharma, T. S. Bhatti, *Energy Convers. Manag.* **2010**, *51*, 2901–2912.
- [18] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.
- [19] M. Wietschel, S. Ullrich, P. Markewitz, F. Schulte, *Energietechnologien der Zukunft, 1. Auflage*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2015**.
- [20] M. Ball, M. Wietschel, O. Rentz, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 1355–1368.
- [21] F. Zhang, P. Zhao, M. Niu, J. Maddy, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 14535–14552.
- [22] F. Chang, W. Gao, J. Guo, P. Chen, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 1–25.
- [23] M. J. Palys, P. Daoutidis, *Comput. Chem. Eng.* **2020**, *136*, 106785.
- [24] R. A. Huggins, *Energy Storage*, Springer, Heidelberg, **2016**.
- [25] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13*, 318–345.
- [26] B. E. Murdock, K. E. Toghill, N. Tapia-ruiz, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *2102028*, 1–17.
- [27] Y. Wang, Y. Song, Y. Xia, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5925–5950.
- [28] Y. Cho, S. Lee, Y. Lee, T. Hong, J. Cho, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *15*, 821–828.
- [29] K. Lee, S. Jeong, J. Cho, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1161–1170.
- [30] S.-Y. Chung, J. T. Bloking, Y.-M. Chiang, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 123–128.
- [31] P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L. F. Nazar, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 147–152.
- [32] B. Kang, G. Ceder, *Nature* **2009**, *458*, 190–193.
- [33] H. Yi, C. Hu, H. Fang, B. Yang, Y. Yao, W. Ma, Y. Dai, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4052–4057.
- [34] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4271–4301.
- [35] Z. Chen, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 1184–1189.
- [36] K. Ariyoshi, Y. Maeda, T. Kawai, T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A281–A284.
- [37] T. Ohzuku, M. Nagayama, K. Tsuji, K. Ariyoshi, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10179–10188.
- [38] N. Yabuuchi, Y. Makimura, T. Ohzuku, J. E. Soc, P. A-a, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A314–

A321.

- [39] L. Ni, M. Co, W. Luo, X. Li, J. R. Dahn, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5065–5073.
- [40] J. Jiang, J. R. Dahn, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3413–3416.
- [41] D. D. Macneil, Z. Lu, J. R. Dahn, J. E. Soc, P. A-a, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1332–A1336.
- [42] Y. Sun, S. Myung, M. Kim, J. Prakash, K. Amine, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13411–13418.
- [43] Y. Sun, S. Myung, B. Park, J. Prakash, I. Belharouak, K. Amine, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 4–8.
- [44] C. S. Johnson, N. Li, C. Lefief, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6095–6106.
- [45] M. Thackeray, S.-H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, R. Benedek, S. A. Hackney, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3112–3125.
- [46] K. K. Kar, *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I, 1. Auflage*, Springer Nature, Berlin, **2020**.
- [47] P. Gangel, H. Neudorfer, *Elektrotech. Inftech.* **2022**, *139*, 282–291.
- [48] H. Tschöke, P. Gutzmer, *Elektrifizierung des Antriebsstrangs, 1. Auflage*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2019**.
- [49] P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher, 1. Auflage*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2015**.
- [50] K. K. Kar, J. K. Pandey, S. Rana, *Handbook of Polymer Processing , Performance and Application, 1. Auflage*, Springer, Berlin Heidelberg, **2015**.
- [51] K. Naoi, S. Ishimoto, J. Miyamoto, W. Naoi, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9363–9373.
- [52] Y. Gogotsi, P. Simon, *Science (80-.)*. **2011**, *334*, 917–918.
- [53] S. He, S. Wang, H. Chen, X. Hou, Z. Shao, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 2571–2580.
- [54] A. Shellikeri, S. Yturriaga, J. S. Zheng, W. Cao, M. Hagen, J. A. Read, T. R. Jow, J. P. Zheng, *J. Power Sources* **2018**, *392*, 285–295.
- [55] X. Q. Yu, Y. Yamamoto, N. Miyaura, *Chem. - An Asian J.* **2008**, *3*, 1517–1522.
- [56] Y. Yamamoto, M. Takizawa, X. Q. Yu, N. Miyaura, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2008**, *47*, 928–931.
- [57] M. R. Akula, M. L. Yao, G. W. Kabalka, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1170–1171.

-
- [58] S. Sakashita, M. Takizawa, J. Sugai, H. Ito, Y. Yamamoto, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4308–4311.
- [59] X. Q. Yu, Y. Yamamoto, N. Miyaura, *Synlett* **2009**, 994–998.
- [60] A. Eftekhari, *Energy Storage Mater.* **2017**, *9*, 47–69.
- [61] X. Lyu, F. Su, M. Miao, *J. Power Sources* **2016**, *307*, 489–495.
- [62] M. Cowell, R. Winslow, Q. Zhang, J. Ju, J. Evans, P. Wright, *J. Phys. Conf. Ser.* **2014**, *557*, Art. No. 012061.
- [63] A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci, S. Passerini, *MRS Bull.* **2013**, *38*, 554–559.
- [64] K. E. Johnson, *Electrochem. Soc. Interface* **2007**, *16*.
- [65] M. J. Taylor, J. A. Grigg, C. E. F. Rickard, *Polyhedron* **1992**, *11*, 889–892.
- [66] M. J. Taylor, J. A. Grigg, I. A. N. H. Laban, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3261–3270.
- [67] E. Fedeli, A. Kvasha, D. Gigmes, T. N. T. Phan, *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 1–12.
- [68] J. Cardoso, A. Huanosta, O. Mañero, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2890–2895.
- [69] X. Peng, H. Liu, Q. Yin, J. Wu, P. Chen, G. Zhang, G. Liu, C. Wu, Y. Xie, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, DOI 10.1038/ncomms11782.
- [70] C. Tiyaipoonchaiya, J. M. Pringle, J. Sun, N. Byrne, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 29–32.
- [71] F. Mo, Z. Chen, G. Liang, D. Wang, Y. Zhao, H. Li, B. Dong, C. Zhi, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1–12.
- [72] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, “GESTIS-Stoffdatenbank’,
http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu”, **n.d.**
- [73] S. Hünig, *Arbeitsmethoden in der organischen Chemie*, 1. Auflage, Verlag Lehmanns, Berlin, **2006**.
- [74] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The manipulation of air-sensitive compounds*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, **1986**.
- [75] L. Gattermann, H. Wieland, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 43. Auflage, Walter De Gruyter & Co, Berlin, **1982**.

-
- [76] T. Eicher, L. F. Tietze, *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 2. Auflage, Weinheim, 2016.
- [77] H. G. O. Becker, *Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [78] N. van Well, *Innovative und interdisziplinäre Kristallzüchtung*, 1. Auflage, Springer Spektrum, Braunschweig, 2016.
- [79] aprentas, *Laborpraxis Band 3: Trennungsmethoden*, 6. Auflage, Springer, Braunschweig, 2017.
- [80] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 5192–5200.
- [81] N. L. Lancaster, T. Welton, G. B. Young, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1, 2267–2270.
- [82] J. Fuller, *ECS Proc.* **1998**, 1998–11, 227–230.
- [83] P. Wasserscheid, *Ionic Liquids in Synthesis*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [84] O. Coskun, *North. Clin. Istan.* **2016**, 3, 156–160.
- [85] A. Randazzo, *Guide to NMR Spectral Interpretation*, Loghà Publishing, Napoli, 2018.
- [86] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, 2005.
- [87] M. Findeisen, H. U. Siehl, S. Berger, *Chem. unserer Zeit* **2017**, 51, 264–271.
- [88] J. H. Gross, *Massenspektrometrie*, 27. Auflage, Springer Spektrum, Braunschweig, 2013.
- [89] aprentas, *Laborpraxis Band 4: Analytische Methoden*, 6. Auflage, Springer, Braunschweig, 2017.
- [90] “Inorganic Crystal Structure Database – ICSD. FIZ Karlsruhe – Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur GmbH, Karlsruhe 2021”, 2020.
- [91] *WinXPow 1.10*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2002.
- [92] E. Bykova, Dissertation Single-crystal X-ray diffraction at extreme conditions in mineral physics and material sciences, Universität Bayreuth, 2015.
- [93] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112–122.
- [94] N. Kalyon, Dissertation, *Einkristallzucht und Charakterisierung von Manganmonoborid*, sowie *Magnetismus und Härte von ausgewählten Metallboriden*, TU Darmstadt, 2019.
- [95] G. W. Ehrenstein, *Thermische Analyse - Brandprüfung, Wärme- und Temperaturleitfähigkeit*,

-
- DSC*, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2020.
- [96] G. W. Ehrenstein, *Massenanalyse*, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2020.
- [97] M. M. Volgger, *Lichtmikroskopie - Theorie und Anwendung*, Universität Wien, 2008.
- [98] J.-P. Frahm, *Das Keyence VHX 500 Digitalmikroskop*, "http://www.mikroskopie-bonn.de/bibliothek/mikroskopische_technik/199.html", 15.07.2023.
- [99] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, 197–206.
- [100] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [101] P. Kurzweil, P. Scheipers, *Chemie: Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*, 9. Auflage, Vieweg & Teubner Verlag, Wiesbaden 2012.
- [102] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823–916.
- [103] A. Bond, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, 1. Auflage, CRC Press, New York, 1980.
- [104] M. Geißler, *Polarographische Analyse*, 1. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1981.
- [105] L. Meitens, *Polarographic Techniques*, 1. Auflage, WILEY-Interscience, New York, 1958.
- [106] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, Ltd, New Jersey, 2001.
- [107] J.-M. Savéant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*, 2. Auflage, John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2006.
- [108] A. Yu, V. Chabot, J. Zhang, *Electrochemical Supercapacitors for energy storage and delivery*, 1. Auflage, CRC Taylor & Francis, Boca Raton, 2013.
- [109] U. Ritgen, *Analytische Chemie I*, 1. Auflage, Springer Spektrum, Berlin, 2019.
- [110] M. H. Gey, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*, 4. Auflage, Springer Spektrum, Berlin, 2021.
- [111] D. C. Harris, *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*, 8. Auflage, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 1971.
- [112] Y. Leng, *Materials Characterization*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [113] F. Ausfelder, C. Beilmann, M. Bertau, S. Bräuninger, A. Heinzl, R. Hoer, W. Koch, F.

-
- Mahlendorf, A. Metzethin, M. Peuckert, et al., *Chemie-Ingenieur-Technik* **2015**, *87*, 17–89.
- [114] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4245–69.
- [115] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 981–989.
- [116] X. Zhang, Z. Shen, *Fuel* **2002**, *81*, 2199–2201.
- [117] H. Xu, L. Kong, *IEEE Trans. Power Electron.* **2004**, *19*, 1250–1255.
- [118] A. Larrosa-Guerrero, K. Scott, I. M. Head, F. Mateo, A. Ginesta, C. Godinez, *Fuel* **2010**, *89*, 3985–3994.
- [119] N.-S. Choi, Z. Chen, S. A. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L. F. Nazar, J. Cho, P. G. Bruce, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10134–10166.
- [120] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, 1. Auflage, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2013**.
- [121] J. S. Edge, S. O. Kane, R. Prosser, N. D. Kirkaldy, A. N. Patel, A. Hales, A. Ghosh, W. Ai, J. Chen, B. Wu, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 8200–8221.
- [122] J. Cao, A. Emadi, *IEEE Trans. Power Electron.* **2012**, *27*, 122–132.
- [123] M. Notarianni, J. Liu, F. Mirri, M. Pasquali, N. Motta, *Nanotechnology* **2014**, *25*, 435405.
- [124] J. Kowal, J. Drillkens, D. U. Sauer, *MTZ - Mot. Zeitschrift* **2013**, *74*, 158–163.
- [125] M. E. Şahin, F. Blaabjerg, A. Sangwongwanich, *Energies* **2022**, *15*, 1–26.
- [126] M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, K. Ishii, *Carbon Sci.* **2001**, *1*, 117–128.
- [127] V. S. Bagotsky, *Fundamentals of electrochemistry*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, Ltd, **2006**.
- [128] K. K. Kar, *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials III*, 1. Auflage, Springer Nature Switzerland, **2020**.
- [129] X. Zhao, K. J. Aoki, J. Chen, T. Nishiumi, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 63171–63181.
- [130] A. Balducci, Präsentation, *Supercapacitors*, Jena, **2021**.
- [131] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7484–7539.
- [132] Y. Maletin, N. Stryzhakova, S. Zelinsky, S. Chernukhin, D. Tretyakov, S. Tychina, D. Drobny, *Green* **2014**, *4*, 9–17.
- [133] F. Zhang, T. Zhang, X. Yang, L. Zhang, K. Leng, Y. Huang, Y. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2013**,

6, 1623–1632.

- [134] C. Liu, C. Zhang, H. Fu, X. Nan, G. Cao, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1601127.
- [135] W. Zhang, Y. H. Qu, L. J. Gao, *Chinese Chem. Lett.* **2012**, *23*, 623–626.
- [136] W. Sun, X. Rui, M. Ulaganathan, S. Madhavi, Q. Yan, *J. Power Sources* **2015**, *295*, 323–328.
- [137] X. Xia, J. Tu, X. Wang, C. Gu, X. Zhao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5786–5788.
- [138] Y. Li, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2522–2527.
- [139] E. Lim, C. Jo, J. Lee, *Nanoscale* **2016**, *8*, 7827–7833.
- [140] R. R. Gaddam, N. A. Kumar, R. Narayan, K. V. S. N. Raju, X. S. Zhao, *Nanomaterials Synthesis Design, Fabrication and Applications*, Elsevier, **2019**.
- [141] F. Béguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors – Materials, Systems, and Applications*, 1. Auflage, Springer, Heidelberg, **2009**.
- [142] X. Zhang, L. Ji, O. Toprakci, Y. Liang, M. Alcoutlabi, *Polym. Rev.* **2011**, *51*, 239–264.
- [143] R. B. Marichi, V. Sahu, R. K. Sharma, G. Singh, *Handbook of Ecomaterials*, 1. Auflage, Springer, Braunschweig, **2018**.
- [144] K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303–4417.
- [145] A. Ponrouch, E. Marchante, M. Courty, J. M. Tarascon, M. R. Palacín, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8572–8583.
- [146] A. Bhide, J. Hofmann, A. Katharina Dürr, J. Janek, P. Adelhelm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1987–1998.
- [147] C. H. Wang, Y. W. Yeh, N. Wongittharom, Y. C. Wang, C. J. Tseng, S. W. Lee, W. S. Chang, J. K. Chang, *J. Power Sources* **2015**, *274*, 1016–1023.
- [148] G. Kamath, R. W. Cutler, S. A. Deshmukh, M. Shakourian-Fard, R. Parrish, J. Huether, D. P. Butt, H. Xiong, S. K. R. S. Sankaranarayanan, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 13406–13416.
- [149] S. Oh, S. Myung, C. S. Yoon, J. Lu, J. Hassoun, B. Scrosati, K. Amine, Y. Sun, *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *14*, 1620–1626.
- [150] C. Ding, T. Nohira, K. Kuroda, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources* **2013**, *238*, 296–300.

-
- [151] A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1–5.
- [152] N. Tanibata, K. Noi, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 17120–17123.
- [153] J. Chen, Z. Huang, C. Wang, S. Porter, B. Wang, W. Lie, H. K. Liu, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9809–9812.
- [154] I. Hasa, S. Passerini, J. Hassoun, *J. Power Sources* **2016**, *303*, 203–207.
- [155] L. Chancelier, A. O. Diallo, C. C. Santini, G. Marlair, T. Gutel, S. Mailley, C. Len, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1967–1976.
- [156] J. Feng, Y. An, L. Ci, S. Xiong, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14539–14544.
- [157] J. S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, H. E. Gottlieb, M. Sprecher, M. Schmidt, W. Geissler, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1533.
- [158] Y. Wang, J. Jiang, J. R. Dahn, *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 2534–2540.
- [159] J. Jiang, J. R. Dahn, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4599–4604.
- [160] L. Xia, Y. Xia, Z. Liu, *J. Power Sources* **2015**, *278*, 190–196.
- [161] E. Zinigrad, L. Larush-Asraf, G. Salitra, M. Sprecher, D. Aurbach, *Thermochim. Acta* **2007**, *457*, 64–69.
- [162] G.-Y. Kim, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1394–A1398.
- [163] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
- [164] B. Pal, S. G. Krishnan, B. L. Vijayan, M. Harilal, C. C. Yang, F. I. Ezema, M. M. Yusoff, R. Jose, *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *817*, 217–225.
- [165] W. Gu, G. Yushin, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **2014**, *3*, 424–473.
- [166] A. Balducci, *J. Power Sources* **2016**, *326*, 534–540.
- [167] C. Schütter, T. Husch, V. Viswanathan, S. Passerini, A. Balducci, M. Korth, *J. Power Sources* **2016**, *326*, 541–548.
- [168] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors - Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic Plenum, **1999**.
- [169] X. Lu, J. M. Vicent-Luna, S. Calero, M. J. Roldán-Ruiz, R. Jiménez, M. L. Ferrer, M. C. Gutiérrez, F. del Monte, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 5983–5995.

-
- [170] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629.
- [171] C. W. Liew, K. H. Arifin, J. Kawamura, Y. Iwai, S. Ramesh, A. K. Arof, *J. Non-Cryst. Solids* **2017**, *458*, 97–106.
- [172] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, R. G. Compton, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1106–1120.
- [173] L. Zhang, K. Tsay, C. Bock, J. Zhang, *J. Power Sources* **2016**, *324*, 615–624.
- [174] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, *3*, 156–164.
- [175] S. Aparicio, M. Atilhan, F. Karadas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9580–9595.
- [176] Y. Chen, X. Zhang, D. Zhang, P. Yu, Y. Ma, *Carbon* **2011**, *49*, 573–580.
- [177] B. Xu, F. Wu, R. Chen, G. Cao, S. Chen, Z. Zhou, Y. Yang, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 795–797.
- [178] Gamry Application Note, „<https://www.gamry.com/application-notes/battery-research/testing-electrochemical-capacitors-cyclic-voltammetry-leakage-current/>”, **15.07.2023**.
- [179] Gamry Application Note, „<https://www.gamry.com/application-notes/battery-research/testing-electrochemical-capacitors-part-3-electrochemical-impedance-spectroscopy/>”, **15.07.2023**.
- [180] Gamry Application Note, „<https://www.gamry.com/application-notes/battery-research/electrochemical-capacitors-cyclic-charge-discharge-and-stacks/>”, **15.07.2023**.
- [181] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412–443.
- [182] N. A. Petasis, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 795–798.
- [183] M. J. Taylor, J. A. Grigg, C. E. F. Rickard, *Polyhedron* **1992**, *11*, 889–892.
- [184] G. Q. Li, Y. Yamamoto, N. Miyaura, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 6804–6811.
- [185] G. Q. Li, Y. Yamamoto, N. Miyaura, *Synlett* **2011**, 1769–1773.
- [186] M. R. Akula, M. L. Yao, G. W. Kabalka, *J. Label. Compd. Radiopharm.* **2011**, *54*, 132–134.
- [187] Y. Yasu, T. Koike, M. Akita, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3414–3420.
- [188] Y. Yamamoto, K. Ikizakura, H. Ito, N. Miyaura, *Molecules* **2013**, *18*, 430–439.

-
- [189] A. Peramo, I. Abdellah, S. Pecnard, J. Mougin, C. Martini, P. Couvreur, V. Huc, D. Desmaële, *Molecules* **2020**, *25*, 1459.
- [190] G. Q. Li, S. Kiyomura, Y. Yamamoto, N. Miyaura, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 702–704.
- [191] Y. Yamamoto, M. Takizawa, X.-Q. Yu, N. Miyaura, *Heterocycles* **2010**, *80*, 359–368.
- [192] Y. Sogabe, T. Namikoshi, S. Watanabe, M. Murata, *Synthesis* **2012**, *44*, 1233–1236.
- [193] S. Kobayashi, K. Fujiwara, D. H. Jiang, T. Yamamoto, K. Tajima, Y. Yamamoto, T. Isono, T. Satoh, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 6832–6839.
- [194] S. Sakashita, M. Takizawa, J. Sugai, H. Ito, Y. Yamamoto, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4308–4311.
- [195] T. G. Vaughan, Dissertation, *The Synthesis of New Donor-sigma-Acceptor Compounds as Potential Current Rectifiers*, University of Mississippi, **2019**.
- [196] W. Huang, N. Xu, *Synth. Commun.* **2016**, *46*, 1182–1186.
- [197] E. J. Boros, R. D. Compton, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 165–167.
- [198] C. R. Hilliard, N. Bhuvanesh, J. A. Gladysz, J. Blümel, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 1742–1754.
- [199] M. Grayson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 79–83.
- [200] M. Grayson, *Hydroxymethylphosphines and process for preparing the same*, **1966**, U. S. Patent 3243450.
- [201] H. V. Babu, B. Srinivas, K. P. Kumar Naik, K. Muralidharan, *J. Chem. Sci.* **2015**, *127*, 635–641.
- [202] H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, *J. für Prakt. Chemie* **1939**, *147*, 257–285.
- [203] L. Horner, N. Burkhard, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1958**, *91*, 67–75.
- [204] K. Dimroth, A. Nürrenbach, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1649–1658.
- [205] A. Rhomberg, P. Tavs, *Monatsh. Chem.* **1967**, *98*, 105–108.
- [206] D. Crich, H. Dyker, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 475–476.
- [207] K. V. Rajendran, D. G. Gilheany, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 817–819.
- [208] N. P. Kenny, K. V. Rajendran, D. G. Gilheany, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16561–16564.
- [209] J. Stanton Pierce, J. Wotiz, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2594.
- [210] B. L. Zenitz, *N-Monoalkyl- and N,N-Dialkyl-N-[Tris(hydroxymethyl)methyl]amines and*

-
- preparation thereof*, **1959**, U. S. Patent 2885441.
- [211] Y. A. Boikov, V. B. Bakhmenko, K. A. Vyunov, A. I. Ginak, *Zhurnal Org. Khimii* **1986**, *22*, 298–303.
- [212] R. Alberto, A. Albinati, G. Anderegg, G. Huber, **1991**, *30*, 3568–3570.
- [213] S. T. Cheung, N. L. Benoiton, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 906–910.
- [214] S. Wawzonek, *Org. Prep. Proced. Int.* **1981**, *13*, 126–129.
- [215] B. E. Schurr, O. Nachtigall, L. E. VanGelder, J. Drappeau, W. W. Brennessel, E. M. Matson, *J. Coord. Chem.* **2019**, *72*, 1267–1286.
- [216] K. Mukherjee, J. Bhattacharyya, J. Sen, R. Sistla, A. Chaudhuri, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 1967–1971.
- [217] R. N. Mitra, A. Dasgupta, D. Das, S. Roy, S. Debnath, P. K. Das, *Langmuir* **2005**, *21*, 12115–12123.
- [218] N. Weibel, L. Charbonnière, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1793–1796.
- [219] A. Dupraz, P. Guy, C. Dupuy, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1237–1240.
- [220] H. Breederveld, C. H. Steuns, H. I. Waterman, *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **1953**, *72*, 706–710.
- [221] M. M. Sprung, L. S. Nelson, *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 1750–1756.
- [222] W. Verboom, G. W. Visser, D. N. Reinhoudt, *Synthesis* **1981**, *10*, 807–809.
- [223] B. A. Omotowa, M. R. Judd, B. Twamley, J. M. Shreeve, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1588–1594.
- [224] D. Terakado, H. Koutaka, T. Oriyama, *Tetrahedron Asymmetry* **2005**, *16*, 1157–1165.
- [225] É. S. Kozlov, V. I. Tovstenko, L. N. Markovsky, *Zhurnal Obs. Khimii* **1977**, *47*, 954.
- [226] V. M. Dyakov, N. M. Kudjakov, M. G. Voronkov, R. K. Valetdinov, V. I. Glukhikh, *Zhurnal Obs. Khimii* **1979**, *49*, 800–803.
- [227] A. A. Prishchenko, M. V. Livantsov, O. P. Novikova, L. I. Livantsova, V. S. Petrosyan, *Heteroat. Chem.* **2010**, *21*, 441–445.
- [228] G. Vincent, M. Desage, F. Comet, J. L. Brazier, *J. Chromatogr.* **1984**, *295*, 248–254.
- [229] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, **2001**.

-
- [230] P. Y. Bruice, *Organic Chemistry*, Pearson, **2016**.
- [231] M. Segura, F. Sansone, A. Casnati, R. Ungaro, *Synthesis*. **2001**, *10*, 2105–2112.
- [232] Y. M. Chabre, C. Contino-Pépin, V. Placide, C. S. Tze, R. Roy, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5602–5605.
- [233] J. H. Kang, H. E. Chung, S. Y. Kim, Y. Kim, J. Lee, N. E. Lewin, L. V. Pearce, P. M. Blumberg, V. E. Marquez, *Bioorganic Med. Chem.* **2003**, *11*, 2529–2539.
- [234] R. Kaplánek, T. Bříza, M. Havlík, P. Martásek, V. Král, *J. Fluor. Chem.* **2007**, *128*, 179–183.
- [235] G. E. Jellison, P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids* **1978**, *29*, 187–206.
- [236] J. Zhao, A. F. Burke, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2002192.
- [237] J. Schraml, V. Chvalovský, M. Mägi, E. Lippmaa, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 377–390.
- [238] R. M. Pike, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 232–236.
- [239] B. Wrackmeyer, *Zeitschrift für Naturforsch.* **2015**, *70*, 421–424.
- [240] H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2336–2337.
- [241] S. P. Pinho, E. A. Macedo, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 29–32.
- [242] E. Wagner, *Ann. Phys.* **1916**, *4*, 625–647.
- [243] J. E. Nickels, M. A. Fineman, W. E. Wallace, *J. Phys. Colloid Chem.* **1949**, *53*, 625–628.
- [244] J. Tegenfeldt, R. Tellgren, B. Pedersen, I. Olovsson, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 1679–1682.
- [245] M. Farrokhi-Rad, *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 3361–3371.
- [246] G. Zhang, Q. Cao, N. Li, K. Li, F. Liu, *Talanta* **2011**, *83*, 1515–1520.
- [247] T. H. J. Huisman, J. Van De Brande, C. A. Meyering, *J. Chromatogr.* **1965**, *19*, 160–169.
- [248] K. E. Clary, M. Karayilan, K. C. McCleary-Petersen, H. A. Petersen, R. S. Glass, J. Pyun, D. L. Lichtenberger, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2020**, *117*, 32947–32953.
- [249] G. Greenwood, *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.* **1927**, *21*, 258–271.
- [250] S. Kanbach, Master Thesis, *Synthese und Charakterisierung von dipolaren Käfigboraten*, TU Darmstadt, **2019**.

I Anhang

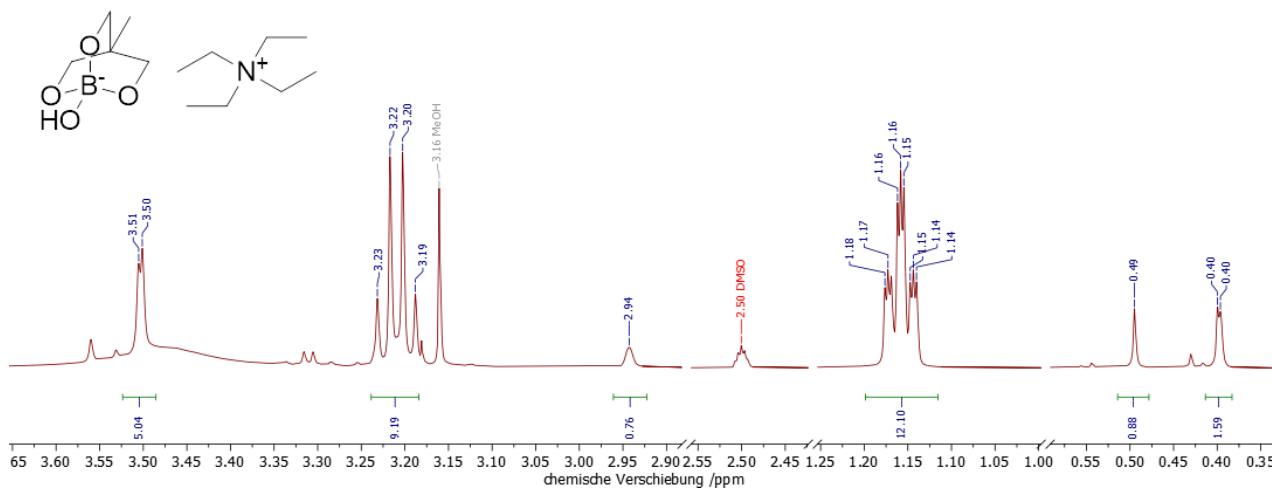


Abbildung 102: ^1H -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1-hydroxy-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8a**.

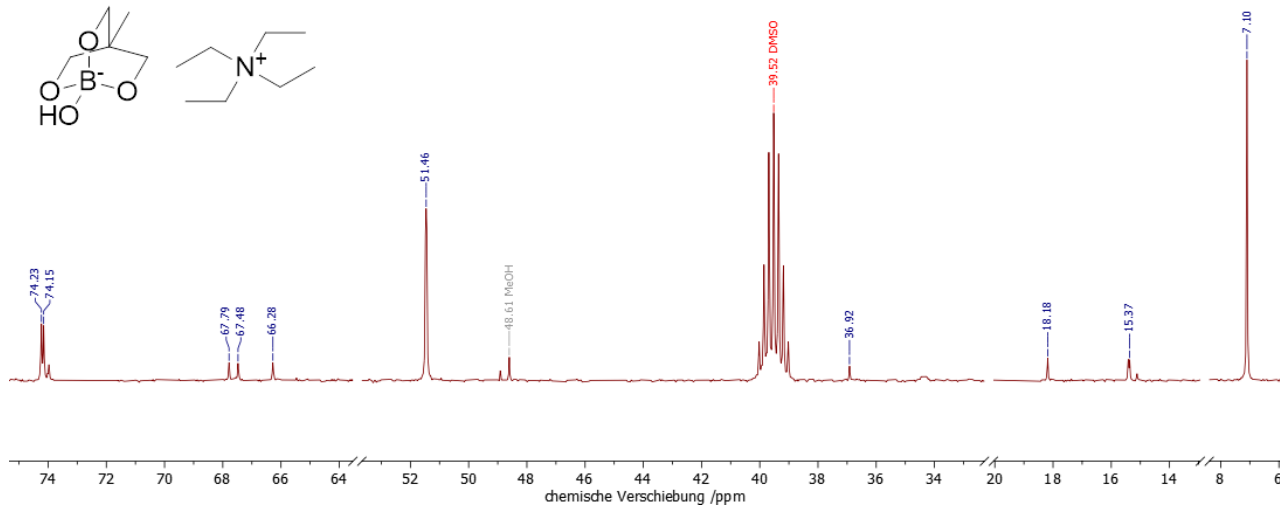


Abbildung 103: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1-hydroxy-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8a**.

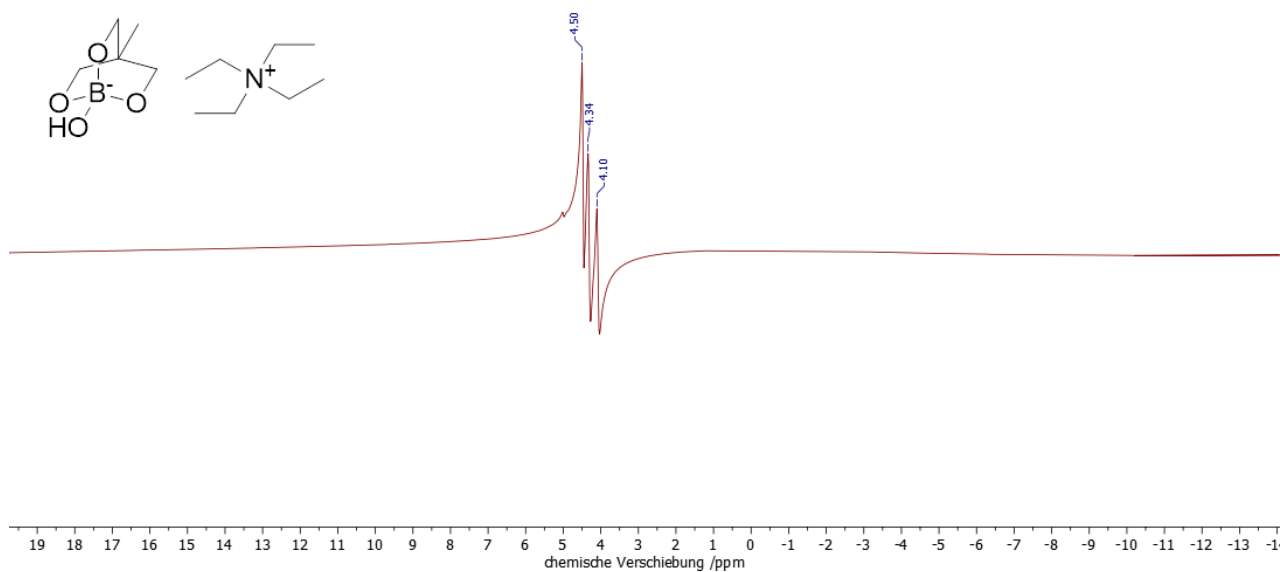


Abbildung 104: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1-hydroxy-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8a**.

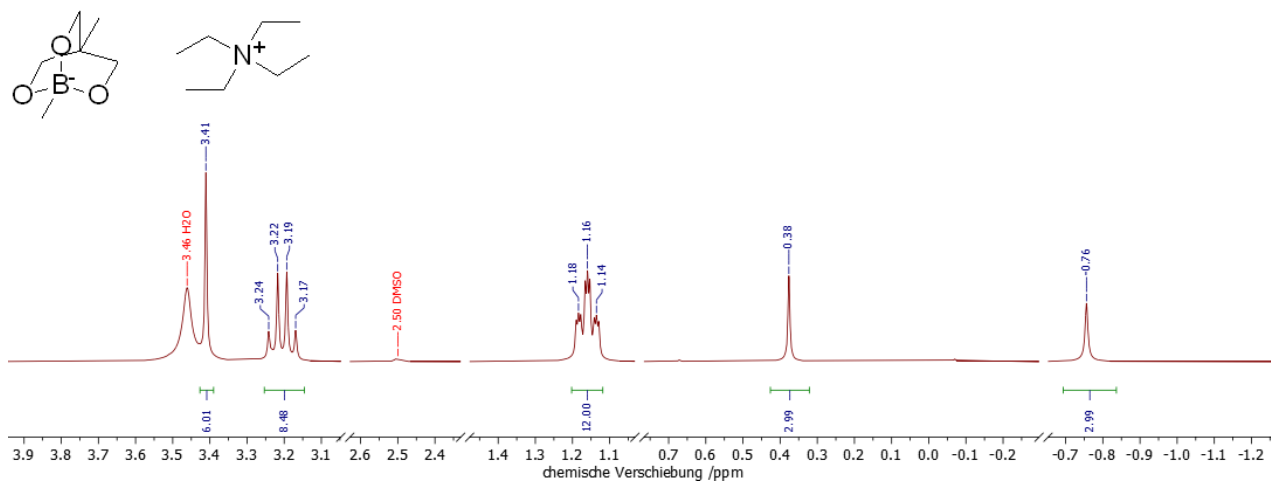


Abbildung 105: ¹H-NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8b**.

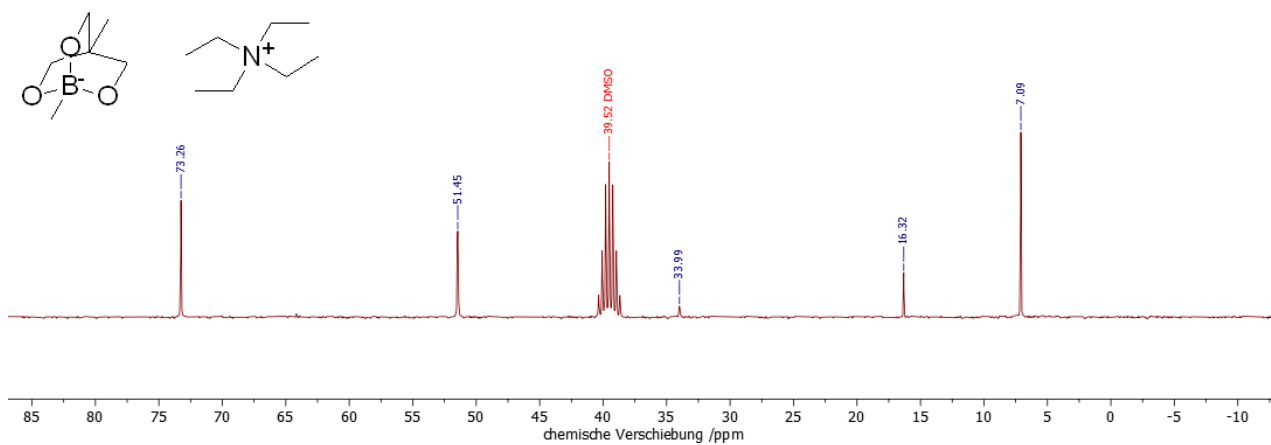


Abbildung 106: ¹³C-NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8b**.

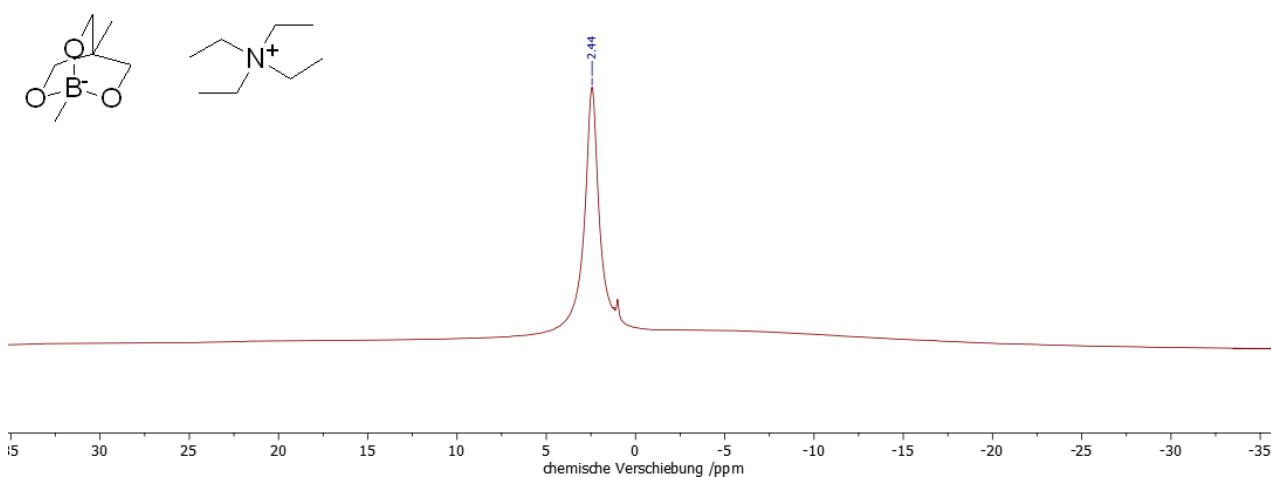


Abbildung 107: ¹¹B-NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8b**.

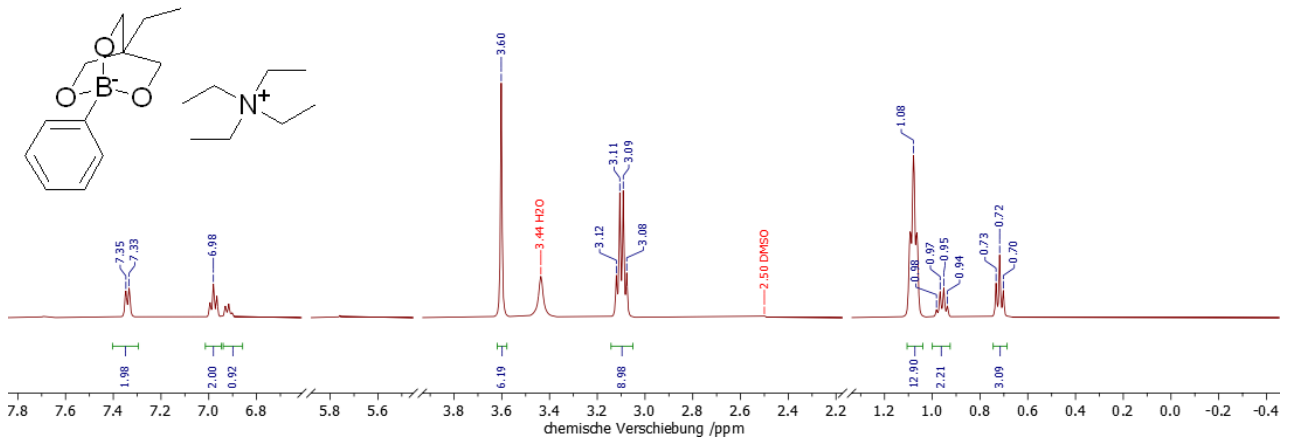


Abbildung 108: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tetraethylammonium-4-ethyl-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8d**.

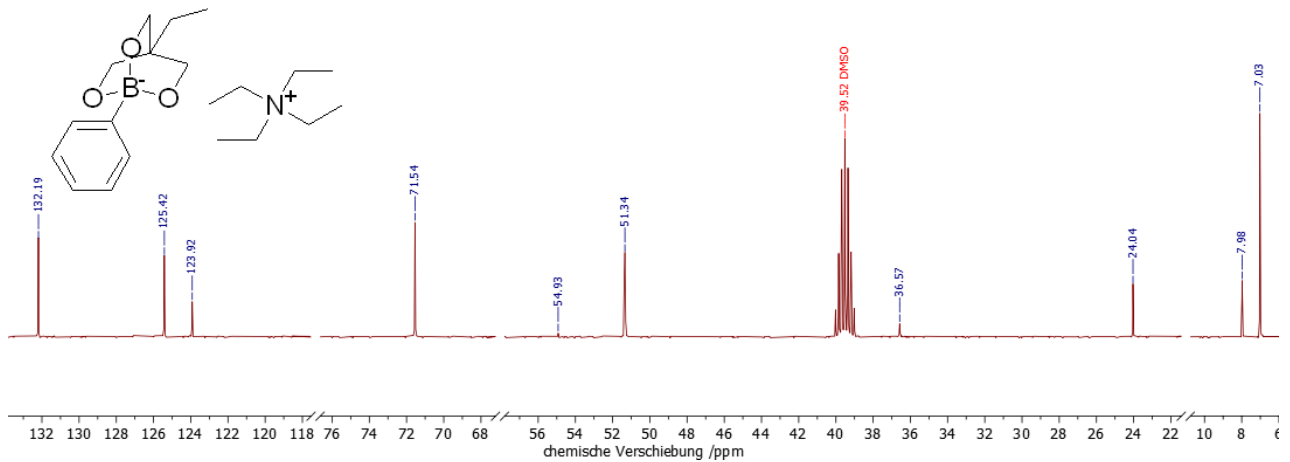


Abbildung 109: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Tetraethylammonium-4-ethyl-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8d**.

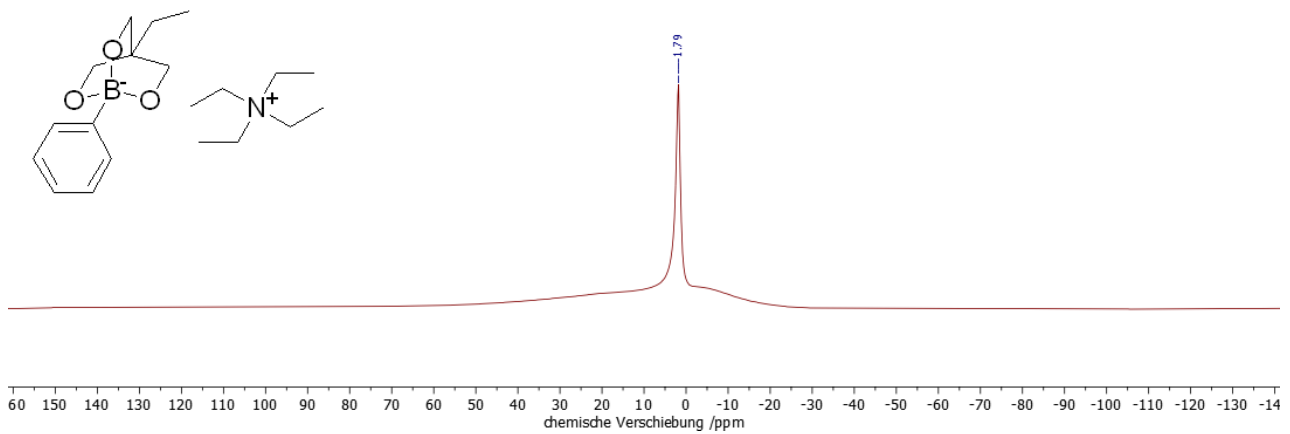


Abbildung 110: $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von Tetraethylammonium-4-ethyl-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8d**.

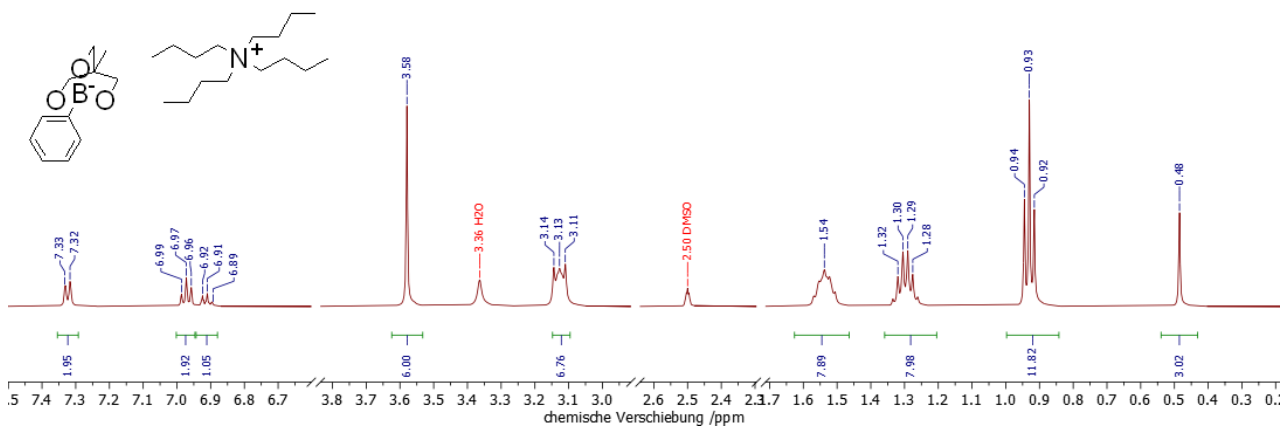


Abbildung 111: ¹H-NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-methyl-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8e**.

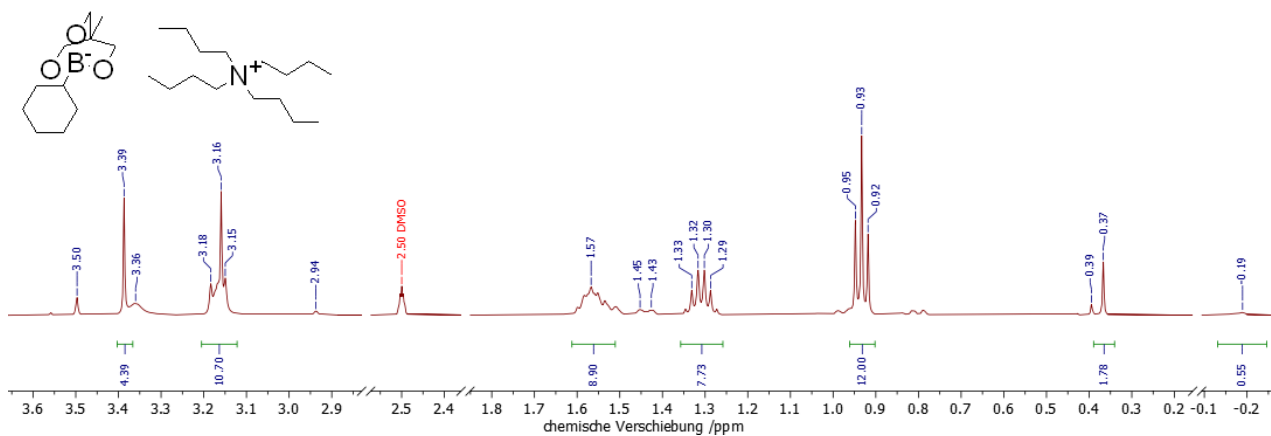


Abbildung 112: ¹H-NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-1-cyclohexyl-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8f**.

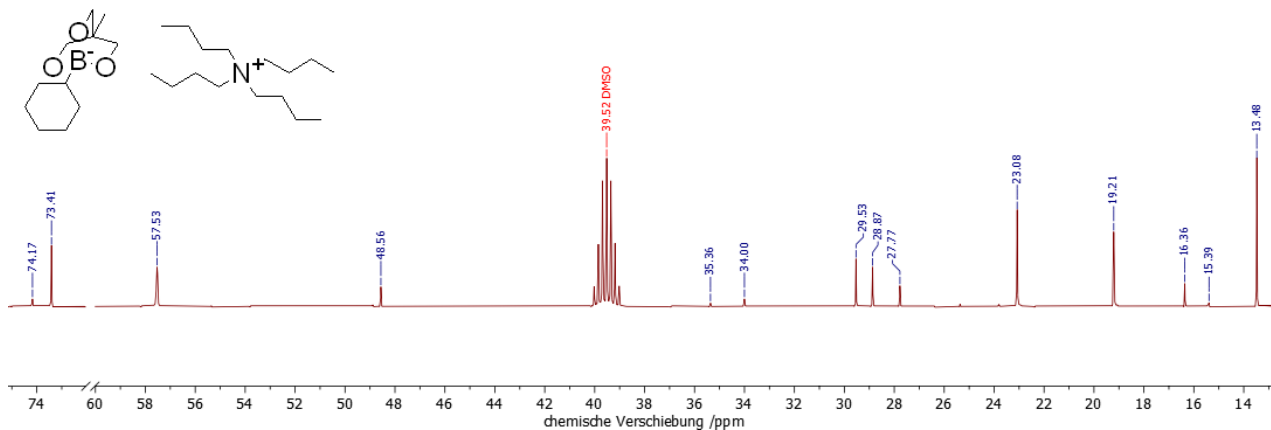


Abbildung 113: ¹³C-NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-1-cyclohexyl-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8f**.

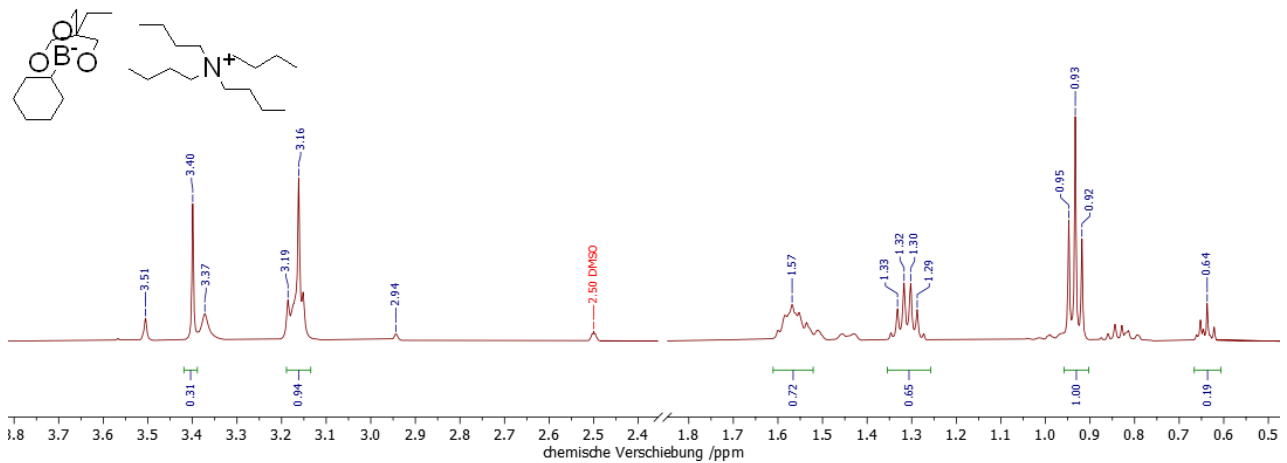


Abbildung 114: ^1H -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-1-cyclohexyl-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8g**.

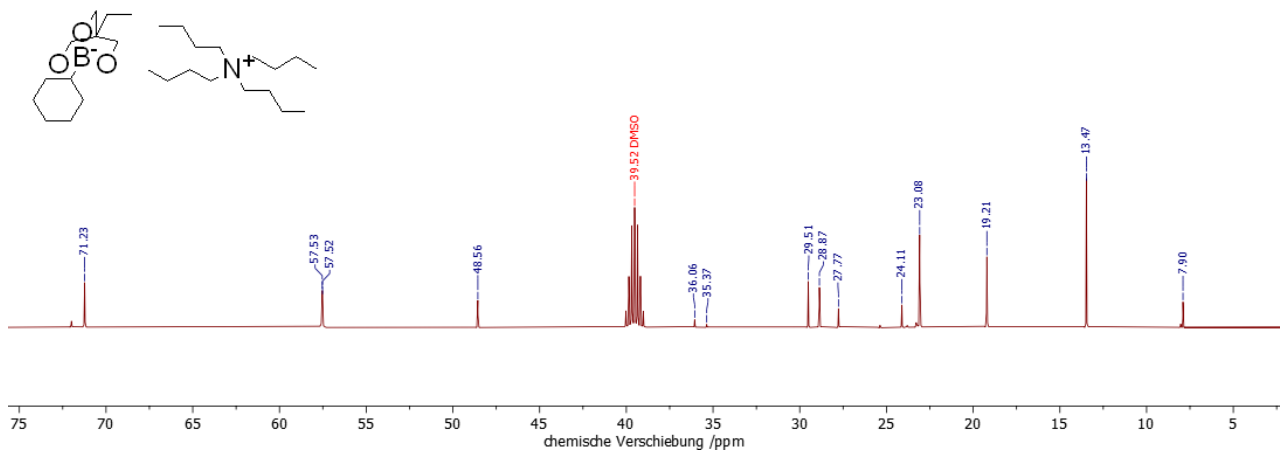


Abbildung 115: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-1-cyclohexyl-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8g**.

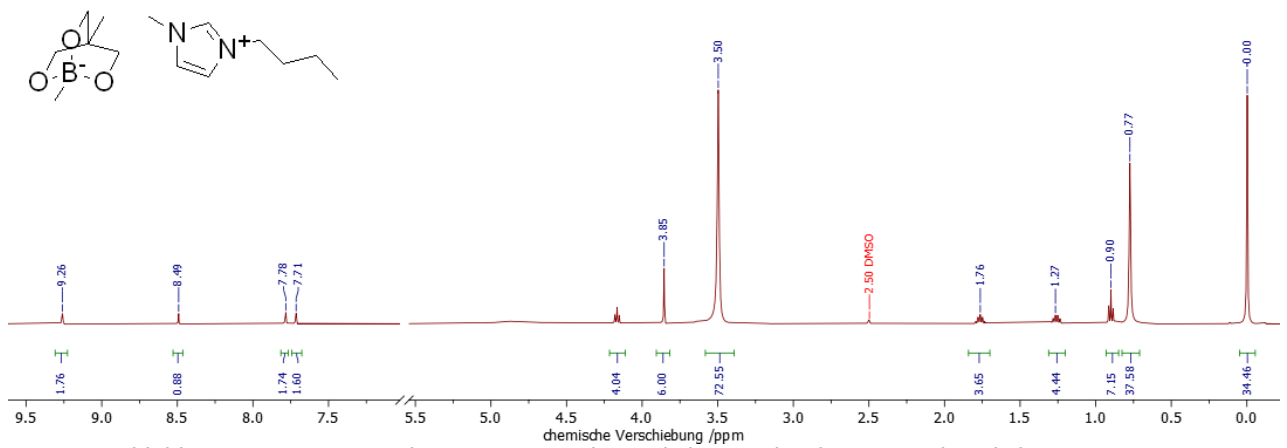


Abbildung 116: ^1H -NMR-Spektrum von 3-Butyl-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-1,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8h**.

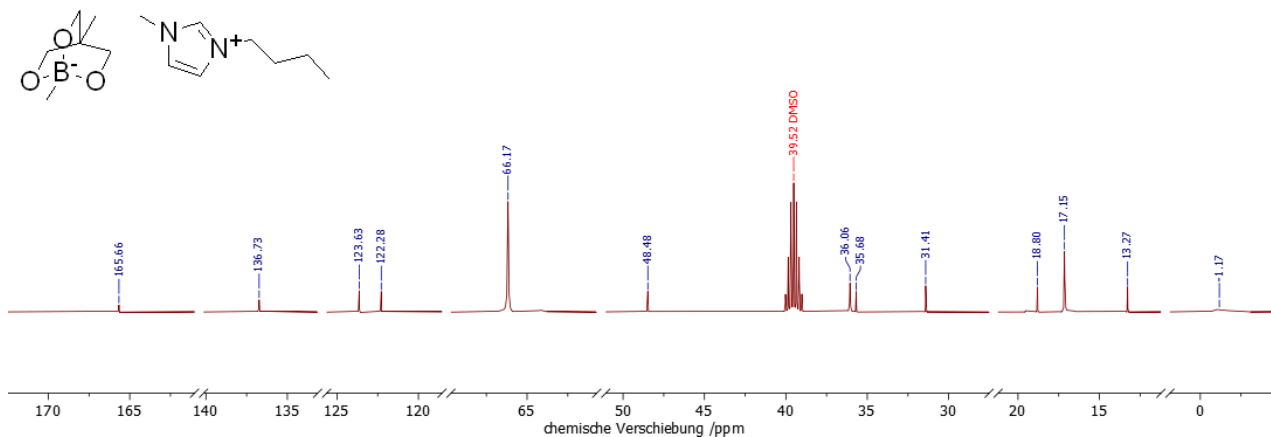


Abbildung 117: ^{13}C -NMR-Spektrum von 3-Butyl-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-1,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8h**.

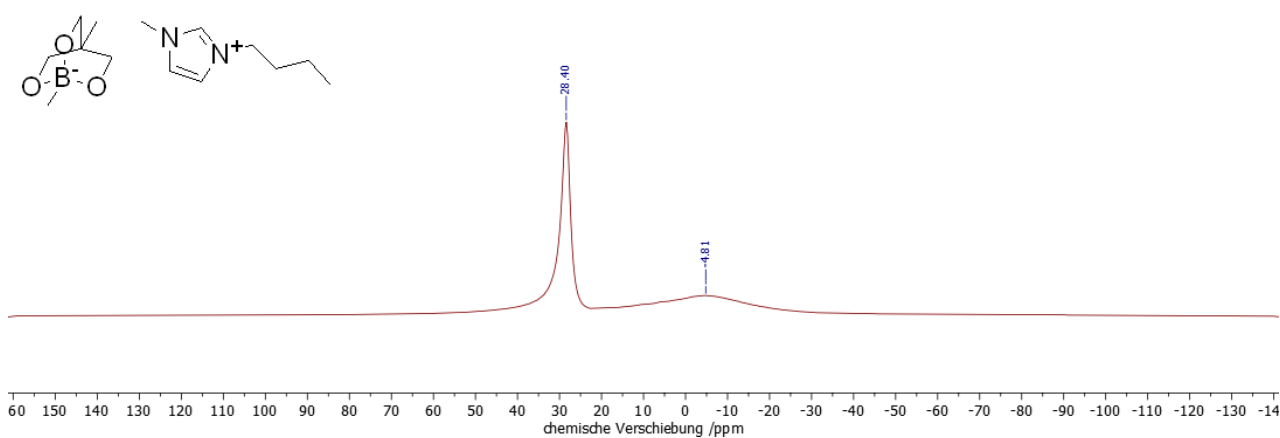


Abbildung 118: ^{11}B -NMR-Spektrum von 3-Butyl-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-1,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **8h**.

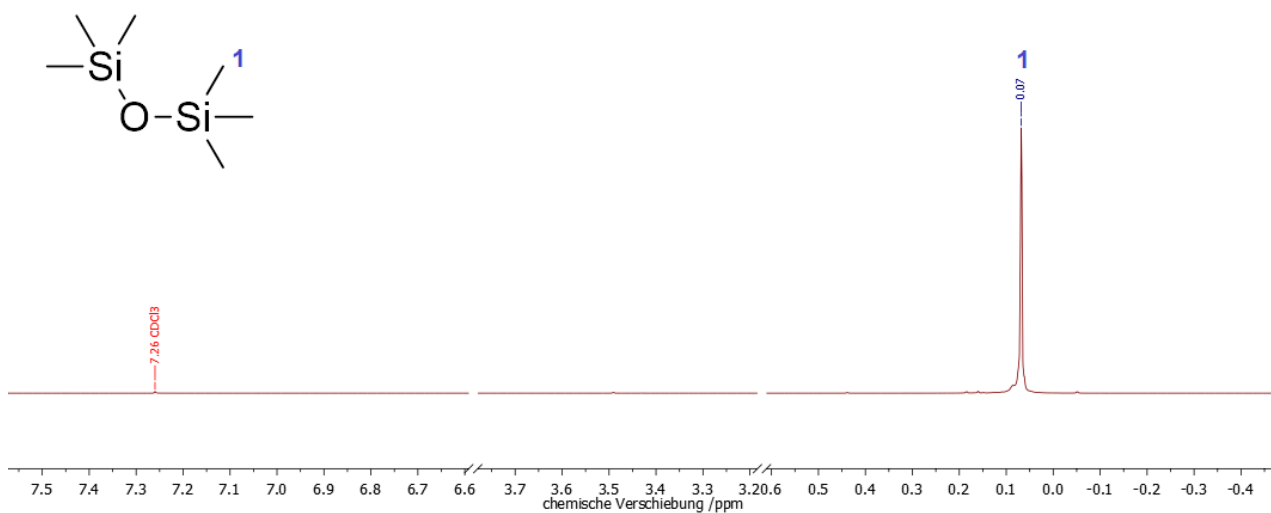


Abbildung 119: ^1H -NMR-Spektrum von Hexamethyldisiloxan.

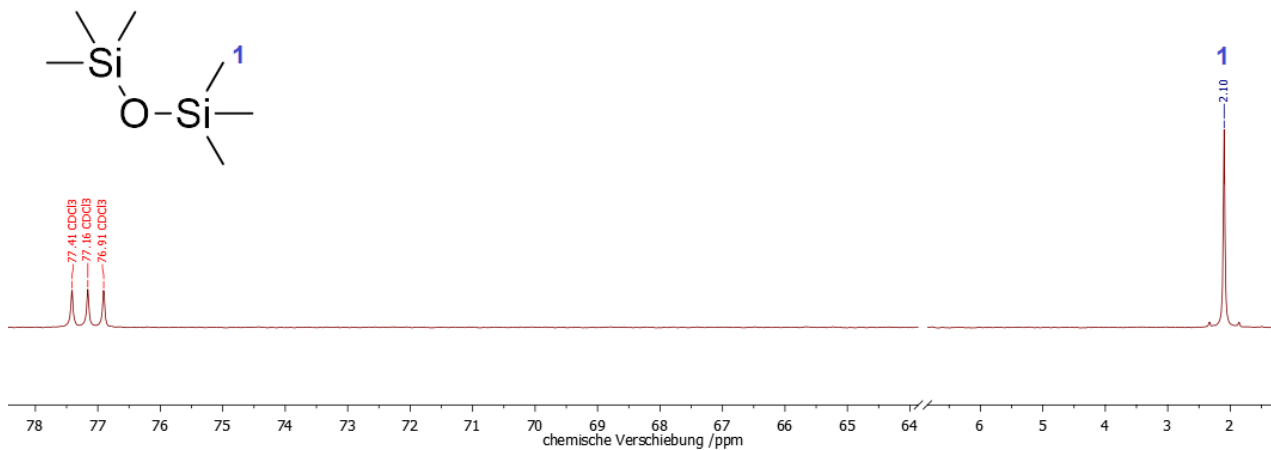


Abbildung 120: ¹³C-NMR-Spektrum von Hexamethyldisiloxan.

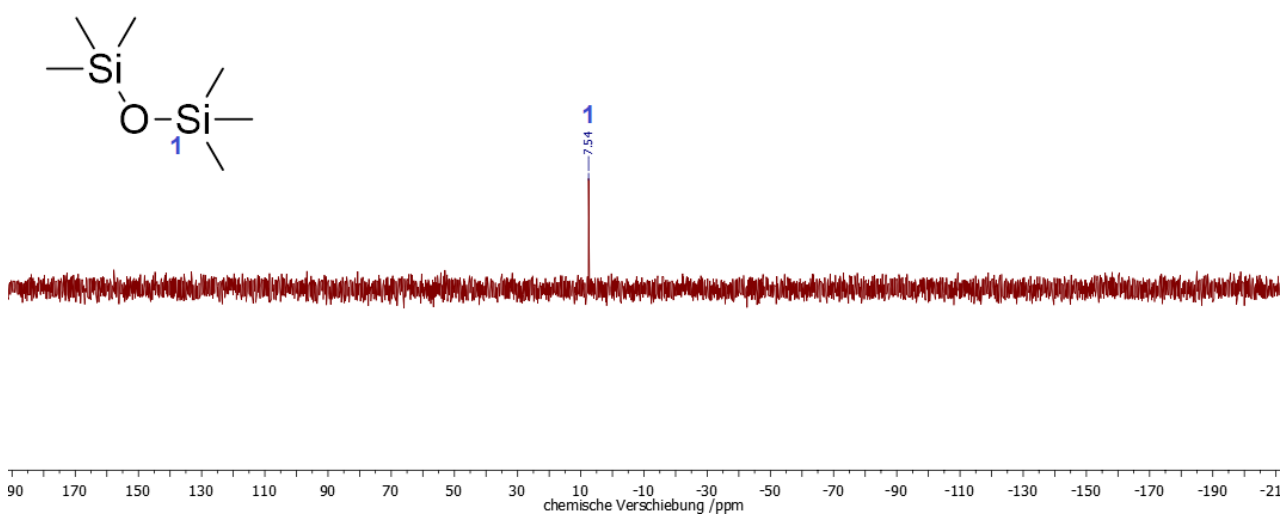


Abbildung 121: ²⁹Si-NMR-Spektrum von Hexamethyldisiloxan.

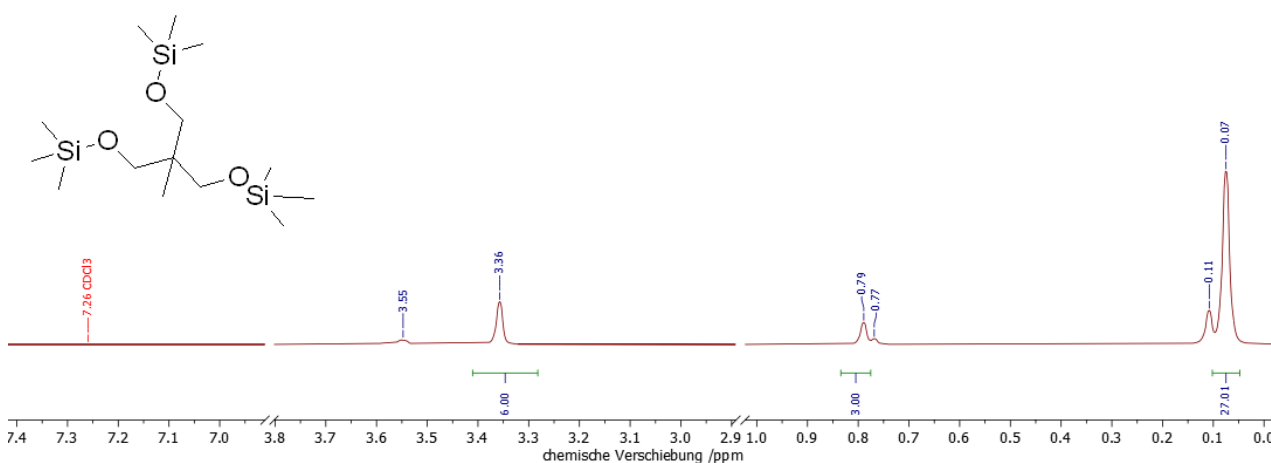
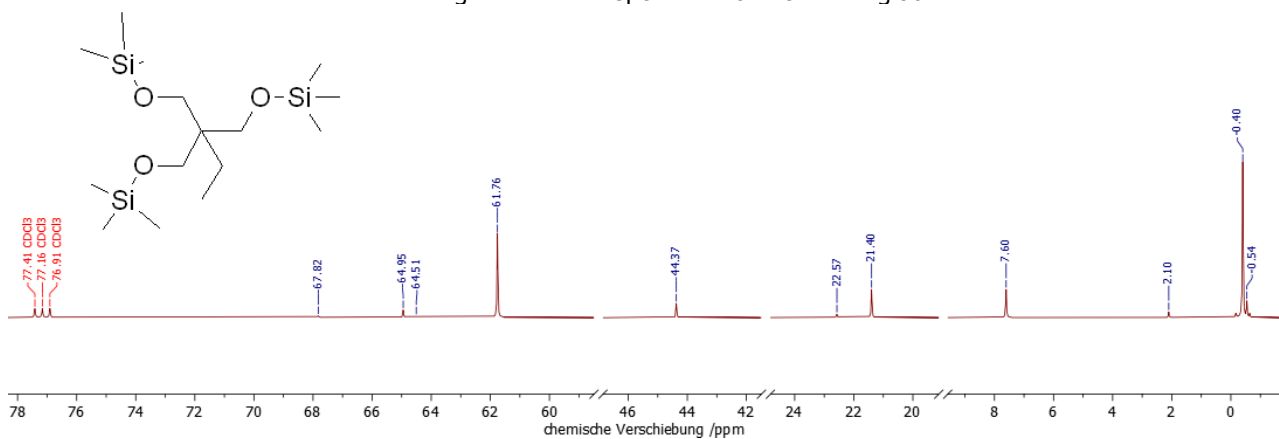
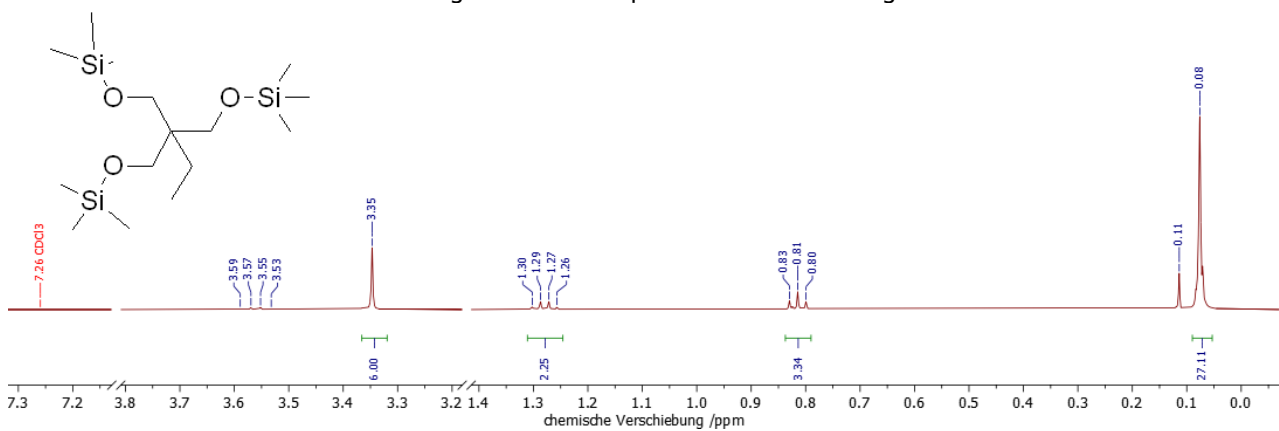
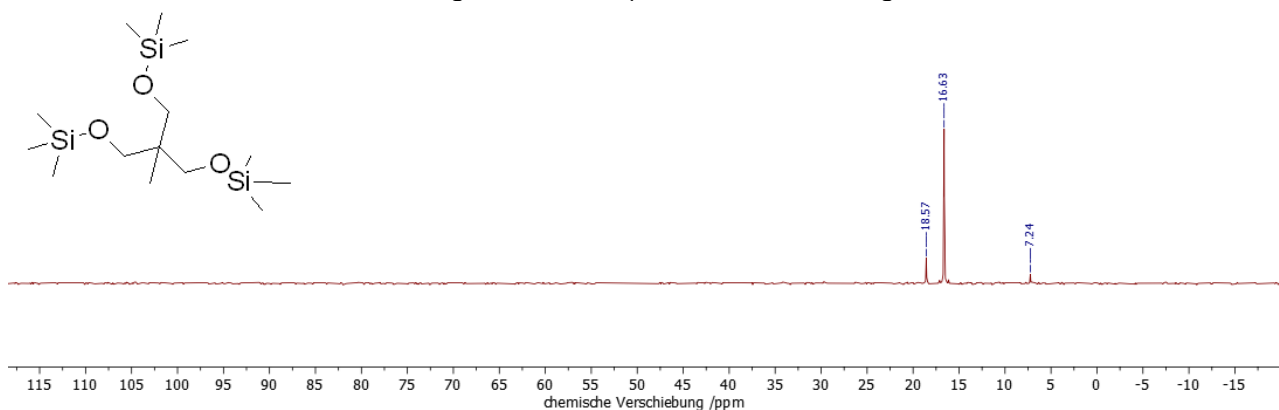
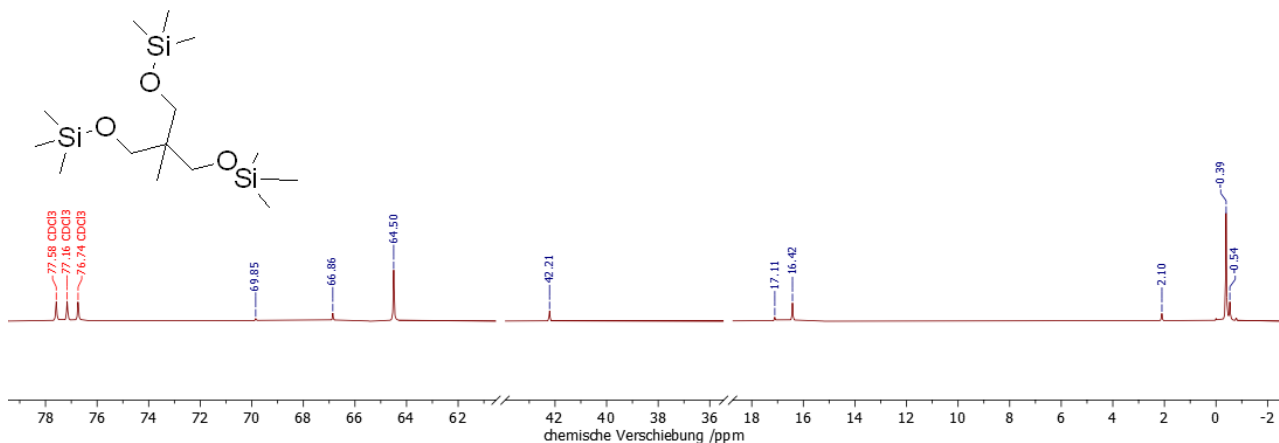


Abbildung 122: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 6a.



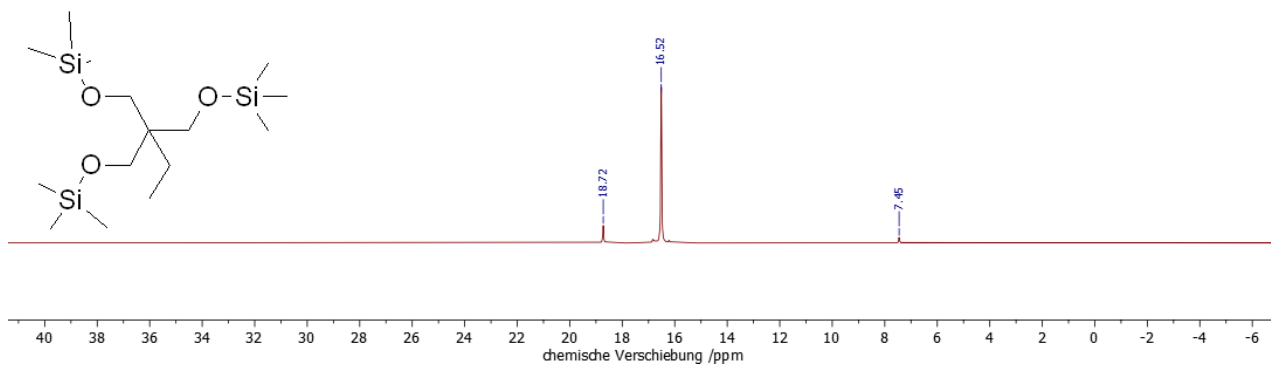


Abbildung 127: ¹¹B-NMR-Spektrum von Verbindung 6b.

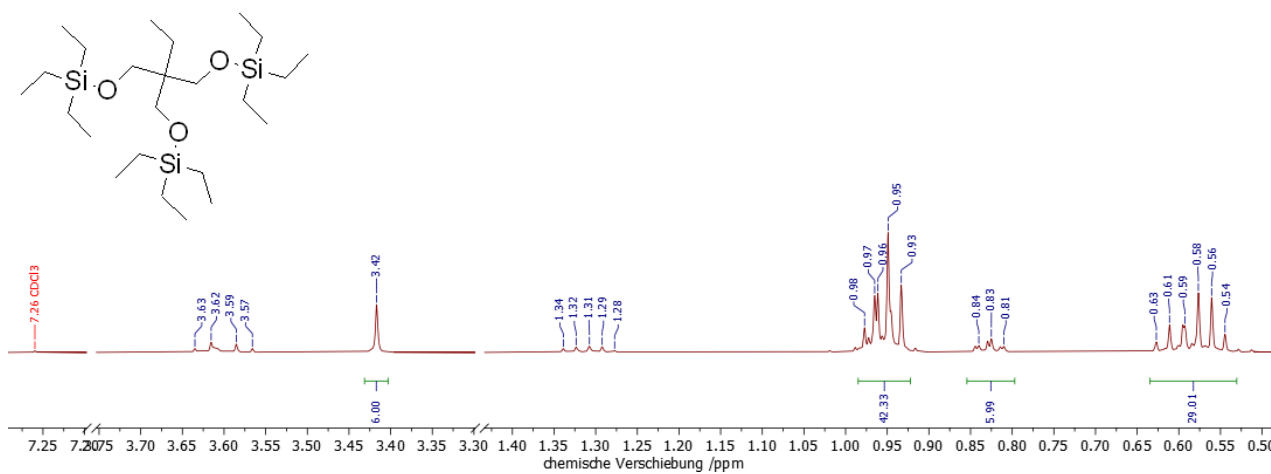


Abbildung 128: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung 6d.

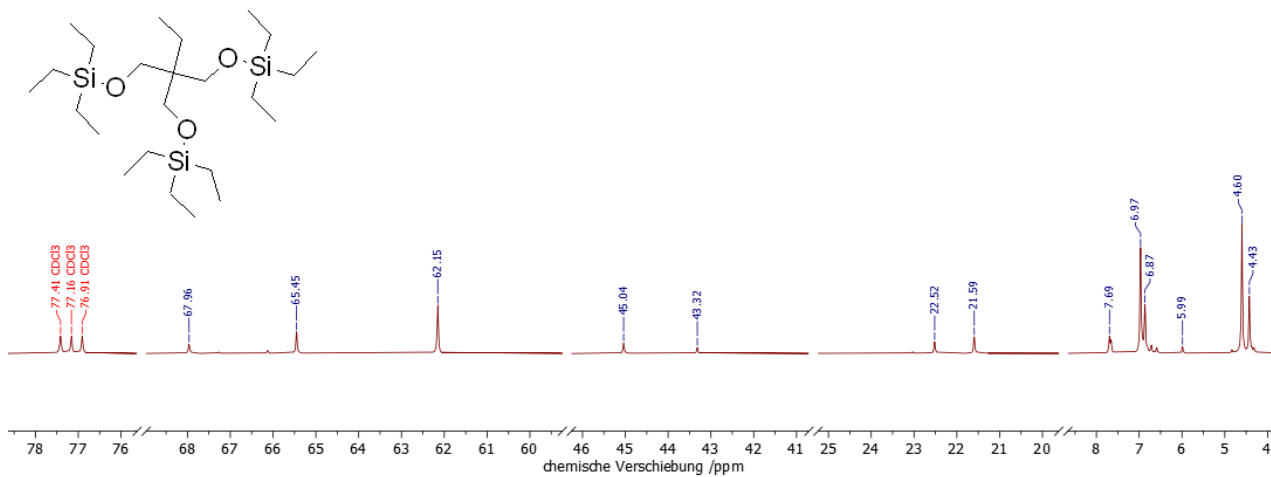


Abbildung 129: ¹³C-NMR-Spektrum von Verbindung 6d.

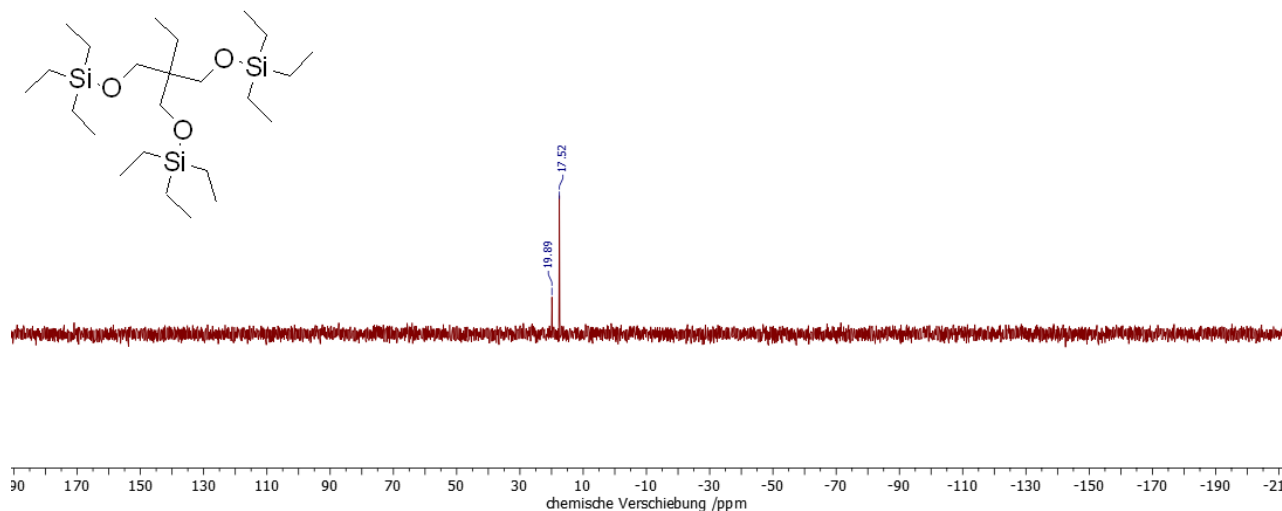


Abbildung 130: ^{11}B -NMR-Spektrum von Verbindung 6d.

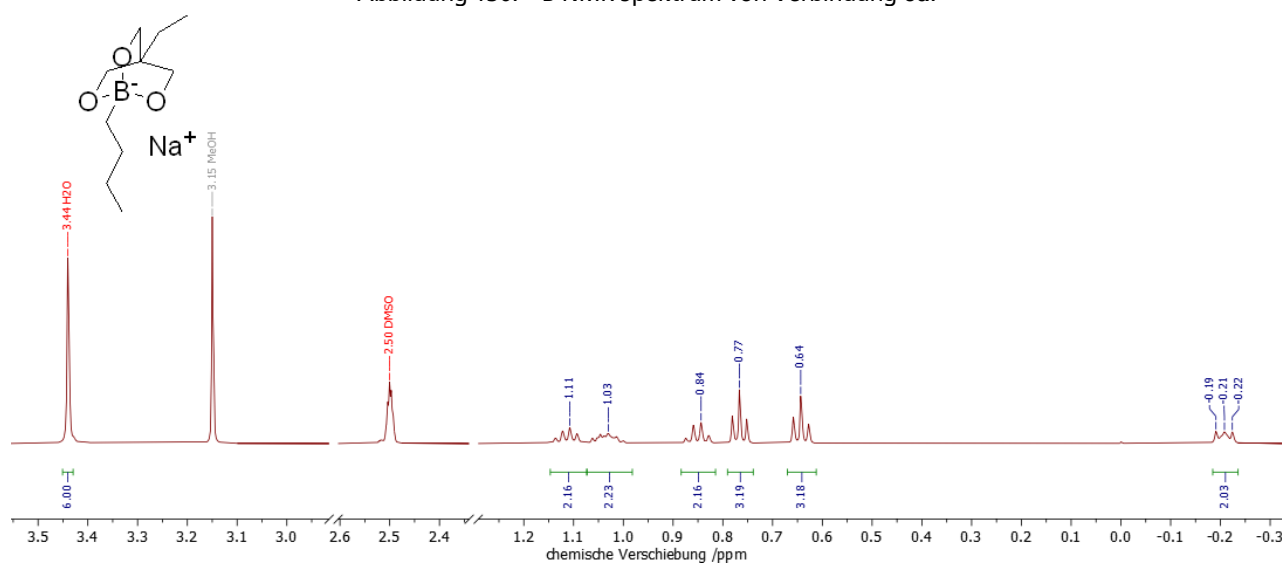


Abbildung 131: ^1H -NMR-Spektrum von Natrium-1-butyl-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan 9b.

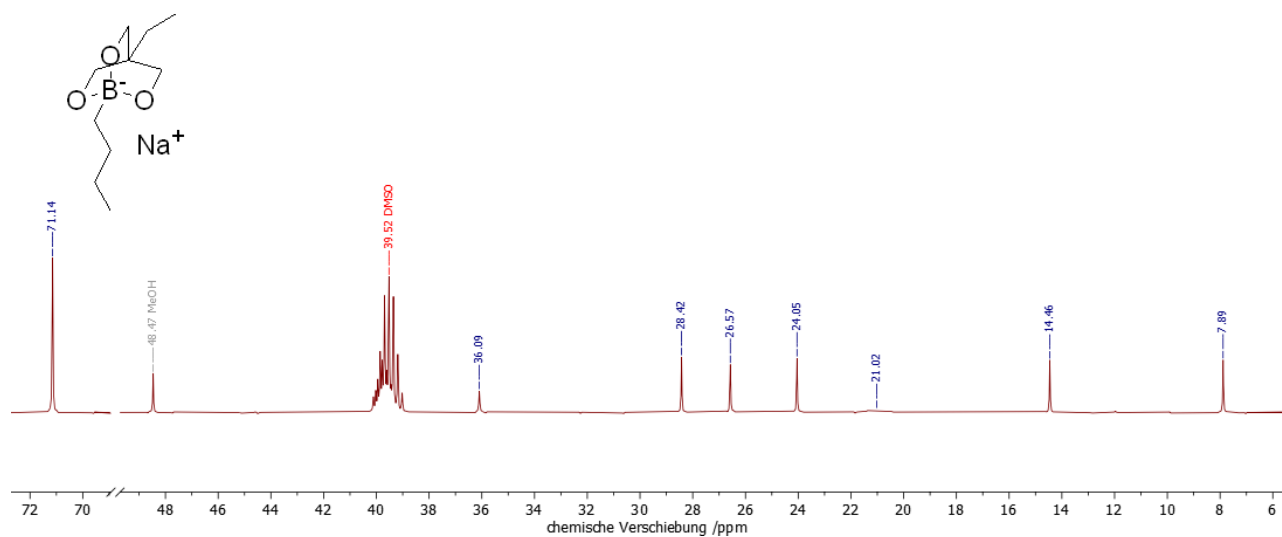
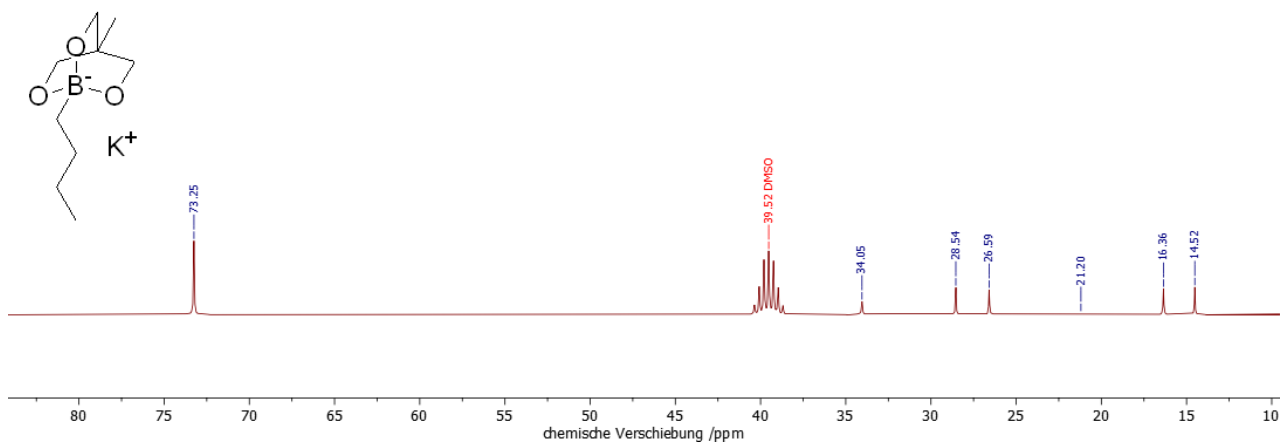
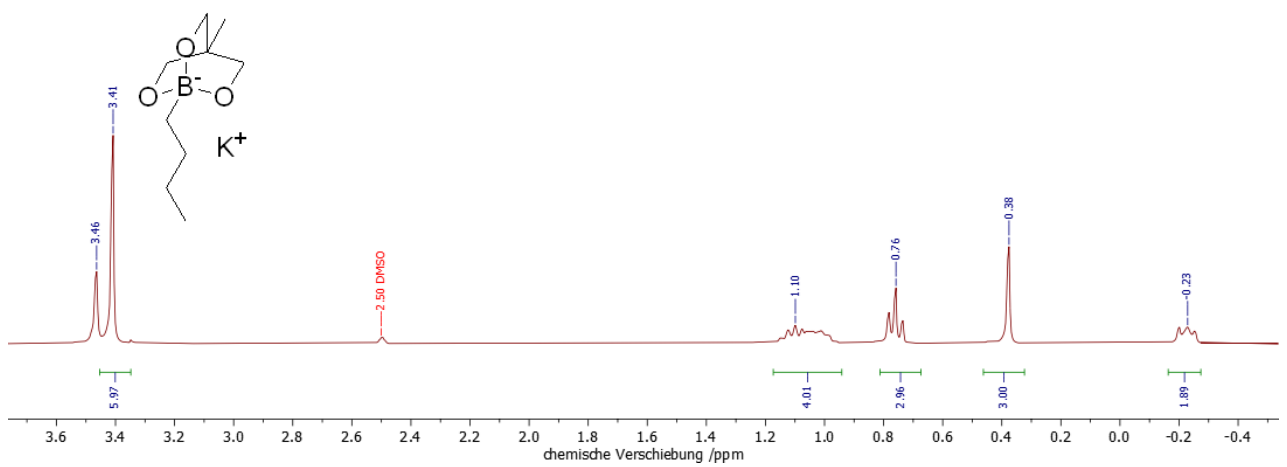
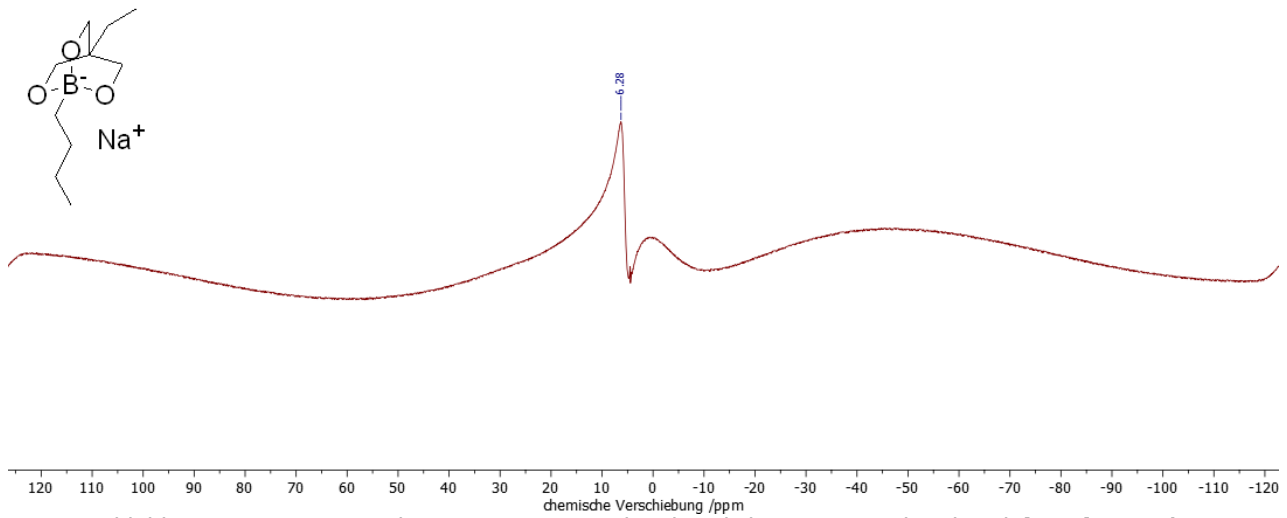
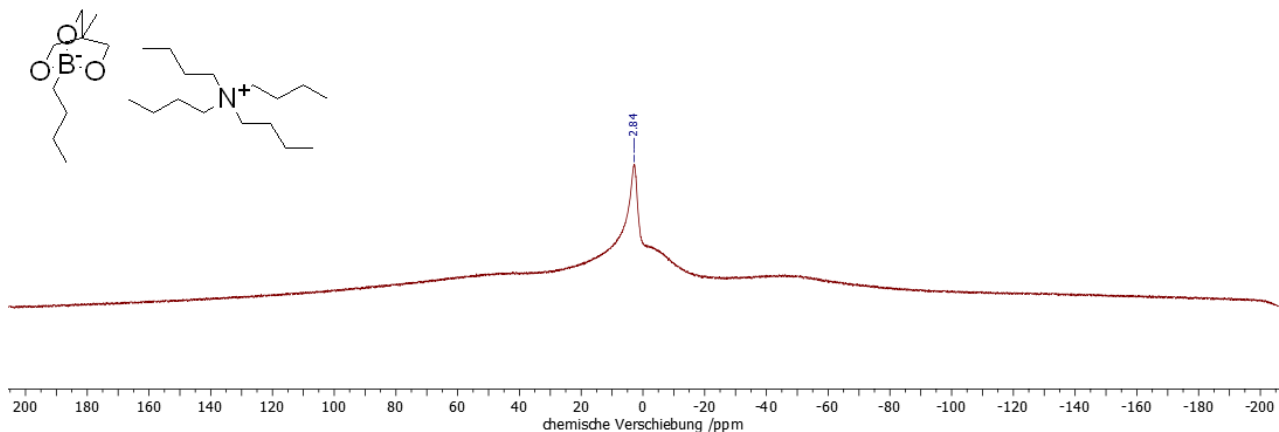
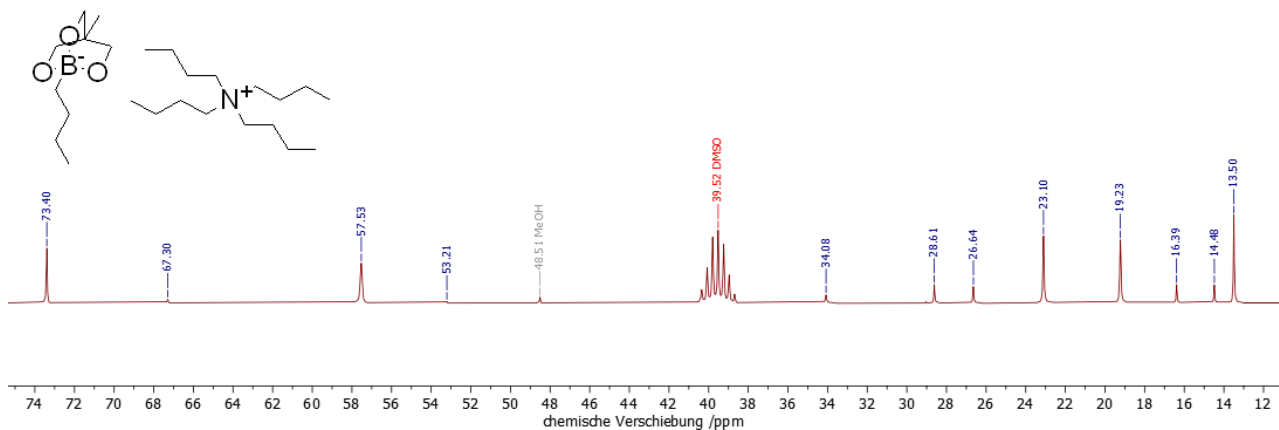
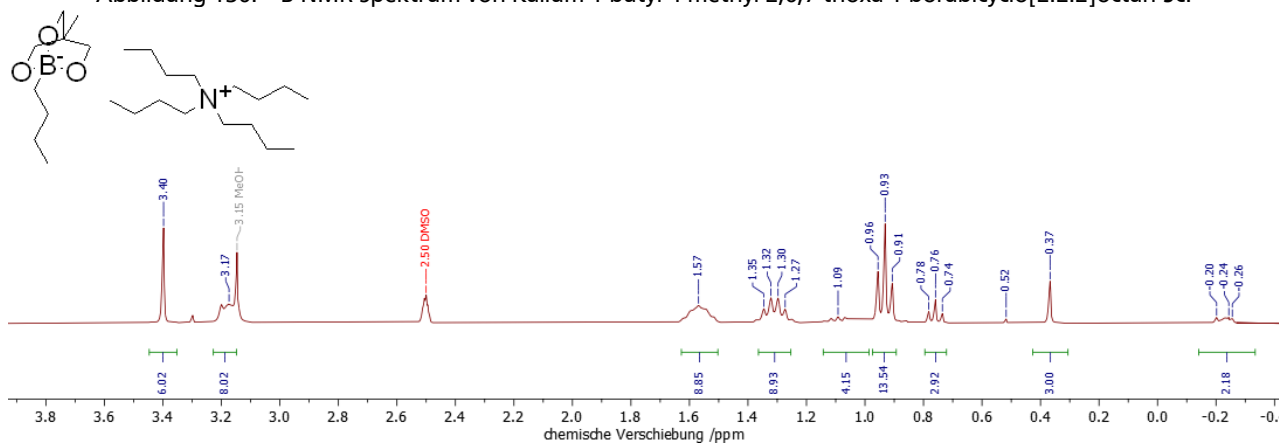
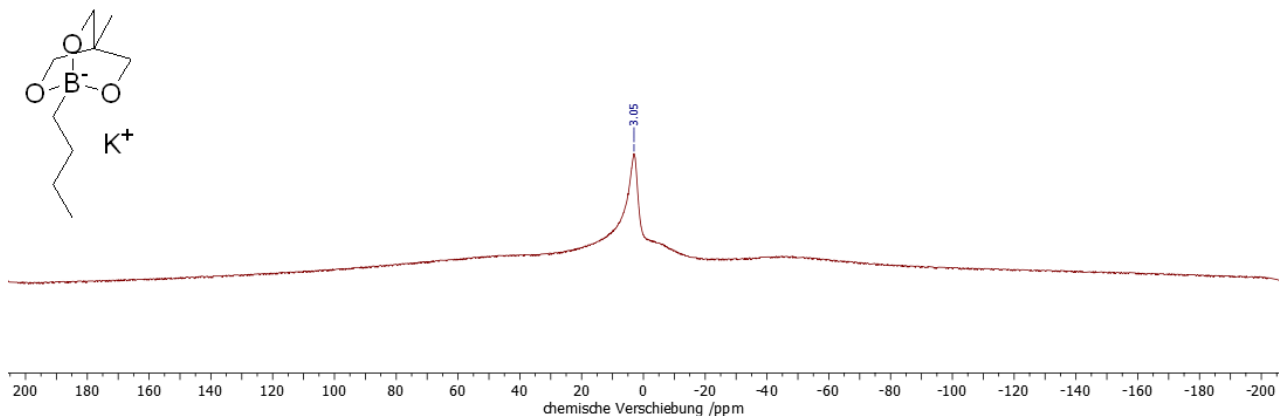


Abbildung 132: ^{13}C -NMR-Spektrum von Natrium-1-butyl-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan 9b.





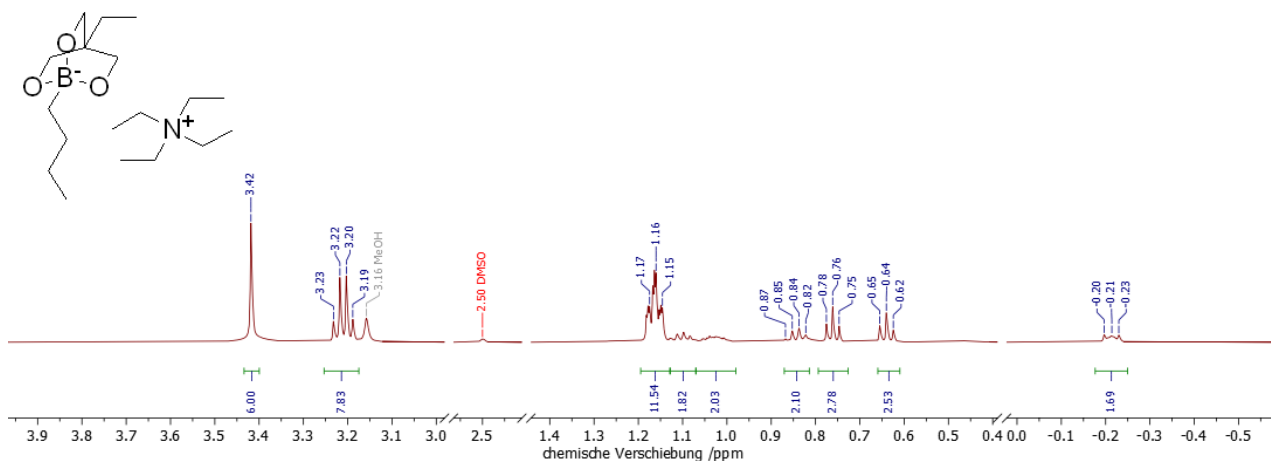


Abbildung 140: ^1H -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1-butyl-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **9e**.

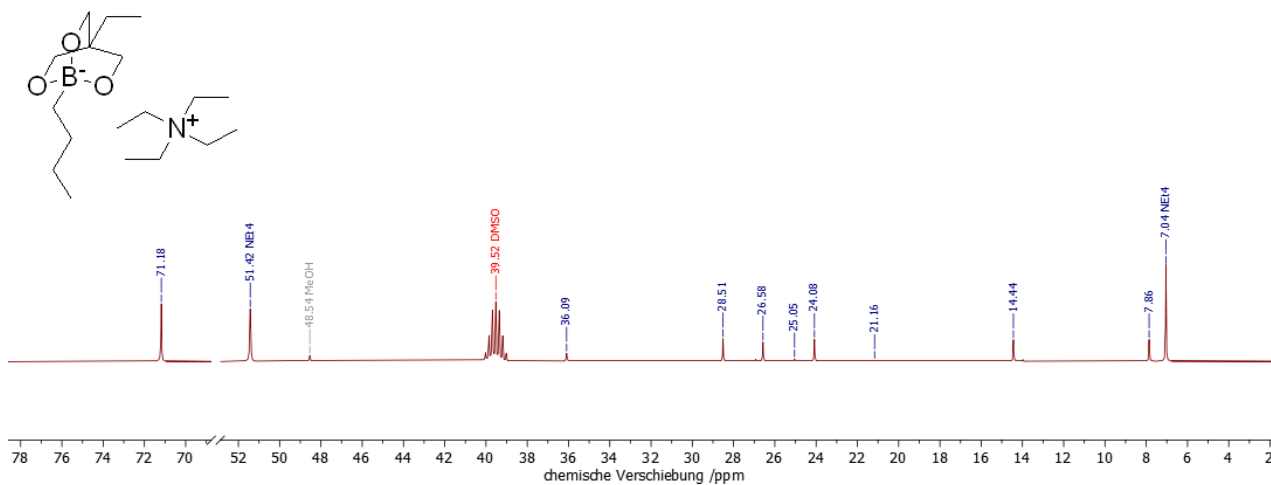


Abbildung 141: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1-butyl-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **9e**.

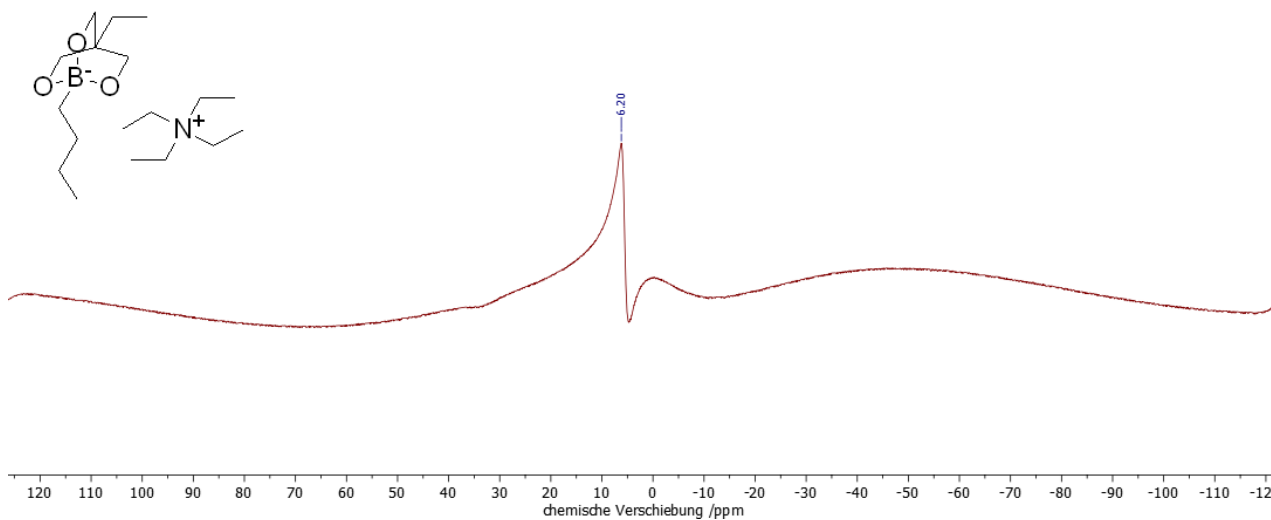
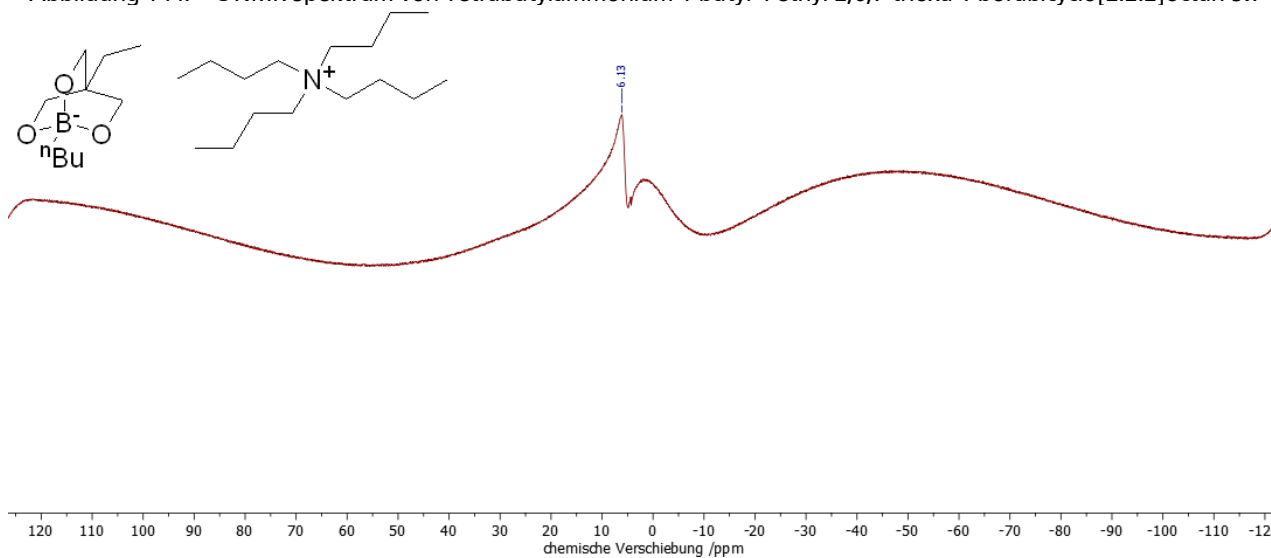
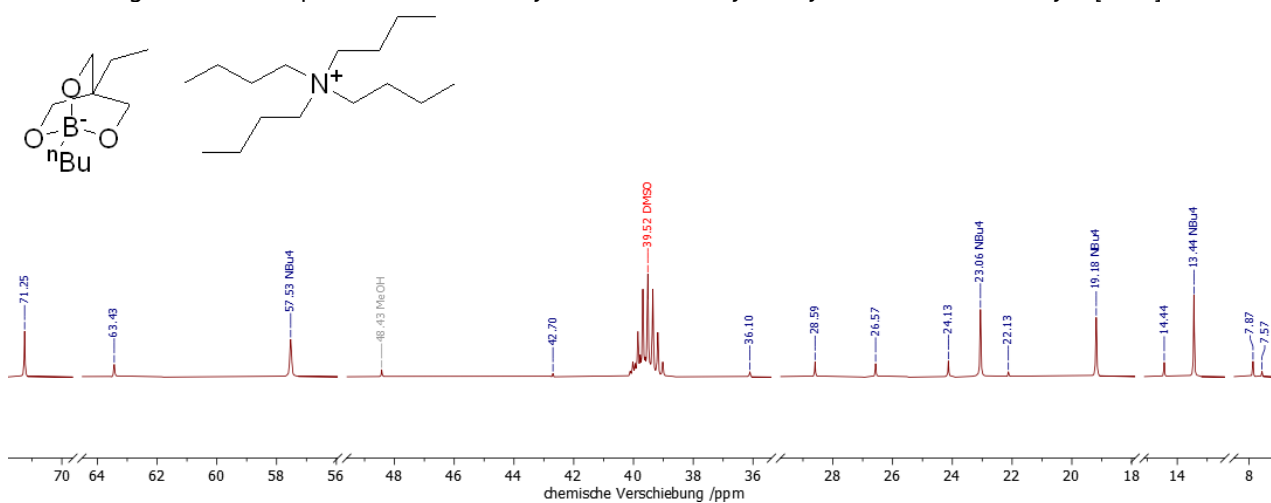
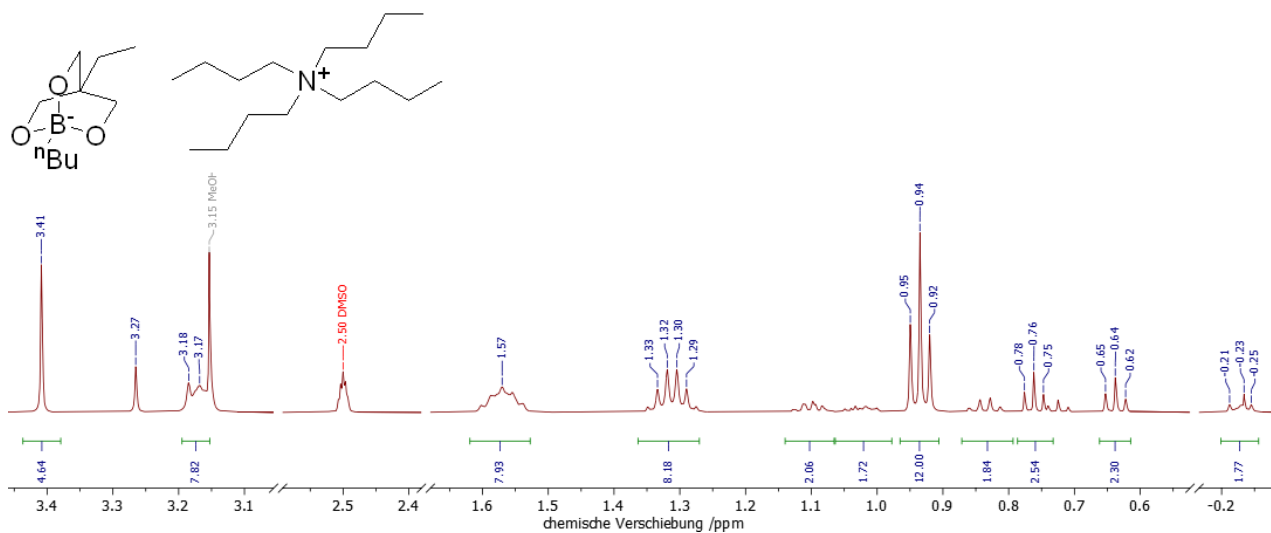


Abbildung 142: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1-butyl-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **9e**.



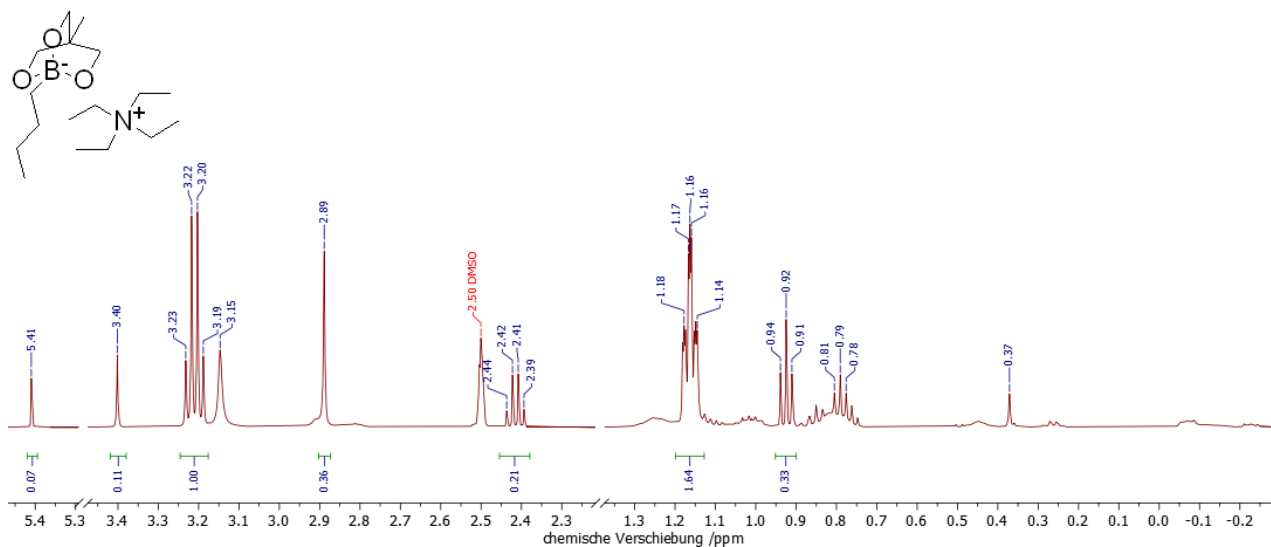


Abbildung 146: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tetraethylammonium-1-butyl-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **9g**.

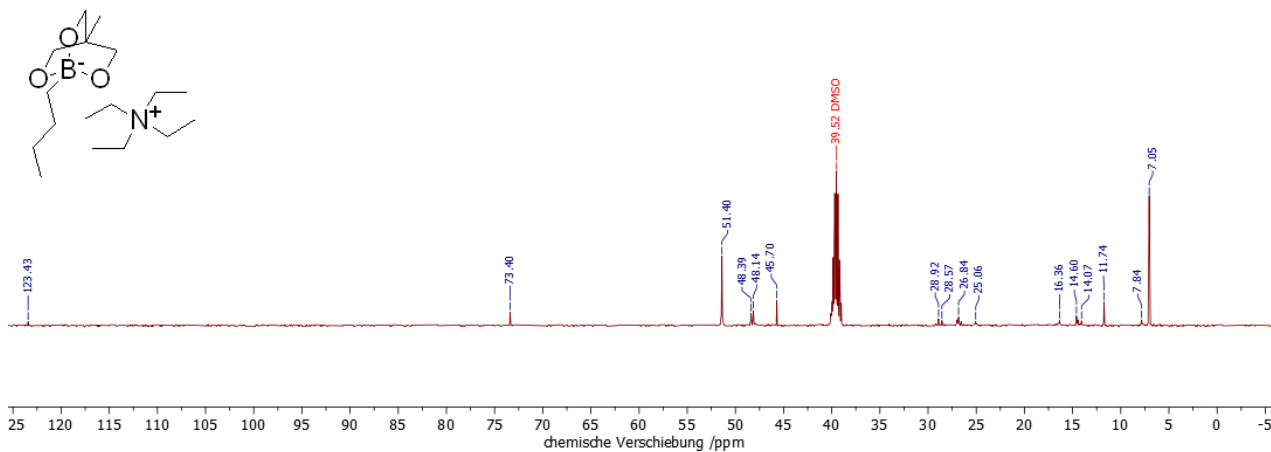


Abbildung 147: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Tetraethylammonium-1-butyl-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **9g**.

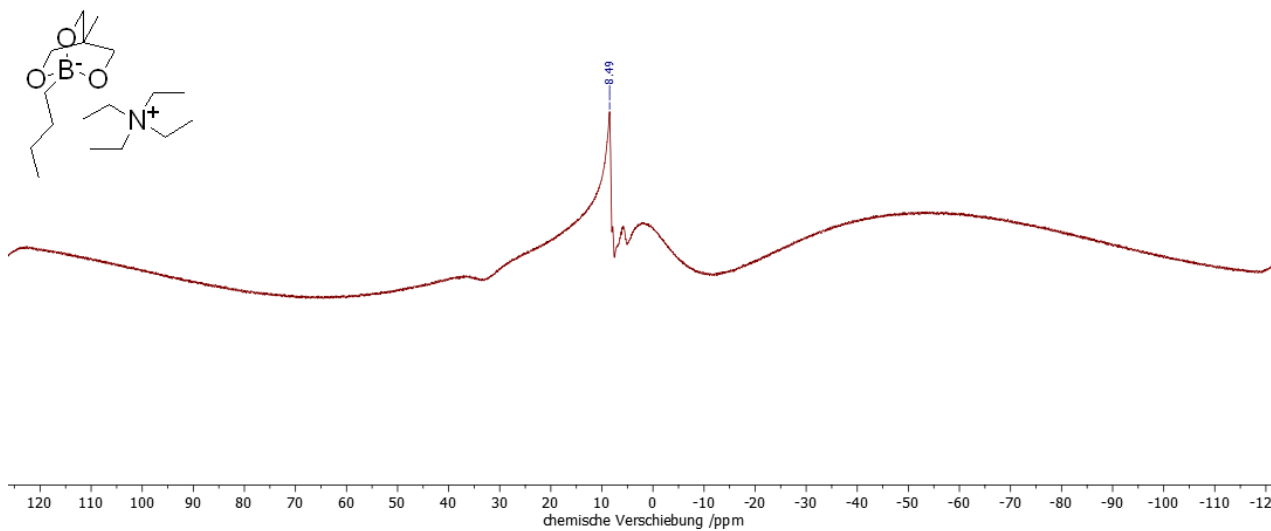


Abbildung 148: $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum von Tetraethylammonium-1-butyl-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **9g**.

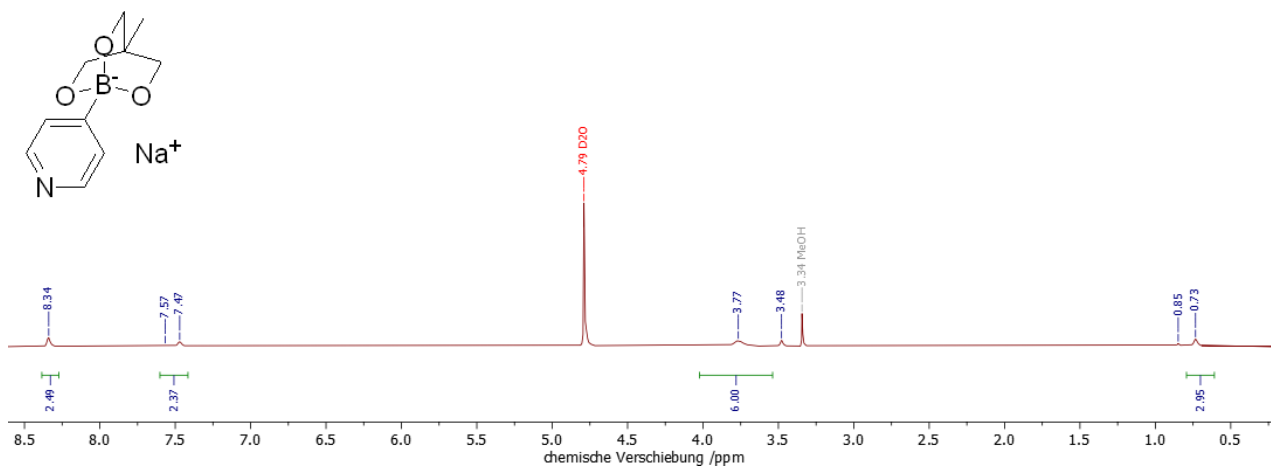


Abbildung 149: ¹H-NMR-Spektrum von Natrium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan 10a.

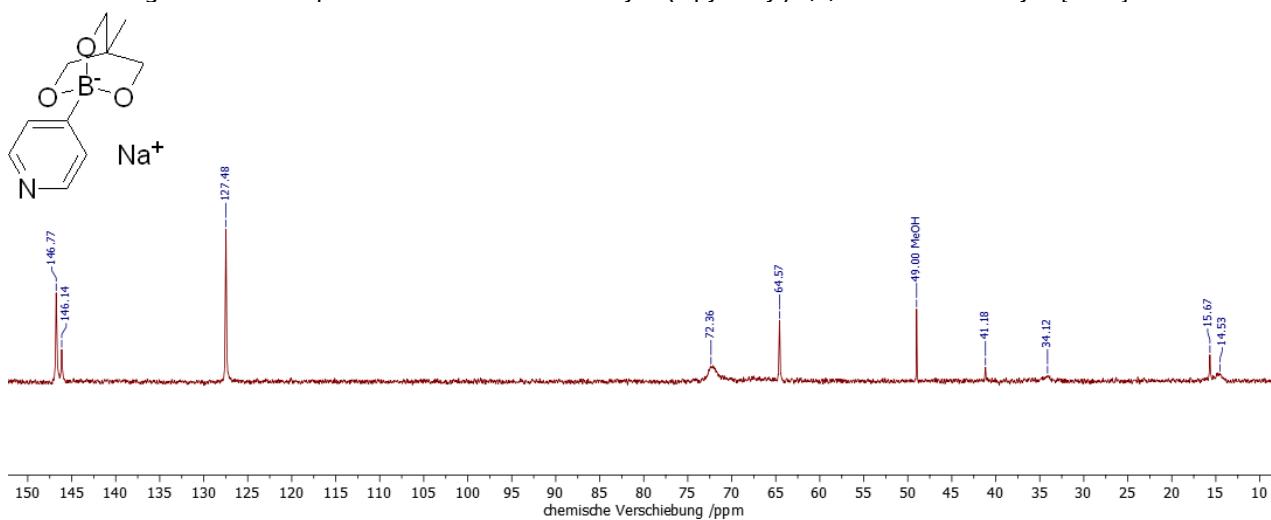


Abbildung 150: ¹³C-NMR-Spektrum von Natrium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan 10a.

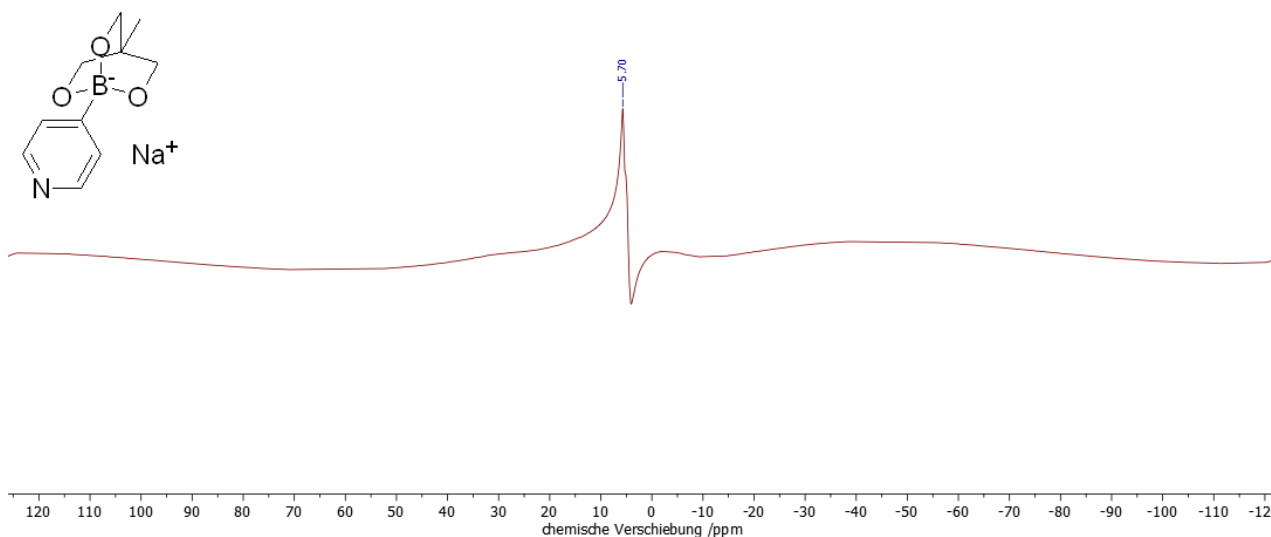
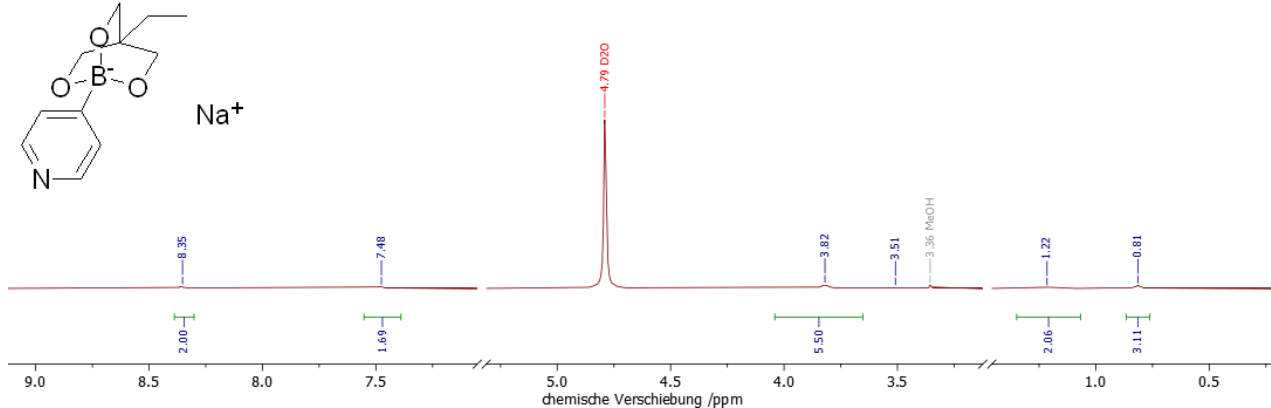
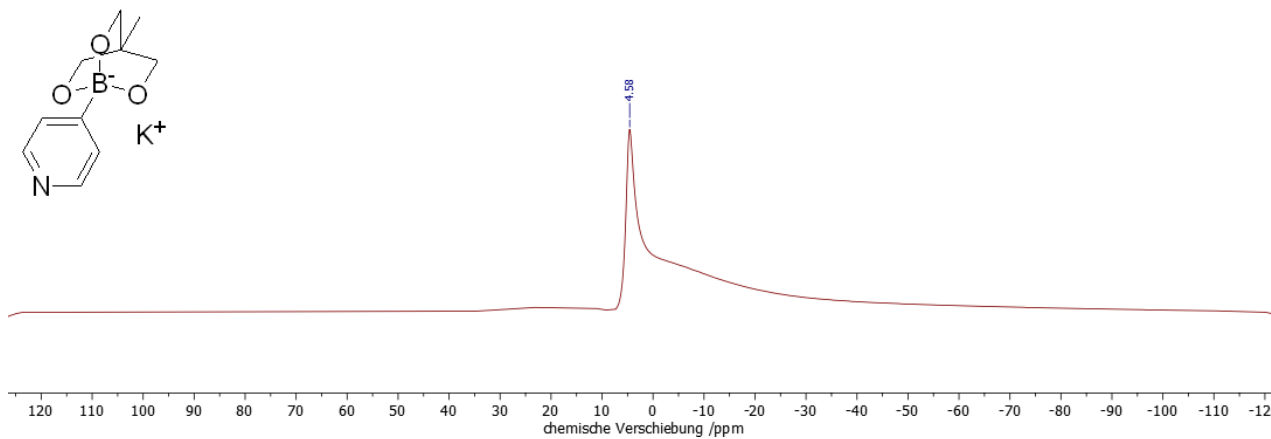
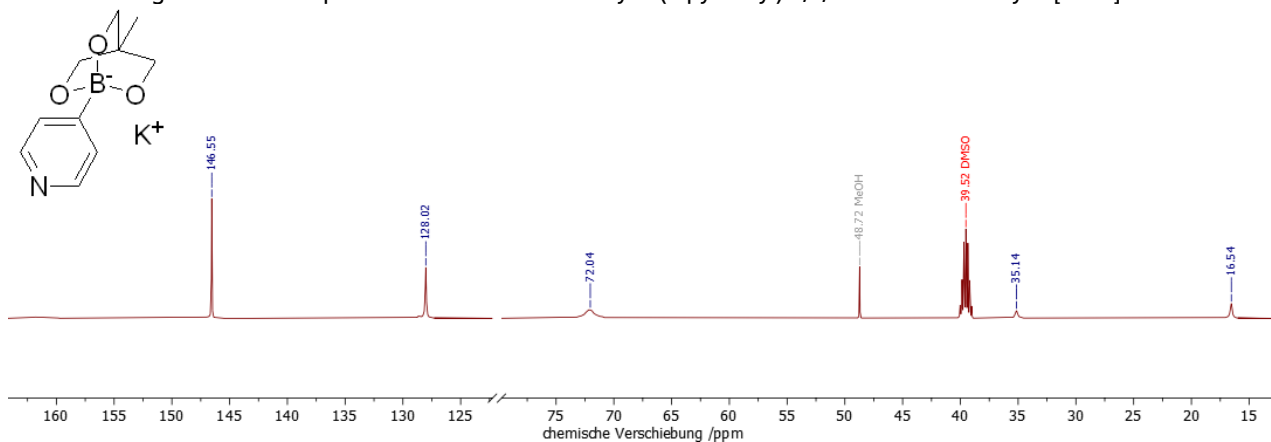
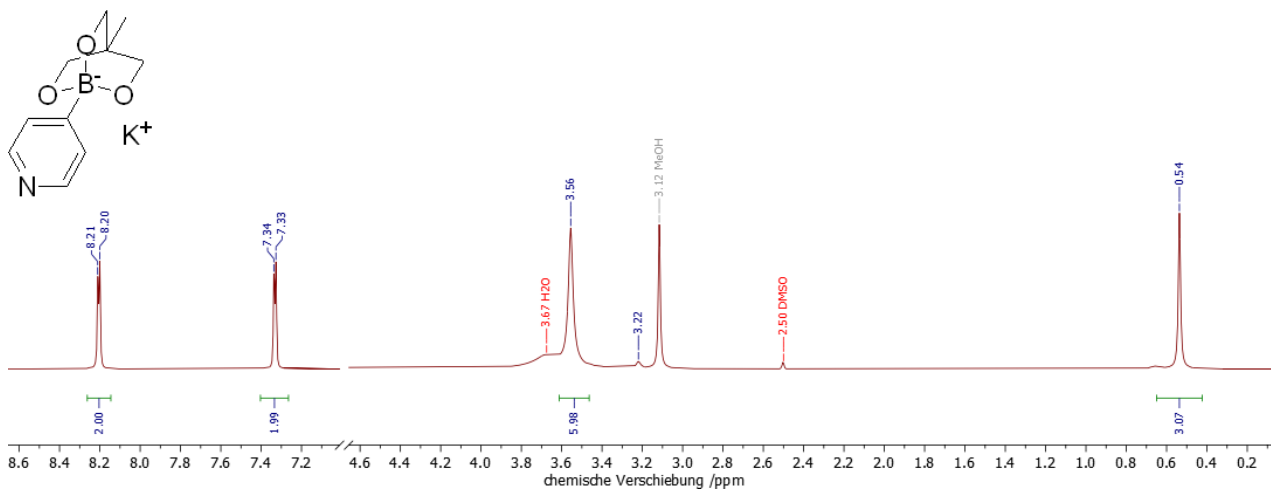
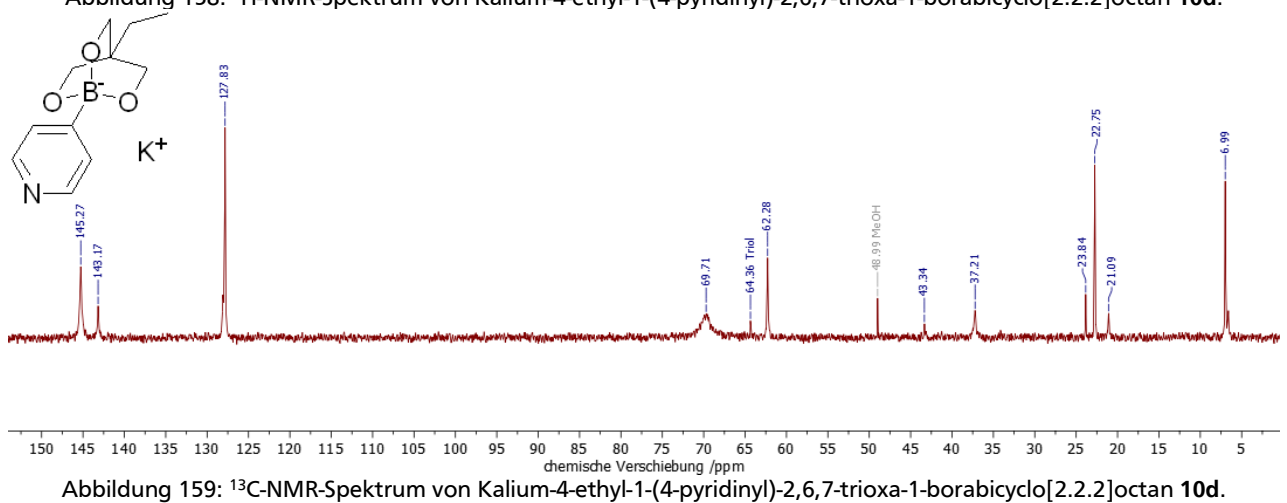
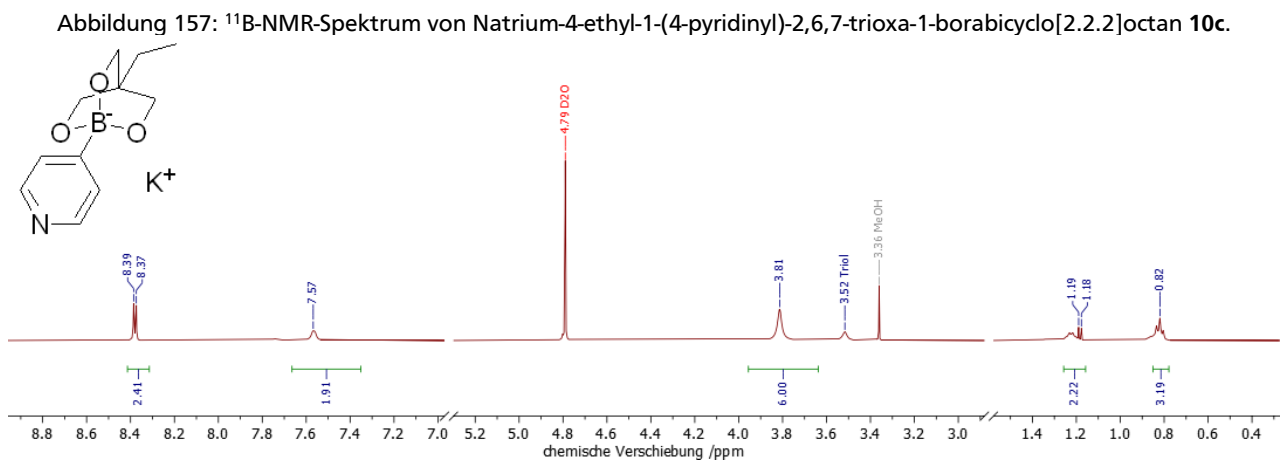
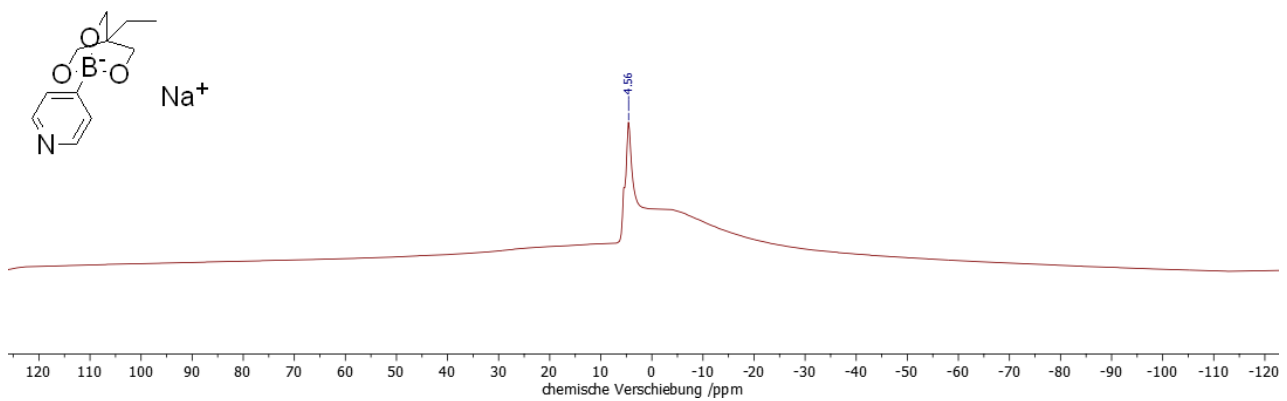
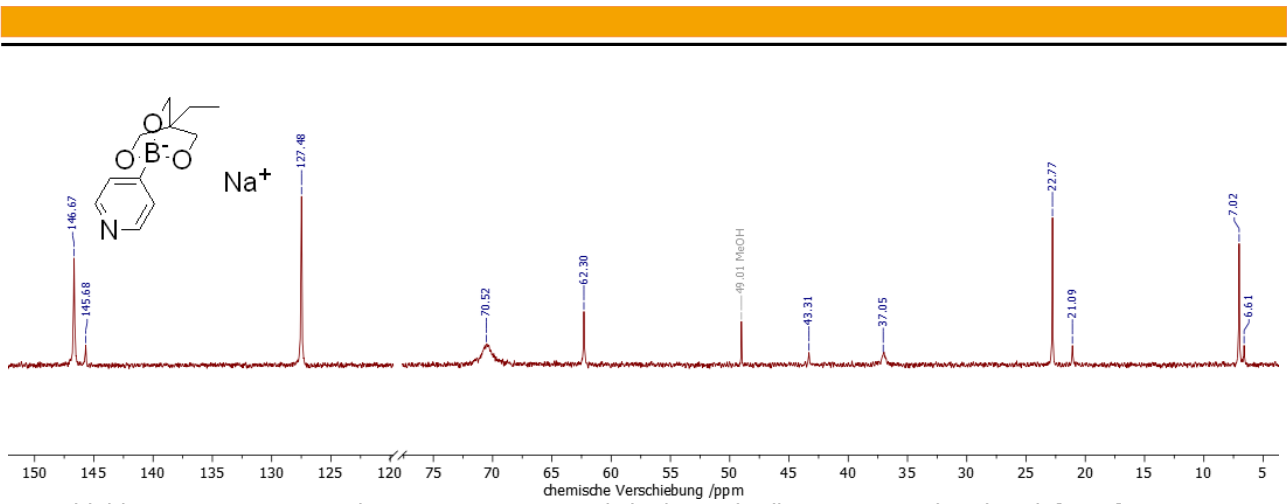
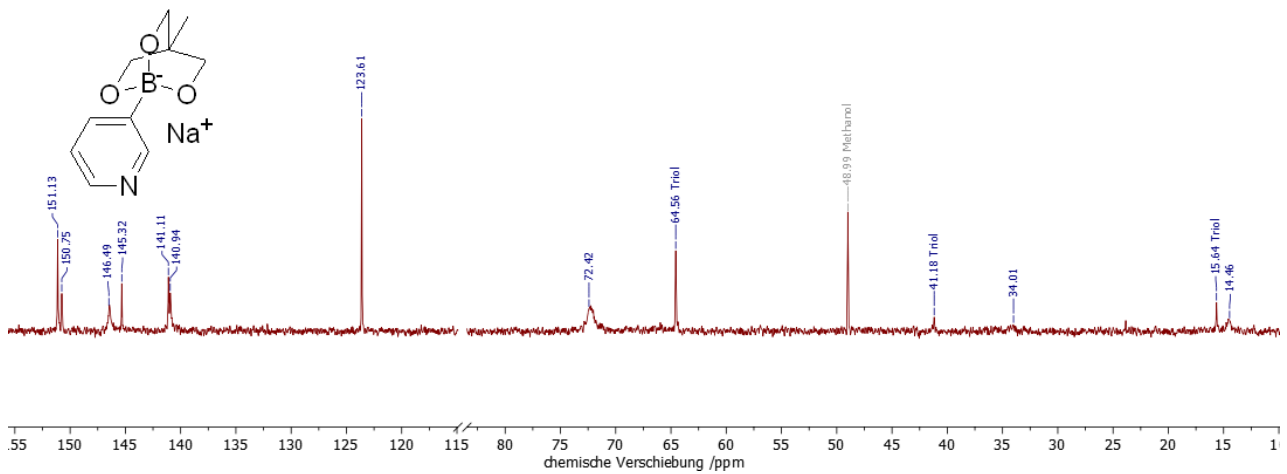
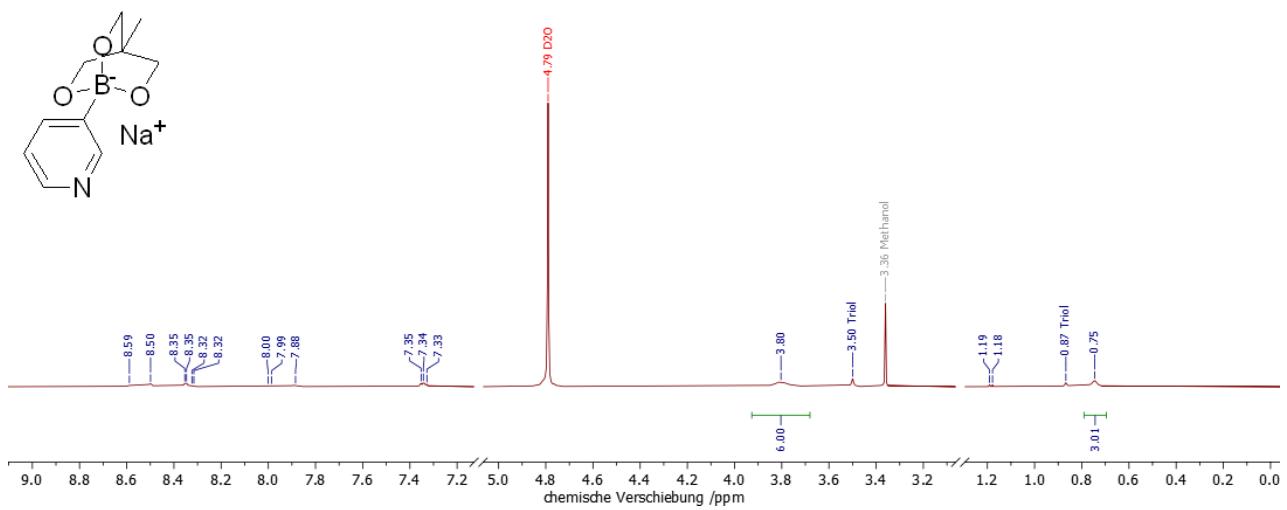
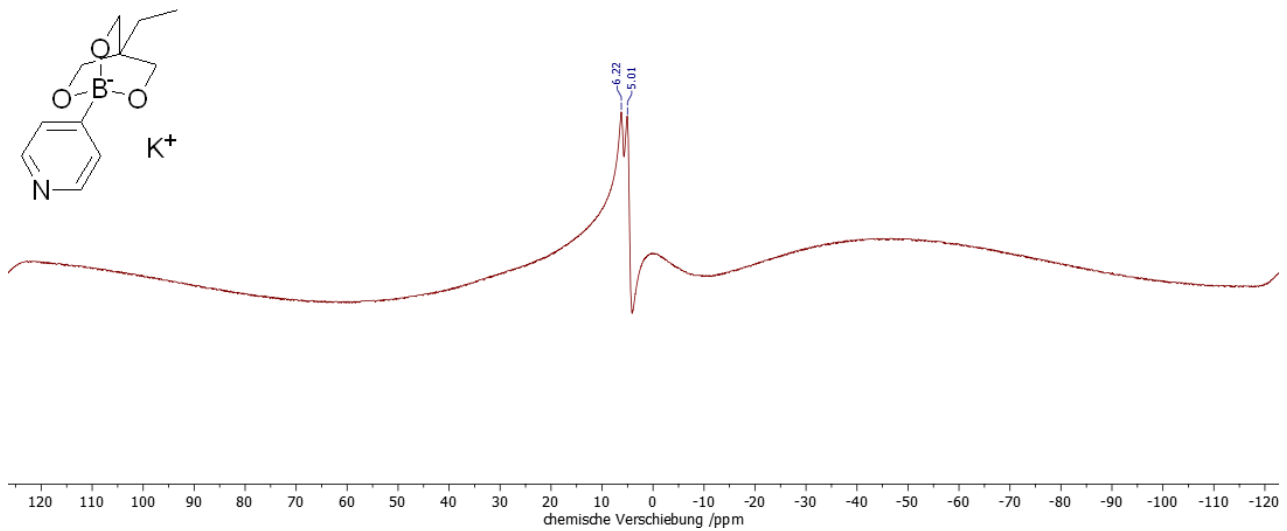


Abbildung 151: ¹¹B-NMR-Spektrum von Natrium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan 10a.







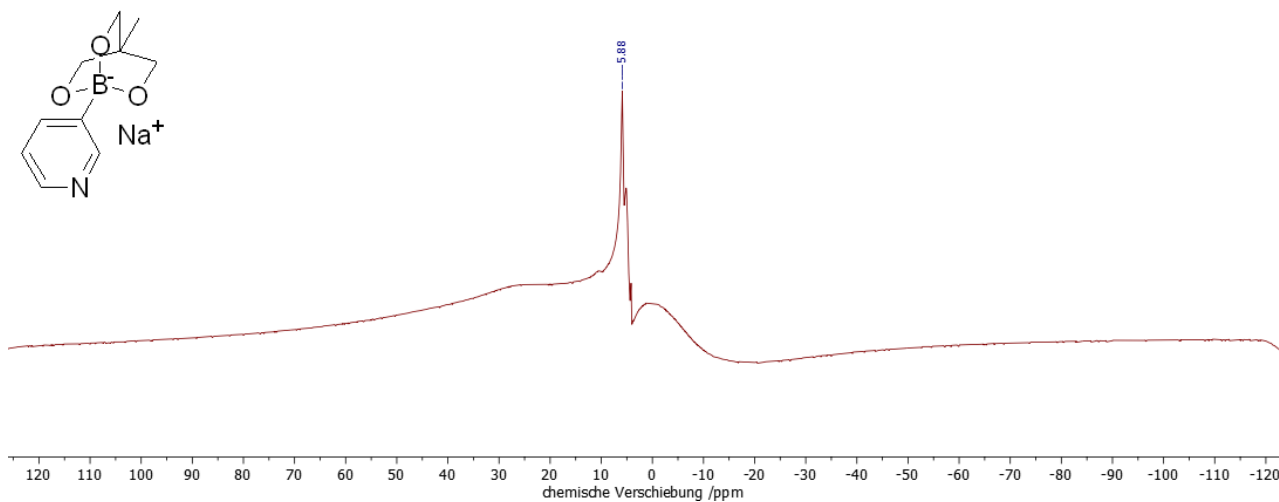


Abbildung 163: ^{11}B -NMR-Spektrum von Natrium-4-methyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10e**.

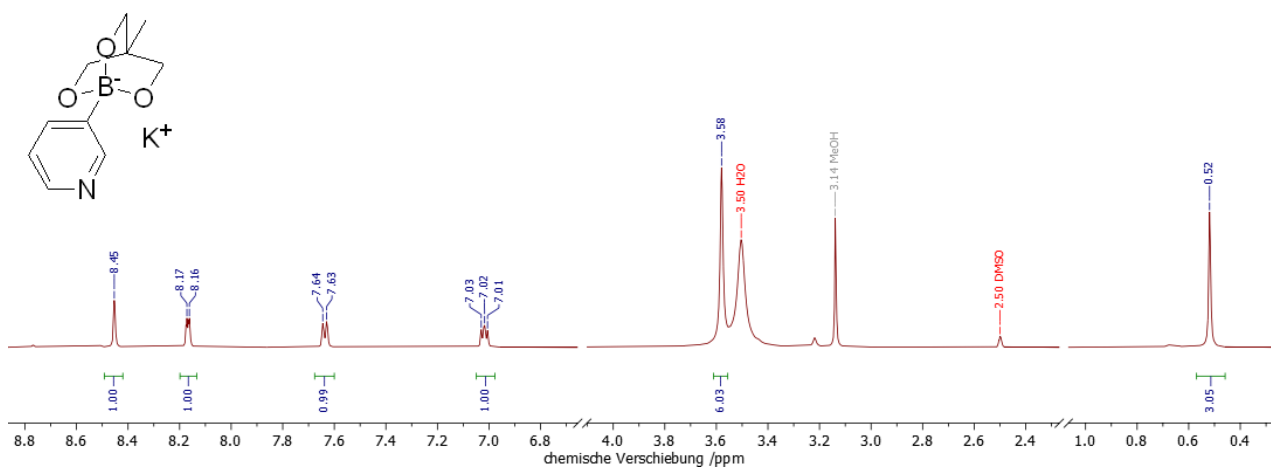


Abbildung 164: ^1H -NMR-Spektrum von Kalium-4-methyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10f**.

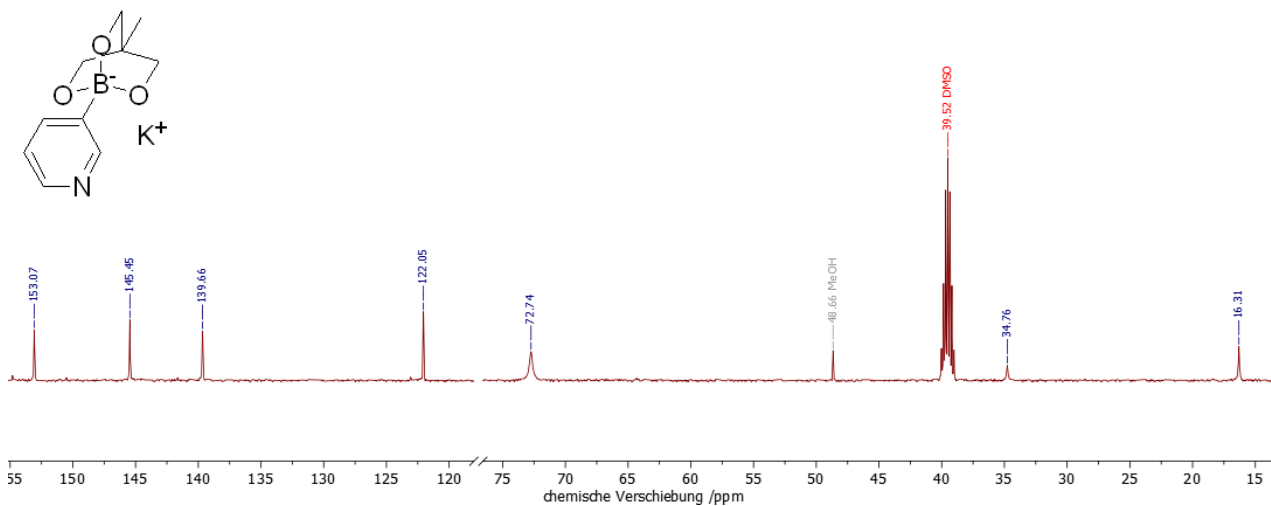


Abbildung 165: ^{13}C -NMR-Spektrum von Kalium-4-methyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10f**.

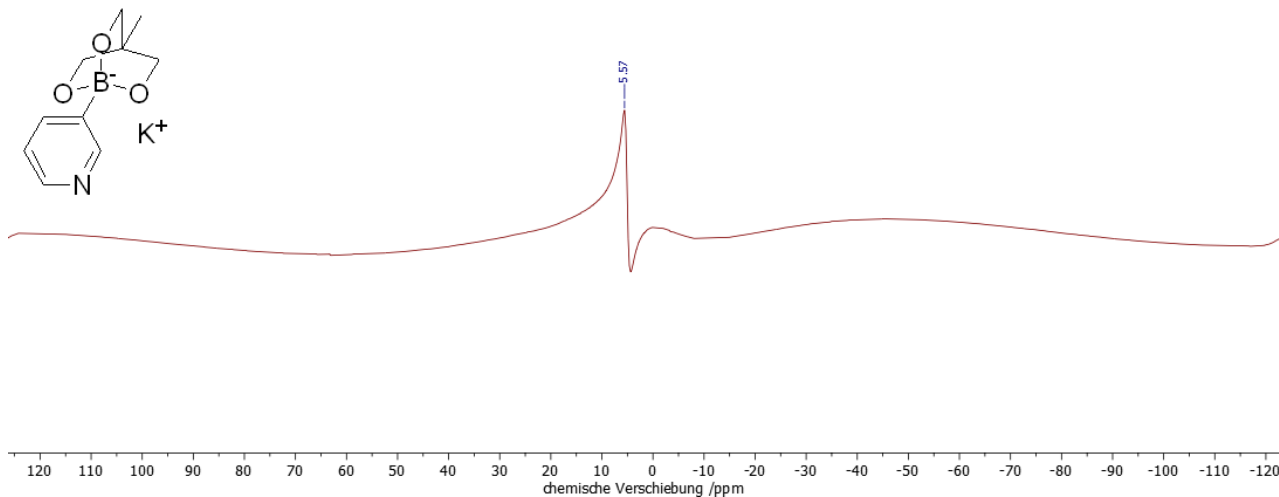


Abbildung 166: ^{11}B -NMR-Spektrum von Kalium-4-methyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10f**.

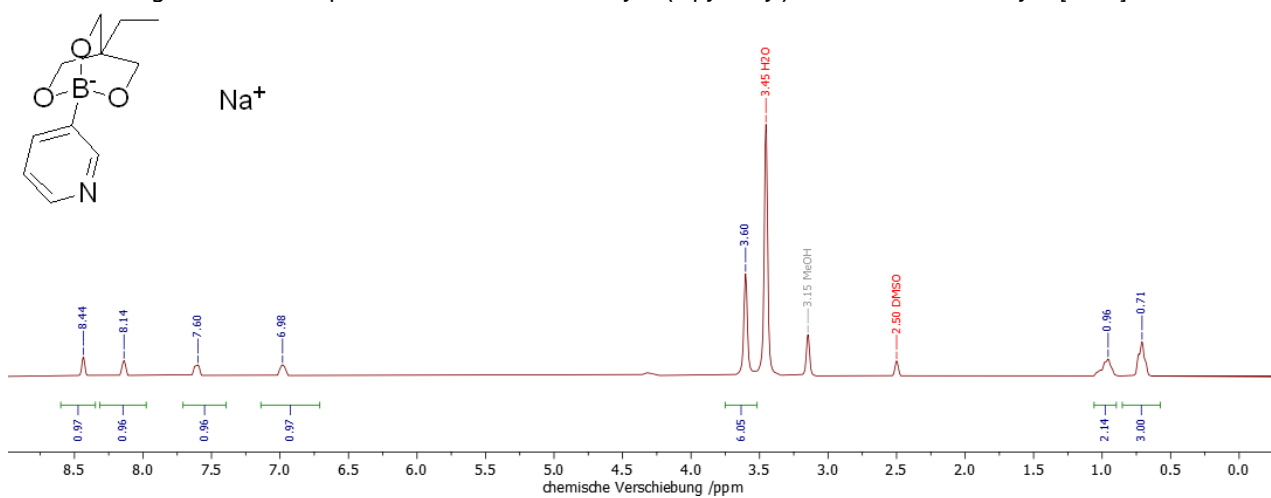


Abbildung 167: ^1H -NMR-Spektrum von Natrium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10g**.

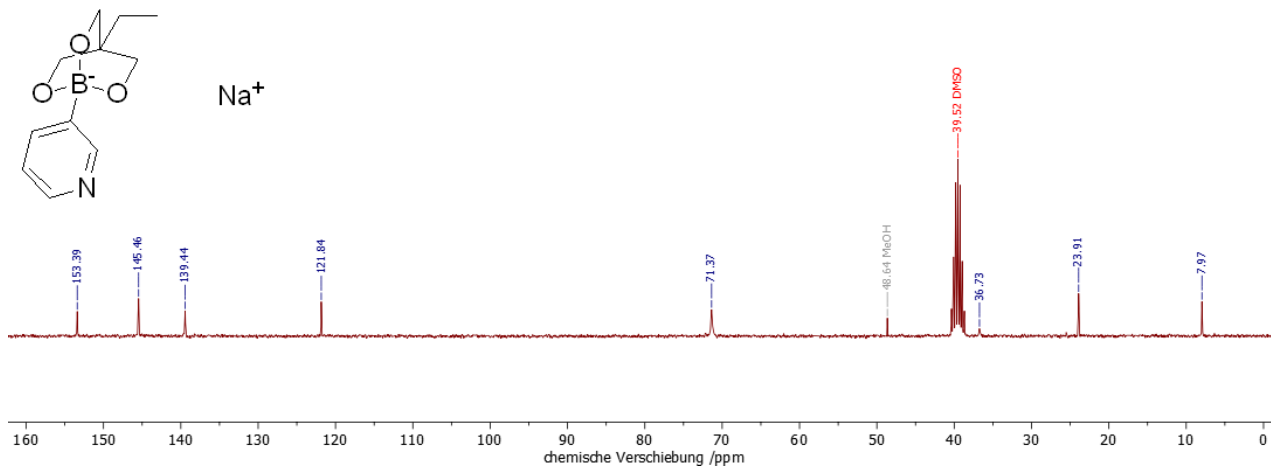
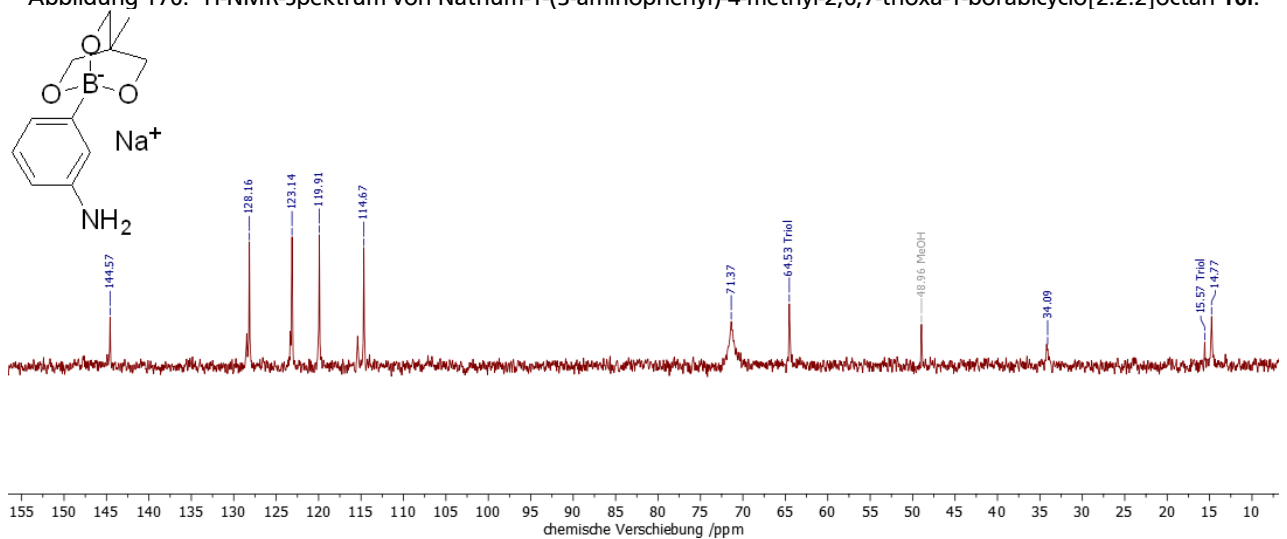
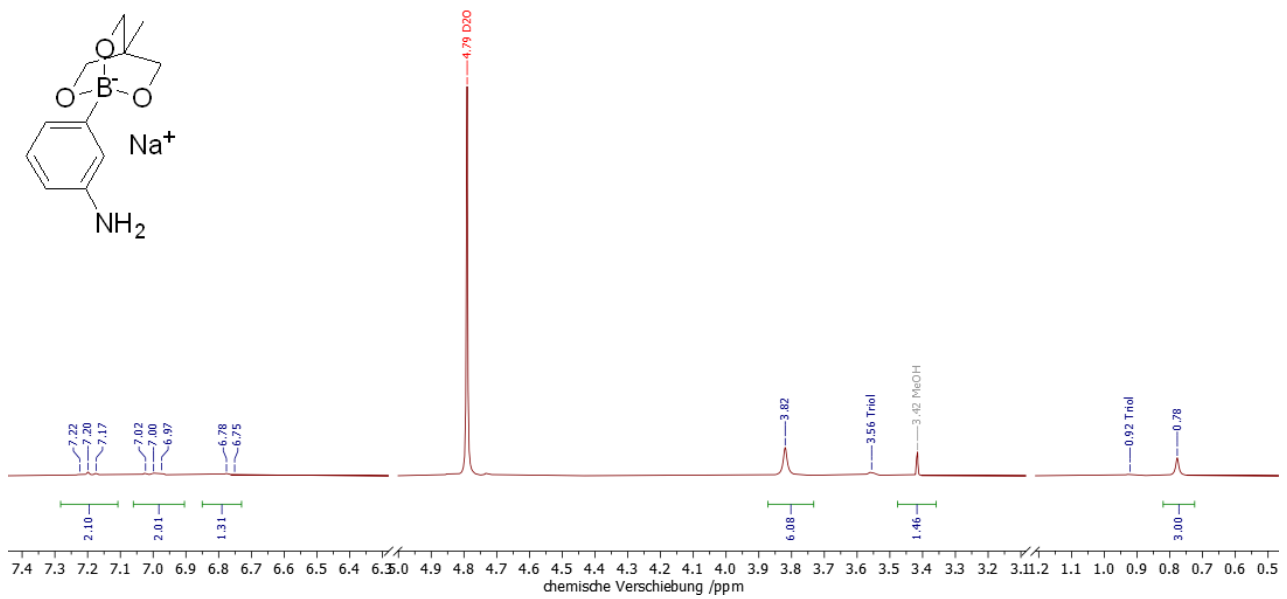
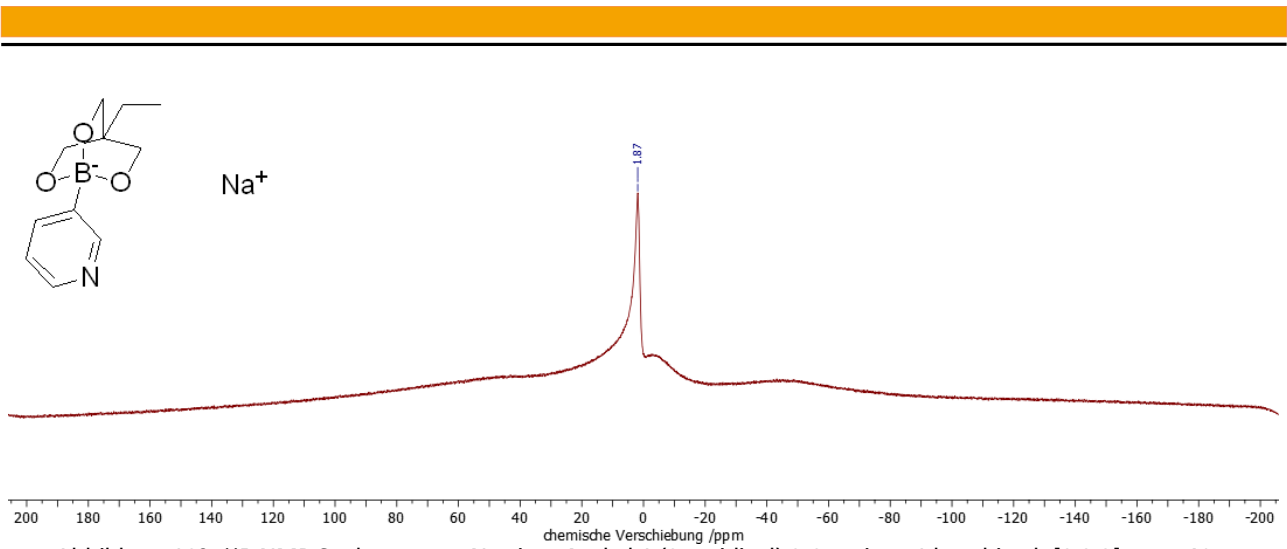


Abbildung 168: ^{13}C -NMR-Spektrum von Natrium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10g**.



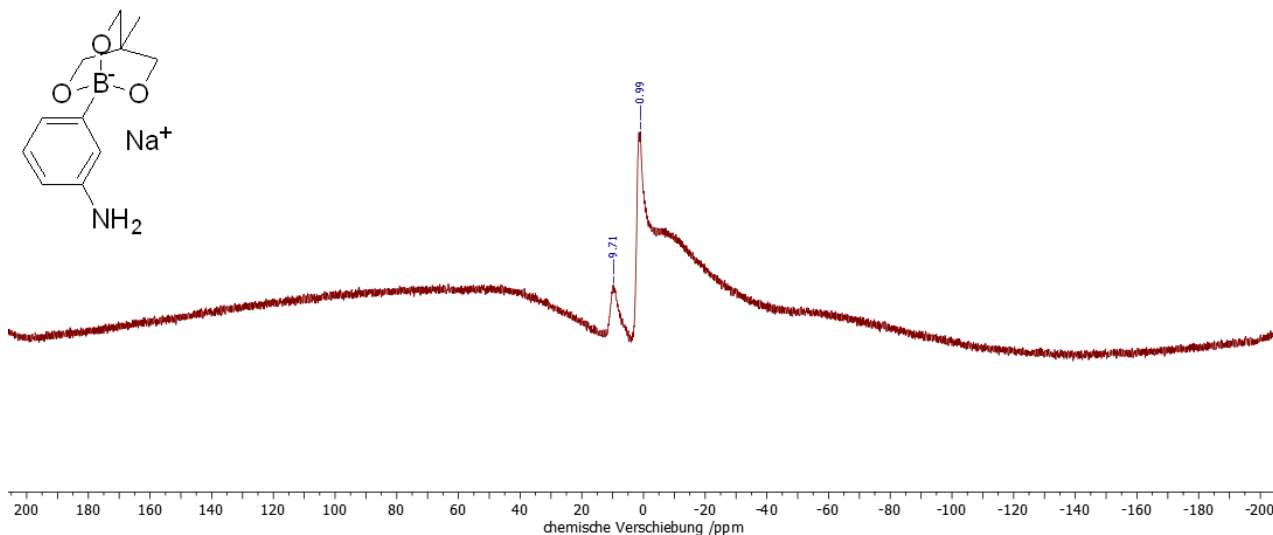


Abbildung 172: ^{11}B -NMR-Spektrum von Natrium-1-(3-aminophenyl)-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10i**.

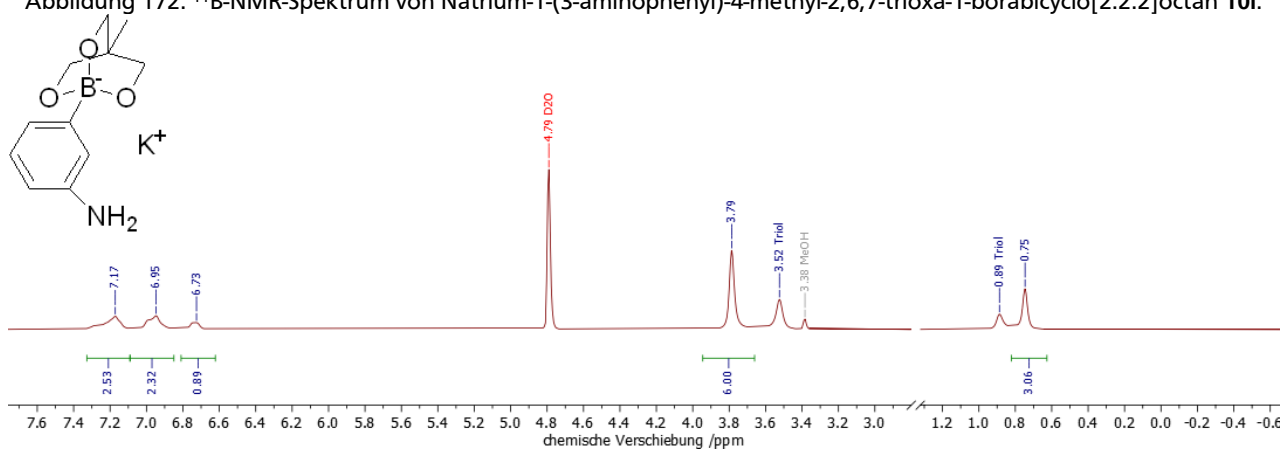


Abbildung 173: ^1H -NMR-Spektrum von Kalium-1-(3-aminophenyl)-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10j**.

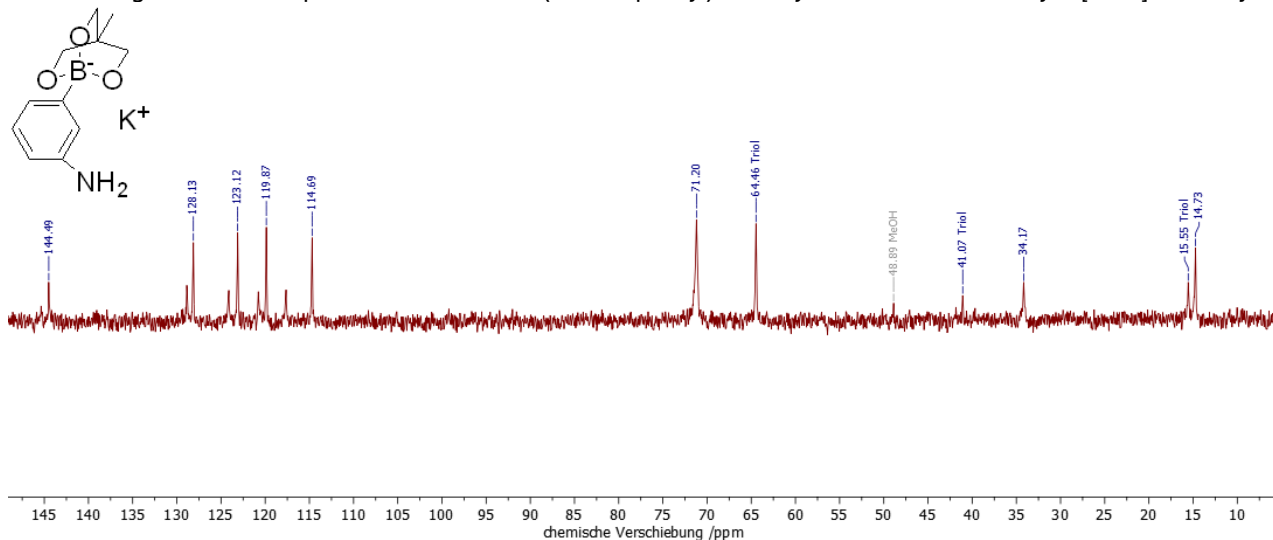


Abbildung 174: ^{13}C -NMR-Spektrum von Kalium-1-(3-aminophenyl)-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10j**.

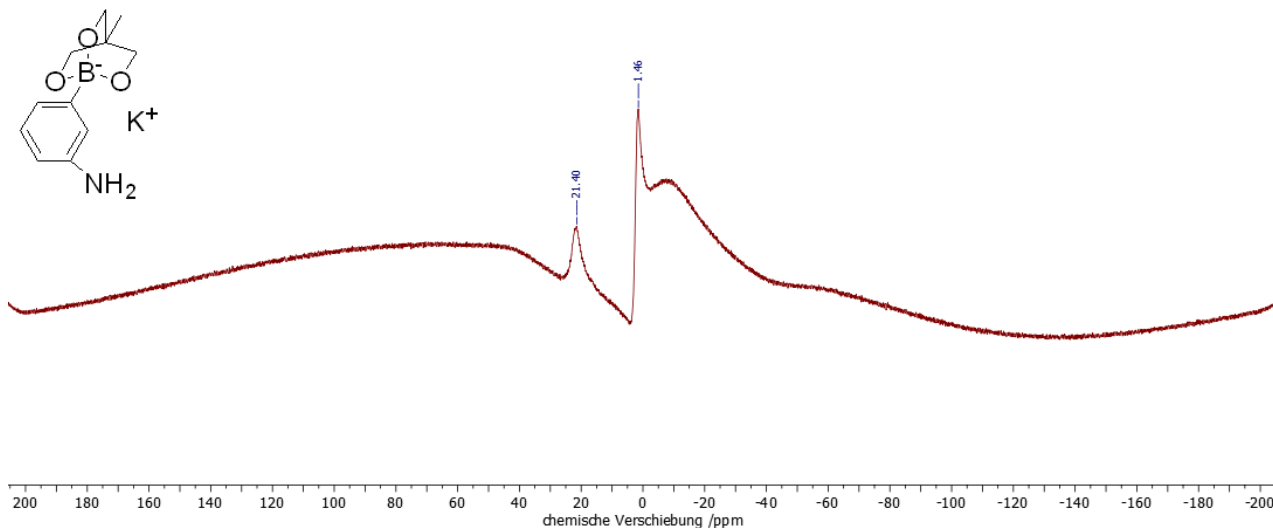


Abbildung 175: ^{11}B -NMR-Spektrum von Kalium-1-(3-aminophenyl)-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10j**.

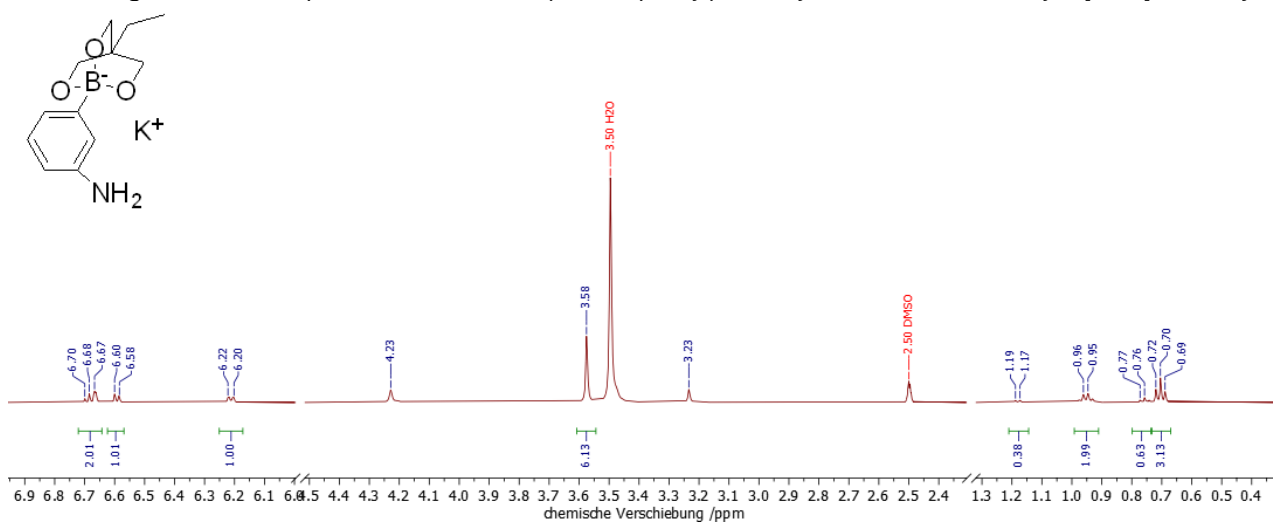


Abbildung 176: ^1H -NMR-Spektrum von Kalium-1-(3-aminophenyl)-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10k**.

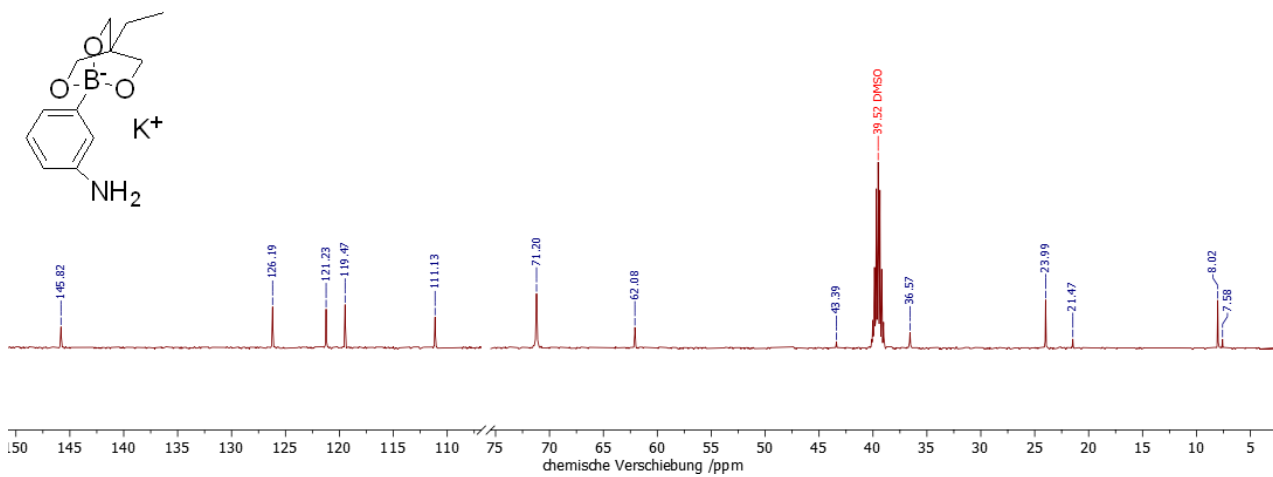
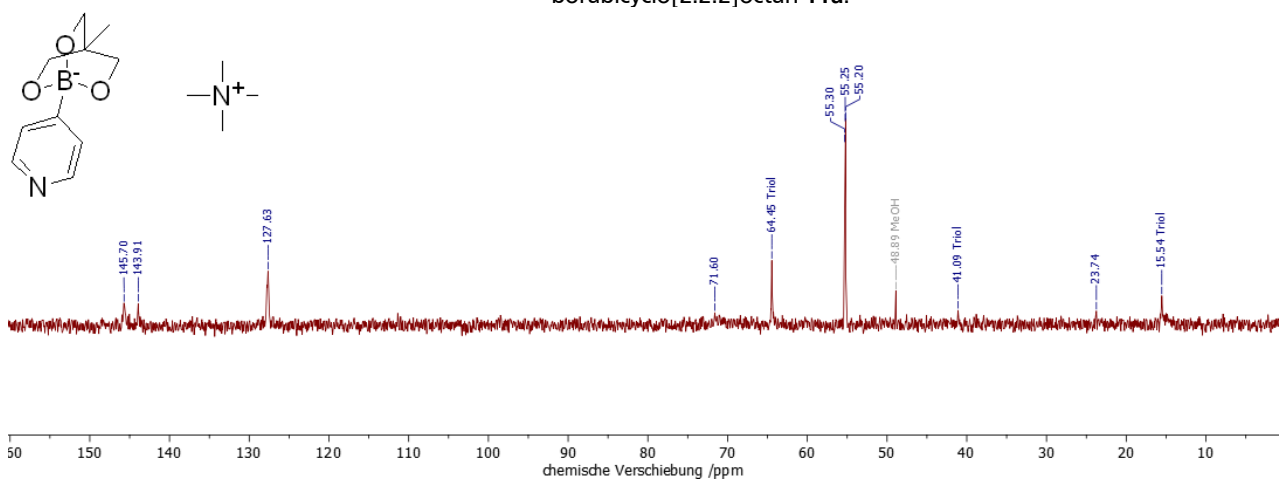
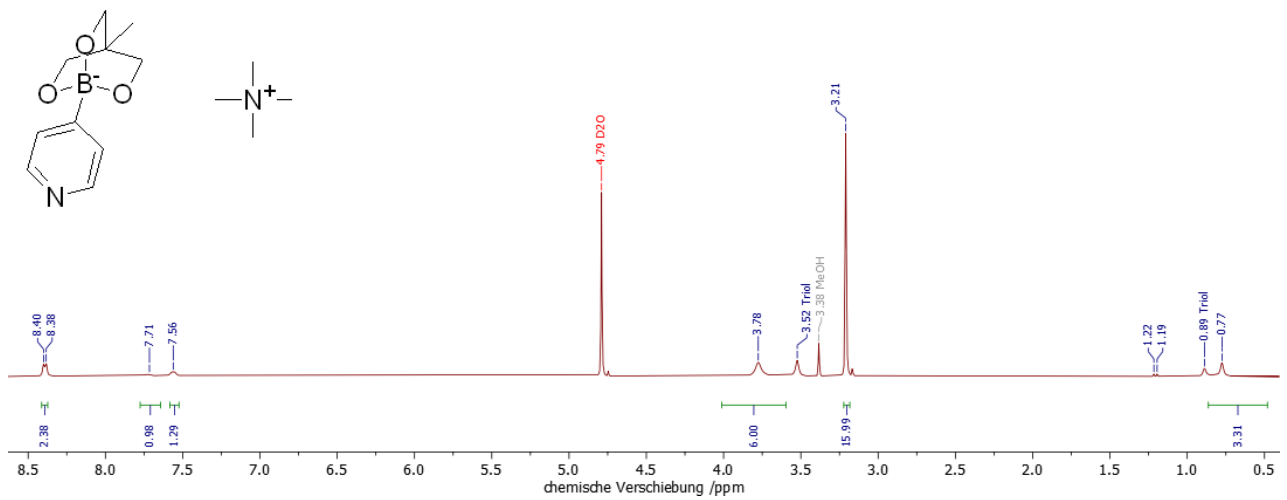
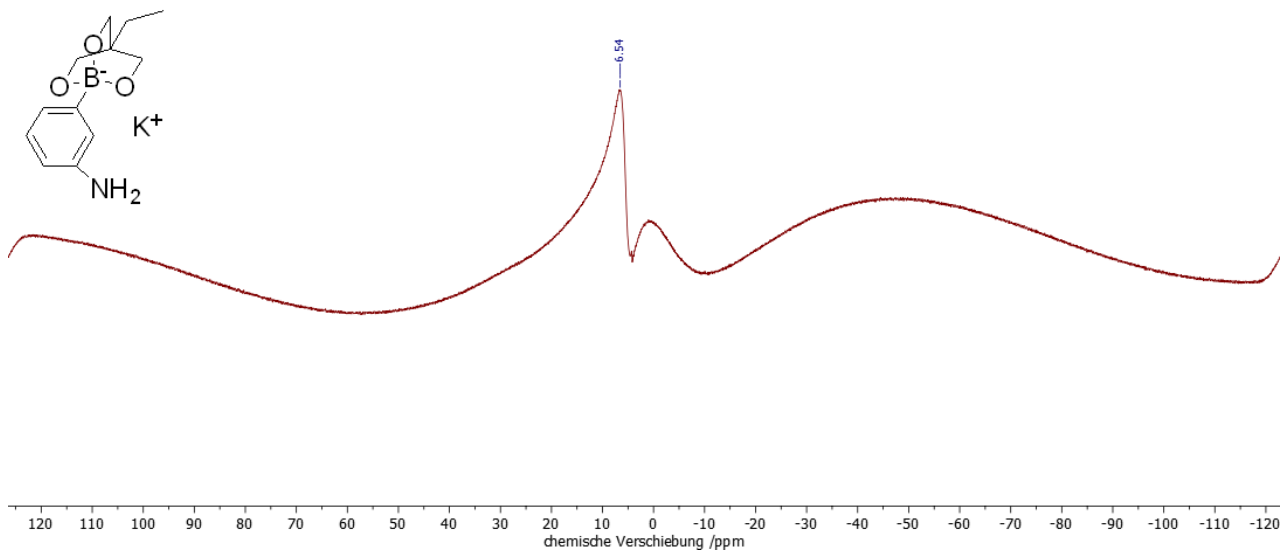


Abbildung 177: ^{13}C -NMR-Spektrum von Kalium-1-(3-aminophenyl)-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **10k**.



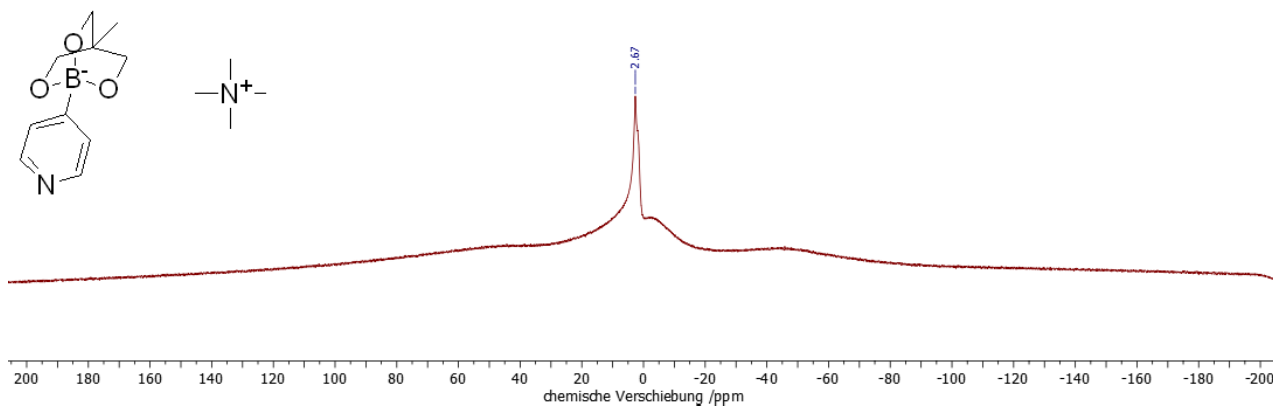


Abbildung 181: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetramethylammonium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11a**.

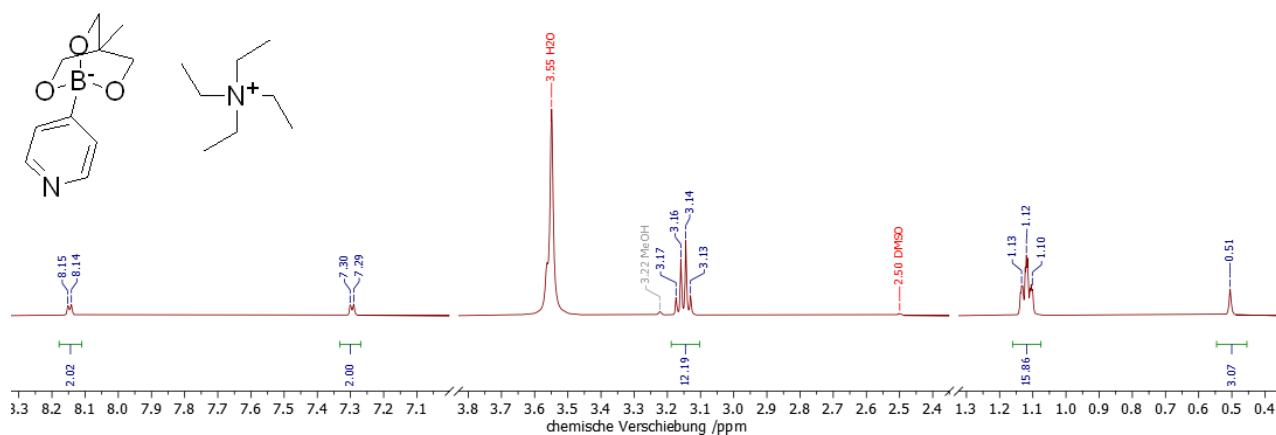


Abbildung 182: ^1H -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11b**.

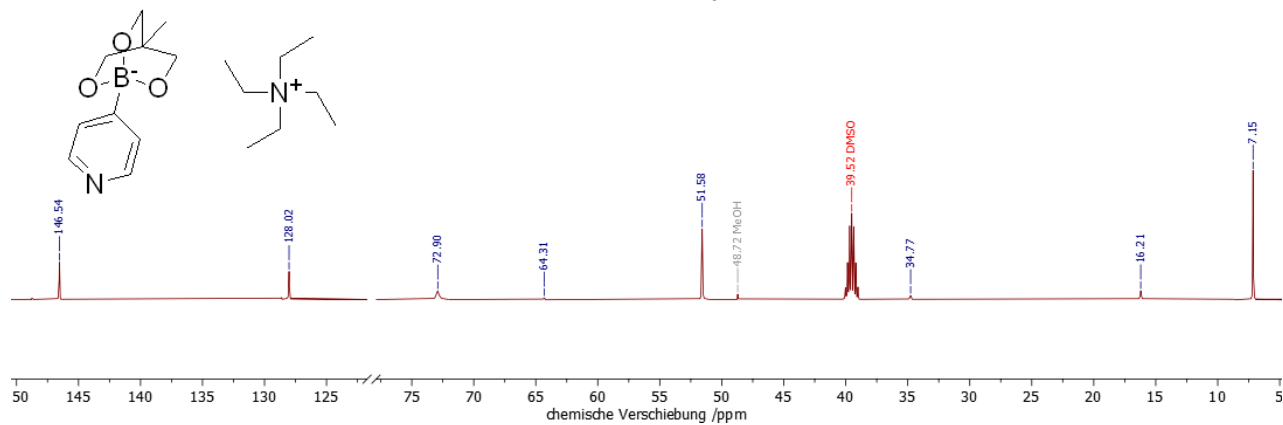


Abbildung 183: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11b**.

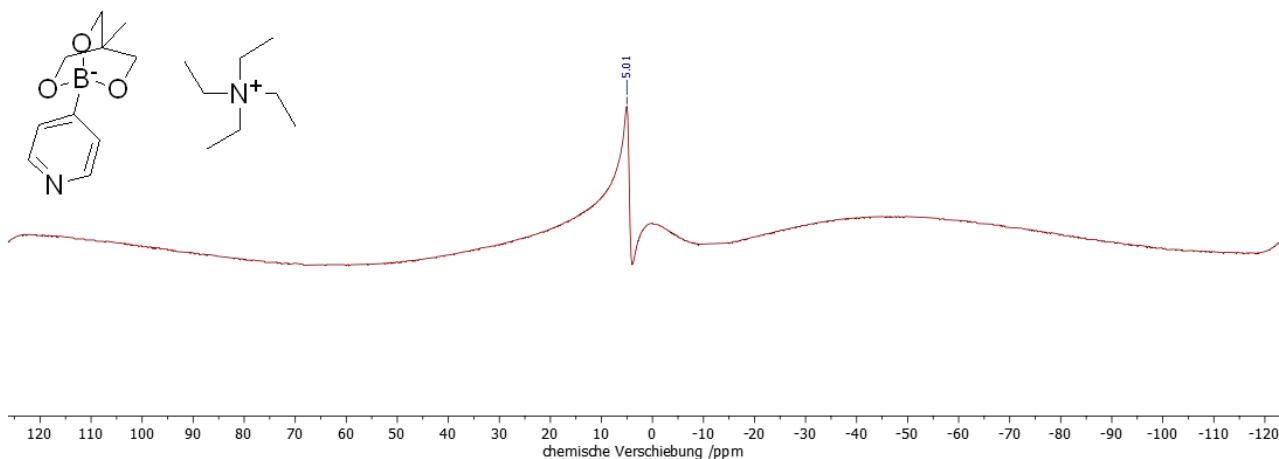


Abbildung 184: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11b**.

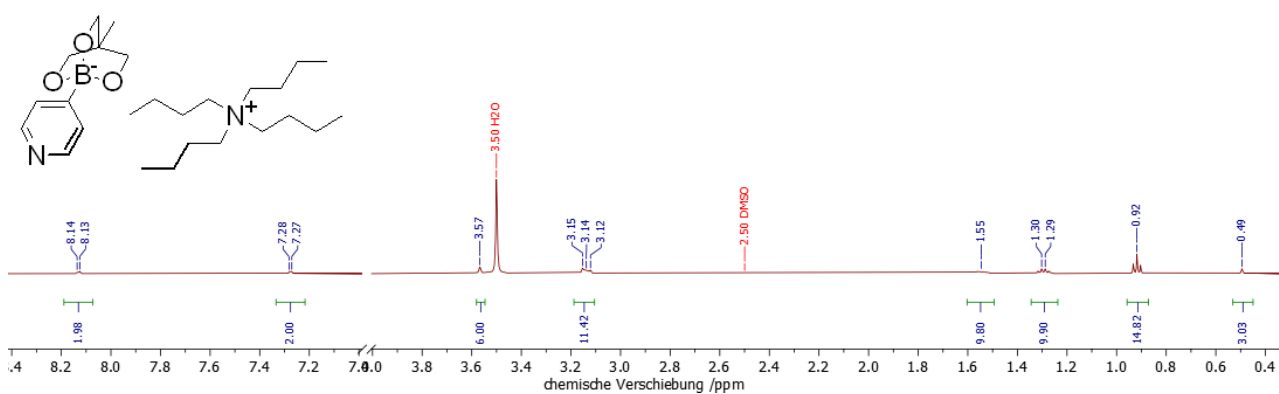


Abbildung 185: ^1H -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11d**.

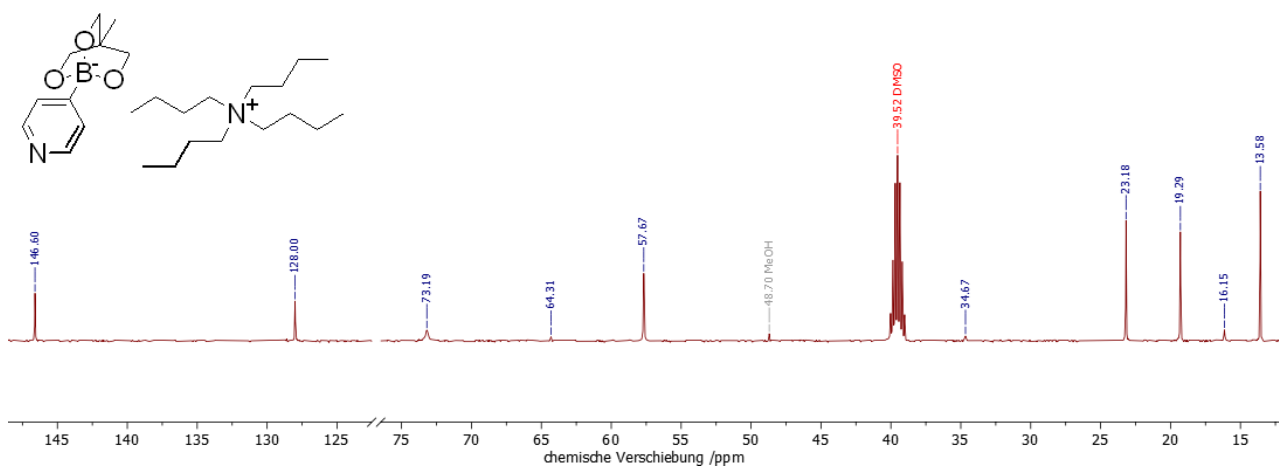


Abbildung 186: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11d**.

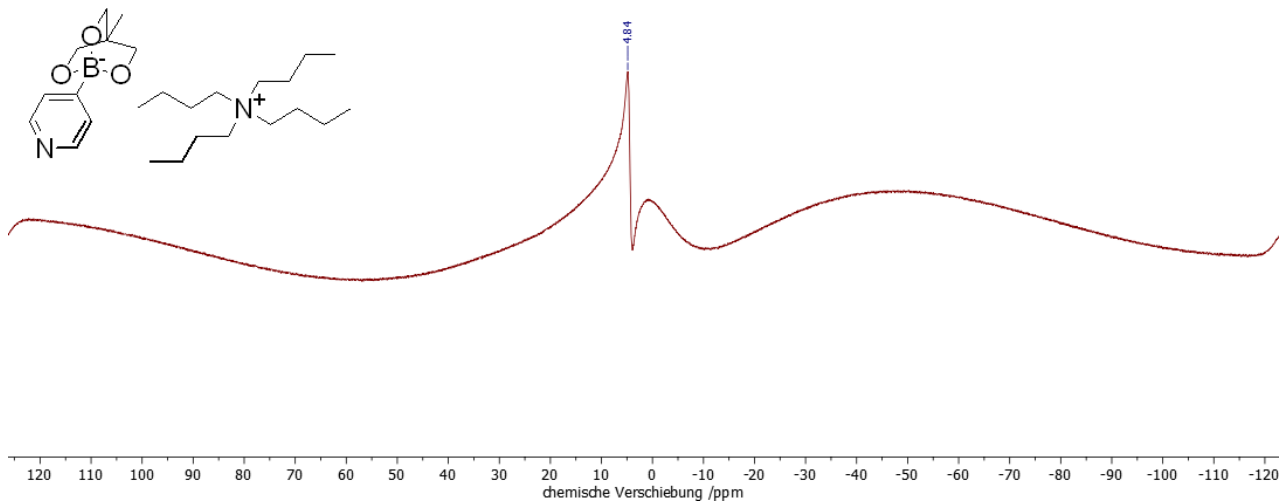


Abbildung 187: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-methyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11d**.

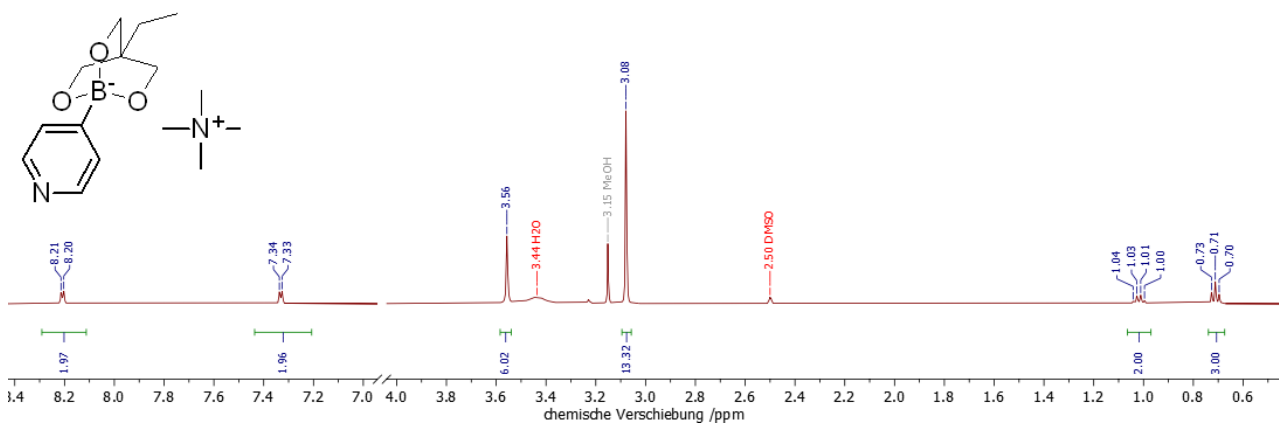


Abbildung 188: ^1H -NMR-Spektrum von Tetramethylammonium-4-ethyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11e**.

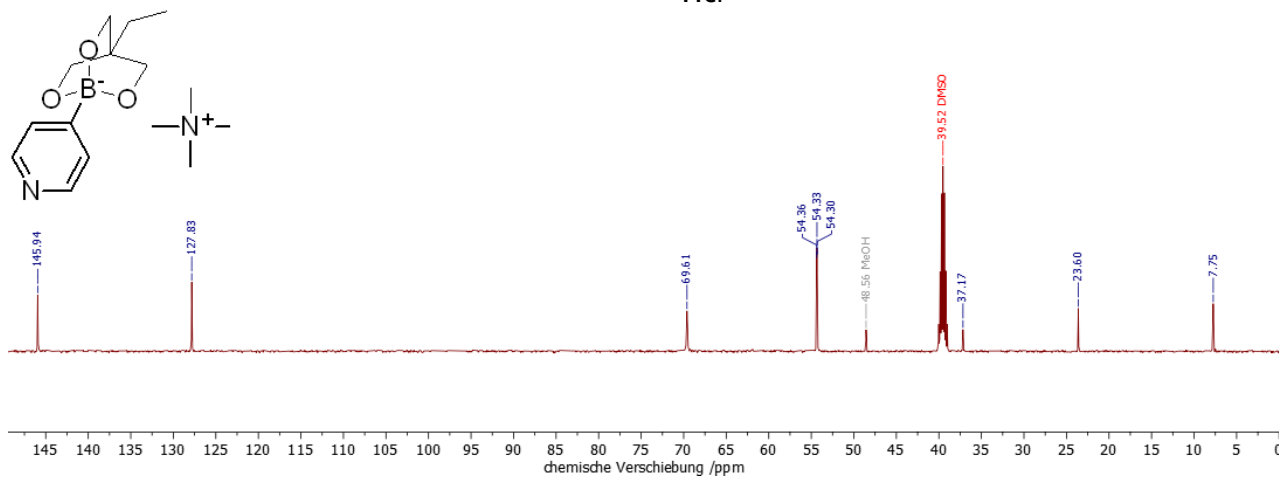


Abbildung 189: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetramethylammonium-4-ethyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11e**.

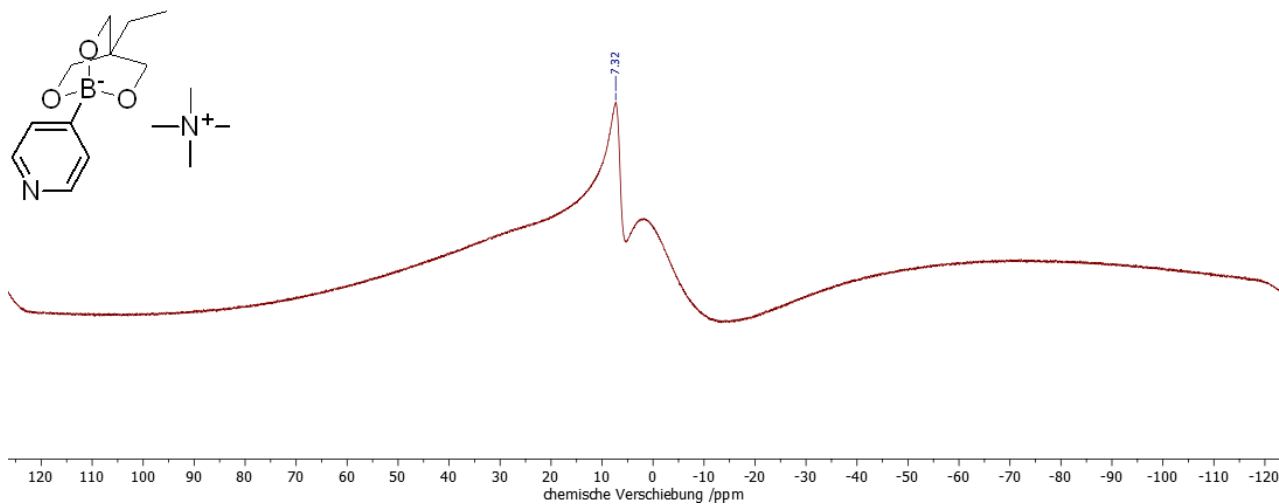


Abbildung 190: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetramethylammonium-4-ethyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11e**.

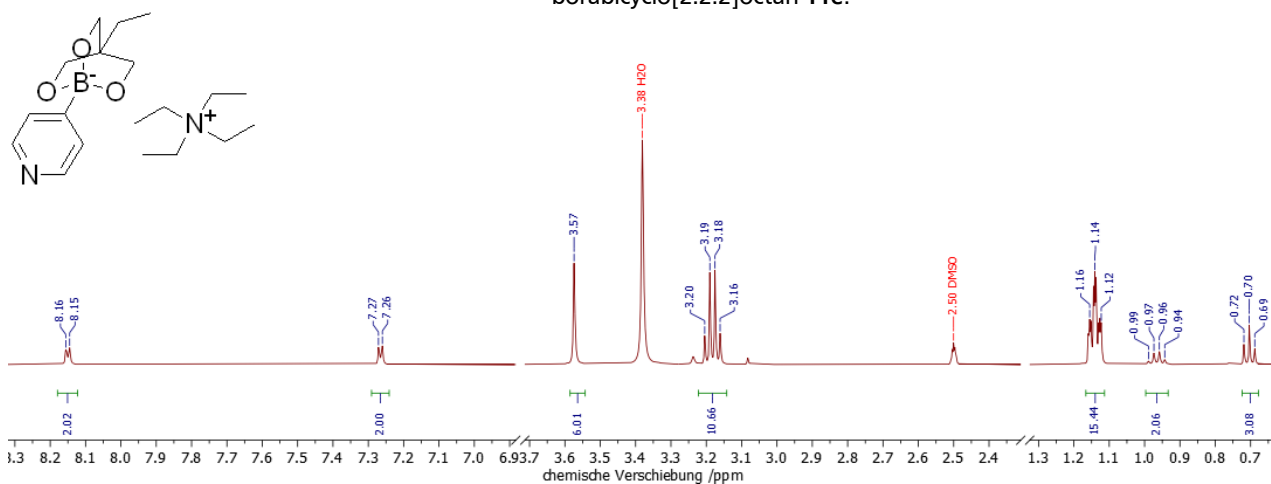


Abbildung 191: ^1H -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-ethyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11f**.

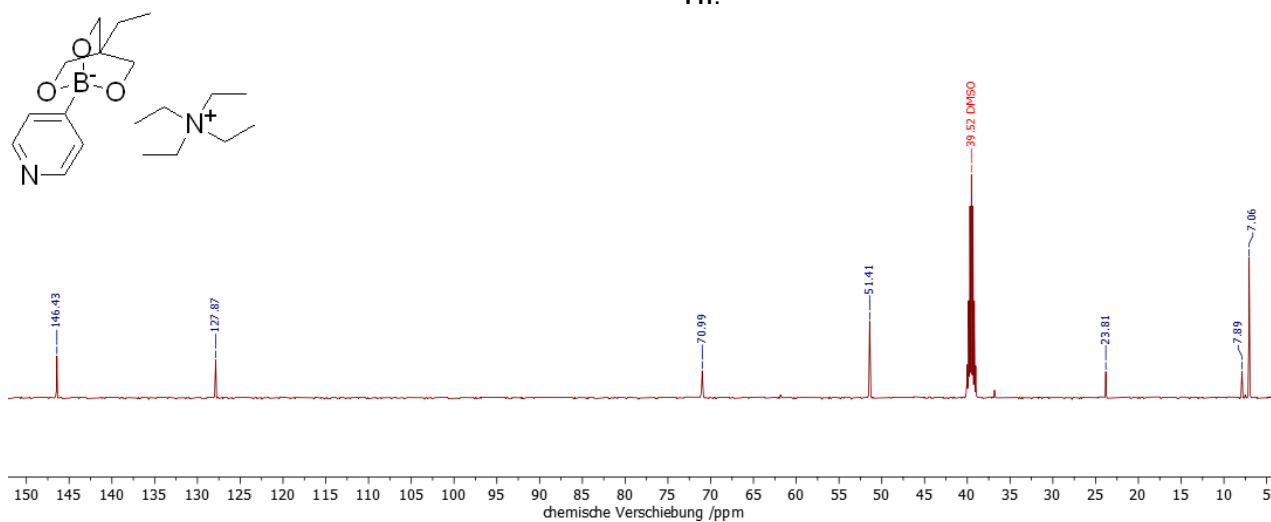
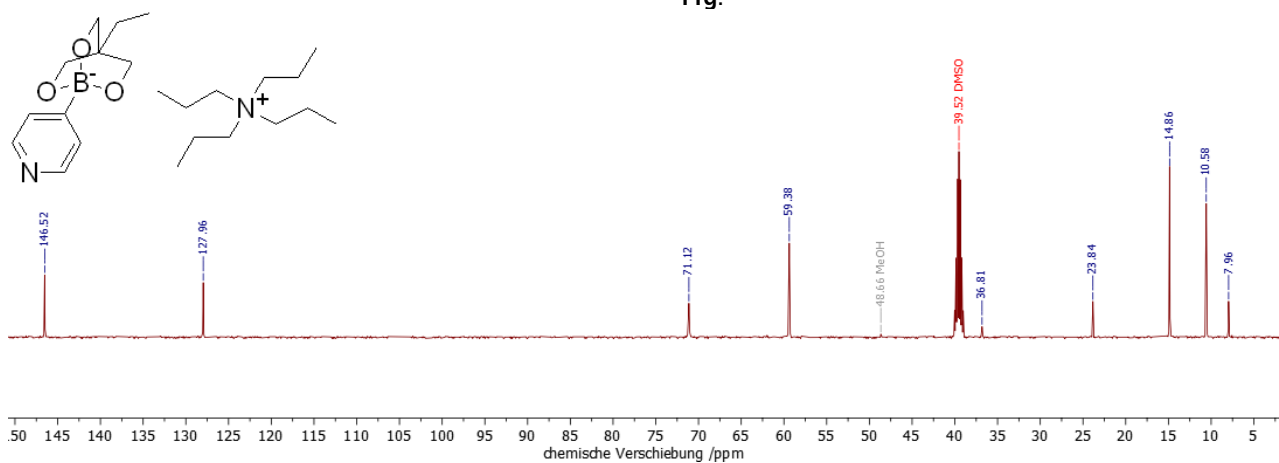
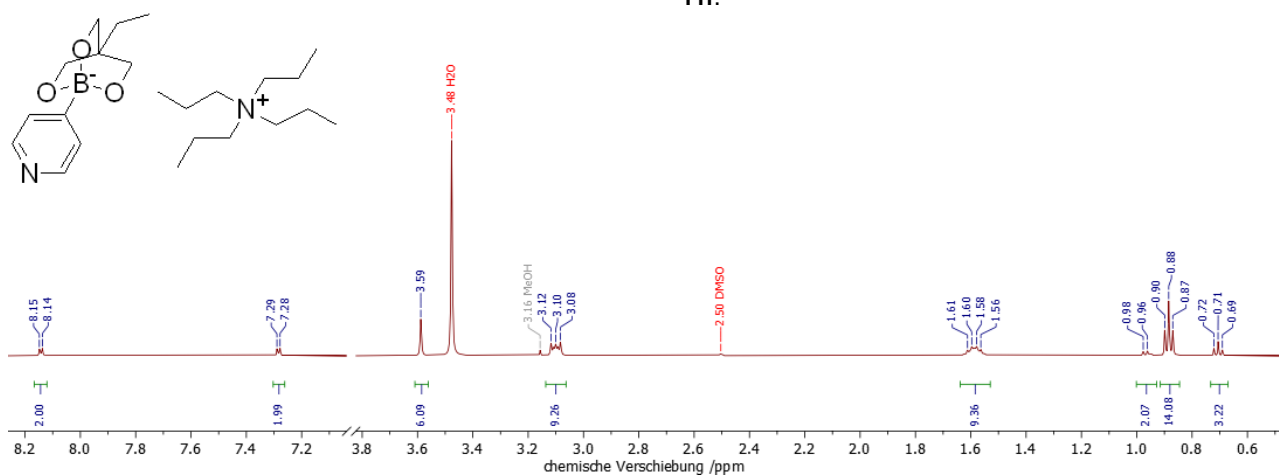
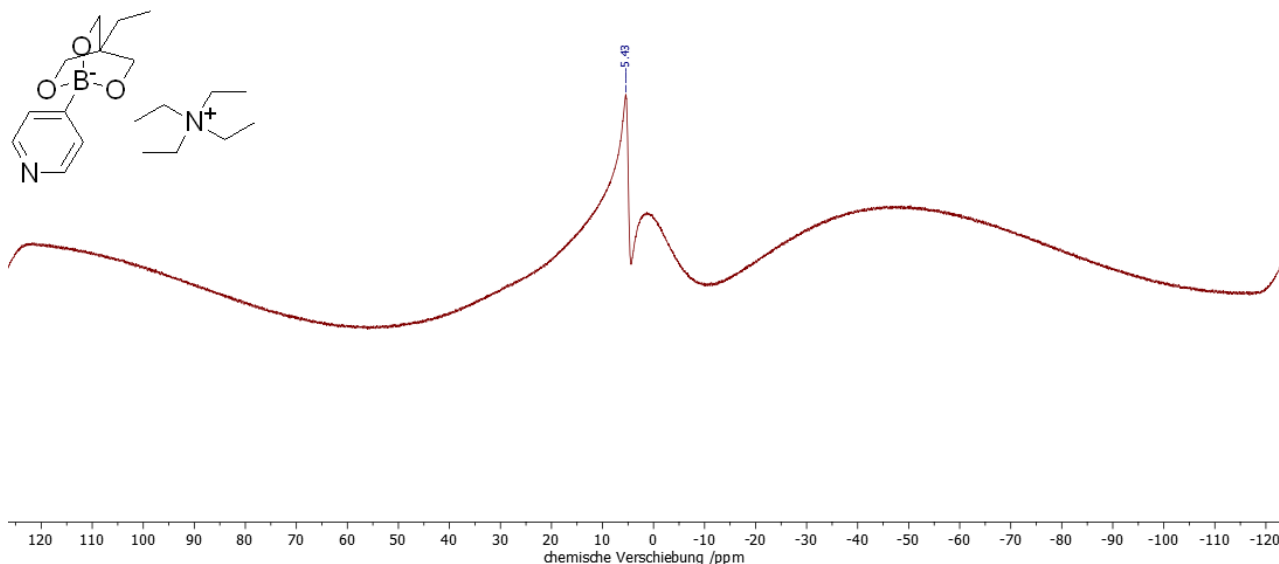


Abbildung 192: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-ethyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11f**.



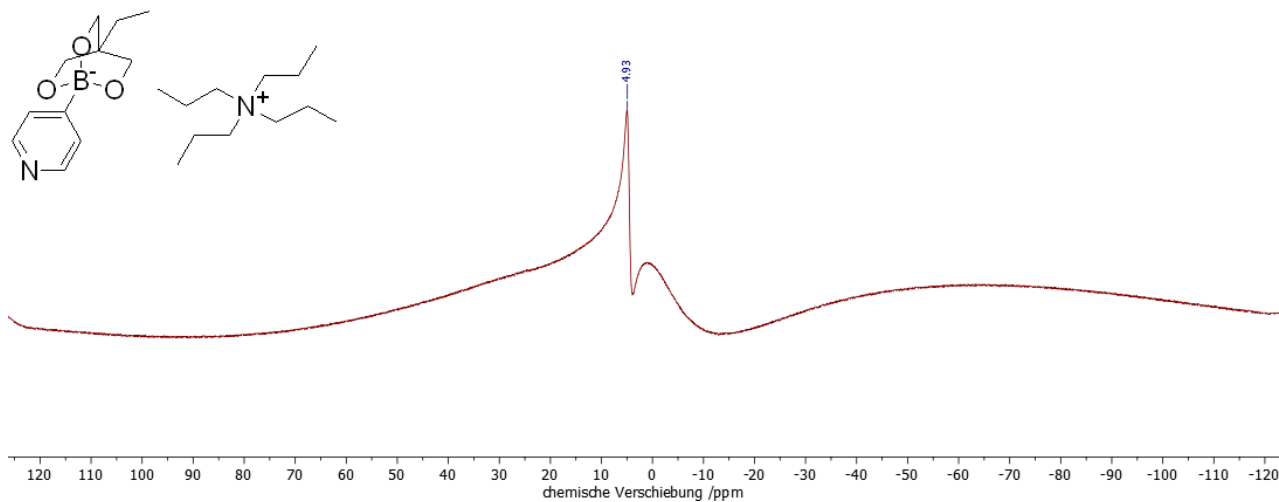


Abbildung 196: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-ethyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan 11g.

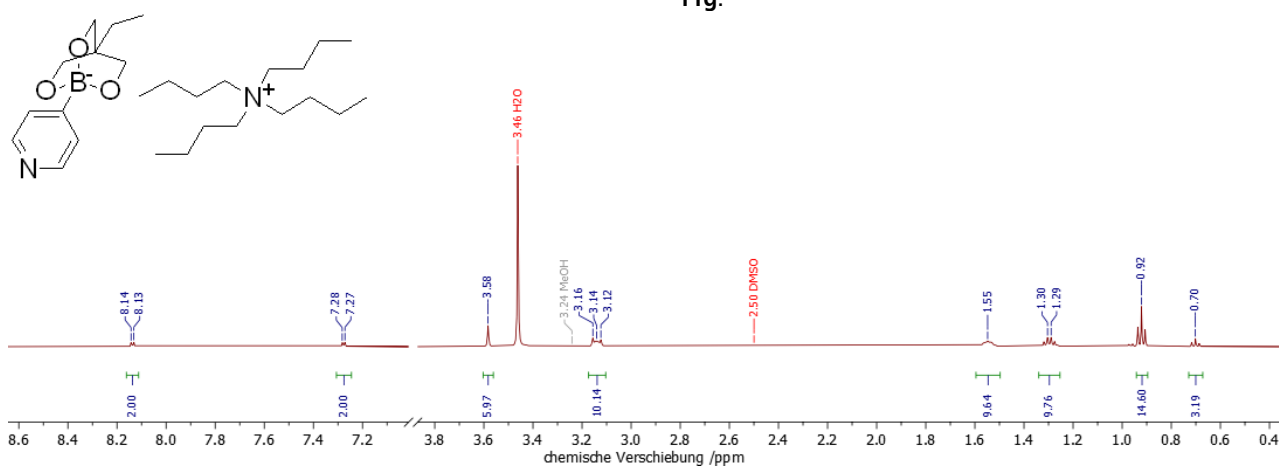


Abbildung 197: ^1H -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-ethyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan 11h.

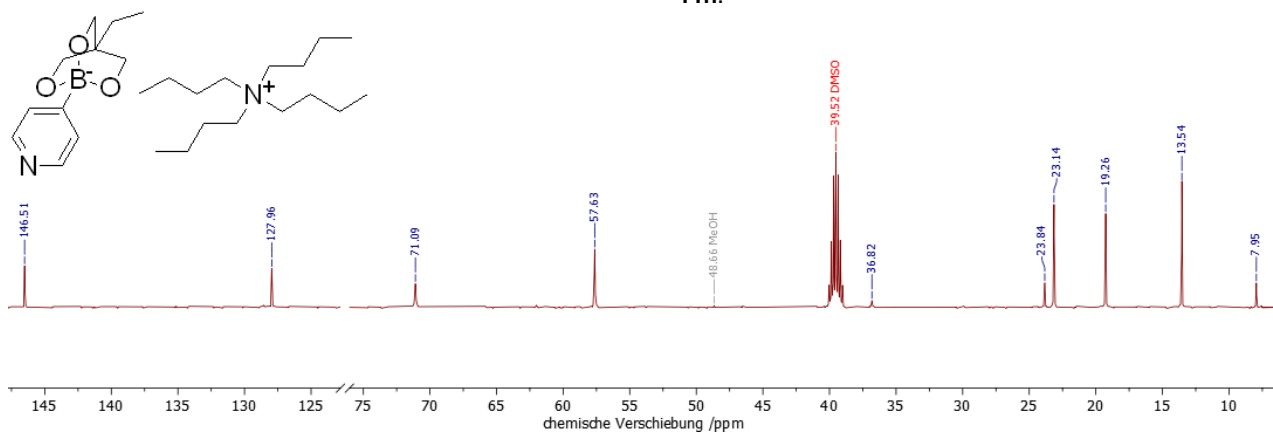


Abbildung 198: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-ethyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan 11h.

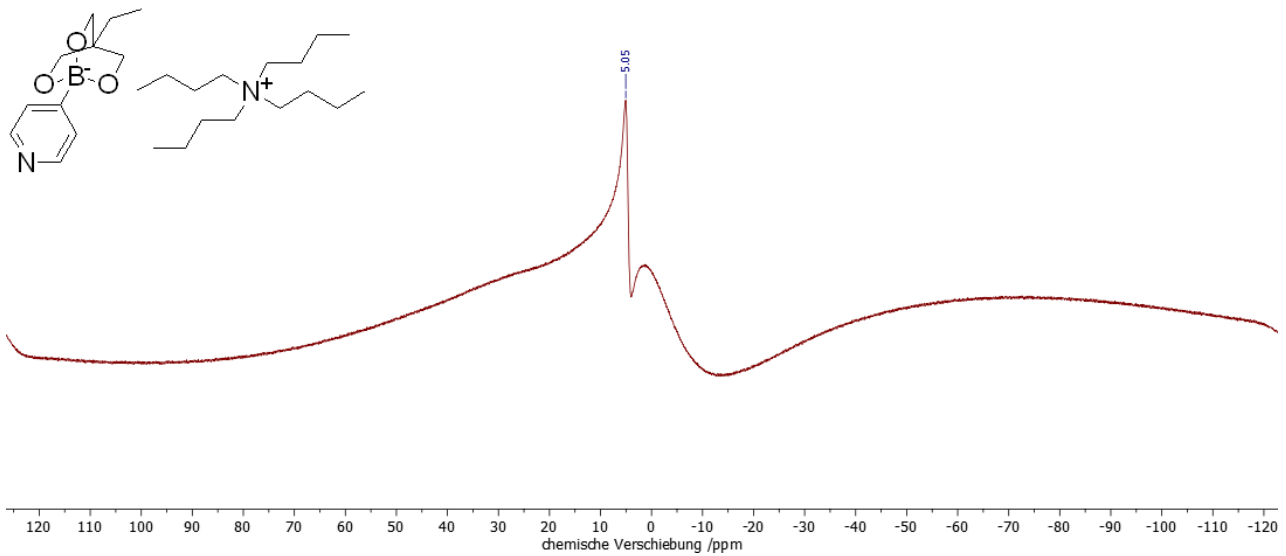


Abbildung 199: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-ethyl-1-(4-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11h**.

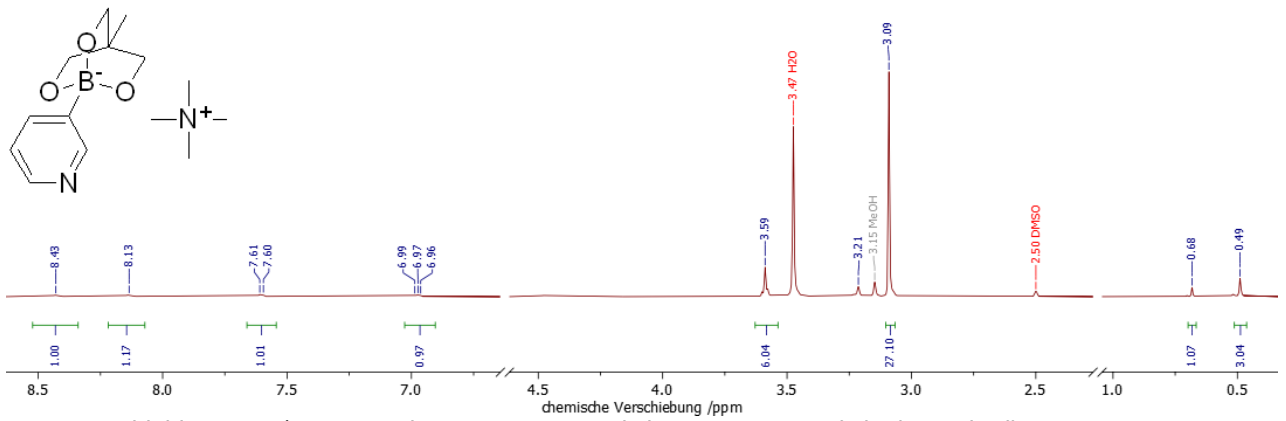


Abbildung 200: ^1H -NMR-Spektrum von Tetramethylammonium-4-methyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11i**.

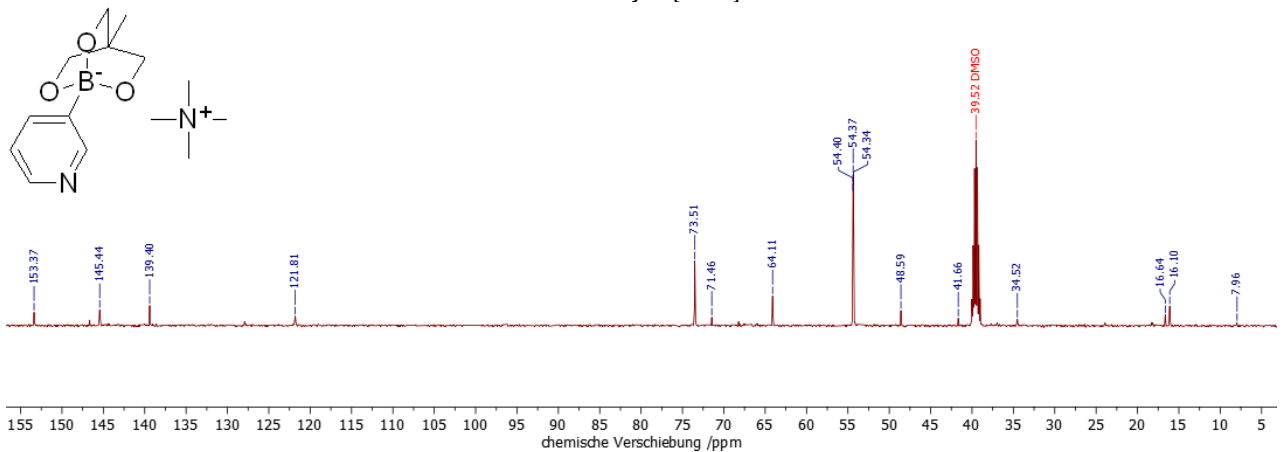


Abbildung 201: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetramethylammonium-4-methyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11i**.

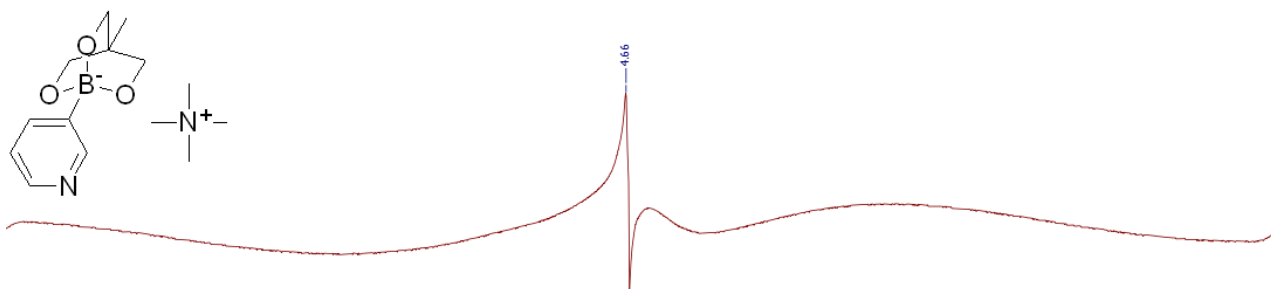


Abbildung 202: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetramethylammonium-4-methyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11i**.

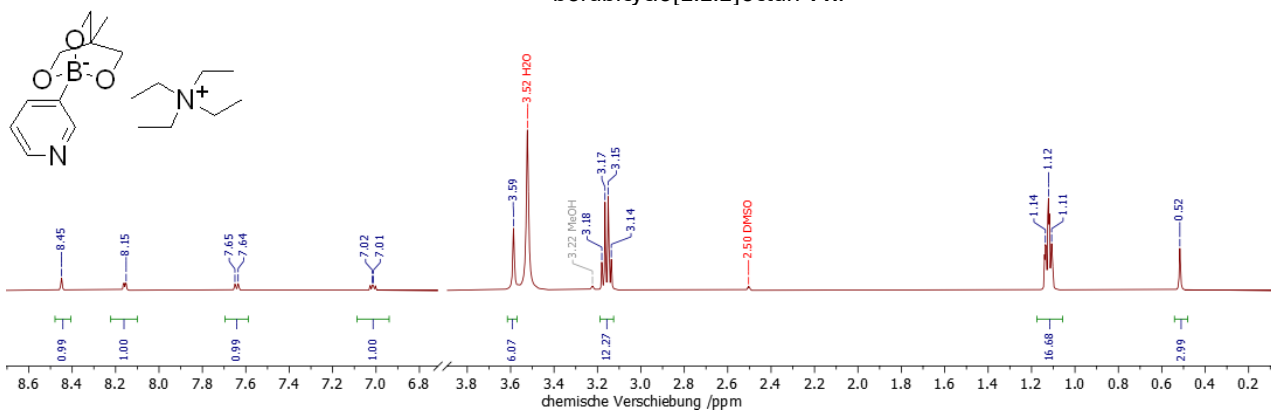


Abbildung 203: ^1H -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-methyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11j**.

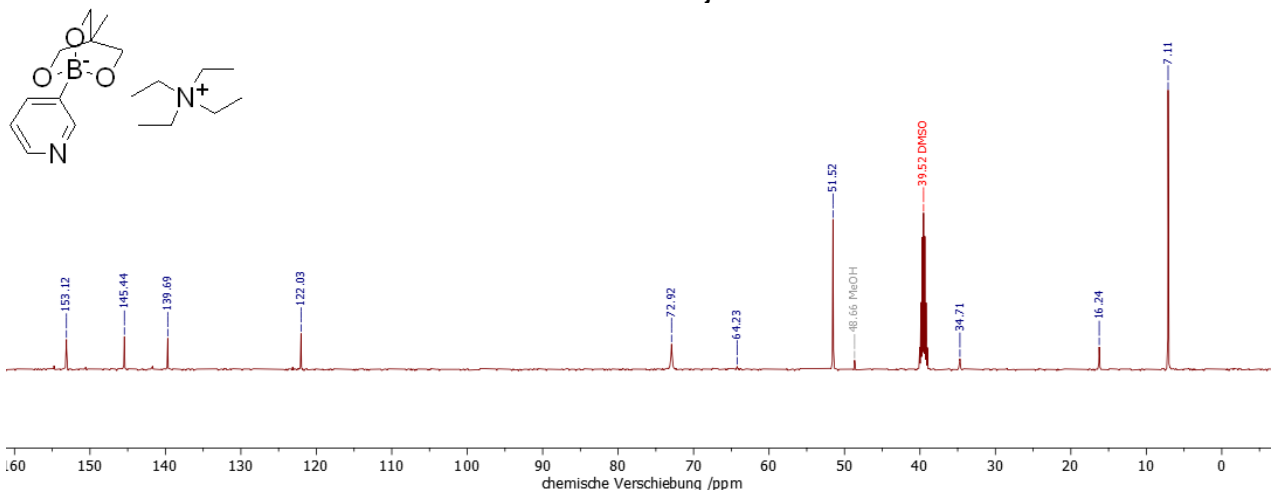
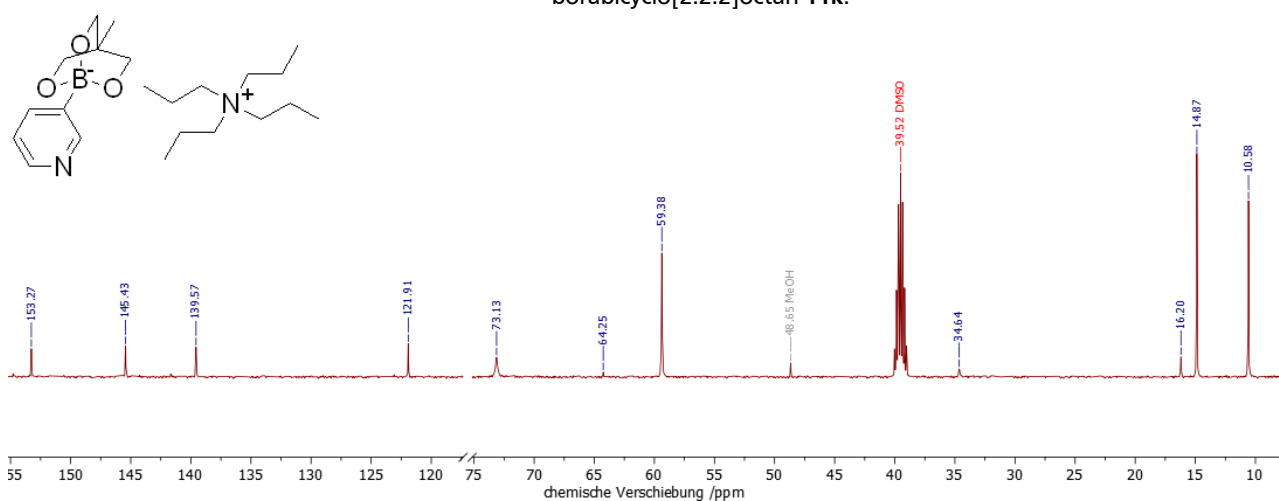
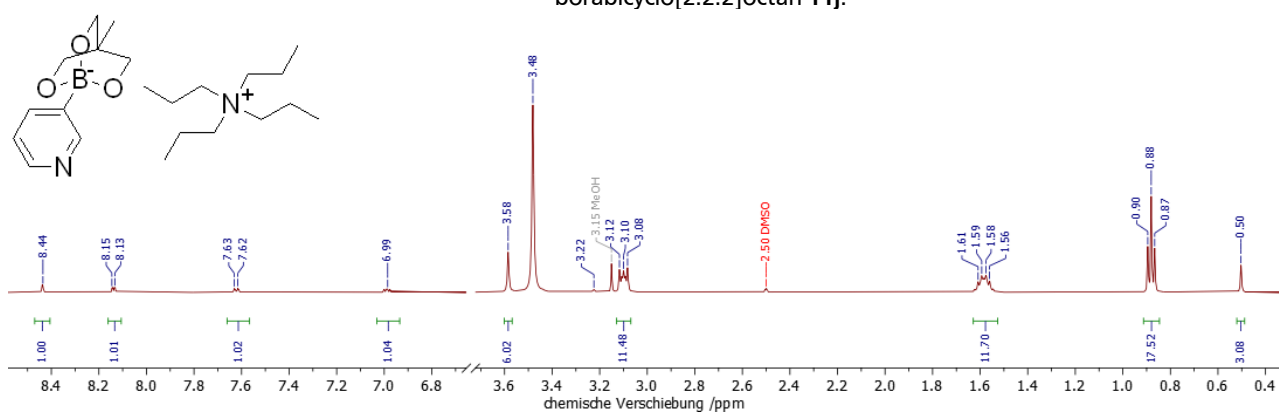
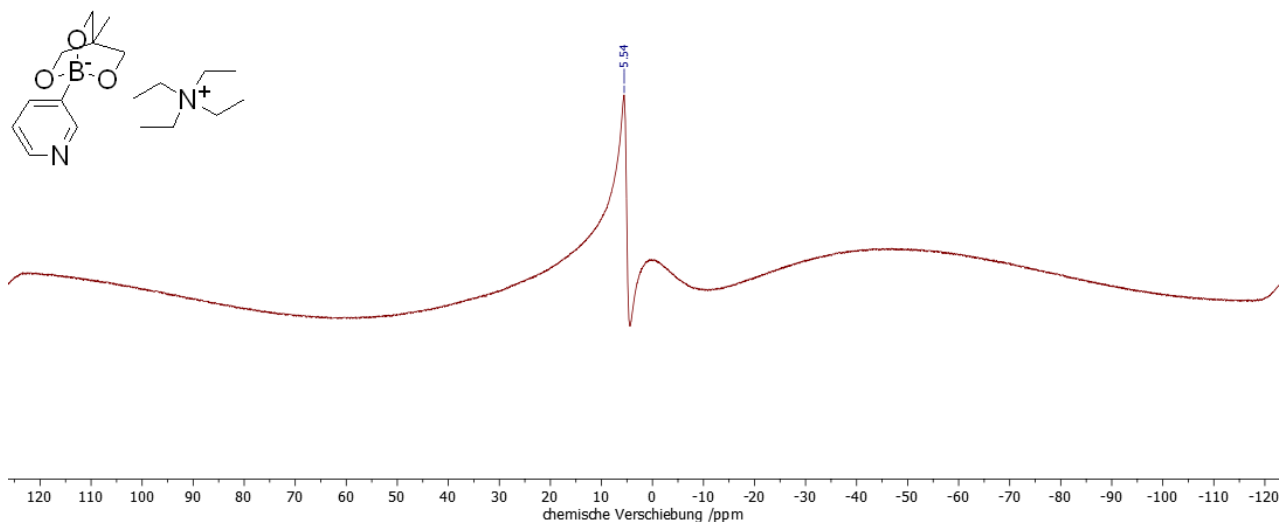


Abbildung 204: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-methyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11j**.



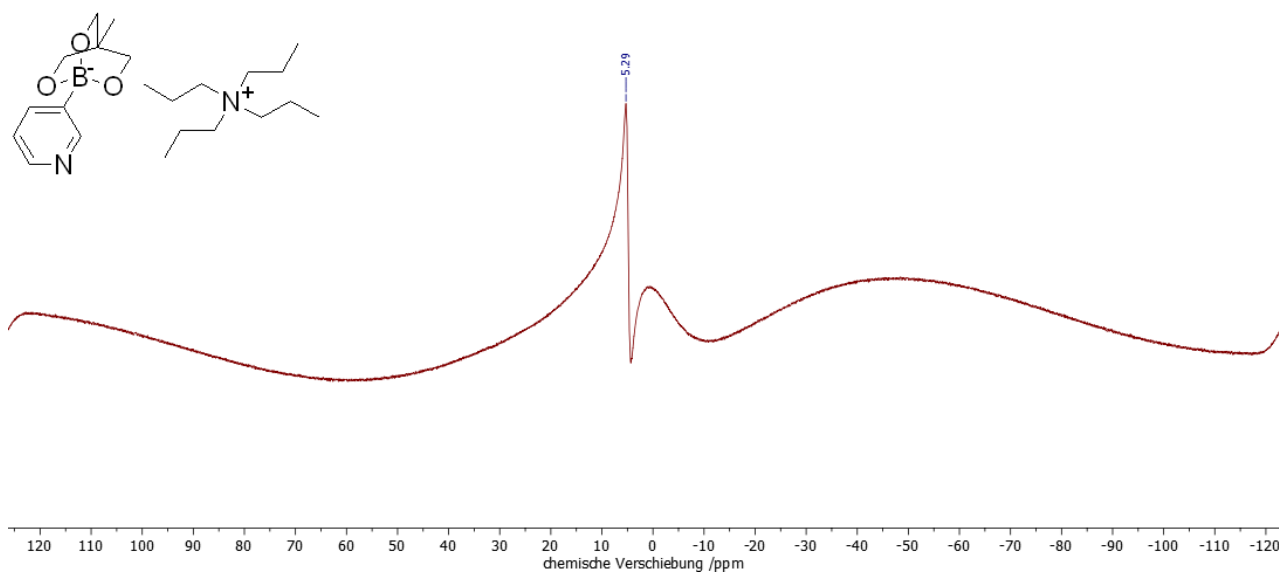


Abbildung 208: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetrapropylammonium-4-methyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11k**.

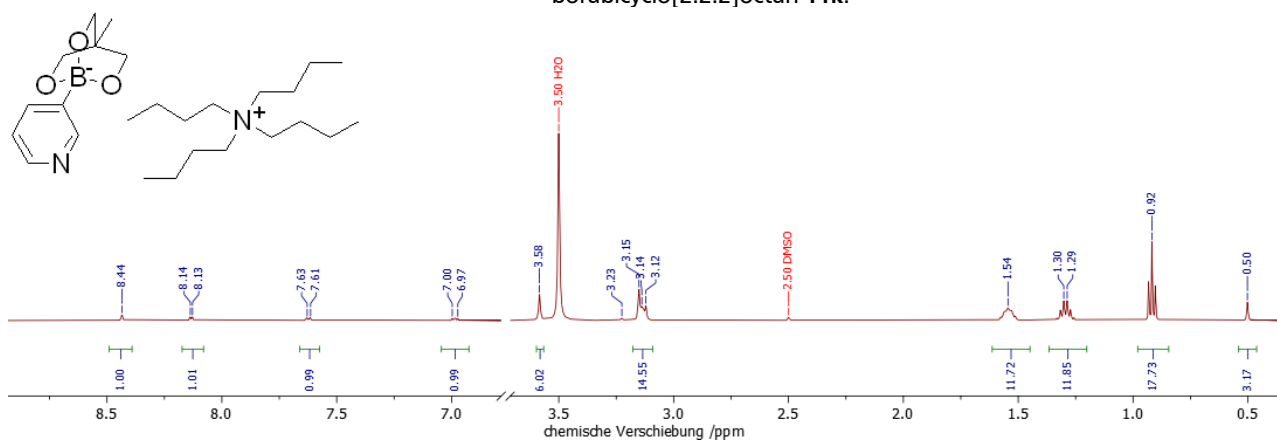


Abbildung 209: ^1H -NMR-Spektrum von Tetraäthylammonium-4-methyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11l**.

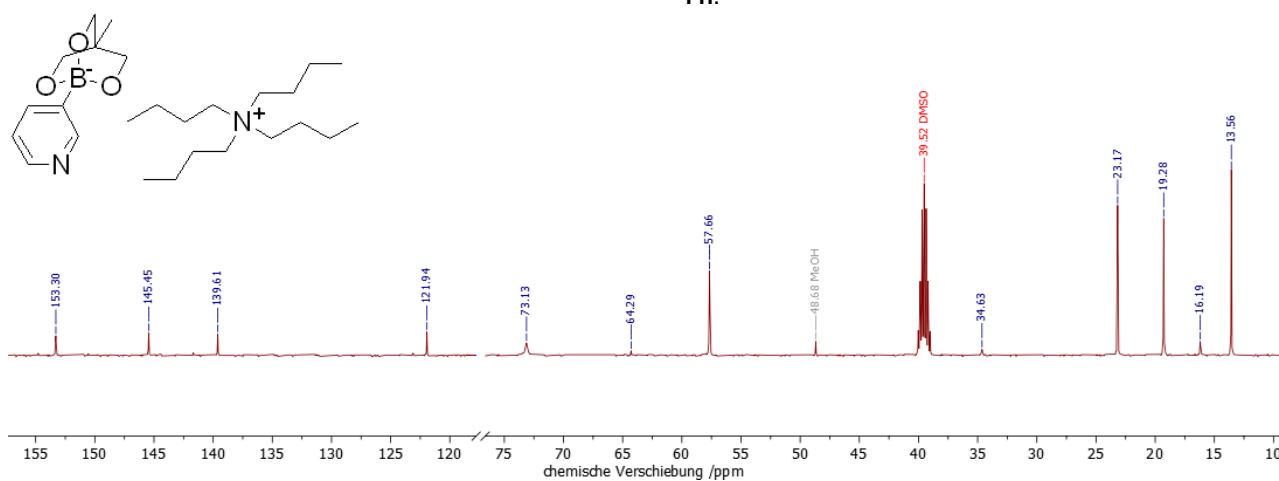


Abbildung 210: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetraäthylammonium-4-methyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11l**.

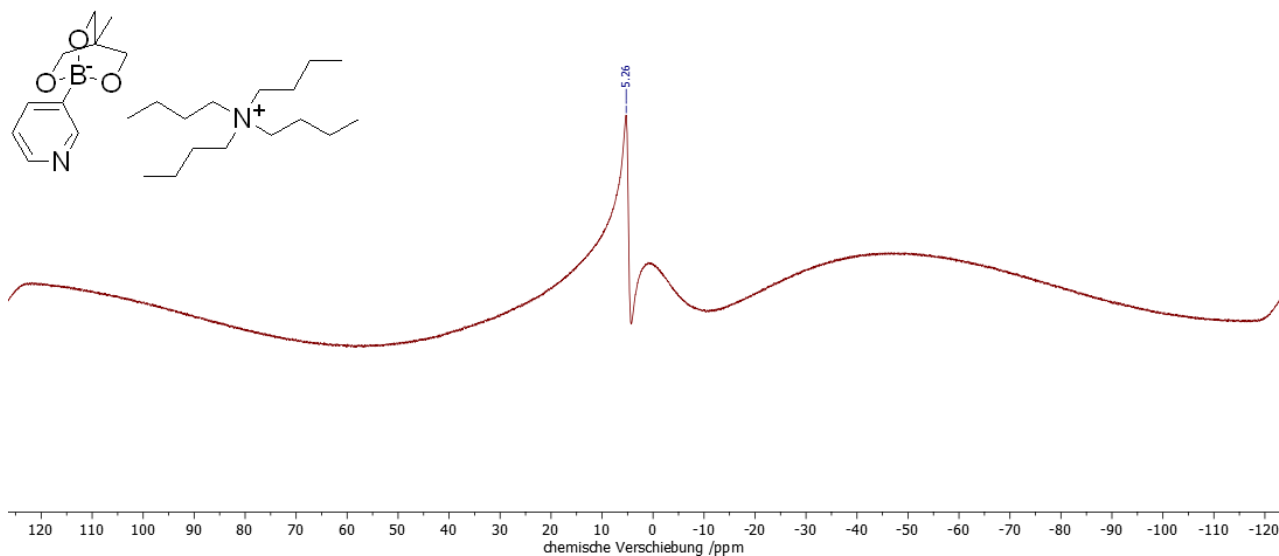


Abbildung 211: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-methyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11l**.

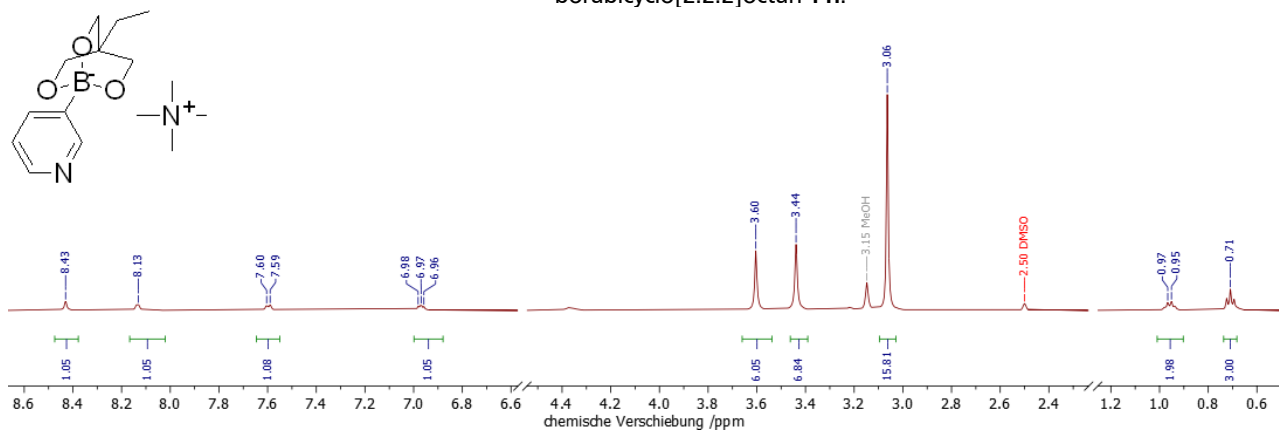


Abbildung 212: ^1H -NMR-Spektrum von Tetramethylammonium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11m**.

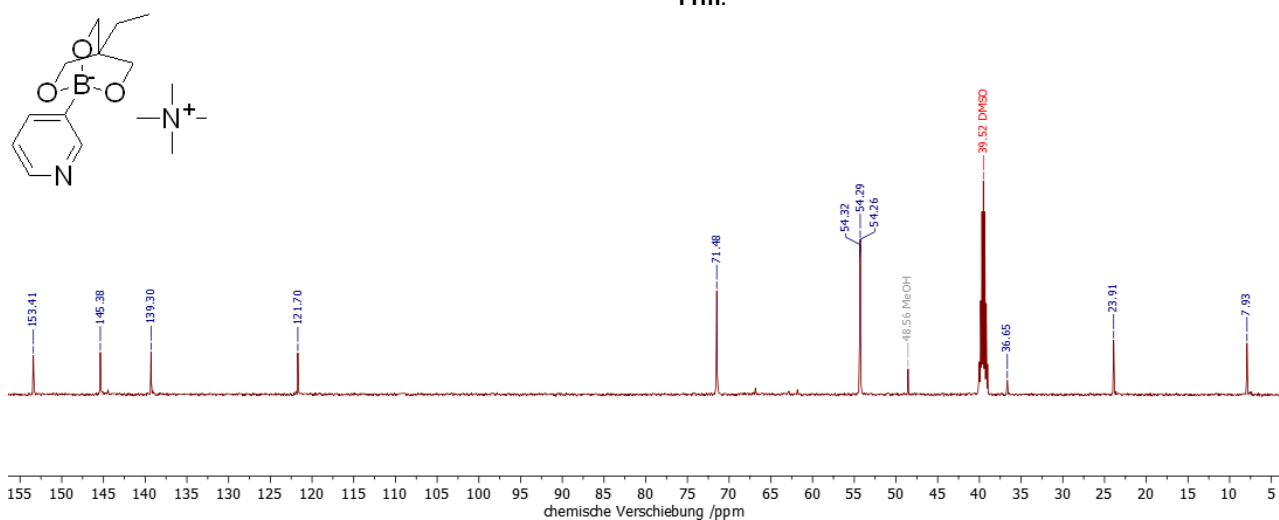
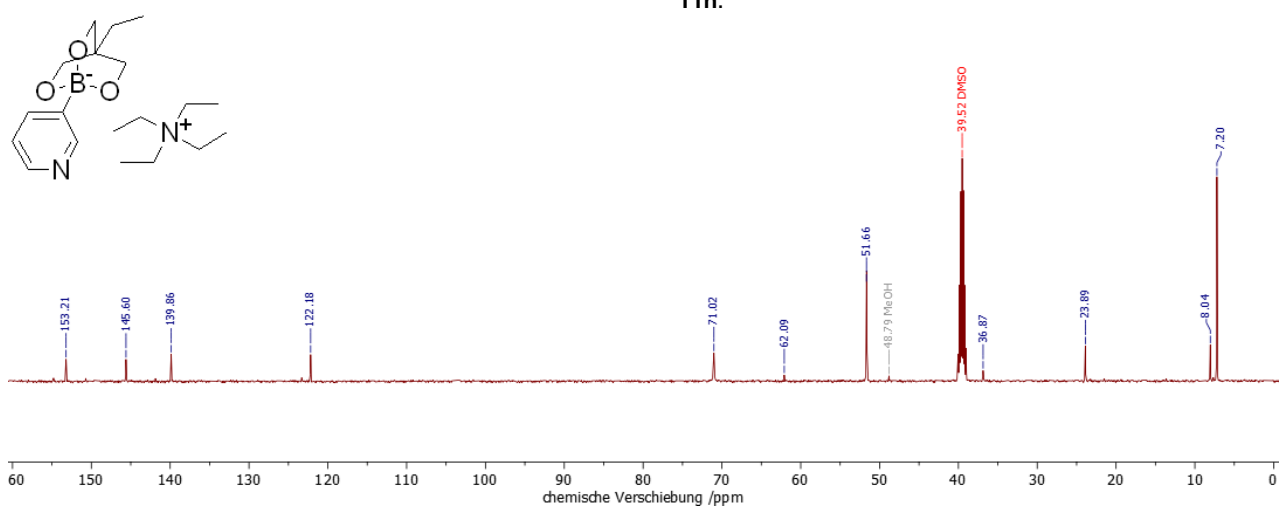
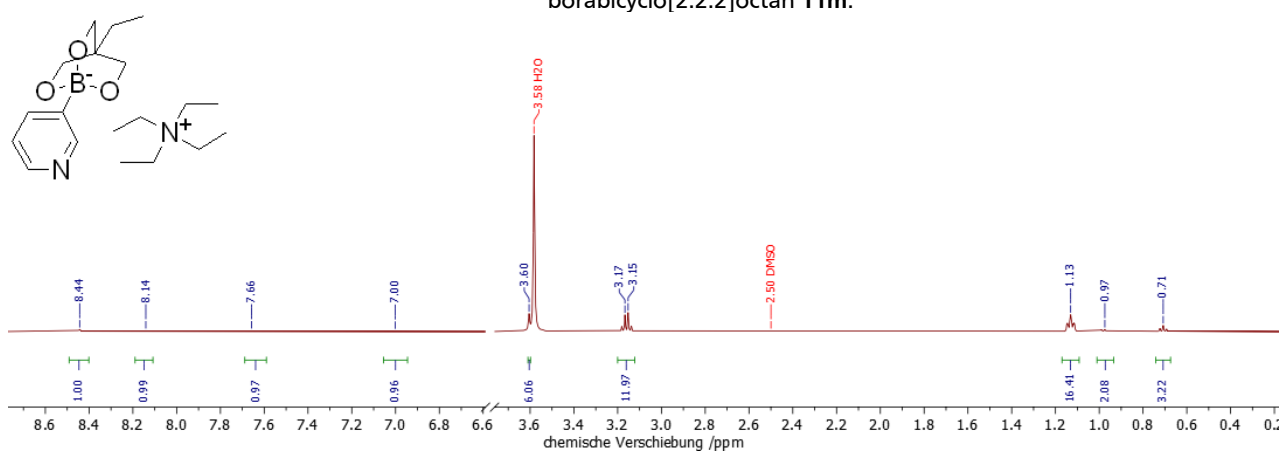
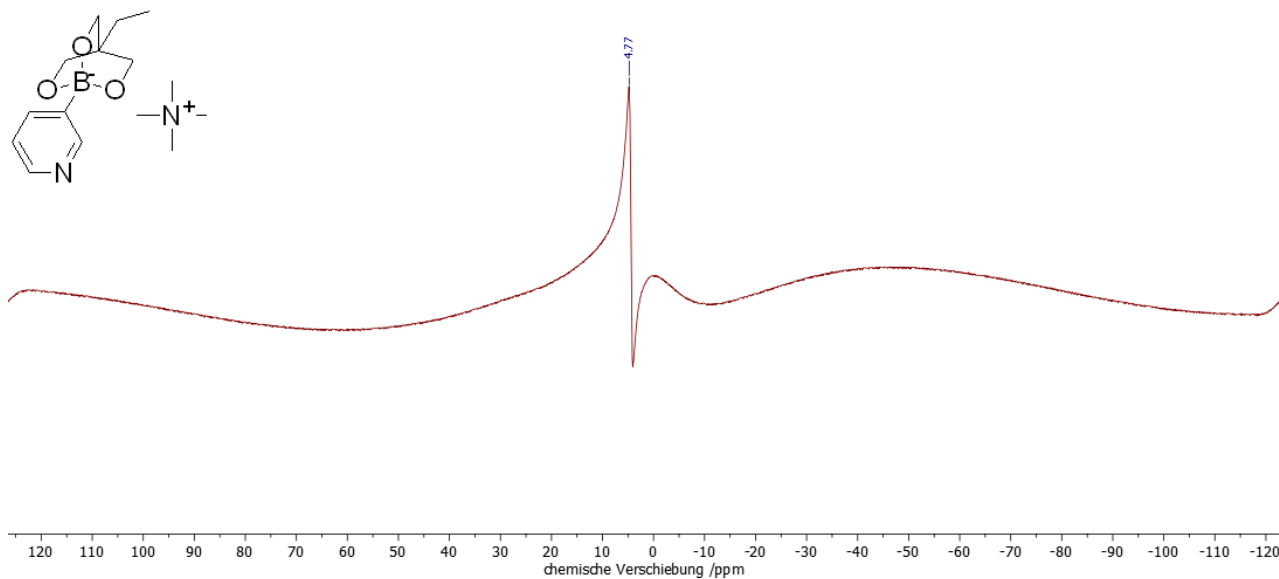


Abbildung 213: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetramethylammonium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11m**.



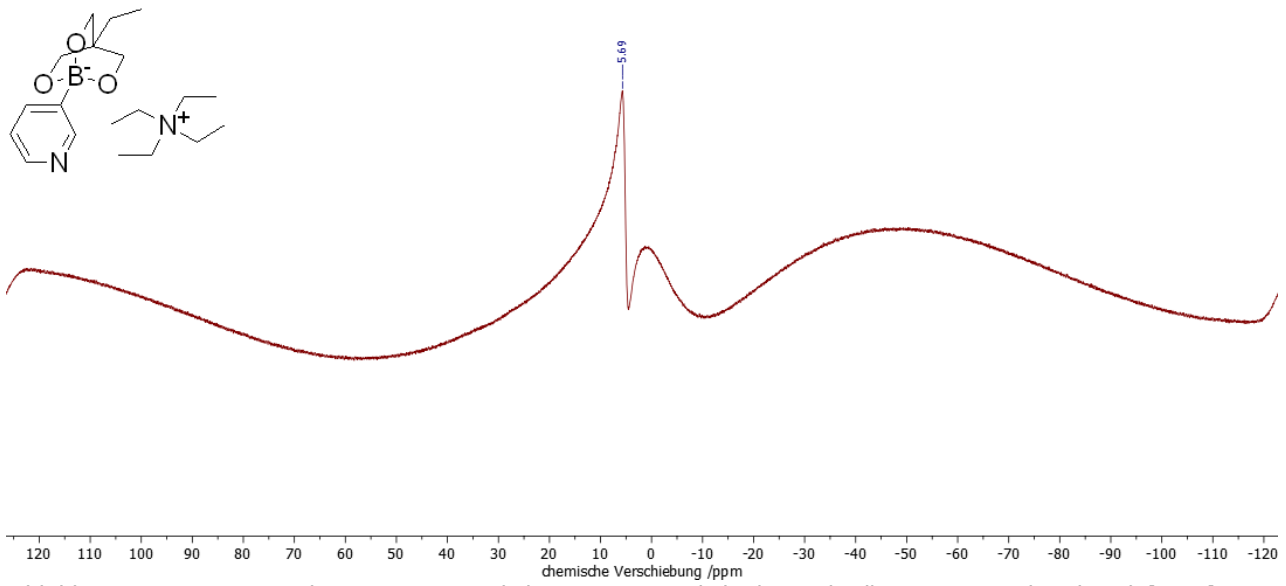


Abbildung 217: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11n**.

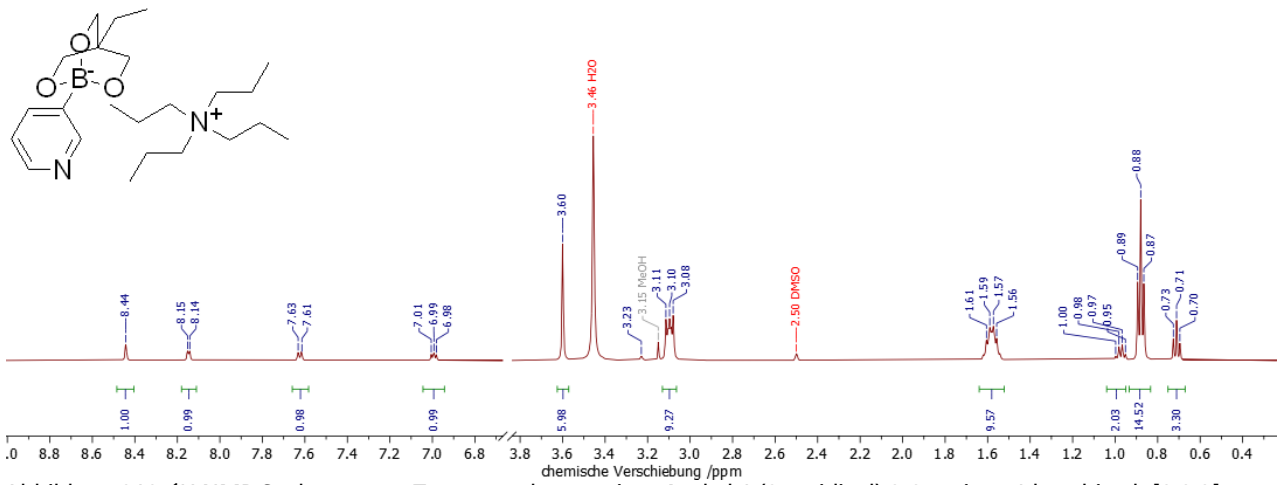


Abbildung 218: ^1H -NMR-Spektrum von Tetrapropylammonium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11o**.

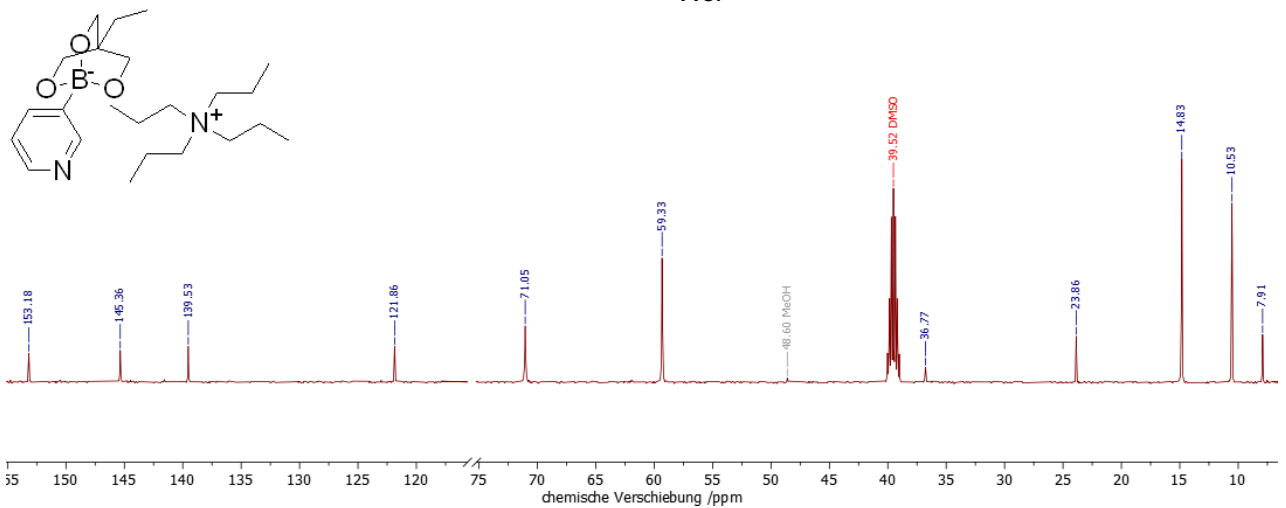


Abbildung 219: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetrapropylammonium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11o**.

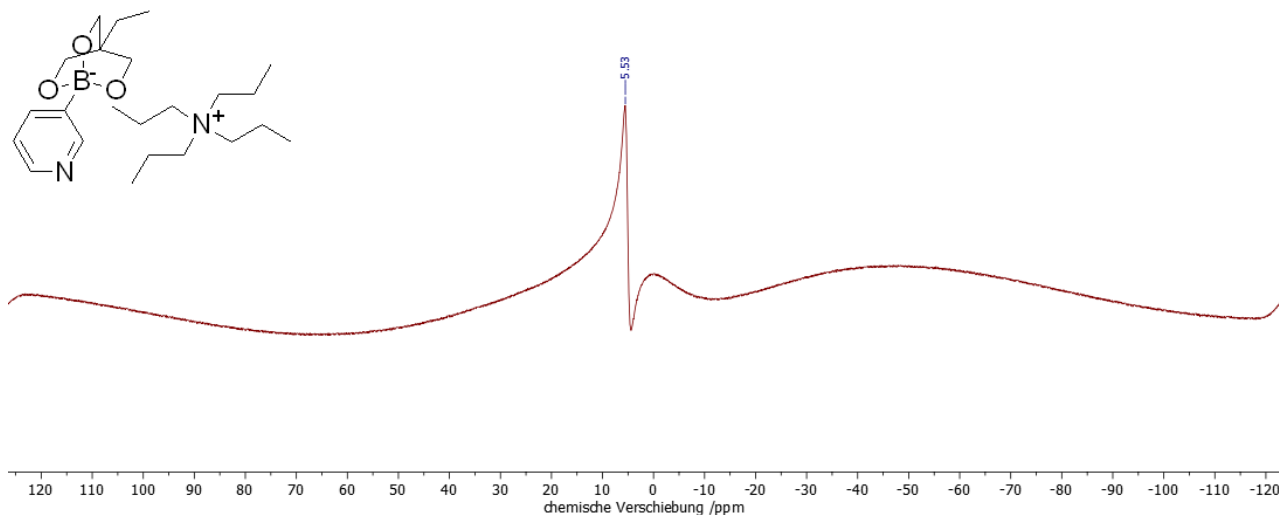


Abbildung 220: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetrpropylammonium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11o**.

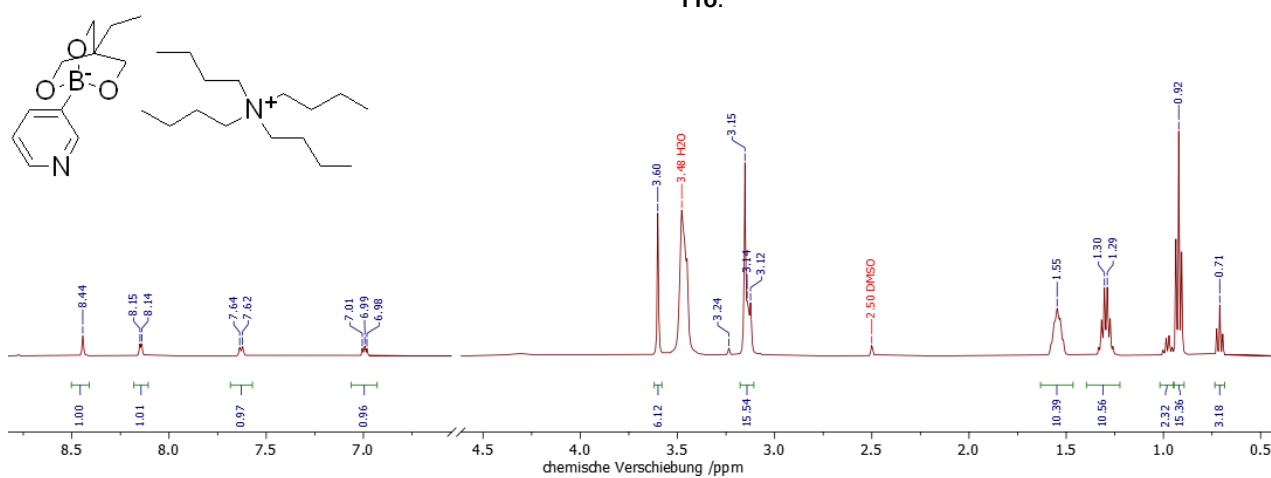


Abbildung 221: ^1H -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11p**.

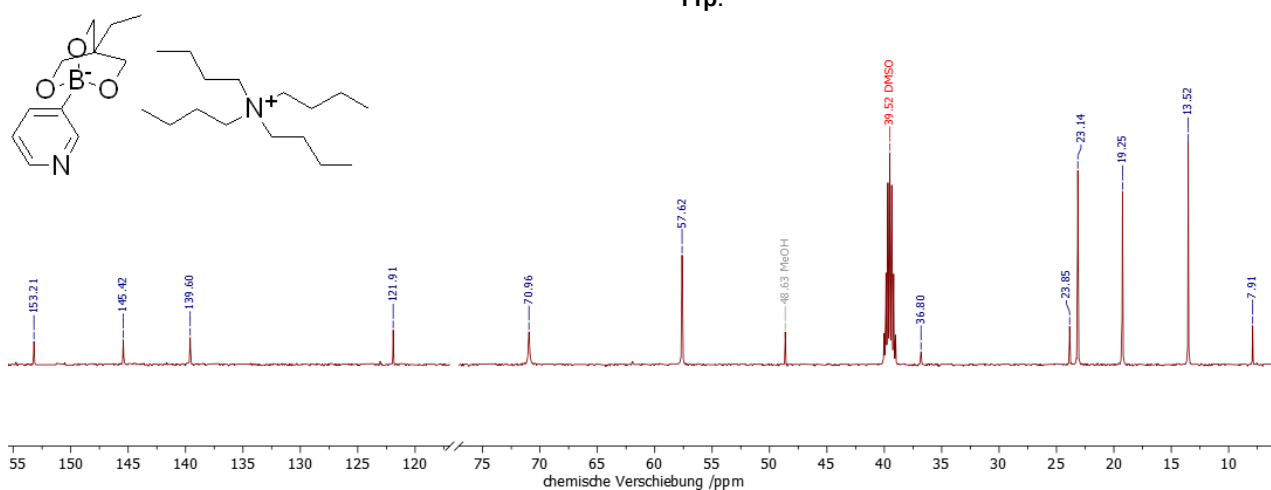


Abbildung 222: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11p**.

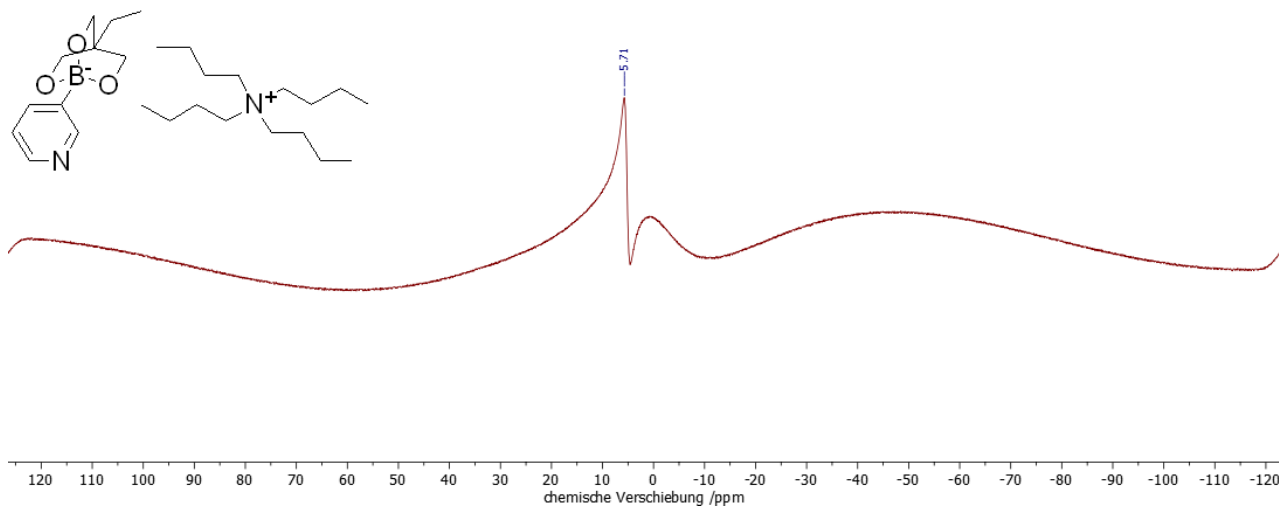


Abbildung 223: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-ethyl-1-(3-pyridinyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **11p**.

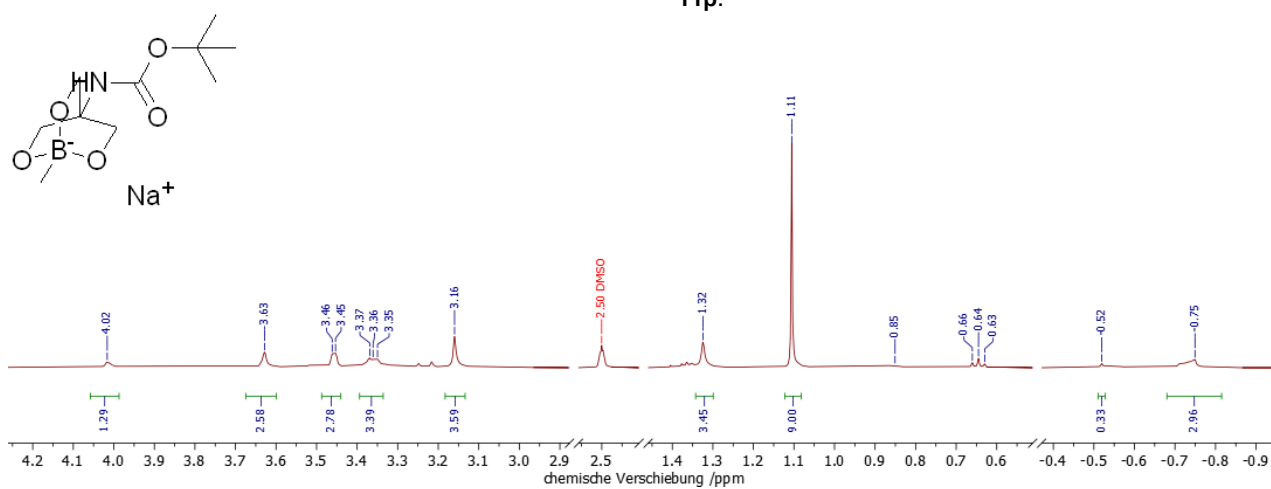


Abbildung 224: ^1H -NMR-Spektrum von Natrium-4-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-1-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14a**.

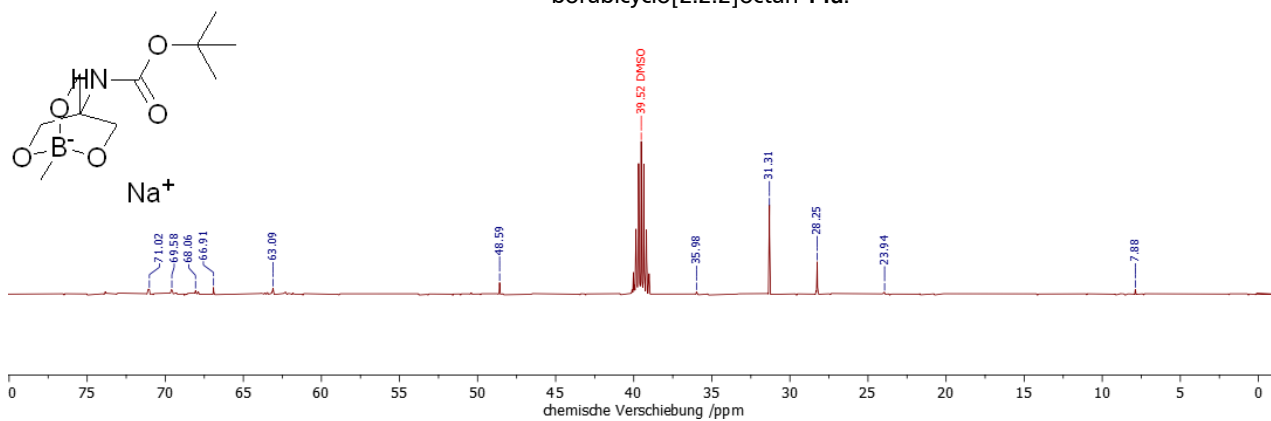


Abbildung 225: ^{13}C -NMR-Spektrum von Natrium-4-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-1-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14a**.

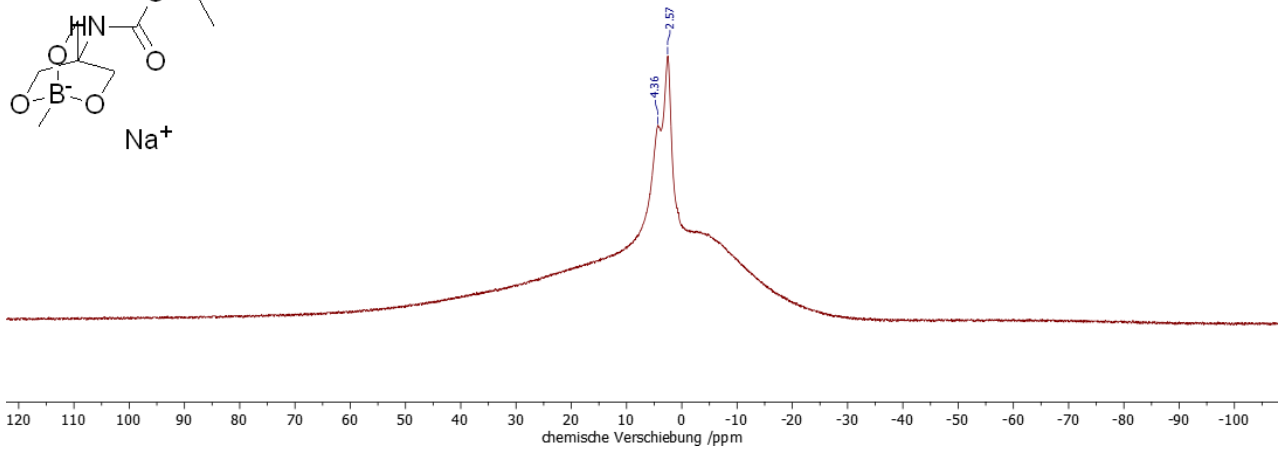
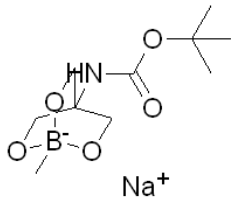


Abbildung 226: ¹¹B-NMR-Spektrum von Natrium-4-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-1-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14a**.

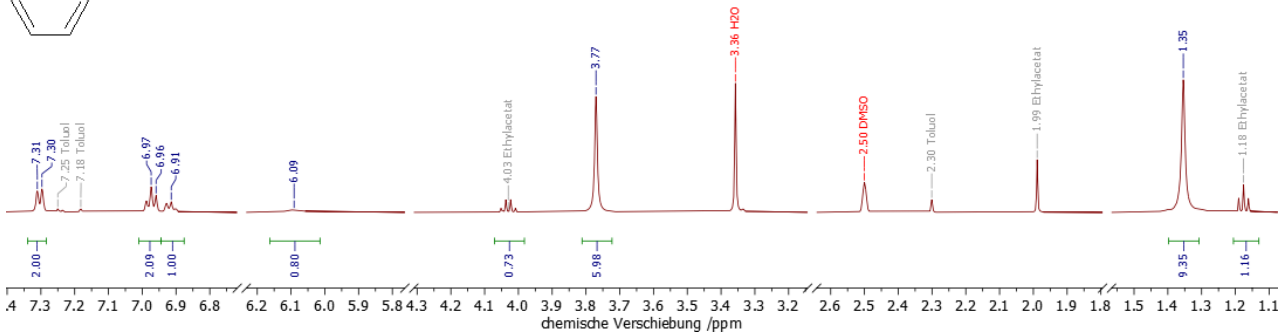
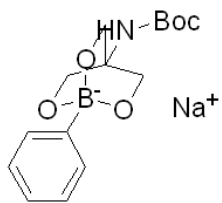


Abbildung 227: ¹H-NMR-Spektrum von Natrium-4-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14b**.

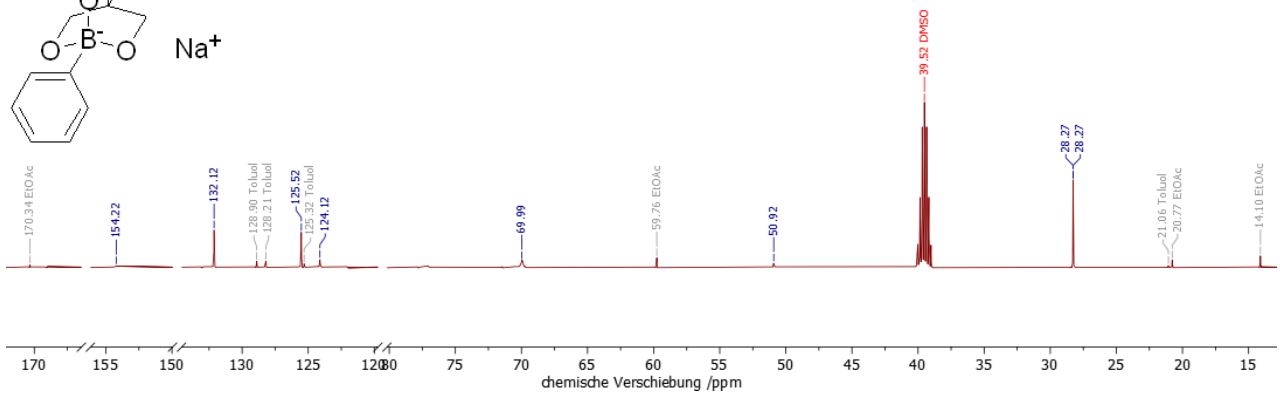
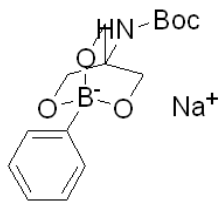


Abbildung 228: ¹³C-NMR-Spektrum von Natrium-4-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14b**.

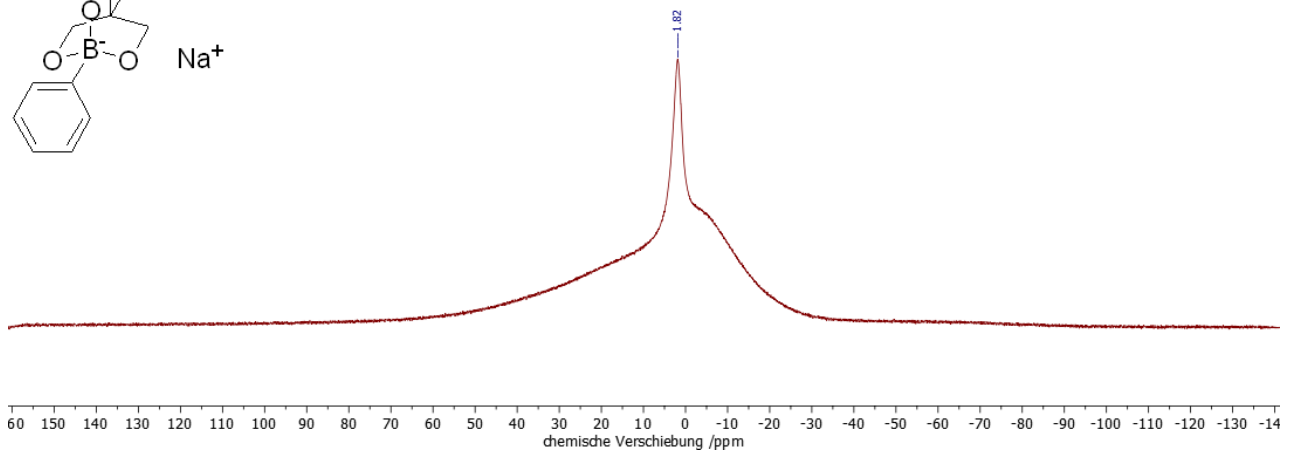
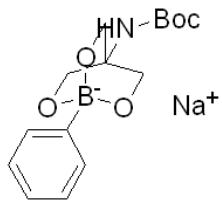


Abbildung 229: ^{11}B -NMR-Spektrum von Natrium-4-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14b**.

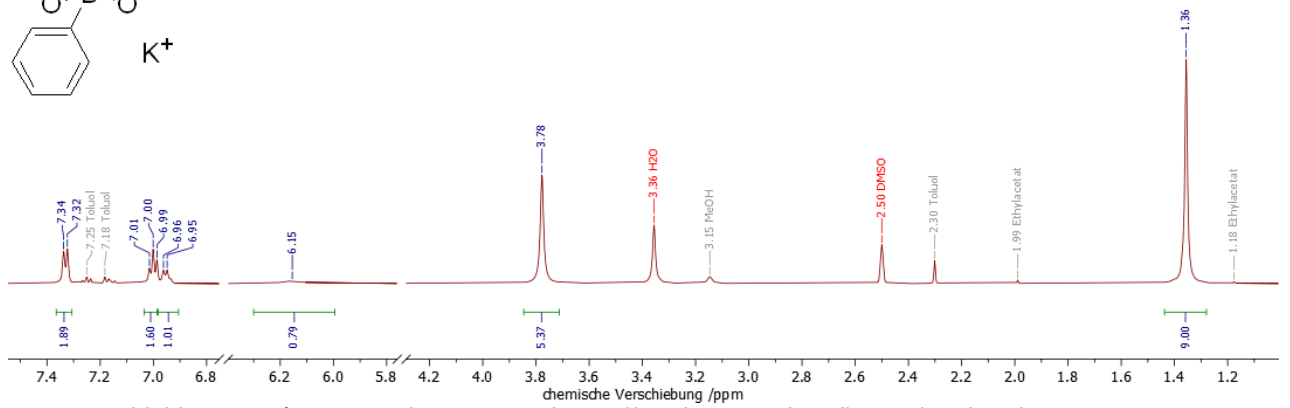
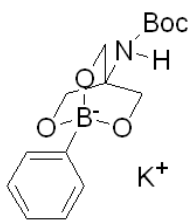


Abbildung 230: ^1H -NMR-Spektrum von Kalium-4-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14c**.

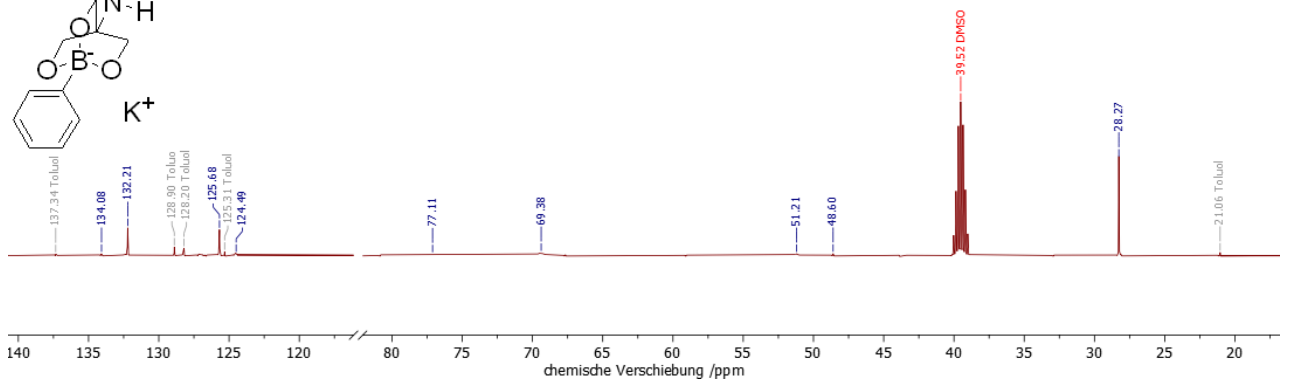
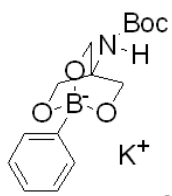


Abbildung 231: ^{13}C -NMR-Spektrum von Kalium-4-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14c**.

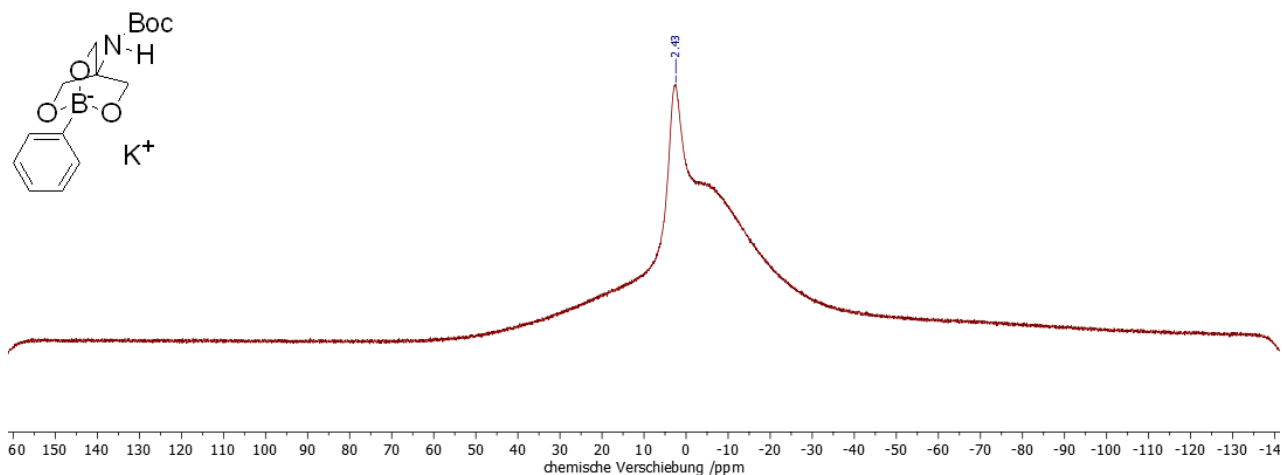


Abbildung 232: ^{11}B -NMR-Spektrum von Kalium-4-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14c**.

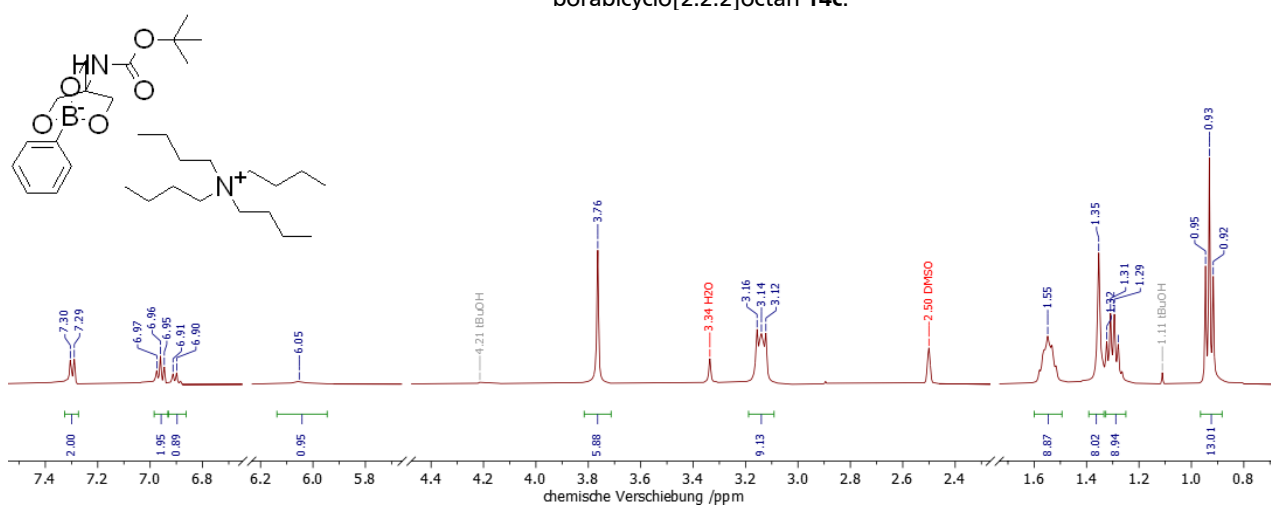


Abbildung 233: ^1H -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14e**.

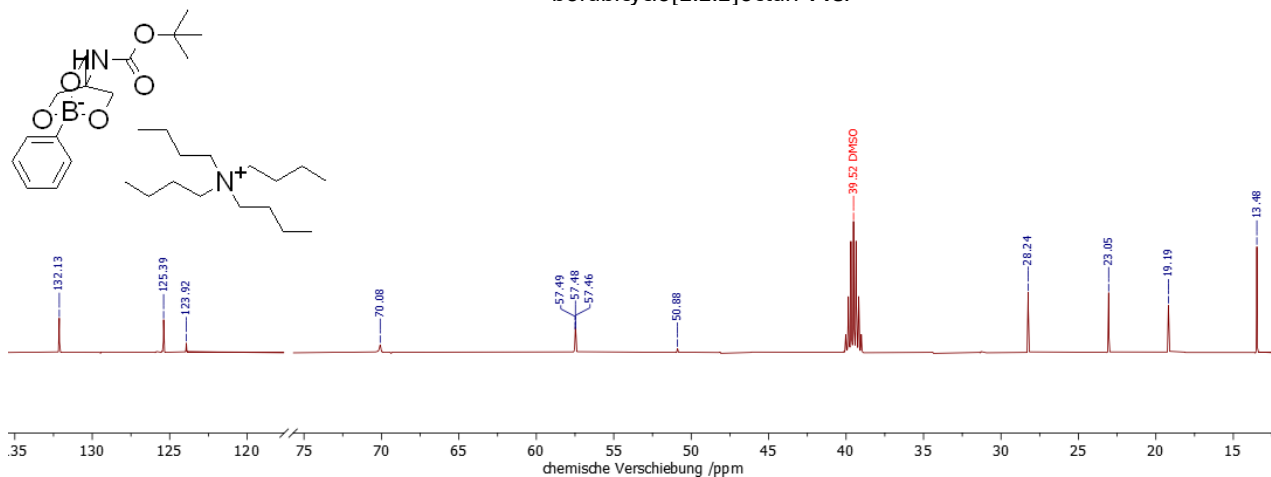


Abbildung 234: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14e**.

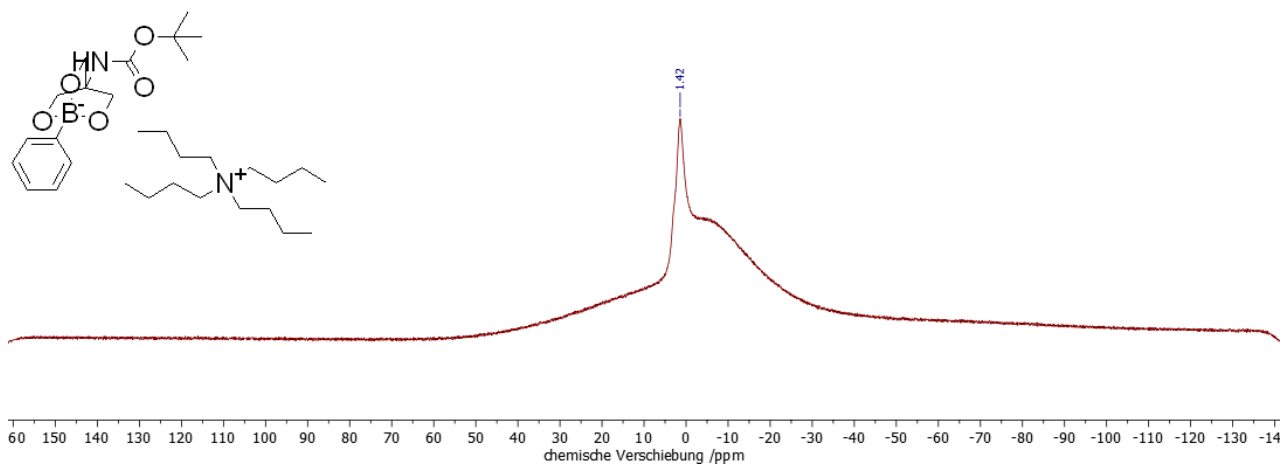


Abbildung 235: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-4-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-1-phenyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **14e**.

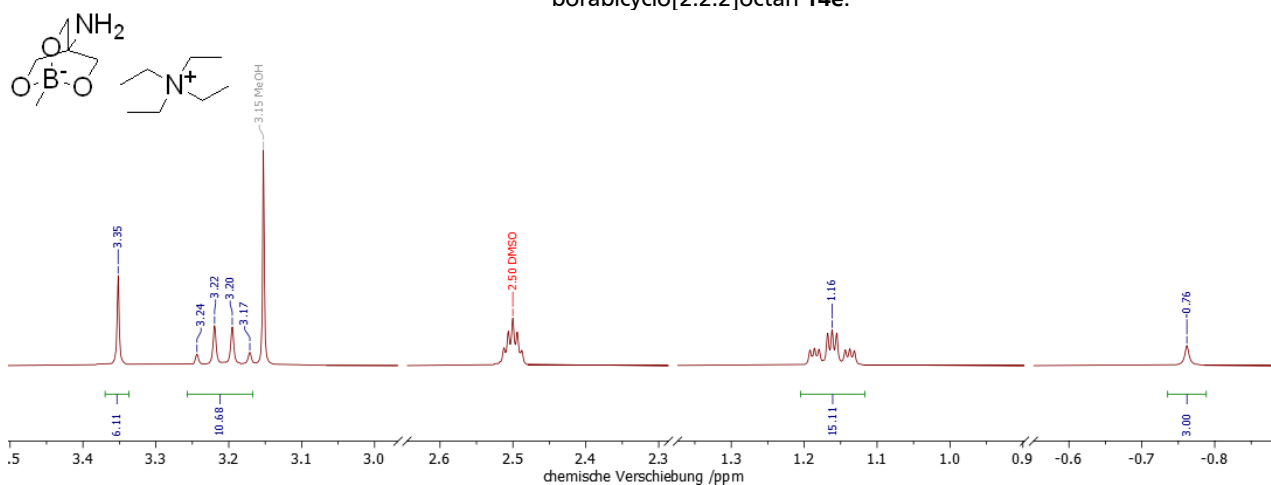


Abbildung 236: ^1H -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-amino-1-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **15a**.

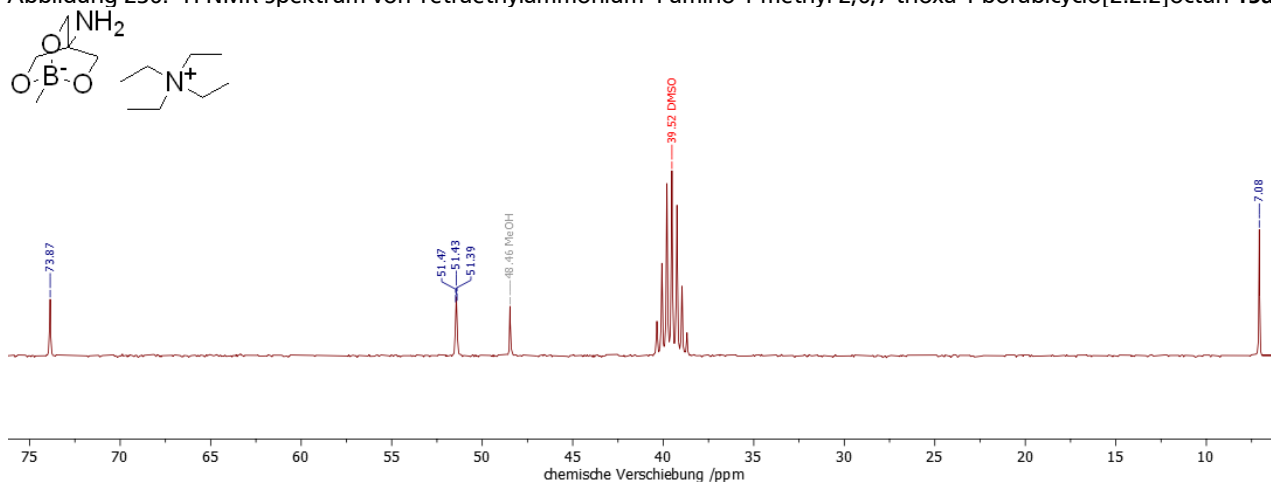


Abbildung 237: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-amino-1-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **15a**.

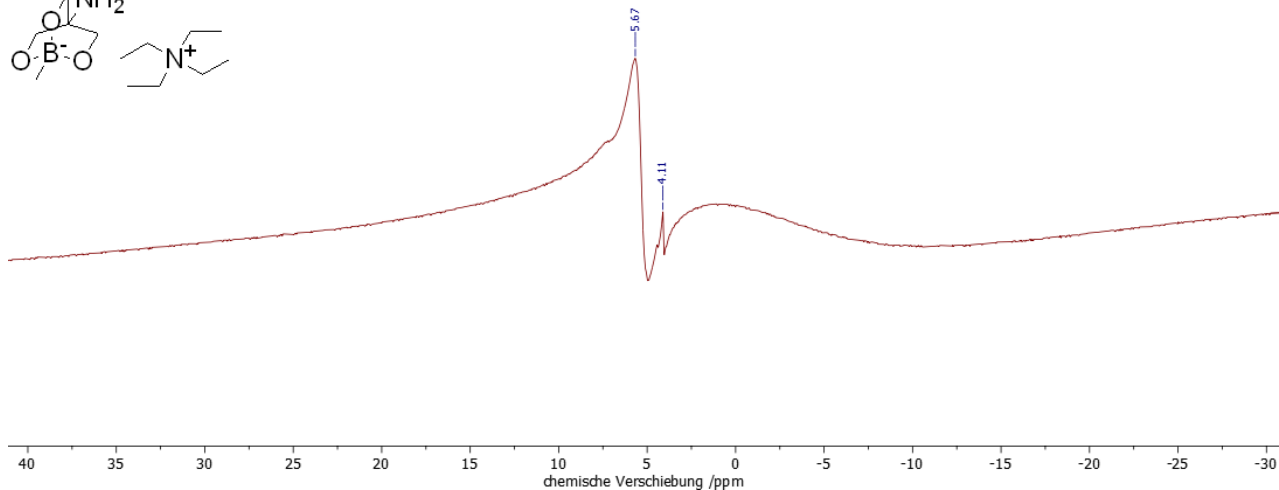
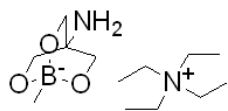


Abbildung 238: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-4-amino-1-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **15a**.

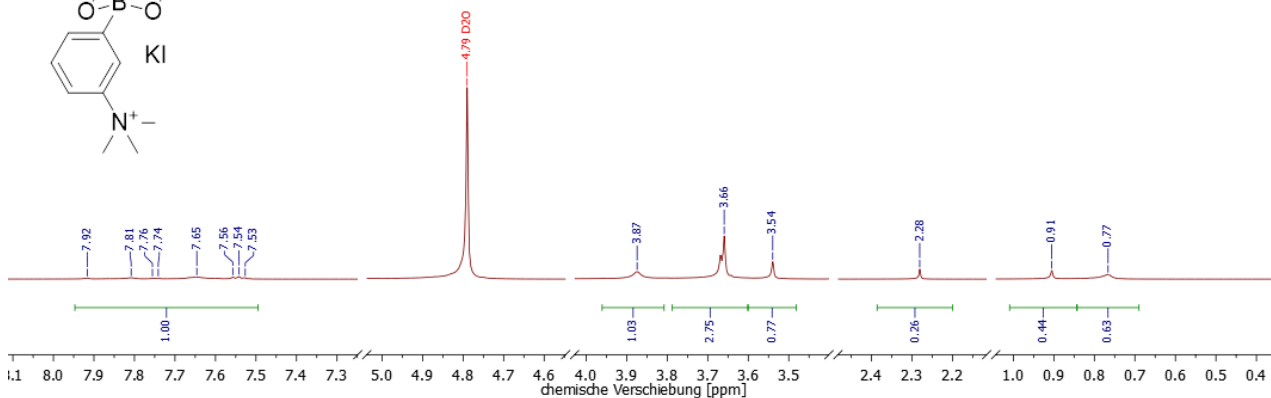
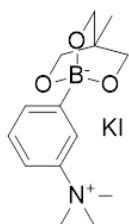


Abbildung 239: ^1H -NMR-Spektrum von 4-Methyl-1-(3-(trimethylammonium)phenyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **16a**.

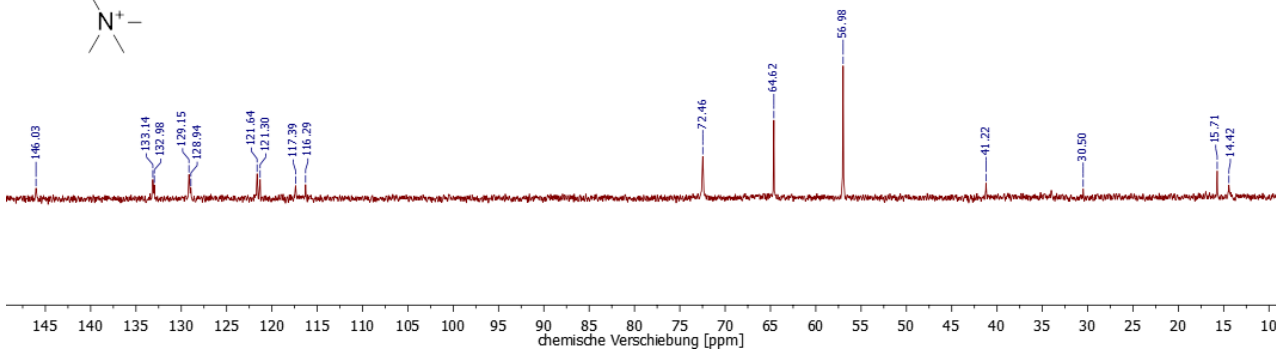
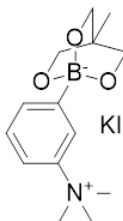


Abbildung 240: ^{13}C -NMR-Spektrum von 4-Methyl-1-(3-(trimethylammonium)phenyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **16a**.

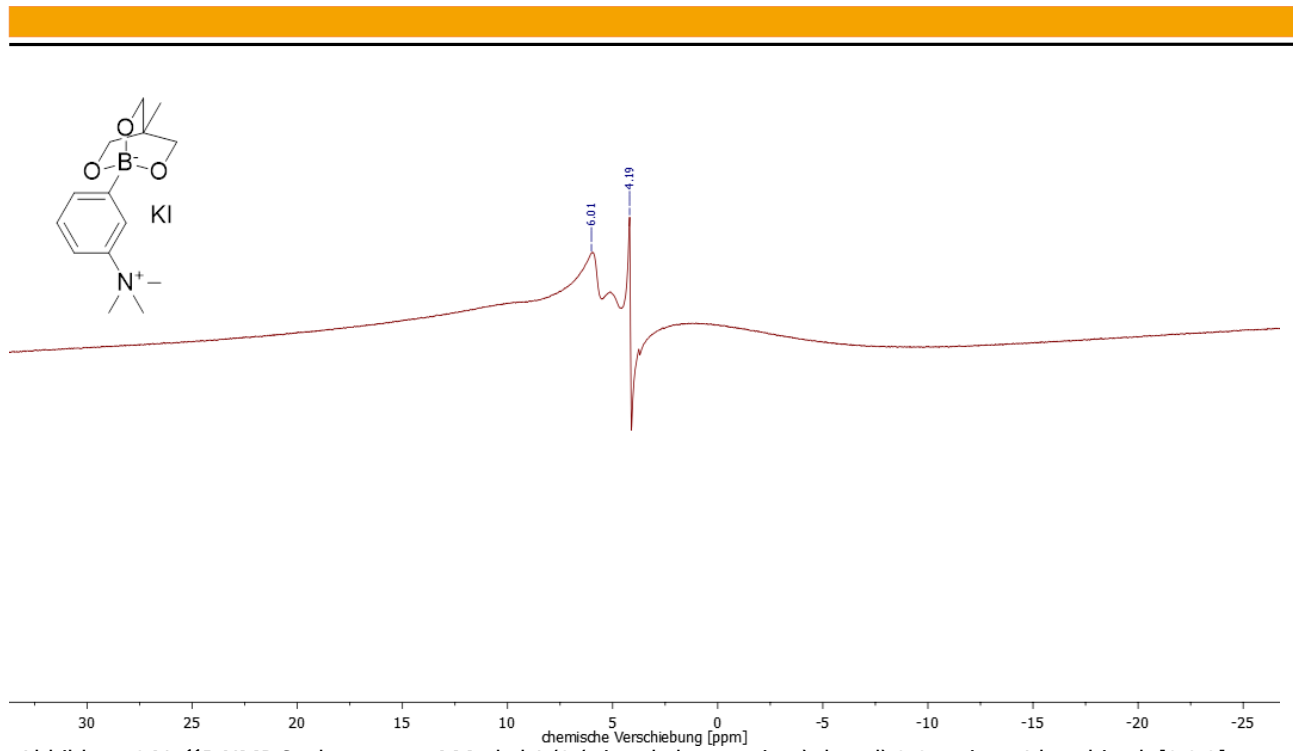


Abbildung 241: ^{11}B -NMR-Spektrum von 4-Methyl-1-(3-(trimethylammonium)phenyl)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **16a**.

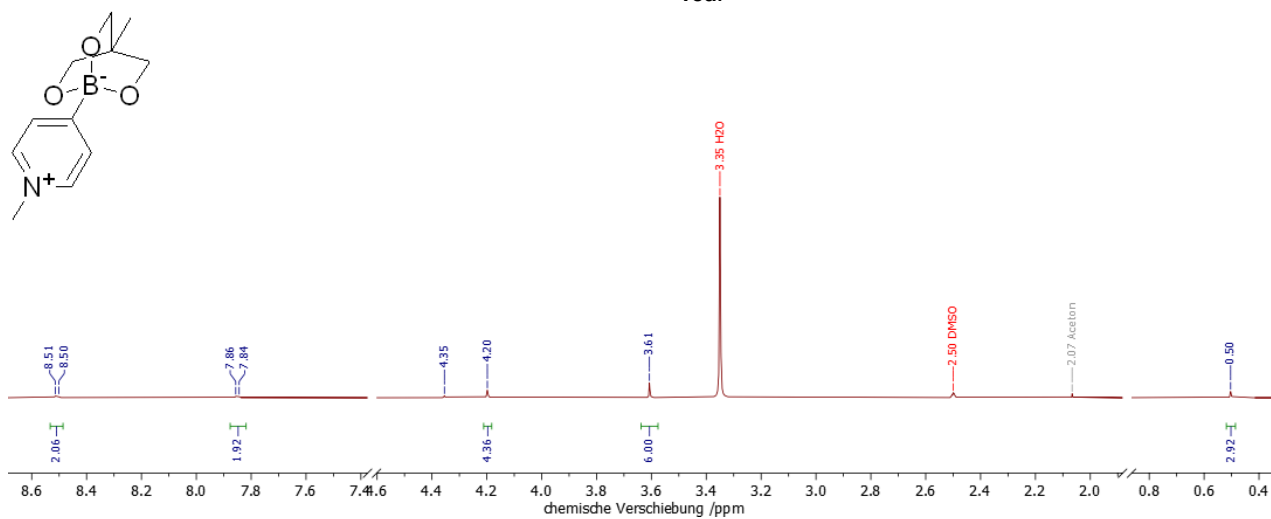


Abbildung 242: ^1H -NMR-Spektrum von 4-Methyl-1-(4-methylpyridinium)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17a**.

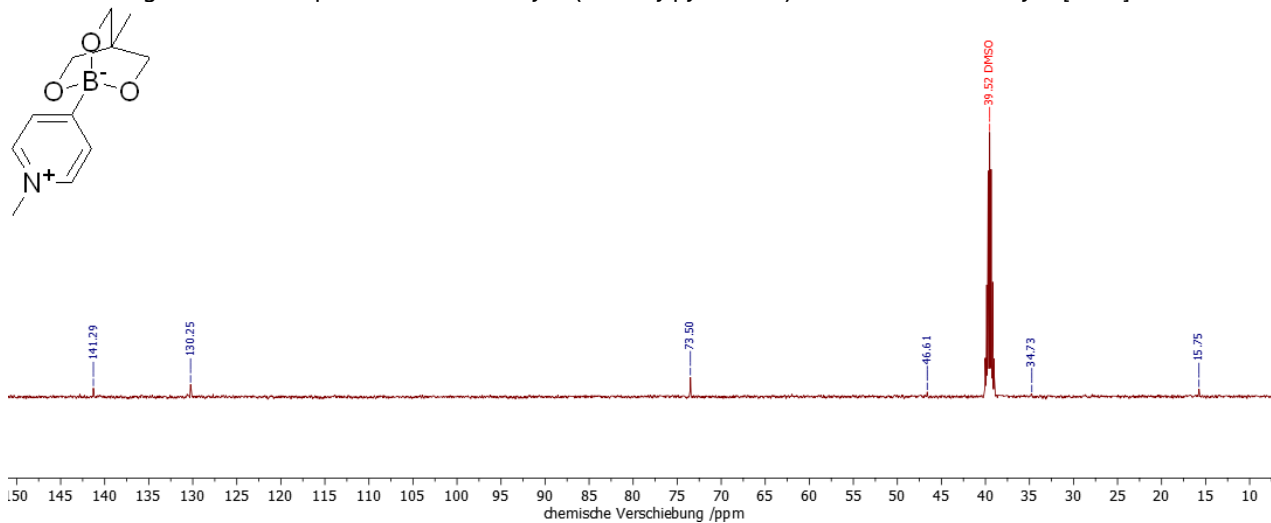


Abbildung 243: ^{13}C -NMR-Spektrum von 4-Methyl-1-(4-methylpyridinium)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17a**.

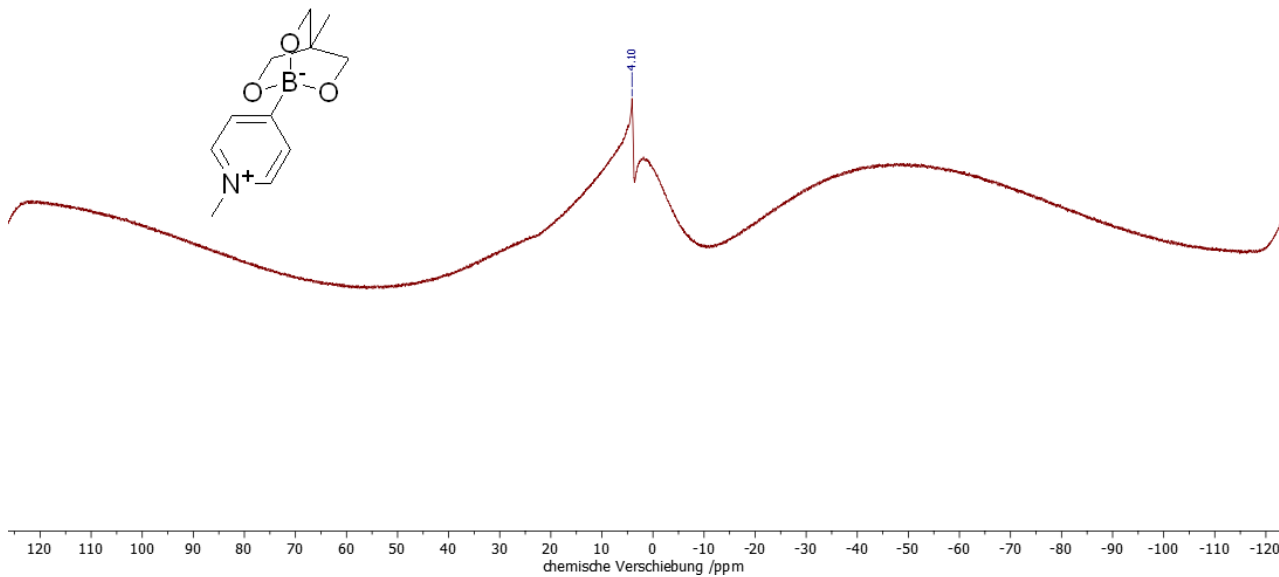


Abbildung 244: ^{11}B -NMR-Spektrum von 4-Methyl-1-(4-methylpyridinium)-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17a**.

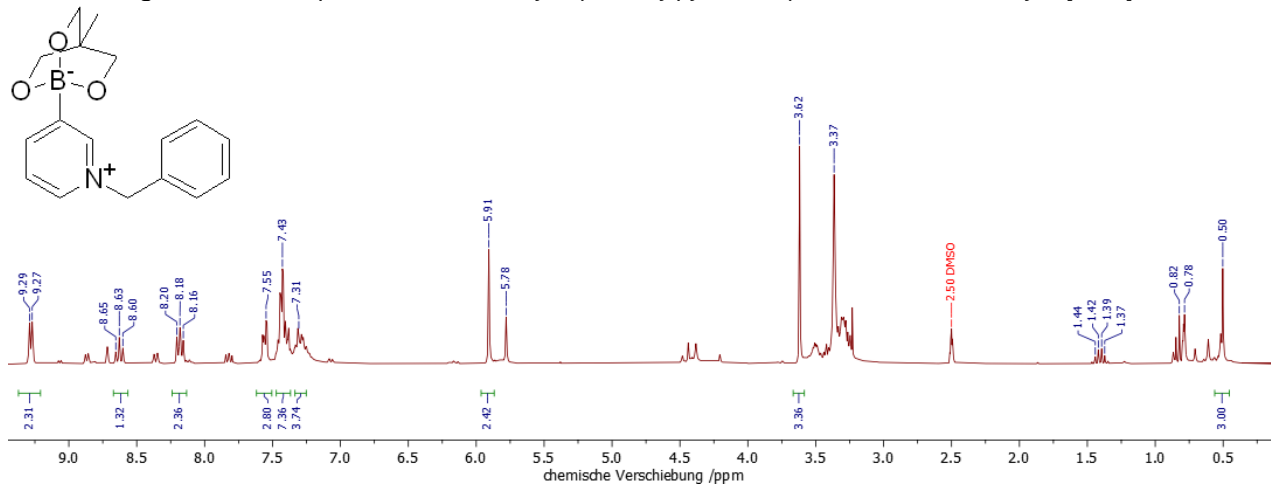


Abbildung 245: ^1H -NMR-Spektrum von 1-(3-Benzylpyridinium)-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17c**.

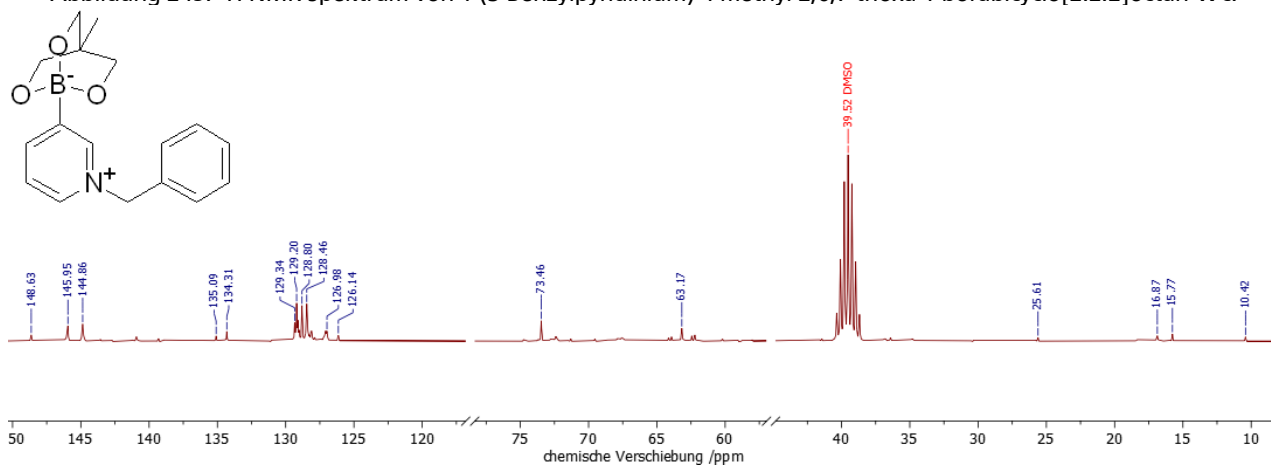


Abbildung 246: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1-(3-Benzylpyridinium)-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17c**.

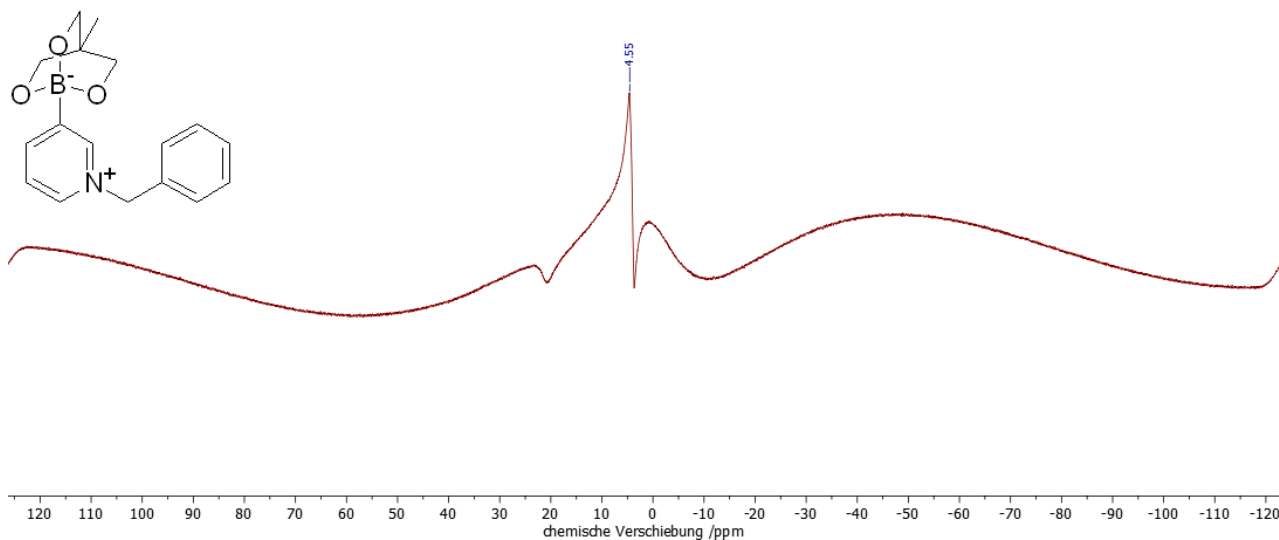


Abbildung 247: ^{11}B -NMR-Spektrum von 1-(3-Benzylpyridinium)-4-methyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17c**.

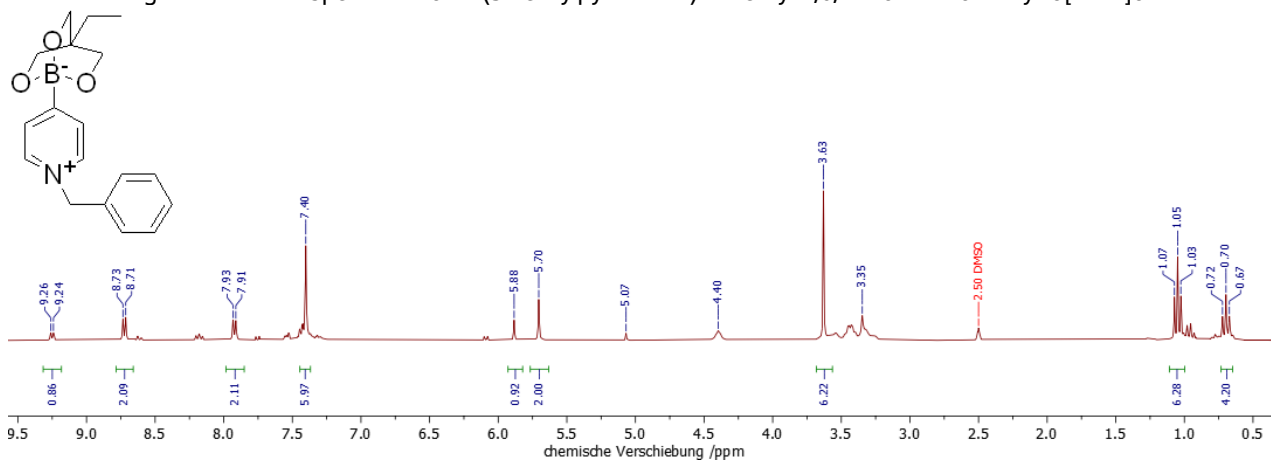


Abbildung 248: ^1H -NMR-Spektrum von 1-(4-Benzylpyridinium)-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17d**.

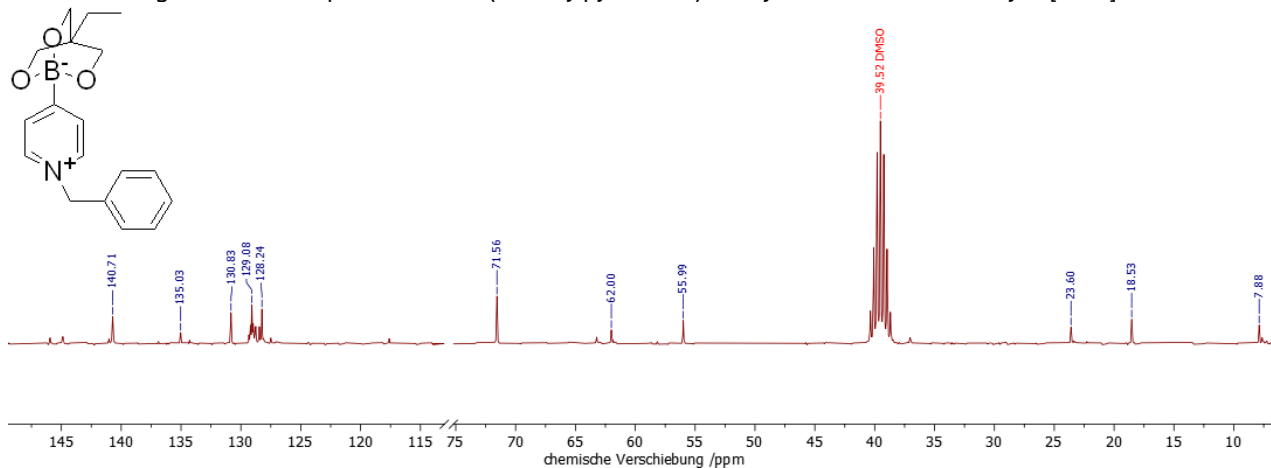
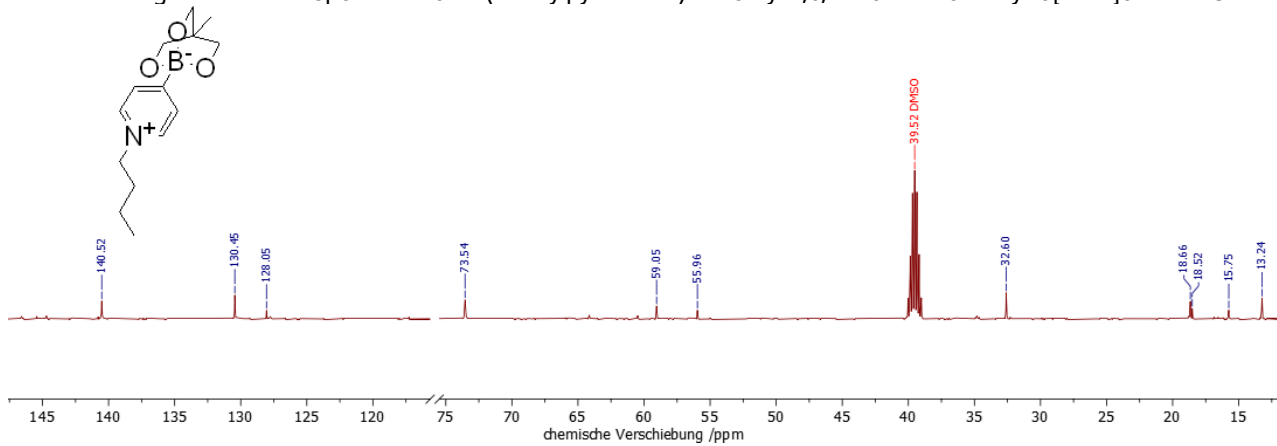
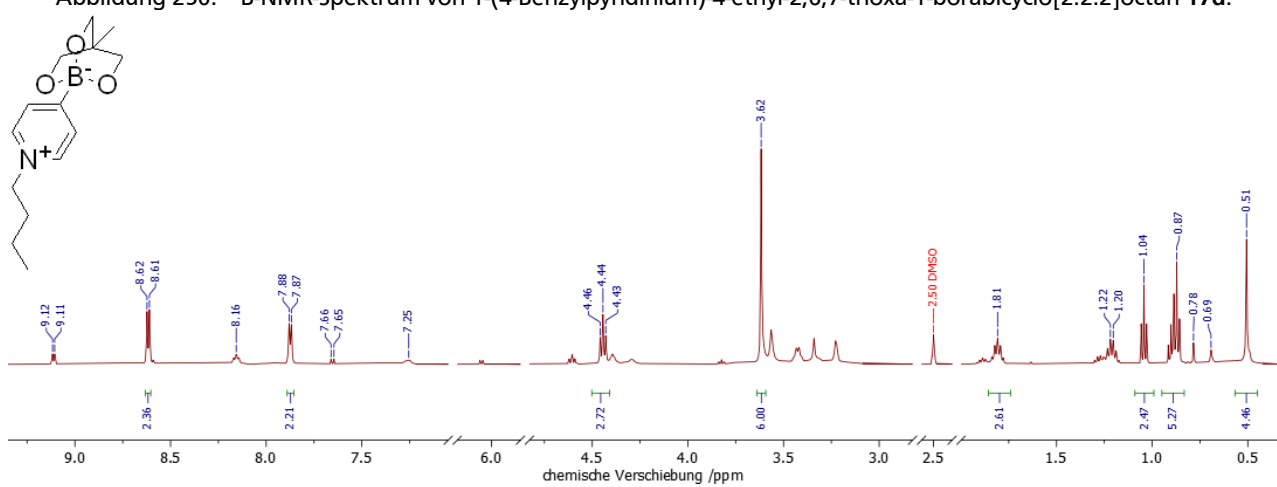
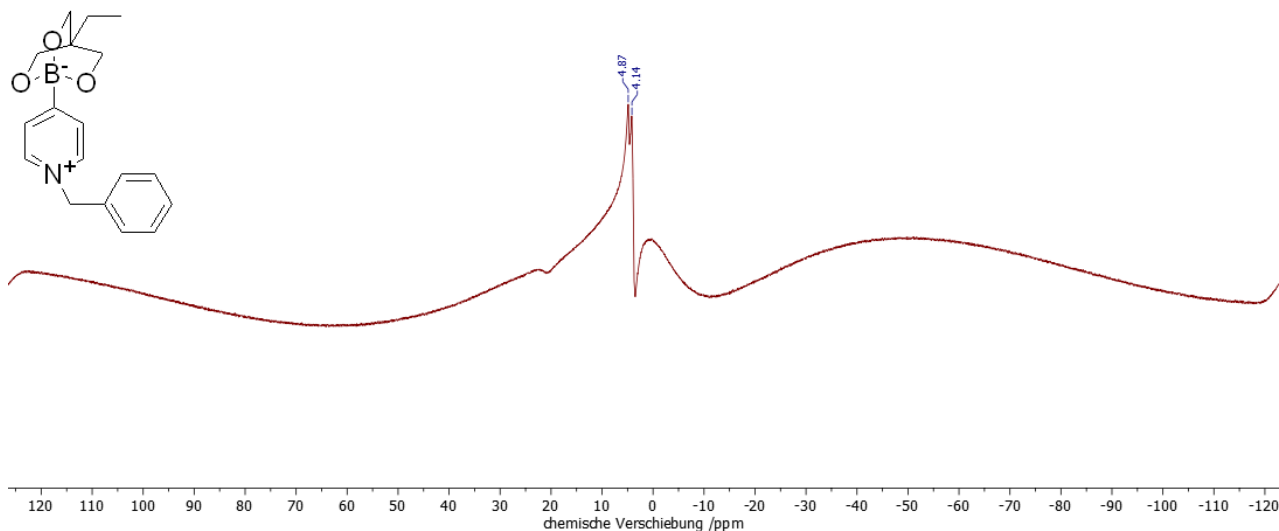
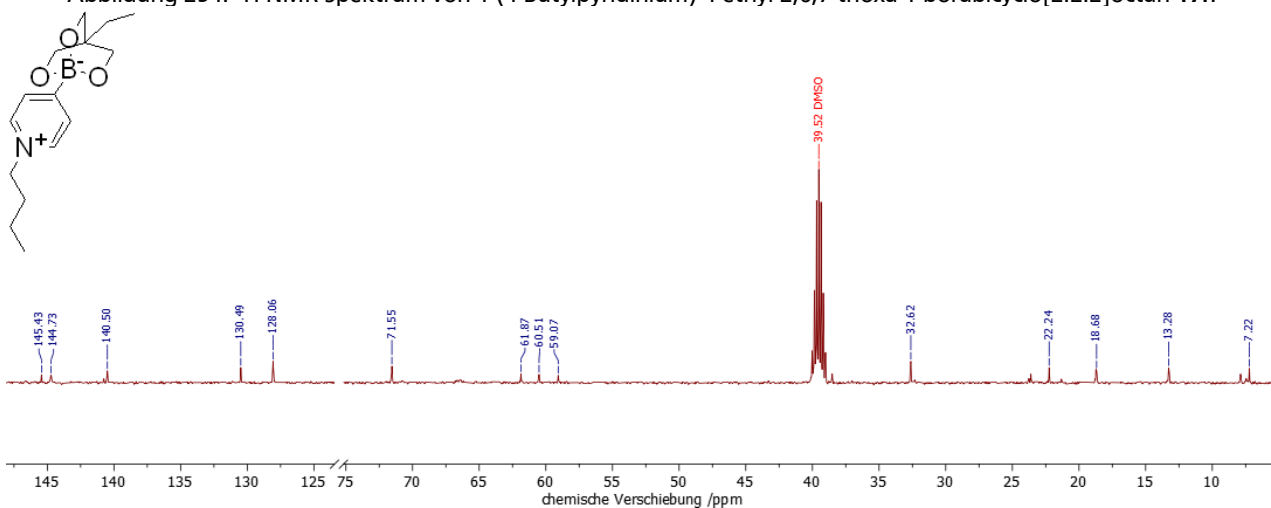
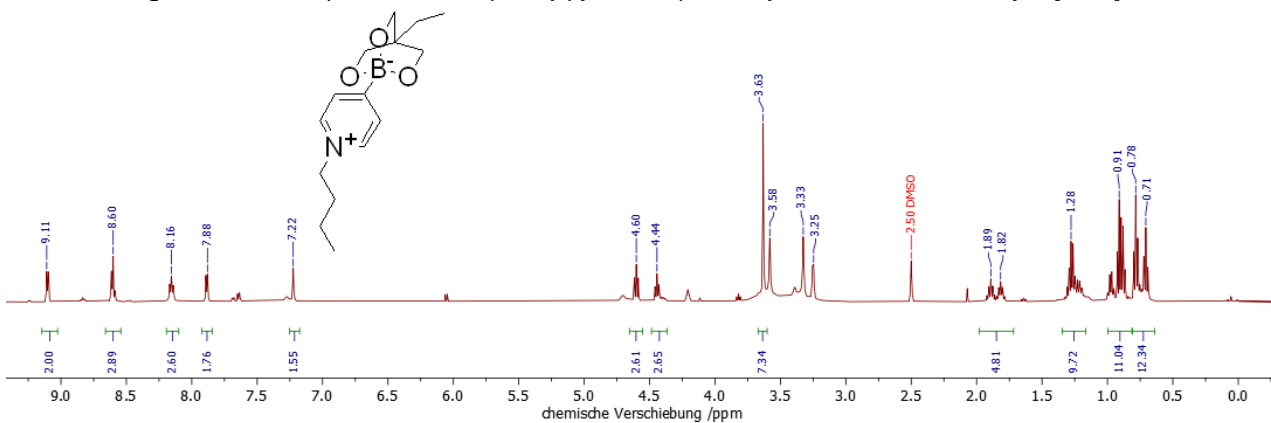
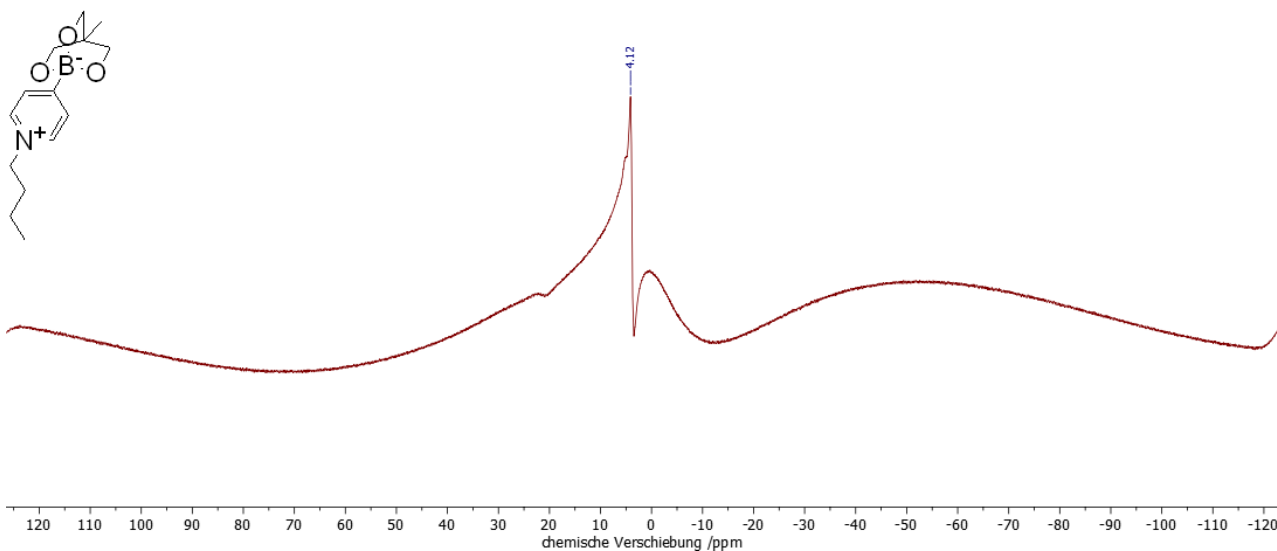


Abbildung 249: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1-(4-Benzylpyridinium)-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17d**.





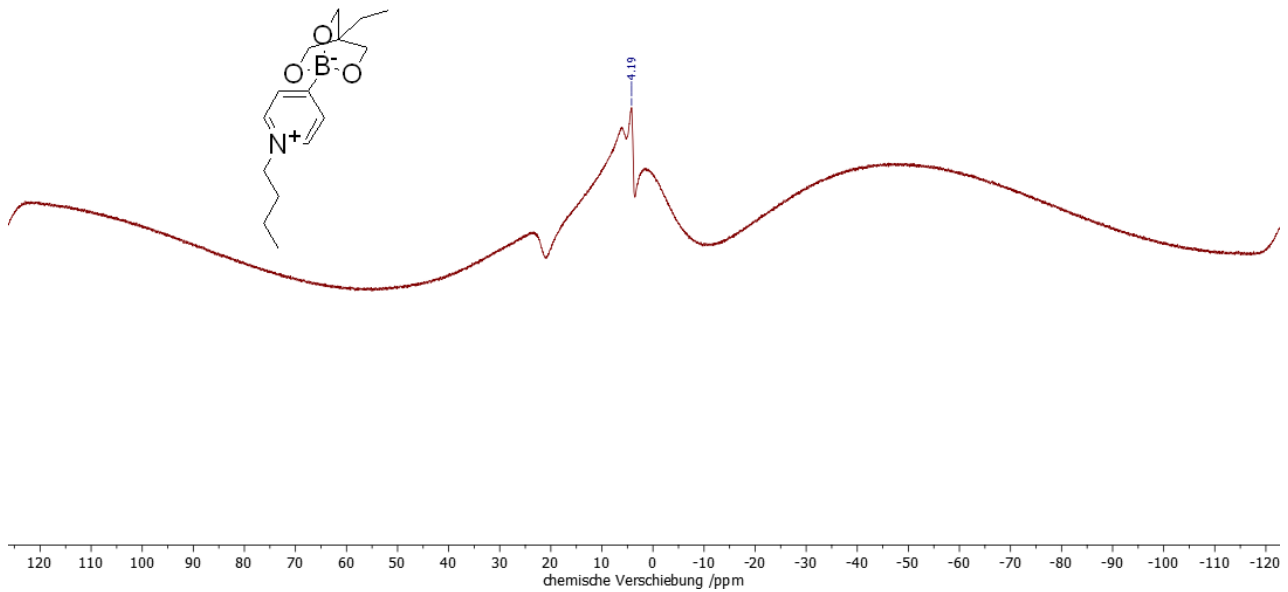


Abbildung 256: ^{11}B -NMR-Spektrum von 1-(4-Butylpyridinium)-4-ethyl-2,6,7-trioxa-1-borabicyclo[2.2.2]octan **17f**.

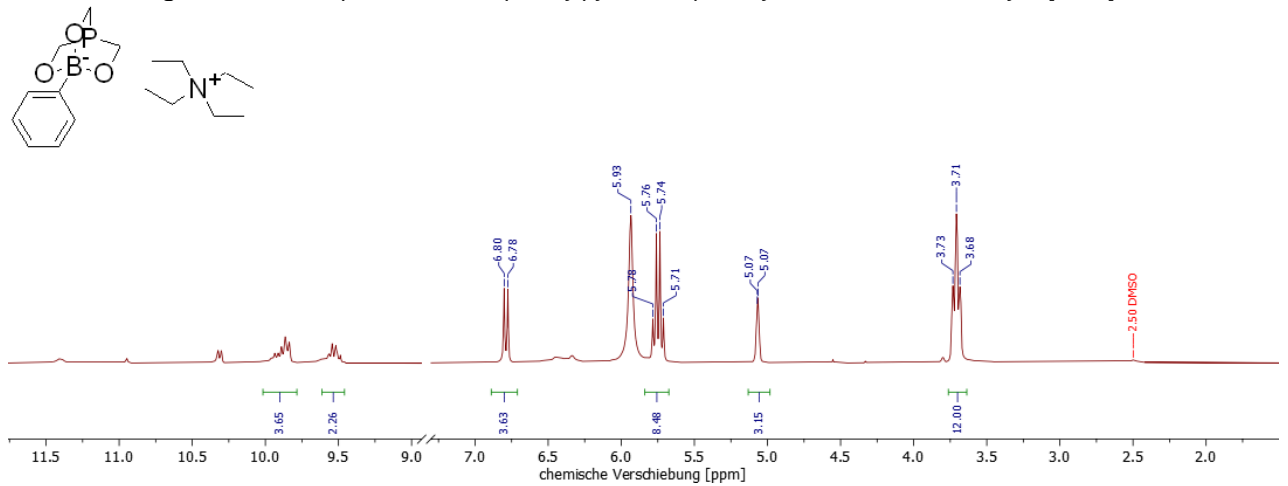


Abbildung 257: ^1H -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **20a**.

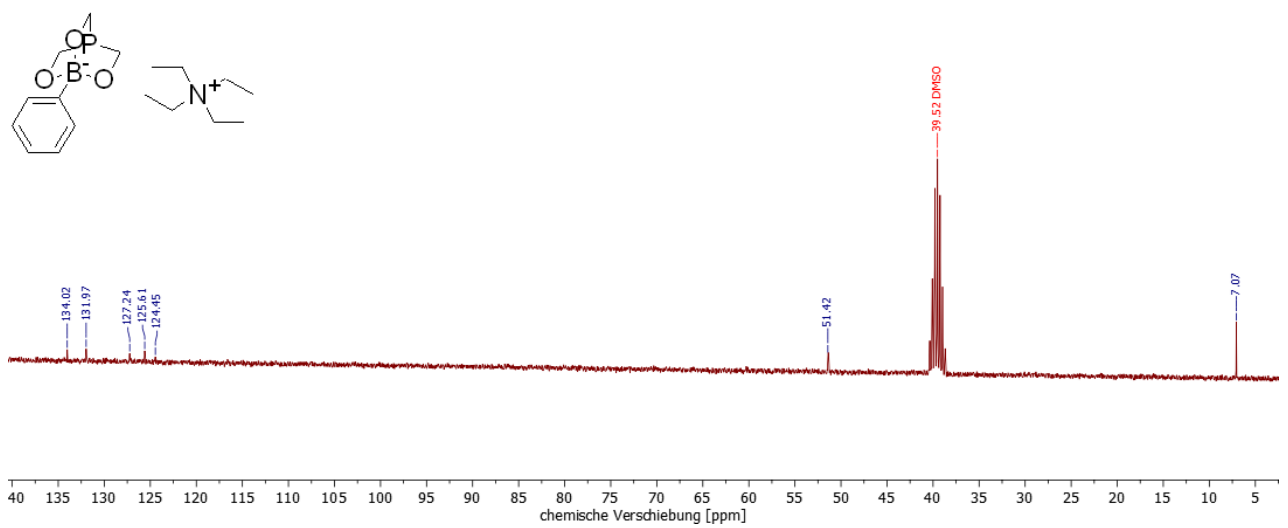


Abbildung 258: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **20a**.

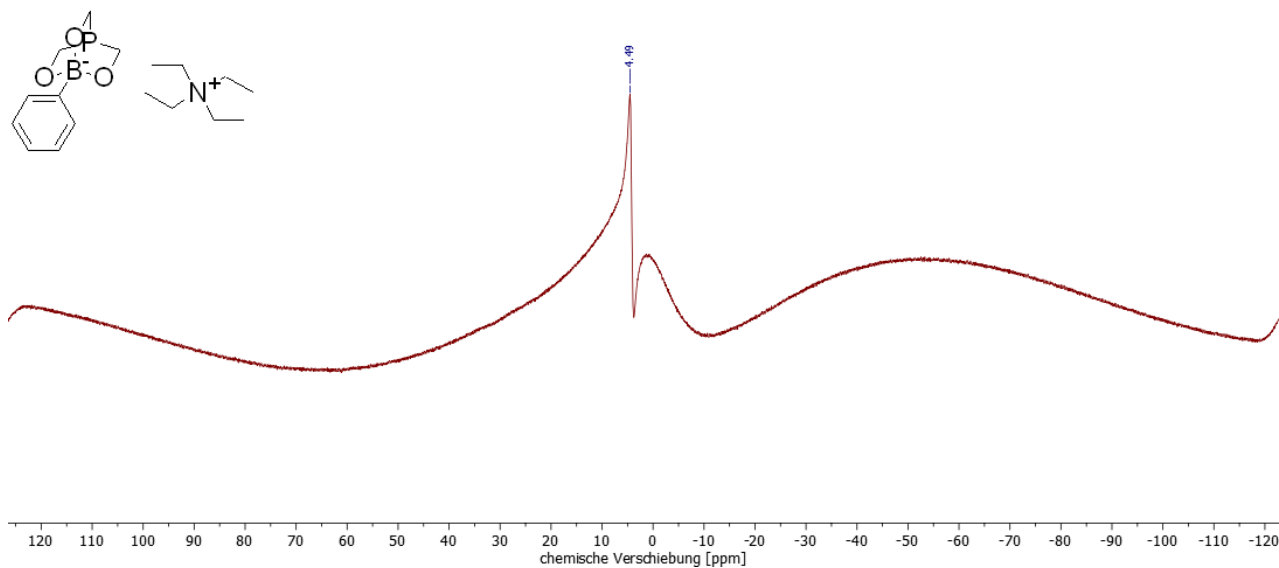


Abbildung 259: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan 20a.

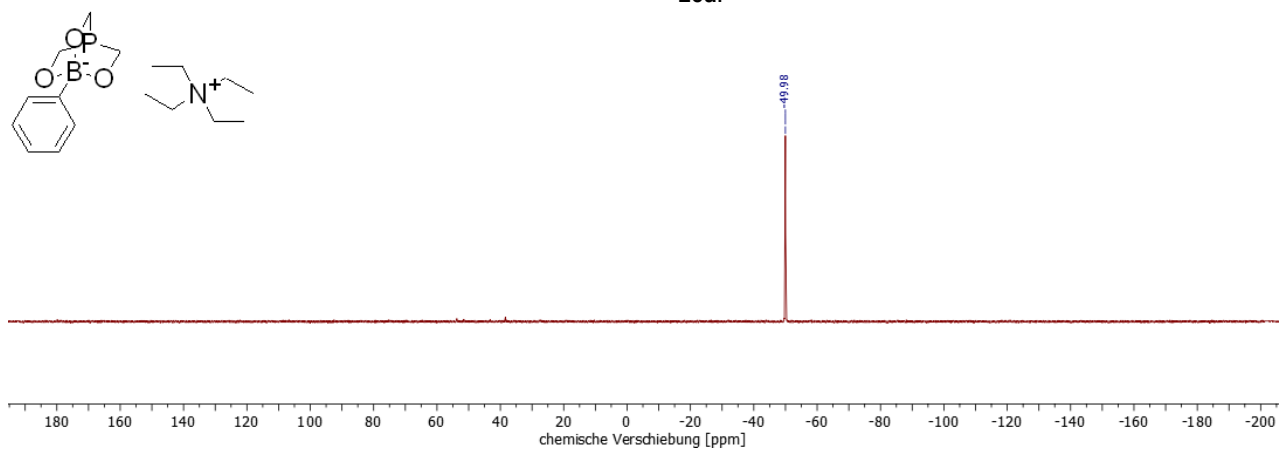


Abbildung 260: ^{31}P -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan 20a.

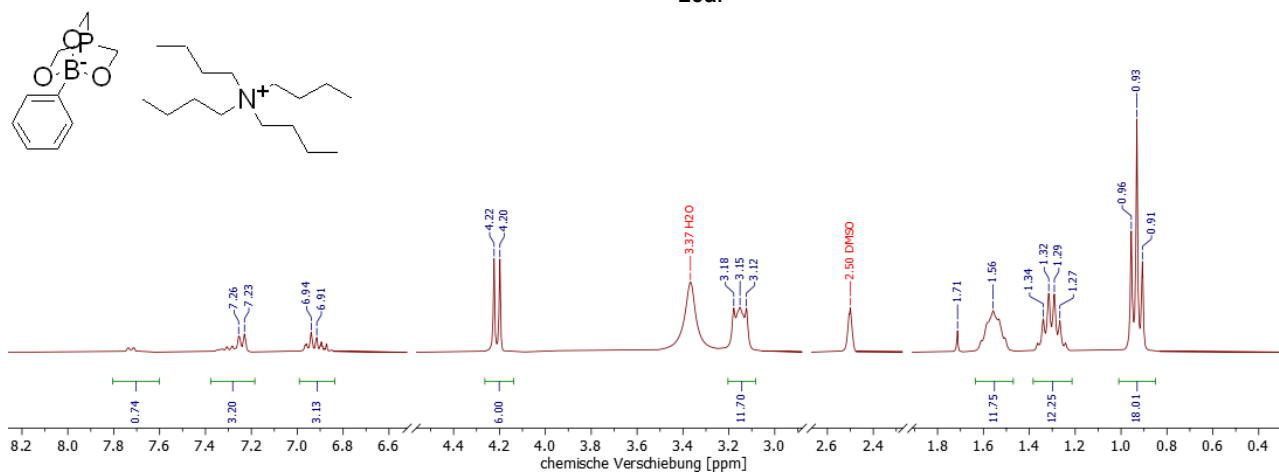


Abbildung 261: ^1H -NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan 20b.

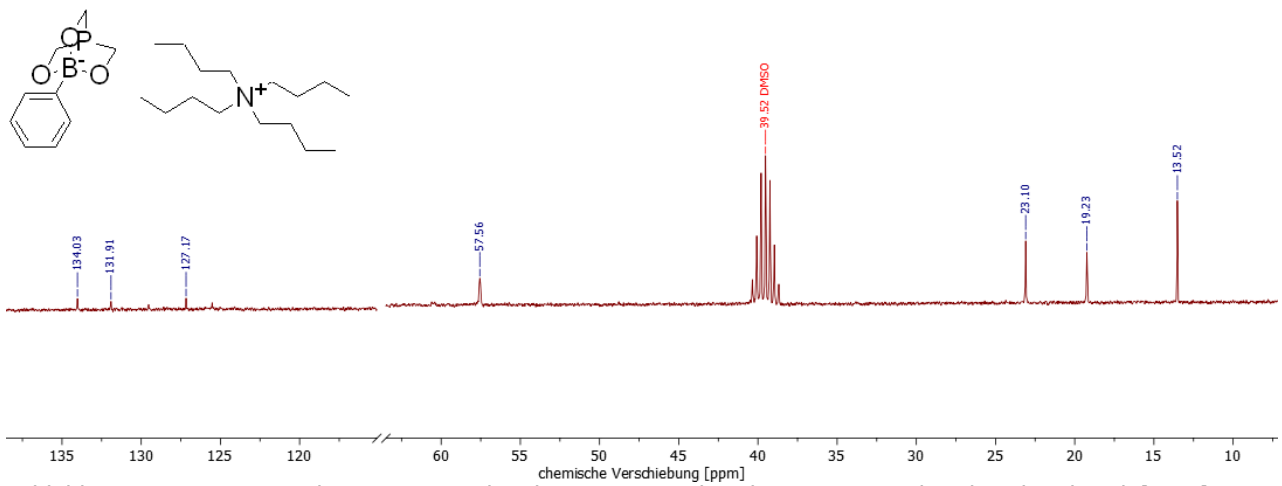


Abbildung 262: ¹³C-NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan 20b.

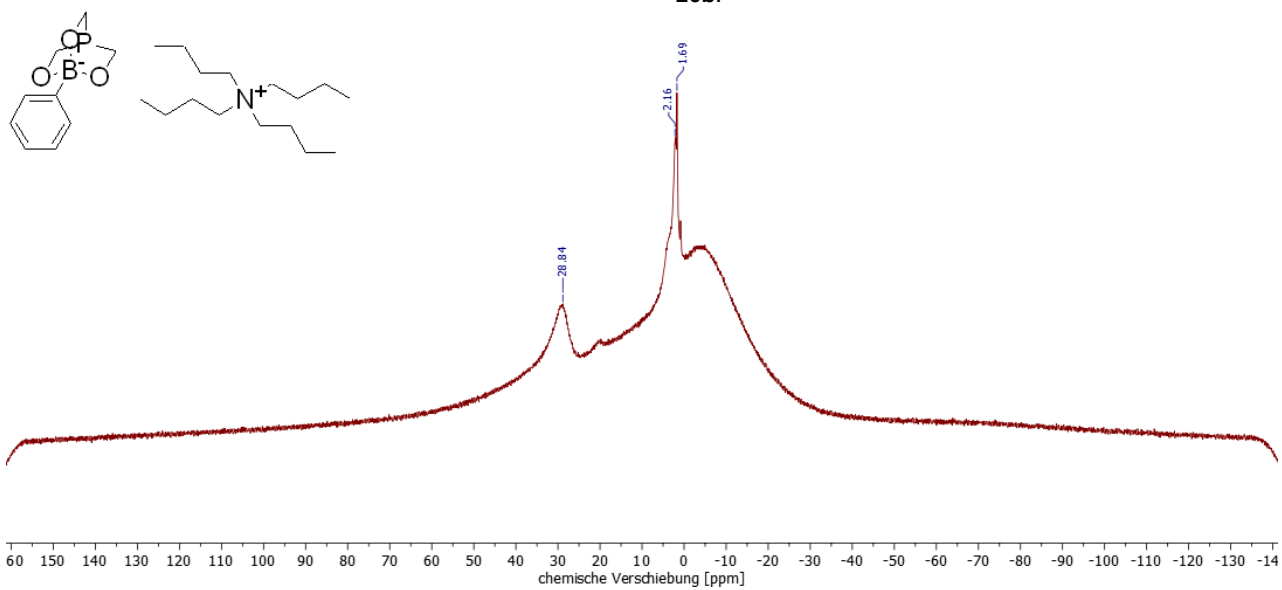


Abbildung 263: ¹¹B-NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan 20b.

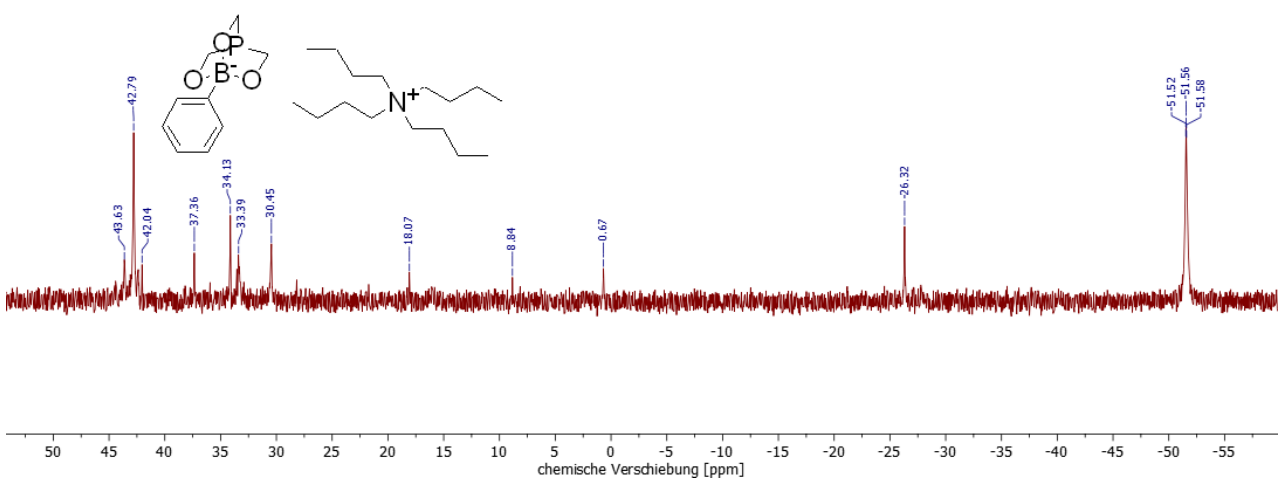


Abbildung 264: ³¹P-NMR-Spektrum von Tetrabutylammonium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan 20b.

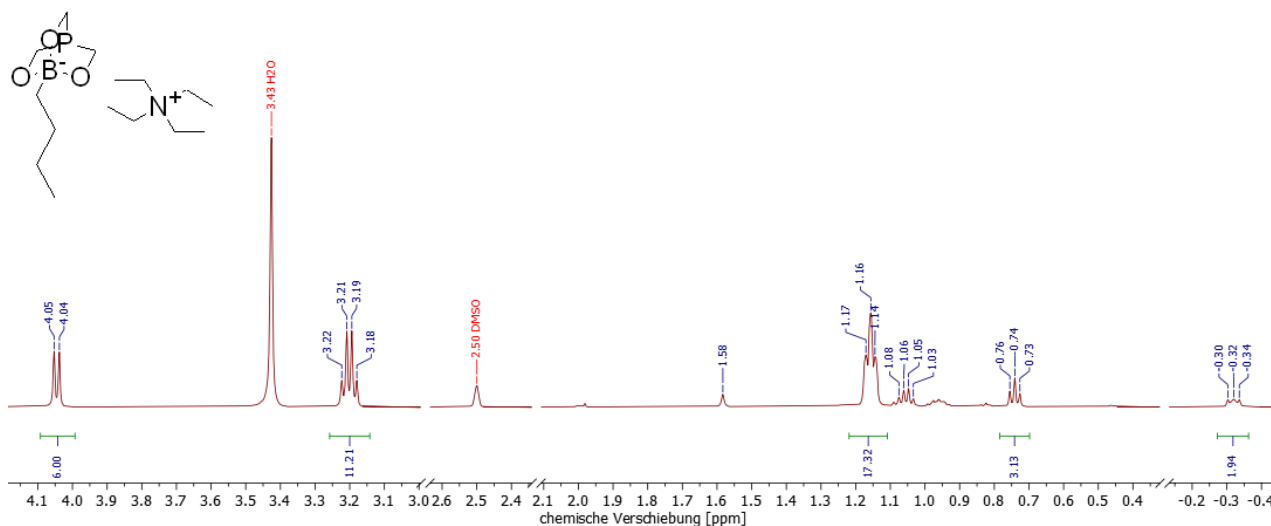


Abbildung 265: ^1H -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1-butyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **20c**.

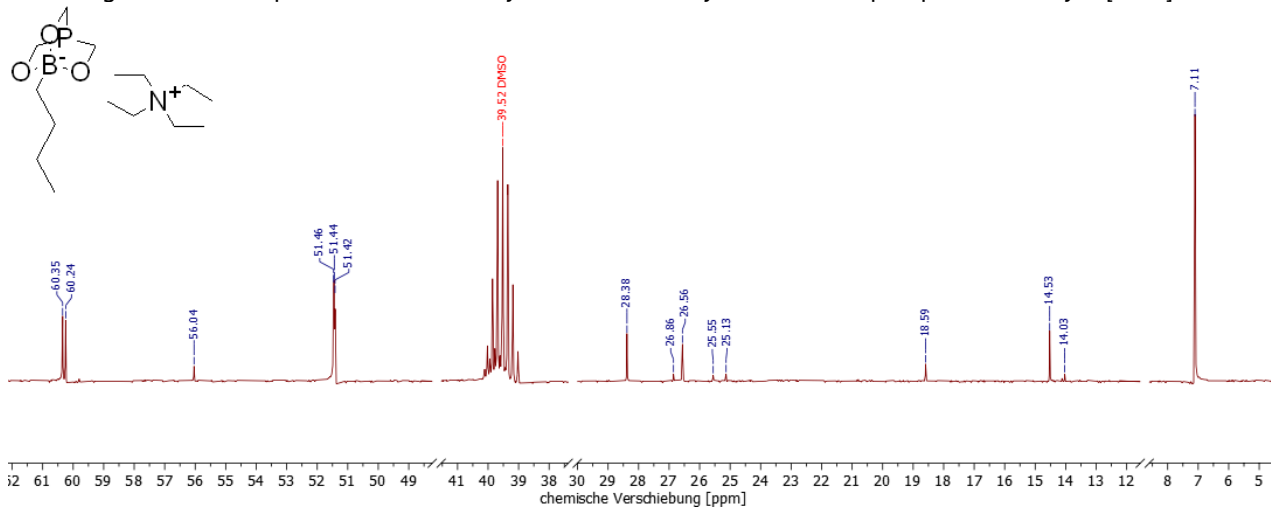


Abbildung 266: ^{13}C -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1-butyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **20c**.

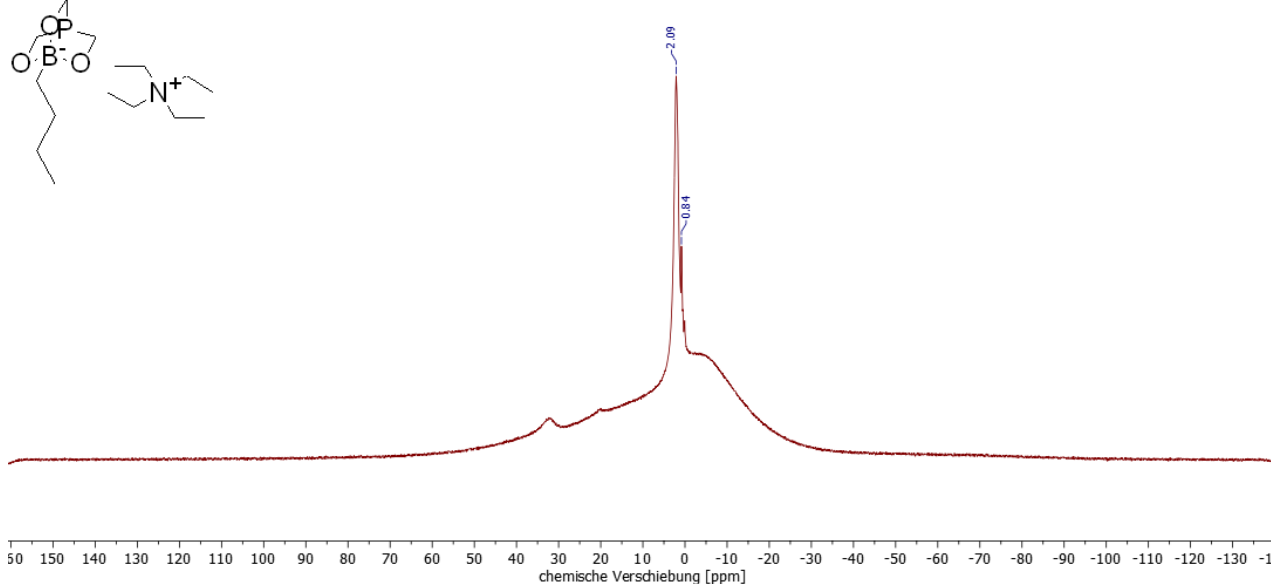


Abbildung 267: ^{11}B -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1-butyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **20c**.

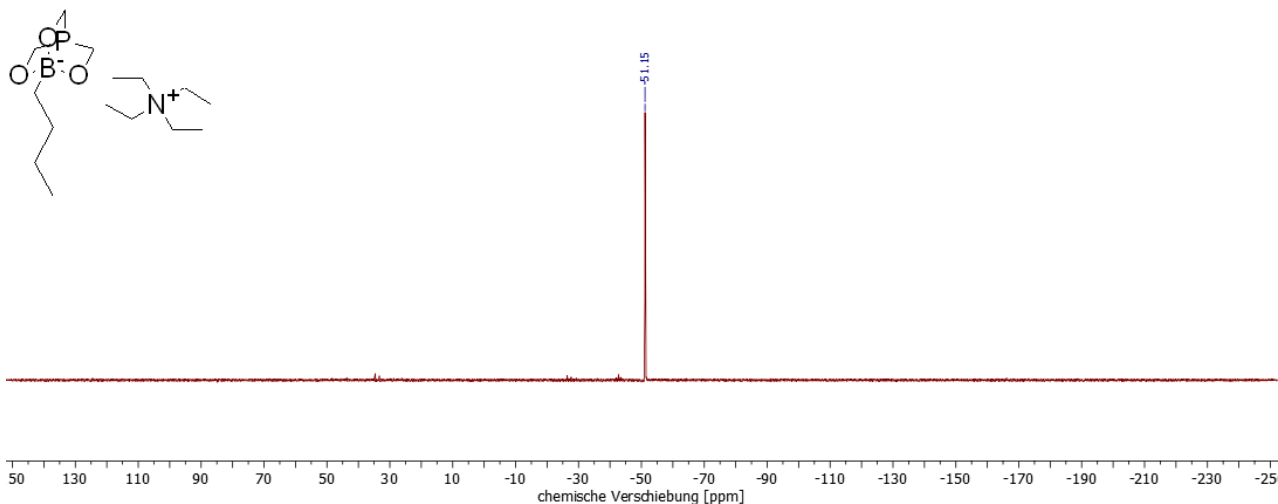


Abbildung 268: ^{31}P -NMR-Spektrum von Tetraethylammonium-1-butyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan **20c**.

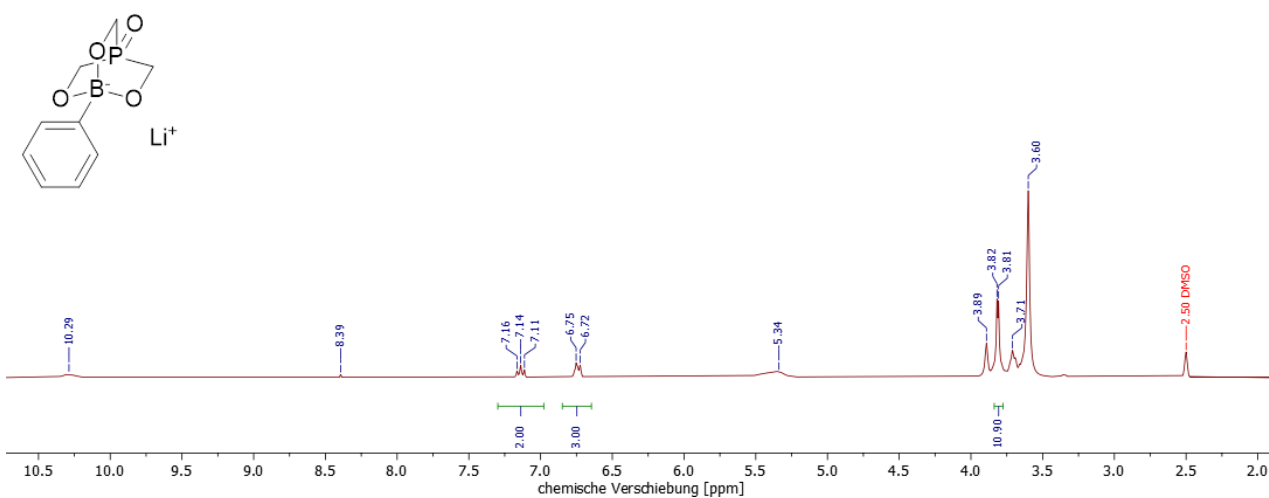


Abbildung 269: ^1H -NMR Spektrum von Lithium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan-4-oxid **21**.

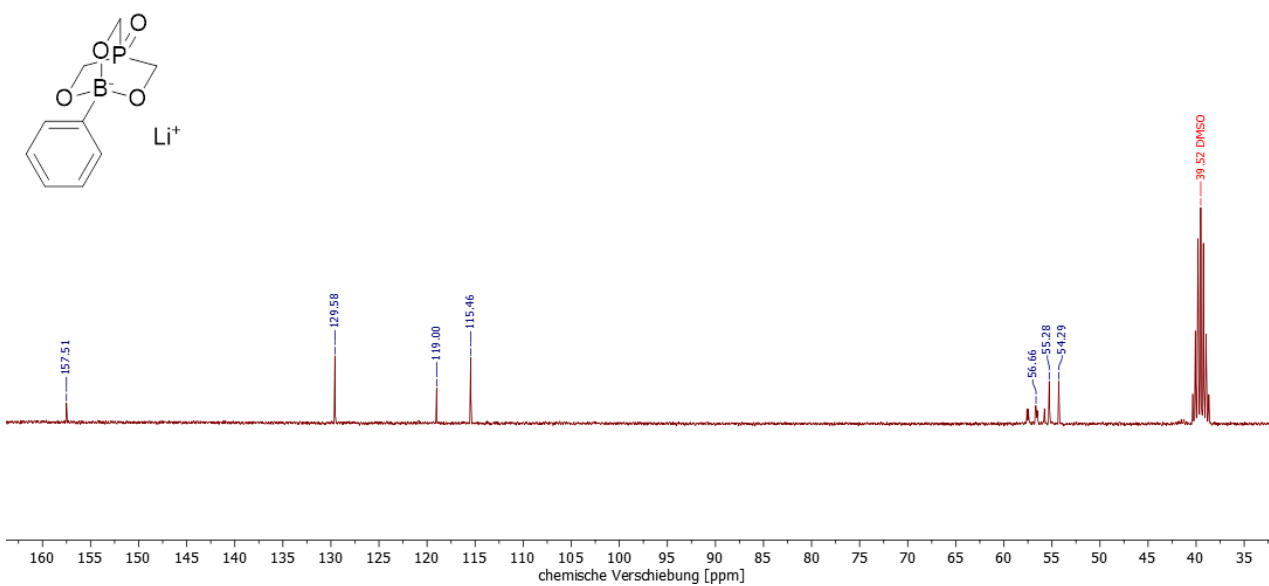


Abbildung 270: ^{13}C -NMR Spektrum von Lithium-1-phenyl-2,6,7-trioxa-4-phospha-1-borabicyclo[2.2.2]octan-4-oxid **21**.

Erklärung laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis des Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

Sabine Petra Kanbach