ulm university universität
uulm
Institut für Organische Chemie I

Salze mit Triarylamin-funktionalisierten Borat- und Siliconat-Anionen für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften der
Universität Ulm

vorgelegt von

Dipl.-Ing. (FH) Christoph Schimpp

aus Kempten (Allgäu)

2013

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2009 bis Januar 2013 am Institut für Organische Chemie I der Universität Ulm.

Dekan:	Prof. Dr. J. Ankerhold
Erstgutachter:	Prof. Dr. G. Maas
Zweitgutachter:	Prof. Dr. H.-U. Siehl
Tag der Promotion:	12.03.2013

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Grundlagen 3

2.1 Ionische Flüssigkeiten 3

2.1.1 Die Historie der ionischen Flüssigkeiten 4
2.1.2 Charakteristika ionischer Flüssigkeiten 7
2.1.2.1 Schmelzpunkt 7
2.1.2.2 Dampfdruck und thermische Stabilität 8
2.1.2.3 Viskosität 9
2.1.2.4 Löslichkeit 10
2.1.2.5 Toxikologie 11
2.1.2.6 Elektrochemisches Verhalten 14
2.1.2.7 Handhabung 15
2.1.3 Synthese von ionischen Flüssigkeiten 16
2.1.3.1 Allgemeine Synthesemethoden 16
2.1.3.2 Synthese des Kations – Quaternisierungsreaktion (Syntheseschritt I) 17
2.1.3.3 Synthese von Guandiniumkationen 18
2.1.3.4 Anionenmetathese (Syntheseschritt II) 19
2.1.3.4.1 Anionenmetathese via Lewis-Säure (Syntheseschritt IIa) 19
2.1.3.4.2 Anionenmetathese via Ionenaustausch (Syntheseschritt IIb) 19
2.1.4 Anwendung von ionischen Flüssigkeiten 21
2.1.4.1 Synthesen in ionische Flüssigkeiten 21
2.1.4.1.1 *Heck*-Reaktion 22
2.1.4.1.2 Oxidation 23
2.1.4.1.3 *Diels-Alder*-Reaktion 24
2.1.4.2 Anwendungen in industriellen Prozessen 25
2.1.4.2.1 BASIL™-Prozess 25
2.1.4.2.2 Difasol/Dimersol-Prozess 26
2.1.4.2.3 Einsatz von ILs als Additive 27

2.1.4.3 SILP-Katalyse 27

2.2 *Buchwald-Hartwig*-Aminierung 29

2.3 Farbstoffsensibilisierte Solarzelle 32

2.3.1 Geschichtlicher Rückblick zur Photovoltaik 32

2.3.2 Funktionsweise 34

2.3.3 Elektrolytsysteme und Lochleitermaterialien 36

2.3.3.1 Flüssige Redox-Elektrolyte 37

2.3.3.2 Gel und Polymer-Elektrolyte 40

2.3.3.3 Lochleitermaterialien 43

2.4 Triarylamine 44

3 Aufgabenstellung 48

4 Eigene Ergebnisse 50

4.1 Synthesen 50

4.1.1 Entwicklung der Syntheseroute zu Triarylamin-funktionalisierten Boraten und Siliconaten 50

4.1.2 Synthese der Diarylamincatechole **52a**-**d** 51

4.1.2.1 Darstellung von 4-Bromcatechol (**46**) 51

4.1.2.2 Darstellung von 3,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)brombenzol (**47**) 52

4.1.2.3 Darstellung substituierter Diphenylamine **50b**,**c** 53

4.1.2.4 Darstellung der Catechole **52a-e** 55

4.1.2.4.1 Darstellung von 4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (**52a**) via **47**, von 4-[*N*,*N*-Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzol-1,2-diol (**52b**) und 4-[*N*,*N*-Bis(4-dimethylaminophenyl)amino]benzol-1,2-diol (**52c**) 55

4.1.2.4.2 Darstellung von 4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (**52a**) via **53** 57

4.1.2.4.3 Darstellung von 4-(Carbazol-9-yl)benzol-1,2-diol (**52d**) 59

4.1.2.4.4 Versuche zur Synthese des Catechol-Derivats **52e** 63

4.1.3 Synthese von Triarylamin-modifizierten Bis(benzol-1,2-diolat)boraten 65

4.1.3.1 Synthese der Borate **57**-**62** 65

4.1.3.2 Kationmetathese 68
4.1.4 Synthese von Triarylamin-modifizierten Tris(benzol-1,2-diolat)siliconaten 70
4.1.5 Elementaranalyse der Borate und Siliconate 71
4.1.6 Hydrolysestabilität der Borate und Siliconate 72
4.2 Thermisches Verhalten der hergestellten Salze 74
4.2.1 Schmelzpunkte der hergestellten Salze 74
4.2.1.1 Schmelzpunkte der Borate 74
4.2.1.2 Schmelzpunkte der Siliconate 77
4.2.2 TGA-Messungen 79
4.2.3 DSC-Messungen 81
4.3 Festkörperstruktur von Borat **61a** 83
4.4 Bildung von Triarylamin-Radikalkationen 85
4.5 Cyclovoltammetrie 89
4.6 Bau von farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit ausgewählten Salzen 95
5 Zusammenfassung – Summary 101
5.1 Zusammenfassung 101
5.1.1 Aspekte der Synthese 101
5.1.2 Physikalische und elektrochemische Eigenschaften hergestellter Salze 105
5.1.3 Einsatz hergestellter Salze in farbstoffsensibilisierten Solarzellen. 106
5.1.4 Fazit & Ausblick 106
5.2 Summary 107
5.2.1 Syntheses 107
5.2.2 Physical and Electrochemical Properties 111
5.2.3 Application in DSSC 111
5.2.4 Conclusions and Outlook 112
6 Experimenteller Teil 113

6.1 Allgemeine Vorbemerkungen 113

6.1.1 Arbeitstechniken 113

6.1.2 Analysemethoden 114

6.1.3 Ausgangsverbindungen 116

6.2 Arbeitsvorschriften 117

6.2.1 Darstellung der Diarylaminocatechole **52a**-**d** und deren Vorstufen 117

6.2.1.1 4-Bromcatechol (**46**) 117

6.2.1.2 3,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)brombenzol (**47**) 118

6.2.1.3 Bis(4-methoxyphenyl)amin (**50b**) ausgehend von 4-Chloranisol (**49a**) 119

6.2.1.4 Bis(4-methoxyphenyl)amin (**50b**) ausgehend von 4-Bromanisol (**49b**) 120

6.2.1.5 4,4´-Bis(dimethylamino)diphenylamin (**50c**) 120

6.2.1.6 4,4´-Dihydroxydiphenylamin (**50e**) 121

6.2.1.7 Bis(4-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy))diphenylamin (**50f**) 123

6.2.1.8 4-Diphenylamino-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)benzol (**51a**) 124

6.2.1.9 4-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)benzol (**51b**) 125

6.2.1.10 4-[*N*,*N*-Bis(4-dimethylaminophenyl)amino]-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)benzol (**51c**) 127

6.2.1.11 9-(3,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)phenyl)carbazol (**51d**) mittels Rb_2CO_3 128

6.2.1.12 9-(3,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)phenyl)carbazol (**51d**) mittels K_2CO_3/Kronenether 129

6.2.1.13 4-[Bis(4-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy))diphenylamino]-1,2-(dimethylmethylendioxy)benzol (**51e**) 130

6.2.1.14 4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (**52a**) ausgehend von 1-Diphenylamino-3,4-bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)benzol (**51a**) 131

6.2.1.15 4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (**52a**) ausgehend von *N*-(3,4-Methylendioxyphenyl)diphenylamin (**54**) 132

6.2.1.16 4-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzol-1,2-diol (**52b**) 133

6.2.1.17 4-[*N*,*N*-Bis(4-dimethylaminophenyl)amino]-benzol-1,2-diol (**52c**) 134
6.2.1.18 4-(Carbazol-9-yl)benzol-1,2-diol (**52d**)..... 135
6.2.1.19 *N*-(3,4-Methylendioxyphenyl)diphenylamin (**54**) 136
6.2.1.20 4-Brom-1,2-(dimethylmethylendioxy)benzol (**56**)..... 137
6.2.2 Darstellung der Borate..... 138
6.2.2.1 Lithium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**57a**) 138
6.2.2.2 Lithium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**57b**) 139
6.2.2.3 Lithium-bis[4-(carbazol-9-yl)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**57d**)..... 140
6.2.2.4 Tetramethylammonium-bis[4-(diphenylamino)-benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**58a**)..... 141
6.2.2.5 Tetramethylammonium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**58b**) 142
6.2.2.6 Tetramethylammonium-bis[4-bis(4-dimethylaminophenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**58c**) 143
6.2.2.7 Tetramethylammonium-bis[4-(carbazol-9-yl)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**58d**) 144
6.2.2.8 Tetraethylammonium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**59b**) 145
6.2.2.9 Tetraethylammonium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**59a**)..... 146
6.2.2.10 Tetraethylammonium-bis[4-bis(4-dimethylaminophenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**59c**) 148
6.2.2.11 Tetraethylammonium-bis[4-(carbazol-9-yl)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**59d**) 149
6.2.2.12 Guanidinium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**60a**) 150
6.2.2.13 Guanidinium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**60b**) 151
6.2.2.14 Guanidinium-bis[4-bis(4-dimethylaminophenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**60c**)..... 152

6.2.2.15 Guanidinium-bis[4-(carbazol-9-yl)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**60d**) 153

6.2.2.16 *N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**61a**) 154

6.2.2.17 *N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**61b**) 155

6.2.2.18 *N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium-bis[4-bis(4-dimethylaminophenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**61c**) 156

6.2.2.19 *N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium-bis[4-(carbazol-9-yl)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**61d**)..... 158

6.2.2.20 Pentaisopropylguanidinium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**62a**)..... 159

6.2.2.21 Pentaisopropylguanidinium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**62b**) 160

6.2.2.22 *N*,*N*-Dimethyl-*N´*,*N´*-diethyl-*N´´*,*N´´*-bis(2-methoxyethyl)guanidinium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**63a**)..... 161

6.2.2.23 *N*,*N*-Dimethyl-*N´*,*N´*-diethyl-*N´´*,*N´´*-bis(2-methoxyethyl)guanidinium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**63b**) 162

6.2.2.24 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**64a**) 164

6.2.2.25 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**64b**) 165

6.2.2.26 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis[4-bis(4-dimethylaminophenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**64c**) 166

6.2.2.27 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis[4-(carbazol-9-yl)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**64d**) 167

6.2.3 Darstellung der Siliconate **65-68**..... 169

6.2.3.1 Tetramethylammonium-tris[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]siliconat (**65a**) 169

6.2.3.2 Tetramethylammonium-tris[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]siliconat (**65b**)..... 170

6.2.3.3 Tetraethylammonium-tris[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]siliconat (**66a**) 171

6.2.3.4 Tetraethylammonium-tris[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]siliconat (**66b**) 173

6.2.3.5 Guanidinium-tris[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]siliconat (**67a**) 174

6.2.3.6 Guanidinium-tris[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]siliconat (**67b**) 175

6.2.3.7 *N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium-tris[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]siliconat (**68a**) 176

6.2.3.8 *N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium-tris[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]siliconat (**68b**) 178

6.2.4 Darstellung von 4-[*N*,*N*-Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzo-1,2-chinon (**70**) 179

7 Anhang 181

7.1 Daten zur Kristallstrukturanalyse von 61a · 0.87 C_3H_6O (Aceton-Solvat) 181

7.2 Abkürzungsverzeichnis 186

7.3 Strukturenverzeichnis 188

8 Literaturverzeichnis 191

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Anzahl der jährlich im Zusammenhang mit ionischen Flüssigkeiten erschienenen Publikationen und eingereichten Patente. Die Daten wurden mittels SciFinder® erhoben, wobei nach den Begriffen „ionic liquid“ und „ionic liquids“ gesucht wurde. 1

Abbildung 2. Beispiele für Kationen in ionischen Flüssigkeiten. 3

Abbildung 3. Beispiele für Anionen in ionischen Flüssigkeiten. 4

Abbildung 4. Konstitution des bei der $AlCl_3$-katalysierten *Friedel-Crafts*-Reaktion auftretenden „red oil“. 4

Abbildung 5. Konstitution von Ethylammoniumntitrat (**2**). 5

Abbildung 6. Konstitution von [EMIM][$AlCl_4$] (**3**). 6

Abbildung 7. Allgemeine Konstitution einer Imidazolium-basierten TSIL, verändert nach Lit. [24]. 6

Abbildung 8. Einfluss des Anions auf die thermische Zersetzung von ILs. 9

Abbildung 9. Konstitution der 1-(Alkoxymethyl-pyridinio-3-ylaminomethyl)benzimidazolium-chloride **4**. 12

Abbildung 10. Konstitution von 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen **5**. 12

Abbildung 11. Konstitution von 1,3-Dialkylimidazolium-bis-[oxalato(2-)] boraten **6**. 13

Abbildung 12. Beispiele mittels Quaternisierung hergestellter Kationen. 17

Abbildung 13. Auf Kieselgel immobilisierte Imidazolium-basierte IL.[68] 28

Abbildung 14. Aufbau und Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle, verändert nach Lit. [87]. 35

Abbildung 15. Iodfreie Alternative für Redox-Elektrolytsysteme. 39

Abbildung 16. Konstitution des Organogelators **36**. 41

Abbildung 17. Konstitution von 1-Oligo(ethylenoxid)-3-methylimidazoliumchlorid (PEO(750)MIMCl) (**37**). 41

Abbildung 18. Konstitution von an TiO_2 fixierten Imidazoliumsalzen. 42

Abbildung 19. Konstitution von *spiro*-OMeTAD (**39**). 44

Abbildung 20. Konstitution von **43**. 46

Abbildung 21. Phosphanligand **55**. 58

Abbildung 22. ^{1}H-NMR-Beobachtung (400.13 MHz, [D_6]-DMSO) des Reaktionsverlaufs zu **51d** bei unterschiedlichen Konzentrationen von 18-Krone-6. 62

Abbildung 23. ^{1}H-NMR-Beobachtung (400.13 MHz, [D_6]-DMSO) des Reaktionsverlaufs der Hydrolyse von **68a**. 73

Abbildung 24. Vergleich der Schmelzpunkte von **58**-**61a**, **58**-**61b**, **65**-**68a** und **65**-**68b**. 78
Abbildung 25. TGA-Kurven der Verbindungen **57b** (rot), **57d** (blau), **58b** (grün) und **65b** (orange) unter N_2-Atmosphäre. 80
Abbildung 26. Auswertung einer mehrstufigen Massenabnahme, wobei zwischen den einzelnen Stufen die Masse nicht konstant bleibt (verändert nach Lit. [149], Bild 3.4). 81
Abbildung 27. DSC-Kurven von **64c** (Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit 10°C/min). 82
Abbildung 29. Einkristall von **61a**. 83
Abbildung 29. Festkörperstruktur von **61a** x $(CH_3)_2C=O$. 84
Abbildung 30. ^{1}H-NMR-Beobachtung (400.13 MHz, [D_6]-DMSO) des Reaktionsverlaufs der Umsetzung von **52b** mit $AgSbF_6$. 85
Abbildung 31. UV/Vis-spektroskopische Beobachtung bei der Umsetzung von **52b** (schwarze Kurve) mit $AgSbF_6$ zu Beginn (blaue Kurve), nach 1 min (rote Kurve), nach 2 min (grüne Kurve), nach 4 min (orange Kurve), und nach 5 min (hellblaue Kurve). 86
Abbildung 32. ^{1}H-NMR-Beobachtung (400.13 MHz, [D_6]-DMSO) des Reaktionsverlaufs der Umsetzung von **59b** mit $AgSbF_6$ und ensprechende Vergleichsspektren. 88
Abbildung 33. Schematischer Aufbau der für die CV verwendete Zelle, verändert nach Lit. [152]. 89
Abbildung 34. CV von **64b** (grüne Kurve) und **64b** + Leitsalz TBAHFP (blaue Kurve). 90
Abbildung 35. CV von **64a** mit unterschiedlichen zwischen Arbeits- und Gegenelektrode Abständen (schwarze Kurve d ≈ 0.5 mm, rote Kurve d ≈ 1.0 mm). 91
Abbildung 36. CV von **64a**-**d**. 92
Abbildung 37. Konstitution der Salze **64a**-**d**. 93
Abbildung 38. Cyclovoltammogramm von **63b** in Acetonitril-Lösung. 96
Abbildung 39. Cyclovoltammogramm von **64b** in Acetonitril-Lösung. 96
Abbildung 40. Schematische Darstellung der Oxidationspotentiale einzelner Komponenten in einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle, verändert nach Lit. [156]. 97
Abbildung 41. *Photovoltaic performance* von **63b**. 98
Abbildung 42. *Photovoltaic performance* von **64b**. 99
Abbildung 43. Mikrowellenparameter für die Synthese von Diarylamin **50e**. 123

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1. Schmelzpunkte von Chloridsalzen mit unterschiedlichen Kationen, verändert nach Lit. [26]. 7

Tabelle 2. Schmelzpunkte von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Salzen mit unterschiedlichen Anionen verändert nach Lit. [26]. 8

Tabelle 3. Zelleffizienzen von [EMIM]-basierten Elektrolytsystemen in Abhänigkeit vom Anion. 40

Tabelle 4. Ausbeuten der Synthesen von **51a**-**c**. 56

Tabelle 5. Ausbeuten der Synthesen von **52a**-**c**. 57

Tabelle 6. Auszug der von *Kienle* bei der Synthese von **51d** verwendeten Katalysatoren, Liganden und Basen mit Ausbeuten. 60

Tabelle 7. Ausbeuten der Boratsynthese (siehe Schema 35). 67

Tabelle 8. Übersicht der Ausbeuten der Kationmetathese zu **63** und **64**.[a)]. 69

Tabelle 9. Ausbeuten der Herstellung von **65a**,**b** – **68a**,**b** (siehe Schema 37)..... 71

Tabelle 10. Hergestellte ionische Flüssigkeiten.[a)]..... 74

Tabelle 11. Ausgewählte Schmelzpunkte der hergestellten Borate. [a)] 75

Tabelle 12. Weitere, ausgewählte Schmelzpunkte der hergestellten Borate. [a)]..... 76

Tabelle 13. Schmelzpunkte ($T_{Schmp.}$) der hergestellten Siliconate. 77

Tabelle 14. TGA-Messungen ausgewählter Borate. 79

Tabelle 15. TGA-Messungen ausgewählter Siliconate. 79

Tabelle 16. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungs- und Torsionswinkel (°) von Borat **61a**..... 84

Tabelle 17. Oxidations- und Reduktionspotentiale der Salze **64a**-**d**, ermittelt aus Abbildung 36. 93

Tabelle 18. Integration der CV-Kurven von **64c** und **64d**. 93

Tabelle 19. Messwerte der *photovoltaic performance*. 99

Tabelle 20. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **61a** · 0.87 C_3H_6O (Aceton-Solvat). 181

Tabelle 21. Bindungslängen [Å] von **61a**. 182

Tabelle 22. Bindungswinkel [°] von **61a**. 183

Tabelle 23. Torsionswinkel [°] von **61a**. 184

Schemaverzeichnis

Schema 1. Mesomere Grenzstrukturen des 1,3-Dialkylimidazoliumkations. 7

Schema 2. Zersetzung von protischen ILs, verändert nach Lit. [32]. 8

Schema 3. Allgemeine Synthese einer ionischen Flüssigkeit am Beispiel eines Ammoniumsalzes, verändert nach Lit. [26]. 17

Schema 4. Mesomere Grenzstrukturen des Hexaalkylguanidinium-Kations. 18

Schema 5. Synthese von Tetramethylguanidinium-Kationen. 18

Schema 6. Synthese von Hexaalkylguanidiniumchloriden **11**. 19

Schema 7. Anionenmetathese mittels Lewis-Säure. 19

Schema 8. Anionenmetathese mittels Ionenaustausch. 20

Schema 9. Aktivierung des Präkatalysators mittels IL, verändert nach Lit. [26]. 21

Schema 10. Palladium katalysierte *Heck*-Reaktion in einer Tetraalkylammonium- und Tetraalkylphosphoniumbromid-basierten IL. 22

Schema 11. Palladium-katalysierte *Heck*-Reaktion in geschmolzenem Tetrabutlyammoniumbromid. 23

Schema 12. *Jacobsen*-Epoxidierung in einer Mischung aus [BMIM][PF_6] und CH_2Cl_2. 24

Schema 13. *Diels-Alder*-Reaktion von 1,4-Naphthochinon mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien in einer Mischung aus [BMIM][PF_6] und CH_2Cl_2 bzw. reinem [BMIM][PF_6]. 24

Schema 14. *Diels-Alder*-Reaktion von 1,4-Naphthochinon mit Cyclohexa-1,3-dien in [BMIM][PF_6]. 25

Schema 15. BASIL™-Prozess verändert nach Lit. [3]. 26

Schema 16. Palladium-katalysierte Reaktion von *p*-Bromtoluol mit Aminostannanen.[71] 29

Schema 17. Vorgeschlagener Katalysezyklus für die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung, verändert nach Lit. [72,74,75,78]. 31

Schema 18. Elektronenaustausch-Mechanismus (Grotthuß-Mechanismus) von Triiodid.[91,92] 38

Schema 19. Radikalischer Ladungstransport zwischen Triarylamin-Einheiten. 45

Schema 20. Dimerisierung von Triarylamin-Einheiten, verändert nach Lit. [118]. 46

Schema 21. Allgemeine Konstitutionsformeln der herzustellenden Borate und Siliconate mit unterschiedlich substituierter Triarylamineinheit. 49
Schema 22. Übersicht zur Synthese der Borate und Siliconate. 50
Schema 23. Synthese von 4-Bromcatechol (**46**). 51
Schema 24. Darstellung von **47**. 52
Schema 25. Allgemeine Darstellung von **50b** und **50c**. 53
Schema 26. Darstellung von **50c** analog [129]. 54
Schema 27. Allgemeine Darstellung von **52a-c.** 55
Schema 28. Darstellung von **52a** via **53**. 57
Schema 29. Syntheseweg zu **51d**. 59
Schema 30. Darstellung von **51d** mittels 18-Krone-6. 61
Schema 31. Desilylierung von **51d** zu **52d**. 62
Schema 32. Reaktion von **48c** über **50e** zu **50f**. 63
Schema 33. Reaktion zu **52e** über **51e** ausgehend von **50f** und **56**. 64
Schema 34. Darstellung von Lithiumbis[benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat nach Lit. [140]. 65
Schema 35. Allgemeine Darstellung der Borate mit Triarylamineinheit, konkrete Bezeichnung inkl. Resteschlüssel der Salze s. Tabelle 8. 66
Schema 36. Kationenmetathese zu **64a-d**. 69
Schema 37. Allgemeine Darstellung der Siliconate **65a**,**b** - **68a**,**b**; siehe Tabelle 10 für konkrete Verbindungen. 70
Schema 38. Umsetzung von **52b** mit $AgSbF_6$. 87
Schema 39. Synthese von **47**. 101
Schema 40. Synthese von **52a-d**. 102
Schema 41. Synthese der Borate **57**-**62** und der Siliconate **65**-**68**. 103
Schema 42. Synthese von **63a**,**b** und **64a-d**; [$N_{11}N_{22}N_{2O1}$,N_{2O1}] = *N*,*N*-Dimethyl-*N´*,*N´*-diethyl-*N´´*,*N´´*-bis(2-methoxyethyl)guanidinium, [BMIM] = 1-Butyl-3-methylimidazolium. 104

1 Einleitung

Ein in der Chemie im vergangenen Jahrzehnt mitunter am stärksten erforschte Teilgebiet stellen die ionische Flüssigkeiten (engl. „Ionic Liquids“, ILs) und deren Anwendungen dar. Kaum ein anderes Forschungsgebiet hat in den letzten Jahren mehr Aufmerksamkeit erhalten. Dies geht auch aus Abbildung 1 hervor. Hier sind die Anzahl der Veröffentlichungen und Patente rund um ionische Flüssigkeiten der letzten 15 Jahre abgebildet. Der in Abbildung 1 erkennbare, kontinuierliche Anstieg seit dem Jahre 2000 ist enorm.

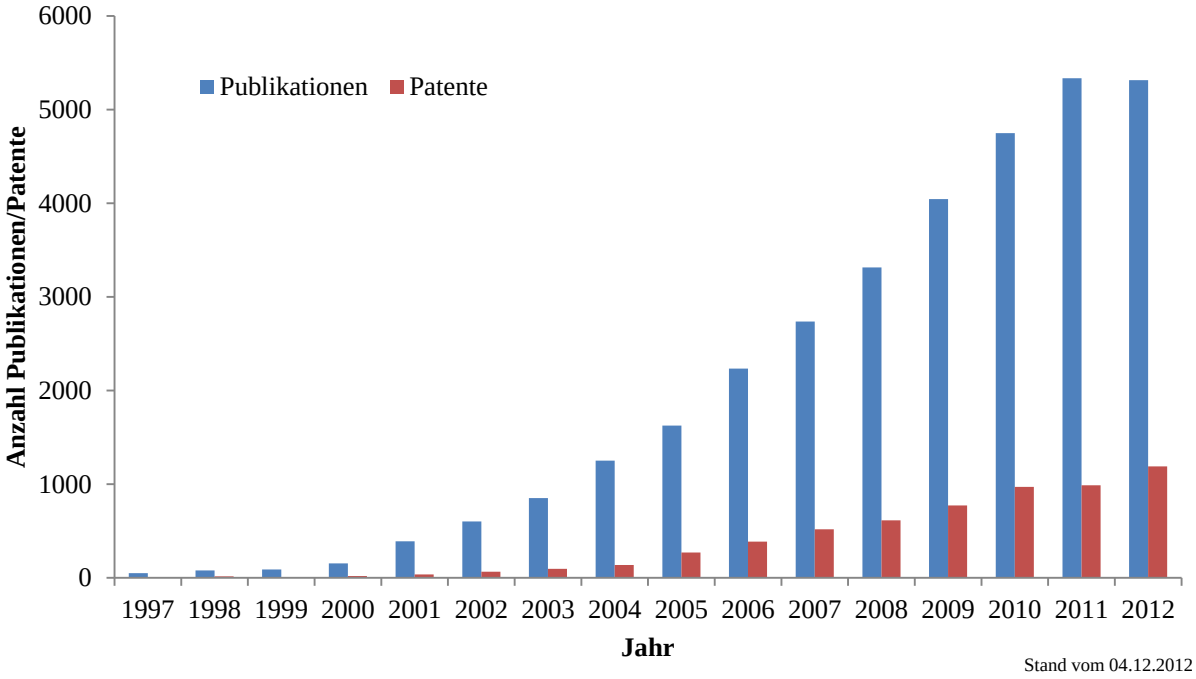


Abbildung 1. Anzahl der jährlich im Zusammenhang mit ionischen Flüssigkeiten erschienenen Publikationen und eingereichten Patente. Die Daten wurden mittels SciFinder® erhoben, wobei nach den Begriffen „ionic liquid“ und „ionic liquids“ gesucht wurde.

Das ursprüngliche Ziel war es, ILs aufgrund ihres vernachlässigbaren Dampfdruckes als Lösungsmittel anstelle flüchtiger, organischer Lösungsmittel einzusetzen. Durch die daraus resultierenden Entlastungen für die Umwelt fallen auch ILs unter den Begriff „Green Chemistry“.[1] Wegen ihren weiteren Eigenschaften, wie thermischer Stabilität, schwerer Entflammbarkeit, guter Lösungseigenschaften und besonders wegen ihrer elektrochemischen Eigenschaften erweiterte sich das Anwendungsspektrum der ILs alsbald. Besonders die vielseitigen Anwendungen der ILs wecken das Interesse der Forschung und Industrie. So

wurden ILs bereits neben dem Einsatz als Lösungsmittel für chemische und biochemische Synthesen auch in der Analytik und Sensorik z.B. als Säulen für Gaschromatographie oder in Feuchtigkeitssensoren eingesetzt. Weiter dienen sie bereits als Wärmeträger oder Extraktionsmittel in sog. „Engineering fluids“. Eine weitere, wichtige Anwendung könnte sich im Bereich der Elektrochemie ergeben, wo sie beispielsweise in Batterien oder bei elektrochemischen Metallabscheidungen zur Anwendung kommen können.[1–3]

Ein weiterer, interessanter Einsatz von ILs ist die Verwendung als Elektrolyt in farbstoffsensibilisierten Solarzellen (engl. dye-sensitized solar cell, DSSC). In Zeiten steigenden Energiebedarfs, und immer knapper werdender fossiler Energieträger und dadurch steigenden Gas- und Rohölpreisen ist die Suche nach alternativen Energiequellen eine der entscheidendsten Aufgaben des 21 Jahrhunderts.

Die von *Grätzel*[4] zu Beginn der 1990er Jahre entwickelte farbstoffsensibilisierte Solarzelle stellt eine Möglichkeit dar, Sonnenlicht in elektrischen Strom umzuwandeln. Zugleich beschreibt diese Variante eine Alternative zur herkömmlichen Siliziumsolarzelle. Der Vorteil dieser Technologie gegenüber der siliziumbasierten Solarzelle begründet sich in den günstigeren Herstellungskosten, da wesentlich kostengünstigere Komponenten verwendet werden können. Ein wichtiges Kriterium für den Erfolg dieser organischen Solarzellen ist die Langzeitstabilität. Die zunächst als Elektrolyt verwendeten organischen Lösungsmittel erwiesen sich hierbei als problematisch, da sie bei der vorherrschenden Betriebstemperatur der Zelle und dem damit einhergehenden Anstieg des Dampfdruckes selbige zum Platzen bringen können. Alternativ dazu stehen ILs oder feste Lochleitermaterialien für den Ladungstransport zur Verfügung.[5] Hierbei bleibt die Zelle auch bei hohen Temperaturen intakt. Ein wichtiges Auswahlkriterium für potentielle Lochleitermaterialien ist die Redoxeigenschaft. Bezüglich dieser Eigenschaft wurden bisher sehr gute Erfahrungen mit Triarylamin-substituierten Substanzen gemacht.[5–8] Verbindungen mit Triarylamin-Einheiten ermöglichen den Transport von Elektronen und finden daher bereits Anwendung in elektrochemischen Bauteilen wie beispielsweise OLEDs[9,10] (engl. organic light emitting diodes) oder den zuvor erwähnten Solarzellen.

Die vorliegende Arbeit beschreibt sowohl die Synthese von ionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlich funktionalisierten Triarylamin-Einheiten als auch deren physikalische und elektrochemische Charakterisierung. Weiter werden ausgewählte Substanzen als Lochleitermaterial bzw. als Elektrolyt in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzt und die dabei gewonnen Erkenntnisse diskutiert.

2 Grundlagen

2.1 Ionische Flüssigkeiten

Der Begriff „ionische Flüssigkeit“ beschreibt Salze, deren Schmelzpunkt per Definition unter etwa 100 °C liegt. Dadurch grenzen sich die ionischen Flüssigkeiten von Hochtemperatur-Salzschmelzen ab, was sich in der erweiterten Anwendungsmöglichkeit von flüssigen Salzen bei Temperaturen unterhalb von 100 °C begründet.[2,11]

In dieser Substanzklasse gibt es noch zwei spezielle Untergruppen, die RTIL (engl. „room temperature ionic liquid”) und die TSIL (engl. „task specific ionic liquid”). RTILs sind ILs, die bereits bei Raumtemperatur flüssig vorliegen, TSILs zeichnen sich durch kovalent gebundene funktionelle Gruppen am Kation oder Anion aus. Diese können die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der IL zusätzlich und maßgebend bestimmen.[12]

Aufgrund der Kombinationsvielfalt aus Kation und Anion, sowie der zusätzlichen Variationsmöglichkeit selbiger lassen sich eine Vielzahl unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten generieren. In Abbildung 2 und Abbildung 3 sind einige dieser Ionen gezeigt. Wie hierbei deutlich zu entnehmen ist, kann durch Substitution das jeweilige Grundgerüst des entsprechenden Ions verändert werden, wodurch die Variationsmöglichkeit der Ionen und die wiederum daraus resultierende Vielfalt an ILs immens ansteigt. Diese Substitutionen werden meist am Kation durchgeführt.

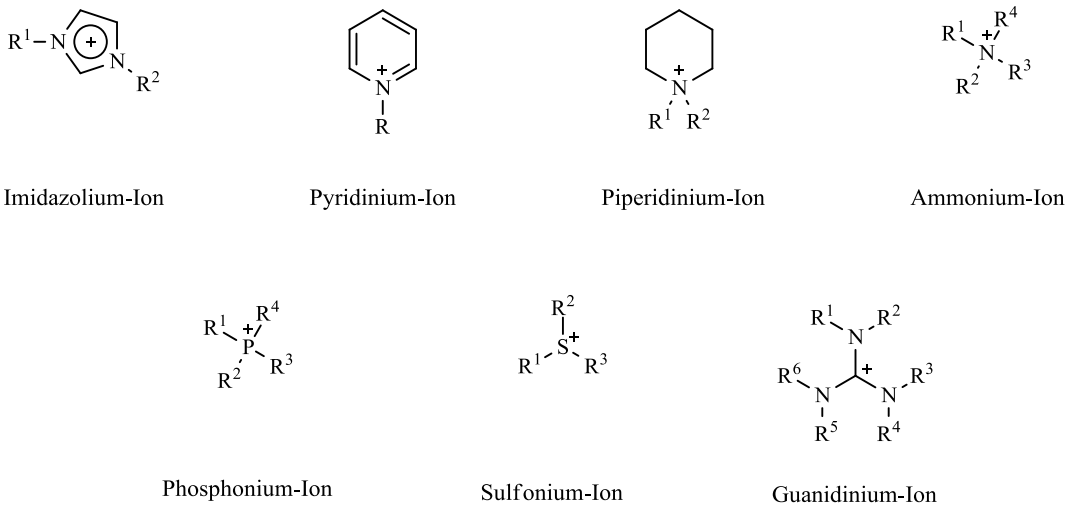


Abbildung 2. Beispiele für Kationen in ionischen Flüssigkeiten.

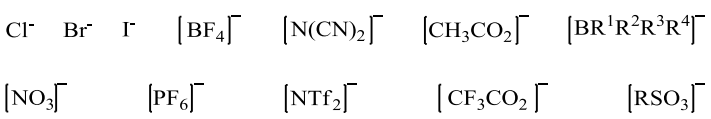
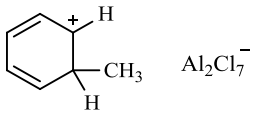


Abbildung 3. Beispiele für Anionen in ionischen Flüssigkeiten.

Hinzu kommt, dass sich die Vielfalt der ILs durch Binär- oder sogar Ternärgemische noch weiter steigern lässt. *Seddon*[3] schätzte die Anzahl der einfachen ionischen Flüssigkeiten bereits auf 10^6, die der binären Mischungen auf rund 10^{12} und die Anzahl der möglichen ternären Mischungen auf 10^{18}. Verglichen mit den rund 600 konventionellen Lösungsmitteln wird hierbei die Vielseitigkeit besonders deutlich. 2008 waren bereits 300 ionische Flüssigkeiten kommerziell erhältlich. Im direkten Vergleich mit herkömmlichen Lösungsmitteln zeichnen sich die ILs zusätzlich sowohl durch eine wesentlich breitere Anwendungsmöglichkeit als auch durch erhöhte katalytische Aktivität und Chiralität aus.[3]
Durch Mischen der ILs können sog. „designer solvents“ hergestellt werden. So wird beispielsweise in einem ternären System die erste IL nach Gesichtspunkten der Reaktionskontrolle ausgewählt. Durch Addition einer zweiten IL können beispielsweise die physikalischen Eigenschaften wie Viskosität oder Dichte beeinflusst werden und eine weitere inerte, aber kostengünstige IL könnte als Füllmedium die Kosten für das gesamte System drastisch senken.[3,13]

2.1.1 Die Historie der ionischen Flüssigkeiten

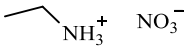
Anders als in den meisten Übersichtsartikeln beschreiben, wurde bereits 1877 im Zuge der *Friedel-Crafts*-Reaktion[14] die erste ionische Flüssigkeit dokumentiert. Bei der $AlCl_3$-katalysierten Synthese von Toluol, ausgehend von Benzol, Chlormethan und $AlCl_3$, wurde die Entstehung des sog. „red oil“ beschrieben. Erst mithilfe der später entwickelten NMR-Spektroskopie konnte die Substanz als ein Salz, bestehend aus einem σ–Komplex als Kation und Heptachlorodialuminat als Anion, identifiziert werden (Abbildung 4).[15]



1

Abbildung 4. Konstitution des bei der $AlCl_3$-katalysierten *Friedel-Crafts*-Reaktion auftretenden „red oil“.

Die in der Literatur oftmals als erste ionische Flüssigkeit beschriebene Substanz entstammt einer Arbeit von *P. Walden* aus dem Jahre 1914 und weist einen Schmelzpunkt von 13 – 14 °C auf. Dabei handelt es sich um Ethylammoniumnitrat (**2**) (Abbildung 5), das durch Neutralisation von Ethylamin mit Salpetersäure hergestellt wurde.[3,15] Die damals untersuchten Proben waren jedoch noch mit rund 200 – 600 ppm Wasser verunreinigt.[1]



2

Abbildung 5. Konstitution von Ethylammoniumntitrat (**2**).

Erst zwei Jahrzehnte später fand diese neuartige Substanzklasse wieder Erwähnung in der Literatur. 1934 wurde in einem Patent über Mischungen halogenhaltiger Salze von Stickstoffbasen, wie beispielsweise 1-Benzylpyrimidiniumchlorid oder 1-Ethylpyridiniumchlorid, mit Cellulose berichtet. Bei Temperaturen von über 100 °C löst sich die Cellulose in der Salzschmelze, woraufhin sich die Viskosität selbiger verändert.[16]

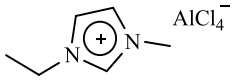
Nach weiteren 14 Jahren ohne Erwähnung erschien 1948 erneut ein Patent und daraufhin die dazugehörige Veröffentlichung von *Hurley* und *Wier*. Darin wurde die elektrochemische Aluminiumabscheidung[17] und die Abscheidung anderer Metalle[18] aus einer Mischung bestehend aus 1-Ethylpyridiniumbromid und $AlCl_3$ beschrieben.

Diese Mischung liegt bei einem Anteil von 63 – 68 mol% Aluminiumchlorid bei Raumtemperatur zwar flüssig vor, brachte jedoch aufgrund der Kombination aus Chlorid- und Bromidsalz auch einige Probleme mit sich.

Erst 27 Jahre später wurde dies im Zuge elektrochemischer Untersuchungen dieser Mischung in der Gruppe um *Osteryoung*[19] und 1978 bei Raman-spektroskopischen Untersuchungen von geschmolzenen Aluminiumchloriden in Zusammenarbeit mit *Gilbert*[20] wieder aufgegriffen. Dabei wurde das 1-Ethylpyridiniumbromid durch 1-Butylpyridiniumchlorid in dieser Mischung ersetzt und auf diese Weise eine weitere ionische Flüssigkeit hergestellt. Zugleich wurden von der „United States Air Force“ weitere Anwendungen dieser ionischen Flüssigkeiten, wie etwa der Einsatz in Batterien, erforscht und patentiert.[21]

Da das Pyridiniumkation sehr leicht zu reduzieren ist, wurde nach Kationen mit besseren elektrochemischen Eigenschaften gesucht und dies in 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMIM) gefunden.[22] Eine Mischung aus 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid und $AlCl_3$ (Abbildung

6) liegt zusätzlich im Bereich von rund 33 – 67 mol% $AlCl_3$ bei Raumtemperatur flüssig vor, was einen weiteren Vorteil gegenüber dem Pyridiniumkation-basierenden System darstellt.[3]



3

Abbildung 6. Konstitution von [EMIM][$AlCl_4$] (**3**).

Ein großer Nachteil der bisher diskutierten ILs, den sog. ILs der ersten Generation, ist deren Hydrolyseempfindlichkeit, die zur Bildung korrosiver Protonensäuren wie z.B. HCl führt. Zwar spielt dies bei Anwendungen unter inerten Bedingungen, wie in einer Batterie, keine zentrale Rolle, dennoch war damit sowohl eine erschwerte Handhabung verbunden als auch deren Einsatzgebiet begrenzt.

Dies änderte sich erst 1992 durch die von *Wilkes* und *Zaworotko*[23] durch Anionmetathese hergestellten hydrolysestabilen ionischen Flüssigkeiten der sog. zweiten Generation. Dabei wurde das 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation via Metathesereaktion mit Anionen wie Tetrafluoroborat, Hexafluoroborat, Nitrat, Acetat und Sulfat kombiniert.

1999 wurde von *Davis*[12] der Begriff „task specific ionic liquid“ (TSIL) eingeführt. Dabei handelt es sich um ILs, deren Eigenschaften aufgrund einer mit dem Kation oder Anion verbundenen funktionellen Gruppe ganz gezielt beeinflusst werden können. Da somit die Strukturmerkmale der IL für jede beliebige Anwendung individuell angepasst werden können, erweiterte sich das Einsatzgebiet der ionischen Flüssigkeiten enorm. In Abbildung 7 sind einige dieser möglichen funktionellen Gruppen am Beispiel eines Imidazoliumkations dargestellt.

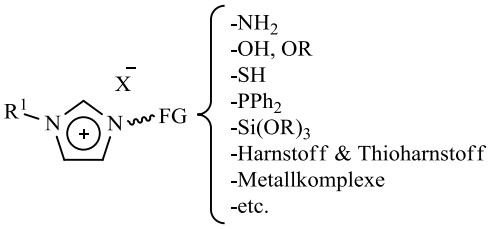


Abbildung 7. Allgemeine Konstitution einer Imidazolium-basierten TSIL, verändert nach Lit. [24].

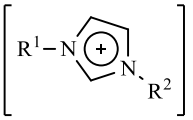
2.1.2 Charakteristika ionischer Flüssigkeiten

Die charakteristischen Eigenschaften einer IL werden sowohl vom Kation als auch vom Anion bestimmt.[25] Dies ermöglicht es, ILs durch geeignete Kombination der beiden Ionen gezielt auf eine Anwendung hin zu synthetisieren. Diese Variationsmöglichkeit und der daraus resultierende Einfluss auf die Eigenschaften der IL sollen in den nachfolgenden Kapiteln erläutert und an ausgewählten Beispielen aufgezeigt werden.

2.1.2.1 Schmelzpunkt

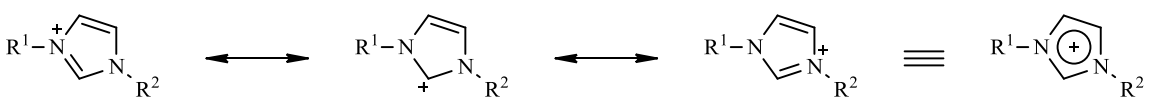
Wie bereits erwähnt stellt der Schmelzpunkt definitionsgemäß ein Schlüsselkriterium für ionische Flüssigkeiten dar. Dabei nehmen sowohl das Kation als auch das dazugehörige Anion Einfluss auf dessen Lage. So schmelzen Salze, die aus anorganischen Kationen aufgebaut sind, verglichen mit Salzen, bestehend aus organischen Kationen, bei gleichbleibendem Anion deutlich höher. Dies geht auch aus Tabelle 1 deutlich hervor.

Tabelle 1. Schmelzpunkte von Chloridsalzen mit unterschiedlichen Kationen, verändert nach Lit. [26].

Salz		Schmp. [°C]
NaCl		803
 Cl^-	$R^1 = R^2 = CH_3$ ([MMIM]Cl)	125
	$R^1 = CH_3$, $R^2 = CH_2CH_3$ ([EMIM]Cl)	87
	$R^1 = CH_3$, $R^2 = (CH_2)_3CH_3$ ([BMIM]Cl)	65

Als ausschlaggebende Gründe hierfür werden eine geringe Symmetrie[13], geringe intermolekulare Wechselwirkungen[27,28], wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, und eine gute Ladungsverteilung im Kation[29] aufgeführt.

Das Imidazoliumkation wird den meisten dieser Kriterien gerecht. Wie in Schema 1 gezeigt, ist neben der hervorragenden Ladungsverteilung aufgrund der Mesomerie auch die an R^1 und R^2 mit unterschiedlich langen Alkyketten einstellbare Asymmetrie gegeben.



Schema 1. Mesomere Grenzstrukturen des 1,3-Dialkylimidazoliumkations.

In Analogie zum Kation kann auch durch Variation des Anions ein Einfluss auf den Schmelzpunkt beobachtet werden. Wie in Tabelle 2 für Salze mit gleichbleibendem Imidazoliumkation gezeigt, führen vor allem große Anionen bei gleichbleibender Ladung und guter Delokalisierung des Elektrons zu niedrigen Schmelzpunkten. Des Weiteren führt das Ausbleiben oder zumindest die nur schwache Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Anion und dem Proton des Kations, wie bei diesem Beispiel zum Proton an der C(2)-Position des Imidazoliumkations, zu einer deutlichen Schmelzpunkterniedrigung der IL.[30]

Tabelle 2. Schmelzpunkte von 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Salzen mit unterschiedlichen Anionen verändert nach Lit. [26].

Imidazoliumsalz	Schmp. [°C]
[EMIM]Cl	87
[EMIM]NO_2	55
[EMIM]BF_4	6[a]
[EMIM]CF_3SO_3	-9
[EMIM]CF_3CO_2	-14

[a] Glasübergang.

2.1.2.2 Dampfdruck und thermische Stabilität

Entgegen der Behauptung, wonach ionische Flüssigkeiten keinen messbaren Dampfdruck aufweisen, gelang es dennoch, diesen von einigen Salzen zu bestimmen. Zwar liegt er beispielsweise für [BMIM][PF_6] mit 10^{-10} Pa bei 298 K bei einem enorm kleinen Wert, nimmt aber dennoch Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Substanz[31]. So lassen sich einige ionische Flüssigkeiten sogar destillieren. Dadurch ist jedoch nicht zwangsläufig bewiesen, dass auch in der Gasphase Ionen vorliegen. Es besteht die Möglichkeit, dass sich die ionische Flüssigkeit beim Erhitzen im Vakuum zersetzt und anschließend im Zuge der Kondensation wieder zurückbildet. Besonders bei protischen ILs ist dies ein bekanntes Verhalten (Schema 2).[32]

$$[BH]^+ X^- (l) \rightleftharpoons B (l) + HX (l) \rightleftharpoons B (g) + HX (g)$$

Schema 2. Zersetzung von protischen ILs, verändert nach Lit. [32].

Aufgrund dieser Tatsache stellt sich die berechtigte Frage, ob sich der Begriff „Green Chemistry“ noch mit den ionischen Flüssigkeiten vereinbaren lässt. Ausschlaggebend ist

hierfür aufgrund des äußerst geringen Dampfdrucks die nicht vorhandene Flüchtigkeit und der daraus resultierende umweltschonende Vorteil beim Einsatz als Lösungsmittel. Da der Dampfdruck der ionischen Flüssigkeiten jedoch im Vergleich mit anderen, organischen Lösungsmitteln vernachlässigbar klein ist, kann auch weiterhin von einem „Green Solvent“ gesprochen, und diese Substanzklasse als umweltschonende Alternative zu flüchtigen organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich zusätzlich gegenüber herkömmlichen organischen Lösungsmitteln durch eine wesentlich höhere thermische Stabilität aus. Diese Zersetzungstemperatur kann einfach und schnell mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) ermittelt werden. So wird oftmals von Zersetzungstemperaturen von über 400 °C berichtet.[27,30] Auch hier haben sowohl das Kation als auch das Anion einen erheblichen Einfluss auf die Lage dieser Kenngröße. Salze mit Imidazoliumkationen zersetzen sich beispielsweise später als solche, die auf Tetraalkylammoniumionen basieren. Hierbei ist vor allem die Stabilität der Heteroatom-Kohlenstoff- bzw. der Heteroatom-Wasserstoffbindung entscheidend. So zeigen ILs, die durch einfache Protonierung eines Amins oder Phosphans hergestellt wurden, nur eine begrenzte thermische Stabilität. Die Nukleophilie des Anions beeinflusst hierbei die Neigung zur Umkehrung der Quarternisierung am Heteroatom.[26,33] Bezüglich des Einflusses des Anions auf die thermische Zersetzung der IL kann eine in Abbildung 8 gezeigte Tendenz sichtbar gemacht werden, wobei sich halogenhaltige Salze bei niedrigsten Temperaturen dieser Reihe zersetzen.[33]

$$I^-/Br^-/Cl^- << AsF_6^- \approx (CF_3SO_2)_3C^- < BF_4^- \approx (CF_3SO_2)_2N^- < (C_2F_5SO_2)_2N^- < PF_6^-$$

Abbildung 8. Einfluss des Anions auf die thermische Zersetzung von ILs.

2.1.2.3 Viskosität

Bei vielen potentiellen Anwendungen der ionischen Flüssigkeiten spielt deren Viskosität eine zentrale Rolle. So ist beispielsweise beim Einsatz als Lösungsmittel eine geringe Viskosität von Vorteil, da somit die Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Substanzen deutlich ansteigt. Außerdem ist eine geringe Viskosität für die Applikation der IL in technische Bauteile, wie in einer Solarzelle, wünschenswert, da hierfür oftmals nur sehr kleine Einfüllöffnungen zur Verfügung stehen.

Die Viskosität der ionischen Flüssigkeit wird wieder sowohl vom Kation als auch vom Anion beeinflusst. Ausschlaggebend sind hierfür die *van-der-Waals*-Wechselwirkungen und die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.[27] Bei Imidazoliumsalzen steigt mit zunehmender Länge der Alkylseitenketten am Kation auch die Viskosität an. Verzweigte Alkylseitenketten führen jedoch zu einer Verringerung der Viskosität des 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Salzes. Bei den Anionen hingegen führen perfluorierte Verbindungen aufgrund der verringerten *van-der-Waals*-Wechselwirkung zum Absenken der Viskosität.[30] Des Weiteren nehmen Faktoren wie Größe, Ladungsverteilung und Symmetrie Einfluss auf die Viskosität.[27,30]

Da die Viskosität eine temperaturabhängige Größe ist, führt in manchen Fällen bereits eine geringe Temperaturerhöhung zu einer drastischen Verringerung.[34,35] Dies kann auch durch Zugabe kleiner Mengen an organischen Cosolventien wie Acetonitril, Benzol oder Dichlormethan erreicht werden.[36]

Diese Tatsache stellt eine große Variationsmöglichkeit dar, die Viskosität der IL gezielt auf entsprechende Anwendungen anzupassen, wodurch sich deren Anwendungsspektrum erneut deutlich erweitert.

2.1.2.4 Löslichkeit

Wie schon bei den anderen physikalischen Eigenschaften in den zuvor erwähnten Kapiteln, nehmen auch hier wieder sowohl das Kation als auch das Anion deutlichen Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten der ionischen Flüssigkeit. Der Einfluss des Kations wird besonders am Beispiel der veränderten Löslichkeit von *n*-Oktan in einer Schmelze von Tri-*n*-alkylmethylammoniumtosylat mit unterschiedlich langen Alkylketten offensichtlich. Durch Verlängerung der Alkylketten kann die Polarität der IL massiv verringert werden, wodurch sich die Löslichkeit von hier eingesetztem *n*-Oktan in dieser IL deutlich erhöht.

Die Wahl des Anions beeinflusst in der Regel das Löslichkeitsverhalten der IL gegenüber Wasser. Während sich 1-Butyl-3-methylimidazolium-basierte Salze mit Br^-, CF_3COO^- und $CF_3SO_3^-$ als Anion hervorragend in Wasser lösen, entstehen bei Salzen mit Anion wie PF_6^- oder $(CF_3SO_2)_2N^-$ zweiphasige Gemische.[26] Der Löslichkeit einer ionischen Flüssigkeit kommt gerade hinsichtlich industrieller Anwendungen eine zentrale Rolle zu. Eignet sich eine ionische Flüssigkeit als Reaktionsmedium für eine großtechnische Synthese, so wäre es wünschenswert, dass sich das gebildete Produkt als eigene Phase von der IL separiert und somit einfach abgetrennt werden kann. Dadurch könnte ein kontinuierlicher Betrieb

gewährleistet werden, was gegenüber einem Batch-Betrieb offensichtliche Vorteile mit sich brächte.

Eine auf die jeweilige Anwendung abgestimmte Löslichkeit der IL wird erneut aufgrund der zahlreichen Variationsmöglichkeiten zwischen unterschiedlich substituierten Kationen und Anionen ermöglicht.

2.1.2.5 Toxikologie

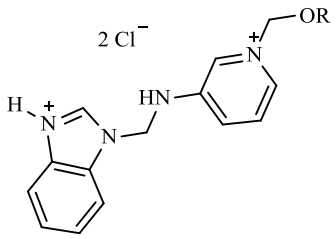
„Green Chemistry“ und „Green Solvent“ sind Begriffe, die unweigerlich mit ionischen Flüssigkeiten, aufgrund deren Eigenschaften, wie sehr geringer Dampfdruck und schwere Entflammbarkeit, in Verbindung gebracht werden.

Hierbei werden die Toxikologie und Umweltgefährdung ausgehend von ionischen Flüssigkeiten jedoch nicht berücksichtigt. Dieses Gefährdungspotential für Mensch und Umwelt spielt zwar bei kontrolliertem Einsatz in technischen Anwendungen und bei fachgerechter Entsorgung bzw. Recycling nur eine untergeordnete Rolle, soll aber dennoch in diesem Kapitel diskutiert werden. Des Weiteren muss hierbei auch die Synthese der IL hinsichtlich ihrer Nachhaltigkeit und Umweltverträglichkeit berücksichtigt werden.

Bereits 1915 wurde von *Jakobs* und *Heidelberger* die biozide Wirkung von quartären Ammoniumverbindungen zusammen mit deren Synthese publiziert.[37] 1935 berichtete *Domagk* über die antimikrobielle Wirkung von quartären Ammoniumverbindungen mit langen Alkyketten, woraufhin diese als Desinfektionsmittel Einsatz in Krankenhäusern und der Lebensmittelindustrie fanden.[38]

Analog dazu gibt es mittlerweile auch zahlreiche Studien über die Toxizität von ionischen Flüssigkeiten, insbesondere von den am häufigsten eingesetzten Imdazolium-basierten Verbindungen.[39–41]

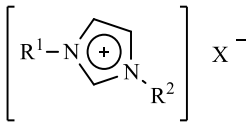
In den von *Pernak* im Jahre 2001 mit 1-Alkoxymethyl-(3-nicotinoylaminomethyl)benzimidazolium-chloriden **4** (Abbildung 9) durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Toxizität gegenüber Kokken, Stäbchen, Pilzen und Bazillen mit wachsender Alkoxymethyl-Seitenkette deutlich zunimmt. [39]



4

Abbildung 9. Konstitution der 1-(Alkoxymethyl-pyridinio-3-ylaminomethyl)benzimidazolium-chloride **4**.

Als besonders wirksam stellten sich Alkoxyketten mit 9 – 12 C-Atomen heraus. Analog dazu wurde bei vergleichbaren Untersuchungen von der Gruppe um *Jastroff* 2005 der Begriff „side chain length effect“ geprägt. Darin wird der bereits 2004 erforschte Einfluss der Alkylkettenlänge R^1 und R^2 des Imidazoliumkations (Abbildung 10) auf die Toxikologie der IL beschrieben. Die Toxikologie der ionischen Flüssigkeit nimmt demnach mit wachsenden Alkylketten am Imidazoliumkation zu.[42,43]



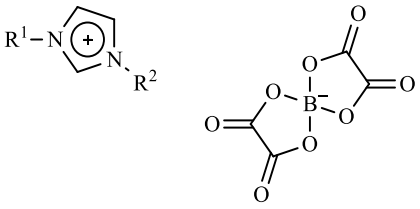
5

Abbildung 10. Konstitution von 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen **5**.

Dies deckt sich auch mit den Erkenntnissen aus der Gruppe um *Laczynska*. Hier wurde die Zytotoxizität von Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten ebenfalls in Abhängigkeit von den Alkylseitenketten und des Anions gegenüber HeLa-Zellen untersucht. Dabei wiesen Kationen mit längeren Alkyketten ebenfalls eine größere Zytotoxizität auf als Kationen mit kurzen Ketten. Dieser „side chain length effect“ begründet sich möglicherweise in der gesteigerten Lipophilie des Kations und der damit verbundenen Zellmembranpermeabilität.[44] Allerdings weisen Salze mit Alkoxyketten wie C_3H_6-O-CH_3 eine geringere Toxizität als deren Analoge mit *n*-Alkylketten auf, was sich mit zuvor gewonnener Erkenntnis hinsichtlich des Einflusses der Lipophilie deckt.[45]

Unter den Anionen erwies sich vor allem $[PF_6]^-$ als besonders zytotoxisch. Hierbei wird die Wirkung aber auf die Hydrolyse und die dabei entstehenden Produkte zurückgeführt. Der Einfluss des Anions konnte hierbei jedoch nicht eindeutig geklärt werden.[44]

Weitere Studien zeigen hingegen deutlich, dass die Toxizität von ILs von einigen Anionen enorm beeinflusst werden kann. Imidazoliumsalze mit Bis-[oxalato(2-)]borat-Anionen **6** (Abbildung 11) erwiesen sich im Vergleich mit ihren chloridhaltigen Analogen als wesentlich toxischer.



6

Abbildung 11. Konstitution von 1,3-Dialkylimidazolium-bis-[oxalato(2-)]boraten **6**.

Auch konnte erneut gezeigt werden, dass fluorierte Anionen ebenfalls eine erhöhte Toxizität aufweisen. Dies kann möglicherweise auf die Inhibition der Na^+-K^+-ATPase in der Zelloberfläche durch Hydrolyseprodukte zurückgeführt werden. Als eine weitere Erklärung, bezüglich der Wirkweise von hydrolysestabilen fluorierten Verbindungen wird der lipophile Charakter dieser Substanzen aufgeführt. Daraus resultieren eine erhöhte Zellmembranpermeabilität und Wechselwirkung mit physiologisch wichtigen Proteinen. Im Allgemeinen werden die toxikologischen Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit mit konventionellen Anionen jedoch hauptsächlich vom Kation der IL beeinflusst. Allerdings können auch diverse Anionen einen signifikanten Einfluss auf die Toxizität der IL haben.[46]
Obwohl die Toxizität der IL in einem kontrollierten, geschlossenen Prozess, wie etwa dem Einsatz in einer Batterie oder in einer Solarzelle, nur eine untergeordnete Rolle spielt, müssen auch die Folgen eines ungewollten, unkontrollierten Freisetzens der IL berücksichtigt werden. Dazu können auch solche industrielle Prozesse gezählt werden, bei denen beispielsweise durch Extraktion des Produktes aus der IL oder deren Regeneration weitere Lösungsmittel mit den toxischen Ionen in Kontakt kommen. Hierbei wären Zusammensetzungen mit geringerer Toxizität bzw. deren biologische Abbaubarkeit wünschenswert. Um dies zu realisieren, schlug *Jastroff* bereits 2005 vor, ILs zu synthetisieren, diese auf ihre biologische Verträglichkeit zu testen und dann gezielt nach Anwendungen für diese Substanzen zu suchen.[43] Ein weiterer Aspekt der beachtet werden muss, um dem Konzept der „Green Chemistry“ gerecht zu werden, ist der erwähnte Einsatz von biologisch abbaubaren Komponenten in den ILs. So erwiesen sich Estergruppen in den Alkylseitenketten von 1,3-Dialkylimidazolium-basierten

ILs bei Arbeiten von *Scammels* bzgl. biologischer Abbaubarkeit als besonders vorteilhaft. Weiter konnte bei Salzen mit Octylsulfat als Anion im Vergleich zu herkömmlichen Anionen ein deutlicher Anstieg der biologischen Abbaubarkeit beobachtet werden.[47] Der positive Einfluss der Estergruppe konnte auch bei quartären Pyridiniumsalzen beobachtet werden, obgleich hierbei kein Einfluss des Octylsulfats zu erkennen war.[48]

Die Atomökonomie und der ursprünglich von *Sheldon* eingeführte *E*-Faktor sind zwei wichtige Punkte, die bei der Diskussion, ob ionische Flüssigkeiten als „Green Chemistry" angesehen werden können, nicht zu vernachlässigen sind. Nur wenn die Synthese von ILs auf effizientem und umweltverträglichem Weg durchführbar ist, kann später tatsächlich von einem grünen, umweltschonenden Prozess gesprochen werden. Die Atomökonomie beschreibt das Verhältnis der Summe der Molekulargewichte der Produkte zu der Summe der Molekulargewichte aller eingesetzten Edukte. Da hierbei die Ausbeute der Reaktion nicht berücksichtigt wird, eignet sich diese Größe nicht gänzlich dazu, eine Aussage bzgl. der Umweltverträglichkeit der Synthese zu machen.

Der *E*-Faktor hingegen beschreibt das Verhältnis zwischen der Masse der bei der Reaktion entstandenen Abfallprodukte und der Masse des gewünschten, in dem Prozess hergestellten Produkts. Dieser liegt bei der Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid zwischen 0.106 und 0.005, abhängig vom molaren Überschuss (20 – 1 mol%) des bei der Alkylierung eingesetzten 1-Chlorbutans. Erst wenn dieser sehr kleine Werte annimmt, kann von einem umweltschonenden Prozess ausgegangen werden.[49] Zum Vergleich, der *E*-Faktor von Grundchemikalien liegt zwischen 1 und 5, der von Feinchemikalien zwischen 5 und 50 und der von Pharmazeutika zwischen 25 und 100.

Obwohl von ionischen Flüssigkeiten, wie zuvor diskutiert, Gefahren ausgehen, kann zusammenfassend festgehalten werden, dass deren positive Aspekte überwiegen. Durch überlegten Einsatz und nachhaltige Syntheserouten der ILs können diese Gefahren minimiert werden. Somit stellt diese Substanzklasse zu Recht eine grüne Alternative zu herkömmlichen Lösungsmitteln dar.

2.1.2.6 Elektrochemisches Verhalten

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch äußerst interessante elektrochemische Eigenschaften aus und finden daher mittlerweile Anwendung in elektronischen Bauteilen und Prozessen. Im Vergleich zu Wasser weisen sie mit bis zu 5 – 6 V ein rund fünfmal größeres elektrochemisches Fenster auf.[3] Dies, kombiniert mit ihrer chemischen Inertheit, ermöglicht

es, auch reaktive Metalle wie Magnesium aus derartigen Salzschmelzen abzuscheiden.[50] Weiter finden ionische Flüssigkeiten Einsatz in Lithiumbatterien und Brennstoffzellen. Dabei spielt vor allem wieder ihre chemische Inertheit eine Rolle, die meist durch fluorierte Anionen zustande kommt.[51] Wie in der Einleitung schon erwähnt und unter 2.3.3 noch ausführlicher diskutiert, werden sie auch in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzt.

Das elektrochemische Fenster, der elektrochemische Stabilitätsbereich der verwendeten IL, spielt bei allen elektrotechnischen Anwendungen eine zentrale Rolle. Wie schon bei den bereits diskutierten Eigenschaften wie Schmelzpunkt oder Viskosität nehmen auch hier wieder sowohl das Kation als auch das Anion Einfluss auf diese physikalische Größe. So werden Imidazoliumsalze mit Trifluoracetatanionen bereits bei niedrigeren Potentialen als solche mit Triflatanionen oxidiert. Bei der Reduktion kann ein Unterschied zwischen den Kationen beobachtet werden. Es ist davon auszugehen, dass die Reduktion von Imidazoliumionen mit der Acidität an C(2) korreliert. Demnach lassen sich an C(2) alkylierte Imidazoliumsalze erst bei größeren negativen Potentialen reduzieren.[27]

Ein anderer Aspekt ist die Leitfähigkeit der ionischen Flüssigkeit. Es konnte gezeigt werden, dass diese nicht nur von der Viskosität und der Ionengröße, sondern auch von Faktoren wie Dichte der Salzschmelze oder dem Molekulargewicht des Salzes abhängt.[27]

Hierbei wird erneut der große Vorteil von ionischen Flüssigkeiten deutlich. Die geeignete Kombination der Ionen ermöglicht auch hier ein auf die jeweilige Anwendung individuelles Anpassen der Eigenschaften, wie etwa das Anpassen der elektrochemischen Stabilität oder der Leitfähigkeit.

2.1.2.7 Handhabung

Allen den bisher aufgeführten technischen Anwendungen von ILs liegt deren gute Handhabbarkeit zugrunde. Die Tatsache, dass ionische Flüssigkeiten nur schwer brennbar sind (für nur wenige, exotische Ausnahmen trifft dies nicht zu), und dass sich auch aufgrund des sehr geringen Dampfdrucks keine explosiven Gasmischungen bilden können, vereinfacht die Verarbeitung deutlich. Somit kann beispielsweise auf Ex-geschützte Anlagen und weitere Sicherungsmaßnahmen diesbezüglich verzichtet werden. Eine dieser Ausnahmen ist die hypergolische Entzündung ionischer Flüssigkeiten. Dieser Vorgang wurde beim Kontakt von Dicyanamid-haltigen IL mit Salpetersäure beobachtet.[52] Da dieses Beispiel nur die Ausnahme bildet, kommt der hygroskopischen Eigenschaft und der Hydrolysestabilität von ILs hinsichtlich einer einfachen und sicheren Handhabung eine wesentlich größere Bedeutung

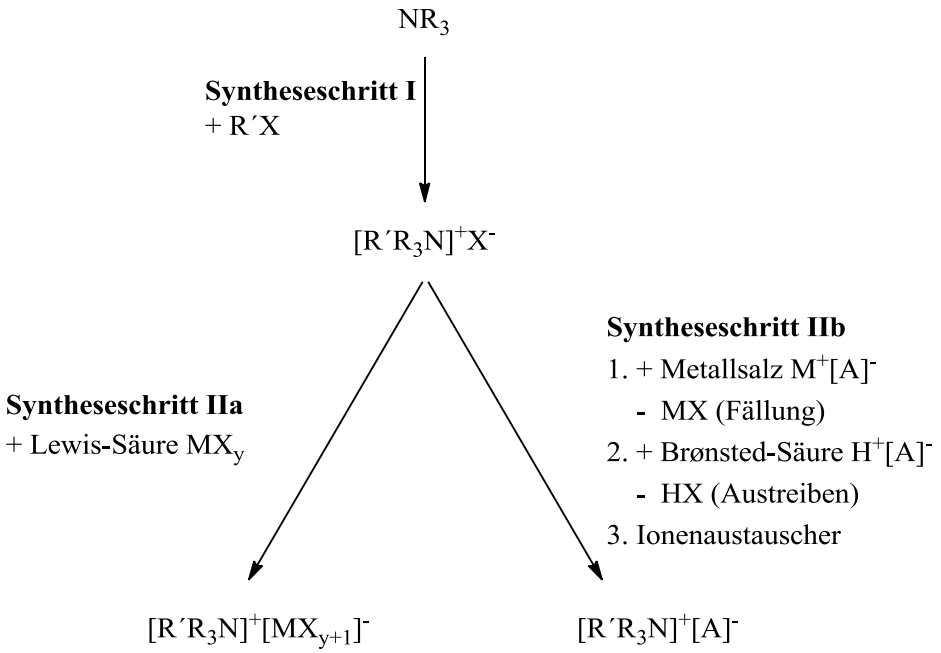
zu. Durch Anionen wie Nitrat, Trifluormethansulfonat, Triflat, Bistriflamid etc. können ILs mit hydrophobem Charakter erzeugt werden.[3,26] Hingegen reagieren Chloroaluminat-Anionen schon mit Spuren von Wasser zu Supersäuren.[26] Wie bereits im Unterpunkt Toxikologie angesprochen, können Hexafluorophosphat-Anionen ebenfalls hydrolysiert werden, was die Freisetzung von HF zur Folge hat. Diese Hydrolyseprodukte können, abgesehen von gesundheitsschädlichen Aspekten, wiederum ungewollten Einfluss auf die Anwendung nehmen oder gar zu Korrosion an der Apparatur führen.

Der Einfluss von Wasserspuren auf elektrochemische Anwendungen ist ebenfalls groß. Ein Einsatz hygroskopischer ILs bedarf daher unabhängig von der Hydrolysestabilität eines wesentlich höheren apparativen Aufwands, sowohl bei der Applikation der IL in das Bauteil, als auch während des Betriebs dessen.

2.1.3 Synthese von ionischen Flüssigkeiten

2.1.3.1 Allgemeine Synthesemethoden

Wie in den vorherigen Kapiteln mehrfach erwähnt, setzen sich ionische Flüssigkeiten aus einem Kation und einem Anion zusammen. Viele dieser einfachen, unfunktionalisierten ILs können in einem Schritt synthetisiert werden. Allerdings gibt es auch Salze, bei denen sowohl das Kation als auch das Anion aufgrund hoher Funktionalisierung separat hergestellt werden müssen und erst in einem anschließenden Ionenaustausch vereinigt werden können. Schema 3 gibt am Beispiel eines Amins einen Überblick über die Synthese von ionischen Flüssigkeiten. Auf die einzelnen Syntheseschritte wird in den folgenden Kapiteln explizit eingegangen.



Schema 3. Allgemeine Synthese einer ionischen Flüssigkeit am Beispiel eines Ammoniumsalzes, verändert nach Lit. [26].

2.1.3.2 Synthese des Kations – Quaternisierungsreaktion (Syntheseschritt I)

Der entscheidende Schritt bei der Synthese von einfachen ionischen Flüssigkeiten ist die Bildung des Kations. Dies gelingt in der Regel mittels Quaternisierung, meist eines Amins oder Phosphans. Als Alkylierungsreagenz (R´X) können hierfür beispielsweise Alkylhalogenide, Alkyltriflate, Alkyltosylate oder Alkylsulfonate eingesetzt werden. Die Variation des Alkylierungsreagenzes, also sowohl die Veränderung der Alkylkettenlänge und deren Struktur als auch die Variation der Abgangsgruppe, ermöglicht ein breites Spektrum an potentiellen Reaktionsprodukten.[22,26,53] Die wichtigsten und in der Literatur mitunter am häufigsten erwähnten Kationen sind in Abbildung 12 dargestellt.[26]

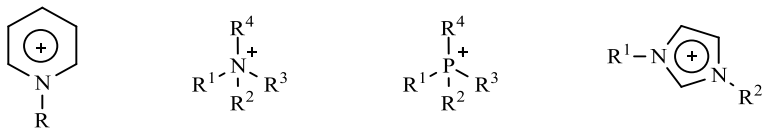


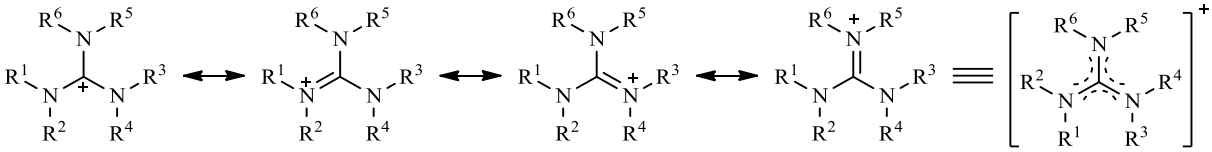
Abbildung 12. Beispiele mittels Quaternisierung hergestellter Kationen.

Die Variationsmöglichkeiten der Reste R und die damit verbundene Vielfältigkeit des Kations ist besonders bei Ammonium- und Phosphoniumionen gegeben. Diese Vielfältigkeit nimmt

bei den Imidazoliumkationen deutlich ab. Hierbei kann die Substitution via Quarternisierung nur noch an zwei Resten erfolgen. Allerdings zeichnet sich das Imidazoliumkation durch eine hervorragende Ladungsverteilung aus, was, wie bereits angesprochen (Schema 1), neben der asymmetrischen Struktur, einen enormen Einfluss auf den Schmelzpunkt des Salzes hat.

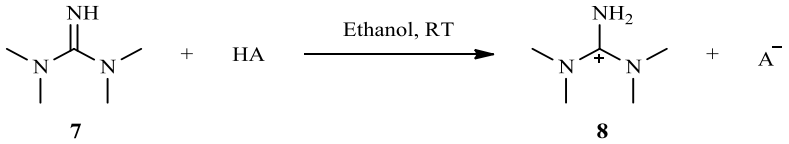
2.1.3.3 Synthese von Guandiniumkationen

Hinsichtlich der späteren Verwendung von Guanidiniumsalzen seien an dieser Stelle auch noch deren Synthese und elektronische Eigenschaften erwähnt. Insbesondere beim Hexaalkylguanidinium-Kation ist nicht nur eine hervorragende Ladungsverteilung, sondern auch aufgrund der Reste R^1 – R^6 zusätzlich eine große Variationsmöglichkeit gegeben (Schema 4).



Schema 4. Mesomere Grenzstrukturen des Hexaalkylguanidinium-Kations.

Wie in Schema 5 gezeigt, lassen sich Tetraalkylguanidinium-Kationen **8** einfach durch Protonierung des entsprechenden Guanidins **7** synthetisieren. Durch diese Säure-Base-Reaktion gelang es *Han* und Mitarbeitern, fünf neue ionische Flüssigkeiten, ausgehend von Tetramethylguanidin und der entsprechenden Brønsted-Säure, herzustellen.[54]



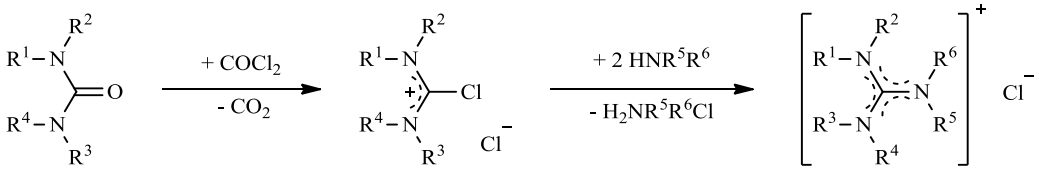
7 **8**

HA: CF_3COOH, $HClO_4$, CF_3SO_3H, HCOOH, $CH_3CH(OH)COOH$

Schema 5. Synthese von Tetramethylguanidinium-Kationen.

Die Synthese von Hexaalkylguanidinium-Kationen **11** gestaltet sich hingegen jedoch etwas aufwendiger. Diese lassen sich nicht über die zuvor angesprochene Quaternisierungsreaktion herstellen. Bei einer der bekanntesten Varianten wird ausgehend von Tetraalkylharnstoffen **9** mittels Phosgen, Phosphorylchlorid oder Oxalylchlorid zunächst die Carbonylgruppe

aktiviert. Die gebildeten Chlorformamidinium-Salze **10** können anschließend mittels *sec*-Aminen zu den gewünschten Hexaalkylguanidiniumchloriden **11** umgesetzt werden. Die in Schema 6 aufgeführten Reste, besonders für R^5 und R^6, geben nur einen Teil der tatsächlich einsetzbaren Amine wieder.[55] Dadurch wird die enorme Substitutionsmöglichkeit an diesen Hexaalkylguanidinium-Kationen erkennbar.



9 **10** **11**

R^1, R^2 = Me, Et, Bu
R^3, R^4 = Me, Et, Bu
R^5, R^6 = Me, Bu, Pent, *n*-Hex, *c*-Hex, Oct, Bn, Allyl, $CH_2CH_2OCH_3$

Schema 6. Synthese von Hexaalkylguanidiniumchloriden **11**.

2.1.3.4 Anionenmetathese (Syntheseschritt II)

Für die Anionenmetathese gibt es, wie in Schema 3 erkennbar, zwei Möglichkeiten.

2.1.3.4.1 Anionenmetathese via Lewis-Säure (Syntheseschritt IIa)

Einige Anionen von ionischen Flüssigkeiten können mit Lewis-Säuren reagieren. Das Verhältnis von ionischer Flüssigkeit zu Lewis-Säure ist hierbei für die Lage des Gleichgewichtes dieser Reaktion entscheidend. Durch weitere Addition der Lewis-Säure ist es möglich, weitere Addukte zu bilden und somit das Anion weiter zu variieren (Schema 7). Diese Reaktion kann beispielsweise bei Chloroaluminaten beobachtet werden.

$$[R'R_3N]^+ X^- + MX_y \rightleftharpoons [R'R_3N]^+ [MX_{y+1}]^-$$

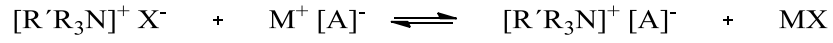
$$[R'R_3N]^+ [MX_{y+1}]^- + MX_y \rightleftharpoons [R'R_3N]^+ [M_2X_{2y+1}]^-$$

Schema 7. Anionenmetathese mittels Lewis-Säure.

2.1.3.4.2 Anionenmetathese via Ionenaustausch (Syntheseschritt IIb)

Für die Anionenmetathese via Ionenaustausch gibt es drei Möglichkeiten. So kann durch Zugabe von entsprechenden Metallsalzen ($M^+[A]^-$) zu einer Lösung der IL das in

Syntheseschritt I eingeführte Anion (X^-) in Form von MX ausgefällt, und dabei durch das gewünschte Anion A^- substituiert werden.



Schema 8. Anionenmetathese mittels Ionenaustausch.

Als Metallsalze werden hierbei vorzugsweise Silbersalze verwendet, da sie mit den herkömmlichen chloridhaltigen ILs schwerlösliche Niederschläge von AgCl bilden. Der entscheidende Nachteil dieser Silbersalze ist jedoch der hohe Preis. Allerdings können hierbei oftmals auch anorganische Salze eingesetzt werden, in der Hoffnung, dass sich das gebildete MX in dem verwendeten, organischen Lösungsmittel nicht löst und somit einfach entfernt werden kann. Auch ist bei der Bildung von hydrophoben ILs entweder eine wässrige Extraktion des entstandenen MX, oder eine organische Extraktion der gebildeten IL möglich.
Alternativ dazu können die IL auch mit Brønsted-Säuren umgesetzt werden (Syntheseschritt IIb 2.). Dabei setzt die stärkere Säure die schwächere, hier HX, aus ihrem Salz frei, und ermöglicht somit ebenfalls einen Anionenaustausch.
Die in Schema 3 unter Syntheseschritt IIb als dritte Möglichkeit aufgezeigte Variante für eine Anionenmetathese verwendet einen Ionenaustauscher. Hierbei wird auf das allgemeine Prinzip eines Ionenaustauschers zurückgegriffen. Das Ionenaustauscherharz, meist in Granulat- oder Gelform, besteht aus verzweigten organischen Polymeren mit funktionellen, ionischen Gruppen und dazugehörigem Gegenion. Der Ionenaustauscher kann gezielt mit dem gewünschten Gegenion $[A]^-$ beladen werden, um somit das in der IL ursprünglich enthaltene Anion X^- zu ersetzen. Anschließend wird die IL in einem Lösungsmittel gelöst und durch das Ionenaustauscherharz geleitet. Hierbei stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Ionen A^- bzw. X^- und der funktionellen Gruppe am Polymer des Ionenaustauschers ein. Dieses Gleichgewicht ist entscheidend für den Erfolg der Methode. Nur wenn das auszutauschende Anion X^- selektiv an das Harz gebunden wird, kann ein erfolgreicher Austausch stattfinden.
Mit diese Methode können ILs mit anorganischen Anionen wie BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, oder NO_3^-, aber auch mit organischen Anionen, wie Saccarinat, Acesulfamat oder Octylsulfat hergestellt werden.[26,56]
Unabhängig von der Art der Metathese ist immer auf die Reinheit der entstandenen ionischen Flüssigkeit zu achten, da schon geringe Spuren an $M^+[A]^-$ bzw. $H^+[A]^-$ oder MX die Eigenschaften der Salzschmelze beeinflussen können.

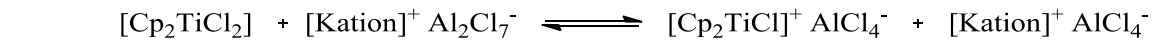
Diese Übersicht der Darstellung von ionischen Flüssigkeiten zeigt einmal mehr die Vielfältigkeit dieser Substanzklasse. Es kann sowohl das Kation als auch das Anion speziell auf die gewünschten Eigenschaften der herzustellenden ionischen Flüssigkeit abgestimmt werden. Im letzten Schritt, der Anionenmetathese, werden diese beiden Komponenten vereinigt. Hierbei können natürlich auch kommerziell verfügbare Kationen mit maßgeschneiderten Anionen kombiniert werden.

2.1.4 Anwendung von ionischen Flüssigkeiten

Aufgrund der bisher diskutierten Eigenschaften von ILs und der Option, diese gezielt beeinflussen zu können, ist es nicht verwunderlich, dass ionische Flüssigkeiten Anwendung in vielen unterschiedlichen Bereichen finden. Das Spektrum dieser Anwendungen reicht vom Einsatz als alternatives und „grünes“ Lösungsmittel für chemische Reaktionen über die Verwendung in der Übergangsmetall- und Biokatalyse, der Elektrochemie und der Analytik bis hin zu pharmazeutisch aktiven Applikationen.[1,2] Diese Fülle an Prozessen und Anwendungen macht es unmöglich, in den nachfolgenden Kapiteln explizit auf alle einzugehen. Jedoch sollen einige der bekanntesten Prozesse vorgestellt werden, um die Vielseitigkeit von ILs erneut zu verdeutlichen und einen kleinen Einblick zu geben.

2.1.4.1 Synthesen in ionische Flüssigkeiten

Eine der Hauptanwendungen von ionischen Flüssigkeiten ist der Einsatz als alternative Lösungsmittel und somit der Ersatz von herkömmlichen, organischen Lösungsmitteln. Die Vorteile liegen hierbei neben ihren physikalischen Eigenschaften, wie dem vernachlässigbar geringen Dampfdruck, auch darin, dass ILs ein polares, schwach koordinierendes Medium für Übergangsmetallkatalysatoren darstellen können. ILs, hergestellt aus einem halogenidhaltigen Salz und einer entsprechenden Lewis-Säure, können zusätzlich als Co-Katalysatoren agieren. Hierbei wird in vielen Fällen die Lewis-Säure Eigenschaft der IL ausgenutzt, um den neutralen Präkatalysator in die dazugehörige, aktive, kationische Form zu überführen.[26,57] Dies ist in Schema 9 am Beispiel von $[Cp_2TiCl_2]$ als Präkatalysator und einer Chloroaluminat-basierenden IL gezeigt.

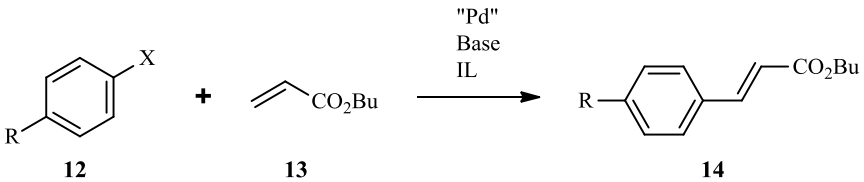


Schema 9. Aktivierung des Präkatalysators mittels IL, verändert nach Lit. [26].

Mittlerweile dienen ILs als Reaktionsmedium für Hydrierungen, Oxidationen, Hydroformylierungen, *Heck*-Reaktionen, Alkoxycarbonylierungen, *Trost-Tsuji*-Kupplungen, Ringschlussmetathesen, *Suzuki*-Kupplungen, *Diels-Alder*-Reaktionen, *Friedel-Crafts*-Reaktionen und andere.[26,57] Stellvertretend für die vielen in ionischen Flüssigkeiten durchführbaren Reaktionen sollen die *Heck*-Reaktion, die Oxidation von organischen Verbindungen und die *Diels-Alder*-Reaktion nachfolgend genauer erläutert werden.

2.1.4.1.1 *Heck*-Reaktion

Bereits im Jahre 1996 berichtete *Kaufmann* und Mitarbeiter von einer in geschmolzenem Tetraalkylammonium- und Tetraalkylphosphoniumbromid durchgeführten palladiumkatalysierten *Heck*-Reaktion. In dieser ionischen Flüssigkeit gelang mitunter die Umsetzung von *p*-subsituiertem Brombenzol (**12**) mit *n*-Butylacrylat (**13**) zur entsprechend substituierten Zimtsäure **14** mit moderaten bis hohen Ausbeuten. Es wird angenommen, dass die ionische Flüssigkeit einen stabilisierenden Effekt auf den Palladiumkatalysator hat, da in den meisten Reaktionen auch nach vollständigem Umsatz kein Niederschlag von Palladiumclustern beobachtet werden konnte. Nachdem das Produkt destillativ entfernt wurde, konnte der Rückstand aus IL und Katalysator noch für zwei weitere Katalysezyklen verwendet werden.[58]



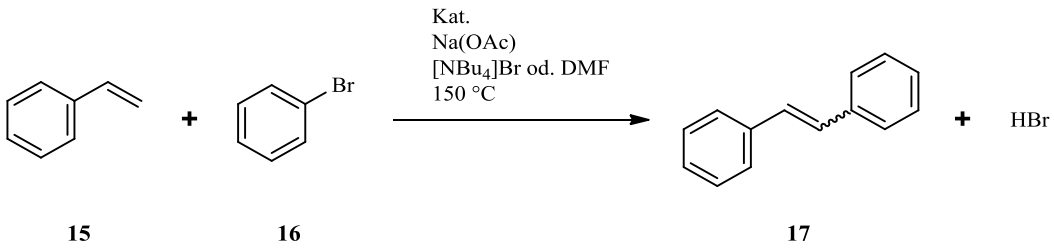
12 **13** **14**

R = H, OMe, NO_2
X = Br, Cl

Schema 10. Palladium katalysierte *Heck*-Reaktion in einer Tetraalkylammonium- und Tetraalkylphosphoniumbromid-basierten IL.

Die Arbeiten von *Böhm* und *Herrmann* zeigten, dass die *Heck*-Reaktion in geschmolzenem Tetrabutylammoniumbromid i.d.R. besser als in herkömmlichen, organischen Lösungsmitteln, wie DMF, abläuft. So konnte beispielsweise durch den Wechsel von DMF zu Tetrabutylammoniumbromid als Lösungsmittel die Ausbeute bei der Pd-katalysierten Reaktion von Styrol (**15**) mit Brombenzol (**16**) zu Stilben (**17**) von 20% auf 99% gesteigert

werden (Schema 11). Als Katalysator diente hierbei Diiodo-bis(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)-palladium(II).[59]

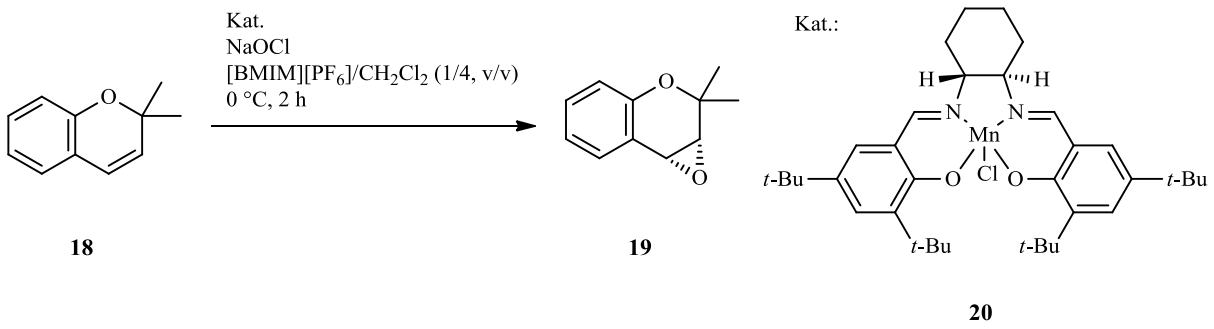


Schema 11. Palladium-katalysierte *Heck*-Reaktion in geschmolzenem Tetrabutlyammoniumbromid.

Earle, *Seddon* und Mitarbeiter führten eine *Heck*-Kupplung in [BMIM][PF_6] durch. Die Besonderheit war hierbei die dreiphasige Aufarbeitung durch Zugabe von Wasser und Hexan. Die Produkte lösten sich in Hexan, das salzartige Nebenprodukt, die protonierte Base, löste sich in Wasser und der Katalysator verblieb in der ionischen Flüssigkeit.[60]

2.1.4.1.2 Oxidation

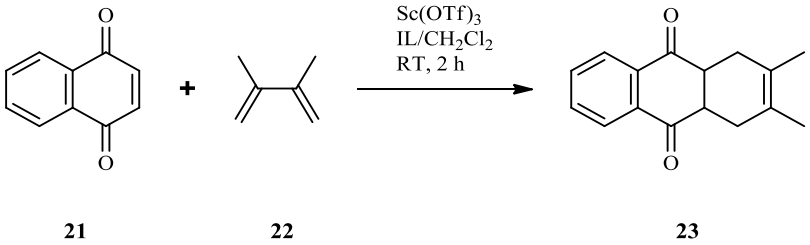
Durch den Einsatz einer Mischung bestehend aus [BMIM][PF_6] und CH_2Cl_2 als Lösungsmittel gelang es *Song* und *Roh* die Reaktionszeit bei der asymmetrischen *Jacobsen*-Epoxidierung von 2,2-Dimethyl-*2H*-1-benzopyran (**18**) deutlich zu reduzieren (Schema 12). Hierbei wurde bereits nach 2 Stunden ein maximaler Umsatz von 86% erreicht. Ohne Zugabe des Imidazoliumsalzes wurde dies erst nach 6 Stunden erzielt. Des Weiteren erlaubt die IL ein einfaches Recycling des chiralen Mn(salen)-Katalysators **20**, ohne dass dieser modifiziert werden musste. Dazu wurde die organische Phase zuerst mit Wasser gewaschen, das Produkt mittels Hexan extrahiert und der in der IL verbleibende Katalysator für nachfolgende Reaktionen wiederverwendet. In den folgenden fünf Wiederholungen der Reaktion mit dem recycelten Katalysator sank die Ausbeute jedoch von 86% auf 53% ab. Auch wurde ein Rückgang der Enantioselektivität von 96% auf 88% *ee* beobachtet. Dies konnte durch die langsame Zersetzung des Katalysators erklärt werden.[61]



Schema 12. *Jacobsen*-Epoxidierung in einer Mischung aus [BMIM][PF_6] und CH_2Cl_2.

2.1.4.1.3 *Diels-Alder*-Reaktion

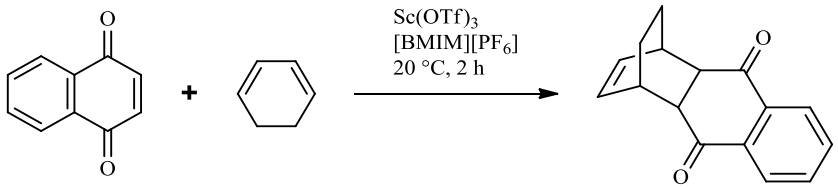
Bereits 1989 berichteten *Jaeger* und *Tucker* von einer in [$EtNH_3$][NO_3] durchgeführten *Diels-Alder*-Reaktion von Cyclopentadien und Methylacrylat. Zwar lag die Ausbeute und Stereoselektivität unter den in Wasser erreichten Werten, dennoch konnte damit gezeigt werden, dass auch eine *Diels-Alder*-Reaktion in einer solch einfachen IL durchgeführt werden kann.[62] Allerdings gelang es auch, *Diels-Alder*-Reaktionen mit höheren Ausbeuten und höherer Enantioselektivität in ILs, verglichen mit Wasser oder Dichlormethan, durchzuführen. Die in Schema 13 dargestellte Reaktion läuft in Dichlormethan mit einer ernüchternden Ausbeute von nur 22% ab. Bereits durch Zusatz von 1 Äquiv. [BMIM][PF_6] konnte dies auf über 99% gesteigert werden. Beim Einsatz der reinen IL als Lösungsmittel lag die Ausbeute unabhängig vom Anion ebenfalls bei über 99%.



Schema 13. *Diels-Alder*-Reaktion von 1,4-Naphthochinon mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien in einer Mischung aus [BMIM][PF_6] und CH_2Cl_2 bzw. reinem [BMIM][PF_6].

Im Rahmen dieser Arbeit konnte auch gezeigt werden, dass durch Einsatz von [BMIM][PF_6] als Lösungsmittel die Enantioselektivität deutlich gesteigert werden konnte. Bei der in Schema 14 abgebildeten Reaktion lag das endo:exo-Verhältnis bei Verwendung von

Dichlormethan als Lösungsmittel bei 94:6. Durch den Einsatz der Imidazolium-basierten IL konnte dies bei einer Ausbeute von 94% auf >99:1 gesteigert werden.[63]



21 **24** **25**

Schema 14. *Diels-Alder*-Reaktion von 1,4-Naphthochinon mit Cyclohexa-1,3-dien in [BMIM][PF_6].

Diese Reaktionen belegen einmal mehr das vielseitige Anwendungsspektrum von ILs. Da sie in diesen Beispielen nicht nur als Lösungsmittel fungieren, sondern auch durch Stabilisation des Katalysators Einfluss auf die Reaktion nehmen können, ist ihre Verwendung in der Synthesechemie mittlerweile zu Recht etabliert. Des Weiteren wird durch Verwendung von ILs ein Recycling der oftmals sehr teuren Katalysatoren erst ermöglicht oder zumindest vereinfacht. Dies rechtfertigt auch die meist etwas höheren Anschaffungskosten verglichen mit herkömmlichen organischen Lösungsmitteln.

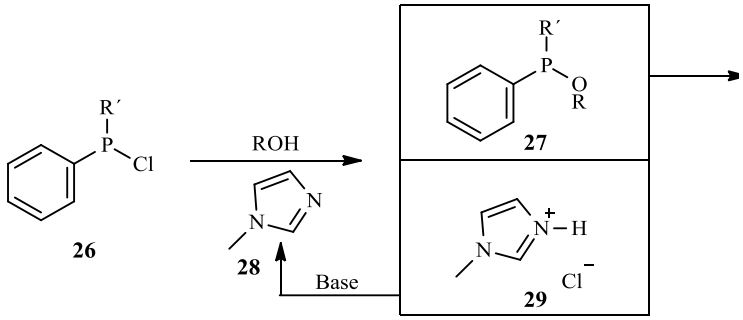
2.1.4.2 Anwendungen in industriellen Prozessen

Die Anwendung von ionischen Flüssigkeiten in industriellen Prozessen nimmt immer mehr zu. Gerade bei neuen Prozessen ist ihre Verwendung von besonderem Interesse, da der Prozess bereits in der Planung auf die Vorteile oder Anforderungen, die der Einsatz von ILs mit sich bringt, abgestimmt werden kann. Nachfolgend soll ein grober Einblick in einige der bekanntesten industriell durchgeführten Synthesen bzw. industriellen Prozesse unter Verwendung von ILs gegeben werden.

2.1.4.2.1 BASIL™-Prozess

Das Paradebeispiel für den erfolgreichen Einsatz von ILs in großtechnischen Synthesen ist der in Schema 15 gezeigte BASIL™ (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids) Prozess der Firma BASF. Dabei wird der bei der Synthese von Alkoxyphenylphosphinen **27**, welche als Fotoinitiatoren bei der Härtung von Lacken und Druckfarben Verwendung finden, abgespaltene Chlorwasserstoff mittels Base abgefangen. Zunächst wurde hierfür Triethylamin verwendet, was als Triethylammoniumchlorid in Festform abgetrennt werden musste. Die

Verwendung von 1-Methylimidazol (**28**) als Base führt zu 1-Methylimidazoliumchlorid (**29**), einer ionischen Flüssigkeit, die sich bereits ab 80 °C als eigene, flüssige Phase separiert und somit einfach abgetrennt werden kann. Diese Tatsache erlaubt einen kontinuierlichen Betrieb, wohingegen ein Abtrennen eines Feststoffes, hier das Ammoniumsalz, in der Regel zu einem wesentlich aufwendigeren Batch-Betrieb führt. Durch diesen Wechsel der Base konnte sowohl der Reaktor verkleinert, als auch der Durchsatz erhöht werden, was in Kombination einer Steigerung von 8 kg m^{-3} h^{-1} auf 690000 kg m^{-3} h^{-1} entspricht. Zusätzlich konnte die Ausbeute von 50 auf 98% gesteigert werden. Mittels Base kann das protonierte Imidazol **29** wieder recycelt werden.[3,64]



Schema 15. BASIL™-Prozess verändert nach Lit. [3].

2.1.4.2.2 Difasol/Dimersol-Prozess

Die Dimerisierung von Propen (Dimersol-G) und Buten (Dimersol-X) sind zwei wichtige industrielle Prozesse, da die entstehenden Dimere wertvolle Verbindungen darstellen. So werden die Isohexene beispielsweise als Additiv in Benzin eingesetzt, um die Octanzahl zu erhöhen. Die ausgehend von Buten hergestellten Isooctene können hydroformyliert werden und finden als Dialkylphthalate Verwendung als Weichmacher in PVC-Kunststoffen. Die jährliche Produktionsmenge liegt bei den Isohexenen bei 3.5 Mio Tonnen, von den Isooctenen werden ca. 0.4 Mio Tonnen produziert.[65] Als Katalysatoren werden hierfür Nickelkomplexe der Form $[LNiCH_2R´][AlCl_3]$ ($L = PR_3$) eingesetzt.

Beim Difasol-Prozess entsteht zusätzlich durch Verwendung einer Alkylimidazoliumchloraluminat-Schmelze als Lösungsmittel zwischen -15 und 5 °C ein zweiphasiges System aus Produkt und ionischer Flüssigkeit. Da der Katalysator in der IL zurückbleibt, können die Produkte sehr einfach abgetrennt werden. Diese am „Institut Français du Pétrole“ durchgeführte Weiterentwicklung des Dimersol-Prozesses bringt aber noch weitere Vorteile mit sich. Der Katalysator weist in dieser Variante eine höhere Aktivität

auf, wodurch weniger Nickel-basierte Verbindungen als Katalysator eingesetzt und anschließend entsorgt werden müssen. In Kombination mit der auf ein Zehntel gesenkten Reaktorgröße im Vergleich zur herkömmlichen Variante stellt dies eine deutliche Kostensenkung für den gesamten Prozess dar. Basierend auf der verringerten Reaktorgröße begründet sich auch das reduzierte Sicherheitsrisiko. Des Weiteren werden, auch beim Einsatz von geringen Alkenkonzentrationen, höhere Ausbeuten erzielt und auch weniger reaktive Alkene zur Reaktion gebracht.[3,65]

2.1.4.2.3 Einsatz von ILs als Additive

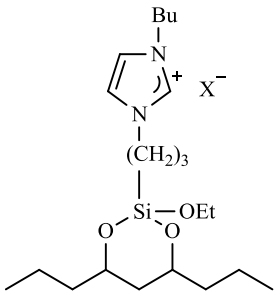
Neben den beiden bereits vorgestellten industriellen Prozessen, bei denen ILs primär als Lösungsmittel eingesetzt werden und sich zusätzlich positiv auf die Aktivität des Katalysators auswirken, gibt es auch Anwendungen, bei denen ILs als Additive beigemischt werden. Die Evonic Degussa GmbH (bis Ende 2006 Degussa AG) setzt ILs als sekundäres Dispergiermittel den Pliolite®-Farbpigment-Systemen zu und vertreibt diese neuen Kombinationen unter dem Namen TEGO® Dispers. Durch Zusatz der ILs werden die Pigmente in den Dispersionen besser stabilisiert, was eine erhöhte physikalische Robustheit und Farbstabilität mit sich bringt. Dies wird auch durch den sog. *Rub-out-test* bestätigt. Bereits ein Zusatz von 0.4 – 2% an IL zu der Farbpigment-Dispersion kann die Farbintensität mancher Systeme deutlich verbessern. Des Weiteren können durch Addition von geeigneten ILs die herkömmlichen wasserbasierten Pigment-Pasten für alle Typen von Farbe oder Beschichtungen verwendet werden. Dadurch kann der Anteil an herkömmlichen organischen Lösungsmitteln in diesen Systemen weiter reduziert werden.[3,66]

2.1.4.3 SILP-Katalyse

Wie in einigen Reaktionen zuvor bereits erläutert, werden die ILs oftmals als Lösungsmittel sowohl für den Katalysator, als auch für die Reaktanden genutzt. Bei einer homogenen Katalyse in einem zweiphasigen Flüssig-flüssig-System aus IL und organischen Lösungsmitteln ist allerdings eine optimale Durchmischung erforderlich, da die Viskosität der IL den Massetransport limitieren kann. Ohne diese Durchmischung wäre die Kontaktfläche zwischen den beiden Phasen so gering, dass nur ein kleiner Teil des in der IL gelösten, teuren Übergangsmetallkatalysators mit den in der anderen Phase gelösten Edukte in Kontakt treten und somit die Reaktion katalysieren könnte. Durch eben diese Durchmischung gelingt es, kleinere Tröpfchen der IL in dem organischen Lösungsmittel, und umgekehrt, zu erzeugen

und somit die aktive Kontaktoberfläche zu vergrößern. Allerdings werden hierfür dennoch große Mengen an IL benötigt. Die damit oftmals verbundenen hohen Kosten widersprechen der Idee durch Verwendung von IL einen Prozess ökonomischer zu gestalten. Des Weiteren wäre der Einsatz eines festen, fixierten Katalysators hinsichtlich der erleichterten Produktabtrennung und kontinuierlichen Durchführung, beispielsweise in einem Festbettreaktor, von Vorteil. Daher wurde hierfür ein heterogenisierter Typ der homogenen IL-Katalyse, bekannt als „Supported Ionic Liquid Phase“ (SILP), entwickelt. Dabei wird ein dünner Film der IL mit dem Katalysator via Physisorption oder kovalenter Anbindung auf einer porösen Trägersubstanz mit großer Oberfläche immobilisiert und die Edukte darüber geleitet. Aufgrund der Polarität verbunden mit der Nichtflüchtigkeit der IL kann sichergestellt werden, dass der Katalysator auch in einem kontinuierlichen Betrieb in dem IL-Film zurückbleibt. Allerdings muss erwähnt werden, dass sich der Einsatz von SILP-Katalysatorsystemen meist auf Reaktionen in der Gasphase bzw. von Gasen beschränkt. Bei Reaktionen von Flüssigphasen reicht schon eine minimale Löslichkeit der IL in dem entsprechenden Edukt/Produktgemisch aus, um entweder den Katalysator aus der immobilisierten IL herauszulösen, oder im schlimmsten Falle die gesamte immobilisierte Schicht von dem Trägermaterial abzulösen.[67]

Mehnert und weiteren Mitarbeitern der Firma *ExxonMobil* gelang es im Jahre 2002, eine Imidazolium-basierte IL über Silylether an Kieselgel zu binden (Abbildung 13).



X = BF_4, PF_6

30

Abbildung 13. Auf Kieselgel immobilisierte Imidazolium-basierte IL.[68]

Anschließend wurde dieser Schicht der Rhodium-Katalysator über eine acetonitrilische Lösung hinzugefügt, und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Mit diesem System gelang die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Hexen. Dabei zeigten die so eingesetzten Katalysatoren höhere Aktivitäten als vergleichbare Zweiphasensysteme. Allerdings kam es

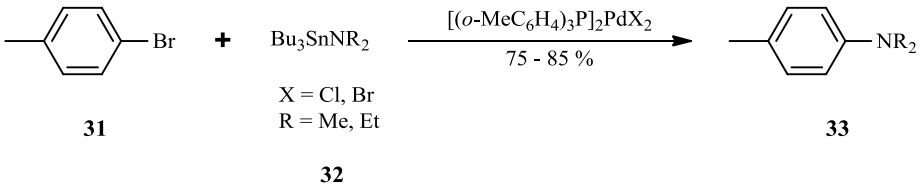
bei hohen Umsätzen auch zum Auswaschen des Metalls von bis zu 2.1 Mol% in die Produktphase. [68]

Mittels dieser SILP-Katalyse gelangen neben beschriebener Hydroformylierung auch Rh-katalysierte Hydrierungen, Pd-katalysierte *Heck*-Reaktionen und Rh-, Pd- und Zn-katalysierte Hydroaminierungen.[69]

2.2 *Buchwald-Hartwig*-Aminierung

In vorliegender Arbeit werden einige Aminierungsreaktionen mittels Pd-katalysierter *Buchwald-Hartwig*-Kreuzkupplung durchgeführt. Deshalb soll auf diese übergangsmetallkatalysierte Reaktion näher eingegangen werden. Aufgrund der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten und den oftmals nur sehr schwer zugänglichen Reaktionsprodukten wurde diese Reaktion in den letzten Jahren sehr intensiv untersucht und weiterentwickelt. Daher soll nachfolgend nur auf die Entstehung, den Mechanismus und ausgewählte Beispiele eingegangen werden, um einen groben Überblick über diesen Teil der modernen Synthesechemie zu geben.

Im Jahre 1994 entwickelten *Buchwald*[70] und *Hartwig*[71] unabhängig voneinander Pd-katalysierte Reaktionen von Aminostannanen **32** mit unterschiedlich substituiertem Brombenzol **31** zu den entsprechenden Aminen **33** (Schema 16). Der Vorteil der von *Guram* und *Buchwald* entwickelten Variante bestand darin, dass die instabilen und wasserempfindlichen Zinnamide *in situ* hergestellt wurden.

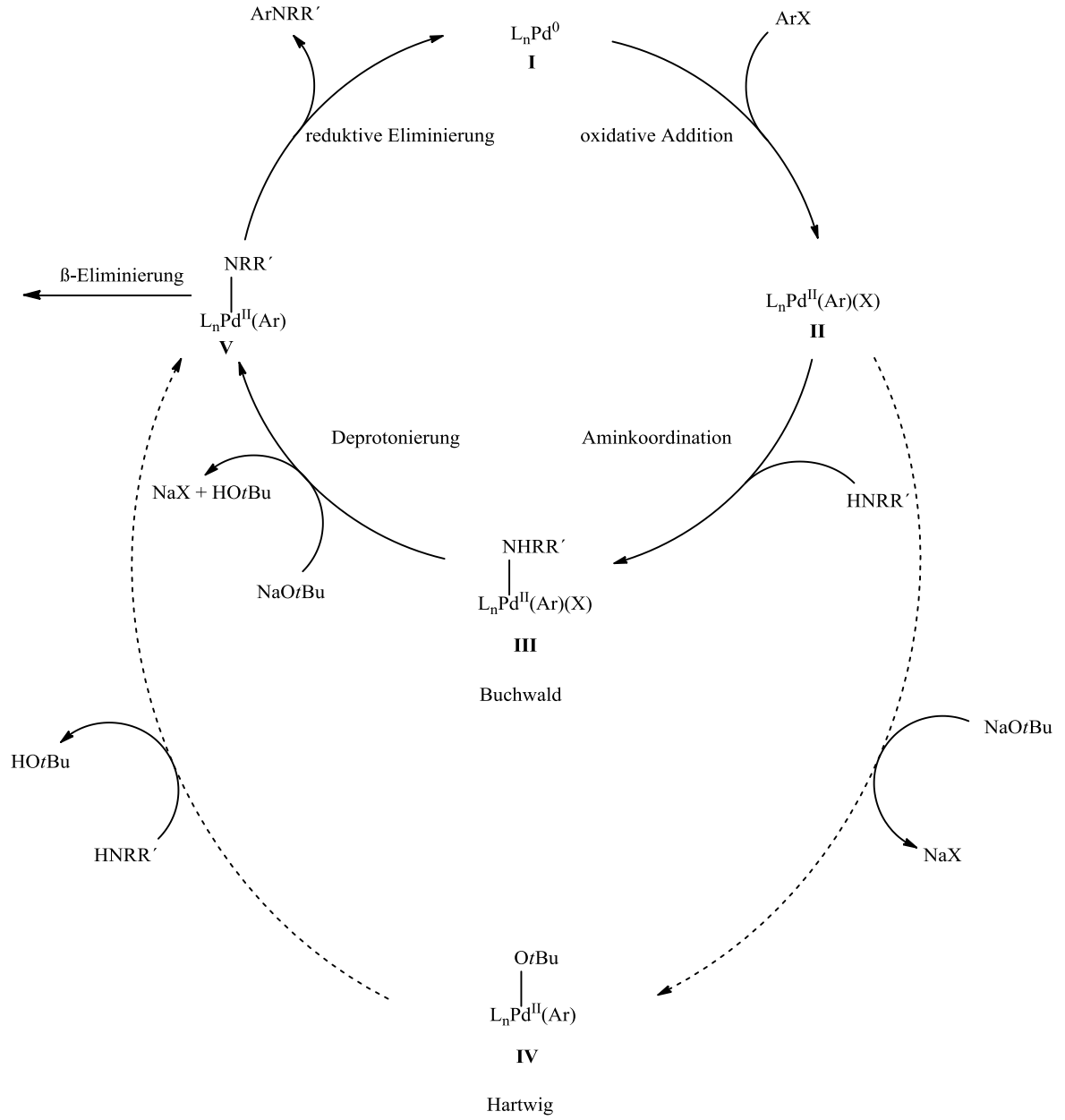


Schema 16. Palladium-katalysierte Reaktion von *p*-Bromtoluol mit Aminostannanen.[71]

In nachfolgenden Arbeiten, vor allem bei der Aufklärung des Mechanismus, stellte sich jedoch heraus, dass keinerlei Zinnverbindungen für die Pd-katalysierte Bildung von Arylaminen vonnöten sind. Beide Gruppen entwickelten diese Reaktion unabhängig voneinander zu einer zinnfreien Variante weiter.[72,73] Der Vorteil dieser Weiterentwicklung bestand neben dem Verzicht auf toxische Zinnverbindungen auch in der erleichterten

Aufreinigung des Reaktionsgemisches und der nun auch auf primäre Amine anwendbaren Reaktion.[72] Diese Weiterentwicklung beschreibt die Umsetzung eines Arylhalogenids, -triflats oder -tosylats mit primären und sekundären Aminen in Gegenwart einer im stöchiometrischen Überschuss zugefügten Base wie beispielsweise Natrium-*tert*-butoxid. Als Katalysator dient in der Regel ein Palladium-Phosphankomplex, wobei Pd in der Oxidationsstufe 0 vorliegt.[72,74,75] Dieser Katalysator-Ligandkomplex wird meist aufgrund seiner Empfindlichkeit gegenüber Licht und/oder Luft aus Pd(II)-Präkatalysatoren wie $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ oder $Pd(OAc)_2$ und den dazugehörigen Liganden wie PPh_3 oder *t*-Bu_3P *in situ* gebildet.[76] Neben dem häufig verwendeten Toluol werden auch andere organische Lösungsmittel, wie THF, Dioxan oder DMSO, eingesetzt. Es wurden auch schon *Buchwald-Hartwig*-Aminierungen in ionischen Flüssigkeiten, wie beispielsweise Phosphoniumsalzen, erfolgreich durchgeführt.[77]

Da sich die Vorschläge zum Mechanismus der Reaktion von *Buchwald* und *Hartwig* etwas unterscheiden, sind in nachfolgendem Schema beide vereinigt dargestellt.



Schema 17. Vorgeschlagener Katalysezyklus für die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung, verändert nach Lit. [72,74,75,78].

In beiden mechanistischen Überlegungen beginnt der Katalysezyklus mit der oxidativen Addition. Dabei wird das Pd des zuvor aus einer Pd-Quelle *in situ* gebildeten, oder direkt eingesetzten Katalysators L_nPd^0 (**I**), in die Kohlenstoff-Halogenatombindung insertiert, wodurch sich der quadratisch planare Komplex **II** bildet. Danach unterscheiden sich die Mechanismen in folgenden Punkten. In der Variante von *Buchwald* bildet sich durch die Aminkoordination eines primären oder sekundären Amins ein quadratisch pyramidaler Komplex **III** aus. Dieser wird im Anschluss durch eine Base in den Komplex **V** überführt. *Hartwig* hingegen geht zunächst von dem Angriff der Base und Bildung von **IV** aus, und erst

anschließend von der Aminkoordination unter Abspaltung der protonierten Base HO*t*Bu. Der letzte Schritt, die reduktive Eliminierung ist jedoch bei beiden Varianten wieder gleich. Hierbei wird die C-N Bindung ausgebildet, das Kupplungsprodukt ArNRR´ abgespalten und der Katalysator für weitere Zyklen zurückgebildet.

Der Ligand L_n spielt bei diesem Katalysezyklus eine zentrale Rolle. So kann durch geeignete Wahl sowohl der Schritt der oxidativen Addition beschleunigt, als auch die ungewünschte ß-Hydrideliminierung zurückgedrängt bzw. verhindert werden.[78] Als Auswahlkriterium hierfür wird oftmals der *Tolman*-Winkel[79], der Kegelwinkel des Liganden, angeführt. Neben den sterischen Einflüssen kommen aber auch elektronische Faktoren zum Tragen. Gute σ-Donorliganden, wie beispielsweise Trialkylphosphane, weisen oftmals einen höheren *Tolman*-Winkel auf, erhöhen aber die Elektronendichte am Pd-Zentrum und erleichtern somit die oxidative Addition. Für die Wahl eines geeigneten Liganden müssen demnach immer beide Faktoren berücksichtigt werden.[80]

2.3 Farbstoffsensibilisierte Solarzelle

2.3.1 Geschichtlicher Rückblick zur Photovoltaik

Die Entwicklung der photovoltaischen Solarzelle beginnt nach der Erforschung der Diode. *Schottky* erkannte 1938 das Prinzip der „Sperrschicht“, heute „Verarmungsschicht“ genannt, woraus er die Dioden-Kennlinie entwickelte. Erst 10 Jahre später, 1948, reichten *Ohl, Bell Telephone Labs*., ein Patent für ein lichtempfindliches, Silizium-basiertes Bauteil ein. 1949 stellten *Shockley, Bell Labs*., eine Halbleiter-Halbleiter-Diode aus unterschiedlich dotiertem Germanium vor. Darauf aufbauend wurde von *Chapin, Fuller* und *Pearson* 1954 die erste funktionsfähige pn-Siliziumsolarzelle vorgestellt. Im selben Jahr stellten *Reynold, Leies* und *Marburger* eine Cadmiumsulfid-Solarzelle vor. Mit der von *Gremmelmeier* 1995 entwickelten Galliumarsenid-Solarzelle endeten die ersten Forschungsjahre auf diesem Gebiet. Da die Aufreinigung des einkristallinen Siliziums einen erheblichen Aufwand mit sich brachte, beschränkte sich die Anwendung zunächst auf die Raumfahrt und die Stromversorgung von Nachrichtensatelliten. Dies änderte sich mit der Energiekrise Anfang der siebziger Jahre. 1974 zeigten *Spear* und *Lecomber* die Dotierung von dünnen Schichten aus amorphem Silizium. Damit bauten *Carlson* und *Wronksy* 1976 Dünnschicht-Solarzellen aus amorphem Silizium und erreichten hierbei Wandlungswirkungsgrade von rund 8%. Auf den von *Authier* 1977 vorgestellten tiegelgegossenen Siliziumblöcken und den von *Fischer*

und *Pschunder* daraus entwickelten polykristallinen Solarzellen basieren bis heute die Standardbauelemente der PV-Generatoren. Damit wurden Wirkungsgrade von rund 18% erreicht.[81]

Eine wesentliche Weiterentwicklung dieses Themengebietes wurde durch den Einsatz von organischen Komponenten, in der sogenannten Organic Photovoltaik (OPV), erreicht. Hierbei sind vor allem die Bulk-Hetero-Junction Polymer-Solarzelle und die von *Grätzel* und Mitarbeiter 1991 vorgestellte farbstoffsensibilisierte Solarzelle (DSSC, Dye-sensitized solar cell), auch Grätzel-Zelle genannt, zu erwähnen. In diesen organischen Solarzellen wird das aufgrund des energetisch aufwendigen Herstellungsverfahrens teure Silizium durch organische Verbindungen ersetzt.[4] Dadurch stellt diese Technologie eine wesentlich ökonomischere Variante dar, um das Sonnenlicht in elektrischen Strom umzuwandeln. Eine wichtige Kenngröße der Photovoltaik ist die sog. „Energy payback time“ oder auch „Erntezeit“ genannt. Diese beschreibt den Zeitraum, über den eine Solarzelle in Betrieb sein muss, um die bei ihrer Herstellung aufgewendete Energiemenge wieder zu produzieren. Bei den organischen Solarzellen liegt dieser Wert, abhängig von der geographischen Lage, bei einer Ausrichtung gegen Süden mit 0.5 – 1.5 Jahren wesentlich unter dem von herkömmlichen, Silizium-basierten Solarzellen.[82] Des Weiteren zeichnen sich diese Solarzellen durch ihr geringes Gewicht und hohe Flexibilität aus, was den Einsatzbereich deutlich erweitert. In erster Linie erschließt die Grätzel-Zelle aufgrund ihrer Transparenz neue Einsatzbereiche, wie an Fassaden oder als getönte Fenster, die bisher noch nicht hatten berücksichtigt werden können. Da die Wirkungsgrade dieser farbstoffsensibilisierten Solarzellen zur Zeit höchstens um 12% erreichen[83] und diese Technik noch nicht erschöpftes Potential beinhaltet, ist dies ein aktuell stark erforschtes Gebiet. Allerdings findet diese Technik auch bereits Anwendung in kommerziell verfügbaren Produkten. Die Firma *G24i* stellt Produkte mit dieser Technologie her. Der „Grätzel Solar Bag“, ein Rucksack zum Preis von 124.95$, übernimmt während einer Wanderung dank integrierter farbstoffsensibilisierter Solarzelle die Stromversorgung mitgeführter mobiler Geräte.[84] Alternativ dazu wird auf der Homepage von *G24i* das „G24i Wireless Keyboard“, eine Tastatur die mittels integrierter farbstoffsensibilisierter Solarzelle betrieben wird, gezeigt.[85] Mit der Fertigung größerer Module beschäftigt sich das „Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme“ (ISE) in Freiburg. Zellen der Größe 10 x 10 cm^2 erreichten bereits Effizienzen von 7.1% auf der aktiven Fläche, und 5.3% bezogen auf die Gesamtfläche der Zelle. Mittels Siebdruck gelang es Module mit der Größe von 60 x 100 cm^2 herzustellen. Hierbei lag die Effizienz zunächst

bei 2.3%, bezogen auf die aktive Fläche. Diese Effizienz konnte mittlerweile aber deutlich gesteigert werden. Allerdings wird die Effizienz der gesamten Zelle durch die apparativen Möglichkeiten begrenzt. Die Schwierigkeit liegt hierbei in der Fertigung möglichst kleiner Trennwände zwischen den einzelnen Zellen des Moduls, was eine deutliche Vergrößerung der aktiven Fläche und somit einer Vergrößerung der Effizienz, auf die ganze Zellfläche bezogen, gleichkommt.[82] Für eine wirtschaftliche Nutzung dieser Systeme liegt die Anforderung an die Effizienz der Module bei mindestens 10%, bei einer Laufzeit von 20 Jahren. Da viele Faktoren hierbei den Wirkungsgrad beeinflussen, sollen nachfolgend zunächst die allgemeine Funktionsweise dieser Solarzellen erläutert werden, und anschließend die auch im Rahmen dieser Arbeit erforschten Elektrolytsysteme genauer diskutiert werden.

2.3.2 Funktionsweise

Die Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle orientiert sich stark an dem Prinzip der Photosynthese und unterscheidet sich damit grundlegend von der auf Silizium basierenden Variante. Der Aufbau dieser Zelle ist in Abbildung 14 schematisch dargestellt. Die Zelle besteht aus einer transparenten Photoelektrode (Arbeitselektrode) und einem elektrisch leitenden Glas, auf das nanokristallines TiO_2 aufgebracht ist. Auf diesem mesoporösem Halbleitermaterial ist eine Monolage des Farbstoffs adsorbiert. Hierbei spielt die mesoporöse Oberfläche eine wichtige Rolle, da sowohl die Menge des adsorbierten Farbstoffs als auch die Oberflächenstruktur des Halbleiters Einfluss auf die Lichtausbeute haben. Eine Monolage des Farbstoffes auf einer planaren TiO_2-Schicht wäre nicht in der Lage, mehr als 1% des einfallenden Lichtes zu absorbieren.[4] Durch optische Anregung des Farbstoffes (S), meist ein Rutheniumkomplex, wird dieser vom Grundzustand S^0 in den angeregten Zustand S^* überführt. Nur wenn sich dieses Niveau oberhalb des Leitungsbandes des Halbleiters (E_{LB}), hier TiO_2, befindet, was eine elementare Anforderung an den Farbstoff darstellt, kann das Elektron des Farbstoffes in das Leitungsband des Halbleiters injiziert werden. Über diese Halbleiterschicht gelangt das Elektron zur Photoelektrode und von dort in den äußeren Stromkreis bzw. zum Verbraucher. Der Farbstoff wird anschließend durch den Elektrolyten, der sich zwischen den beiden Elektroden befindet, wieder in den Grundzustand überführt und kann erneut angeregt werden. Der Elektrolyt wird an der Kathode (Gegenelektrode) wieder reduziert. Aktuell wird als Elektrolyt meist das Redoxpaar I^-/I_3^-, gelöst in einem nitrilbasierten organischen Lösungsmittel wie Acetonitril oder 3-

Methoxypropionitril (MPN), verwendet. Um den Reduktionsprozess des Elektrolyten zu katalysieren, wird als Gegenelektrode hierbei in der Regel Platin verwendet.

Zusammenfassend kann man den Vorgang verändert nach Lit. [86] wie folgt darstellen:

Farbstoffanregung	$S^0 + h\nu \rightarrow S^*$
Eletroneninjektion	$S^* \rightarrow S^+ + e_{TiO}^-$
Farbstoffregenerierung	$2\ S^+ + 3\ I^- \rightarrow 2\ S + I_3^-$
Reduktion des Elektrolyten	$I_3^- + 2\ e_{Pt}^- \rightarrow 3\ I^-$

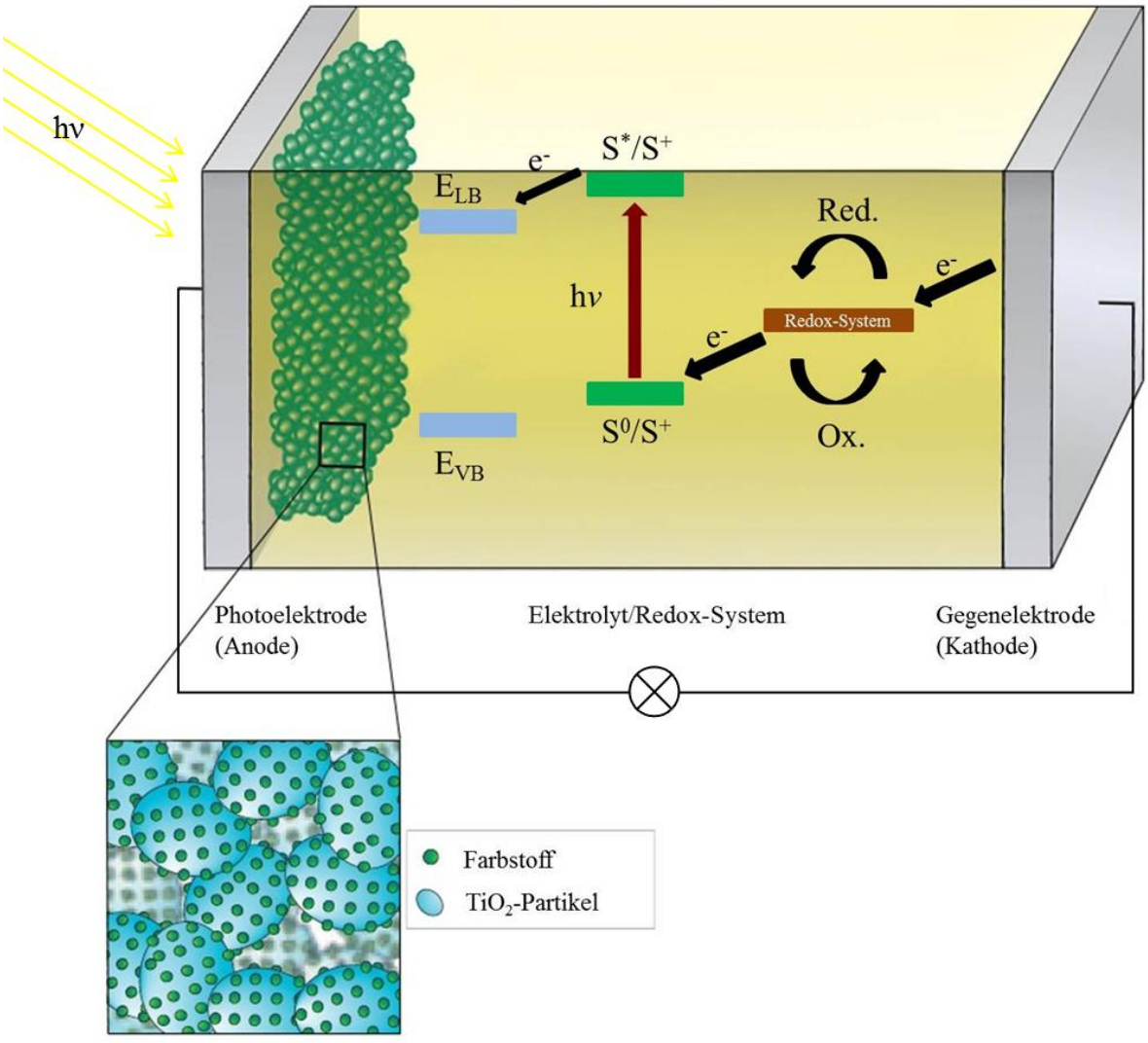


Abbildung 14. Aufbau und Funktionsweise einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle, verändert nach Lit. [87].

Aufgrund der Komplexität dieses Vorganges und den eingesetzten, unterschiedlichsten Materialen ist die Forschung für die Optimierung dieses Prozesses sowohl auf chemischer als auch physikalischer und materialwissenschaftlicher Ebene verteilt. Nur durch Interaktion und Kooperation dieser Fachbereiche können neue Materialien entwickelt und in diesen Zellen erfolgreich eingesetzt werden. Da sich die Forschung sowohl auf neuartige Beschichtungen für das Glas der Photoelektrode, als auch auf die verwendeten Halbleitermaterialien, Farbstoffe, Elektrolytsysteme und Gegenelektroden als auch auf die Produktion der Zellen, wie etwa Rolle-zu-Rolle Verfahren, oder das Verschließen der Zellen bei Verwendung flüssiger Elektrolyte, konzentriert, ist es nicht möglich im Rahmen dieser Arbeit auf alle Aspekte genauer einzugehen. Dennoch soll ein grober Überblick der bisher verwendeten Elektrolytsysteme und die daraus resultierenden Zelleffizienzen gegeben werden, da die im Zuge dieser Arbeit synthetisierten ionischen Flüssigkeiten ebenfalls Verwendung als Elektrolytsystem in diesen farbstoffsensibilisierten Solarzellen finden sollen.

2.3.3 Elektrolytsysteme und Lochleitermaterialien

Das Elektrolytsystem bzw. die Verwendung von geeigneten Lochleitermaterialien hat einen deutlichen Einfluss auf die Effizienz einer Solarzelle. Auch hinsichtlich der Langzeitstabiliät der Zelle spielt die Art des Elektrolyten eine entscheidende Rolle. Aktuell wird oftmals das Redoxsystem, wie beispielsweise I^-/I_3^-, in einem organischen Lösungsmittel wie Acetonitril gelöst und in die Zelle appliziert. Nach Befüllen der Zelle wird diese mit organischen Komponenten versiegelt. Diese Versiegelung kann mit der Zeit durch das eingeschlossene organische Lösungsmittel angelöst und durchbrochen werden, was zum Auslaufen der Zelle führt. Durch direkte Sonneneinstrahlung erhöht sich mit der Temperatur auch der Dampfdruck des eingeschlossenen Lösungsmittels, was zum Platzen der Zelle und somit ebenfalls zum Auslaufen des Elektrolyten führt. In beiden Szenarien würde die Zelle unbrauchbar werden, was die Suche nach alternativen Elektrolytsystemen vorantreibt. In den folgenden Unterkapiteln soll ein grober Einblick in die unterschiedlichen Arten der Elektrolytsysteme gegeben werden.

2.3.3.1 Flüssige Redox-Elektrolyte

Wie zuvor erwähnt wird das Redoxsystem oftmals in einem organischen Lösungsmittel gelöst und als flüssiger Redox-Elektrolyt in die Zelle appliziert.

An die dafür eingesetzten Lösungsmittel werden einige Anforderungen gestellt. So sollten diese chemisch weitestgehend inert sein, eine geringe Viskosität aufweisen, um den Ladungstransport in Form von Diffusion des Redoxsystems zu vereinfachen, und das Redoxsystem und die ggf. eingesetzten Additive gut lösen. Zugleich sollten sie jedoch nicht den Farbstoff oder gar die gesamte Elektrodenbeschichtung von der Halbleiteroberfläche ablösen. Da viele der eingesetzten Farbstoffe hydrolyseempfindlich sind, eignen sich protische Lösungsmittel oder gar Wasser nicht für den Einsatz als Solvens. Zu guter Letzt sollte das verwendete Lösungsmittel mit dem für die Versiegelung der Zelle verwendeten Material kompatibel sein. Ein Verdampfen oder Auslaufen des Lösungsmittels würde die Funktion der Zelle außer Kraft setzen. In den Zellen mit den höchsten Effizienzen, den sogenannten Rekordzellen, wurde meist Acetonitril, in den Zellen für Langzeittests jedoch 3-Methoxypropionitril verwendet, was sich mit dem höheren Siedepunkt von 165 °C begründen lässt.[88]

Aber auch an das in dem Solvens gelöste Redoxsystem werden einige Anforderungen gestellt. So muss dessen Redoxpotential auf die Energieniveaus des Farbstoffes und folglich auch des Halbleiters abgestimmt sein, damit eine effiziente Regeneration stattfinden kann. Weiter muss die Oxidation bzw. Reduktion des Redoxsystems komplett reversibel sein. Da das Licht nur von dem Farbstoff absorbiert werden soll, sollte das eingesetzte Redoxsystem zusätzlich farblos sein. Um einen kontinuierlichen und effektiven Photostrom zu erzeugen, muss der Elektrolyt mit allen Bestandteilen der Zelle in direktem Kontakt stehen, es müssen alle Poren in dem mit Farbstoff beschichteten Halbleitermaterial mit Elektrolyt ausgefüllt sein. Die Kombination aus Iodid und Triiodid ist das aktuell meist verwendete Redoxpaar. Da Triiodide aber farbig sind und auch mit den in den Halbleiter injizierten Elektronen reagieren können, gibt es hierfür auch Alternativen mit anderen elektrochemischen Potentialen, wie beispielsweise $(SeCN)_2/SeCN^-$ oder $(SCN)_2/SCN^-$, ebenfalls gelöst in Acetonitril. Obwohl sich diese aufgrund ihrer elektrochemischen Eigenschaften besser als das Iodid-basierte System eignen sollten, werden geringere Zelleffizienzen erreicht, was auf die langsamere Regeneration des Farbstoffes zurückzuführen ist.[88–90]

Ionische Flüssigkeiten vereinen viele dieser eben aufgeführten Anforderungen in sich. Gerade hinsichtlich der Langzeitstabilität weisen sie die optimalen Eigenschaften auf. Trotz

Betriebstemperaturen der Solarzellen von über 80 °C kann aufgrund ihres vernachlässigbar geringen Dampfdruckes im Gegensatz zu den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln ein Aufplatzen der Zelle ausgeschlossen werden. Neben ihrer hohen Ionenleitfähigkeit und der sowohl thermischen als auch chemischen Stabilität ist als wesentlicher Vorteil die Eigenschaft aufzuführen, dass sie neben der Iodidquelle auch zusätzlich als Lösungsmittel fungieren können. Bereits 1996 berichteten *Grätzel* und Mitarbeiter von farbstoffsensibilisierten Solarzellen, welche mit der ionischen Flüssigkeit 1-Methyl-3-hexylimidazoliumiodid als Elektrolyt hervorragende Stabilität aufwiesen. Allerdings wies die Zelle, verglichen mit herkömmlichen Zellen, die Acetonitril als Solvens beinhalten, einen wesentlich geringeren Kurzschlussstrom auf, was auf die höhere Viskosität der IL und die damit verbundene langsamere Diffusion des Redoxpaares zurückzuführen ist. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass der Ladungstransport nicht nur über Diffusion, sondern mit zunehmender Iodidkonzentration auch nach dem Elektronenaustausch-Mechanismus, dem Grotthuß-Typ, wie nachfolgend dargestellt, ablaufen kann (Schema 18). *Matsumoto* beobachtete ebenfalls, dass in höherviskosen IL ein „Hüpf-Mechanismus“ des Triiodids stattfinden muss, was ein wichtiger Aspekt für die Weiterentwicklung von Zellen mit relativ viskosen ILs ist.

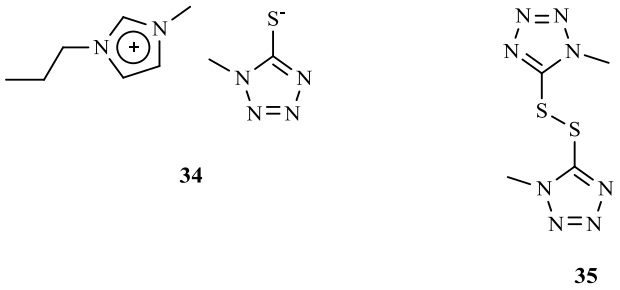
$$I_3^- + I^- \rightarrow I^- - I_2 \ldots I^- \rightarrow I^- \ldots I_2 - I^- \rightarrow I^- + I_3^-$$

Schema 18. Elektronenaustausch-Mechanismus (Grotthuß-Mechanismus) von Triiodid.[91,92]

Ionische Flüssigkeiten auf Imidazoliumbasis gehören zu den mitunter am stärksten erforschten Elektrolytsystemen für farbstoffsensibilisierte Solarzellen. Für eine Zelle mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumfluorid-Hydrofluorid (EMIMF·2.3HF) in Kombination mit Iodid als Elektrolyt wurde eine Effizienz von 2.3% erzielt. Bei der Kombination aus Acetonitril und Iodid lag diese jedoch bei 5.7%.[92] Diese zunächst geringen Effizienzen, verursacht durch die geringe Diffusionsgeschwindigkeit des Triiodids aufgrund der hohen Viskosität der IL, konnten durch das Mischen von Imidazoliumiodiden mit niederviskosen ILs deutlich gesteigert werden. So konnte durch Kombination von 1-Propyl-3-methylimidazoliumiodid (PMIMI) mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumthiocyanat (EMIMSCN) der Diffusionkoeffizient des Triiodids, gegenüber dem in reinem PMIMI, um den Faktor 1.6 angehoben werden. Die Effizienzen der Zelle lagen bei unterschiedlicher Beleuchtung bei 7.0 bzw. 7.7%.
Deshalb wurden auch weitere niederviskose, allylsubstituierte ILs wie 1-Allyl-3-ethylimidazoliumiodid oder 1-Allyl-3-propylimidazoliumiodid synthetisiert und in diesen

Zellen erfolgreich als Elektrolyt mit Effizienzen von 6.8% und guten Langzeitstabilitäten getestet.[93]

2012 wurde hierzu eine iodfreie Alternative mit trotzdem beindruckenden Effizienzen von 4.3 bzw. 4.9%, abhängig von der Beleuchtung, vorgestellt. In diesem System (Abbildung 15) wird eine neuartige IL, 1-Methyl-3-propylimidazolium-5-mercapto-1-methyltetrazol (**34**) in Kombination mit Bis[5-(1-methyltetrazol)]disulfid (**35**) verwendet. Das Redoxsystem besteht hierbei aus dem Mercaptotetrazol und dem dazugehörenden Disulfid.[94]



34 **35**

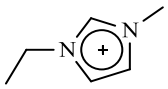
Abbildung 15. Iodfreie Alternative für Redox-Elektrolytsysteme.

Allerdings sind diesen Mischungen auch noch andere Salze wie Guanidiniumthiocyanat oder Lithiumsalze und sonstige Additive wie *tert*-Butylpyridin oder *N*-Alkylbenzimidazole beigemischt. Diese Zusätze beeinflussen beispielsweise durch Wechselwirkung mit dem Halbleiter die Photospannung und den Photostrom.[95]

Da in den bisher genannten und den noch folgenden Systemen der Zusatz dieser Komponenten nicht standardisiert ist, ist der direkte Vergleich hinsichtlich der absoluten Effizienzen nicht möglich. Trotzdem können unabhängig von diesen Zusätzen und den verwendeten, oftmals unterschiedlichen, da über die Zeit weiterentwickelten, Farbstoffen, Tendenzen erkannt werden.

Welchen Einfluss das Anion der IL beim Einsatz als Elektrolyt auf die Effizienzen der Zelle hat, wird bei Untersuchungen von *Dai* und Mitarbeitern deutlich. Bei gleichbleibendem Kation, und Beleuchtung, aber Variation des Anions, wurden, wie in Tabelle 3 dargestellt, auch unterschiedliche Effizienzen erzielt. Dies belegt einmal mehr, dass beim Einsatz von ionischen Flüssigkeiten sowohl das Kation als auch das Anion berücksichtigt werden müssen.[96]

Tabelle 3. Zelleffizienzen von [EMIM]-basierten Elektrolytsystemen in Abhänigkeit vom Anion.

Kation	Anion	Zelleffizienz [%]
	$C(CN)_3^-$	2.1
	$(SCN)^-$	1.7
	$N(CN)_2^-$	0.7

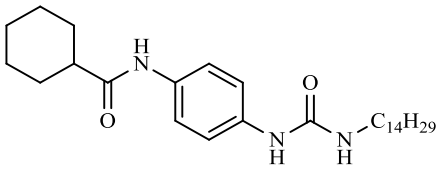
Neben den Imidazolium-basierten Elektrolyten wurden auch andere ILs als Elektrolyte in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzt. Zellen mit Trialkylsulfoniumiodiden ($(R_2R´S)I$), wie beispielsweise Methyldibutylsulfoniumiodid, erreichten bei einer relativ schwachen Beleuchtung bereits eine Effizienz von 3.7%.[97] Aber auch hier war der geringe Diffusionskoeffizient des Triiodids der limitierende Faktor bezüglich der Effizienzsteigerung.[98] Des Weiteren wurden auch asymmetrische Phosphoniumiodide[99] und Tetraalkylammoniumiodide[100] erfolgreich eingesetzt.

2.3.3.2 Gel und Polymer-Elektrolyte

Trotz der immensen Fortschritte hinsichtlich der Verwendung von ILs als Elektrolyte für die farbstoffsensibilisierten Solarzellen wäre es dennoch wünschenswert, diese flüssigen Komponenten durch feste oder zumindest gelartige Materialien zu ersetzen. Die dadurch nochmals erleichterte Handhabbarkeit und Fertigung dieser Zellen, sowie die verbesserte Langzeitstabilität erklären diesen Wunsch.[95]

Prinzipiell gibt es drei Möglichkeiten, diese Quasi-Festelektrolyte ausgehend von organischen Lösungsmitteln oder ILs zu generieren: über Addition von Gelatoren, Polymerisation in der IL oder anorganische Zusätze wie Nanopartikel.[88,95] Dabei unterscheiden sich diese Elektrolyte von Lochleitermaterialien insofern, als dass die redoxaktive Substanz bei diesen Vorgängen in dem Quasi-Festelektrolyt eingeschlossen wird und der Ladungstransport eher durch Diffusion der Moleküle als durch „Hüpfprozesse“ gewährleistet wird. Allerdings konnte bei höheren Iodid-Konzentrationen in gelartigen Elektrolyten auch hier wieder der bereits zuvor erwähnte Grotthuß-Mechanismus beobachtet werden.[101] Typischerweise liegen die Effizienzen der Solarzellen mit diesen Elektrolyten unter denen mit flüssigen Elektrolyten. Dies ist meist auf die eingeschränkte Mobilität der Redoxpaare in dem Quasi-Festelektrolyten und der etwas verringerten Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Halbleiter zurückzuführen. Die Umsetzung organischer Carbonate wie Ethylencarbonat (1,3-Dioxolan-2-on) oder Propylencarbonat (4-Methyl-1,3-dioxolan-2-ol) mit Polymethylhydrosiloxan liefert gelartige Netzwerke, welche in Zellen Effizienzen von rund 3% erlauben.[102] Beim Gelieren von 3-

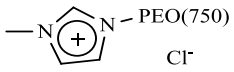
Methoxypropionitril-basierten Elektrolyten oder 1-Methyl-3-propylimidazoliumiodid entstehen unter Mithilfe von Poly(vinylidenfluorid-*co*-hexafluoropropylen) Quasi-Festelektrolyte, mit denen Zelleffizienzen von bis zu 6% erreicht wurden.[103,104]
Zur Verfestigung der Mischung aus 1-Propyl-3-methylimidazoliumiodid (PMIMI) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumthiocyanat (EMIMSCN) wurde der Organogelator **36** (Abbildung 16) verwendet. Beachtlich ist hierbei, dass sich der Diffusionskoeffizient des Triiodids durch die Gelierung nahezu nicht verändert. Neben einer zufriedenstellenden Langzeitstabilität wies diese Zelle eine Effizienz von 6.3% auf.[105]



36

Abbildung 16. Konstitution des Organogelators **36**.

Polymerelektrolyte können beispielsweise durch thermische *in situ* Polymerisation ausgehend von Hexa(oxyethylen)methacrylat, gelöst in 1-Hexyl-3-methylimidazoliumiodid (HMIMI), dargestellt werden. Nach der Polymerisation des Elektrolyten auf dem Halbleiter wurde Iod auf das Polymer sublimiert und die Zelle durch Aufpressen der Gegenelektrode verschlossen. Der Vorteil von Zellen mit diesem Quasi-Festelektrolyt ist, dass auf eine Versiegelung verzichtet werden kann. Die Effizienz dieser Zelle liegt bei 3.8%. Obwohl ein vergleichbares System aus einem auf Methoxyacetonitril basierendem Elektrolyten eine Effizienz von 6.5% erreicht, zeigt das polymerbasierte System eine wesentlich bessere Langzeitstabilität.[106] Ein weiteres, bereits erfolgreich eingesetztes Polymermaterial ist Poly(ethylenoxid) (PEO). Durch Kombination von diesem Polymer mit Methylimidazoliumchlorid, also die Bildung von 1-Oligo(ethylenoxid)-3-methylimidazoliumchlorid (PEO(750)MIMCl) (**37**), konnte eine um 1.9% höhere Effizienz als in reinem Polymer erzielt werden.[107]



37

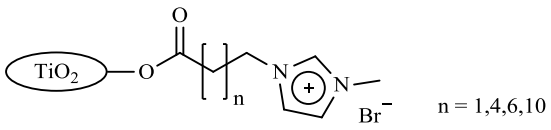
Abbildung 17. Konstitution von 1-Oligo(ethylenoxid)-3-methylimidazoliumchlorid (PEO(750)MIMCl) (**37**).

Bei diesen Polymerisationsvorgängen müssen zusammenfassend jedoch die folgenden Punkte beachtet werden. Die Polymerisation muss in Gegenwart von Iod stattfinden, bzw. selbiges muss noch nachträglich eingefügt werden können. Da das Polymer direkt auf der Photoelektrode, also auf dem mit Farbstoff beschichteten Halbleitermaterial, gebildet wird um möglichst alle Poren zu schließen und so eine große Kontaktfläche garantieren zu können, muss die Temperatur während dieses Vorganges unterhalb der Zersetzungstemperatur des Farbstoffes gehalten werden. Des Weiteren wäre es wünschenswert, dass die Bildung des Polymers unabhängig vom Vorhandensein anderer Komponenten, die später für die Funktion der Zelle von Bedeutung sind, abläuft. Eine Toleranz gegenüber Luft oder Wasser würde den apparativen Prozess zudem vereinfachen. Für das Starten der Polymerisation sollten keine Initiatoren vonnöten sein, da diese die Effizienz der Zelle evtl. beeinträchtigen können. Aus diesem Grund sollten bei diesem Vorgang auch keine Nebenprodukte gebildet werden.[90]

Eine weitere Möglichkeit, um aus flüssigen Elektrolytsystemen Quasi-Festelektrolyte zu generieren, ist der Zusatz von anorganischen Nanopartikeln.

Ein Beispiel hierfür ist die Herstellung eines IL-basierten quasi-Festelektrolyten durch Ultraschallbehandlung einer Mischung bestehend aus PMIMI und SiO_2-Nanopartikeln. Die Effizienz einer Zelle mit diesem Elektrolyten liegt bei 6.1%, was nahezu der Effizienz einer Zelle mit reinem Elektrolyt entspricht. Allerdings weist der Quasi-Festelektrolyt die bereits schon erwähnten Vorteile eines Festkörperelektrolyten hinsichtlich seiner Verarbeitung auf.[108]

Ähnliches konnte auch mit TiO_2-Partikeln und Imidazoliumsalzen erreicht werden. Der große Unterschied zu der Variante mit SiO_2-Partikeln besteht darin, dass die Imidazoliumkationen hierbei, wie in Abbildung 18 gezeigt, direkt an das TiO_2 über Ti-O-CO Bindungen fixiert werden. Es zeigte sich, dass die Effizienz mit der Länge der Alkylkette zunimmt und mit der von den jeweiligen flüssigen Imidazoliumsalz-Elektrolyten vergleichbar ist.[109]



38

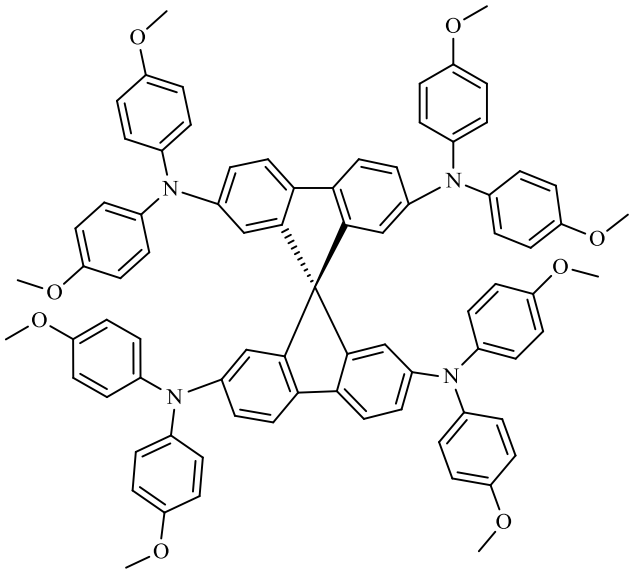
Abbildung 18. Konstitution von an TiO_2 fixierten Imidazoliumsalzen.

2.3.3.3 Lochleitermaterialien

Eine grundlegende Alternative zu den herkömmlichen lösungsmittelbasierten Elektrolytsystemen ist, abgesehen von den bereits erwähnten ILs und Gel- bzw. Polymer-Elektrolyten, die Verwendung von organischen Lochleitermaterialien. Im Gegensatz zu den Redox-Elektrolyten, bei denen der Ladungstransport mit Diffusion des Redoxsystems verbunden ist, bewegen sich in diesen Lochleitermaterialien die positiven Ladungen, die sog. Löcher, via Hüpfmechanismus in oder zwischen den Molekülen zur Gegenelektrode. Meist werden diesen Materialien noch Additive, wie beispielsweise Salze, beigemischt, um die Ionenleitfähigkeit zu erhöhen, wodurch sich die Ladung besser verteilen kann.[88] Wie schon bei den Elektrolytmaterialien zuvor, ist auch bei der Verwendung von Lochleitermaterialien eine große Kontaktfläche selbiger mit dem Halbleitermaterial bzw. mit dem darauf befindlichen Farbstoff für hohe Zelleffizienzen ausschlaggebend. Daher eignen sich amorph erstarrende Materialien besonders für diesen Einsatz, da sie auch im festen Zustand die Poren des Halbleiters bzw. Farbstoffes komplett ausfüllen, was die eben erwähnte Kontaktfläche maximiert. Auch sind farblose Substanzen hierfür, wie schon bei den Elektrolytsystemen zuvor, wünschenswert, da somit das einfallende Licht nur vom eigentlichen Farbstoff absorbiert wird.[89]

Über die Verwendung von Lochleitermaterialien wird erstmals 1997 von der Gruppe um *Yanagida* berichtet. Sie verwendeten Polypyrrol dotiert mit Lithiumperchlorat und erreichten damit Zelleffizienzen von 0.1%.[110]

Weitere Forschungen führten letztendlich 1998 zu dem bis heute bekanntesten Vertreter dieser Materialien, zu 2,2´,7,7´-Tetrakis(*N*,*N*-di-(*p*-methoxyphenyl)amino)-9,9´-spirobifluoren (*spiro*-OMeTAD).[5]



39

Abbildung 19. Konstitution von *spiro*-OMeTAD (**39**).

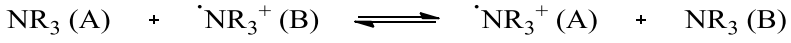
Die damit zunächst erreichte Zelleffizienz von 0.74% konnte im Laufe der Zeit aufgrund der Weiterentwicklung dieser Zellsysteme im Jahre 2007 auf über 5% gesteigert werden und liegt aktuell bei bis zu 7%.[111] Aufgrund des Spiro-Zentrums in dieser Verbindung wird eine Kristallisation selbiger unterdrückt und ein glasartiges Erstarren erzielt, was wie zuvor erwähnt ein wesentliches Kriterium für solche Materialien hinsichtlich der Zelleffizienz darstellt. Die hohe thermische Stabilität, die hierdurch erreicht wird, wirkt sich nicht nur positiv auf die Langzeitstabilität solcher Zellen aus, sondern bringt auch in der späteren Produktion echte Vorteile mit sich. Durch die Methoxygruppen wird das Oxidationspotential des Lochleiters auf das des verwendeten Farbstoffes angepasst.[5,112]

Allerdings liegen die erzielten Effizienzen in Zellen mit Lochleitermaterialien unter denen vergleichbarer Systeme mit flüssigen Elektrolyten. Dies lässt sich auf die geringe intrinsische Leitfähigkeit der Lochleitermaterialien, die Ladungsrekombination des von dem Farbstoff in das TiO_2 injizierten Elektrons mit dem Lochleiter und der geringeren Kontaktfläche zwischen Titandioxid bzw. Farbstoff und dem Lochleitermaterial zurückführen.[113]

2.4 Triarylamine

Bei der erfolgreich als Lochleitermaterial eingesetzten Verbindung, dem zuvor erwähnten *spiro*-OMeTAD, sind neben der *Spiro*-Verknüpfung vor allem die vier Triarylamin-Einheiten von Interesse. Triarylamin-Einheiten gelten als relativ leicht oxidierbar. Die entstehenden

Radikalkationen sind in der Lage, wie nachfolgend gezeigt, positive Ladungen in der Form eines Lochleiters zu transportieren.

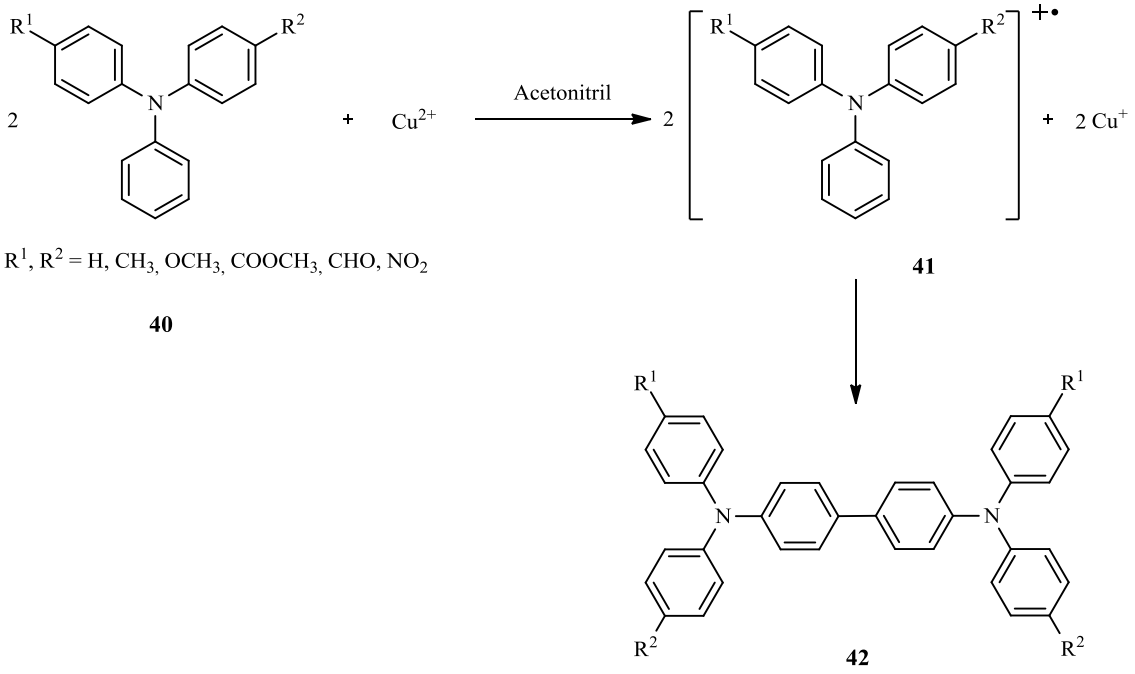


Schema 19. Radikalischer Ladungstransport zwischen Triarylamin-Einheiten.

Da die Triarylamin-Einheiten bei diesen Vorgängen als redoxstabil gelten, ist es nicht verwunderlich, dass sie und ihre Carbazolyl-basierten Analogen Einsatz in vielen elektronischen Anwendungen wie OLEDs (organic light emitting diodes), OFETs (organic field effect transistors) und OPRs (xerographic photoreceptors) finden.[114–117] Der Unterschied zwischen diesen beiden *tert*-Aminen liegt in deren räumlicher Struktur. Während die Triarylamine aufgrund der Rotation der Arylreste um die N-C-Bindung in einer propellerartigen Struktur vorliegen, weisen die Carbazolylreste eine planare Struktur auf. Dies begründet sich in der zusätzlichen C-C Bindung zwischen den beiden Arylresten im Carbazol, wodurch ebengenannte Rotation verhindert wird. Diese unterschiedliche räumliche Ausrichtung beeinflusst sowohl die physikalischen als auch die elektronischen Eigenschaften der Amine.

Die Möglichkeit der Substitution an den Arylresten erlaubt ein Anpassen der elektrochemischen Eigenschaften der Substanzen, wodurch diese gezielt auf eine Anwendung hin synthetisiert werden können. Wie schon erwähnt, konnte durch die Methoxygruppen des *spiro*-OMeTAD (**39**) das Oxidationspotential von selbigem auf das des zu reduzierenden Farbstoffes angepasst werden. Da die Synthese der Triarylamine relativ einfach ist, vgl. *Buchwald-Hartwig*-Kupplung, Kapitel 2.2, ist die Variationsbreite dieser Substituenten enorm.

Die einfache Dimerisierbarkeit der Triarylaminradikalkationen, wie in Schema 20 gezeigt, erlaubt die Synthese von größeren, konjugierten Systemen.[118] Diese weisen gegenüber den einfachen Triarylaminen bessere Lochleitereigenschaften auf, da die Monomeren-Einheiten oftmals kristallartig erstarren, sich schlecht formen lassen und thermisch nur bedingt stabil sind.[119]



Schema 20. Dimerisierung von Triarylamin-Einheiten, verändert nach Lit. [118].

Um die Variationsbreite dieser Systeme zu beweisen, sei abschließend noch ein in Abbildung 20 gezeigtes Molekül **43** mit sechs Triarylamin-Einheiten gezeigt. Hierbei wird deutlich, dass diese Substanzen hinsichtlich ihres gewünschten Verwendungszweckes durch Größe und Substituenten optimal auf die geforderten Eigenschaften hin optimiert werden können.[120]

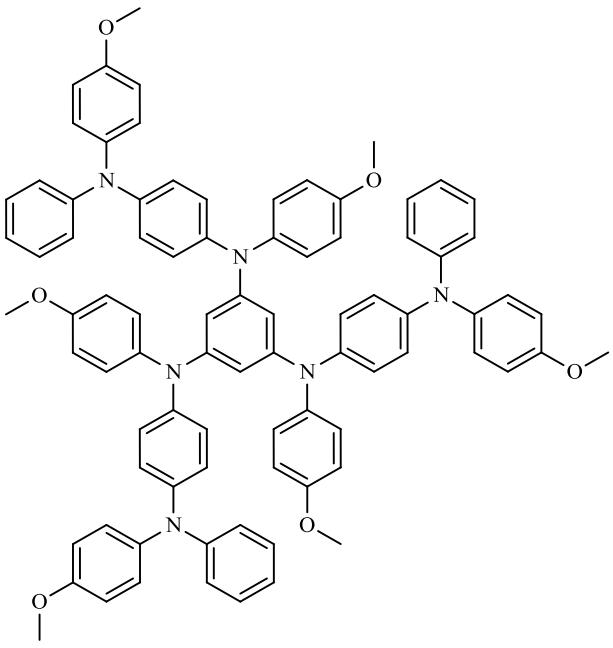


Abbildung 20. Konstitution von **43**.

Welchen Einfluss die Substituenten auf die physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt oder Glasübergangstemperatur haben, zeigen Arbeiten der Gruppe um *Bender*. Ausgehend von festen Methoxy-substituierten Triarylaminen konnten mittels *Piers-Rubinsztajn*-Reaktion neuartige, flüssige Triarylamine mit Siloxan-Gruppen hergestellt werden.[121]

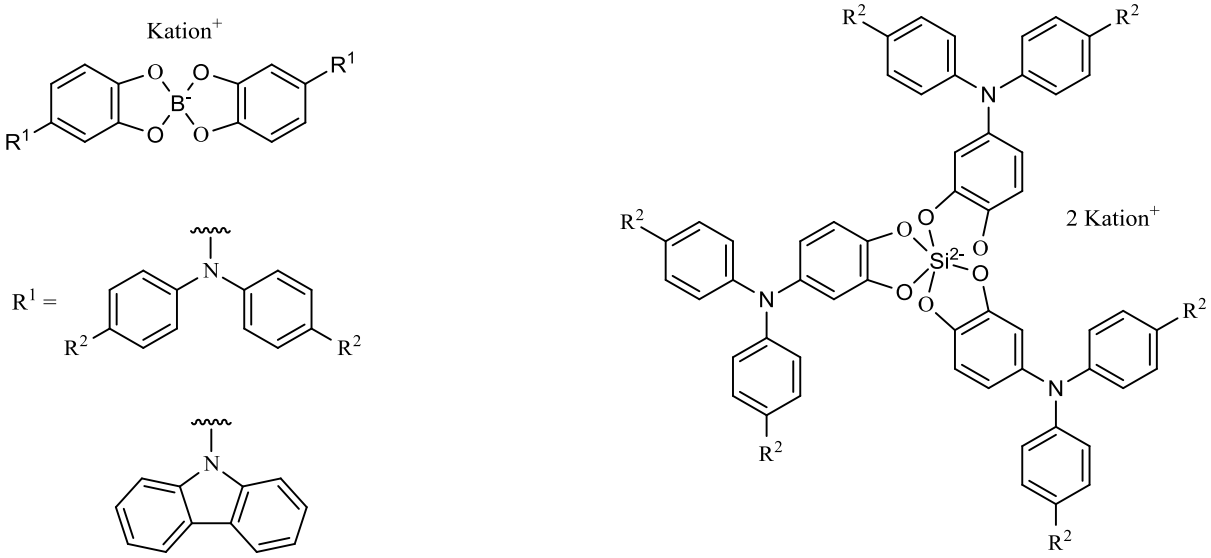
Bereits dieser nur äußerst kleine Einblick in die Variationsmöglichkeiten der Triarylamin-Einheiten und ihre elektrochemischen Eigenschaften mit den dazugehörigen Anwendungen lassen diese Substanzen als besonders interessant und zukunftsträchtig erscheinen. Durch Kombination dieser Einheit mit ILs bzw. auf Triarylamin-Einheiten-basierenden ILs lassen sich gegebenenfalls ganz neue Anwendungen erschließen, weshalb dies auch in der vorliegenden Arbeit erforscht werden soll.

3 Aufgabenstellung

Ionische Flüssigkeiten finden aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften zunehmend Verwendung in farbstoffsensibilisierten Solarzellen. Von besonderem Interesse sind dabei ILs mit möglichst niedrigen Schmelzpunkten und glasartigem Erstarren. Diese eignen sich hervorragend als Elektrolyt bzw. als Lochleiter. Die Lochleitereigenschaften sollen hierbei, analog zu dem in der Literatur bereits erfolgreich eingesetzten *spiro*-OMeTAD, ebenfalls von der Triarylamineinheit übernommen werden, zumal deren Redoxeigenschaft hinreichend bekannt ist. Des Weiteren konnten sowohl *Kunkel*[122] als auch *Fackler*[123] in vorangegangen Arbeiten Substanzen mit Triarylamin-Einheiten herstellen, welche erfolgreich in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzt werden konnten. Hierbei wurde die redoxaktive Amineinheit immer im Kation eingebaut.

Im Gegensatz dazu soll diese Moleküleinheit nun in ein komplexes Anion vom Typ eines Borats oder Siliconats eingebaut werden und durch geeignete Substitution variiert werden (Schema 21). Somit bliebe auch die spiroartige Verknüpfung analog zum *spiro*-OMeTAD erhalten. Dies verhindert bei *spiro*-OMeTAD eine Kristallisation und sorgt aufgrund des glasartigen Erstarrens für eine große Kontaktfläche zwischen festem Elektrolyt und porösem TiO_2 bzw. dem darauf befindlichen Farbstoff.[5]

Wie aus Schema 21 hervorgeht, soll bei den Boraten die Triarylamineinheit in *para*-Position durch unterschiedliche Substitution des Restes R^2 variiert werden. Als mögliche Substituenten werden hier Donorsubstanzen wie OMe oder NMe_2 Betracht gezogen. Sie erhöhen im Vergleich zu dem unsubstituierten Triarylamin die Elektronendichte und nehmen dadurch höchstwahrscheinlich Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der Salze. Ebenso soll die räumliche Struktur der Amineinheit verändert werden. Wie schon zuvor bei der Einführung von Donorsubstituenten sollen außerdem die Einflüsse dieser Veränderung auf physikalische und elektrochemische Eigenschaften erkundet werden. Wie in Kapitel 2.4, Triarylamine, bereits erläutert weist Carbazol im Gegensatz zu der propellerartigen Struktur der Triarylamineinheit eine planare Struktur auf, und eignet sich daher für den Einsatz als Substituent an R^1.



Schema 21. Allgemeine Konstitutionsformeln der herzustellenden Borate und Siliconate mit unterschiedlich substituierter Triarylamineinheit.

Bei den Siliconaten sollen zunächst die unsubstituierten und methoxysubstituierten Verbindungen synthetisiert werden, und deren physikalischen Eigenschaften anschließend mit den analogen Boraten verglichen werden. Entscheidend sind hierbei der Schmelzpunkt, die thermische Stabilität und die Hydrolyseempfindlichkeit, da dies wichtige Auswahlkriterien für den potentiellen Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen sind.

Als Kation soll in diesen Salzen zunächst Lithium verwendet werden. Um den Schmelzpunkt zu senken, sollen diese später durch Ammoniumionen, und aufbauend auf den Ergebnissen von *Kunkel*[122], durch Hexaalkylguanidinium- oder Imidazoliumionen ersetzt werden. So lassen sich ggf. neue ILs, in speziellen Fällen sogar TSILs herstellen. Die Besonderheit wäre hierbei, abgesehen von der elektrochemischen Funktionalisierung, dass diese ILs sehr große und funktionalisierte Anionen aufweisen würden. Dadurch würden sie sich zusätzlich von den üblichen TSILs unterscheiden, da bei diesen die Funktionalisierung meist am Kation vorgenommen wird.

Mittels elektrochemischer Messungen, wie beispielsweise Cyclovoltammetrie, sollen die Einflüsse der unterschiedlichen Substituenten auf das elektrochemische Verhalten der Salze erforscht werden.

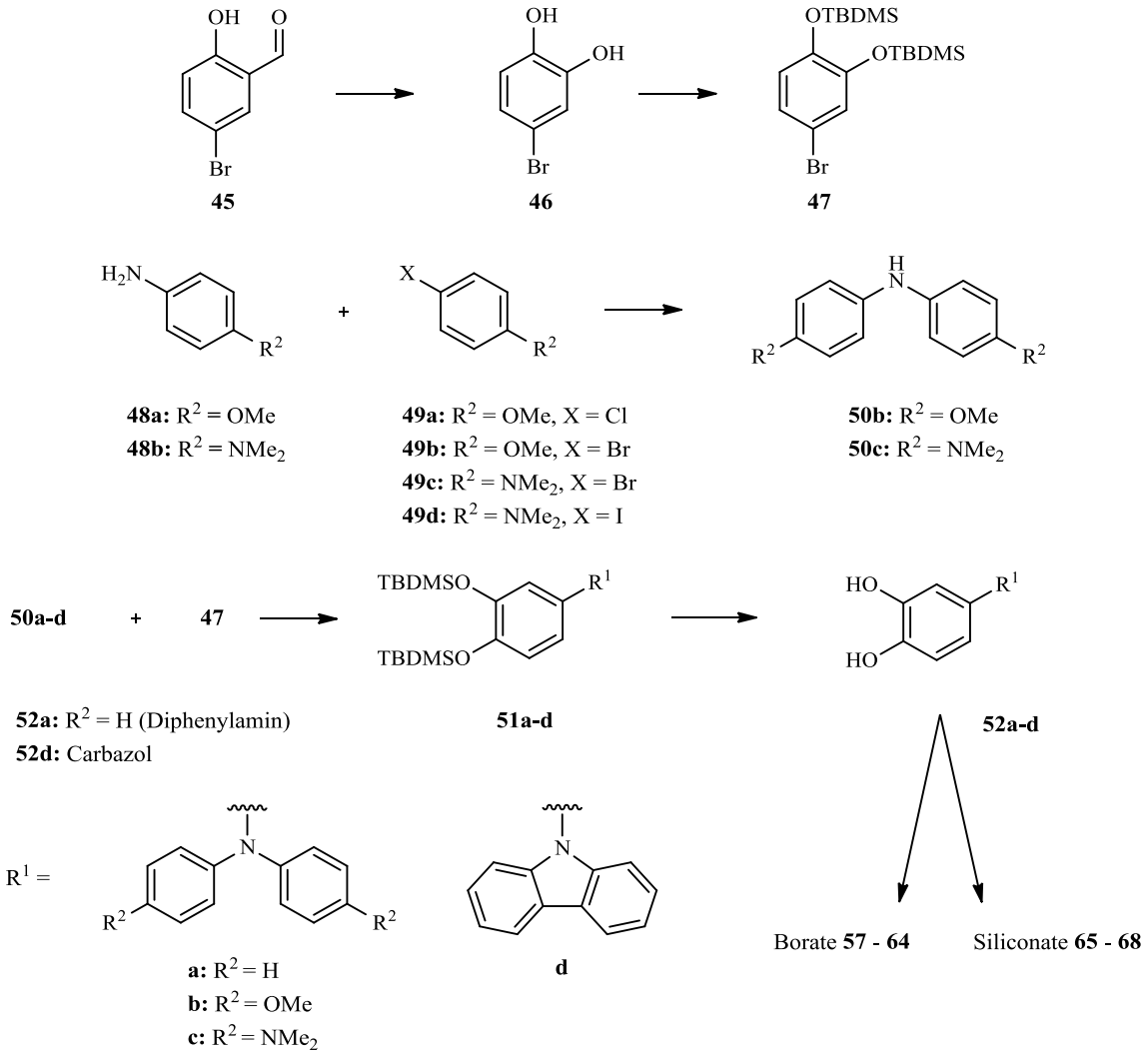
Ausgewählte Substanzen sollen anschließend auf ihr Anwendungspotential als Elektrolyt in farbstoffsensibilisierten Solarzellen untersucht werden.

4 Eigene Ergebnisse

4.1 Synthesen

4.1.1 Entwicklung der Syntheseroute zu Triarylamin-funktionalisierten Boraten und Siliconaten

Wie in Kapitel 3 bereits erwähnt, sollten organische Borate bzw. Siliconate mit Triarylamin-Einheiten hergestellt werden. Um dies zu realisieren, wurden zunächst retrosynthetische Betrachtungen angestellt, welche zur nachfolgend abgebildeten Syntheseroute (Schema 22) führten. Dabei wurde sehr viel Wert darauf gelegt, die gewünschten Verbindungen auf möglichst effizientem und kostengünstigem Weg herzustellen. Sollten sich die Zielverbindungen für einen technischen Einsatz eignen, wäre dies ein wesentlicher ökonomischer Aspekt.



Schema 22. Übersicht zur Synthese der Borate und Siliconate.

Wie in Schema 22 zu erkennen ist, wurden die unterschiedlichen Triarylamin-Einheiten **52a-d** aus den entsprechend substituierten Diarylaminen **50a-c** bzw. Carbazol (**50d**) und dem für diese Reaktion geschützten Bromcatechol **47** mittels *Buchwald-Hartwig*-Aminierung aufgebaut. Die Diarylamine **50b** und **50c** wurde hierfür synthetisiert, Diphenylamin (**50a**) und Carbazol (**50d**) konnten käuflich erworben werden.

Die nachfolgende Entschützung führte zu den substituierten Catecholen **52a-d**, welche mit Borsäure oder Tetraethylorthosilicat und einer Base zu den gewünschten Boraten **57a,b,d** – **64a-d** bzw. Siliconaten **65a,b** – **68a,b** umgesetzt wurden. Das Kation wurde hierbei über die eingesetzte Base eingeführt.

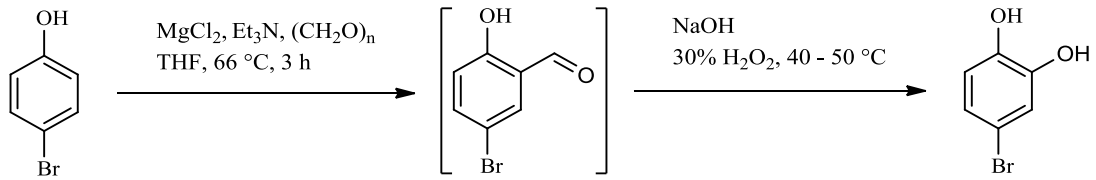
Im Anschluss daran folgte ein hier nicht aufgeführter Kationenaustausch, der weitere Kombinationen aus unterschiedlichen Kationen mit dem entsprechenden Anion ermöglichte.

Die einzelnen Reaktionsschritte werden in den folgenden Kapiteln genauer erläutert.

4.1.2 Synthese der Diarylamincatechole 52a-d

4.1.2.1 Darstellung von 4-Bromcatechol (46)

Die literaturbekannte Eintopfsynthese von 4-Bromcatechol (**46**) setzt sich aus der Formylierung von *p*-Bromphenol (**44**) und einer anschließenden *Dakin-Oxidation* zum Catechol **46** zusammen (Schema 23).[124]



44 **45** **46**

Schema 23. Synthese von 4-Bromcatechol (**46**).

Die in der Literatur beschriebene Ausbeute von 66% konnte jedoch nicht erreicht werden. Wie sich bei einer Aufreinigung nach dem 1. Reaktionsschritt herausstellte, war die Bildung des Aldehyds **45** problematisch. Hierbei lag die Ausbeute bei unter 30%. Da die Substanz **45** aber gekauft werden kann, war es ökonomischer, auf ihre Herstellung zu verzichten und gekauften Aldehyd **45** direkt der Oxidation zu **46** zu unterziehen. Dazu wurde **45** in 2M NaOH gelöst und bei Temperaturen zwischen 40 und 50 °C mit 6%iger H_2O_2 versetzt. Die angesäuerte Lösung wurde mit Ethylacetat extrahiert, das Lösungsmittel entfernt, und **46** mit

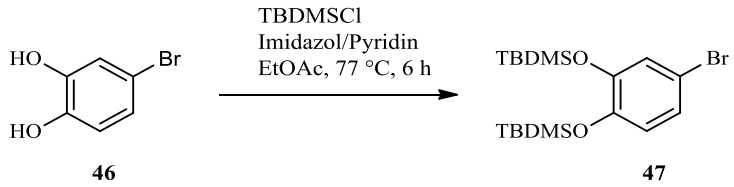
Ausbeuten von 80% aus Cyclohexan/Methanol umkristallisiert. Eine säulenchromatographische Aufreinigung war ebenfalls möglich.

4.1.2.2 Darstellung von 3,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)brombenzol (47)

Für den nächsten Reaktionsschritt, die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zu **51a-d**, mussten die Hydroxygruppen des 4-Bromcatechols (**46**) geschützt werden. Dies begründet sich damit, dass diese Reaktion im stark basischen Milieu durchgeführt wird. Ebenso weisen Catechole sowohl eine beachtliche O-H-Acidität als auch Oxidationsempfindlichkeit auf.[125]

Als mögliche Schutzgruppen bieten sich aufgrund der Basenstabilität sowohl Silylether als auch Acetale an.

Die Wahl der Silyletherschutzgruppe rechtfertigt sich in Anbetracht der geplanten Substitutionsmuster der Diarylamine und deren Stabilität gegenüber potentiellen Desilylierungsreagenzien.



46 **47**

Schema 24. Darstellung von **47**.

Zunächst wurden die Hydroxygruppen des Catechols **46** mittels Trimethylsilylchlorid geschützt. In der weiteren Reaktion, der Aminierung, zeigte sich jedoch, dass der gebildete Silylether in dem vorherrschenden basischen Milieu kombiniert mit den hohen Temperaturen nicht stabil war. In Folge dessen wurde mit der sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppe (TBDMS) eine für sämtliche weitere Kupplungsreaktionen geeignete, da stabilere, Schutzgruppe gefunden (Schema 24).

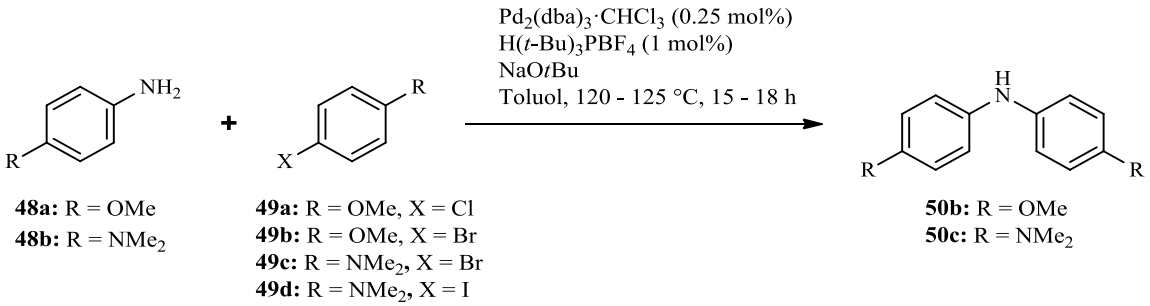
Dazu wurde ein 10%iger Überschuss von TBDMSCl, gelöst in Ethylacetat, zu einer Lösung von **46** in Ethylacetat unter Rückfluss zugetropft. Als Base diente eine Mischung aus Imidazol und Pyridin. Das Reaktionsgemisch konnte sowohl säulenchromatographisch als auch destillativ mit Ausbeuten von über 80% aufgereinigt werden.

4.1.2.3 Darstellung substituierter Diphenylamine 50b,c

Wie in der Übersicht (Schema 22) schon erwähnt, wurden die Diphenylamine in *para*-Position substituiert. Durch Einführung von Donorgruppen wie OMe oder NMe_2 sollte die Elektronendichte des Triarylamins in Hinblick auf die gewünschten elektrochemischen Eigenschaften der daraus gebildeten Borate und Siliconate erhöht werden.

Die allgemeine Synthese von **50b**,**c** ist in Schema 25 abgebildet. Den Ausgang bildeten die jeweiligen primären Amine **48a**,**b**. Diese wurden mittels *Buchwald-Hartwig*-Kupplung mit den entsprechend substituierten Methoxy- bzw. Dimethylaminohalogenbenzolen **49a-d** umgesetzt. Als Katalysator-Ligandsystem wurde bei der Herstellung dieser Diarylamine die Kombination aus Pd^0 und P(*t*-Bu)$_3$ verwendet. Um die Aggregation von Pd-Atomen und die Oxidation von P(*t*-Bu)$_3$ zu verhindern, wurde auf den Komplex $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ bzw. das Salz HP(*t*-Bu)$_3BF_4$ zurückgegriffen und das reaktive System *in situ* erzeugt.[76,126] Wie in Schema 25 gezeigt, wurden sowohl bei der Synthese von **50b**, als auch von **50c**, 0.25 mol% des Palladiumkomplexes und 1 mol% des Ligandsalzes eingesetzt. Aufgrund der Zweikernigkeit des Präkatalysators lag letztendlich ein Verhältnis von Katalysator zu Ligand von 0.5 mol% zu 1 mol%, sprich von 1 zu 2, vor. Als Base diente bei allen Reaktionen Natrium-*tert*-butanolat.

Die von den Resten R abhängigen Reaktionszeiten und Ausbeuten sind in den beiden nachfolgenden Kapiteln diskutiert.



48a: R = OMe
48b: R = NMe_2

49a: R = OMe, X = Cl
49b: R = OMe, X = Br
49c: R = NMe_2, X = Br
49d: R = NMe_2, X = I

50b: R = OMe
50c: R = NMe_2

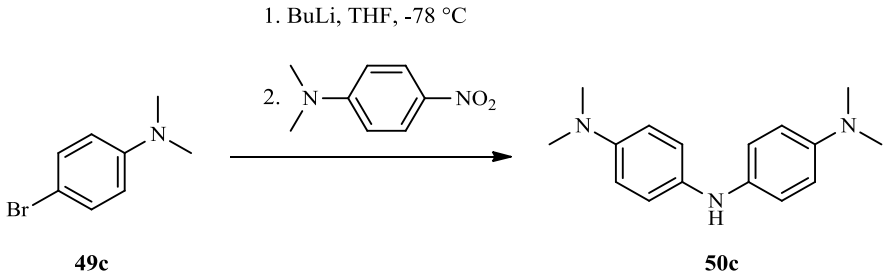
Schema 25. Allgemeine Darstellung von **50b** und **50c**.

Die Reaktion zu Bis(4-methoxyphenyl)amin (**50b**) wurde sowohl ausgehend von 4-Chloranisol (**49a**) als auch von 4-Bromanisol (**49b**) durchgeführt (Schema 25). Neben den Reaktionszeiten, die zwischen 15 und 18 h lagen, lagen auch die Reaktionstemperaturen um 120 °C in einem engen Rahmen. Eine Ausbeutesteigerung von rund 70% auf 80% trat beim Wechsel der Edukte von **49a** hin zu **49b** ein. Dies lässt sich durch die geringere Elektrophilie

von Brom (im Vergleich zu Chlor) und die dadurch erleichterte oxidative Addition zu L_nPdArX, begründen.

Die in der Literatur bekannten Synthesen von **50b** mit Katalysatoren auf Palladiumbasis verlaufen zwar mit über 90%, jedoch werden auch teurere Katalysator-Ligandsysteme eingesetzt.[127,128] Diese Tatsache könnte für eine spätere Synthese der entsprechenden Borate in größerem Maßstab durchaus von Interesse sein, da sich aufgrund des höheren Produktanteils in der Reaktionsmischung die Aufreinigung deutlich vereinfacht. Hierbei wäre ein Einsatz der teureren Katalysator-Ligandsysteme ökonomischer.

Für die Herstellung von 4,4´-Bis(dimethylamino)diphenylamin (**50c**) wurde zunächst eine in der Literatur mit einer Ausbeute von 40% beschriebene Synthese (Schema 26) durchgeführt.[129]



49c **50c**

Schema 26. Darstellung von **50c** analog [129].

Leider konnte hierbei kein Umsatz beobachtet werden, weshalb **50c** nicht auf diesem Weg darstellbar war.

Daher wurde auf die bewährte *Buchwald-Hartwig*-Aminierung zurückgegriffen, wie sie in Schema 25 für die Synthese der substituierten Diarylamine in allgemeiner Form dargestellt ist. Mit der Kombination aus $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ und $HP(t\text{-}Bu)_3BF_4$ als Katalysator-Ligand-System, und Toluol als Lösungsmittel wurden bei Einsatz von NaO*t*Bu als Base Ausbeuten von 80% erreicht. Diese konnten auch durch Variation der Base (K_2CO_3, Na_2CO_3 und Cs_2CO_3) nicht weiter gesteigert werden. Auch bei Veränderung des Halogenids von 4-Brom-*N*,*N*-dimethylanilin (**49c**) zum 4-Iod-*N*,*N*-dimethylanilin (**49d**) konnte keine Ausbeutesteigerung beobachtet werden.

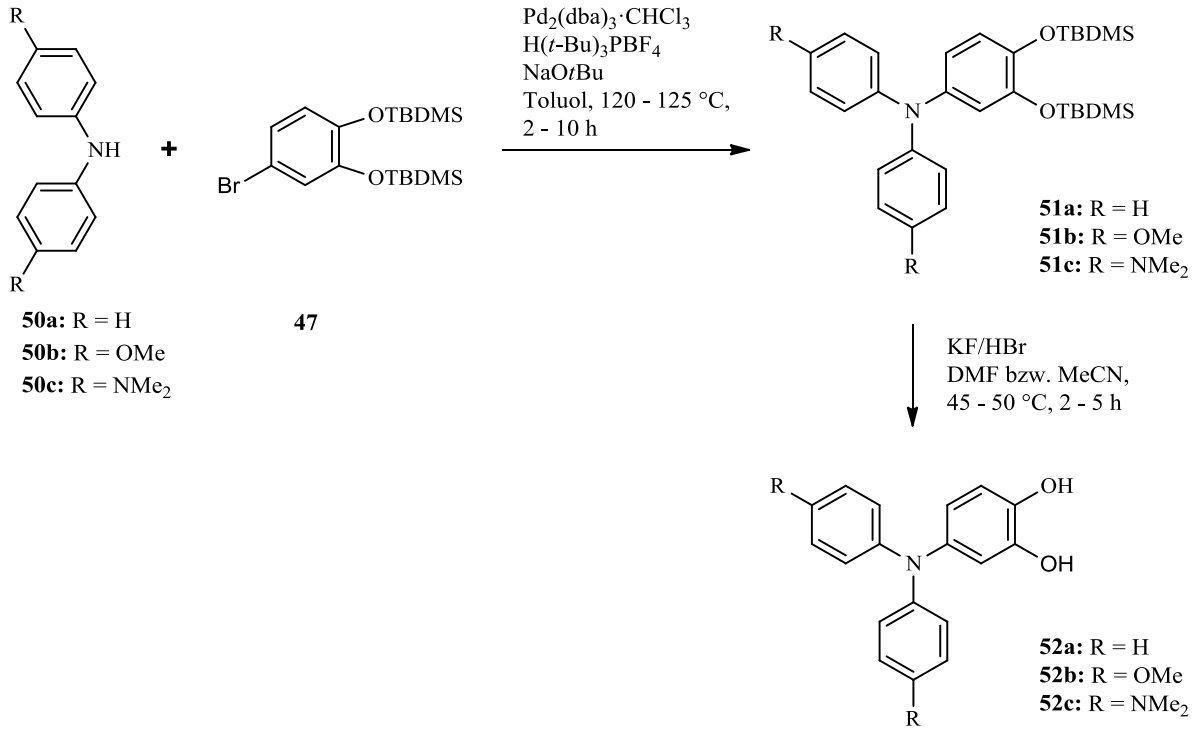
Mit einer Reaktionszeit von 15 h und einer Reaktionstemperatur von 125 °C verlief die Synthese analog zu der von **50b**.

P. Fackler beschreibt in seiner Diplomarbeit ebenfalls die Herstellung von **50c**.[123] Der Unterschied liegt bei vergleichbarer Ausbeute in der Wahl des Lösungsmittels und der zugesetzten Menge an Katalysator und Ligand. So verwendete er Dioxan anstelle von Toluol und setzte im Vergleich mit der hier beschriebenen Variante mit 5 mol% die 20-fache Menge an $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ sowie mit 11 mol% $HP(t\text{-}Bu)_3BF_4$ die 11-fache Menge an Ligand ein.
Die aus der Reduzierung der beiden katalytischen Komponenten resultierende Kosten- und Ressourcenersparnis ist offensichtlich.

4.1.2.4 Darstellung der Catechole 52a-e

4.1.2.4.1 Darstellung von 4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (52a) via 47, von 4-[*N*,*N*-Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzol-1,2-diol (52b) und 4-[*N*,*N*-Bis(4-dimethylaminophenyl)amino]benzol-1,2-diol (52c)

Die Amine **50a-c** wurden in einer *Buchwald-Hartwig*-Aminierung mit dem geschützten Catechol **47** zu den Triarylaminen **51a-c** umgesetzt. Die nachfolgende Entschützung lieferte die entsprechenden Diarylaminocatechole **52a-c** (Schema 27).



Schema 27. Allgemeine Darstellung von **52a-c**.

Bei allen Reaktionen wurde das Katalysator-Ligandsystem bestehend aus $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ als Präkatalysator und $HP(t\text{-}Bu)_3BF_4$ als Ligand im Verhältnis von 1 zu 4 eingesetzt, wodurch

aufgrund des zweikernigen Komplexes ein Verhältnis von einem Teil Pd^0 zu 2 Teilen Ligand entstand.

Bei der Herstellung von **51a** und **51c** wurden jeweils 0.25 mol% des Katalysatorkomplexes eingesetzt, bei der Synthese von **51b** waren es hingegen 0.5 mol%. Dadurch konnte aber weder die Ausbeute gesteigert noch die Reaktionszeit signifikant verkürzt werden.

Zusätzlich wurde bei der Synthese von **51b** das Verhältnis von Katalysator zu Ligand verändert. Anstelle eines Einsatzes von 0.5 mol% Katalysatorkomplex zu 1.0 mol% Ligand wurde nur 0.5 mol% Ligand verwendet. Der verringerte Ligandanteil führte zu einer Ausbeuteverringerung um mehr als 25%.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnten die Triarylamine **51a-c** mit guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden (Tabelle 4). Sehr gute Ausbeuten wurden mit **50b** bzw. **50c** zur Synthese von **51b** und **51c** erzielt. Beachtlich ist hierbei auch, dass sich die Reaktionszeiten deutlich verringerten. Dies lässt sich durch die erhöhte Elektronendichte am Amin aufgrund der Donorsubstituenten R = OMe und NMe_2 und die daraus resultierende erleichterte Aminkoordination an L_nPdArX im Katalysezyklus der *Buchwald-Hartwig*-Kupplung erklären.

Tabelle 4. Ausbeuten der Synthesen von **51a-c**.

	R	Ausbeute (%)	Reaktionszeit (h)
51a	H	83	10
51b	OMe	95	3
51c	NMe_2	93	2

Die Produkte **51a**,**b** wurden daraufhin mit KF/HBr in DMF, nach einer literaturbekannten Variante,[130] bei Temperaturen zwischen 45 und 50 °C zu **52a-c** entschützt (Schema 27). Bei der Desilylierung von **51c** wurde Acetonitril anstelle von DMF verwendet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt. Dies stellte sich zunächst als problematisch dar, da sich **52a-c** bei längerer Verweildauer auf der Kieselgelsäule zersetzten. Mittels Schutzgas und Flashchromatographie konnte dies jedoch verhindert werden, woraufhin sich die Ausbeuten bei ähnlichen Reaktionszeiten in einem akzeptablen Bereich von rund 90% bewegten (Tabelle 5). Für die Produkte **52a** und **52b** diente eine Mischung aus Cyclohexan und Ethylacetat als mobile Phase. Bei der Aufreinigung von **52c** wurde diese Mischung aufgrund besserer Löslichkeit zu Cyclohexan und THF abgeändert.

Die Variation des in der Literatur erwähnten Lösungsmittels DMF hin zu Acetonitril begründet sich mit der geringeren Toxizität und des um rund 70 °C tiefer liegenden Siedepunktes von Acetonitril. Somit konnte das Lösungsmittel für die Aufarbeitung schneller und mit weniger Rückständen entfernt und das von der Reaktionsmischung ausgehende Gefährdungspotential deutlich reduziert werden.

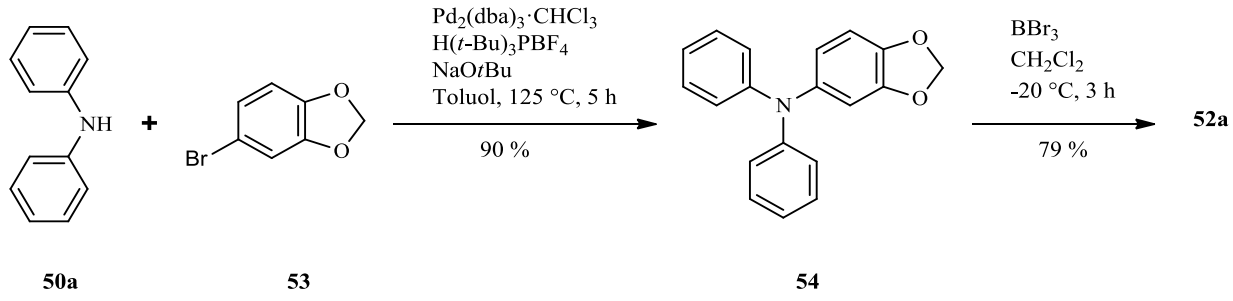
Tabelle 5. Ausbeuten der Synthesen von **52a-c**.

	R	Ausbeute (%)	Reaktionszeit (h)
52a	H	90	5
52b	OMe	94	2
52c	NMe_2	88	3

Als Alternative zur oben beschriebenen Variante mit KF und HBr wurde die Entschützung auch mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) erfolgreich durchgeführt. Da dies jedoch bei vergleichbaren Ausbeuten eine wesentlich kostenintensivere Variante darstellt, wurde darauf verzichtet.

4.1.2.4.2 Darstellung von 4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (52a) via 53

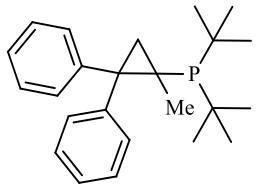
Für die Synthese von **52a** wurde noch eine weitere Syntheseroute ausgearbeitet. Sie profitiert von fast uneingeschränkt frei wählbaren Entschützungsreagenzien bei der Reaktion von **54** zu **52a**. Dabei wurde auf die zuvor erst über zwei Stufen mit einer Gesamtausbeute von unter 70% hergestellte Verbindung **47** verzichtet und stattdessen 4-Brom-1,2-(methylendioxy)benzol (**53**) eingesetzt (Schema 28).



Schema 28. Darstellung von **52a** via **53**.

Der Vorteil lag darin, dass nun neben Diphenylamin (**50a**) auch das zweite Edukt, 4-Brom-1,2-(methylendioxy)benzol (**53**) käuflich erworben konnte.

Da die Synthese von **54** auf dem in Schema 28 skizziertem Weg bereits im Zuge der Vorstellung eines neuen Phosphanliganden **55** (Abbildung 21) mit einer Ausbeute von 97% publiziert wurde,[131] war das Ziel einer von mir betreuten Bachelorarbeit von *R. Schor*[132] die Synthese des Liganden **55** und dessen Einsatz bei der Herstellung von **54**. Zusätzlich sollte die Synthese von **54** mit anderen Katalysator/Ligandsystemen durchgeführt werden.



55

Abbildung 21. Phosphanligand **55**.

Leider gelang es nicht, das Phosphan **55** herzustellen. Jedoch wurde die Aminierung mit anderen Phosphanliganden wie PPh_3, P(*t*-Bu)$_3$, JohnPhos ((2-Biphenyl)di-*tert*-butylphosphan) und verschiedenen NHC Liganden durchgeführt.

Es stellte sich heraus, dass das schon zuvor beschriebene System aus $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ als Präkatalysator und HP(*t*-Bu)$_3$BF$_4$ als Ligand bei 120 °C und nur einer Stunde Reaktionszeit sehr gute Ausbeuten von über 98% liefert. Hierbei spielte das unter 4.1.2.4.1 beschriebene Verhältnis von Pd^0 zu Ligand eine untergeordnete Rolle. Sowohl beim Verhältnis Katalysator zu Ligand von 1:1 als auch 2:1 und 2:3 konnte diese Ausbeute erreicht werden. Erst bei einem Verhältnis von 4:1 konnte *Schor* einen leichten Rückgang der Ausbeute um 4% zu 94% beobachten.

Bei der Verwendung von JohnPhos anstelle von HP(*t*-Bu)$_3$BF$_4$ konnten ebenfalls Ausbeuten in diesem Bereich erzielt werden. Selbst bei Kombination von $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ mit PPh_3 konnten Ausbeuten von zunächst rund 40% erreicht werden, welche *Schor* durch Optimierung des Katalysator-Ligand-Verhältnisses auf knapp 80% steigern konnte.

Enttäuschend verliefen dagegen die Katalysen mit NHC-Liganden, da hierbei gar keine Umsetzung oder nur eine mit äußerst schlechten Ausbeuten möglich war.

An die Herstellung von **54** schließt sich die Abspaltung der Methylengruppe an. Dies wurde zunächst analog der von *Node* beschriebenen Variante mittels $AlBr_3$ in Ethanthiol versucht.[133] Leider führte dies nicht zur gewünschten Verbindung **52a**. Auch waren Versuche mit PCl_5 oder BCl_3 nicht von Erfolg gekrönt. Erst die Umsetzung von **54** mit BBr_3

in Dichlormethan bei -20 °C analog der Etherspaltung nach *Benton*[134] führte zum gewünschten Diarylaminocatechol **52a**. Nach Aufreinigung, wie unter 4.1.2.4.1 beschrieben, konnte **52a** nun auch auf diesem Weg mit Ausbeuten um 80% erhalten werden.

Wie bereits erwähnt, konnte im Vergleich zur unter 4.1.2.4.1 vorgestellten Synthese von **52a** via **47** hierbei sowohl auf die Oxidation zum Catechol **46** als auch auf dessen Schützung als Silylether **47** verzichtet werden. Die Vorteile der Herstellung von **52a**, ausgehend von **50a** und **53**, liegen nicht nur in der Zeit- und Ressourcenersparnis. Diese Variante stellt außerdem eine wesentlich atomökonomischere Syntheseroute dar. In Anbetracht des Ziels, bei geeigneten physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der Zielmoleküle selbige als Elektrolyt in organischen Solarzellen einzusetzen, ist dies ein nicht zu vernachlässigender Aspekt in Bezug auf kostengünstige und umweltschonende Herstellung.

4.1.2.4.3 Darstellung von 4-(Carbazol-9-yl)benzol-1,2-diol (52d)

Grund für die Synthese von **52d** und der entsprechenden Salze war die gehinderte Drehbarkeit der zwei Phenylringe und der planaren Anordnung im Carbazol verglichen mit Diphenylamin. Daraus resultierende Einflüsse auf Schmelzpunkt und elektrochemische Eigenschaften sollten somit untersucht werden.

Die Synthese von **52d** wurde in einer von mir betreuten Bachelorarbeit von *S. Kienle*[135] erforscht und optimiert. Auch bei diesem Catechol **52d** wurde analog der Synthese von **52a-c** zunächst ausgehend von dem Amin, hier Carbazol (**50d**), und **47** das Triarylamin **51d** hergestellt (Schema 29). Durch Abspaltung der Schutzgruppen sollte anschließend **52d** erhalten werden.



50d **47** **51d**

Schema 29. Syntheseweg zu **51d**.

Bei Einsatz des bisher verwendeten Systems, bestehend aus $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ und HP(*t*-Bu)$_3BF_4$ sowie NaO*t*Bu als Base und Toluol als Solvens, konnte kein Umsatz beobachtet werden, woraufhin *Kienle* sowohl eben aufgeführte Komponenten als auch deren Verhältnisse

variierte. Dies gipfelte in einer Ausbeute von 71% durch Abwandlung der von *Watanabe*[136] 1999 publizierten Synthese von Carbazol mit Brombenzol unter Verwendung von Rb_2CO_3 als Base.

In nachfolgender Tabelle 6 ist ein Auszug der getesteten Kombinationen aus Präkatalysator, Ligand und Base in Toluol gegeben.

Tabelle 6. Auszug der von *Kienle* bei der Synthese von **51d** verwendeten Katalysatoren, Liganden und Basen mit Ausbeuten.

Katalysator	mol%	Base	Äquiv.	Ligand	mol%	Ausbeute (%)
$Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$	0.25	NaO*t*Bu	1.4	HP(*t*-Bu)$_3$BF$_4$	0.5	0
$Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$	0.25	NaO*t*Bu	1.4	HP(*t*-Bu)$_3$BF$_4$	1.0	0
$Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$	0.5	K_2CO_3	1.4	HP(*t*-Bu)$_3$BF$_4$	3.0	0
$Pd(OAc)_2$	1.0	K_2CO_3	3.0	HP(*t*-Bu)$_3$BF$_4$	3.0	10
$Pd(OAc)_2$	1.0	Na_2CO_3	3.0	HP(*t*-Bu)$_3$BF$_4$	3.0	5
$Pd(OAc)_2$	1.0	Rb_2CO_3	3.0	HP(*t*-Bu)$_3$BF$_4$	3.0	71
$Pd(OAc)_2$	1.0	Cs_2CO_3	3.0	HP(*t*-Bu)$_3$BF$_4$	3.0	0

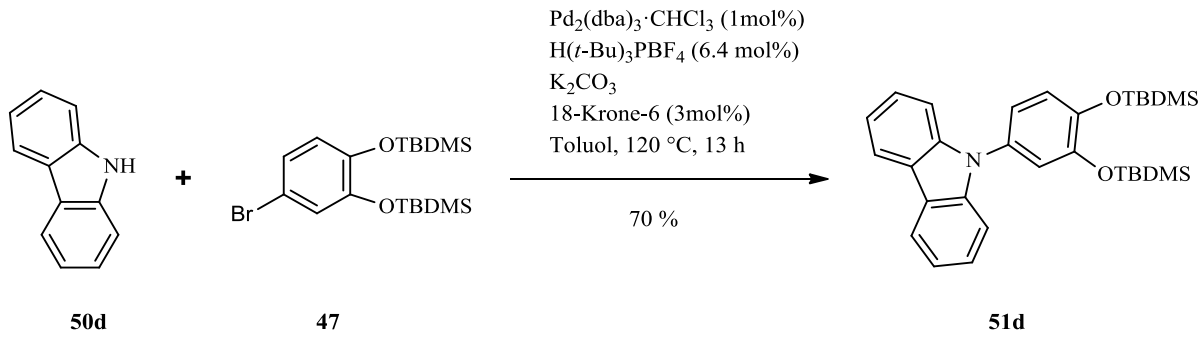
Deutlich erkennbar ist die bereits erwähnte Ausbeutesteigerung bei Verwendung von Rb_2CO_3. Bei Verwendung von Kalium- und Natriumcarbonat konnte ebenfalls ein Umsatz zu **51d** beobachtet werden, jedoch mit wesentlich schlechteren Ausbeuten. Die erwartete Steigerung bei Verwendung des in der ersten Hauptgruppe auf Rubidium folgenden Cäsiums in Form von Cs_2CO_3, blieb aus. Eine Veränderung des Katalysator-Ligand-Verhältnisses führte, wie aus den ersten beiden Zeilen zu entnehmen ist, ebenfalls zu keinem Umsatz. Die Variation des Lösungsmittels von Toluol hin zu Mesitylen, 1,4-Dioxan, *o*-Xylol oder DMSO hatte keinen Einfluss auf die Reaktion.

Aufgrund des hohen Preises von Rb_2CO_3 wurde von mir nach Alternativen für diese Synthese gesucht. Ein von der *Tosoh Corp.* veröffentlichtes Patent[137] beschreibt die Reaktion von Carbazol mit Brombenzol unter Verwendung des bekannten Katalysator-Ligandsystems ($Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ / HP(*t*-Bu)$_3$BF$_4$) mit einer exzellenten Ausbeute von 99%. Die Besonderheit liegt hierbei in der Verwendung von K_2CO_3 in Kombination mit katalytischen Mengen an 18-Krone-6.

Analog zu diesem Patent wurde die Reaktion zu **51d** mit beschriebenem Katalysatorsystem, K_2CO_3 und 18-Krone-6 in Toluol durchgeführt (Schema 30). Die Reaktionszeit und -temperatur von 13 h bzw. 120 °C ist mit der Variante mit Rb_2CO_3 als Base vergleichbar. Das Rohprodukt konnte anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Hierbei

spielt die schlechte Löslichkeit von Carbazol (**50d**) in diversen Lösungsmitteln, verglichen mit den Aminen **50a**,**b** wie sie bei der Synthese von **51a**,**b** verwendet wurden, eine zentrale Rolle. So konnte durch Suspendieren des Rohproduktes in *n*-Pentan das darin nur sehr schlecht lösliche Carbazol von dem gelösten, öligen Produkt **51d** einfach abgetrennt werden. Da Carbazol bei dieser Reaktion in doppeltem Überschuss eingesetzt wurde, stellte dies zusätzlich eine einfache Möglichkeit dar, den nicht umgesetzten bzw. überschüssigen Anteil einfach abzutrennen und zu recyceln. Auch konnte die chromatographisch aufzureinigende Menge an Rohprodukt deutlich reduziert werden, was eine Ressourcen- und Zeitersparnis mit sich brachte.

Somit gelang es, **51d** auf wesentlich kostengünstigerem Weg, aber mit dennoch akzeptablen Ausbeuten von 70% herzustellen.



50d **47** **51d**

Schema 30. Darstellung von **51d** mittels 18-Krone-6.

Um den Einfluss der Konzentration an Kronenether auf die Ausbeute zu untersuchen wurde diese Reaktion mit äquimolaren Mengen 18-Krone-6 bezogen auf K_2CO_3 durchgeführt. Leider konnte dadurch die Ausbeute nicht weiter gesteigert werden. Bei Erhöhung der Kronenether-Konzentration wurde sogar die Zersetzung von **47** beobachtet.

Vergleicht man die ^{1}H-NMR-Reaktionskontrollspektren dieser beiden Ansätze (Abbildung 22) mit unterschiedlichen Konzentrationen an Kronenether, so fällt auf, dass beim untersten ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 22.4) die in Abbildung 22.1, dem Spektrum des aufgereinigten Produktes **51d**, deutlich ausgeprägten, vier charakteristischen Signale der zwei TBDMS-Gruppen fehlen. Dies zeigt, dass bei höherer Konzentration des Kronenethers kein Umsatz zu **51d** erzielt werden kann.

Beim Vergleich des untersten Spektrums (Abbildung 22.4), mit Abbildung 22.2, dem Spektrum von **47**, fällt zusätzlich eine deutliche Hochfeldverschiebung besagter Signale der TBDMS-Gruppen auf, was für eine Zersetzung des Eduktes **47** spricht.

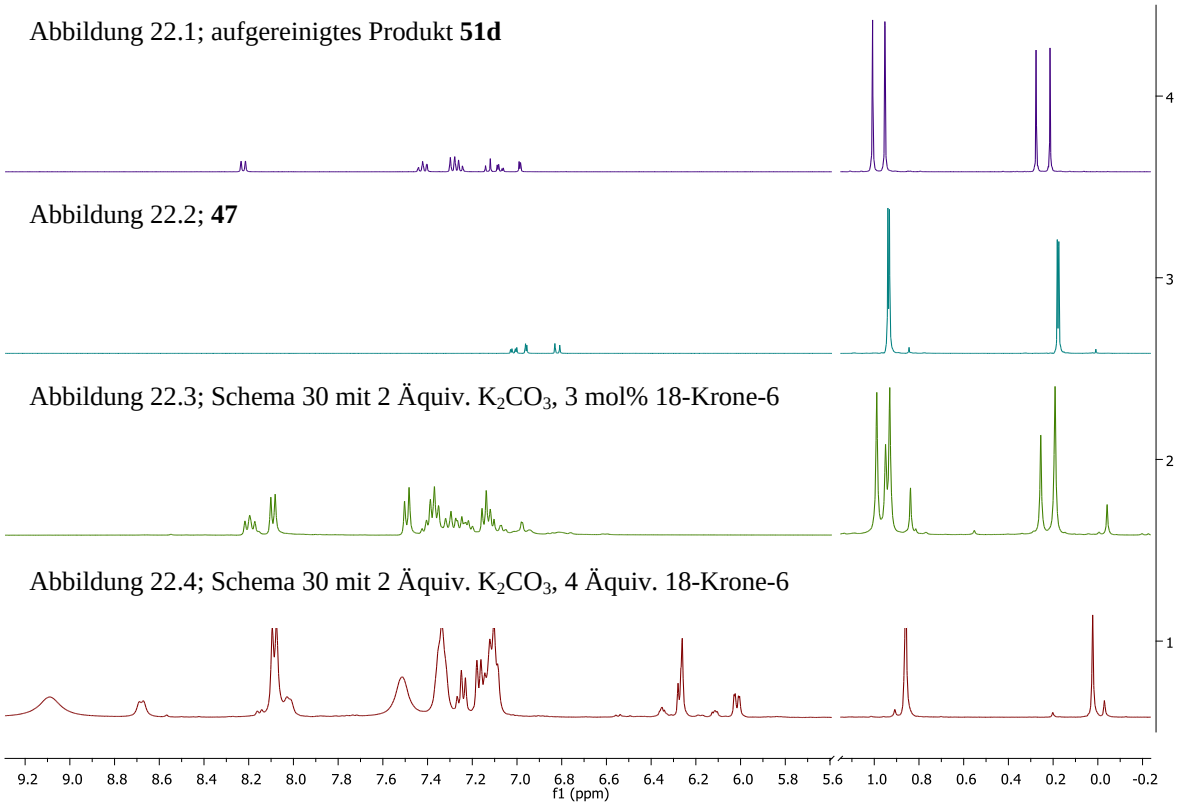
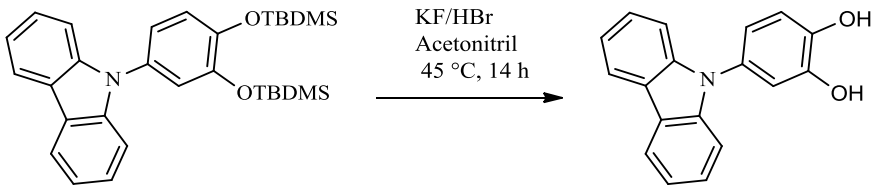


Abbildung 22. ^{1}H-NMR-Beobachtung (400.13 MHz, [D_6]-DMSO) des Reaktionsverlaufs zu **51d** bei unterschiedlichen Konzentrationen von 18-Krone-6.

Die Darstellung von **52d** verlief analog zu der unter 4.1.2.4.1 bei der Synthese von **52a-c** beschriebenen Abspaltung der Silylschutzgruppen (Schema 31). Als Lösungsmittel diente wie schon bei **52c** Acetonitril. Das Rohprodukt konnte mit einer Mischung von Cyclohexan und Ethylacetat als mobile Phase säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Die Ausbeuten bewegten sich in einem akzeptablen Bereich von fast 80%.



51d **52d**

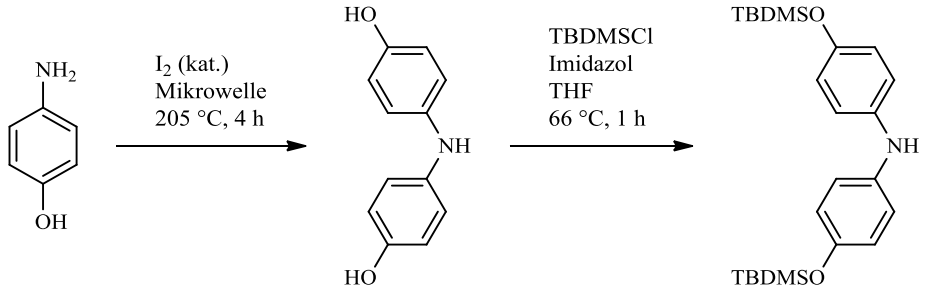
Schema 31. Desilylierung von **51d** zu **52d**.

4.1.2.4.4 Versuche zur Synthese des Catechol-Derivats 52e

Kamino stellte 2011 mittels *Piers-Rubinsztajn*-Reaktion niedrigschmelzende Triarylamine dar.[138] Dabei ging er von in der *para*-Position methoxysubsitituierten Triarylaminen aus und überführte diese in Siloxantriarylamine, welche deutlich tiefere Schmelzpunkte aufweisen.

Es wurde versucht, diese Erkenntnis auch auf die bisher beschriebenen Triarylamine umzusetzen. Allerdings wurde nicht wie bei der *Piers-Rubinsztajn*-Reaktion von der methoxysubstituierten Spezies ausgegangen. Zunächst sollte eine potentielle Schmelzpunktsenkung durch den Einfluss der sterisch ähnlichen *tert*-Butyldimethylsilylgruppe untersucht werden, da dies eine wesentlich kostengünstigere Alternative ist.

Dazu wurde ausgehend von 4-Hydroxyanilin (**48c**) mittels katalytischen Mengen Iod, analog der von *Schneider*[139] beschriebenen Synthese, 4,4´-Dihydroxydiphenylamin (**50e**) hergestellt (Schema 32). Die Ausbeute konnte bei Verwendung der Mikrowelle anstelle des Heizbades von 58 auf 69% gesteigert werden. Das Amin **50e** wurde mittels Kugelrohrdestillation aufgereinigt. Anschließend wurde **50e**, analog der Herstellung von **47**, zu **50f** umgesetzt.

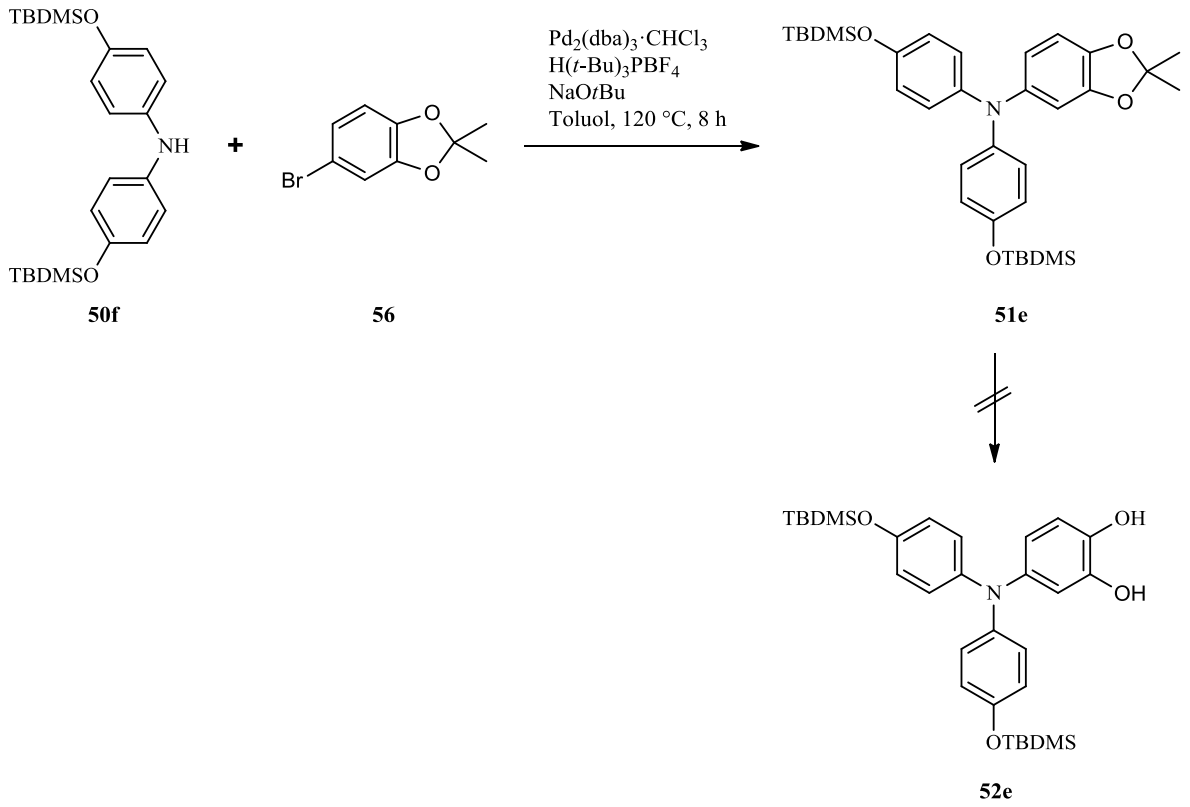


48c **50e** **50f**

Schema 32. Reaktion von **48c** über **50e** zu **50f**.

Für die darauffolgende Reaktion (Schema 33), die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung, konnte 4-Bromcatechol (**46**) nicht mehr mittels *tert*-Butyldimethylsilylchlorid geschützt werden, da nun keine selektive Entschützung mehr möglich war. Daher wurde auf die eingangs schon erwähnte Alternative, die Schützung als Ketal, zurückgegriffen. Dies gelang mittels Aceton und Phosphortrichlorid und lieferte **56** nach destillativer Aufreinigung mit einer Ausbeute von über 80%.

Bei der erwähnten Aminierung wurde wieder das Katalysator-Ligandsystem, bestehend aus $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ und $HP(t\text{-}Bu)_3BF_4$, verwendet und **51e** mit einer Ausbeute von über 70% erhalten.



Schema 33. Reaktion zu **52e** über **51e** ausgehend von **50f** und **56**.

Das Acetal **51e** konnte jedoch weder mit Trifluoressigsäure, noch mit Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (PPTS), Essigsäure, Ethanthiol oder Kupferchlorid selektiv zu **52e** umgesetzt werden, da entweder die TBDMS-Gruppe ebenfalls abgespalten wurde oder keine Reaktion zu beobachten war.

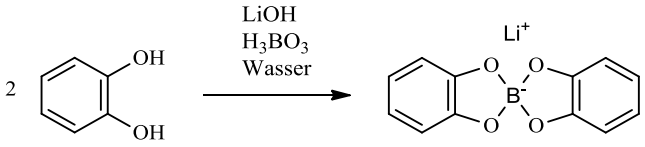
Da die elektrochemischen Eigenschaften der bis hierher hergestellten, auf **52a-d** basierenden Borate jedoch zunächst erkundet werden sollten, wurde auf die Synthese von **52e** und deren weitere Umsetzung zunächst verzichtet.

Dennoch konnte durch Synthese von **50e**, **50f** und die Folgereaktion zu **51e** eine weitere Variationsmöglichkeit der Substitution der Diarylaminocatechole in *para*-Position aufgezeigt werden. Die Hydroxygruppen an **50e** ermöglichen viele weitere Substitutionsmuster, woraus mit einem entsprechend geschützten 4-Bromcatechol weitere Triarylamine aufgebaut werden können. Diese Triarylamine können zu den jeweilig subsituierten Diarylaminocatecholen und selbige letztendlich zu neuen Organoboraten mit speziellen chemischen und elektrochemischen Eigenschaften umgesetzt werden.

4.1.3 Synthese von Triarylamin-modifizierten Bis(benzol-1,2-diolat)boraten

4.1.3.1 Synthese der Borate 57 – 62

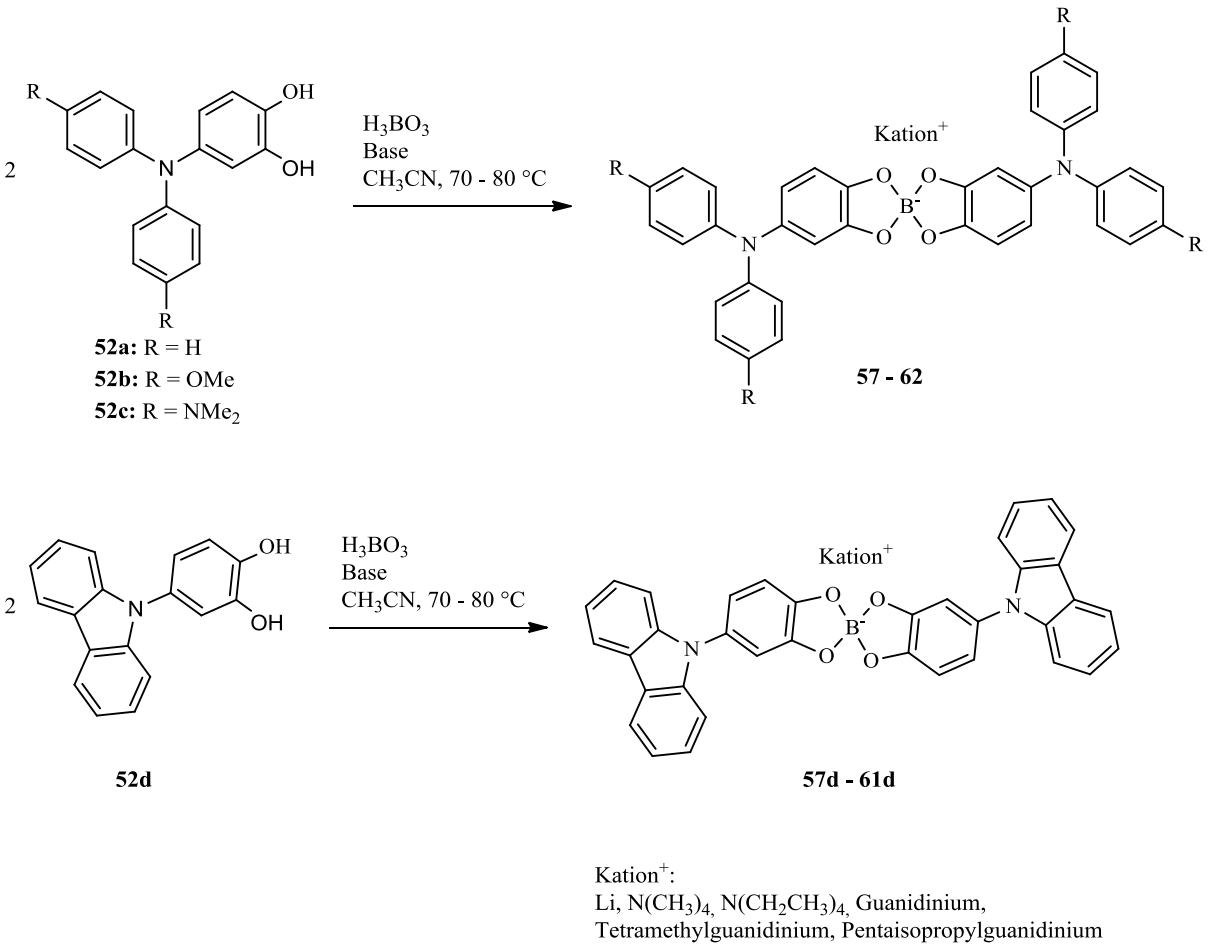
Die Herstellung der Borate **57** bis **62** wurde zunächst analog zu der von *Barthel* und Mitarbeitern[140] beschriebenen Synthese von Catechol mit Borsäure und Lithiumhydroxid in Wasser zu Lithiumbis[benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat, wie in Schema 34 gezeigt, durchgeführt.



Schema 34. Darstellung von Lithiumbis[benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat nach Lit. [140].

Aufgrund der erschwerten Löslichkeit der Diarylaminocatechole bzw. des Carbazolderivates in Wasser wurde als Lösungsmittel meist Acetonitril gewählt. Ein weiterer Grund für die Verwendung von Acetonitril war die erleichterte Aufarbeitung, vor allem in Hinblick auf das Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen des Rohproduktes. Ebenso konnten die Ausbeuten, wenn auch nur leicht, gesteigert werden. Die Diarylaminocatechole **52a-d** (2 Äquiv.) wurden mit Borsäure (1 Äquiv.) und der entsprechenden Base (1 Äquiv.) unter Argon in Acetonitril gelöst und 30 min bis 1 h bei bis zu 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand analog dem auf Seite 67 beschriebenen Prozedere aufgereinigt.

Schema 35 zeigt die Bildung der Borate ausgehend von den Diarylaminocatecholen **52a-d**. Um die Kationen variieren zu können, wurden folgende unterschiedliche Basen eingesetzt: Lithiumhydroxid (**57**), Tetramethylammoniumhydroxid (**58**), Tetraethylammoniumhydroxid (**59**), Guanidiniumcarbonat (**60**), Tetramethylguanidin (**61**) und Pentaisopropylguanidin (**62**).



Schema 35. Allgemeine Darstellung der Borate mit Triarylamineinheit, konkrete Bezeichnung inkl. Resteschlüssel der Salze s. Tabelle 7.

Tabelle 7. Ausbeuten der Boratsynthese (siehe Schema 35).

Salz	Kation	R	Ausbeute (%)
57a	Li	H	42
57b	Li	OMe	49
57d	Li		54
58a	$N(Me)_4$	H	66
58b	$N(Me)_4$	OMe	60
58c	$N(Me)_4$	NMe_2	77
58d	$N(Me)_4$		96
59a	$N(Et)_4$	H	70
59b	$N(Et)_4$	OMe	79
59c	$N(Et)_4$	NMe_2	76
59d	$N(Et)_4$		60
60a	Guanidinium	H	54
60b	Guanidinium	OMe	50
60c	Guanidinium	NMe_2	46
60d	Guanidinium		49
61a	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium	H	66
61b	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium	OMe	72
61c	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium	NMe_2	60
61d	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium		44
62a	Pentaisopropylguanidinium	H	63
62b	Pentaisopropylguanidinium	OMe	59

Die mäßigen bis guten Ausbeuten im Bereich von 40 – 96%, siehe Tabelle 7, kamen meist durch die erschwerte Aufreinigung zustande. Um etwaige Rückstände von Borsäure und der jeweiligen Base zu entfernen, wurde das Rohprodukt zunächst mit Wasser gewaschen. Im Anschluss daran wurden die Salze mit Diethylether gewaschen, da sich die substituierten Catechole **52a-d** im Gegensatz zu den gebildeten Boraten **57 – 62** gut in Diethylether lösen und somit einfach entfernt werden konnten. Um diesen Schritt zu optimieren, wurde das Salz zunächst in Aceton gelöst und anschließend mit Diethylether gefällt.

Eine säulenchromatographische Aufreinigung misslang speziell bei Salzen mit kleinen Kationen. Im Gegensatz dazu war eine Aufreinigung von Salzen mit größeren Kationen, wie substituierte Guanidinium- oder Imidazoliumionen, mittels Chromatographie sehr wohl möglich. Dies wurde im Zuge der Kationenmetathese, wie unter 4.1.3.2 beschrieben, ausgenutzt.

Bei der Herstellung der Lithiumsalze **57a,b,d** wurden mitunter die schlechtesten Ausbeuten bei der Synthese der Salze erzielt. Im Gegensatz dazu lieferten die Reaktionen zu den Tetraethylammonium-boraten **59a-d** die besten Ausbeuten (Tabelle 7).

Bei allen hergestellten Boraten konnte im ^{11}B-NMR-Spektrum die für diese Substanzklasse typische chemische Verschiebung im Bereich von δ = 15 - 16 ppm beobachtet werden.[141] Als Referenz diente hierbei Bortrifluorid-diethyletherat ($BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$), dessen chemische Verschiebung auf δ (^{11}B) = 0 ppm kalibriert wurde.

4.1.3.2 Kationmetathese

Um die Einflüsse des Kations auf die Schmelzpunkte der Salze zu erforschen, wurden die Kationen in den hergestellten Salzen mittels Kationmetathese variiert. Somit konnten weitere Borat-Salze mit *N*,*N*-Dimethyl-*N´*,*N´*-diethyl-*N´´*,*N´´*-bis(2-methoxyethyl)guanidinium ($N_{11}N_{22}N_{2O1,2O1}$) (**63a,b**) und 1-Butyl-3-methylimidazolium (BMIM) (**64a-d**) als Kation hergestellt werden.

Methode A:

Die ersten Metathesen wurden noch ohne chromatographische Aufreinigung getätigt. Hierbei wurde das Lithiumion der Borat-Salze **57a** und **57b** gegen das zuvor erwähnte, substituierte Guanidiniumchlorid ($N_{11}N_{22}N_{2O1,2O1}$) **63** ausgetauscht. Dazu wurden die Komponenten in Dichlormethan/Aceton gelöst und für 15 min auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde die Lösung mit Wasser extrahiert, um das entstandene Lithiumchlorid zu entfernen. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis der Chloridnachweis mit Silbernitrat negativ war. Daraufhin wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand, gelöst in Aceton, mit Diethylether mehrfach umgefällt. Die Ausbeuten sind in Tabelle 8 aufgeführt.

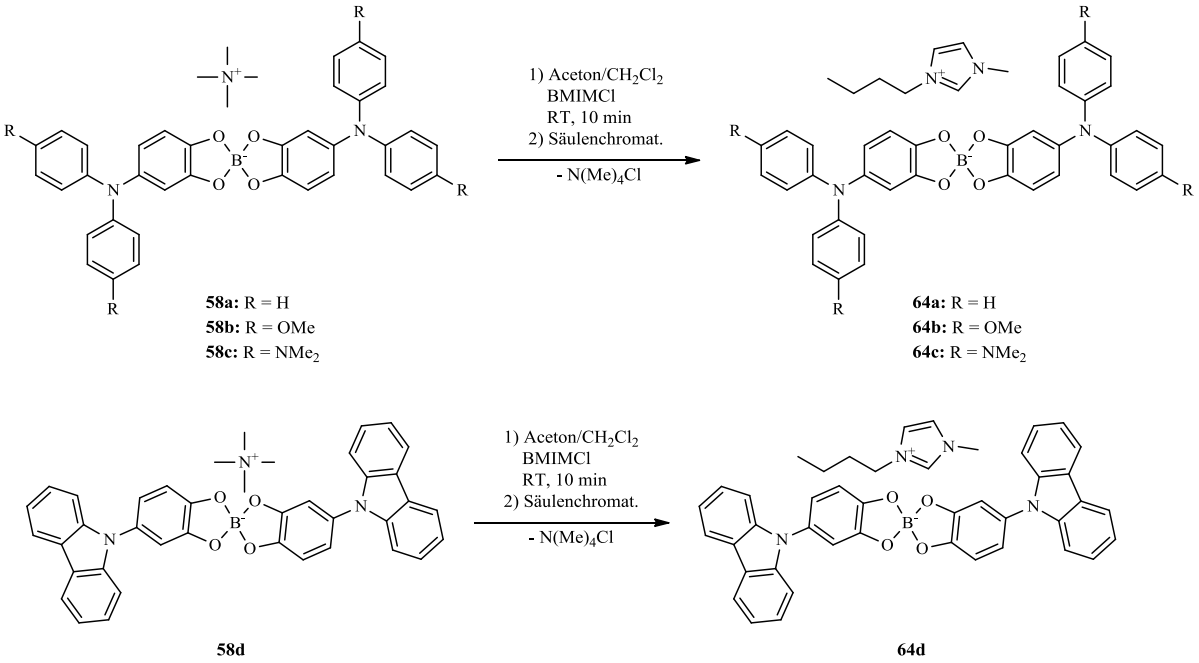
Methode B:

Wie bereits erwähnt, gelang es, Borate in Kombination mit größeren Kationen säulenchromatographisch aufzureinigen. Diese Erkenntnis wurde für die Synthese der Salze **64** ausgenutzt. Dazu wurde das jeweilige Tetramethylammoniumborat **58a-d** in einer Mischung aus Aceton und Dichlormethan gelöst und mit dem Chloridsalz des gewünschten Kations, hier BMIMCl, versetzt (Schema 36). Bereits nach wenigen Minuten konnte ein weißer Niederschlag von Tetramethylammoniumchlorid beobachtet werden. Die meist dunkelgelbe bis leicht violette Lösung wurde unter Argon mit Hilfe einer mit Aluminiumoxid gefüllten ca. 10 - 15 cm langen und 1 cm dicken Säule chromatographisch aufgetrennt. Als Laufmittel diente entgastes Aceton. Die resultierenden Ausbeuten für den Austausch mit BMIMCl (**64**) sind in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8. Übersicht der Ausbeuten der Kationmetathese zu **63** und **64**.[a)]

Methode	Salz	Kation	R	Ausbeute an **63**/**64** (%)
A	**63a**	$N_{11}N_{22}N_{2O1,2O1}$	H	46
	63b	$N_{11}N_{22}N_{2O1,2O1}$	OMe	44
B	**64a**	BMIM	H	50
	64b	BMIM	OMe	49
	64c	BMIM	NMe_2	63
	64d	BMIM		66

a) Methode A: Kationenmetathese ausgehend von Li-Salz **57**, ohne chromatographische Aufreinigung.
Methode B: Kationenmetathese ausgehend von TMA-Salz **58**, mit chromatographischer Aufreinigung.



Schema 36. Kationenmetathese zu **64a-d**.

Die literaturbekannte Reaktion[142] von Aceton in Gegenwart einer Base, in diesem Fall Aluminiumoxid, zu Mesityloxid konnte auch hier ^{1}H-NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Allerdings stellte dies kein Problem dar, da selbiges nach Entfernen des Lösungsmittels durch Trocknen im Vakuum aufgrund des Siedepunktes von 130 °C bei 760 Torr[143] restlos entfernt werden konnte.

Betrachtet man die Gesamtausbeuten dieser Metathesen, so fällt auf, dass die Herstellung der Salze **64**, ausgehend von den Ammoniumsalzen (Schema 36), ökonomischer ist. Zwar unterscheiden sich die Ausbeuten bei der Metathese zu **63** bzw. **64** trotz Variation der Edukte und anschließender Aufreinigung (Methode A bzw. B) nur gerinfügig voneinander, dafür werden bei der Herstellung der bei Methode B eingesetzten Tetramethylammonium-Borate

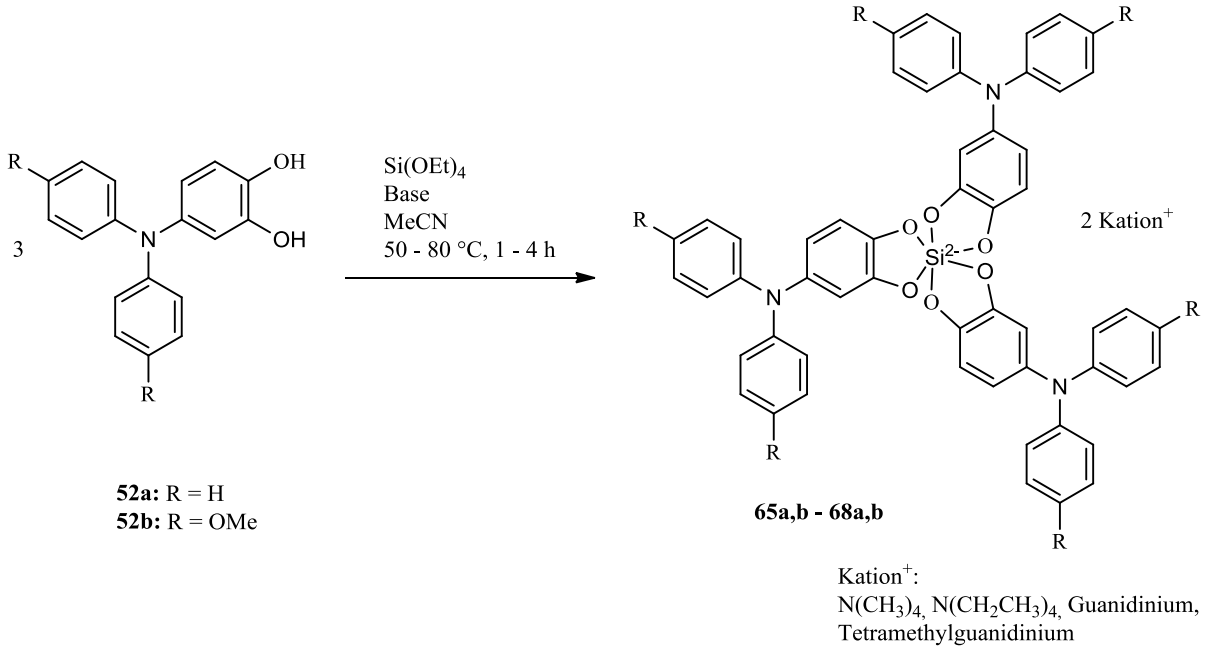
58a-d, wie in Tabelle 7 gezeigt, 10 - 20% höhere Ausbeuten gegenüber den Lithium-Borate **57a**,**b**,**d** erzielt.

Die Elementaranalysen bestätigten bei beiden Methoden den erfolgreichen Austausch.

4.1.4 Synthese von Triarylamin-modifizierten Tris(benzol-1,2-diolat)siliconaten

Die Herstellung der Siliconate verlief analog der literaturbekannten Reaktion[144,145] von Catechol mit Tetraethylorthosilicat zu hexakoordinierten Siliconat(IV)-Komplexen.

Die Diarylaminocatechole **52a** und **52b** wurden in Acetonitril mit Tetraethylorthosilicat und der entsprechenden Base zu den Siliconaten (**65a**,**b** – **68a**,**b**) umgesetzt (Schema 37). Wie schon bei der Synthese der Borate dienten auch hier Tetramethyl- (**65**) und Tetraethylammoniumhydroxid (**66**) sowie Guanidiniumcarbonat (**67**) und Tetramethylguanidin (**68**) als Base und lieferten die entsprechenden Kationen.



Schema 37. Allgemeine Darstellung der Siliconate **65a,b - 68a,b**; siehe Tabelle 9 für konkrete Verbindungen.

Die Ausbeuten lagen bei diesen Reaktionen wie schon bei der Herstellung der Borate im Bereich von 40 – 80% (Tabelle 9). Als Grund ist auch hier wieder die erschwerte Aufreinigung anzuführen. Da sich die Siliconate, ähnlich wie die hergestellten Borate,

säulenchromatographisch nicht aufreinigen ließen, wurde auf das Umfällen der Produkte aus Aceton mit Diethylether zurückgegriffen.

Tabelle 9. Ausbeuten der Herstellung von **65a,b** – **68a,b** (siehe Schema 37).

Salz	Kation	R	Ausbeute (%)
65a	NMe_4	H	71
65b	NMe_4	OMe	60
66a	NEt_4	H	70
66b	NEt_4	OMe	40
67a	Guanidinium	H	57
67b	Guanidinium	OMe	44
68a	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium	H	61
68b	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium	OMe	77

Da die hergestellten Siliconate im Vergleich mit den Boraten hydrolyseempfindlich (4.1.6), thermisch instabiler (4.2.2) und etwas höher schmelzend waren, wurde zunächst auf weitere Variation der Reste R und der Kationen verzichtet.

Von den hergestellten Siliconaten wurde **65a**, gelöst in [D_6]-DMSO, exemplarisch ^{29}Si-NMR-spektroskopisch untersucht. Da der ^{29}Si-Kern nur sehr langsam relaxiert, konnte erst nach Zugabe von $Cr(acac)_3$ als Relaxationsreagenz ein Signal bei δ = -138.1 ppm beobachtet werden. Dieser Wert ist mit der von *Kingston* gemachten Beobachtung bei der Synthese von Tris(catecholato)siliconaten vergleichbar.[146]
Auch im Festkörper-NMR-Spektrum (CP-MAS-^{29}Si-NMR) von **65a** konnte ein Signal in diesem Bereich, hier bei einer chemischen Verschiebung von δ = -142.2 ppm, detektiert werden.

4.1.5 Elementaranalyse der Borate und Siliconate

Alle Vorstufen auf dem Weg zu den Diarylaminocatecholen **52a-d** sowie auch selbige konnten elementaranalysenrein erhalten werden.
Weiter konnte von fast allen hergestellten Boraten passende Elementaranalysen erhalten werden. Die Ausnahme bildeten hierbei nur die Lithiumsalze **57a, 57b** und **57d** sowie **60c** und **60d**, wobei bei **57a** und **57d** durch Einrechnen von Lösungsmittel, hier Wasser, passende Werte erhalten werden konnten. In der Literatur ist dieses Problem ebenfalls beschrieben. *Schäfer* berichtete über die Herstellung ähnlicher Borate, und stellte fest, dass die übliche

Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes bei vielen borhaltigen Präparaten aufgrund des von der Boratschmelze eingeschlossenen Kohlenstoffes nicht möglich sei.[147]

Mittels HRMS-Spektrometrie konnte das Anion jedoch sowohl bei **57a** als auch bei **57b** und **57d** mit Abweichungen von der berechneten Masse von nur 0.18 ppm, 0.54 ppm und 1.26 ppm nachgewiesen werden.

Leider gelang es trotz unzähliger Versuche nicht, von den Siliconaten passende Elementaranalysen anzufertigen. Besonders auffällig war, dass der gemessene C-Wert immer 1-3% unter dem berechneten lag. Die gemessenen Werte für H und N stimmten jedoch mit den berechneten Werten überein, wodurch eine Verunreinigung nahezu ausgeschlossen werden konnte. Bei den von *Allcock* hergestellten Silanen, ausgehend von unsubstituierten Catecholen und Siliciumtetrachlorid, weicht der C-Wert, bei akzeptablen H-Werten, ebenfalls um bis zu 2% vom erwarteten Wert ab.[148]

Durch Aufnahme von MALDI-Spektren konnte jedoch bei allen hergestellten Siliconaten **65a,b** – **68a,b** das Anion nachgewiesen werden. Stellvertretend für alle Siliconate konnte das Anion von **68a** mittels HRMS-Spektrometrie mit einer Abweichung von nur 1.04 ppm von der berechneten Masse nachgewiesen werden.

4.1.6 Hydrolysestabilität der Borate und Siliconate

Für eine eventuelle Anwendung der Borate und Siliconate als Elektrolyte in organischen Solarzellen ist die Hydrolysestabilität ein entscheidender Faktor. So würde sich die Handhabung der Substanzen beim Bau der Zellen vereinfachen. Weiter würde das ungewollte Eindringen von Feuchtigkeit in die Zelle vermutlich nicht so drastisch auf die Funktion des Lochleiters bzw. den Elektrolyten auswirken, wenn dieser eine gewisse Stabilität gegenüber Feuchtigkeit aufwiese.

Um diese Eigenschaft zu untersuchen, wurde eine geringe Menge des Tetramethylguanidiuniumborates **61a** in Wasser gegeben. Diese Suspension wurde 14 h unter Argon gerührt. Nach Entfernen des Wassers im Vakuum wurde von dem Rückstand ein ^{1}H-NMR-Spektrum angefertigt. Dabei war keine Zersetzung erkennbar, woraufhin der Versuch wiederholt wurde, jedoch mit der Variation, dass die Suspension anstelle des 14-stündigen Rührens für 15 min im Ultraschallbad behandelt wurde. Auch hier konnte nach Entfernen des Wassers NMR-spektroskopisch keine Zersetzung nachgewiesen werden.

Bei der analogen Behandlung des Tetramethylguanidiniumsiliconates **68a** war bei beiden Varianten eine Zersetzung erkennbar (Abbildung 23).

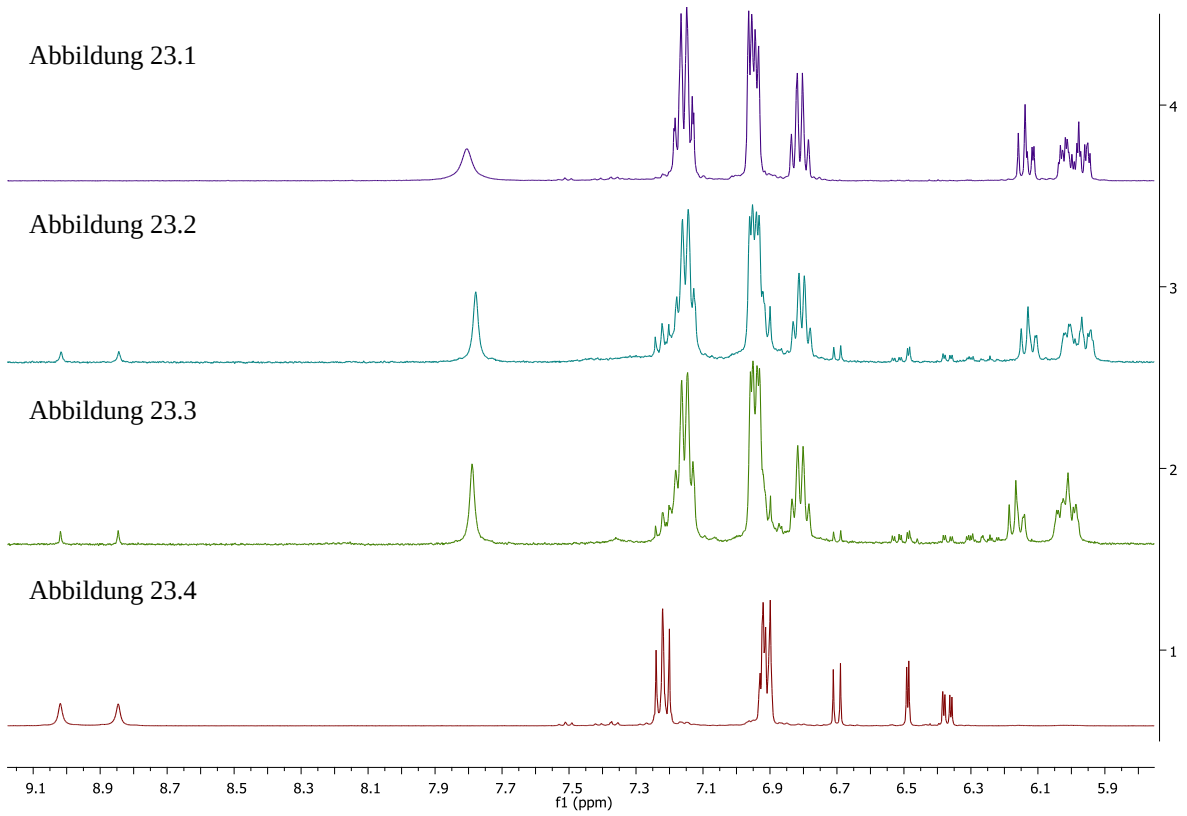


Abbildung 23. ^{1}H-NMR-Beobachtung (400.13 MHz, [D_6]-DMSO) des Reaktionsverlaufs der Hydrolyse von **68a**.

Abbildung 23 zeigt im obersten ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 23.1) das eingesetzte Tetramethylguanidiniumsiliconat **68a**, darunter folgen die Spektren der Rückstände nach der einfachen Behandlung mit Wasser (Abbildung 23.2) und der Behandlung der Suspension mit Ultraschall (Abbildung 23.3). Das unterste ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 23.4) zeigt 4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (**52a**), das bei der Synthese des Siliconates **68a** verwendete Edukt.

Vergleicht man die ersten drei Spektren, so weisen die zwei mittleren Spektren zusätzliche Signale auf. Diese bei der Behandlung mit Wasser hinzugekommenen Peaks lassen auf eine Rückreaktion des Siliconats zu 4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (**52a**) schließen, da sie gerade im Bereich von δ = 6.4 - 6.7, 8.8 sowie 9.0 ppm mit den Signalen der Protonen von **52a** übereinstimmen.

Diese Tatsache deckt sich mit der von *Caulfield* gemachten Beobachtung, wonach sich bei ähnlichen hexakoordinierten Siliciumkomplexen mit catecholartigen Liganden bereits in 0.05 M HCl die Liganden abspalten.[145]

4.2 Thermisches Verhalten der hergestellten Salze

4.2.1 Schmelzpunkte der hergestellten Salze

4.2.1.1 Schmelzpunkte der Borate

Die hergestellten Borate weisen Schmelzpunkte im Bereich von 65 °C bis über 300 °C auf. Besonders interessant sind hierbei Salze mit Schmelzpunkten unter 100 °C, da diese per Definition als ionische Flüssigkeit gelten. Wie aus Tabelle 10 hervorgeht, konnten insgesamt sechs neue ionische Flüssigkeiten auf Boratbasis hergestellt werden.

Tabelle 10. Hergestellte ionische Flüssigkeiten.[a)]

Salz	Kation	R	$T_{Schmp.}$ (°C)	T_g (°C)
63a	$N_{11}N_{22}N_{2O1,2O1}$	H	65	42
63b	$N_{11}N_{22}N_{2O1,2O1}$	OMe	84	54
64b	BMIM	OMe	80	61
61b	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium	OMe	87	88
64a	BMIM	H	91	65
62b	Pentaisopropylguanidinium	OMe	95	78

[a)] $T_{Schmp.}$ = Schmelzpunkt, T_g = Glasübergangstemperatur.

Ein weiterer Auszug an Schmelzpunkten der hergestellten Borate ist in Tabelle 11 dargestellt. Hierbei ist eine klare Tendenz zwischen den Schmelzpunkten erkennbar. Vergleicht man, bei gleichbleibendem Anion, die Schmelzpunkte der Tetramethylammoniumsalze **58a-d** mit denen der funktionalisierten Guanidinium- und Imidazoliumsalze **63a**,**b** und **64a-d**, so fällt auf, dass die der Ammoniumsalze deutlich höher liegen. Die Ausnahme bildet hierbei **64c**.
Diese Beobachtung lässt sich auch auf den Vergleich der Tetraethylammoniumsalze **59a-d** mit den funktionalisierten Guanidinium- und Imidazoliumsalzen **63a,b** und **64a-d**, bei gleichbleibender Substitution am Anion, ausweiten (Tabelle 11).
Daraus lässt sich schließen, dass der Schmelzpunkt bei Salzen mit sterisch anspruchsvolleren und funktionalisierteren Kationen absinkt.

Tabelle 11. Ausgewählte Schmelzpunkte der hergestellten Borate. [a)]

Salz	Kation	R	$T_{Schmp.}$ (°C)	T_g (°C)
58a	NMe_4	H	290	
58b	NMe_4	OMe	225	
58c	NMe_4	NMe_2	182	
58d	NMe_4		221	
59a	NEt_4	H	205	
59b	NEt_4	OMe	110	86
59c	NEt_4	NMe_2	259	
59d	NEt_4		175	144
63a	$N_{11}N_{22}N_{2O1,2O1}$	H	65	42
63b	$N_{11}N_{22}N_{2O1,2O1}$	OMe	84	54
64a	BMIM	H	91	65
64b	BMIM	OMe	80	61
64c	BMIM	NMe_2	207	86
64d	BMIM		125	94

a) $T_{Schmp.}$ = Schmelzpunkt, T_g = Glasübergangstemperatur.

Wie zu erwarten war, liegen die Schmelzpunkte (Tabelle 12) der Guanidiniumborate **60a-d**, ausnahmlos über denen der Tetramethylguanidiniumborate **61a-d**. Dies bergründet sich darin, dass alkylierte Guanidiniumkationen wesentlich schwächere Wasserstoffbrückenbindungen als ihre usubstituierte Grundstruktur ausbilden. Bei den Pentaisopropylguanidiniumsalzen **62a**,**b** zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Allerdings ähneln sich deren Schmelzpunkte stark denen, die bei den Tetramethylguanidinium-Salzen **61a-d** gemessenen wurden.

Über den Einfluss der Kettenlängen der alkylierten Verbindungen auf den Schmelzpunkt lässt sich daher keine klare Aussage machen. Zwar bewirkt eine Verlängerung der Alkylkettenlänge bei den Alkylammoniumsalzen eine Schmelzpunktsenkung (Tabelle 11), allerdings ist beim Vergleich der Tetramethylguanidinium-Salze **61a-d** mit Pentaisopropylguanidinium-Salzen **62a**,**b** kein Unterschied mehr zu beobachten. Dabei muss jedoch auch der sterische Unterschied zwischen einer linearen und einer iso-Konstitution berücksichtigt werden.

Ein Vergleich der Salze höher und unsymmetrisch subsituierter Guanidiniumkationen **63a** und **63b** mit den bisher erwähnten Ammonium- und Guanidiniumsalzen bzgl. der Kettenlänge der Alkylgruppen ist aufgrund der Funktionalisierung nicht möglich. Dennoch kann hierbei eine deutliche Absenkung des Schmelzpunktes beobachtet werden.

Dies stimmt mit den allgemein gültigen Regeln und den Erkenntnissen von *Kunkel* überein, wonach unsymmetrisch substituierte Kationen den Schmelzpunkt senken.[122]

Tabelle 12. Weitere, ausgewählte Schmelzpunkte der hergestellten Borate. [a)]

Salz	Kation	R	$T_{Schmp.}$ (°C)
60a	Guanidinium	H	> 350
60b	Guanidinium	OMe	163
60c	Guanidinium	NMe_2	> 350
60d	Guanidinium		> 350
61a	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium	H	207
61b	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium	OMe	87
61c	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium	NMe_2	225
61d	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium		259
62a	Pentaisopropylguanidinium	H	226
62b	Pentaisopropylguanidinium	OMe	95

a) $T_{Schmp.}$ = Schmelzpunkt.

Beim Vergleich der Schmelzpunkte der unterschiedlichen Salze bei gleichbleibendem Kation und Variation des Anions kann ebenfalls ein deutlicher Einfluss der unterschiedlichen Substituenten beobachtet werden. So schmelzen die un- und methoxysubstituierten Salze **58a,b** – **64a,b** bei niedrigeren Temperaturen als die Dimethylamino-Derivate (Tabelle 10 bis Tabelle 12).

Die bei Variation des Kations gewonnenen Erkenntnisse könnten für spätere Optimierungen hin zu möglichst niedrigschmelzenden Salzen bei gleichbleibenden elektrochemischen Eigenschaften von Bedeutung sein. Da aber zunächst die elektrochemischen Eigenschaften der Salze erforscht werden sollten, und diese aufgrund der Triarylamin-Einheiten hauptsächlich vom Anion bestimmt werden, wurde von weiteren Variationen des Kations abgesehen.

4.2.1.2 Schmelzpunkte der Siliconate

Leider konnten keine ionische Flüssigkeiten auf Siliconatbasis hergestellt werden. Alle hergestellten Salze wiesen Schmelzpunkte von über 100 °C auf (Tabelle 13).

Tabelle 13. Schmelzpunkte ($T_{Schmp.}$) der hergestellten Siliconate.

Salz	Kation	R	$T_{Schmp.}$ (°C)
65a	NMe_4	H	236
66a	NEt_4	H	158
67a	Guanidinium	H	204
68a	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium	H	167
65b	NMe_4	OMe	210
66b	NEt_4	OMe	162
67b	Guanidinium	OMe	195
68b	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium	OMe	150

Tabelle 13 zeigt die Schmelzpunkte der hergestellten Siliconate **65a**,**b** bis **68a**,**b**. Diese werden in Abbildung 24 mit den analogen substituierten Boraten verglichen. Daraus ist sehr gut ersichtlich, dass, bei den Siliconaten ähnlich wie bei den hergestellten Boraten, ein Unterschied im Substitutionsmuster beobachtet werden kann. So schmelzen auch hier die Salze mit Methoxygruppen **65b** – **68b** geringfügig tiefer als die vergleichbaren unsubstituierten Siliconate **65a** – **68a**.

Die bereits bei den Boraten diskutierte Schmelzpunktserniedrigung beim Wechsel des Kations von Tetramethyl- (**65a,b**) zu Tetraethylammonium (**66a,b**) bzw. von Guanidinium (**67a,b**) zu Tetramethylguanidinium (**68a,b**) ist auch in dieser Reihe deutlich erkennbar.

Auf die Darstellung des Schmelzpunktes von Guanidiniumborat **60a** in Abbildung 24 wurde aufgrund des hohen Wertes von über 350 °C verzichtet.

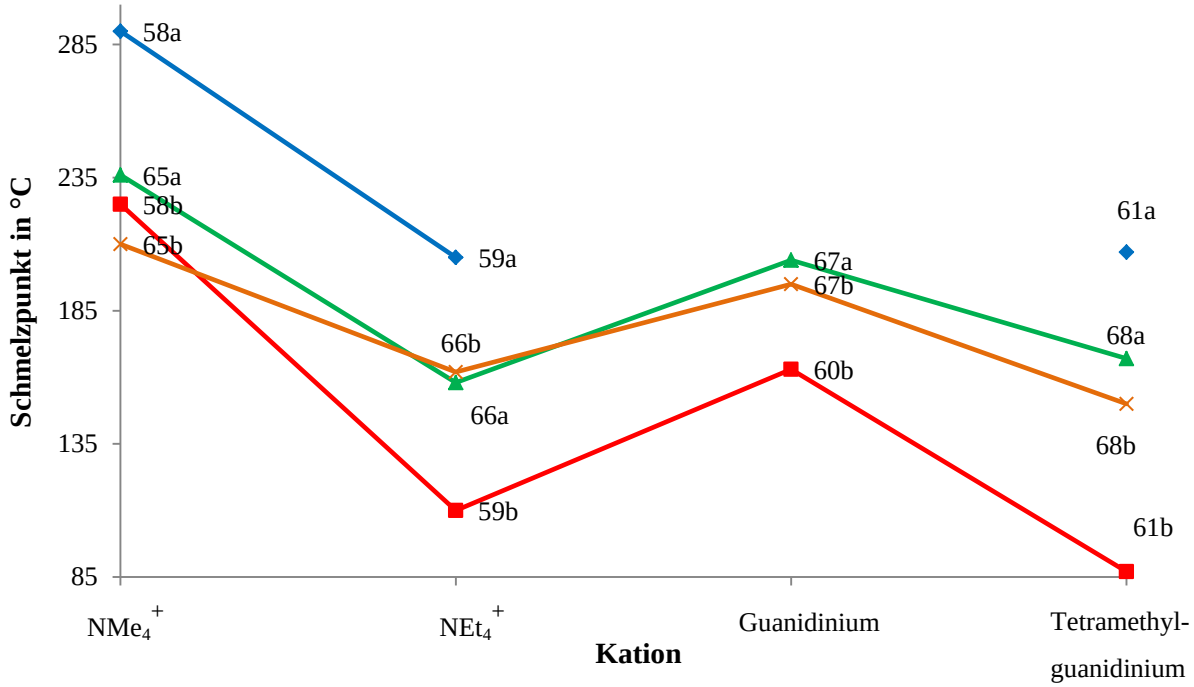


Abbildung 24. Vergleich der Schmelzpunkte von **58-61a**, **58-61b**, **65-68a** und **65-68b**.

Von weiteren Variationen der Siliconate bzw. der Kationen wurde abgesehen. Dies begründet sich darin, dass zunächst der Einfluss der unterschiedlichen Substituenten auf die elektrochemischen Eigenschaften der Borate untersucht werden sollte, um dann gezielt weitere Verbindungen zu synthetisieren.

Ein Grund, weshalb diese Experimente nicht an den Siliconaten durchgeführt werden sollten, war die bereits in Kapitel 4.1.6 diskutierte Hydrolyseempfindlichkeit. Abgesehen davon zeichnen sich die Borate durch eine höhere thermische Stabilität aus (siehe Kapitel 4.2.2).

4.2.2 TGA-Messungen

Wie bereits erwähnt, wurden von ausgewählten Substanzen TGA-Messungen angefertigt. Ein Auszug davon ist in Tabelle 14 und Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 14. TGA-Messungen ausgewählter Borate.

Salz	Kation	R	$T_{C1}/T_{C2}/T_{C3}$ (°C)
57a	Li	H	419
58a	NMe_4	H	371
59a	NEt_4	H	361
63a	$N_{11}N_{22}N_{2O1,2O1}$	H	427
64a	BMIM	H	407
57b	Li	OMe	191/372/521
58b	NMe_4	OMe	364
59b	NEt_4	OMe	352
63b	$N_{11}N_{22}N_{2O1,2O1}$	OMe	292/411
64b	BMIM	OMe	403
59c	NEt_4	NMe_2	317/457
64c	BMIM	NMe_2	333/465
57d	Li		509
58d	NEt_4		409
64d	BMIM		436

T_C = Mittenpunkttemperatur.

Tabelle 15. TGA-Messungen ausgewählter Siliconate.

Salz	Kation	R	$T_{C1}/T_{C2}/T_{C3}$ (°C)
65a	NMe_4	H	298/369/488
65b	NMe_4	OMe	334/498

T_C = Mittenpunkttemperatur.

Wie in Kapitel 4.2.1.2 bereits angesprochen, zeichnen sich die Borate verglichen mit den Siliconaten durch eine höhere thermische Stabilität aus. Vergleicht man die Werte der Siliconate mit denen analoger Borate, wird dies deutlich sichtbar. So zersetzen sich die Borate erst bei um 30 bis 70 °C höheren Temperaturen. Dies geht auch aus Abbildung 25 hervor. Hierbei tritt der Massenverlust von **58b** (grüne Kurve) bei wesentlich höheren Temperaturen als der von **65b** (orange Kurve) ein.

Besonders auffällig sind die in Tabelle 14 dargestellten, verglichen mit den anderen Salzen, sehr hohen Zersetzungstemperaturen der Imidazoliumsalze **64a-d.** Diese Tatsache führte in Kombination mit den niedrigen Schmelzpunkten selbiger Salze dazu, dass die Imidazoliumsalze **64a-d** für die elektrochemischen Messungen ausgewählt wurden.

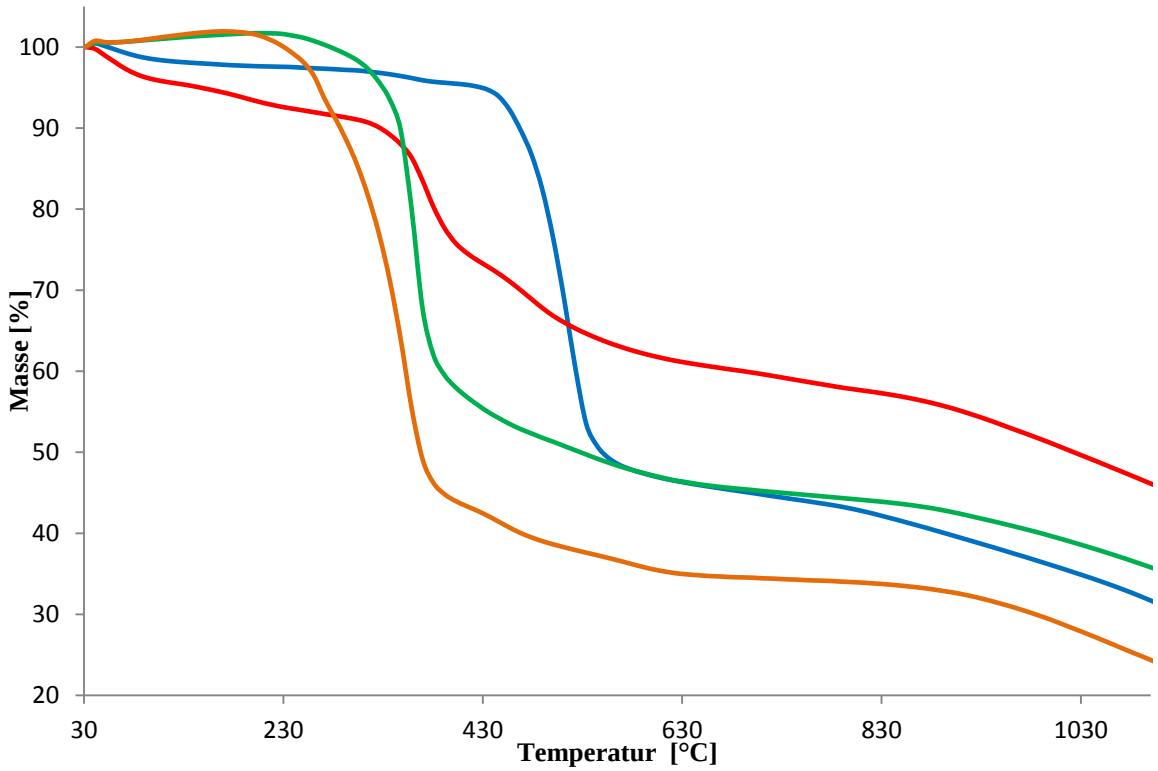


Abbildung 25. TGA-Kurven der Verbindungen **57b** (rot), **57d** (blau), **58b** (grün) und **65b** (orange) unter N_2-Atmosphäre.

Betrachtet man die Zersetzung von **57b** (rote Kurve) und die von **57d** (blaue Kurve) fällt auf, dass die erstgenannte aus drei schwach ausgeprägten Stufen besteht. Hingegen weist die zweite Kurve nur einen, jedoch intensiven, Gewichtsverlust in einem vergleichsweise engen Temperaturbereich auf. Um beide Situationen möglichst genau dokumentieren zu können, wurde auf die nach DIN EN ISO 11358 definierte Auswertung zurückgegriffen (Abbildung 26). Dabei wird sowohl die Anfangspunkttemperatur T_A, die Mittenpunkttemperatur T_C, und die Endpunkttemperatur T_B angegeben. Handelt es sich um eine mehrstufige Massenänderung, wie in Abbildung 25 am Beispiel von **57b** dargestellt, werden alle zu bestimmenden Temperaturen angegeben und mit einem fortlaufenden Index versehen, also T_{A1}, T_{C1}, T_{B1}; T_{A2}, T_{C2},T_{B2} usw.

Dies ermöglicht eine sehr genaue Wiedergabe der TG-Kurve. Die Anfangs- und Endpunkttemperaturen wurden vom Operator eingezeichnet und stellen gerade bei langsamer Massenabnahme zwischen den Stufen eine nicht gänzlich reproduzierbare Größe dar. Daher wurden in Tabelle 14 und Tabelle 15 nur die T_C-Werte aufgelistet, da sie sich als reproduzierbar erwiesen.

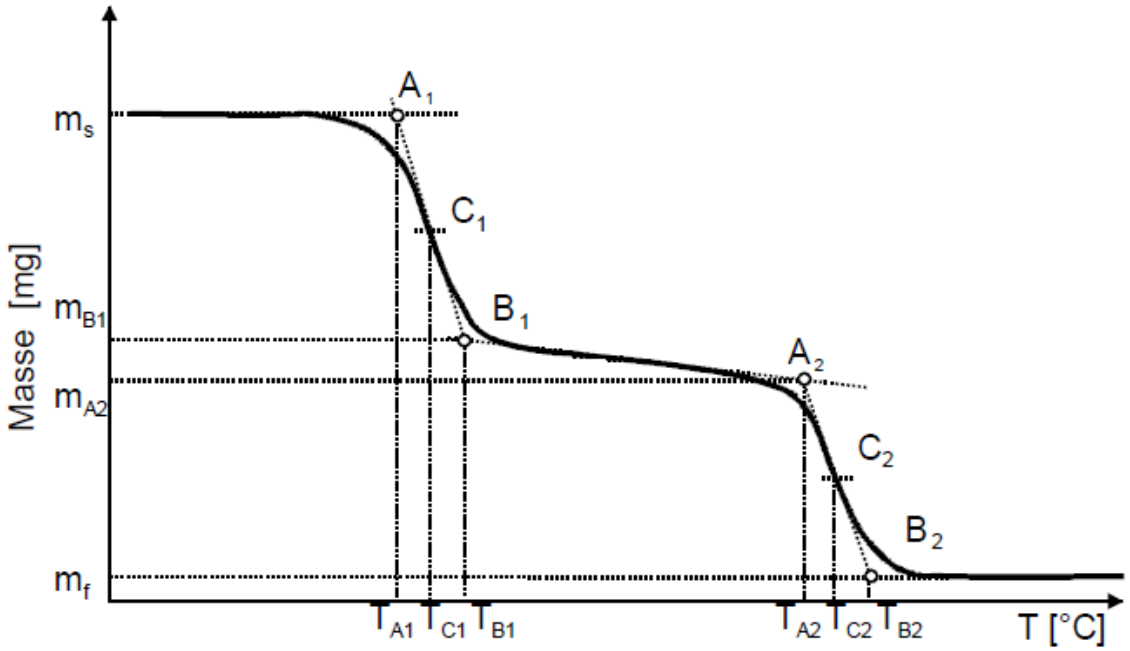


Abbildung 26. Auswertung einer mehrstufigen Massenabnahme, wobei zwischen den einzelnen Stufen die Masse nicht konstant bleibt (verändert nach Lit. [149], Bild 3.4).

4.2.3 DSC-Messungen

Hinsichtlich der geplanten Verwendung der hergestellten Salze als Elektrolyte oder Lochleiter in organischen Solarzellen wurden DSC-Messungen angefertigt. Es wurden nur solche Salze untersucht, welche aufgrund ihres tiefen Schmelzpunktes unter den Begriff einer IL fallen, da sie für den angestrebten Bau lösungsmittelfreier Zellen von Interesse sind. Auch im erstarrten Zustand könnten sie als Lochleiter den Ladungstransport ermöglichen. Besonders vorteilhaft wäre ein amorpher Zustand, da hierbei alle Komponenten der Solarzelle mit großen Kontaktflächen verbunden blieben. Daher sind ein etwaiger Glasübergangspunkt (T_g) und dessen Temperatur von zentraler Bedeutung und ein wichtiges Charakteristika einer IL.

Diese Messwerte sind bereits in Tabelle 10 und Tabelle 11 vorweggenommen. Es zeigte sich, dass alle untersuchten Salze amorph erstarrten.

In Abbildung 27 wird am Beispiel von **64c** eine DSC-Kurve gezeigt. Die Kurve „1. heat“, dem ersten Aufheizen der Probe, zeigt bei 84 °C zunächst einen Glasübergang und bei 211 °C den Schmelzpunkt von **64c**. Letzterer weicht nur 4 °C von dem optisch mittels Schmelzpunktmessgerät bestimmten Wert ab. Der onset dieses Peaks bei 206.9 °C stimmt jedoch mit dem optisch gemessenen Schmelzpunkt von 207 °C überein. Während des Abkühlvorganges (1. cool) kann ein Glasübergang bei 81 °C festgestellt werden. Dieser wiederholt sich beim zweiten Aufheizvorgang (2. heat). Aufgrund der Kalibrierung dieser Methode wurde nur der beim zweiten Aufheizvorgang registrierte Glasübergang bei 86 °C berücksichtigt.

Der leicht exotherme Vorgang bei 160 °C kann nicht erklärt werden. An dieser Stelle wurde der erwartete Verlauf der Kurve nachträglich eingefügt.

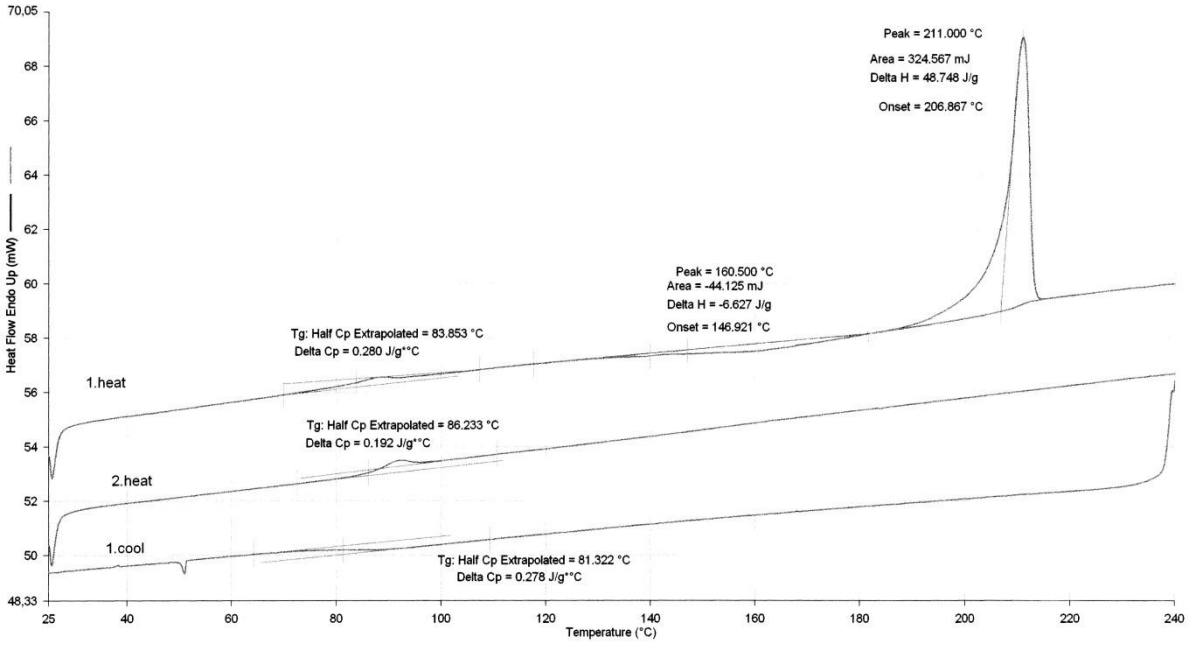


Abbildung 27. DSC-Kurven von **64c** (Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit 10°C/min).

4.3 Festkörperstruktur von Borat 61a

Durch Lösen der Substanz **61a** in Aceton und langsamen Eindampfen von Diethylether gelang es von **61a**, stellvertretend für alle Borate, einen beeindruckenden quaderförmigen Einkristall mit einer Kantenlänge von fast 5 mm und einer Höhe von rund 1 mm zu erhalten. Abbildung 28 zeigt diesen Einkristall, nachdem etwas davon für die Röntgendiffraktometrie abgeschnitten wurde, wodurch der halbierende Riss entstanden ist. Das Salz kristallisiert als Aceton-Solvat in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$; die Molekülstruktur ist in Abbildung 29 dargestellt.

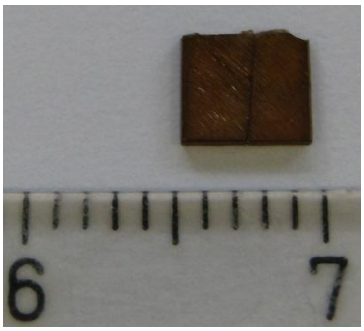


Abbildung 28. Einkristall von **61a**.

Clegg et al. gelang es, von ähnlichen Verbindungen ebenfalls Kristallstrukturanalysen durchzuführen. Diese Molekülstrukturen beschreiben Salze mit Bis(catecholato)borat-Anionen und unterschiedlichen organischen Kationen.[150] Wie zu erwarten war, weisen diese Verbindungen ähnliche Werte bzgl. Bindungslängen und –winkel auf. In Tabelle 16 sind ausgewählte Daten von **61a** aufgelistet. Weitere Daten zur Kristallstrukturanalyse finden sich im Anhang.

Von besonderem Interesse ist die geometrische Anordnung der Chelatringe zueinander. Wie von *Clegg* für die Bis(catecholato)borate berichtet, stehen auch bei **61a** diese mit einem Winkel von 90.8° nahezu senkrecht zueinander. Der daraus resultierende große räumliche Anspruch und die damit wiederum verbundene Ladungsabschirmung erschwert bzw. verhindert, wie bei den Kationen bereits diskutiert, auch hierbei den Kristallisationsvorgang des Salzes. Dies wirkt sich besonders auf den Schmelzpunkt und etwaiges glasartiges Erstarren der Salze aus.

Tabelle 16. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Bindungs- und Torsionswinkel (°) von Borat **61a**.

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)		Torsionswinkel (°)	
B–O1	1.467(3)	O1–B–O2	104.45(18)	C6–O1–B–O3	-122.5(2)
B–O2	1.492(3)	O1–B–O3	113.5(2)	C6–O1–B–O4	119.4(2)
B–O3	1.474(3)	O1–B–O4	111.9(2)	C6–O1–B–O2	-1.1(2)
B–O4	1.489(3)	O3–B–O4	104.51(18)	C24–O3–B–O1	-121.7(2)
C1–O2	1.365(3)	O4–B–O2	111.3(2)	C24–O3–B–O4	0.5(2)
C6–O1	1.364(3)	O3–B–O2	111.3(2)	C24–O3–B–O2	120.8(2)
C19–O4	1.370(3)	C6–O1–B	107.50(18)	C19–O4–B–O1	122.2(2)
C24–O3	1.361(3)	C1–O2–B	107.13(18)	C19–O4–B–O3	-1.0(2)
C1–C6	1.385(3)	C24–O3–B	107.42(18)	C19–O4–B–O2	-121.3(2)
C19–C24	1.383(3)	C19–O4–B	106.91(18)	C1–O2–B–O1	0.6(3)

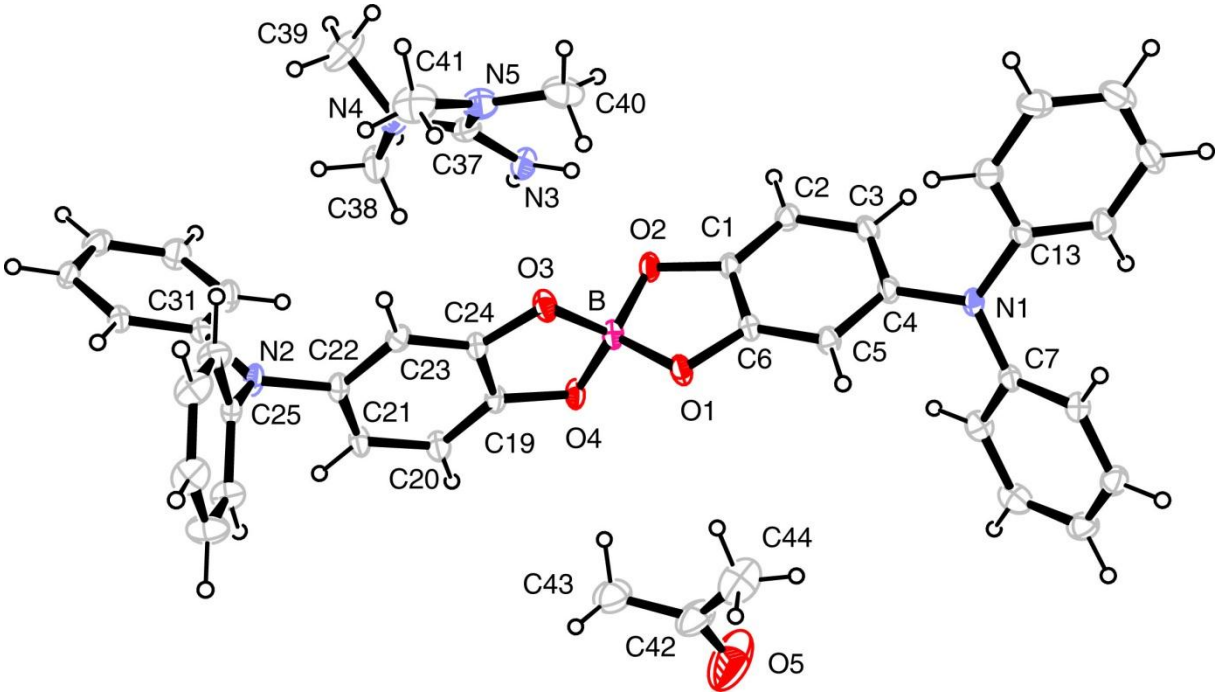


Abbildung 29. Festkörperstruktur von **61a** x $(CH_3)_2C=O$.

Leider gelang es bei den Siliconaten trotz mehrerer Versuche nicht, selbige in Kristallform zu erhalten und eine Festkörperstrukturanalyse durchzuführen.

4.4 Bildung von Triarylamin-Radikalkationen

Triarylamine lassen sich leicht oxidieren. *Murata* berichtet über die Oxidation von Triarylaminen mittels Silberhexafluoroantimonat ($AgSbF_6$) zu Triarylaminoradikalkationen.[151] Analog dazu wurde die Oxidierbarkeit von **52b** und dem Borat **59b** untersucht. Hierfür wurde **52b** mit äquimolaren Mengen an $AgSbF_6$ versetzt und die Reaktion ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Abbildung 30.1 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des eingesetzten Diarylaminocatechols **52b**, Abbildung 30.2 das der Reaktionskontrolle. Beim Vergleich der beiden Abbildungen kann auf eine nahezu vollständige Umsetzung von **52b** geschlossen werden.

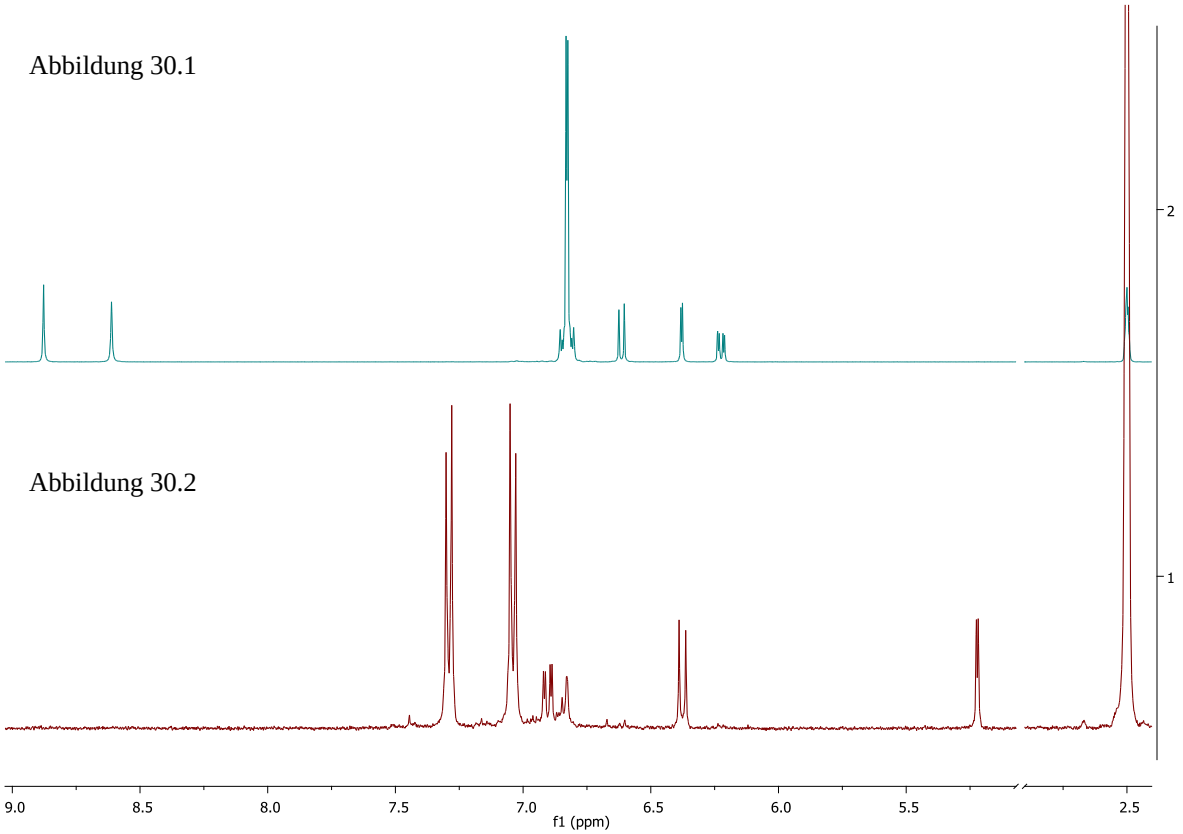


Abbildung 30. ^{1}H-NMR-Beobachtung (400.13 MHz, [D_6]-DMSO) des Reaktionsverlaufs der Umsetzung von **52b** mit $AgSbF_6$.

Allerding konnte UV/Vis-spektroskopisch keine Absorption des aufgereinigten Produktes in dem von *Murata* beschriebenen und für Radikale typischen Bereich von 760 – 800 nm beobachtet werden. Erst nachdem die Reaktanden in der Küvette zusammengemischt und sofort spektroskopisch untersucht wurden, konnte in diesem Bereich eine Absorption beobachtet werden. Diese nahm jedoch binnen weniger Minuten deutlich ab (Abbildung 31).

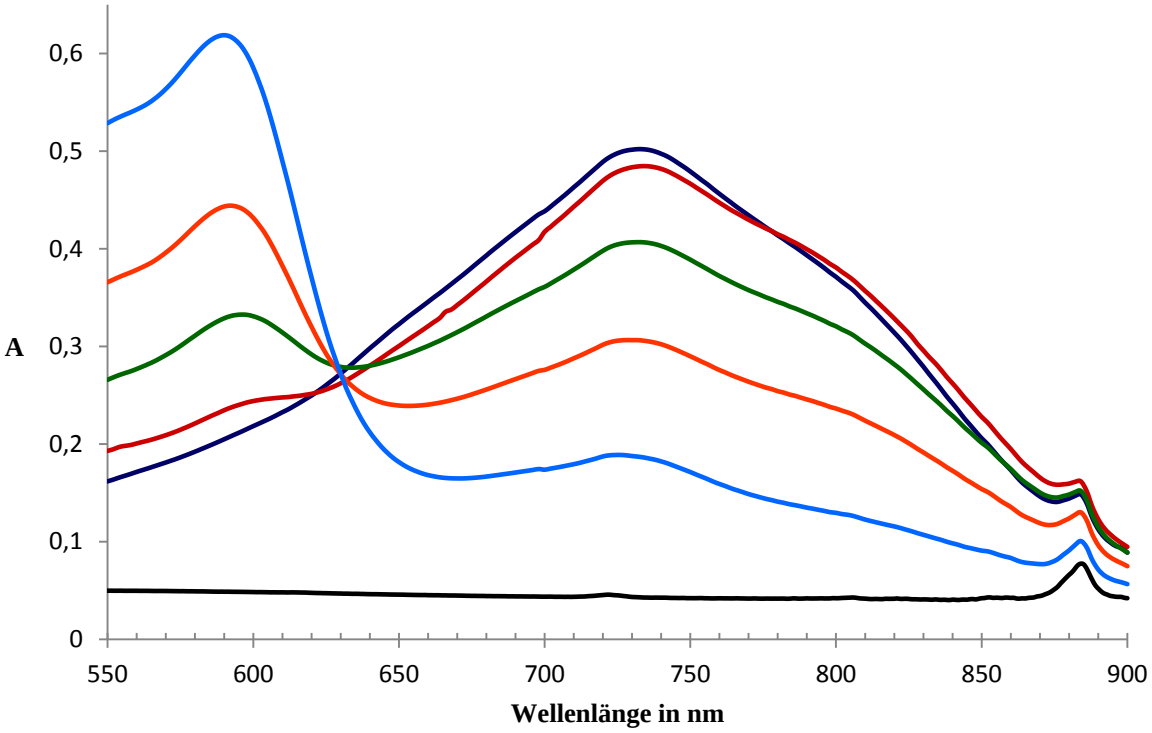
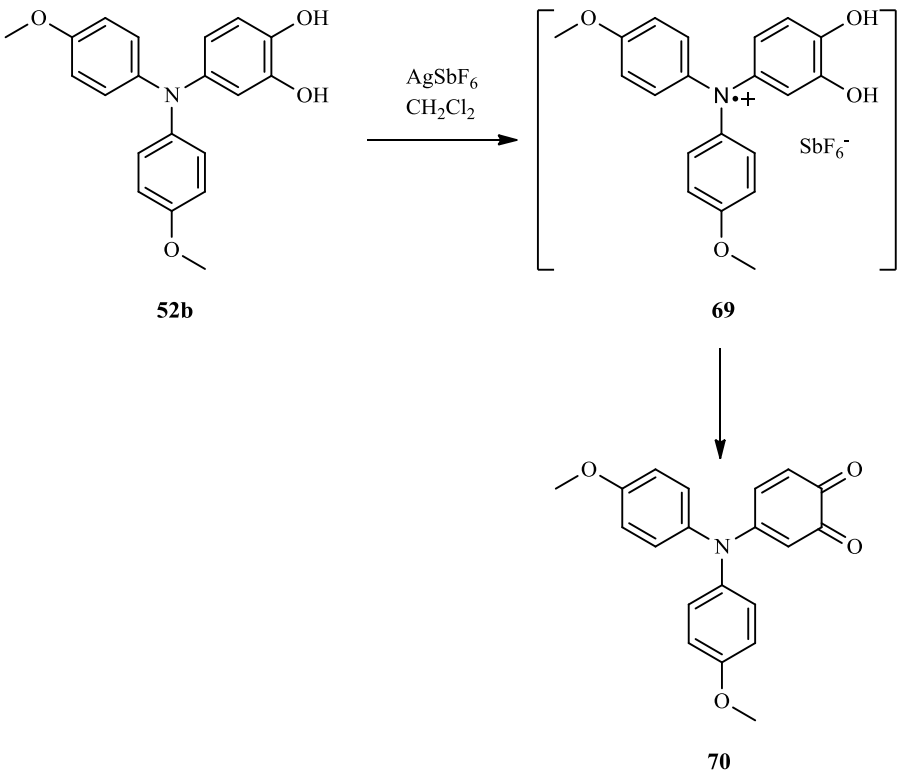


Abbildung 31. UV/Vis-spektroskopische Beobachtung bei der Umsetzung von **52b** (schwarze Kurve) mit $AgSbF_6$ zu Beginn (blaue Kurve), nach 1 min (rote Kurve), nach 2 min (grüne Kurve), nach 4 min (orange Kurve), und nach 5 min (hellblaue Kurve).

Dies führte zu der Vermutung, dass bei dieser Reaktion nicht wie bei *Murata* das Salz aus Radikalkation und Hexafluoroantimonat das Radikalkation **69** erhalten wird, sondern aufgrund der Oxidierbarkeit des Catechols weitere Reaktionen zum entsprechenden Chinon **70** stattfinden (Schema 38).

Das Produkt **70** konnte mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie, HRMS und CHN eindeutig identifiziert werden, was zusammen mit den spektroskopischen Beobachtungen obige Vermutung belegt.



52b **69** **70**

Schema 38. Umsetzung von **52b** mit $AgSbF_6$.

Die Umsetzung von **59b** mit 2 Äquivalenten $AgSbF_6$ wurde ebenfalls ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt und ist in Abbildung 32 dargestellt. Abbildung 32.1 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des Catechols **52b**, Abbildung 32.2 das des Chinons **70**. Das mittlere Spektrum wurde vom Rohprodukt aus der Umsetzung von **59b** mit $AgSbF_6$ aufgenommen. Die beiden unteren Abbildungen, Abbildung 32.4 und Abbildung 32.5, stammen von den zwei Fraktionen nach der säulenchromatographischen Aufreinigung des Rohproduktes.

Aus dem Vergleich der einzelnen Spektren untereinander kann darauf geschlossen werden, dass bei der Umsetzung von **59b** mit $AgSbF_6$ ebenfalls das Chinon **70** gebildet wird, was zusätzlich mittels HRMS nachgewiesen wurde. Weiter kann beim Vergleich von Abbildung 32.3 bzw. der aufgereinigten Fraktion in Abbildung 32.4 mit Abbildung 32.1, die Bildung des Diarylaminocatechols **52b** nachgewiesen werden.

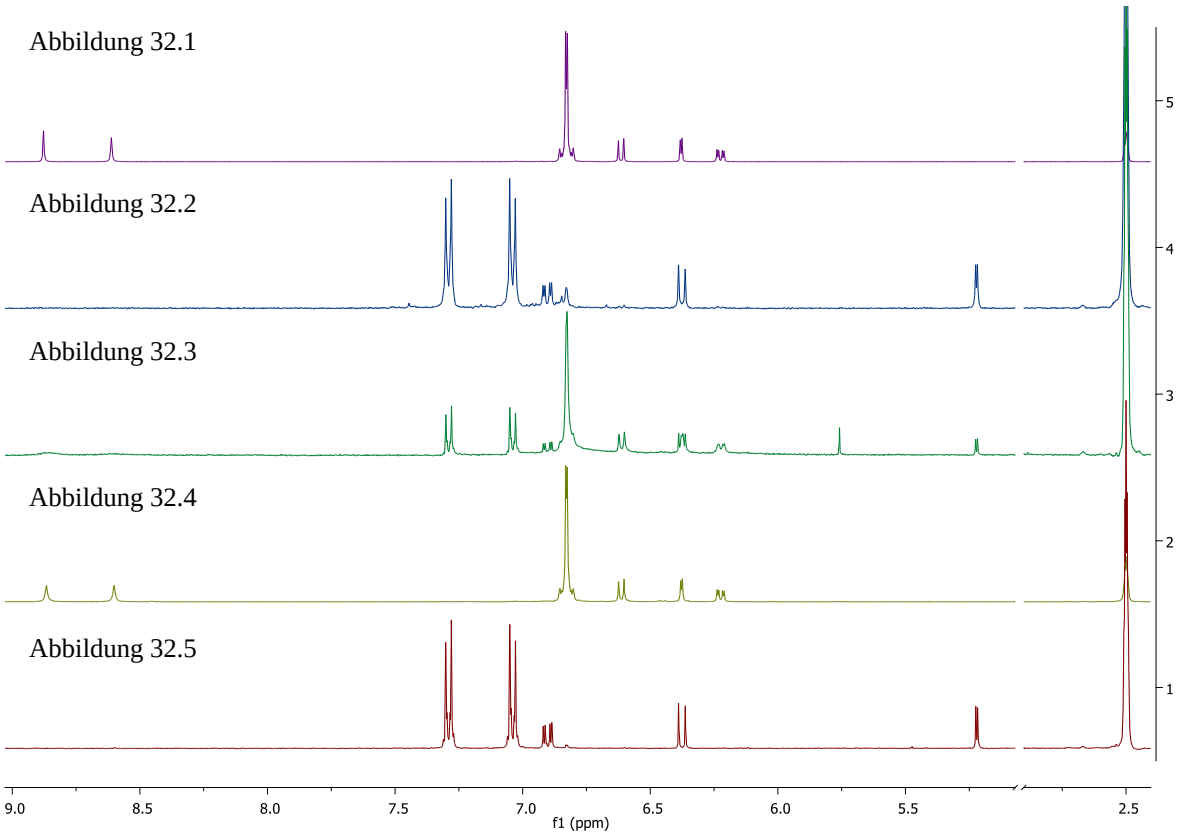


Abbildung 32. ^{1}H-NMR-Beobachtung (400.13 MHz, [D_6]-DMSO) des Reaktionsverlaufs der Umsetzung von **59b** mit $AgSbF_6$ und ensprechende Vergleichsspektren.

4.5 Cyclovoltammetrie

Da die hergestellten Salze in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzt werden sollen, sind ihre elektrochemischen Eigenschaften von großer Bedeutung. Eine zentrale Rolle spielt hinsichtlich des Einsatzes als Elektrolyt bzw. Lochleitermaterial die reversible Oxidierbarkeit des Salzes. Dieses Verhalten kann bereits außerhalb der Solarzelle mittels Cyclovoltammetrie (CV) untersucht werden. Am Institut für Elektrochemie der Universität Ulm wurden diese Untersuchungen durchgeführt. Dabei sollten generelle Unterschiede zwischen den Substitutionsmustern und daraus resultierende Einflüsse auf die elektrochemischen Eigenschaften der Substanzen untersucht werden. Diese Unterschiede korrelieren höchstwahrscheinlich mit den Oxidationspotentialen der Salze und den Effizienzen der Solarzellen, die entsprechende Stoffe als Elektrolyt bzw. Lochleiter enthalten. Somit könnte für weitere Substanzen und nachfolgende Arbeiten mittels dieser Methode eine Vorauswahl getroffen werden und vielversprechende Stoffe dann gezielt in organischen Solarzellen appliziert und vermessen werden.
Für diese Analysen wurde eine Zelle mit Platindrähten als Gegen- und Referenzelektrode sowie Gold(111) als Arbeitselektrode verwendet. Ein schematischer Aufbau der Zelle ist in Abbildung 33 dargestellt.

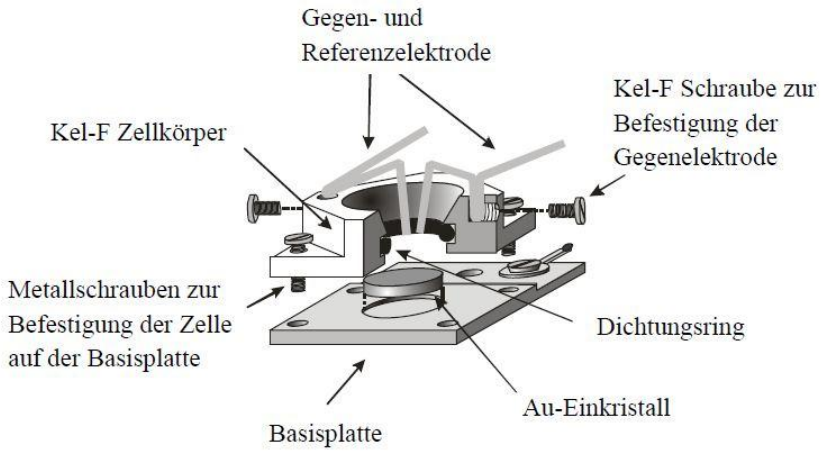


Abbildung 33. Schematischer Aufbau der für die CV verwendete Zelle, verändert nach Lit. [152].

Die Substanzen wurden in einer Glovebox zu einer Konzentration von 0.2 M in trockenem Acetonitril gelöst, 100 µL davon in die Zelle pipettiert und das CV mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV/s registriert.

Auf die Verwendung eines in der Literatur oft erwähnten Leitsalzes, wie beispielsweise Tetra-n-butylammonium-hexafluorphosphat (TBAHFP)[153], wurde verzichtet, da auch so schon ein deutlicher Stromfluss erkennbar war. Zusätzlich konnte durch Zugabe des Leitsalzes TBAHFP eine Verschiebung der Strom-Spannungskurve beobachtet werden, was einen Einfluss auf die Lage der Oxidations- und Reduktionspotentiale hat (Abbildung 34). Das spätere Fehlen des Leitsalzes in der Solarzelle war ein weiterer Grund, weshalb die CVs ohne zusätzliches Leitsalz aufgenommen wurden. Um die Einflüsse der Substitutionsmuster zu erkunden, sollten die hergestellten Substanzen zunächst nur untereinander verglichen werden. Zusatzstoffe hätten, wie beispielsweise die an **64b** durch Zusatz von TBAHFP beobachtete Verschiebung des Cyclovoltammogramms, unter Umständen einen nicht absehbaren Einfluss auf diesen Vergleich.

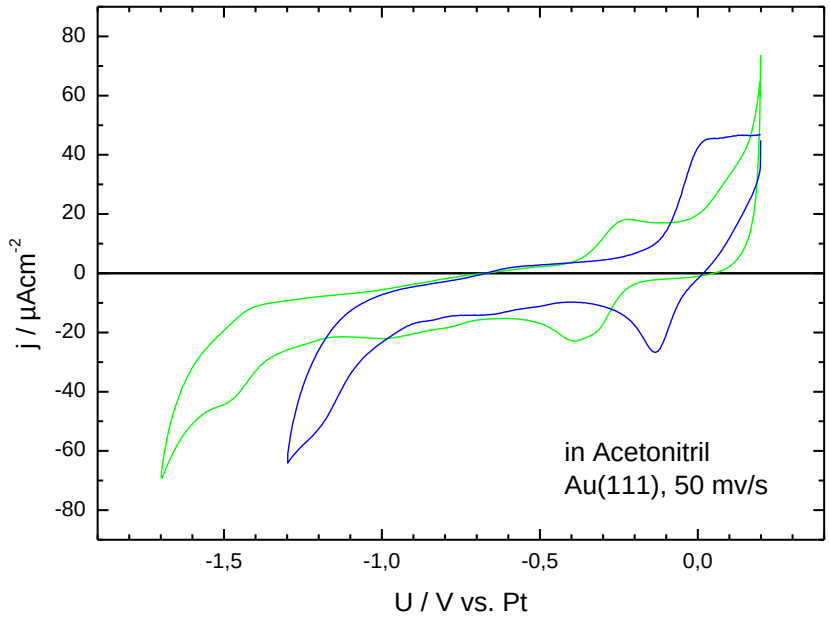


Abbildung 34. CV von **64b** (grüne Kurve) und **64b** + Leitsalz TBAHFP (blaue Kurve).

Um die Veränderung des Abstandes zwischen den Elektroden als potentielle Fehlerquelle auszuschließen und die apparative Reproduzierbarkeit der Messungen zu verdeutlichen, wurde der Abstand zwischen den Elektroden bei gleichbleibender Konzentration von **64a** verändert (Abbildung 35). Die rote Kurve zeigt das CV von **64a** mit einem Abstand von rund 1.0 mm zwischen Arbeits- und Gegenelektrode, die schwarze Kurve das von **64a** mit einem

auf 0.5 mm verringerten Abstand. Wie hierbei erkennbar ist, sind die gemessenen Strom-Spannungskurven nahezu deckungsgleich, was für eine hohe Reproduzierbarkeit der Messung spricht.

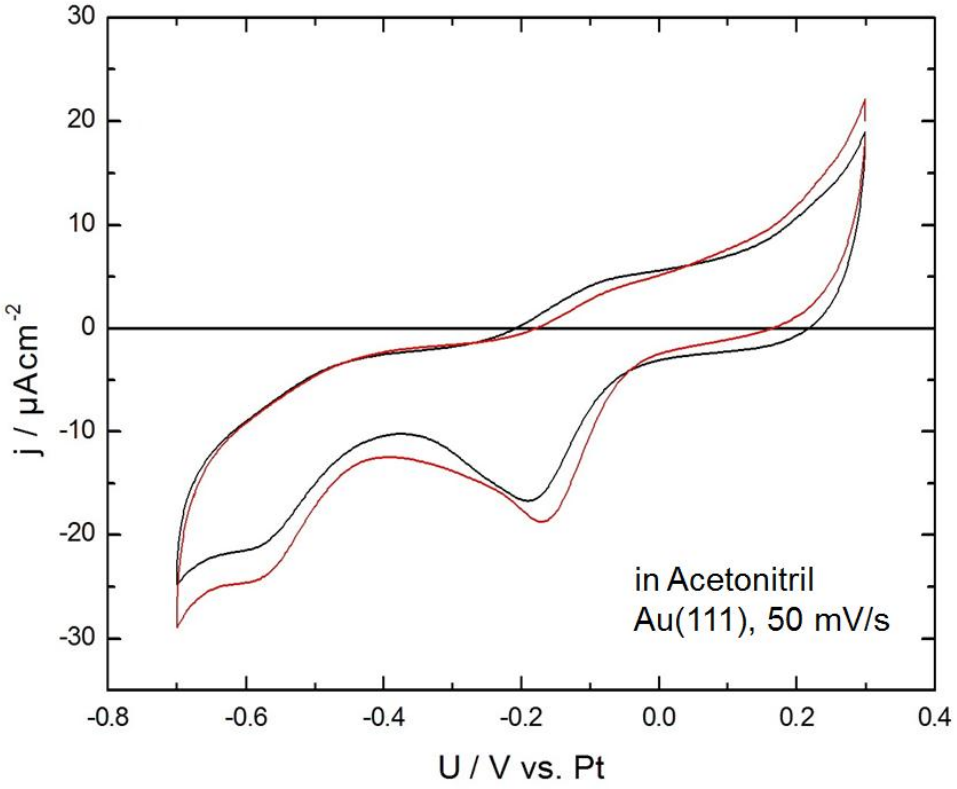


Abbildung 35. CV von **64a** mit unterschiedlichen zwischen Arbeits- und Gegenelektrode Abständen (schwarze Kurve d ≈ 0.5 mm, rote Kurve d ≈ 1.0 mm).

Die in der Literatur gezeigten Cyclovoltammogramme wurden in der Regel gegen Ferrocen (FC) gemessen. Dazu wird nach der Messung der Substanz etwas FC in die Zelle gegeben und die Messung wiederholt. Durch Subtraktion des zweiten CVs, der Messung mit FC, von dem der Lösung ohne Ferrocen-Zusatz kann eine gegen FC gemessene Kurve angegeben werden. Dies war bei dem beschriebenen Aufbau und den damit vermessenen Salzen aufgrund deren kleiner elektrochemischer Fenster im positiven Spannungsbereich nicht möglich. Bis auf **64d** zersetzten sich die Borate unterhalb des Oxidationspotentials von FC, weswegen die Messung aufgrund des hohen Stromflusses abgebrochen wurde.

Abbildung 36 zeigt die gegen Pt aufgenommenen Strom-Spannungskurven der unterschiedlich substituierten Imidazoliumborate **64a-d**. Salz **64d** verfügt in dieser Reihe mit

einem Bereich von 0.5 V bis -1.7 V über das größte elektrochemische Fenster. Verglichen mit **64a**, welches in dieser Reihe den kleinsten Bereich von nur 0.4 V bis -1.0 V aufweist, ist dies ein Zuwachs um rund 0.8 V.

Zudem ist erkennbar, dass sich die Salze mit unsubstituierten Triarylamin-Einheiten, **64a** und **64d**, hinsichtlich ihrer Oxidations- und Reduktionspotentiale sehr ähneln. Diese Werte sind auch in Tabelle 17 gezeigt. Die gemessenen Oxidations- und Reduktionspotentiale der Methoxy- und Dimethylamino-substituierten Borate **64b,c** ähneln sich ebenfalls. Allerdings liegt deren Oxidationspotential um rund 0.25 V unterhalb dem von **64a** und **64d**. Darüber hinaus weisen **64b** und **64c** ein ähnlich großes elektrochemisches Fenster von rund 0.1 bzw. 0.2 bis -1.7 V auf. Die geringeren Oxidationspotentiale lassen sich auf das Substitutionsmuster zurückführen. Donorsubstituenten wie OMe und NMe_2 erhöhen die Elektronendichte an den Triarylamin-Einheiten, woraufhin selbige leichter oxidiert werden können.

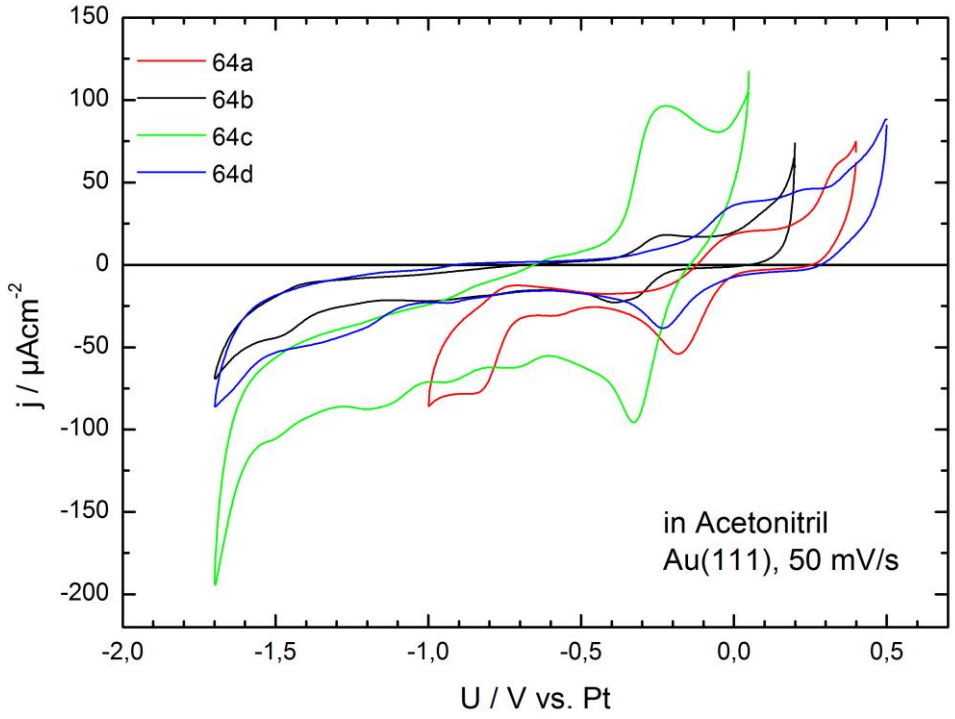


Abbildung 36. CV von **64a-d**.

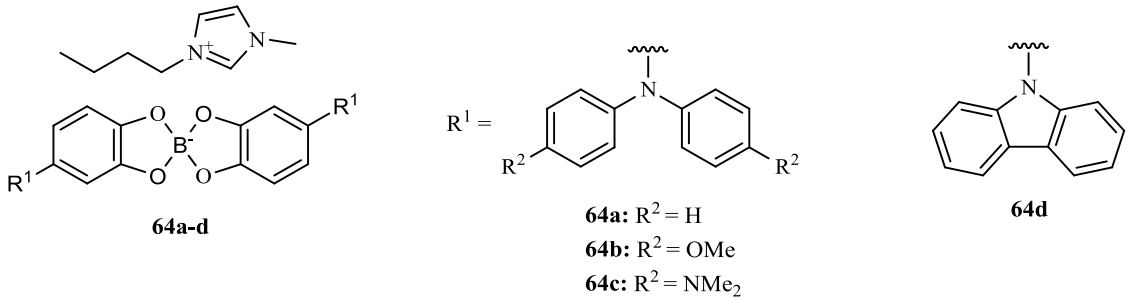


Abbildung 37. Konstitution der Salze **64a-d**.

Tabelle 17. Oxidations- und Reduktionspotentiale der Salze **64a-d**, ermittelt aus Abbildung 36.

Salz	Oxidationspotential [V]	Reduktionspotential [V]
64a	0.00	-0.18
64b	-0.23	-0.38
64c	-0.23	-0.34
64d	0.00	-0.23

Bei der Oxidation bzw. Reduktion von **64c** fließt, verglichen mit den anderen drei Boraten, der größte Strom, was auf einen Mehrelektronen-Übergang oder auf eine zusätzliche Oxidation der Dimethylaminogruppen hinweist.

Letzteres kann durch den Vergleich der geflossenen Ladungen bei **64c** mit der bei einer anderen, unfunktionalisierten Substanz, beispielsweise **64d**, untersucht werden. Hierzu wurde bei beiden Kurven die Peakfläche integriert, welche direkt proportional zur übertragenen Ladung ist. Teilt man diesen Wert durch die Scangeschwindigkeit von 50 mV/s und multipliziert zusätzlich mit der Elektrodenoberfläche von 0.7 cm^2, erhält man die übertragene Ladung. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 18. Integration der CV-Kurven von **64c** und **64d**.

Salz	integrierte Fläche ($\mu AV/cm^2$)	übertragene Ladung (mC)
64c	15.32	0.22
64d	4.91	0.07

Entscheidend für die Oxidierbarkeit dieser Verbindungen sind die Triarylamin- bzw. Dimethylamineinheiten.

Unter der Annahme, dass alle in den beiden Anionen enthaltenen Stickstoffatome oxidiert werden können, sollte sich zwischen den Peakflächen ein Verhältnis von 3:1 ergeben, da das Anion von **64c** aufgrund der Dimethylaminogruppen 6, das Anion von **64d** nur 2 der oben

genannten Einheiten beinhaltet. Diese Annahme setzt eine gleiche Konzentration der beiden Salze in Acetonitril, bei diesen Messungen 0.2 M, voraus.

Obige These konnte erfolgreich belegt werden, es wurde zwischen den beiden Flächen ein Verhältnis von 3.12:1 errechnet (Tabelle 18). Damit ist die Annahme, dass bei **64c** zusätzlich zu den Stickstoffatomen der Triarylamin-Einheiten, auch die der Dimethylamin-Einheiten oxidiert werden, sehr realistisch. Welche Einflüsse diese zusätzliche Oxidierbarkeit auf die Eigenschaft als Elektrolyt bzw. Lochleitermaterial hat, werden weitere Tests in farbstoffsensibilisierten Solarzellen zeigen.

Diese Beobachtungen sollen im nachfolgenden Kapitel 4.6 sowohl mit den in der Solarzelle gemessenen Cyclovoltammogramme verglichen als auch mit den Effizienzen der Zellen korreliert werden.

4.6 Bau von farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit ausgewählten Salzen

An die Kooperationspartner, dem Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE in Freiburg und der École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), wurden einige der hergestellten Substanzen (**58c**, **58d**, **63b**, **64b**, **64c**, **64d**) versandt, um als Elektrolyt in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eingesetzt zu werden. Ziel war es, die daraus resultierenden Kenngrößen von Solarzellen wie Photostrom und -spannung sowie Wirkungsgrad und Füllfaktor zu ermitteln und mit etablierten Systemen zu vergleichen.

Die bisher erhaltenen Ergebnisse für **63b** und **64b** der EPFL und **64b** des ISE sind vielversprechend. So zeigen die Zellen, in denen die Salze als Lochleiter bzw. Elektrolyt appliziert wurden, bei Beleuchtung einen Photostrom und reagieren somit auf Licht. Leider wurden jedoch bisher nur acetonitrilische Lösungen der Salze verwendet. Dies wird aber in nächster Zukunft von den Mitarbeitern von Dr. Hinsch am ISE auch ohne Lösungsmittel versucht werden. Weiter gelang es aufgrund der schlechten Löslichkeit der Salze **58c** und **64c** bisher nicht selbige mittels spin-coating, ein für *spiro*-OMeTAD übliches Verfahren, auf den Farbstoff aufzutragen und somit Zellen mit diesen Salzen herzustellen.

Im Folgenden wird die Zusammensetzung der an der EPFL mit **63b** und **64b** erfolgreich hergestellten Zellen beschrieben. Die Arbeitselektrode (NSG) war mit einer 12 µ TiO_2-Schicht überzogen. Auf diesem Halbleiter befand sich eine Mischung der Ruthenium-basierten Farbstoffe N719 und Y123. Als Elektrolyt und redoxaktives Medium diente eine Mischung aus 0.15 M des hergestellten Borats **63b** bzw. **64b**, 0.12 M *tert*-Butylpyridin (TBP), 0.02 M Lithiumbis(trifluormethyl-sulfonyl)imid (LiTFSI) und 1.3% FK102. Die Gegenelektrode bildete eine 200 nm dicke Silberschicht.

Auch gelang es an der EPFL, von den in oben beschriebener Zelle eingesetzten Substanzen (**63b**, **64b**) Cyclovoltammogramme (CVs) in Acetonitril gegen Ferrocen aufzuzeichnen, was einen Vergleich bzgl. der Oxidationspotentiale der Salze ermöglicht.

Eine entscheidende Rolle spielt hierbei der Wert des *onset*, da daraus die energetische Lage des HOMO berechnet werden kann. Dieser wird durch Anlegen von Tangenten an die Kurve bei der ersten Steigung ermittelt. In Abbildung 38 und Abbildung 39 sind die CVs von **63b** und **64b** gezeigt. Dabei sind exemplarisch für **64b** die Tangenten und deren Schnittpunkt zur Ermittlung des *onset* eingezeichnet. Beim Vergleich der beiden Kurven kann nahezu kein Einfluss des Kations ausgemacht werden. So weisen beide Substanzen ein elektrochemisches Fenster von rund -1.7 bis 1.2 V auf. Auch in der Lage des *onset* ist nahezu kein Unterschied erkennbar.

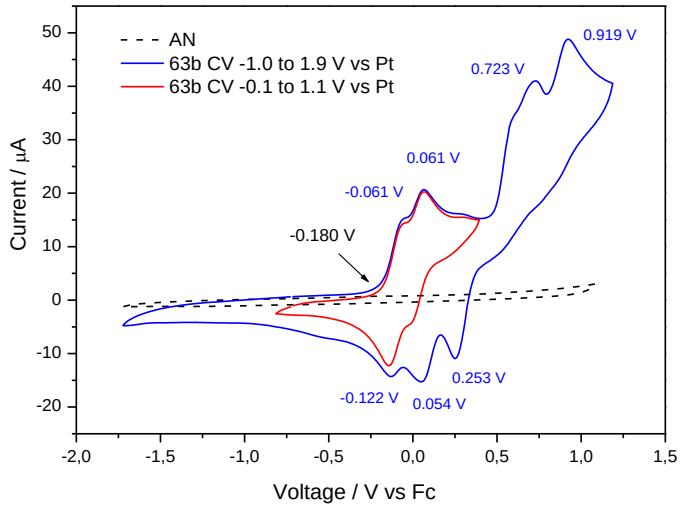


Abbildung 38. Cyclovoltammogramm von **63b** in Acetonitril-Lösung.

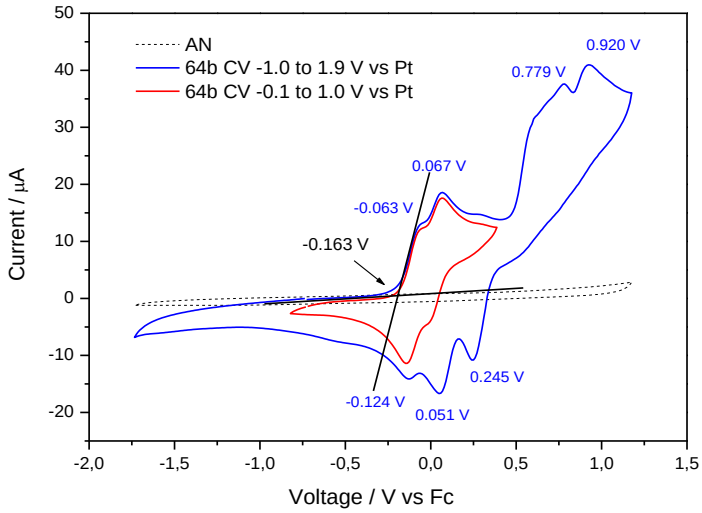


Abbildung 39. Cyclovoltammogramm von **64b** in Acetonitril-Lösung.

Durch Einsetzen des für den *onset* ermittelten Wertes in folgende, literaturbekannte Gleichung [154] kann die Energie für das HOMO berechnet werden:

$$E_{HOMO} = -(E_{[onset,ox\ vs.FC^+/FC]} + 5.1)(eV)$$

Somit liegt für **63b** das HOMO bei -4.92 eV und für **64b** bei -4.94 eV.

Die Kooperationspartner der EPFL haben diese *onset* Oxidationspotentiale auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE) als Referenz umgerechnet und mit den Werten für *spiro*-OMeTAD verglichen.

spiro-OMeTAD: 722 mV vs. NHE

63b: 450 mV vs. NHE

64b: 467 mV vs. NHE

Aufgrund des deutlichen Unterschieds der für **63b** und **64b** ermittelten Werte gegenüber *spiro*-OMeTAD ist erkennbar, dass sich die hergestellten Salze leichter als *spiro*-OMeTAD oxidieren lassen.

Das Standardpotential des Iodid/Triiodid-Redoxpaares liegt bei 0.35 V (NHE). Das Oxidationspotential des in farbstoffsensibilisierten Solarzellen standardmäßig eingesetzten Farbstoffes N719 liegt hingegen bei 1.1 V. Somit dient eine Potentialdifferenz von 0.75 V als treibende Kraft, um den oxidierten Farbstoff wieder zu reduzieren.[155]

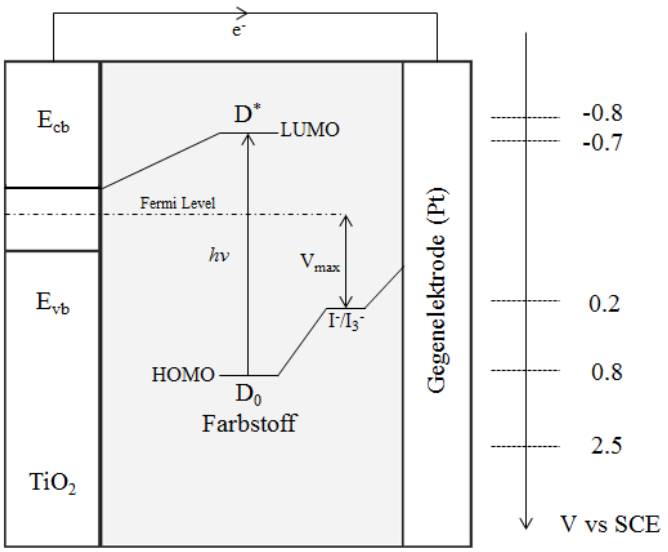


Abbildung 40. Schematische Darstellung der Oxidationspotentiale einzelner Komponenten in einer farbstoffsensibilisierten Solarzelle, verändert nach Lit. [156].

Wie aus Abbildung 40 hervorgeht, stellt diese Potentialdifferenz einen deutlichen Potentialverlust, bezogen auf den Gesamtprozess und V_{max}, dar. Es wird angenommen, dass allein durch Halbieren dieses Verlustes Zelleffizienzen von über 15% erreicht werden können.[155]

Die für **63b** und **64b** gemessenen Oxidationspotentiale liegen bei 0.45 V bzw. bei 0.47 V, und würden der Forderung nach einer Verringerung der angesprochenen Potentialdifferenz entsprechen. Daher würden sich die getesteten Salze hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften für den Einsatz als Elektrolyt in einer organischen Zelle eignen.

Beim Vergleich mit dem Oxidationspotential des *spiro*-OMeTAD von 0.72 V fällt auf, dass hier die Potentialdifferenz, bei gleichbleibendem Farbstoff N719, verglichen mit dem Iodid-basierten Redoxsystem, wesentlich kleiner ist. Zuvor erwähnter These folgend, müssten hierbei Effizienzen von über 15% erreicht werden. Allerding muss berücksichtigt werden, dass die Effizienz einer solchen Zelle von vielen Faktoren abhängt, und die eingesetzten Komponenten aufeinander abgestimmt sein müssen. Des Weiteren spielen, wie schon unter 2.3.3 erläutert, Diffusions- und Ladungstransporte eine zentrale Rolle. Daher ist der Vergleich der Bestandteile eines flüssigen Elektrolytsystems mit den Lochleiter-basierten Systemen bezüglich ihrer Eignung als Redox-Elektrolyt in organischen Solarzellen sehr schwierig.

Mit Hilfe einer weiteren Messung, der sog. *photovoltaic performance*, konnte die Effizienz der Zelle ermittelt werden.

Hierbei wurden die Zellen mit einer Xenon-Lampe belichtet und der Photostrom gemessen. Diese Messung wurde anschließend bei nur 10% der Lichtleistung der ersten Messung wiederholt. Die für **63b** und **64b** erhaltenen Kurven sind in Abbildung 41 und Abbildung 42 dargestellt. Die erhaltenen Messwerte sind in Tabelle 19 aufgelistet.

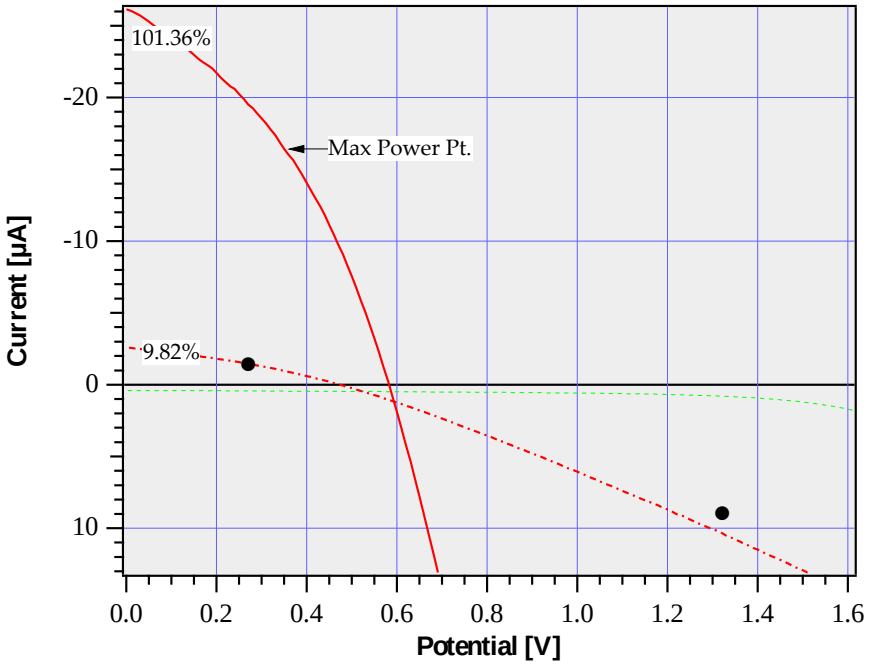


Abbildung 41. *Photovoltaic performance* von **63b**.

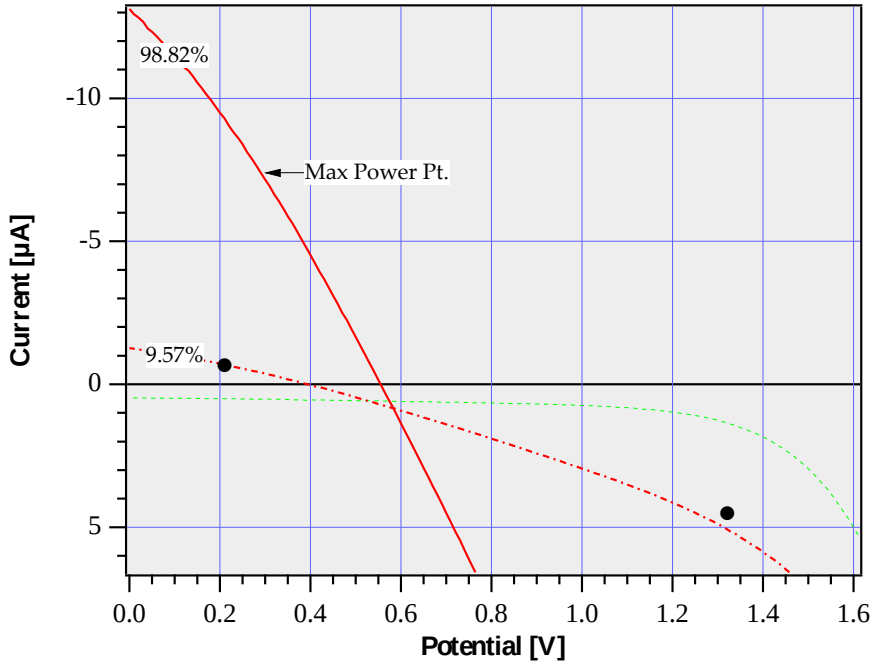


Abbildung 42. *Photovoltaic performance* von **64b**.

Der in Abbildung 41 und Abbildung 42 als *"Max Power Pt."* bezeichnete Messpunkt ist ein entscheidender Wert, da er die maximale Leistung der Solarzelle und somit auch deren Effizienz wiederspiegelt. In Tabelle 19 sind neben der Effizienz auch die erreichten Werte für Kurzschlussstrom und -spannung zusammengefasst.

Tabelle 19. Messwerte der *photovoltaic performance*.

Borat	**63b**		**64b**	
	9.8% Sun	101.4% Sun	9.6% Sun	98.8% Sun
$Power_{in}$ [mW/cm^2]	9.816	101.358	9.570	98.818
Cell U_{oc} [mV]	473.777	582.071	394.589	555.253
I_{sc} [µA]	-2.598	-26.147	-1.274	-13.133
J_{sc} [µA/cm^2]	-13.791	-138.786	-6.760	-69.706
$Power_{out}$ [µW/cm^2]	2.09	30.53	0.76	11.39
FillFactor	0.320	0.378	0.287	0.294
Efficiency [%]	0.02	0.03	0.01	0.01

Leider lagen die gemessenen Photoströme (I_{SC}) bei sehr kleinen Werten. Hierbei wäre eine Steigerung um einen Faktor 100 bis 1000 notwendig, um in den Bereich etablierter Systeme zu gelangen. Ähnlich verhält es sich mit den Effizienzen, welche in einem ernüchternden Bereich von 0.02% bzw. 0.03% für **63b** und 0.01% für **64b** liegen. Die für den *FillFactor* berechneten Werte liegen ebenfalls deutlich unter denen etablierter Systeme.

Dennoch sind die hier gewonnenen Erkenntnisse bzgl. des Einflusses des Kations von besonderem Interesse.

Obwohl sich die Oxidationspotentiale von **63b** und **64b** nicht wesentlich unterscheiden und außerdem das von **64b** sogar noch näher an dem für *spiro*-OMeTAD ermittelten Wert liegt, wird bei **63b** ein doppelt so großer Kurzschlussstrom und damit auch eine höhere Effizienz gegenüber **64b** gemessen (Tabelle 19).

Dieser Vergleich zeigt, dass der Einfluss des Kations nicht mittels CV bestimmt werden kann. Obwohl mit **63b** eine höhere Effizienz erreicht werden konnte, wurden den Mitarbeitern von Dr. Shaik M. Zakeeruddin weitere, unterschiedlich substituierte Imidazoliumborate (**64c**,**d**), mit der Bitte um analoge Tests, zur Verfügung gestellt. Dies begründet sich darin, dass zunächst der Einfluss des Anions ermittelt und später durch Variation des Kations die Kombination aus beiden optimiert werden soll. Außerdem ist das Imidazoliumkation verglichen mit dem substituierten Guanidiniumkation wesentlich kostengünstiger. Die Auswahl der weiteren Proben rechtfertigt sich in Anbetracht der unter 4.5 diskutierten CVs. Hierbei weisen **64b** und **64c** zwar ähnliche Redoxpotentiale auf, jedoch ist bei **64c** ein wesentlich höherer Stromfluss zu erkennen. Die Verbindung **64d** weist ähnliche Redoxpotentiale wie **64a** auf, verfügt dabei aber über ein größeres elektrochemisches Fenster. Somit könnten sowohl die Einflüsse des elektrochemischen Stabilitätsbereichs, die Lage des Redoxpotentials und des dabei auftretenden Stromflusses erforscht werden.

Um den Einfluss des Kations auf diese elektrochemischen Eigenschaften trotzdem nicht außer Acht zu lassen, wurde neben dem Imidazoliumborat **64d** auch das Tetramethylammoniumborat **58d** für Tests bereitgestellt.

Leider konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit der Dimethylamino-substituierten Borate **58c** und **64c**, wie zuvor schon erwähnt, bisher noch keine Zellen mit diesem Borat-Salzen hergestellt werden. Deshalb können zum jetzigen Zeitpunkt aufgrund noch ausstehender Messungen keine weiteren Aussagen bzgl. den Einflüssen der Substitutionsmuster auf die elektrochemischen Eigenschaften der Salze gemacht werden.

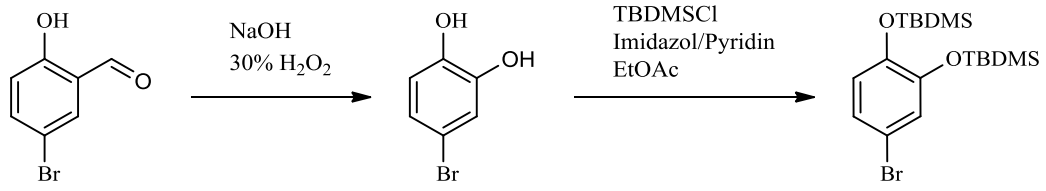
5 Zusammenfassung – Summary

5.1 Zusammenfassung

Die eingangs erwähnten Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten werden bisher meist durch die Wahl des organischen Kations und dessen Substitutionsmuster bestimmt. Allerdings wurde bereits gezeigt, dass auch das Anion Einfluss auf das Verhalten der Ionischen Flüssigkeit nehmen kann. Durch Einbau von geeigneten redoxaktiven Einheiten, wie der Triarylamin-Einheit, in diese ionische Flüssigkeit, würden „task specific ionic liquids" generiert, die in farbstoffsensibilisierten Solarzellen nicht nur als Elektrolyt, sondern sogar als Redox-Elektrolyt eingesetzt werden können. Aufbauend auf den Arbeiten von *Kunkel*[122] und *Fackler*[123], bei denen diese redoxaktive Einheit im Kation integriert war, sollten die Triarylamin-Einheiten in dieser Arbeit in Form eines komplexen Borates oder Siliconates als Anion in die ionische Flüssigkeit eingeführt werden. Durch geeignete Substitution der Triarylamine sollten die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften auf den Einsatz als Elektrolyt hin optimiert werden. Daher wurden Salze mit niedrigen Schmelzpunkten ausgewählt und neben den Standardanalysen zusätzlich mittels TGA und DSC charakterisiert. Darüber hinaus wurde der Einfluss der Substitutionsmuster mittels Cyclovoltammetrie (CV) erkundet und den Kooperationspartnern wurden potentiell geeignete Substanzen für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen zur Verfügung gestellt.

5.1.1 Aspekte der Synthese

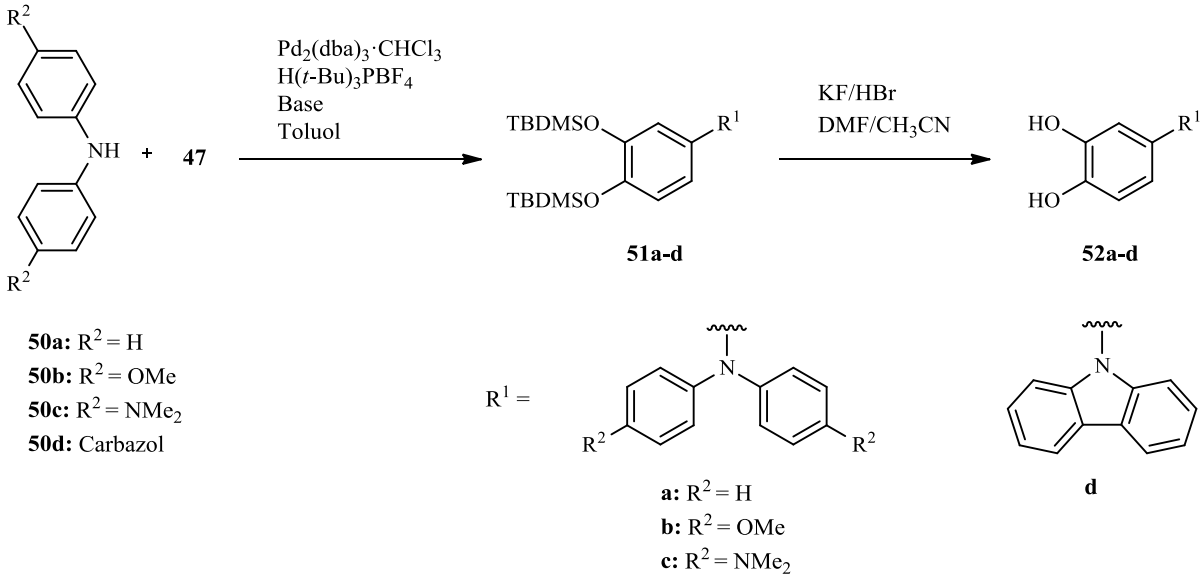
Aus von 5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd (**45**) wurde 4-Bromocatechol (**46**) synthetisiert und für nachfolgende *Buchwald-Hartwig*-Kupplungen als *tert*-Butyldimethylsilylether **47** geschützt. Eine Schützung als Trimethylsilylether erwies sich in den späteren Reaktionen als nicht stabil.



45 **46** **47**

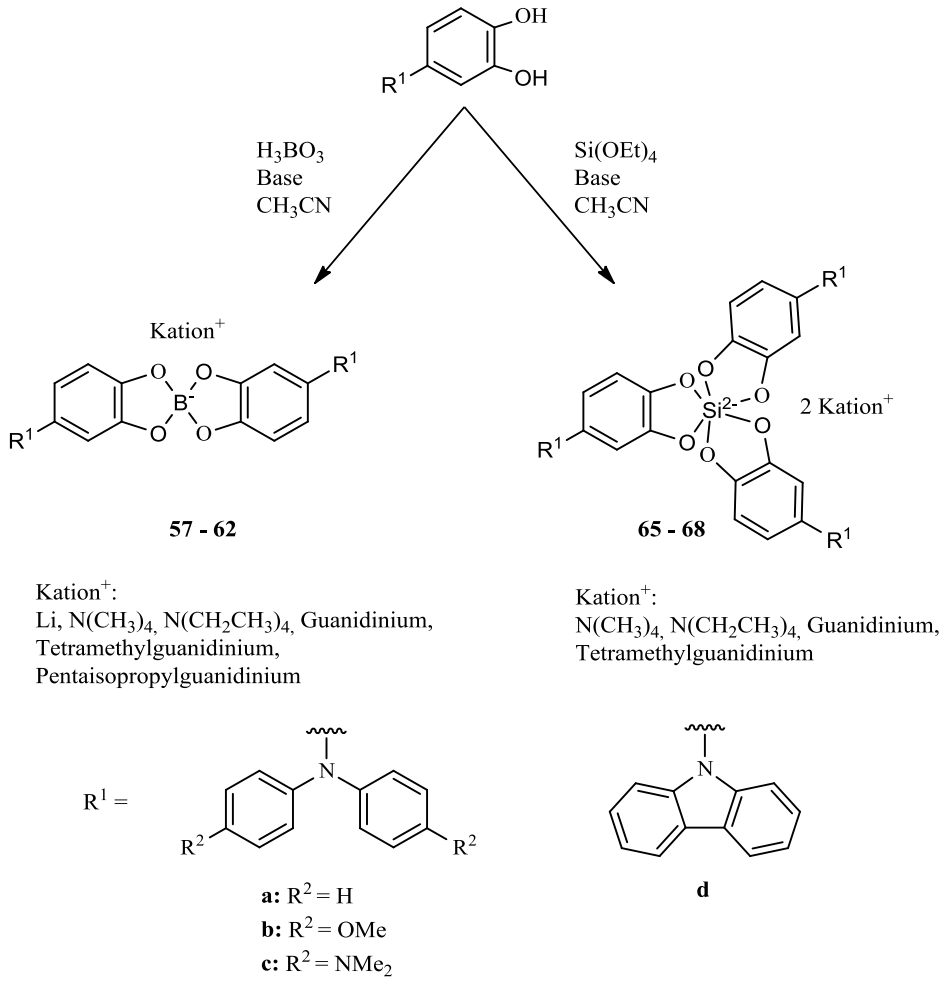
Schema 39. Synthese von **47**.

Durch *Buchwald-Hartwig*-Kupplung des geschützten Bromcatechols **47** mit den Diarylaminen **50a-c** bzw. Carbazol (**50d**) und nachfolgender Desilylierung wurden die Diarylaminofunktionalisierten Catechole **52a-d** erhalten.



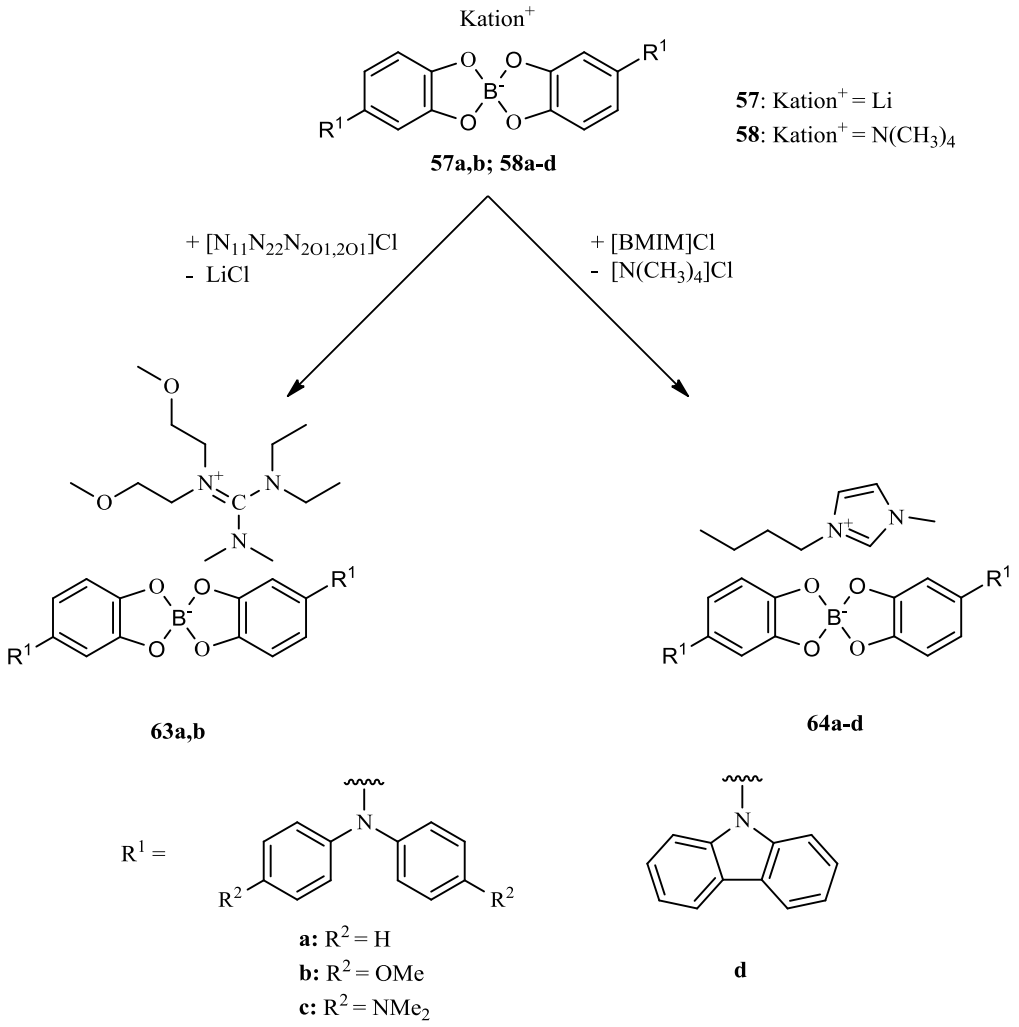
Schema 40. Synthese von **52a-d**.

Die Catechole **52a-d** wurden anschließend zu den entsprechenden Boraten **57-62** und Siliconaten **65-68** umgesetzt.



Schema 41. Synthese der Borate **57-62** und der Siliconate **65-68**.

Mittels Kationenmetathese gelang es, diese komplexen Borate zusätzlich mit Imidazolium- und Hexaalkylguanidinium-Kationen zu kombinieren, wodurch die Borate **63** und **64** erhalten wurden (Schema 42).



Schema 42. Synthese von **63a,b** und **64a-d**; [$N_{11}N_{22}N_{2O1}$,N_{2O1}] = *N*,*N*-Dimethyl-*N´*,*N´*-diethyl-*N´´*,*N´´*-bis(2-methoxyethyl)guanidinium, [BMIM] = 1-Butyl-3-methylimidazolium.

Die Gesamtausbeute der vierstufigen Synthese der Catechole **52** liegt, ohne Berücksichtigung der Darstellung der sekundären Amine **50b** und **50c**, zwischen 34% für **52d** und 58% für **52b**. Durch die nur mäßig bis guten Ausbeuten im Bereich von 40-80% bei der Synthese der Borate und Siliconate und der teilweise noch anschließenden Kationenmetathese mit Ausbeuten von 50-70% wird die Gesamtausbeute der Synthese der Salze deutlich reduziert. Sollten diese Substanzen in größeren Mengen benötigt werden, müssten diese Schritte noch intensiver erforscht und optimiert werden.

Insgesamt konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit 27 Borate und acht Siliconate hergestellt werden. Davon weisen sechs Borate einen Schmelzpunkt von unter 100 °C auf, wonach sie als ionische Flüssigkeit, aufgrund ihrer redoxaktiven Triarylamin-Einheit sogar als „task specific ionic liquid“ anzusehen sind.

5.1.2 Physikalische und elektrochemische Eigenschaften hergestellter Salze

Wie in der Literatur oftmals beschrieben, konnte auch hier ein deutlicher Einfluss des Kations auf die Lage des Schmelzpunktes beobachtet werden. Imidazolium- und Guanidiniumkationen führen zu einer deutlichen Schmelzpunktserniedrigung des Salzes, verglichen mit analogen Ammoniumsalzen. Die Schmelzpunkte der Borate lagen, bei gleichbleibendem Kation, in der Regel unterhalb der Schmelzpunkte der Siliconate. Hinsichtlich eines niedrigen Schmelzpunktes erwiesen sich unsubstituierte oder methoxysubstituierte Triarylamin-Einheiten in den Boraten oder Siliconaten als besonders vorteilhaft.

Bei allen daraufhin untersuchten Boraten und Siliconaten konnte ein Glasübergang beobachtet werden. Dies hat beim Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen besondere Vorteile, da somit die Poren des mit Farbstoff überzogenen Halbleiters auch nach Erstarren der IL mit selbigem bei maximaler Kontaktfläche ausgefüllt bleiben.

Die thermische Stabilität wurde von beiden Substanzklassen an ausgewählten Vertretern erkundet. Dabei stellten sich die Borate als stabiler heraus. In Kombination mit BMIM wurden die mitunter höchsten Zersetzungstemperaturen bei den Boraten erreicht. Carbazolylbasierte-Borate zeigten ebenfalls besonders hohe Zersetzungstemperaturen.

Auch in punkto Hydrolysestabilität wiesen die Borate eine wesentlich höhere Stabilität auf. Die hergestellten Siliconate hydrolysierten binnen weniger Stunden nach Zugabe von Wasser. Da dies für spätere elektrochemische Untersuchungen und den potentiellen Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen eine unkalkulierbare Fehlerquelle darstellt und die Borate zudem bessere physikalische Eigenschaften aufweisen, wurde auf weitere Substitutionen der Triarylamin-Einheiten der Siliconate und Kationenmetathesen verzichtet und die Forschung auf die Variation der Borate konzentriert.

Um die elektronischen Einflüsse der Substituenten an den Triarylamin-Einheiten der Borate zu erforschen, wurden von den mitunter niedrigschmelzendsten Boraten **64** Cyclovoltammogramme aufgenommen. Borate mit Donorsubstituenten wie OMe oder NMe_2 zeigten hierbei geringere Oxidationspotentiale als unsubstituierte. Auch konnte beim Einsatz von NMe_2 als Substituent ein rund dreimal so hoher Stromfluss beobachtet werden, was auf die zusätzliche redoxaktive Dimethylamin-Einheit zurückzuführen ist.

5.1.3 Einsatz hergestellter Salze in farbstoffsensibilisierten Solarzellen

Den Kooperationspartnern, dem Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE in Freiburg und der École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL), wurden einige der hergestellten Borate zum Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen zur Verfügung gestellt. Leider kann hierüber aufgrund noch ausstehender Ergebnisse keine eindeutige Angabe gemacht werden. Auch können über die Einflüsse des Substitutionsmusters der Borate oder die des Kations auf die Funktion der Zelle noch keine Aussagen gemacht werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass Zellen, welche die Substanzen **63b** oder **64b** als Elektrolyt enthalten, auf Licht reagieren. Allerdings liegen die Wirkungsgrade dieser Zellen in einem noch sehr niedrigen Bereich.

5.1.4 Fazit & Ausblick

Mit dem Ziel, die Triarylamin-Einheit in das Anion einer ionischen Flüssigkeit zu integrieren, gelang es zunächst, neuartige organische Salze mit interessanten Eigenschaftsprofilen herzustellen. Durch die Auswahl geeigneter Kationen konnte der Schmelzpunkt dieser Salze gesenkt werden, sodass einige neue „task specific ionic liquids“ generiert werden konnten. Die Einflüsse der Substituenten und Kationen auf die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften der Salze konnten mit Hilfe von entsprechenden Messungen, wie TGA, DSC und CV, untersucht werden. Weiter zeigten farbstoffsensibilisierte Solarzellen, in denen ausgewählte Borate als Elektrolyt eingesetzt wurden, bei Belichtung einen Photostrom.

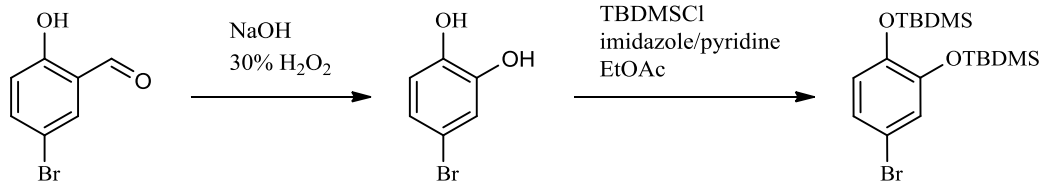
Da die Effizienzen jedoch sehr gering waren, sollte die Verknüpfung dieser Triarylamin-Einheiten in nachfolgenden Arbeiten variiert und optimiert werden. Unter Umständen sollte eine direkte Verknüpfung von zwei Amin-Bausteinen, in Analogie zu Tetraphenylbenzidin bzw. *spiro*-OMeTAD, in Betracht gezogen werden, um somit ein größeres, konjugiertes System zu generieren. Um letztendlich eine uneingeschränkte Aussage über die Eignung der hergestellten Salze für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen zu machen, sollten noch weitere Zellen gebaut werden. Dabei sollten die Materialien der anderen Komponenten wie Farbstoff und Gegenkathode variiert werden, da auch diese einen Einfluss auf die Effizienz der Solarzelle haben können. Für die Optimierung der Zellsysteme ist es deshalb besonders wichtig, dass auch die restlichen Komponenten im Hinblick auf den neuen, veränderten Bestandteil angepasst werden.

5.2 Summary

The properties of ionic liquids (ILs), that were already mentioned in the Introduction, have so far been mostly defined by the choice of the cation and its substituents. But it has already been shown that the anion can influence the IL's characteristics as well. The integration of a redoxactive unit, for example the triarlyamine unit, into an IL would generate a TSIL (task specific ionic liquid), which could then not only be used as a simple electrolyte, but even as a redoxactive electrolyte. Based on the results of *Kunkel*[1] and *Fackler*[2], who combined a triarylamine with the cation of an IL, the present work aimed at combining this unit and its derivates to form a complex organic anion, like a borate or silicate, in order to create new TSILs. The physical and electrochemical properties of the new salt were to be optimized by substituting the triarylamine in order to use them as an electrolyte in a dye-sensitised solar cell. This is the reason why synthesised salts with low melting points were chosen. These salts were characterized by methods like TGA and DSC, in addition to standard methods. Furthermore, the influence of the substituents on the electrochemical properties were examined through cyclic voltammetry (CV), and some of the substances that were possibly suitable were sent to the cooperation partners, in order to be used in dye-sensitised solar cells (DSSCs).

5.2.1 Syntheses

Starting with 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde (**45**), 4-bromocatechol (**46**) could be synthesised and then protected as a *tert*-butyldimethylsilyl ether **47** for further *Buchwald-Hartwig* couplings. The use of trimethylsilylether as a protecting group turned out as not stable in subsequent reactions.

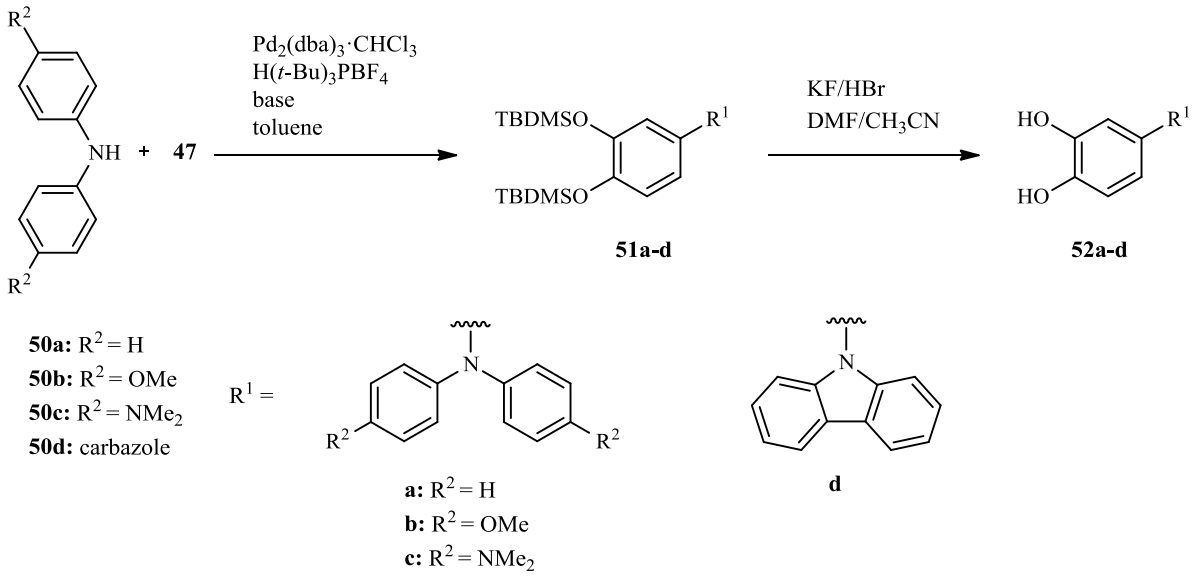


45 **46** **47**

Scheme 39. Synthesis of **47**.

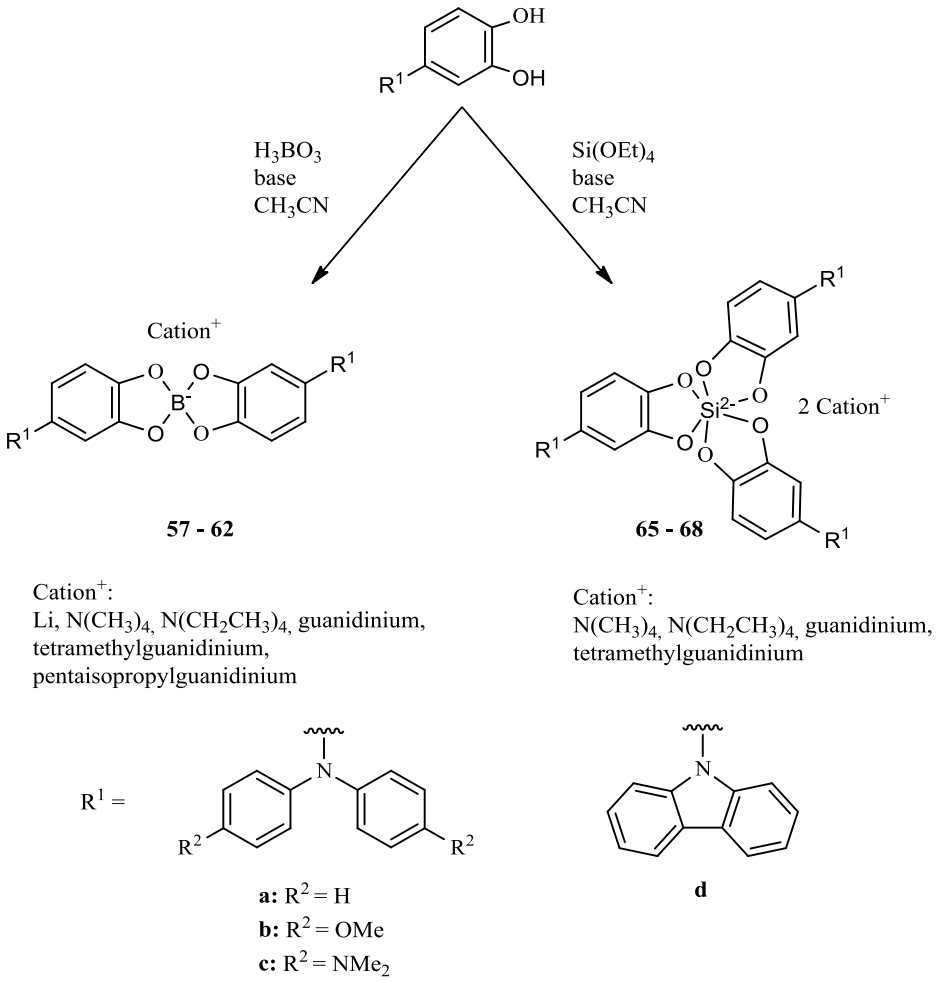
The diarylamines **50a-d** that are used in the subsequent Pd-catalysed cross-coupling were also produced through *Buchwald-Hartwig* amination. Diphenylamine **50a** and carbazole **50d** were purchased.

The synthesis of the final triarylamines **51a-d** was also carried out by *Buchwald-Hartwig* amination, using the protected bromocatechol **47** and the *sec*-amines **50a-d**. After removing the protecting groups, the diarylaminocatechols **52a-d** were obtained (Scheme 40).



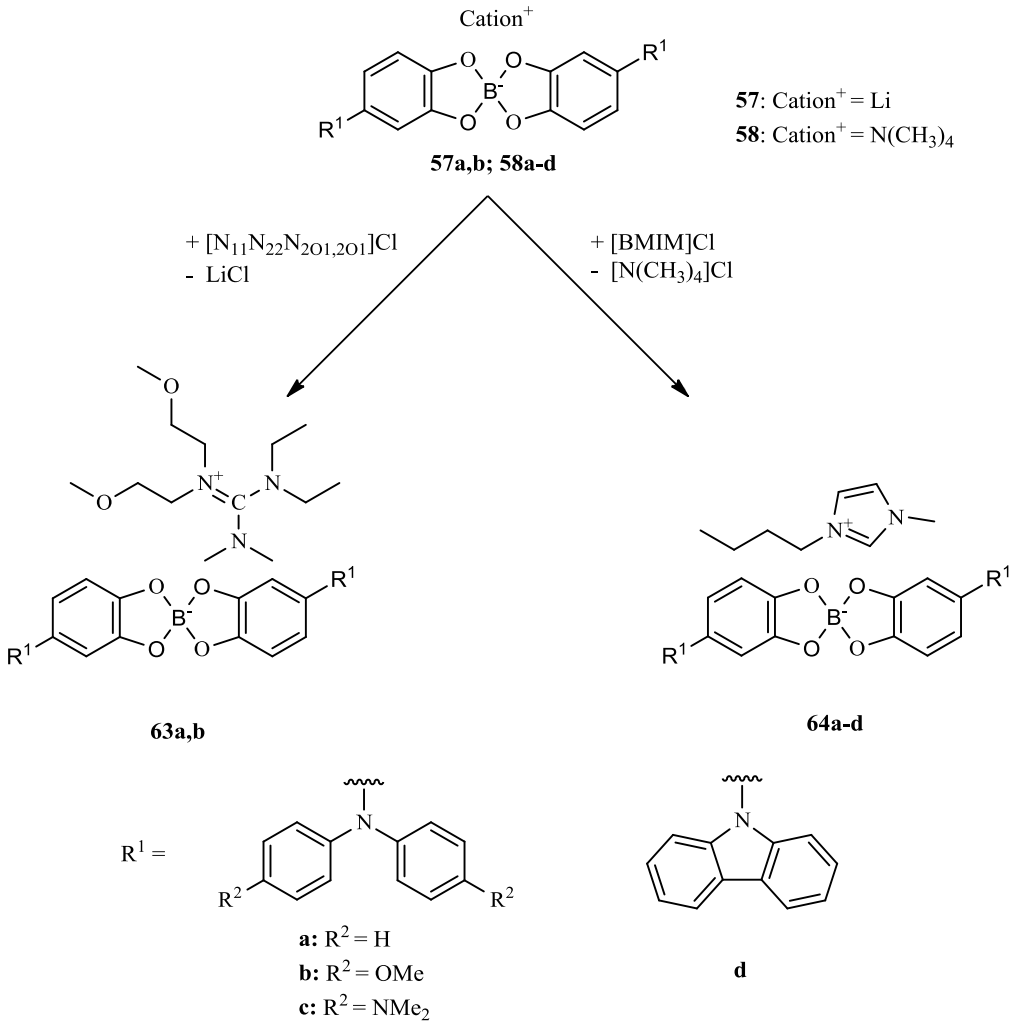
Scheme 40. Synthesis of **52a-d**.

Diarylaminocatechols **52a-d** where subsequently transformed into the corresponding borates **57-62** and siliconates **65-68** (Scheme 41).



Scheme 41. Synthesis of borates **57**-**62** and siliconates **65**-**68**.

By using cation metathesis to substitute the commonly used cations with imidazolium or hexaalkylguanidinium cations, borates **63** and **64**, containing these triarylamine units, could be generated (Scheme 42).



Scheme 42. Synthesis of **63a**,**b** and **64a-d**; [$N_{11}N_{22}N_{2O1}$,N_{2O1}] = *N*,*N*-Dimethyl-*N´*,*N´*-diethyl-*N´´*,*N´´*-bis(2-methoxyethyl)guanidinium, [BMIM] = 1-Butyl-3-methylimidazolium.

The yield over all four steps of the synthesis of the catechols **52** is between 34% for **52d** and 58% for **52b**, without taking into consideration the synthesis of the diarylamines **50b**,**c**.

The total yield, synthesising the borates and siliconates, was considerably reduced, as the moderate to good yields with the synthesis of the borates **57**-**62** and the siliconates **65**-**68** were in the range of 40-80%, and the yields achieved at cation metathesis that was done for the synthesis of **63** and **64** were between 50 and 70%. Both steps reduce the yield over all steps and in case these substances should be needed in larger amounts, these steps will have to be explored more intensively in order to optimise them.

All in all, 27 borates and eight siliconates could be synthesised. Because of their low melting points below 100 °C, combined with the redoxactive triarylamine, six of them are new task specific ionic liquids.

5.2.2 Physical and Electrochemical Properties

As often shown in literature, a clear influence of the cation on the melting point could be observed here as well. Compared with ammonium-based salts, imidazolium and guanidinium cations lead to low melting points of the synthesised salts. Keeping the cation constant, the melting points of the borates are lower than those of the siliconates. Especially unsubstituted and methoxy-substituted anions result in salts with low melting points.

All of the examined salts show a glass transition temperature. This is important for the application in a DSSC. If the salt does not crystallise, there is much better contact between the salt and the mesoporous semiconductor and the adsorbed dye. This allows a better charge transfer and leads to higher cell efficiency. On selected compounds, the thermal stability of these new anions was tested and compared. It turned out that the borates are more stable than comparable siliconates. Occasionally, borates combined with 1-Butyl-3-methylimidazolium and carbazolyl-based borates reached the highest decomposition temperatures.

The borates also turned out to be hydrolytically stable. In contrast to this, the synthesised silicates hydrolysed within a few hours after the addition of water. When attempting to examine these salts or ionic liquids by cyclic voltammetry and to use them as an electrolyte in DSSC, hydrolysis is a limiting and unpredictable factor. Because of their beneficial physical properties, the research was focused on the syntheses and substitution of borates and the variation of the cations in these salts. The influence on the electrochemical properties of the substituents on the triarylamine was evaluated by cyclic voltammetry experiments of low melting imidazolium borates **64**. Borates with donor substituents like OMe and NMe_2 showed lower oxidation potentials than unsubstituted ones. A much higher current was observed when NMe_2-substituted borate was used. This could be attributed to the additional amino groups, which can also be oxidised.

5.2.3 Application in DSSC

Some of the synthesised borates were sent to our corporation partners at the Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE in Freiburg and the École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), to be used as an electrolyte in dye-sensitised solar cells. Unfortunately the measurements and results have not been completed yet, so it is impossible to provide broad information about the complete results and the influence of the different substituents and cations on the efficiency of the solar cells that use the borates as an electrolyte. The first

results point out that solar cells using the borates **63b** and **64b** as electrolyte show a photocurrent under illumination. Regrettably these photocurrents are very low.

5.2.4 Conclusions and Outlook

Aiming at the integration of a triarylamine unit in an anion of an ionic liquid, some new salts with interesting properties could be generated. By combining these anions, especially the borates, with suitable cations like imidazolium and hexaalkylguanidinium, some innovative low melting salts were prepared. Based on the redoxactive triarylamine unit the low melting salts are not only ionic liquids, they are also task specific ionic liquids. The influence of the substituents and the cations on the physical and electrochemical properties of these salts could be scaled by measurements like TGA, DSC and CV. Dye-sensitised solar cells using the salts as an electrolyte showed a photocurrent under illumination.

Because of the low efficiencies, the triarylamine units should be varied and optimised in works to follow. At this point a direct connection of two triarylamine units should be taken into account in order to generate a larger conjugated system, like tetraphenylbenzidine or *spiro*-OMeTAD. Nonetheless the salts created in this work should be tested in further dye-sensitised solar cells. As was already mentioned, there are so many components in these cells, like the dye or the cathode, that influence the cell's efficiency. By using a system in which all components are optimised, the cells containing the created salts could generate a much higher photocurrent.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Vorbemerkungen

6.1.1 Arbeitstechniken

Alle eingesetzten Lösungsmittel wurden zuerst destillativ aufgereinigt. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach Standardmethoden.[157] Toluol, Diethylether und THF wurden über Natrium/Benzophenon getrocknet und anschließend abdestilliert. Acetonitril wurde über KOH, Dichlormethan über Calciumchlorid vorgetrocknet und dann über Sicapent vollständig absolutiert. Die getrockneten Lösungsmittel wurden über Molsieb (4Å) in Schlenkgefäßen unter Schutzgas aufbewahrt. Als Schutzgas diente Argon 4.6 der Firma MTI.

Alle Reaktionen mit potentiell feuchtigkeits- bzw. oxidationsempfindlichen Verbindungen wurden unter Schutzgasatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Dazu wurden die Glasgeräte vor Gebrauch im Vakuum mehrfach ausgeheizt und mit Argon belüftet. Als Vakuumpumpe wurde eine zweistufige Drehschieberpumpe (Vacuumbrand RD4) mit einem Endvakuum von 0.001 mbar verwendet.

Die Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie wurde sowohl auf Aluminiumfolien mit Kieselgel 60-Beschichtung der Firma Macherey-Nagel (Alugram® Xtra SIL G/UV_{254}) als auch auf Aluminiumoxid-beschichteten Polyesterfolien der Firma Macherey-Nagel (Polygram® Alox N/UV_{254}) durchgeführt.

Die säulenchromatographische Trennung erfolgte mittels Schwerkraftsäulen. Als stationäre Phase diente auch hier Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.200 mm) der Firma Merck oder Aluminiumoxid 90 basisch (Partikelgröße 0.050–0.200 mm, Aktivitätsstufe I) der Firma Macherey-Nagel. Für die Flashchromatographie wurde Kieselgel (40–63 µm) der Firma Sigma Aldrich verwendet.

Die Mikrowellensynthese von Diarylamin **50e** erfolgte in einem µ-Prep Gerät der Firma MLS. Mittels einer faseroptischen Sonde wurde die Temperatur im Reaktionsmedium gemessen. Die Leistungsregelung erfolgte stufenlos anhand der vorgegebenen Temperatur-Zeit-Kurven, welche in Abbildung 43 (S. 123) gezeigt werden.

6.1.2 Analysemethoden

Zur spektroskopischen und analytischen Charakterisierung der hergestellten Verbindungen wurden nachfolgend aufgelistete Geräte verwendet.

^{1}H-NMR-Spektroskopie	Bruker DRX 400 (400.13 MHz)
	Bruker DRX 500 (500.14 MHz)
^{13}C-NMR-Spektroskopie	Bruker DRX 400 (100.62 MHz)
	Bruker DRX 500 (125.77 MHz)
^{11}B-NMR-Spektroskopie	Bruker DRX 400 (100.61 MHz)
^{29}Si-NMR-Spektroskopie	Bruker DRX 400 (128.38 MHz)
	Bruker DSX 300 (5 kHz)
IR-Spektroskopie	Bruker Vektor 22, He-Ne-Laser (632.82 nm)
	Bruker IFS 113v
UV/Vis-Spektroskopie	Analytik Jena Specord 50
EI/CI-MS	Finnigan MAT, SSQ-7000
HR-MS	Bruker solariX-Instrument (ESI-Modus)
MALDI-TOF	Bruker Daltonics REFLEX III
Elementaranalyse	Heraeus vario El
	Elementar vario MICRO
Schmelzpunkt	Büchi Melting Point B540
Thermogravimetrie	Mettler-Toledo TGA/SDTA 851
Differential-Kalorimetrie	Perkin Elmer, DSC 7

NMR

Die Angabe der chemischen Verschiebung bezieht sich auf die δ–Skala und erfolgt in ppm. Wenn nicht anders angegeben, wurde die Messung bei 300 K durchgeführt. Als Standard diente bei der ^{1}H- und ^{13}C-Spektroskopie das Lösungsmittel. Dessen Signal wurde auf eine chemische Verschiebung von δ_H = 2.50 ppm bzw. δ_C = 39.52 ppm bei [D_6]-DMSO, und δ_H = 2.05 ppm bzw. δ_C = 29.84 ppm bei [D_6]-Aceton kalibriert.[158] Die Kopplungskonstanten *J* wurden in Hertz [Hz] ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Zur Charakterisierung der Signalintensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, bs = breites Singulett.

Bei den ^{11}B-Spektren wurde BF_3-Etherat als externer Standard verwendet; dessen Signal wurde auf 0.00 ppm kalibriert.

Das ^{29}Si-Festkörper-NMR-Spektrum wurde an einem Bruker DSX-300 Spektrometer am Laboratoire de Chimie Organométallique de Surface (LCOMS) in Lyon aufgenommen.

IR

Feststoffe wurden als KBr-Presslinge, Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl-Platten vermessen. Für die Intensitäten der Banden wurden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

UV/Vis

Die Substanzen wurden vor der Messung 2 h bei 60 °C und 0.03 mbar getrocknet. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden zuvor absolutiert.

Massenspektren

Sämtliche Massenspektren wurden in der Sektion Massenspektrometrie der Universität Ulm aufgenommen. Ionische Verbindungen wurde sowohl im positiven als auch im negativen Modus vermessen.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Organische Chemie I und am Institut für Analytische und Bioanalytische Chemie der Universität Ulm durchgeführt.

Differentielle Wärmeflusskalorimetrie (DSC)/Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Das thermische Verhalten der hergestellten Salze wurde mittels differentieller Wärmeflusskalorimetrie (DSC) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Ulm untersucht.

6.1.3 Ausgangsverbindungen

Die folgenden, im Handel erworbenen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt:

4-Bromanisol (Alfa Aesar)

4-Brom-*N*-*N*-dimethylanilin (Fluka/Alfa Aesar)

4-Hydroxyanilin (Aldrich)

5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd (Merck)

Carbazol (Fluka)

Dibenzylidenaceton (Alfa Aesar)

Diphenylamin (Fluka/Alfa Aesar)

Guanidiniumcarbonat (ABCR)

N,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidin (Merck)

Natrium-*tert*-butoxid (Merck)

p-Anisidin (Merck)

$PdCl_2$ (Strem)

tert-Butyldimethylsilylchlorid (Chemische Fabrik Karl Bucher, Waldstetten)

Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (Merck)

Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung (Fluka)

Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (ABCR)

Tri-*tert*-butylphosphin (ABCR)

Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluorborat (ABCR)

Weitere Standardchemikalien und Lösungsmittel waren im Arbeitskreis vorhanden.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt:

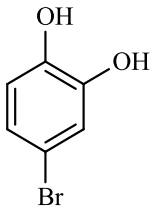
$Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$[159]

$HP(t\text{-}Bu)_3BF_4$[126]

6.2 Arbeitsvorschriften

6.2.1 Darstellung der Diarylaminocatechole 52a-d und deren Vorstufen

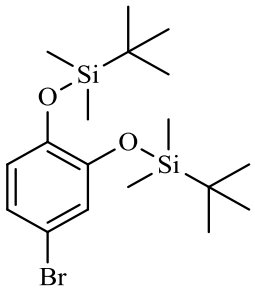
6.2.1.1 4-Bromcatechol (46)



5-Brom-2-hydroxybenzaldehyd (**45**) (6.00 g, 29.85 mmol) wurde in 20 mL 2N Natronlauge gelöst und bei 40 – 50 °C tropfenweise mit 28.0 mL 6%iger wässriger H_2O_2-Lösung versetzt. Die erkaltete Lösung wurde mit 2N Salzsäure neutralisiert und mehrmals mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eine Umkristallisation aus Cyclohexan/Methanol ergab **46** als braunen Feststoff.

Ausbeute: 4.51 g (23.88 mmol, 80%).
Schmp.: 76 °C.
^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 6.67 (d, *J* = 8.4 Hz, 1 H_{Ar}), 6.75 (dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, 1 H_{Ar}), 6.86 (d, *J* = 2.4 Hz, 1 H_{Ar}), 9.28 (bs, 2 H, OH).
^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 109.6, 117.2, 118.2, 121.7, 145.0, 146.8 (C_{Ph}).
IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3485 (s), 3293 (s), 1602 (m), 1502 (vs), 1448 (s), 1429 (m), 1331 (s), 1270 (vs), 1234 (s), 1204 (s), 1166 (vs), 1108 (vs), 881 (m), 795 (m), 776 (m), 631 (m), 572 (w).
MS (CI): *m/z* = 190 (65%, $[M+H]^+$), 189 (100%, $[M]^+$).
C-H-N: $C_6H_5BrO_2$ (189.01 g/mol): ber.: C 38.13, H 2.67%; gef.: C 38.13, H 2.73%.

6.2.1.2 3,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)brombenzol (47)



Zu einer Lösung von 4-Bromcatechol (**46**) (4.30 g, 22.75 mmol), Pyridin (3.8 mL, 22.75 mmol) und Imidazol (2.32 g, 34.12 mmol) in 50 mL Ethylacetat wurde unter Rückfluss eine Lösung von *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (7.54 g, 50.00 mmol) in 15 mL Ethylacetat zugetropft. Nach 6 h wurde die erkaltete Lösung mehrfach mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde als braunes Öl erhalten. Selbiges konnte sowohl säulenchromatographisch [Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc (95:5)], als auch destillativ [125 °C/2.8·10^{-2} mbar] zu einem farblosen Öl aufgereinigt werden.

Ausbeute: 7.70 g (18.44 mmol, 81%).

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 0.23 (s, 6 H, CH_3), 0.24 (s, 6 H, CH_3), 0.99 (s, 9 H, *t*-Bu), 1.00 (s, 9 H, *t*-Bu), 6.85 (m, 1 H_{Ar}), 7.01 (m, 2 H_{Ar}).

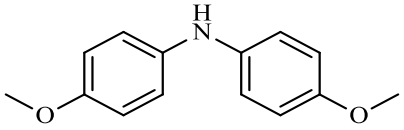
^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = -3.9 (CH_3), 19.0 ($C(CH_3)_3$), 26.2 ($C(CH_3)_3$), 113.3, 123.4, 124.9, 125.4, 147.4, 148.7 (C_{Ph}).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 2957 (s), 2931 (s), 2896 (s), 2860 (s), 2359 (w), 1583 (s), 1495 (vs), 1472 (vs), 1398 (s), 1363 (w), 1291 (vs), 1255 (vs), 1224 (vs), 1122 (s), 1007 (m), 939 (vs), 902 (vs), 840 (vs), 812 (vs), 782 (vs), 749 (s), 693 (m), 674 (m), 656 (m), 584 (m), 450 (m).

MS (CI): *m/z* = 419 (100%, $[M+H]^+$), 418 (58%, $[M]^+$).

C-H-N: $C_{18}H_{33}BrO_2Si_2$ (417,53 g/mol): ber.: C 51.78, H 7.97%; gef.: C 51.60, H 7.81%.

6.2.1.3 Bis(4-methoxyphenyl)amin (50b) ausgehend von 4-Chloranisol (49a)



4-Chloranisol (**49a**) (3.00 g, 21.01 mmol), *p*-Anisidin (**48a**) (4.34 g, 18.94 mmol) und Natrium-*tert*-butanolat (2.83 g, 29.46 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in 60 mL Toluol (abs.) gelöst. Zu der entgasten Lösung wurden $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ (96 mg, 0.11 mmol) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (67 mg, 0.23 mmol) unter Schutzgas gegeben und die erneut entgaste Lösung für 15 h auf 120 °C erhitzt.

Die Reaktionslösung wurde über eine dünne Schicht Kieselgel abfiltriert und mit wenig Ethylacetat nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt chromatographisch [Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc (2:1)] aufgereinigt.

Ausbeute: 3.00 g (13.09 mmol, 71%).

Schmp.: 101 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 3.68 (s, 6 H, OCH_3), 6.79–6.82 (m, 4 H_{Ar}), 6.90–6.92 (m, 4 H_{Ar}), 7.48 (s, 1 H, NH).

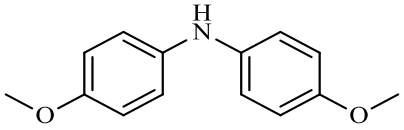
^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 55.2 (OCH_3), 114.52, 118.0, 138.0,152.8 (C_{Ar}).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3420 (w), 2958 (w), 2939 (w), 2839 (m), 1513 (vs), 1441 (m), 1250 (vs), 1179 (w), 1114 (w), 1032 (s), 831 (s), 818 (m), 763 (w), 523 (w).

MS (CI): *m/z* = 230 (91%, $[M+H]^+$), 229 (100%, $[M]^+$).

C-H-N: $C_{14}H_{15}NO_2$ (229.27 g/mol): ber.: C 73.34, H 6.59, N 6.11%; gef.:
C 73.30, H 6.57, N 6.11%.

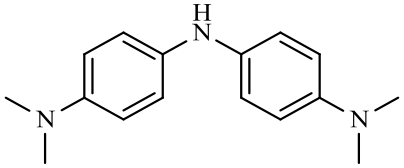
6.2.1.4 Bis(4-methoxyphenyl)amin (50b) ausgehend von 4-Bromanisol (49b)



4-Bromanisol (**49b**) (3.00 g, 16.04 mmol), *p*-Anisidin (**48a**) (2.17 g, 17.64 mmol) und Natrium-*tert*-butanolat (2.61 g, 22.46 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in 50 mL Toluol (abs.) gelöst. Zu der entgasten Lösung wurden $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ (37 mg, 0.04 mmol) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (47 mg, 0.16 mmol) unter Schutzgas gegeben und die erneut entgaste Lösung für 18 h auf 120 °C erhitzt.
Die Reaktionslösung wurde über eine dünne Schicht Kieselgel abfiltriert und mit wenig Ethylacetat nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt chromatographisch [Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc (2:1)] aufgereinigt.

Ausbeute: 2.85 g (12.43 mmol, 78%).
Schmp.: 101 °C.
Spektroskopische Daten s. 6.2.1.3.
C-H-N: $C_{14}H_{15}NO_2$ (229.27 g/mol): ber.: C 73.34, H 6.59, N 6.11%; gef.:
C 73.46, H 6.72, N 5.98%.

6.2.1.5 4,4´-Bis(dimethylamino)diphenylamin (50c)

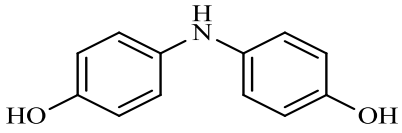


4-Brom-*N*,*N*-dimethylanilin (**49c**) (2.64 g, 13.21 mmol), 4-(Dimethylamino)anilin (**48b**) (2.00 g, 14.69 mmol) und Natrium-*tert*-butanolat (1.98 g, 20.56 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in 50 mL Toluol (abs.) gelöst. Zu der entgasten Lösung wurden $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$

(34 mg, 38 µmol) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (43 mg, 147 µmol) unter Schutzgas gegeben und die erneut entgaste Lösung für 15 h auf 125 °C erhitzt.
Anschließend wurde die organische Phase sowohl mit 1M Salzsäure als auch mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und chromatographischer Aufreinigung des Rückstands [Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc (2:1)] erhielt man **50c** als grünlichen Feststoff.

Ausbeute: 2.70 g (10.57 mmol, 80%).
Schmp.: 119 °C.
^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 2.82 (s, 12 H, N(CH_3)$_2$), 6.44 (s, 1 H, NH), 6.68–6.72 (m, 4 H_{Ar}), 6.89–6.93 (m, 4 H_{Ar}).
^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 41.7 (N(CH_3)$_2$), 115.4, 119.6, 137.3,146.4 (C_{Ar}).
IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3369 (m), 3072 (w), 2877 (m), 2797 (m), 1850 (w), 1612 (m), 1568 (w), 1519 (vs), 1442 (s), 1346 (s), 1292 (s), 1257 (s), 1217 (s), 1165 (m), 1066 (m), 946 (s), 873 (m), 809 (s), 719 (m), 581 (w), 512 (m).
MS (CI): *m/z* = 256 (56%, $[M+H]^+$), 255 (100%, $[M]^+$).
C-H-N: $C_{16}H_{21}N_3$ (255.36 g/mol): ber.: 75.26, H 8.29, N 16.46%; gef.:
C 75.37, H 8.27, N 16.44%.

6.2.1.6 4,4´-Dihydroxydiphenylamin (50e)



Variante A:
Eine homogene Mischung aus 4-Hydroxyanilin (**48c**) (5.00 g, 45.82 mmol) und Iod (17 mg, 137 µmol) wurde 6 h in einem offenen Kolben und bei schwachem Argonstrom auf 200 °C erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mittels Kugelrohrdestillation [250 °C, $4.3 \cdot 10^{-4}$ mbar] zu einem dunkelgelben Feststoff aufgereinigt.

Ausbeute: 2.65 g (13.18 mmol, 58%).

Variante B:

Eine homogene Mischung aus 4-Hydroxyanilin (**48c**) (2.00 g, 18.33 mmol) und Iod (7 mg, 55 µmol) wurde 4 h in der Mikrowelle (Verlauf s. Abbildung 43) auf 205 °C erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde analog der oben erwähnten Methode aufgereinigt.

Ausbeute: 1.27 g (6.32 mmol, 69%).

Schmp.: 170 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 6.61 6.63 (m, 4 H_{Ar}), 6.76 6.78 (m, 4 H_{Ar}), 7.16 (s, 1 H, NH), 8.76 (s, 2 H, 2 OH).

^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 115.7, 118.3, 137.0, 150.6 (C_{Ar}).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3407 (m), 3035 (w), 2956 (s), 2927 (s), 2883 (m), 2855 (s), 2357 (w), 1509 (vs), 1469 (s), 1410 (w), 1389 (m), 1360 (m), 1252 (vs), 1165 (m), 1104 (m), 1008 (m), 911 (vs), 877 (m), 824 (s), 802 (s), 779 (s), 712 (m), 632 (m), 549 (w), 524 (m), 508 (w), 488 (w).

MS (CI): *m/z* = 202 (100%, $[M+H]^+$), 201 (60%, $[M]^+$).

C-H-N: $C_{12}H_{11}NO_2$ (201.22 g/mol): ber.: C 71.63, H 5.51, N 6.96%; gef.: C 71.51, H 5.58, N 6.97%.

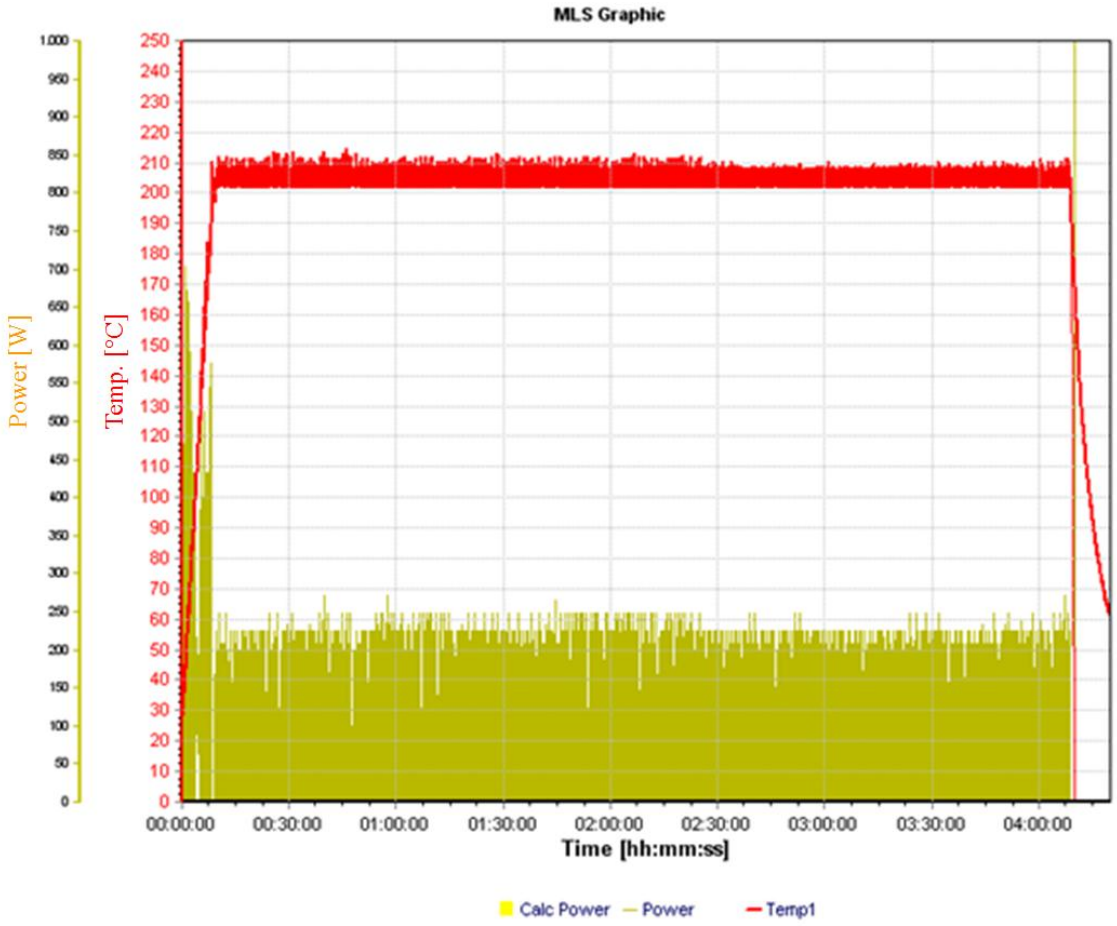
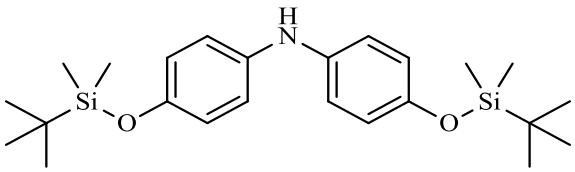


Abbildung 43. Mikrowellenparameter für die Synthese von Diarylamin **50e.**

6.2.1.7 Bis(4-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy))diphenylamin (50f)



Zu einer Lösung von 4,4´-Dihydroxydiphenylamin (**50e**) (2.60 g, 12.92 mmol) und Imidazol (2.02 g, 29.72 mmol) in 40 mL THF wurde in der Siedehitze eine Lösung aus *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (4.28 g, 28.43 mmol) in 10 mL THF zugetropft. Nach einer Stunde wurde die Lösung mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde mittels Kugelrohrdestillation [220 °C, $1.2 \cdot 10^{-4}$ mbar] zu einem grauen Feststoff aufgereinigt.

Ausbeute: 5.13 g (11.94 mmol, 92%).

Schmp.: 54 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 0.15 (s, 12 H, CH_3), 0.94 (s, 18 H, *t*-Bu), 6.696.72 (m, 4 H_{Ar}), 6.856.88 (m, 4 H_{Ar}), 7.58 (s, 1 H, NH).

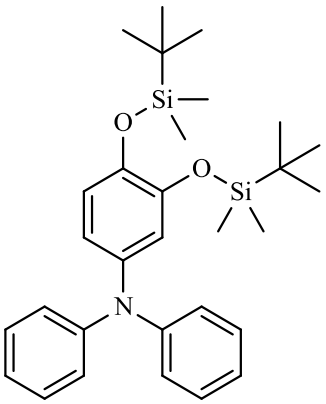
^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = -4.5 (Si*C*H_3), 17.9 (*C*$(CH_3)_3$), 25.6 (C(*C*$H_3)_3$), 117.9, 120.3, 138.5, 148.0 (C_{Ar}).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3407 (m), 3035 (w), 2956 (s), 2927 (s), 2883 (m), 2855 (s), 2357 (w), 1509 (vs), 1469 (s), 1410 (w), 1389 (m), 1360 (m), 1252 (vs), 1165 (m), 1104 (m), 1008 (m), 911 (vs), 877 (m), 824 (s), 802 (s), 779 (s), 712 (m), 631 (m), 549 (w), 524 (m), 508 (w), 488 (w).

MS (CI): *m/z* = 431 (81%, $[M+H]^+$), 430 (100%, $[M]^+$).

C-H-N: $C_{24}H_{39}NO_2Si_2$ (429.74 g/mol): ber.: C 67.08, H 9.15, N 3.26%; gef.: C 67.18, H 9.12, N 3.34%.

6.2.1.8 4-Diphenylamino-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)benzol (51a)



Diphenylamin (**50a**) (2.92 g, 17.24 mmol), 3,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)brombenzol (**47**) (8.00 g, 19.16 mmol) und Natrium-*tert*-butanolat (2.58 g, 26.82 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in 100 mL Toluol (abs.) gelöst. Zur entgasten Lösung wurden $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ (44 mg, 0.05 mmol) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (56 mg, 0.19 mmol) unter Schutzgas gegeben und die erneut entgaste Lösung für 10 h auf 125 °C erhitzt.

Die Reaktionslösung wurde mit 30 mL Ethylacetat versetzt, mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch [Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc (49:1)] aufgereinigt und ergab **51a** als ein gelbes Öl, welches über mehrere Wochen auskristallisierte.

Ausbeute: 7.20 g (14.24 mmol, 83%).

Schmp.: 55 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 0.12 (s, 6 H, CH_3), 0.23 (s, 6 H, CH_3), 0.93 (s, 9 H, *t*-Bu), 1.01 (s, 9 H, *t*-Bu), 6.58–6.61 (m, 2 H_{Ar}), 6.83–6.86 (m, 1 H_{Ar}), 6.95–7.02 (m, 6 H_{Ph}), 7.22–7.27 (m, 4 H_{Ph}).

^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = –3.9 (CH_3), 19.0 ($C(CH_3)_3$), 26.3 ($C(CH_3)_3$), 119.27, 119.34, 122.3, 123.0, 124.0, 130.0, 142.4, 144.0, 148.1, 148.9 (C_{Ph}).

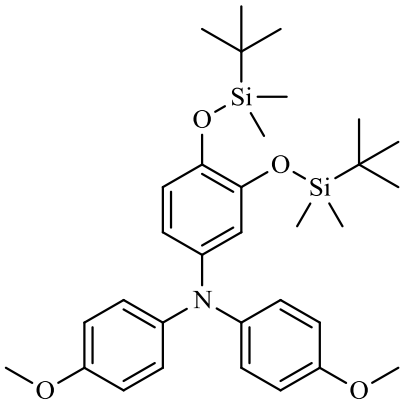
IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3060 (w), 3038 (w), 2956 (s), 2929 (s), 2895 (m), 2858 (s), 1591 (s), 1480 (vs), 1472 (m), 1416 (w), 1361 (w), 1288 (s), 1252 (vs), 1214 (s), 1124 (m), 1004 (m), 938 (m), 916 (m), 901 (s), 840 (vs), 812 (s), 780 (s), 753 (s), 696 (m).

MS (CI): m/z = 506 (100%, $[M]^+$).

C-H-N: $C_{30}H_{34}NO_2Si_2$ (505.84 g/mol): ber.: C 71.23, H 8.57, N 2.77%; gef.:

C 71.34, H 8.49, N 2.65%.

6.2.1.9 4-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)benzol (51b)



Bis(4-methoxyphenyl)amin (**50a**) (1.00 g, 4.36 mmol), 3,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)brombenzol (**47**) (2.02 g, 4.85 mmol) und Natrium-*tert*-butanolat (0.65 g, 6.78 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in 30 mL Toluol (abs.) gelöst. Zu der entgasten Lösung wurden $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ (22 mg, 24 µmol) und Tri-*tert*-butylphosphonium-

tetrafluoroborat (28 mg, 97 µmol) unter Schutzgas gegeben und die erneut entgaste Lösung für 3 h auf 120 °C erhitzt.

Die erkaltete Reaktionslösung wurde mit 30 mL Ethylacetat versetzt, und mit 1M Salzsäure, sowie Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt chromatographisch [Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc (49:1)] aufgereinigt.

Ausbeute: 2.35 g (4.15 mmol, 95%).

Schmp.: 50 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 0.04 (s, 6 H, $Si(CH_3)_2$), 0.15 (s, 6 H, $Si(CH_3)_2$), 0.85 (s, 9 H, *t*-Bu), 0.94 (s, 9 H, *t*-Bu), 3.71 (s, 6 H, OCH_3), 6.31–6.36 (m, 2 H_{Ar}), 6.70 (m, 1 H_{Ar}), 6.84–6.91 (m, 8 H_{Ph}).

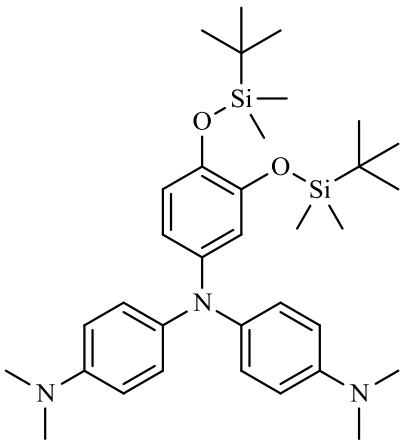
^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = -4.3 ($Si(CH_3)_2$), -4.2 ($Si(CH_3)_2$), 18.09 ($C(CH_3)_3$), 18.12 ($C(CH_3)_3$), 25.7 ($C(CH_3)_3$), 25.8 ($C(CH_3)_3$), 55.3 (OCH_3), 114.7, 114.8, 121.0, 125.4, 140.6, 140.9, 142.4, 146.3, 155.0 (C_{Ar}).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 2930 (m), 2897 (w), 2858 (m), 1504 (vs), 1473 (w), 1441 (w), 1239 (s), 1180 (w), 1119 (w), 1039 (m), 999 (m), 912 (m), 892 (m), 838 (m), 780 (m), 747 (w), 586 (w).

MS (CI): *m/z* = 566 (100%, $[M]^+$).

C-H-N: $C_{32}H_{47}NO_4Si_2$ (565.89 g/mol): ber.: C 67.92, H 8.37, N 2.48%; gef.:
C 68.01, H 8.45, N 2.37%.

6.2.1.10 4-[*N*,*N*-Bis(4-dimethylaminophenyl)amino]-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)benzol (51c)



4,4´-Bis(dimethylamino)diphenylamin (**50c**) (2.00 g, 7.83 mmol), 3,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)brombenzol (**47**) (3.44 g, 8.24 mmol) und Natrium-*tert*-butanolat (1.11 g, 11.54 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in 40 mL Toluol (abs.) gelöst. Zu der entgasten Lösung wurden $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ (19 mg, 21 µmol) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (24 mg, 82 µmol) unter Schutzgas gegeben und die erneut entgaste Lösung für 2 h auf 120 °C erhitzt.

Die erkaltete Reaktionslösung wurde über eine dünne Schicht Kieselgel filtriert und mit 20 mL Ethylacetat nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt chromatographisch [Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc (49:1)] zu einem gelben Öl aufgereinigt.

Ausbeute: 4.30 g (7.26 mmol, 93%).

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 0.10 (s, 6 H, $Si(CH_3)_2$), 0.20 (s, 6 H, $Si(CH_3)_2$), 0.92 (s, 9 H, *t*-Bu), 0.99 (s, 9 H, *t*-Bu), 2.88 (s, 12 H, $(NCH_3)_2$), 6.36 (dd, *J* = 8.7, 2.8 Hz, 1 H_{Ar}), 6.43 (d, *J* = 2.8 Hz, 1 H_{Ar}), 6.68–6.72 (m, 5 H_{Ar}) 6.90–6.91 (m, 4 H_{Ar}).

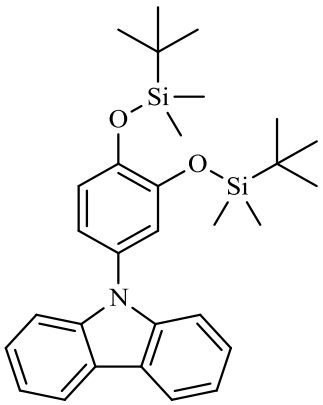
^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = -3.9 ($Si(CH_3)_2$), -3.8 ($Si(CH_3)_2$), 18.97 ($C(CH_3)_3$), 19.03 ($C(CH_3)_3$), 26.35 ($C(CH_3)_3$), 26.38 ($C(CH_3)_3$), 41.1 ($(NCH_3)_2$), 114.50, 114.55, 114.9, 121.8, 126.6, 139.2, 141.0, 144.7, 147.5, 148.1 (C_{Ar}).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 2930 (vs), 2887 (s), 2856 (vs), 2793 (s), 1609 (m), 1507 (vs), 1442 (w) 1335 (m), 1259 (s), 1158 (s), 1118 (m), 1058 (m), 995 (w), 908 (m), 822 (s), 777 (s), 743(s), 692 (w), 534 (w).

MS (CI): *m/z* = 592 (100%, $[M]^+$).

C-H-N: $C_{34}H_{53}N_3O_2Si_2$ (591.97 g/mol): ber.: C 69.98, H 9.02, N 7.10%; gef.:
C 69.80, H 9.03, N 7.09%.

6.2.1.11 9-(3,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)phenyl)carbazol (51d) mittels Rb_2CO_3



Carbazol (**50d**) (0.36 g, 2.15 mmol), 1,2-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)4-brombenzol (**47**) (0.99 g, 2.37 mmol) und Rb_2CO_3 (1.66 g, 7.17 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in 20 mL Toluol (abs.) gelöst. Zu der entgasten Lösung wurden $Pd(OAc)_2$ (5 mg, 24 µmol) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (21 mg, 71 µmol) unter Schutzgas gegeben und die erneut entgaste Lösung für 12 h auf 120 °C erhitzt.
Die erkaltete Reaktionslösung wurde über eine dünne Schicht Kieselgel filtriert und mit 20 mL Ethylacetat nachgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit wenig Pentan versetzt, die Suspension erneut abfiltriert, und das Lösungsmittel wieder entfernt. Das rötliche Rohprodukt wurde chromatographisch [Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc (95:5)] zu einem farblosen Öl aufgereinigt.

Ausbeute: 0.83 g (1.65 mmol, 77%).
^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 0.21 (s, 6 H, CH_3), 0.28 (s, 6 H, CH_3), 0.95 (s, 9 H, *t*-Bu), 1.01 (s, 9 H, *t*-Bu), 6.99 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H_{Ar}), 7.07 (dd, *J* = 8.5, 2.5 Hz, 1 H_{Ar}), 7.13 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H_{Ar}), 7.24–7.30 (m, 4 H_{Ar}) 7.40–7.44 (m, 2 H_{Ar}), 8.22 (m, 2 H_{Ar}).
^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = -4.24 (CH_3), -4.18 (CH_3), 18.1 ($C(CH_3)_3$), 18.2 ($C(CH_3)_3$), 25.6 ($C(CH_3)_3$), 25.7 ($C(CH_3)_3$), 109.4, 119.4, 119.8, 120.4, 120.5, 121.6, 122.5, 126.2, 130.0, 140.5, 146.0, 147.1.

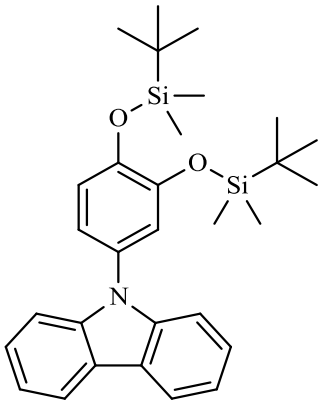
IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3054 (w), 2955 (s), 2932 (s), 2892 (m), 2858 (s), 1598 (m), 1574 (m), 1509 (vs), 1456 (s), 1421 (m), 1364 (w), 1285 (s), 1229 (s), 1161 (m), 1120 (m), 1004 (s), 921 (vs), 896 (vs), 835 (vs), 782 (s), 748 (s), 725 (s), 694 (w), 662 (w), 567 (w).

MS (MALDI): *m/z* = 503.3 (100%, $[M]^+$).

C-H-N: $C_{30}H_{41}NO_2Si_2$ (503.82 g/mol): ber.: C 71.52, H 8.20, N 2.78%; gef.:

C 71.43, H 8.45, N 2.98%.

6.2.1.12 9-(3,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)phenyl)carbazol (51d) mittels K_2CO_3/Kronenether



Carbazol (**50d**) (2.00 g, 11.98 mmol), 1,2-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-4-brombenzol (**47**) (2.50 g, 5.99 mmol), 18-Krone-6 (47 mg, 180 µmol) und K_2CO_3 (1.66 g, 11.98 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in 20 mL Toluol (abs.) gelöst. Zu der entgasten Lösung wurden $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ (55 mg, 60 µmol) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (111 mg, 383 µmol) unter Schutzgas gegeben und die erneut entgaste Lösung für 13 h auf 120 °C erhitzt.

Die Reaktionsmischung wurde analog dem unter 6.2.1.11 beschriebenen Prozedere aufgereinigt.

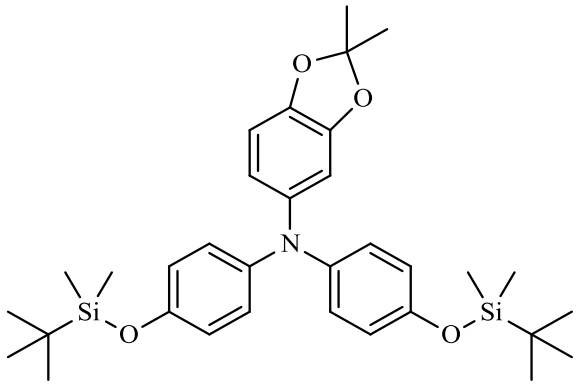
Ausbeute: 2.1 g (4.17 mmol, 70%).

Spektroskopische Daten s. 6.2.1.11.

C-H-N: $C_{30}H_{41}NO_2Si_2$ (503.82 g/mol): ber.: C 71.52, H 8.20, N 2.78%; gef.:

C 71.54, H 8.32, N 2.65%.

6.2.1.13 4-[Bis(4-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy))diphenylamino]-1,2-(dimethylmethylendioxy)benzol (51e)



Bis(4-(*tert*-butyldimethylsilanyloxy))diphenylamin (**50f**) (3.00 g, 6.98 mmol), 4-Brom-1,2-(dimethylmethylendioxy)benzol (**56**) (1.76 g, 7.68 mmol) und Natrium-*tert*-butanolat (0.94 g, 9.77 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in 30 mL Toluol (abs.) gelöst. Zu der entgasten Lösung wurden $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ (16 mg, 17 µmol) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (20 mg, 70 µmol) unter Schutzgas gegeben und die erneut entgaste Lösung für 8 h auf 120 °C erhitzt.

Die erkaltete Reaktionslösung wurde mit 10 mL Ethylacetat versetzt und sowohl mit wässriger NH_4Cl Lösung, als auch mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch [Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc (49:1)] zu einem gelben hochviskosen Öl aufgereinigt.

Ausbeute: 2.90 g (5.02 mmol, 72%).

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 0.21 (s, 12 H, CH_3), 0.99 (s, 18 H, *t*-Bu), 1.63 (s, 6 H, $C(CH_3)_2$), 6.41 (dd, *J* = 8.2, 2.2 Hz, 1 H_{Ar}), 6.44 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H_{Ar}), 6.64 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H_{Ar}), 6.766.80 (m, 4 H_{Ar}), 6.866.90 (m, 4 H_{Ar}).

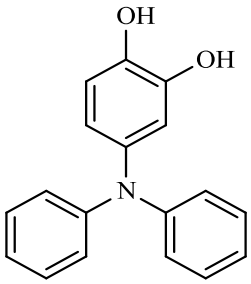
^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = -4.3 ($Si(CH_3)_2$), 18.7 ($C(CH_3)_3$), 25.9 ($C(CH_3)_2$), 26.0 ($C(CH_3)_3$), 106.3, 109.0, 117.2, 118.9, 121.3, 125.5, 143.4, 143.6, 144.0, 148.9, 151.6.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3040 (w), 2956 (m), 2930 (m), 2886 (w), 2858 (m), 2361 (w), 1609 (w), 1501 (vs), 1376 (w), 1362 (w), 1251 (vs), 1147 (m), 1099 (w), 1009 (w), 982 (m), 914 (s), 840 (s), 803 (m), 780 (s), 668 (w), 556 (w), 424 (w).

MS (CI): *m/z* = 579 (57%, $[M+H]^+$), 578 (100%, $[M]^+$).

C-H-N: $C_{33}H_{47}NO_4Si_2$ (577.90 g/mol): ber.: C 68.58, H 8.20, N 2.42%; gef.: C 68.37, H 8.19, N 2.43%.

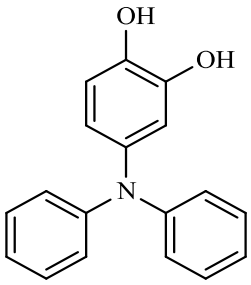
6.2.1.14 4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (52a) ausgehend von 1-Diphenylamino-3,4-bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)benzol (51a)



1-Diphenylamino-3,4-bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)benzol (**51a**) (1.50 g, 2.97 mmol) wurde in 10 mL DMF gelöst. Die Lösung wurde mit KF (0.69, 11.86 mmol) und 48%iger wässriger Bromwasserstoffsäure (0.28 mL, 1.19 mmol) versetzt und 5 h bei 45 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt unter Argon über eine Flashsäule [Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc (2:1)] aufgereinigt.

Ausbeute: 0.74 g (2.67 mmol, 90%).
Schmp.: 72 °C.
Spektroskopische Daten s. 6.2.1.15.
C-H-N: $C_{18}H_{15}NO_2$ (277.32 g/mol): ber.: C 77.96, H 5.46, N 5.05%; gef.:
C 77.71, H 5.57, N 4.99%.

6.2.1.15 4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (52a) ausgehend von *N*-(3,4-Methylendioxyphenyl)diphenylamin (54)



Zu *N*-(3,4-Methylendioxyphenyl)diphenylamin (**54**) (0.50 g, 1.70 mmol), gelöst in 10 mL Dichlormethan (abs.), wurde bei -20 C° BBr_3 (1.5 mL, 15.80 mmol) in 3 mL Dichlormethan (abs.) getropft. Die grüne Lösung wurde 3 h bei -20 °C gerührt und anschließend mit 20 mL Methanol gequencht. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand unter Argon mittels Flashsäule [Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc (2:1)] aufgereinigt.

Ausbeute: 0.38 g (1.67 mmol, 79%).

Schmp.: 72 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 6.37 (dd, *J* = 8.4, 2.3 Hz,1 H_{Ar}), 6.49 (d, *J* = 2.3 Hz,1 H_{Ar}), 6.70 (d, *J* = 8.4 Hz,1 H_{Ar}), 6.90–6.93 (m, 6 H_{Ph}), 7.20–7.24 (m, 4 H_{Ph}), 8.80 (s, 1 H, OH), 8.98 (s, 1 H, OH).

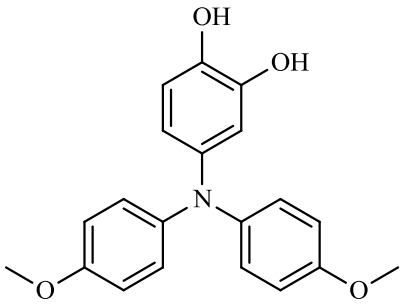
^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 114.2, 116.3, 117.4, 121.5, 122.1, 129.2, 138.7, 142.7, 146.1, 147.9 (C_{Ar}).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3464 (m), 3034 (w), 1585 (s), 1513 (s), 1492 (vs), 1465 (s), 1381 (w), 1328 (w), 1275 (m), 1249 (m), 1171 (m), 1152 (m), 1101 (m), 1075 (w), 981 (w), 852 (w), 780 (w), 752 (s), 696 (s), 652 (w), 601 (m), 501 (m).

MS (CI): *m/z* = 278 (100%, $[M+H]^+$), 277 (90%, $[M]^+$).

C-H-N: $C_{18}H_{15}NO_2$ (277.32 g/mol): ber.: C 77.96, H 5.46, N 5.05%; gef.:
C 77.85, H 5.45, N 4.88%.

6.2.1.16 4-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzol-1,2-diol (52b)



4-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)benzol (**51b**) (2.44 g, 4.31 mmol) wurde in 20 mL DMF gelöst Die Lösung wurde mit KF (1.00, 17.25 mmol) 48%iger wässriger Bromwasserstoffsäure (0.40 mL, 1.72 mmol) versetzt, entgast, und 2 h bei 45 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt unter Argon über eine Flashsäule [Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc (2:1)] aufgereinigt.

Ausbeute: 1.36 g (4.03 mmol, 94%).

Schmp.: 57 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 3.70 (s, 6 H, OCH_3), 6.23 (dd, *J* = 8.4, 2.6 Hz, 1 H_{Ar}), 6.39 (d, *J* = 2.6 Hz, 1 H_{Ar}), 6.62 (d, *J* = 8.4 Hz,1 H_{Ar}), 6.83–6.86 (m, 8 H_{Ph}), 8.56 (s, 1 H, OH), 8.83 (s, 1 H, OH).

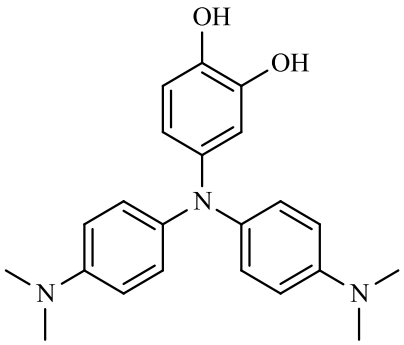
^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 55.2 (OCH_3), 111.9, 114.6, 114.8, 116.0, 124.2, 140.2, 141.1, 141.7, 145.7, 154.3 (C_{Ar}).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3386 (m), 3039 (w), 2932 (w), 2834 (w), 1607 (m), 1505 (vs), 1464 (m), 1441 (m), 1363 (w), 1239 (s), 1179 (m), 1148 (w), 1104 (m), 1033 (m), 982 (w), 827 (m), 774 (w), 719 (w), 628 (w).

MS (CI): *m/z* = 338 (100%, $[M+H]^+$), 337 (75%, $[M]^+$).

C-H-N: $C_{20}H_{19}NO_4$ (337.37g/mol): ber.: C 71.20, H 5.68, N 4.15%; gef.: C 71.19, H 5.71, N 4.05%.

6.2.1.17 4-[*N*,*N*-Bis(4-dimethylaminophenyl)amino]-benzol-1,2-diol (52c)



4-[*N*,*N*-Bis(4-dimethylaminophenyl)amino]-1,2-bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)benzol (**51c**) (2.10 g, 3.55 mmol) wurde in 40 mL Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde mit KF (0.82, 14.19 mmol) und 48%iger wässriger Bromwasserstoffsäure (0.40 mL, 1.72 mmol) versetzt, entgast, und 3 h bei 70 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt unter Argon über eine Flashsäule [Kieselgel, Cyclohexan/THF (1:1)] chromatographisch aufgereinigt. Der resultierende grünliche Feststoff wurde mit Cyclohexan gewaschen und ergab das Produkt **52c**.

Ausbeute: 1.13 g (3.11 mmol, 88%).

Schmp.: 191 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 2.82 (s, 12 H, $(NCH_3)_2$), 6.15 (dd, *J* = 8.5, 2.6 Hz, 1 H_{Ar}), 6.33 (d, *J* = 2.6 Hz, 1 H_{Ar}), 6.55 (d, *J* = 8.5 Hz,1 H_{Ar}), 6.63–6.66 (m, 4 H_{Ph}), 6.78–6.80 (m, 4 H_{Ph}), 8.41 (s, 1 H, OH), 8.76 (s, 1 H, OH).

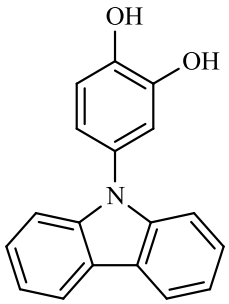
^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 40.7 $(NCH_3)_2$), 110.4, 113.1, 113.7, 115.9, 124.6, 138.5, 140.0, 141.1, 145.5, 146.1(C_{Ar}).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 2960 (s), 2909 (s), 1597 (m), 1508 (vs), 1472 (s), 1369 (w), 1335 (w), 1285 (s), 1238 (vs), 1191 (s), 1142 (s), 1110 (s), 1043 (m), 929 (w), 806 (m), 711 (w), 623 (w), 542 (w).

MS (CI): *m/z* = 363 (92%, $[M]^+$), 255 (100%, $[M]^+$-$C_6H_5O_2$).

C-H-N: $C_{22}H_{25}N_3O_2$ (363.45g/mol): ber.: C 72.70, H 6.93, N 11.56%; gef.: C 72.57, H 6.95, N 11.61%.

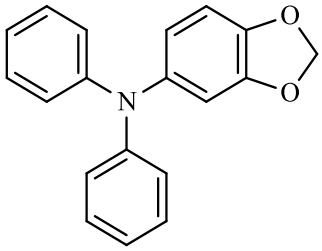
6.2.1.18 4-(Carbazol-9-yl)benzol-1,2-diol (52d)



9-(3,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilanyloxy)phenyl)carbazol (**51d**) (3.65 g, 7.24 mmol) wurde in 50 mL Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde mit KF (1.68, 28.98 mmol) und 48%iger wässriger Bromwasserstoffsäure (0.16 mL, 2.90 mmol) versetzt, entgast, und 14 h bei 45 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt unter Argon über eine Flashsäule [Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc (2:1)] chromatographisch zu einem leicht grünlichen Feststoff **52d** aufgereinigt.

Ausbeute: 1.50 g (5.45 mmol, 75%).
Schmp.: 127 °C.
^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D$_6$]-DMSO): δ [ppm] = 6.83 (dd, *J* = 8.3, 2.5 Hz, 1 H$_{Ar}$), 6.89 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H$_{Ar}$), 6.98 (d, *J* = 8.3 Hz,1 H$_{Ar}$), 7.23–7.27 (m, 2 H$_{Carb}$), 7.30–7.32 (m, 2 H$_{Carb}$), 7.39–7.43 (m, 2 H$_{Carb}$), 8.20–8.22 (m, 2 H$_{Carb}$), 9.39 (bs, 2 H, OH).
^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D$_6$]-DMSO): δ [ppm] = 109.7, 114.1, 116.3, 117.7, 119.6, 120.4, 122.3, 126.0, 127.9, 140.6, 145.2, 146.3.
IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3310 (vs), 3049 (s), 2954 (m), 2858 (m), 1596 (s), 1509 (vs), 1449 (vs), 1387 (m), 1334 (m), 1311 (vs), 1268 (vs), 1229 (vs), 1180 (m), 1155 (m), 1106 (w), 1037 (w), 991 (w), 912 (w), 870 (w), 844 (w), 814 (w), 781 (w), 749 (s), 721 (m), 653 (w), 608 (w).
MS (CI): *m/z* = 276 (100%, [M+H]$^+$), 275 (45%, [M]$^+$).
C-H-N: $C_{18}H_{13}NO_2$ (275.30g/mol): ber.: C 78.53, H 4.76, N 5.09%; gef.: C 78.47, H 4.85, N 5.02%.

6.2.1.19 *N*-(3,4-Methylendioxyphenyl)diphenylamin (54)



4-Brom-1,2-(methylendioxy)benzol (**53**) (1.00 g, 4.97 mmol), Diphenylamin (**50a**) (0.76 g, 4.58 mmol) und Natrium-*tert*-butanolat (0.67 g, 6.96 mmol) wurden in einem Schlenkrohr in 15 mL Toluol (abs.) gelöst. Zu der entgasten Lösung wurden $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ (23 mg, 25 µmol) und Tri-*tert*-butylphosphonium-tetrafluoroborat (7 mg, 25 µmol) unter Schutzgas gegeben und die erneut entgaste Lösung für 5 h auf 125 °C erhitzt.

Nach Reaktionsabbruch wurde die Reaktionslösung mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

Das Produkt wurde aus dem öligen Rückstand in n-Pentan mittels Ultraschall ausgefällt und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.17 g (4.04 mmol, 90%).

Schmp.: 67 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 6.02 (s, 2 H, OCH_2O), 6.52 (dd, *J* = 8.3, 2.2 Hz, 1 H_{Ar}), 6.65 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H_{Ar}), 6.88 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H_{Ar}), 6.93–6.98 (m, 6 H_{Ph}), 7.23–7.27 (m, 4 H_{Ph}).

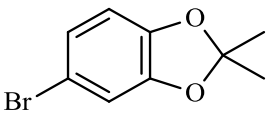
^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 101.4 (OCH_2O), 107.4, 108.9, 119.3, 122.1, 122.4, 129.4, 144.1, 147.5, 148.1 (C_{Ar}).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3448 (w), 3060 (w), 3036 (w), 2890 (w), 2780 (w), 1587 (vs), 1482 (vs), 1460 (s), 1441 (w), 1353 (m), 1315 (w), 1298 (s), 1276 (m), 1227 (vs), 1181 (s), 1126 (w), 1038 (s), 938 (m), 920 (w), 850 (w), 813 (m), 759 (s), 748 (s), 723 (m), 699 (vs), 651 (m), 566 (m), 513 (w), 495 (w), 459 (w).

MS (CI): *m/z* = 290 (100%, $[M+H]^+$), 289 (58%, $[M]^+$).

C-H-N: $C_{19}H_{15}NO_2$ (289.33 g/mol): ber.: C 78.87, H 5.23, N 4.84%; gef.:
C 78.91, H 5.36, N 4.77%.

6.2.1.20 4-Brom-1,2-(dimethylmethylendioxy)benzol (56)

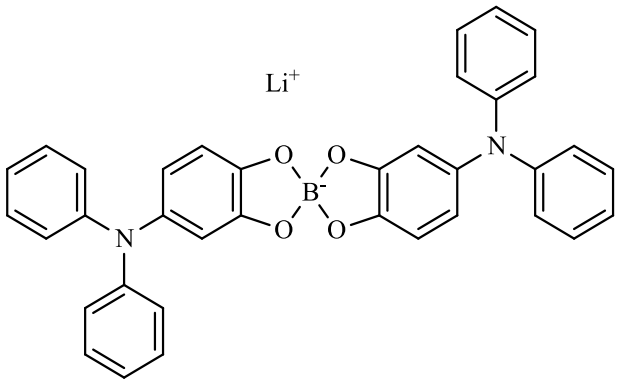


Zu einer Lösung von 4-Bromcatechol (**46**) (2.80 g, 14.81 mmol) und Acteon (abs.) (1.4 mL, 17.78 mmol) in 20 mL Toluol wurde während 20 min PCl_3 (0.5 mL, 5.93 mmol) getropft. Sobald sich kein HCl mehr entwickelte, wurde die Lösung auf K_2CO_3 gegossen. Die Lösung wurde mit 2N NaOH und anschließend mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das gelbliche Öl wurde destillativ [50 °C, 1.5 10^{-1} mbar] zu einem farblosen Öl aufgereinigt.

Ausbeute: 2.80 g (12.22 mmol, 83%).
^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 1.64 (s, 6 H, $C(CH_3)_2$), 6.80 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H_{Ar}), 6.95 (dd, *J* = 8.2, 1.9 Hz, 1 H_{Ar}), 7.07 (d, *J* = 1.8 Hz, 1 H_{Ar}).
^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 25.4 ($C(CH_3)_2$), 109.8, 111.66, 111.73 (C_{Ar}), 119.3 ($C(CH_3)_2$), 123.7, 146.5, 148.1 (C_{Ar}).
IR (NaCl): υ [cm^{-1}] = 3077 (w), 2992 (s), 2938 (m), 2854 (w), 1825 (w), 1671 (w), 1619 (m), 1603 (m), 1482 (vs), 1453 (s), 1421 (s), 1378 (vs), 1346 (m), 1235 (vs), 1122 (s), 1082 (m), 1043 (s), 979 (vs), 889 (vs), 837 (vs), 797 (vs), 784 (vs), 667 (s), 655 (m), 575 (s), 555 (m).
MS (CI): *m/z* = 229 (83%, $[M]^+$), 150 (100%, $[[M-Br]+[H^+]]^+$).
C-H-N: $C_9H_9BrO_2$ (229.07 g/mol): ber.: C 47.19, H 3.96%; gef.: C 47.20, H 3.94%.

6.2.2 Darstellung der Borate

6.2.2.1 Lithium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (57a)



4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (**52a**) (0.30 g, 1.08 mmol), Borsäure (33 mg, 0.54 mmol) und $LiOH \cdot H_2O$ (23 mg, 0.54 mmol) wurden in 2 mL Acetonitril (abs.) unter Argon gelöst und 45 min bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand unter Argon mit Wasser und Diethylether (abs.) gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether aufgereinigt. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **57a** als dunklen Feststoff.

Ausbeute: 0.13 g (0.23 mmol, 42%).

Zersetzungstemp.: T_A = 194 °C, T_C = 419 °C, T_B = 801 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 6.26–6.29 (m, 4 H_{Ar}), 6.47 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H_{Ar}), 6.86–6.89 (m, 4 H_{Ph}), 6.92–6.94 (m, 8 H_{Ph}), 7.18–7.22 (m, 8 H_{Ph}).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 108.1, 108.2, 117.0, 121.4, 121.9, 129.5, 137.5, 148.6, 149.8, 152.8 (C_{Ar}).

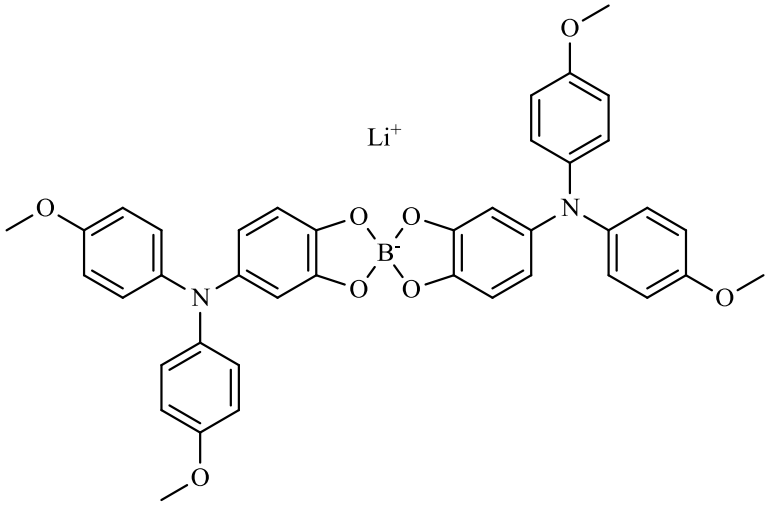
^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 14.7.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3454 (s), 3035 (w), 1587 (s), 1487 (vs), 1461 (m), 1440 (w), 1358 (m), 1296 (m), 1275 (w), 1245 (m), 1226 (s), 1171 (w), 1143 (s) 1114 (s) 1075 (s), 1028 (w), 969 (w), 919 (m), 810 (m), 750 (s), 718 (w), 696 (s), 656 (m), 513 (w), 498 (w).

HRMS ((-)-ESI): *m/z* = 561.19873 (ber. 561.19863 für $C_{36}H_{26}BN_2O_4^-$, [Anion]$^-$, Abweichung: 0.18 ppm).

C-H-N: $C_{36}H_{26}BLiN_2O_4$ (568,35 g/mol)·3 H_2O: ber.: C 69.47, H 5.18, N 4.50%; gef.: C 69.46, H 5.40, N 4.40%.

6.2.2.2 Lithium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (57b)



4-[*N*,*N*-Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzol-1,2-diol (**52b**) (0.10 g, 0.30 mmol), Borsäure (9 mg, 0.15 mmol) und $LiOH \cdot H_2O$ (6 mg, 0.15 mmol) wurden in 2 mL Acetonitril (abs.) unter Argon gelöst und 15 min bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand unter Argon mit Wasser und Diethylether (abs.) gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde in Aceton gelöst, über einen Spritzenfilter filtriert und mit Diethylether gefällt. Durch weiteres Umfällen aus Aceton/Diethylether wurde das Produkt weiter aufgereinigt. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **57b** als dunklen Feststoff.

Ausbeute: 0.05 g (0.07 mmol, 49%).

Zersetzungstemp.: T_{A1} = 122 °C, T_{C1} = 191 °C, T_{B1} = 262 °C; T_{A2} = 262 °C, T_{C2} = 372 °C, T_{B2} = 431 °C; T_{A3} = 431 °C, T_{C3} = 521 °C, T_{B3} = 809 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 3.69 (s, 12 H, OCH_3), 6.15–6.18 (m, 4 H_{Ar}), 6.47 (d, *J* = 7.8 Hz, 2 H_{Ar}), 6.78–6.85 (m, 16 H_{Ar}).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 55.2 (OCH_3), 106.5, 107.3, 114.4, 114.6, 123.1, 138.4, 142.3, 148.4, 152.1, 153.7 (C_{Ar}).

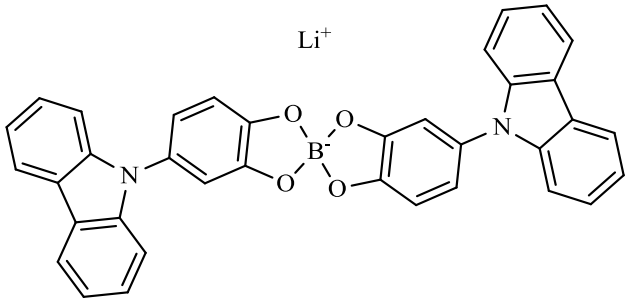
^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 15.4.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3037 (m), 2997 (w), 2933 (m), 2832 (m), 1604 (s), 1503 (vs), 1360 (m), 1239 (vs), 1177 (s), 1106 (m) 1061 (m), 1032 (s), 974 (s), 879 (w), 826 (s), 718 (m), 629 (m), 581 (m), 522 (m), 419 (m).

HRMS ((-)-ESI): *m/z* = 681.24058 (ber. 681.24095 für $C_{40}H_{34}BN_2O_8^-$, [Anion]$^-$, Abweichung: 0.54 ppm).

M ($C_{40}H_{34}BLiN_2O_8$) = 688.46 g/mol.

6.2.2.3 Lithium-bis[4-(carbazol-9-yl)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (57d)



4-(Carbazol-9-yl)benzol-1,2-diol (**52d**) (0.20 g, 0.73 mmol), Borsäure (22 mg, 0.36 mmol) und LiOH (9 mg, 0.36 mmol) wurden in 5 mL Acetonitril (abs.) unter Argon gelöst und 15 min bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand unter Argon mit Wasser und Diethylether (abs.) gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde in Aceton gelöst, über einen Spritzenfilter filtriert und mit Diethylether gefällt. Durch weiteres Umfällen aus Aceton/Diethylether wurde das Produkt aufgereinigt. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **57d** als hellblauen Feststoff.

Ausbeute: 0.11 g (0.19 mmol, 54%).

Zersetzungstemp.: T_A = 219 °C, T_C = 509 °C, T_B = 755 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 6.69 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H_{Ar}), 6.73 (dd, *J* = 7.9, 2.2, Hz, 2 H_{Ar}), 6.79 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H_{Ar}), 7.24–7.27 (m, 4 H_{Carb}), 7.36–7.37 (m, 4 H_{Carb}), 7.42–7.45 (m, 4 H_{Carb}), 8.22–8.23 (m, 4 H_{Carb}).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 106.9, 107.8, 109.8, 116.4, 119.2, 120.3, 122.1, 125.9, 126.5, 141.1, 151.2, 152.4.

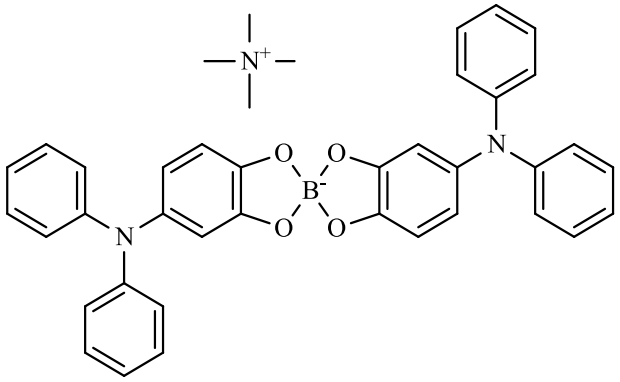
^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 16.3.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3432 (w), 3048 (w), 2924 (w), 1603 (m), 1489 (vs), 1448 (s), 1375 (w), 1335 (m), 1312 (m), 1231 (vs), 1154 (m), 1065 (vs), 976 (w), 913 (m), 873 (w), 811 (w), 749 (s), 721 (m), 695 (w), 660 (w), 598 (w), 565 (w), 528 (w), 430 (w).

HRMS ((-)-ESI): *m/z* = 557.16663 (ber. 557.16733 für $C_{36}H_{22}BN_2O_4^-$, [Anion]$^-$, Abweichung: 1.26 ppm).

C-H-N: $C_{36}H_{22}BLiN_2O_4$ (564.32 g/mol) · 0.6 H_2O: ber.: C 75.06, H 4.08, N 4.86%; gef.: C 74.96, H 4.31, N 4.73%.

6.2.2.4 Tetramethylammonium-bis[4-(diphenylamino)-benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (58a)



4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (**52a**) (100 mg, 0.36 mmol), Borsäure (11 mg, 0.18 mmol) und 10%ige, wässrige Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung (0.16 mL, 0.18 mmol) wurden in 2 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 30 min bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether aufgereinigt. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **58a** als beigen Feststoff.

Ausbeute: 75 mg (0.14 mmol, 66%).

Schmp.: 290 °C. Zersetzungstemp.: T_A = 202 °C, T_C = 371 °C, T_B = 785 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 3.37 (s, 12 H, $N(CH_3)_4^+$), 6.31 (dd, *J* = 7.9, 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.34 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H_{Ar}), 6.47 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H_{Ar}), 6.83–6.87 (m, 4 H_{Ph}), 6.99–7.01 (m, 8 H_{Ph}), 7.16–7.19 (m, 8 H_{Ph}).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 56.0 ($N(CH_3)_4^+$), 108.2, 108.8, 117.4, 121.6, 122.6, 129.6, 138.2, 149.7, 151.4, 154.3 (C_{Ar}).

^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 16.1.

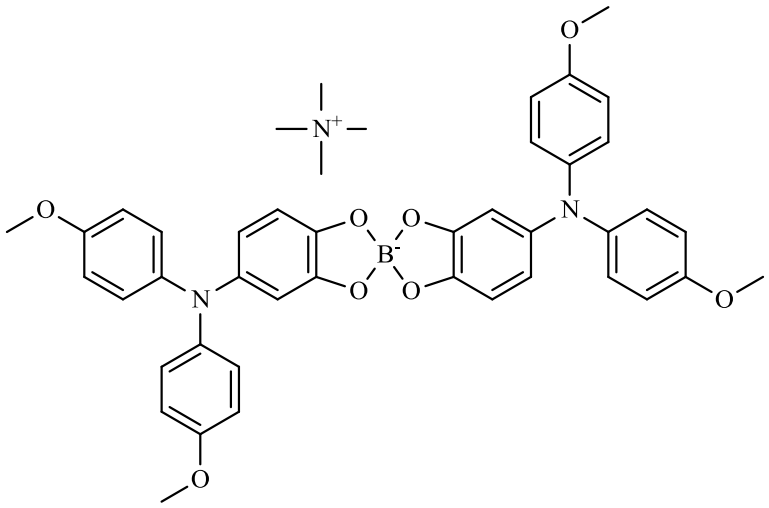
IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3440 (w), 3033 (w), 2924 (w), 2581 (w), 1588 (s), 1485 (vs), 1361 (m), 1296 (s), 1222 (vs), 1174 (w), 1138 (m), 1099 (s), 1059 (vs), 967 (w), 947 (w), 912 (m), 854 (w), 806 (m), 750 (s), 696 (s), 656 (m), 594 (w).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 561.29 (100%, [Anion]$^-$, ber. 561.41 g/mol).

C-H-N: $C_{40}H_{38}BN_3O_4$ (635.56 g/mol): ber.: C 75.59, H 6.03, N 6.61%; gef.:

C 75.76, H 6.09, N 6.47%.

6.2.2.5 Tetramethylammonium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (58b)



4-[*N*,*N*-Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzol-1,2-diol (**52b**) (300 mg, 0.89 mmol), Borsäure (30 mg, 0.49 mmol) und 10%ige, wässrige Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung (0.45 mL, 0.49 mmol) wurden in 2 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 15 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether aufgereinigt. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **58b** als beigen Feststoff.

Ausbeute: 200 mg (0.26 mmol, 60%).

Schmp.: 255 °C. Zersetzungstemp.: T_A = 191 °C, T_C = 364 °C, T_B = 789 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 3.09 (s, 12 H, $N(CH_3)_4^+$), 3.69 (s, 12 H, OCH_3), 6.16 (dd, *J* = 7.9, 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.19 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.39 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H_{Ar}), 6.77–6.80 (m, 8 H_{Ar}), 6.82–6.84 (m, 8 H_{Ar}).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 54.4 ($N(CH_3)_4^+$), 55.2 (OCH_3), 106.5, 107.3, 114.4, 114.6, 123.1, 138.4, 142.3, 148.4, 152.1, 153.8 (C_{Ar}).

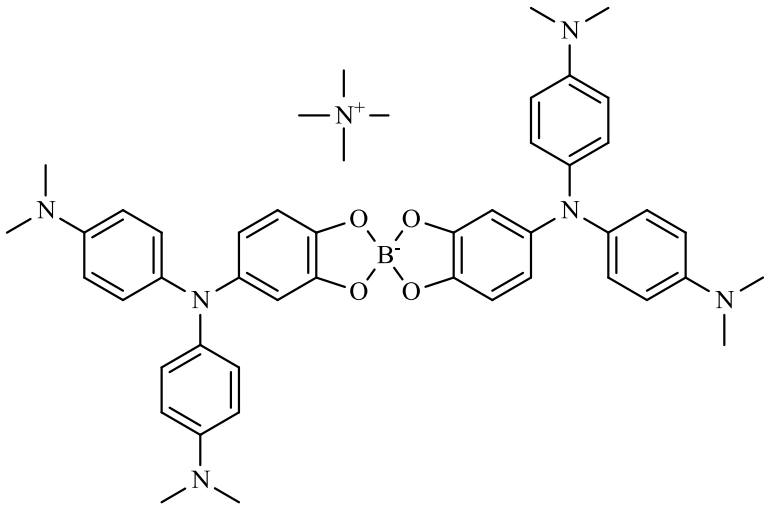
^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 14.8.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3426 (w), 3036 (w), 2996 (w), 2949 (w), 2833 (w), 1603 (m), 1503 (vs), 1485 (vs), 1359 (w), 1239 (vs), 1178 (m), 1136 (m), 1101 (s), 1061 (vs), 1036 (s), 967 (m), 948 (m), 911 (m), 828 (m), 808 (m), 702 (w), 645 (w), 583 (w), 552 (w), 532 (w).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 681.53 (100%, [Anion]$^-$, ber. 681.52 g/mol).

C-H-N: $C_{44}H_{46}BN_3O_8$ (755.66 g/mol): ber.: C 69.93, H 6.14, N 5.56%; gef.:
C 69.79, H 6.25, N 5.49%.

6.2.2.6 Tetramethylammonium-bis[4-bis(4-dimethylaminophenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (58c)



4-[*N*,*N*-Bis(4-dimethylaminophenyl)amino]-benzol-1,2-diol (**52c**) (200 mg, 0.55 mmol), Borsäure (17 mg, 0.28 mmol) und 10%ige, wässrige Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung (0.25 mL, 0.28 mmol) wurden in 2 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 30 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether aufgereinigt. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **58c** als schwarzen Feststoff.

Ausbeute: 170 mg (0.21 mmol, 77%).

Schmp.: 182 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 2.81 (s, 24 H, $N(CH_3)_2$), 3.08 (s, 12 H, $N(CH_3)_4^+$), 6.11 (dd, *J* = 8.0, 2.4 Hz, 2 H_{Ar}), 6.15 (d, *J* = 2.4 Hz, 2 H_{Ar}), 6.34 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H_{Ar}), 6.62–6.64 (m, 8 H_{Ar}), 6.77–6.79 (m, 8 H_{Ar}).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 40.8 ($N(CH_3)_2$), 54.4 ($N(CH_3)_4^+$), 105.8, 107.1, 113.4, 113.8, 123.4, 139.2, 139.5, 145.5, 147.6, 151.9 (C_{Ar}).

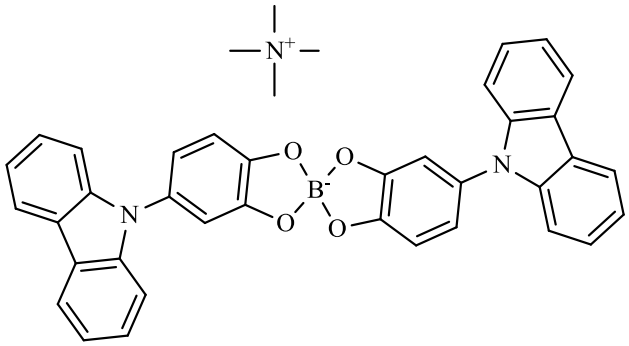
^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 15.4.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3431 (w), 3032 (w), 2879 (w), 2791 (w), 1666 (w), 1605 (m), 1511 (vs), 1480 (vs), 1444 (m), 1349 (m), 1293 (s), 1219 (vs), 1163 (m), 1093 (s), 1052 (vs), 967 (w), 944 (m), 905 (m), 811 (s), 723 (m), 699 (m), 640 (w), 575 (w), 546 (w).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 733.74 (100%, [Anion]$^-$, ber. 733.68 g/mol).

C-H-N: $C_{48}H_{58}BN_7O_4$ (807.83 g/mol): ber.: C 71.37, H 7.24, N 12.14%; gef.:
C 71.31, H 7.24, N 11.98%.

6.2.2.7 Tetramethylammonium-bis[4-(carbazol-9-yl)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (58d)



4-(Carbazol-9-yl)benzol-1,2-diol (**52d**) (500 mg, 1.82 mmol), Borsäure (56 mg, 0.91 mmol) und 10%ige, wässrige Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung (0.83 mL, 0.91 mmol) wurden in 4 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 1 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether aufgereinigt. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **58d** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 550 mg (0.87 mmol, 96%).

Schmp.: 221 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 3.08 (s, 12 H, $N(CH_3)_4^+$), 6.68 (d, *J* = 2.1 Hz, 2 H_{Ar}), 6.72 (dd, *J* = 7.9, 2.2, Hz, 2 H_{Ar}), 6.78 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H_{Ar}), 7.23–7.26 (m, 4 H_{Carb}), 7.34–7.36 (m, 4 H_{Carb}), 7.40–7.44 (m, 4 H_{Carb}), 8.21–8.23 (m, 4 H_{Carb}).

^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 54.4 ($N(CH_3)_4^+$), 107.0, 107.9, 109.8, 116.4, 119.3, 120.3, 122.2, 126.0, 126.6, 141.1, 151.3, 152.4.

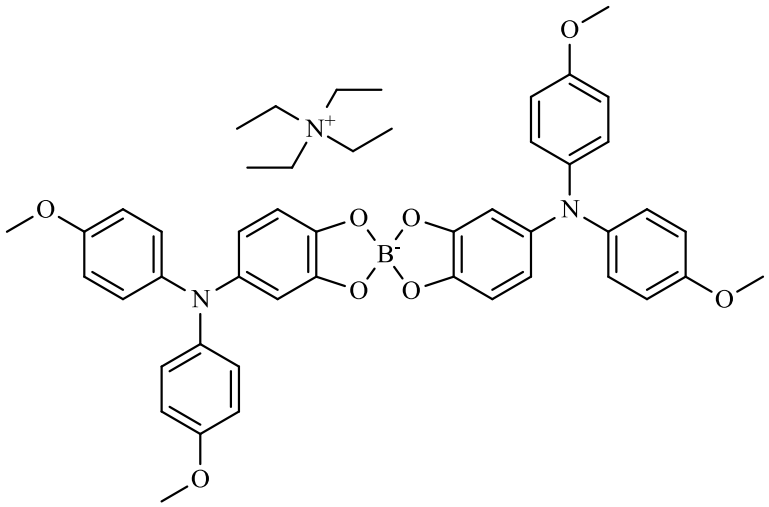
^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 15.9.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3434 (w), 3039 (w), 1601 (s), 1485 (vs), 1447 (vs), 1377 (w), 1336 (m), 1311 (m), 1230 (s), 1154 (m), 1054 (vs), 974 (m), 943 (m), 909 (s), 875 (m), 808 (m), 751 (s), 722 (s), 695 (s), 659 (w), 597 (w), 564 (w), 526 (w), 425 (w).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 557.39 (100%, $[Anion]^-$, ber. 557.38 g/mol).

C-H-N: $C_{40}H_{34}BN_3O_4$ (631.53 g/mol): ber.: C 76.07, H 5.43, N 6.65%; gef.:
C 75.84, H 5.34, N 6.43%.

6.2.2.8 Tetraethylammonium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (59b)



4-[*N*,*N*-Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzol-1,2-diol (**52b**) (200 mg, 0.59 mmol), Borsäure (18 mg, 0.30 mmol) und 20%ige, wässrige Tetraethylammoniumhydroxidlösung (0.21 mL, 0.30 mmol) wurden in 2 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 30 min bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen.

Das getrocknete Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether aufgereinigt. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **59b** als gräulichen Feststoff.

Ausbeute: 190 mg (0.23 mmol, 79%).

Schmp.: 110 °C. Glasübergangstemp.: 86 °C. Zersetzungstemp.: T_A = 193 °C, T_C = 352 °C, T_B = 731 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 1.30–1.34 (m, 12 H, $N(CH_2C\mathit{H}_3)_4^+$), 3.43 (q, 7.3 Hz, 8 H, $N(C\mathit{H}_2CH_3)_4^+$), 3.73 (s, 12 H, OCH_3), 6.22 (dd, *J* = 8.0, 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.29 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.39 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H_{Ar}), 6.76–6.79 (m, 8 H_{Ar}), 6.88–6.91 (m, 8 H_{Ar}).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 7.7 ($N(CH_2\mathit{C}H_3)_4^+$), 53.0 ($N(\mathit{C}H_2CH_3)_4^+$), 55.7 (OCH_3), 107.8, 107.9, 115.1, 115.8, 124.2, 139.5, 144.0, 150.6, 154.2, 155.2 (C_{Ar}).

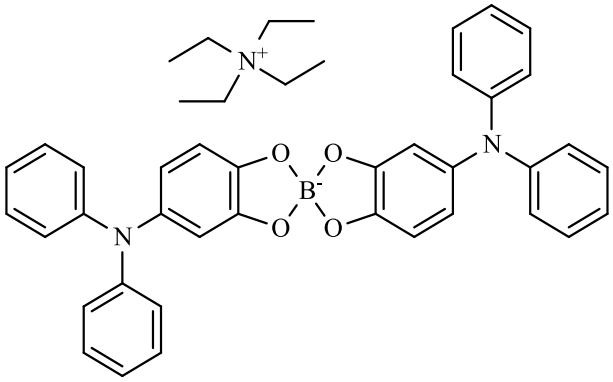
^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 15.7.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3445 (w), 3030 (w), 2993 (w), 2949 (w), 2831 (w), 1602 (w), 1503 (vs), 1359 (m), 1274 (vs), 1180 (m), 1098 (s), 1060 (s), 1036 (vs), 966 (m), 905 (m), 828 (s), 806 (m), 720 (w), 702 (w), 640 (w), 583 (w), 553 (w), 524 (w), 434 (w).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 681.80 (100%, $[Anion]^-$, ber. 681.52 g/mol).

C-H-N: $C_{48}H_{54}BN_3O_8$ (811.77 g/mol): ber.: C 71.02, H 6.70, N 5.18%; gef.:
C 71.20, H 6.59, N 5.18%.

6.2.2.9 Tetraethylammonium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (59a)



4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (**52a**) (300 mg, 1.08 mmol), Borsäure (33 mg, 0.54 mmol) und 20%ige, wässrige Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (0.40 mL, 0.54 mmol) wurden

in 3 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 30 min bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Wasser und Diethylether gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether aufgereinigt. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **59a** als hellgrauen Feststoff.

Ausbeute: 260 mg (0.38 mmol, 70%).

Schmp.: 205 °C. Zersetzungstemp.: T_A = 141 °C, T_C = 361 °C, T_B = 777 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 1.31–1.35 (m, 12 H, $N(CH_2C\mathit{H}_3)_4^+$), 3.43 (q, 7.2 Hz, 8 H, $N(C\mathit{H}_2CH_3)_4^+$), 6.31 (dd, *J* = 7.9, 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.34 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H_{Ar}), 6.47 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H_{Ar}), 6.83–6.87 (m, 4 H_{Ph}), 6.99–7.01 (m, 8 H_{Ph}), 7.16–7.20 (m, 8 H_{Ph}).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 7.7 ($N(CH_2\mathit{C}H_3)_4^+$), 53.1 ($N(\mathit{C}H_2CH_3)_4^+$), 108.2, 108.8.0, 117.4, 121.6, 122.7, 129.6, 138.2, 149.8, 151.6, 154.5 (C_{Ar}).

^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 15.8.

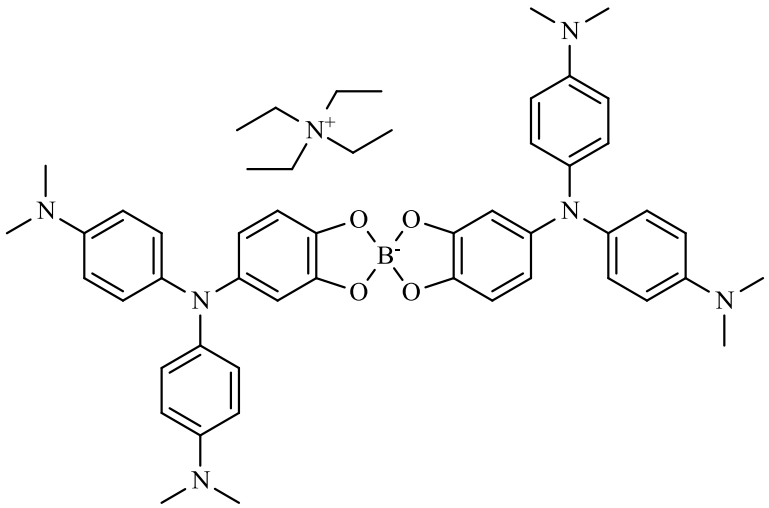
IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3424 (w), 3033 (w), 2985 (w), 1587 (s), 1488 (vs), 1394 (w), 1362 (w), 1292 (s), 1274 (m), 1224 (vs), 1173 (w), 1138 (w), 1099 (s), 1059 (s), 1000 (w), 965 (w), 908 (m), 846 (w), 802 (w), 751 (s), 696 (s), 653 (w), 594 (w), 555 (w).

MS ((-)CI): *m/z* = 561 (19%, $[Anion]^-$).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 561.32 (100%, $[Anion]^-$, ber. 561.41 g/mol).

C-H-N: $C_{44}H_{46}BN_3O_4$ (691.66 g/mol): ber.: C 76.41, H 6.70, N 6.08%; gef.:
C 76.63, H 6.70, N 6.14%.

6.2.2.10 Tetraethylammonium-bis[4-bis(4-dimethylaminophenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (59c)



4-[*N*,*N*-Bis(4-dimethylaminophenyl)amino]-benzol-1,2-diol (**52c**) (300 mg, 0.83 mmol), Borsäure (26 mg, 0.41 mmol) und 20%ige, wässrige Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (0.30 mL, 0.41 mmol) wurden in 2 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 30 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether aufgereinigt. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **59c** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 270 mg (0.31 mmol, 76%).

Schmp.: 259 °C. Zersetzungstemp.: T_{A1} = 239 °C, T_{C1} = 317 °C, T_{B1} = 397 °C; T_{A2} = 397 °C, T_{C2} = 457 °C, T_{B2} = 730 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D$_6$]-DMSO): δ [ppm] = 1.12–1.17 (m, 12 H, N(CH$_2$C*H*$_3$)$_4^+$), 2.80 (s, 24 H, N(CH$_3$)$_2$), 3.18 (q, 7.2 Hz, 8 H, N(C*H*$_2$CH$_3$)$_4^+$), 6.09 (dd, *J* = 8.0, 2.3 Hz, 2 H$_{Ar}$), 6.16 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H$_{Ar}$), 6.33 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H$_{Ar}$), 6.62–6.64 (m, 8 H$_{Ar}$), 6.76–6.78 (m, 8 H$_{Ar}$).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D$_6$]-Aceton): δ [ppm] = 7.7 (N(CH$_2$*C*H$_3$)$_4^+$), 40.8 (N(CH$_3$)$_2$), 51.4 (N(*C*H$_2$CH$_3$)$_4^+$), 105.8, 107.0, 113.4, 113.8, 123.3, 139.1, 139.5, 145.5, 147.6, 151.9 (C$_{Ar}$).

^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D$_6$]-DMSO): δ [ppm] = 15.1.

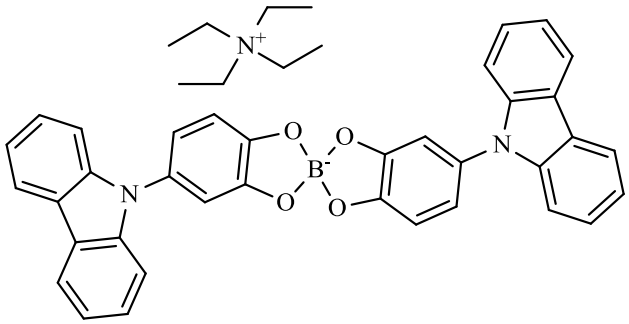
IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3429 (w), 3030 (w), 2983 (w), 2946 (w), 2881 (w), 2794 (w), 1610 (m), 1512 (vs), 1483 (s), 1443 (s), 1349 (m), 1291 (s), 1222 (vs), 1187 (m), 1166 (m), 1096 (m), 1061 (vs), 905 (s), 847 (m), 814 (s), 700 (m), 639 (s), 577 (w), 546 (w), 444 (w).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 733.74 (100%, [Anion]$^-$, ber. 733.68 g/mol).

C-H-N: $C_{52}H_{66}BN_7O_4$ (863.94 g/mol): ber.: C 72.29, H 7.70, N 11.35%; gef.:

C 72.38, H 7.68, N 11.31%.

6.2.2.11 Tetraethylammonium-bis[4-(carbazol-9-yl)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (59d)



4-(Carbazol-9-yl)benzol-1,2-diol (**52d**) (150 mg, 0.54 mmol), Borsäure (17 mg, 0.27 mmol) und 20%ige, wässrige Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (0.20 mL, 0.27 mmol) wurden in 2 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 45 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether aufgereinigt. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **59d** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 140 mg (0.16 mmol, 60%).

Schmp.: 175 °C. Glasübergangstemp.: 144 °C. Zersetzungstemp.: T_A = 226 °C, T_C = 409 °C, T_B = 725 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 1.12–1.17 (m, 12 H, N($CH_2C\mathit{H}_3$)$_4^+$), 3.18 (q, *J* =7.2 Hz, 8 H, N($C\mathit{H}_2CH_3$)$_4^+$), 6.68 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H_{Ar}), 6.72 (dd, *J* = 7.9, 2.2, Hz, 2 H_{Ar}), 6.78 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H_{Ar}), 7.23–7.26 (m, 4 H_{Carb}), 7.34–7.36 (m, 4 H_{Carb}), 7.40–7.44 (m, 4 H_{Carb}), 8.20–8.22 (m, 4 H_{Carb}).

^{13}C-NMR (100.61 MHz, [D$_6$]-DMSO): δ [ppm] = 7.1 (N(CH$_2$*C*H$_3$)$_4^+$), 51.4 (N(*C*H$_2$CH$_3$)$_4^+$), 107.0, 107.8, 109.8, 116.4, 119.3, 120.3, 122.2, 126.0, 126.6, 141.1, 151.3, 152.4.

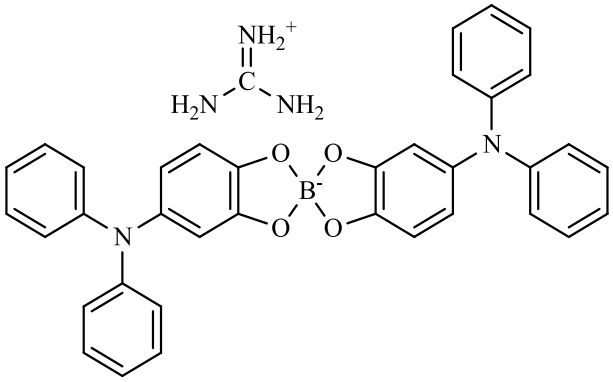
^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D$_6$]-DMSO): δ [ppm] = 15.9.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3431 (w), 3045 (w), 2984 (w), 1602 (m), 1486 (vs), 1449 (s), 1395 (w), 1336 (m), 1311 (m), 1231 (s), 1154 (m), 1097 (s), 1053 (vs), 974 (w), 909 (m), 875 (w), 806 (w), 752 (s), 723 (m), 695 (w), 659 (w), 598 (w), 564 (w), 431 (w).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 557.46 (100%, [Anion]$^-$, ber. 557.38 g/mol).

C-H-N: C$_{44}$H$_{42}$BN$_3$O$_4$ (687.63 g/mol): ber.: C 76.85, H 6.16, N 6.11%; gef.:
C 76.73, H 6.20, N 5.97%.

6.2.2.12 Guanidinium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (60a)



4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (**52a**) (350 mg, 1.26 mmol), Borsäure (39 mg, 0.63 mmol) und Guanidiniumcarbonat (57 mg, 0.32 mmol) wurden in 3 mL Wasser unter Argon gelöst und 30 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde der Rückstand abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether ergab **59a** als gräulichen Feststoff.

Ausbeute: 210 mg (0.34 mmol, 54%).

Schmp.: unter Zersetzung > 350 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D$_6$]-Aceton, 253K): δ [ppm] = 6.32 (dd, *J* = 8.0, 2.3 Hz, 2 H$_{Ar}$), 6.37 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H$_{Ar}$), 6.52 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H$_{Ar}$), 6.85–6.88 (m, 4 H$_{Ph}$), 6.97–6.99 (m, 8 H$_{Ph}$), 7.18–7.21 (m, 8 H$_{Ph}$), 7.29 (bs, 5 H, C(NH$_2$)$_3^+$).

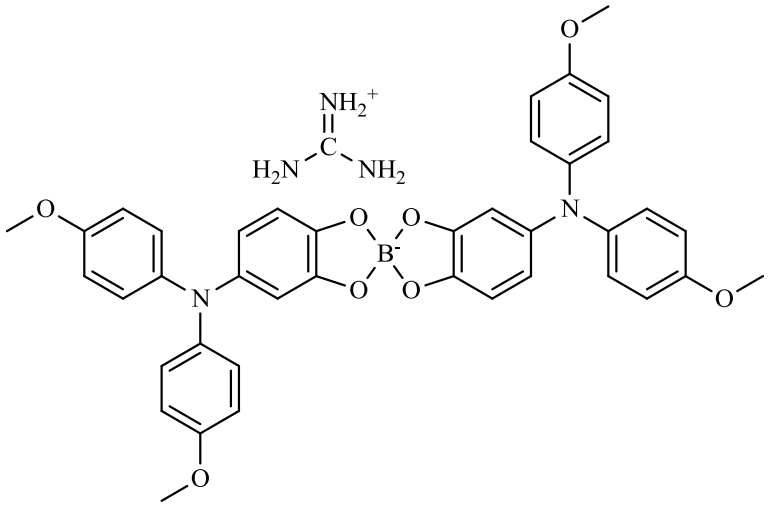
^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 108.8, 109.1, 117.8, 121.8, 122.8, 129.7, 138.9, 149.6, 150.4, 153.5 (C_{Ar}), 159.4 ($C(NH_2)_3^+$).

^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 15.6.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3367 (s), 3192 (m), 1656 (m), 1587 (m), 1487 (vs), 1354 (m), 1295 (m), 1223 (s), 1174 (w), 1143 (m), 1113 (s), 966 (w), 914(m), 863 (w), 807 (m), 747 (s), 695 (s), 655 (m), 502 (w).

C-H-N: $C_{37}H_{32}BN_5O_4$ (621.49 g/mol): ber.: C 71.50, H 5.19, N 11.27%; gef.:
C 71.32, H 5.26, N 11.35%.

6.2.2.13 Guanidinium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (60b)



4-[*N*,*N*-Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzol-1,2-diol (**52b**) (350 mg, 1.04 mmol), Borsäure (32 mg, 0.52 mmol) und Guanidiniumcarbonat (47 mg, 0.26 mmol) wurden in 3 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 30 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether ergab **60b** als dunkelvioletten Feststoff.

Ausbeute: 190 mg (0.26 mmol, 50%).

Schmp.: 163 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-Aceton, 253K): δ [ppm] = 3.73 (s, 12 H, OCH_3), 6.24 (dd, *J* = 8.1, 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.35 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.45 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H_{Ar}), 6.76–6.79 (m, 8 H_{Ar}), 6.88–6.91 (m, 8 H_{Ar}), 7.14 (bs, 5 H, $C(NH_2)_3^+$).

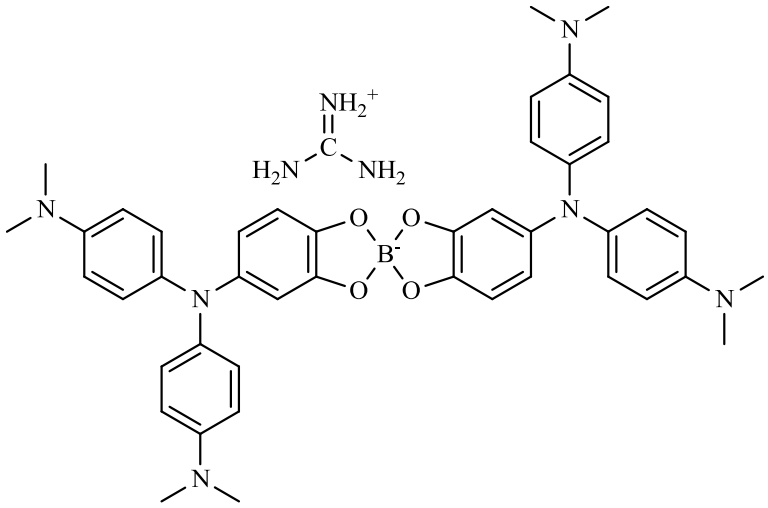
^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 55.7 (OCH_3), 108.0, 108.5, 115.1, 116.0, 124.4, 140.3, 143.7, 149.3, 153.2, 155.3 (C_{Ar}), 159.5 ($C(NH_2)_3^+$).

^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 15.5.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3430 (m), 3361 (m), 3266 (m), 3198 (m), 2998 (w) 2950 (w), 2833 (w), 1667 (m), 1606 (w), 1503 (vs), 1443 (s), 1355 (w), 1279 (vs), 1238 (s), 1177 (m), 1138 (m), 1110 (s), 1065 (s), 1036 (s), 968 (w), 915 (m), 828 (m), 808 (m), 706 (w), 643 (w), 580 (w), 527 (w).

C-H-N: $C_{41}H_{40}BN_5O_8$ (741.60 g/mol): ber.: C 66.40, H 5.44, N 9.44%; gef.:
C 66.35, H 5.51, N 9.50%.

6.2.2.14 Guanidinium-bis[4-bis(4-dimethylaminophenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (60c)



4-[*N*,*N*-Bis(4-dimethylaminophenyl)amino]-benzol-1,2-diol (**52c**) (300 mg, 0.83 mmol), Borsäure (26 mg, 0.41 mmol) und Guanidiniumcarbonat (37 mg, 0.21 mmol) wurden in 5 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 45 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die klare Lösung gekühlt, der entstandene, schwarze Niederschlag abzentrifugiert, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 150 mg (0.19 mmol, 46%).

Schmp.: >350 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 2.80 (s, 24 H, $N(CH_3)_2$), 6.09 (dd, *J* = 8.0, 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.13 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.33 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H_{Ar}), 6.62–6.64 (m, 8 H_{Ar}), 6.76–6.78 (m, 8 H_{Ar}), 6.93 (bs, 6 H, $C(NH_2)_3^+$).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 40.9 ($N(CH_3)_2$), 105.8, 107.0, 113.4, 113.8, 123.4, 139.1, 139.5, 145.5, 147.6, 151.9 (C_{Ar}), 157.8 ($C(NH_2)_3^+$).

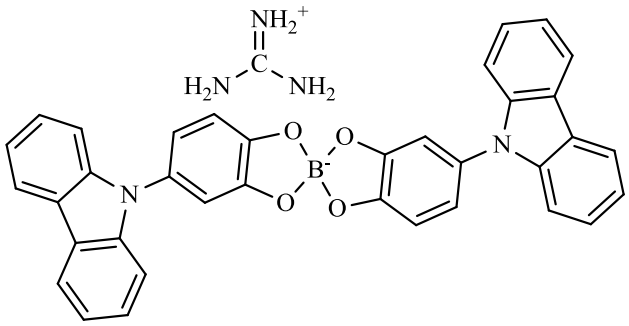
^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 15.2.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3347 (m), 3178 (w), 2793 (w), 1664 (m), 1603 (s), 1510 (vs), 1479 (vs), 1442 (s), 1357 (m), 1286 (m), 1219 (m), 1053 (vs), 967 (m), 943 (m), 813 (s), 701 (w), 635 (w), 572 (w), 452 (w).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 733.60 (100%, $[Anion]^-$, ber. 733.68 g/mol).

M ($C_{45}H_{52}BN_9O_4$) = 793.76 g/mol

6.2.2.15 Guanidinium-bis[4-(carbazol-9-yl)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (60d)



4-(Carbazol-9-yl)benzol-1,2-diol (**52d**) (200 mg, 0.73 mmol), Borsäure (22 mg, 0.36 mmol) und Guanidiniumcarbonat (33 mg, 0.18 mmol) wurden in 10 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 30 min bei 70 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand chromatographisch [AlOx, Aceton] zu einem weißen Feststoff aufgereinigt.

Ausbeute: 110 mg (0.18 mmol, 49%).

Schmp.: >350 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 6.68 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H_{Ar}), 6.72 (dd, *J* = 7.9, 2.2, Hz, 2 H_{Ar}), 6.78 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H_{Ar}), 6.90 (bs, 5 H, $C(NH_2)_3^+$), 7.22–7.26 (m, 4 H_{Carb}), 7.34–7.36 (m, 4 H_{Carb}), 7.40–7.44 (m, 4 H_{Carb}), 8.21–8.22 (m, 4 H_{Carb}).

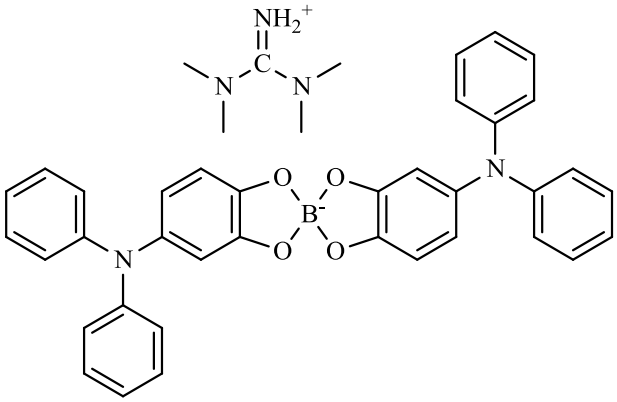
^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 107.0, 107.8, 109.8, 116.4, 119.3, 120.3, 122.2, 125.9, 126.6, 141.1, 151.2, 152.4 (C_{Ar}), 157.8 ($C(NH_2)_3^+$).

^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 15.9.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3362 (m), 3194 (m), 3050 (w), 1654 (s), 1601 (m), 1492 (vs), 1444 (s), 1377 (w), 1335 (m), 1313 (m), 1241 (vs), 1153 (s), 1115 (vs), 1063 (vs), 976 (m), 917 (s), 822 (m), 745 (s), 719 (s), 698 (s), 661 (m), 595 (m), 423 (w).

C-H-N: $C_{37}H_{28}BN_5O_4$ (617.46 g/mol): ber.: C 71.97, H 4.57, N 11.34%; gef.:
C 72.04, H 4.66, N 11.81%.

6.2.2.16 *N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (61a)



4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (**52a**) (200 mg, 0.72 mmol), Borsäure (22 mg, 0.36 mmol) und *N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidin (45 µL, 0.36 mmol) wurden in 2 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 30 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch mehrfaches Umfällen aus Aceton/Diethylether zu **61a** als hellgrauer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 160 mg (0.24 mmol, 66%).

Schmp.: 207 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 3.01 (s, 12 H, $N(CH_3)_2$), 6.32 (dd, *J* = 7.9, 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.36 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.48 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H_{Ar}), 6.85–6.88 (m, 4 H_{Ph}), 6.99–7.01 (m, 8 H_{Ph}), 7.16–7.20 (m, 8 H_{Ph}).

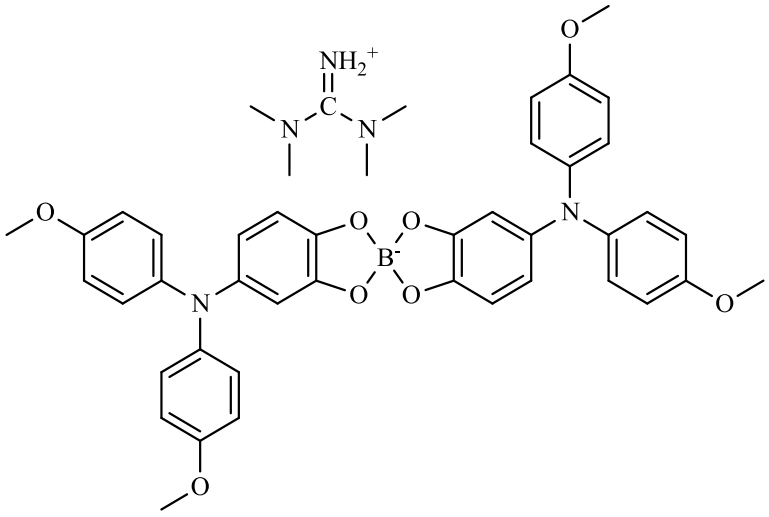
^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 40.0 ($C(NH_2)(N(CH_3)_2)_2^+$), 108.3, 108.9, 117.5, 121.7, 122.7, 129.6, 138.3, 149.7, 151.2, 154.1 (C_{Ar}), 162.6 ($C(NH_2)(N(CH_3)_2)_2^+$).

^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 15.7.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3333 (m), 3181 (m), 3180 (m), 1648 (m), 1590 (s), 1484 (vs), 1410 (w), 1360 (w), 1296 (m), 1276 (m), 1220 (s), 1175 (w), 1138 (m), 1060 (s), 966 (w), 909 (m), 848 (w), 805 (w), 750 (m), 695 (m), 659 (s), 589 (w).

C-H-N: $C_{41}H_{40}BN_5O_4$ (677.60 g/mol): ber.: C 72.67, H 5.95, N 10.34%; gef.:
C 72.57, H 6.01, N 10.32%.

6.2.2.17 *N*,*N*,*N*´,*N*´-Tetramethylguanidinium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O*´]borat (61b)



4-[*N*,*N*-Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzol-1,2-diol (**52b**) (200 mg, 0.59 mmol), Borsäure (18 mg, 0.30 mmol) und *N*,*N*,*N*´,*N*´-Tetramethylguanidin (37 µL, 0.30 mmol) wurden in 2 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 30 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch mehrfaches Umfällen aus Aceton/Diethylether zu **61b** als schwarzem Feststoff aufgereinigt.

Ausbeute: 170 mg (0.21 mmol, 72%).

Schmp.: 87 °C. Glasübergangstemp.: 88 °C. Zersetzungstemp.: T_A = 209 °C, T_C = 344 °C, T_B = 815 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 3.01 (s, 12 H, $N(CH_3)_2$), 3.73 (s, 12 H, OCH_3), 6.23 (dd, *J* = 8.0, 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.30 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.41 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H_{Ar}), 6.77–6.79 (m, 8 H_{Ar}), 6.88–6.91 (m, 8 H_{Ar}).

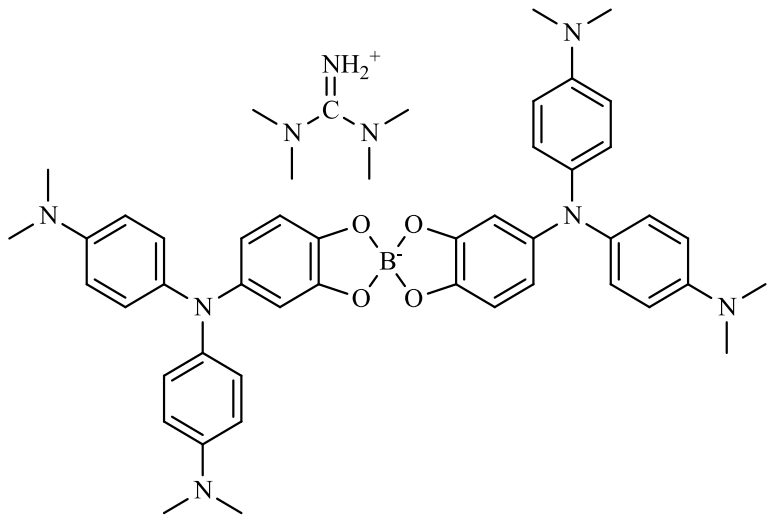
^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 40.0 ($C(NH_2)(N(CH_3)_2)_2^+$), 55.7 (OCH_3), 107.9, 108.0, 115.0, 115.9, 124.2, 139.6, 143.9, 150.2, 153.9, 155.2 (C_{Ar}), 162.6 ($C(NH_2)(N(CH_3)_2)_2^+$).

^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 15.7.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3338 (m), 3184 (m), 3036 (w), 2995 (m), 2935 (m), 2832 (w), 1649 (m), 1608 (s), 1565 (m), 1504 (vs), 1481 (vs), 1411 (m), 1359 (w), 1238 (vs), 1218 (vs), 1177 (m), 1137 (m), 1096 (s), 1057 (vs), 967 (vs), 906 (m), 825 (s), 702 (m), 645 (m), 579 (w), 551 (w), 521 (w).

C-H-N: $C_{45}H_{48}BN_5O_8$ (797.70 g/mol): ber.: C 67.75, H 6.07, N 8.78%; gef.:
C 67.88, H 6.00, N 8.67%.

6.2.2.18 *N,N,N´,N´*-Tetramethylguanidinium-bis[4-bis(4-dimethylaminophenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (61c)



4-[*N,N*-Bis(4-dimethylaminophenyl)amino]-benzol-1,2-diol (**52c**) (300 mg, 0.83 mmol), Borsäure (26 mg, 0.41 mmol) und *N,N,N´,N´*-Tetramethylguanidin (52 µL, 0.41 mmol)

wurden in 5 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 60 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde der dunkelgrüne Niederschlag abzentrifugiert, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 210 mg (0.25 mmol, 60%).

Schmp.: 225 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 2.80 (s, 24 H, N(C*H*$_3$)$_2$), 2.88 (s, 12 H, C(N(C*H*$_3$)$_2$)$_2$N*H*$_2^+$), 6.09 (dd, *J* = 8.0, 2.2 Hz, 2 H_{Ar}), 6.13 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.33 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H_{Ar}), 6.61–6.64 (m, 8 H_{Ar}), 6.76–6.78 (m, 8 H_{Ar}), 7.75 (s, 2 H, C(N(C*H*$_3$)$_2$)$_2$N*H*$_2^+$).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 39.0 (C(N(*C*H$_3$)$_2$)$_2$NH$_2^+$), 40.9 (N(C*H*$_3$)$_2$), 105.8, 107.0, 113.4, 113.8, 123.3, 139.1, 139.5, 145.5, 147.6, 151.9 (C_{Ar}), 161.0 (*C*(N(CH$_3$)$_2$)$_2$NH$_2^+$).

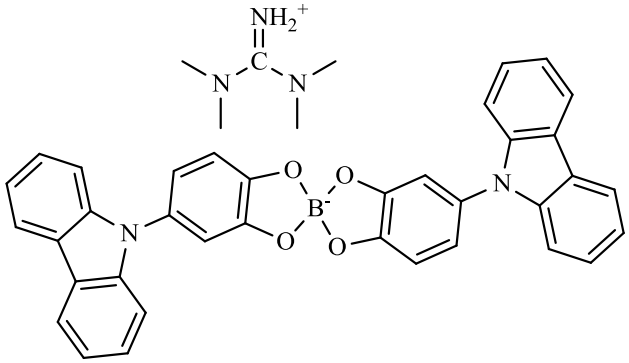
^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 15.4.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3329 (w), 3193 (w), 3035 (w), 2881 (w), 2792 (w), 1609 (s), 1564 (w), 1512 (vs), 1481 (vs), 1444 (s), 1411 (m), 1350 (m), 1297 (m), 1221 (s), 1163 (m), 1096 (s), 1057 (vs), 968 (w), 945 (w), 904 (w), 812 (s), 725 (w), 701 (w), 639 (w), 577 (w), 545 (w), 448 (w).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 733.70 (100%, [Anion]$^-$, ber. 733.68 g/mol).

C-H-N: $C_{49}H_{60}BN_9O_4$ (849.87 g/mol): ber.: C 69.25, H 7.12, N 14.83%; gef.:
C 68.62, H 7.00, N 14.66%.

6.2.2.19 *N,N,N´,N´*-Tetramethylguanidinium-bis[4-(carbazol-9-yl)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (61d)



4-(Carbazol-9-yl)benzol-1,2-diol (**52d**) (150 mg, 0.54 mmol), Borsäure (17 mg, 0.27 mmol) und *N,N,N´,N´*-Tetramethylguanidin (34 µL, 0.27 mmol) wurden in 5 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 60 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether zu **61d** als weißem Feststoff aufgereinigt.

Ausbeute: 80 mg (0.12 mmol, 44%).

Schmp.: 259 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D$_6$]-Aceton): δ [ppm] = 2.87 (s, 12 H, C(N(C*H*$_3$)$_2$)$_2$NH$_2^+$), 6.68 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H$_{Ar}$), 6.72 (dd, *J* = 7.9, 2.2 Hz, 2 H$_{Ar}$), 6.78 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H$_{Ar}$), 7.23–7.26 (m, 4 H$_{Carb}$), 7.34–7.36 (m, 4 H$_{Carb}$), 7.41–7.43 (m, 4 H$_{Carb}$), 7.77 (bs, 2 H, C(N(CH$_3$)$_2$)$_2$N*H*$_2^+$), 8.21–8.22 (m, 4 H$_{Carb}$).

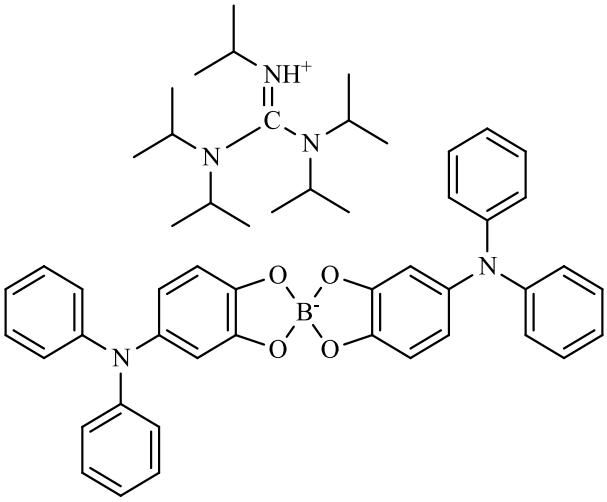
^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D$_6$]-Aceton): δ [ppm] = 40.0 (C(N(*C*H$_3$)$_2$)$_2$NH$_2^+$), 108.0, 108.5, 110.9, 117.2, 120.0, 120.8, 123.6, 126.6, 127.7, 142.7, 153.2, 154.3 (C$_{Ar}$), 162.6 (*C*(N(CH$_3$)$_2$)$_2$NH$_2^+$).

^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D$_6$]-Aceton): δ [ppm] = 16.6.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3339 (m), 3193 (m), 3044 (w), 2926 (w), 1667 (m), 1608 (s), 1568 (m), 1491 (vs), 1450 (s), 1411 (m), 1334 (m), 1310 (m), 1227 (vs), 1152 (m), 1110 (vs), 1061 (vs), 973 (w), 909 (s), 877 (m), 849 (m), 811 (m), 747 (s), 721 (s), 660 (m), 602 (w), 560 (w), 425 (w).

C-H-N: C$_{41}$H$_{36}$BN$_5$O$_4$ (673.57 g/mol): ber.: C 73.11, H 5.39, N 10.40%; gef.:
C 73.02, H 5.50, N 10.27%.

6.2.2.20 Pentaisopropylguanidinium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (62a)



4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (**52a**) (200 mg, 0.72 mmol), Borsäure (22 mg, 0.36 mmol) und Pentaisopropylguanidin (97 mg, 0.36 mmol) wurden in 2 mL Wasser unter Argon gelöst und 30 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde nach mehrfachem Umfällen aus Aceton/Diethylether zu **62a** als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 190 mg (0.23 mmol, 63%).

Schmp.: 226 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D$_6$]-Aceton): δ [ppm] = 1.40–1.46 (m, 30 H, CH(C*H*$_3$)$_2$), 3.74 (s, 1 H, NH$^+$), 3.86–3.92 (m, 2 H, C*H*(CH$_3$)$_2$), 4.00–4.03 (m, 1 H, C*H*(CH$_3$)$_2$), 4.12–4.18 (m, 2 H, C*H*(CH$_3$)$_2$), 6.31 (dd, *J* = 7.9, 2.3 Hz, 2 H$_{Ar}$), 6.34 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H$_{Ar}$), 6.47 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H$_{Ar}$), 6.83–6.87 (m, 4 H$_{Ph}$), 6.99–7.02 (m, 8 H$_{Ph}$), 7.16–7.20 (m, 8 H$_{Ph}$).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D$_6$]-Aceton): δ [ppm] = 22.1, 23.2, 23.3, 49.6, 54.6, (C$_{isopropyl}$), 108.2, 108.8, 117.4, 121.6, 122.6, 129.6, 138.1, 149.7, 151.5, 154.4 (C$_{Ar}$).

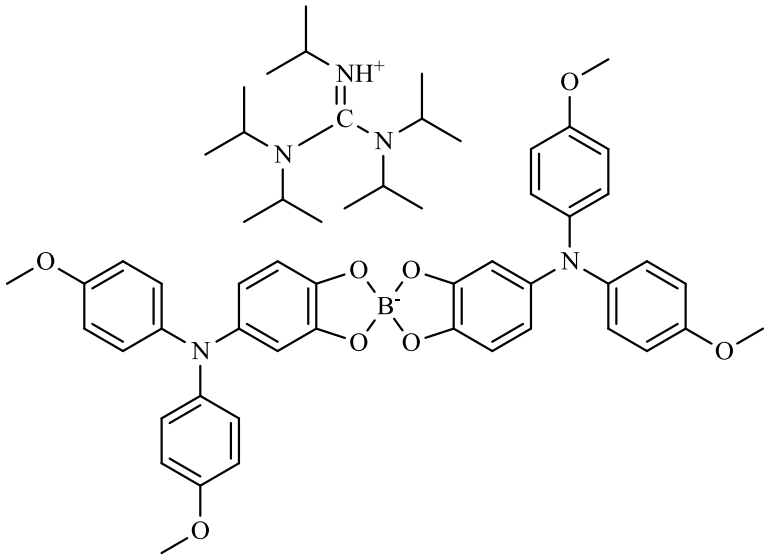
^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D$_6$]-Aceton): δ [ppm] = 15.7.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3271 (m), 3035 (m), 2977 (m), 2934 (m), 1587 (s), 1564 (s), 1486 (vs), 1392 (w), 1367 (m), 1294 (m), 1222 (s), 1176 (m), 1098 (s), 1055 (vs), 968 (w), 907 (m), 844 (m), 765 (s), 658 (s), 612(m), 591 (w).

C-H-N: C$_{52}$H$_{62}$BN$_5$O$_4$ (831.89 g/mol): ber.: C 75.08, H 7.51, N 8.42%; gef.:

C 74.97, H 7.54, N 8.50%.

6.2.2.21 Pentaisopropylguanidinium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (62b)



4-[*N*,*N*-Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzol-1,2-diol (**52b**) (300 mg, 0.89 mmol), Borsäure (27 mg, 0.44 mmol) und Pentaisopropylguanidin (120 mg, 0.44 mmol) wurden in 3 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 30 min bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch mehrfaches Umfällen aus Aceton/Diethylether zu **62b** als dunkelviolettem Feststoff aufgereinigt.

Ausbeute: 250 mg (0.26 mmol, 59%).

Schmp.: 95 °C. Glasübergangstemp.: 78 °C. Zersetzungstemp.: T_A = 197 °C, T_C = 317 °C, T_B = 778 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 1.40–1.46 (m, 30 H, CH(C*H*$_3$)$_2$), 3.73 (s, 12 H, OCH_3), 3.88–3.93 (m, 2 H, C*H*(CH_3)$_2$), 4.00–4.02 (m, 1 H, C*H*(CH_3)$_2$), 4.13–4.19 (m, 2 H, C*H*(CH_3)$_2$), 6.22 (dd, *J* = 7.9, 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.29 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.40 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H_{Ar}), 6.75–6.79 (m, 8 H_{Ar}), 6.88–6.91 (m, 8 H_{Ar}).

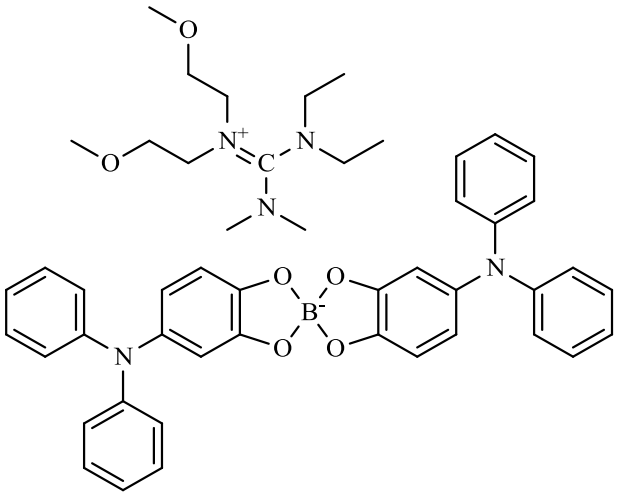
^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 22.1, 23.2, 49.7, 54.7, ($C_{isopropyl}$), 55.7 (OCH_3), 107.9, 107.9, 115.0, 115.8, 124.1, 139.4, 143.9, 150.6, 154.2, 155.1 (C_{Ar}), 163.5 (CN_3).

^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 15.7.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3270 (w), 3037 (m), 2975 (m), 2833 (m), 1604 (w), 1567 (m), 1504 (vs), 1482 (vs), 1370 (m), 1276 (m), 1238 (vs), 1219 (vs), 1178 (m), 1134 (m), 1096 (s), 1056 (vs), 968 (m), 906 (m), 824 (s), 703 (m), 646 (m) 580 (w), 552 (w), 522 (w).

C-H-N: $C_{56}H_{70}BN_5O_8$ (951.99 g/mol): ber.: C 70.65, H 7.41, N 7.36%; gef.:
C 70.49, H 7.31, N 7.50%.

6.2.2.22 *N*,*N*-Dimethyl-*N´*,*N´*-diethyl-*N´´*,*N´´*-bis(2-methoxyethyl)guanidinium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (63a)



Lithium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**57a**) (150 mg, 0.26 mmol) und *N*,*N*-Dimethyl-*N´*,*N´*-diethyl-*N´´*,*N´´*-bis(2-methoxyethyl)guanidiniumchlorid (**63**) (78 mg, 0.26 mmol) wurden in wenig Aceton unter Argon gelöst und 15 min auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde die Lösung mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel entfernt und der schwarze Rückstand getrocknet. Das Waschwasser wurde jeweils mit Silbernitrat auf Chloridrückstände getestet. Das Rohprodukt wurde durch mehrfaches Umfällen aus Aceton/Diethylether zu einem blauen Feststoff aufgereinigt.

Ausbeute: 100 mg (0.121 mmol, 46%).
Schmp.: 65 °C. Glasübergangstemp.: 42 °C. Zersetzungstemp.: T_A = 179 °C, T_C = 427 °C, T_B = 797 °C.
^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 1.13–1.20 (m, 6 H, NCH_2CH_3), 2.96/3.03 (2 s, 3 H, jeweils OCH_3), 3.28 (s, 6 H, $N(CH_3)$), 3.30–3.47 (mehrere m, 12 H, NCH_2CH_3, $NCH_2CH_2OCH_3$), 6.32 (dd, *J* = 7.9, 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.35 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H_{Ar}), 6.47 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H_{Ar}), 6.84–6.87 (m, 4 H_{Ph}), 7.00–7.02 (m, 8 H_{Ph}), 7.16–7.18 (m, 8 H_{Ph}).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 12.5, 13.1 ($NCH_2\mathit{C}H_3$); 40.0, 40.5 ($N(CH_3)$); 43.9, 44.6 ($N\mathit{C}H_2CH_3$); 49.3, 50.4 ($N\mathit{C}H_2CH_2OCH_3$), 58.7, 58.8 ($NCH_2CH_2O\mathit{C}H_3$), 69.3, 69.4 ($NCH_2\mathit{C}H_2OCH_3$), 108.2, 108.8, 117.3, 121.6, 122.6, 129.6, 138.1, 149.7, 151.5, 154.4 (C_{Ar}), 165.4 (CN_3).

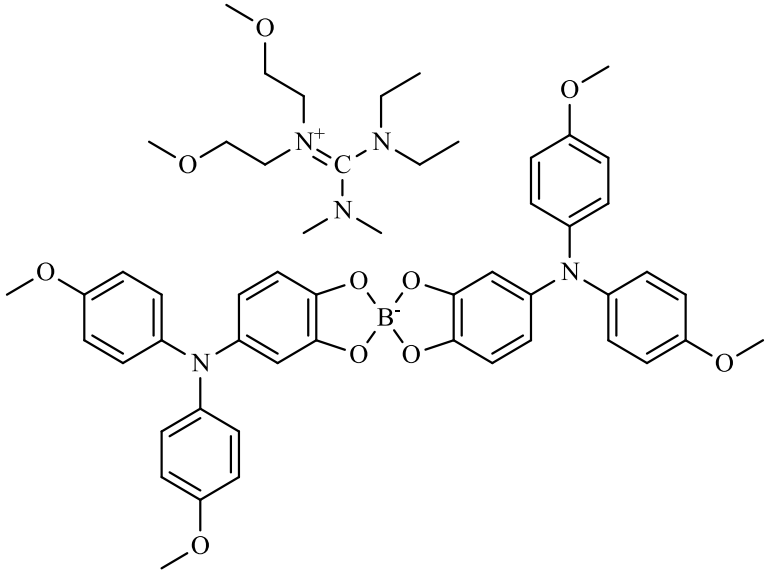
^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 15.8.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3442 (m), 3033 (w), 2975 (w), 2930 (w), 2892 (w), 2827 (w), 1585 (s), 1547 (s), 1483 (vs), 1419 (m), 1385 (w), 1363 (w), 1295 (s), 1221 (vs), 1175 (w), 1113 (m), 1093 (m), 1050 (vs), 967 (m), 907 (m), 847 (w), 802 (w), 750 (s), 695 (s), 659 (s), 589 (m).

C-H-N: $C_{49}H_{56}BN_5O_6$ (821.81 g/mol): ber.: C 71.61, H 6.87, N 8.52%; gef.:

C 71.61, H 6.81, N 8.39%.

6.2.2.23 *N*,*N*-Dimethyl-*N´*,*N´*-diethyl-*N´´*,*N´´*-bis(2-methoxyethyl)guanidinium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (63b)



Lithium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**57b**) (150 mg, 0.26 mmol) und *N*,*N*-Dimethyl-*N´*,*N´*-diethyl-*N´´*,*N´´*-bis(2-methoxyethyl)guanidiniumchlorid (**63**) wurden in wenig Dichlormethan unter Argon gelöst und 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde der ölige Niederschlag abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und erneut mit Wasser gewaschen. Das Waschwasser wurde mit Silbernitrat auf Chloridrückstände getestet. Das Rohprodukt wurde nach Trocknen im Vakuum durch

mehrfaches Umfällen aus Aceton/Diethylether zu einem dunkelvioletten Feststoff **63b** aufgereinigt.

Ausbeute: 90 mg (0.10 mmol, 44%).

Schmp.: 84 °C. Glasübergangstemp.: 54 °C. Zersetzungstemp.: T_{A1} = 31 °C, T_{C1} = 292 °C, T_{B1} = 350 °C, T_{A2} = 350 °C, T_{C2} = 411 °C, T_{B2} = 792 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 1.14–1.21 (m, 6 H, NCH_2CH_3), 2.98/3.04 (2 s, 3 H, jeweils OCH_3), 3.29 (s, 6 H, $N(CH_3)$), 3.31–3.49 (mehrere m, 12 H, NCH_2CH_3, $NCH_2CH_2OCH_3$), 3.73 (s, 12 H, $PhOCH_3$), 6.22 (dd, *J* = 8.0, 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.29 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.40 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H_{Ar}), 6.76–6.79 (m, 8 H_{Ar}), 6.88–6.91 (m, 8 H_{Ar}).

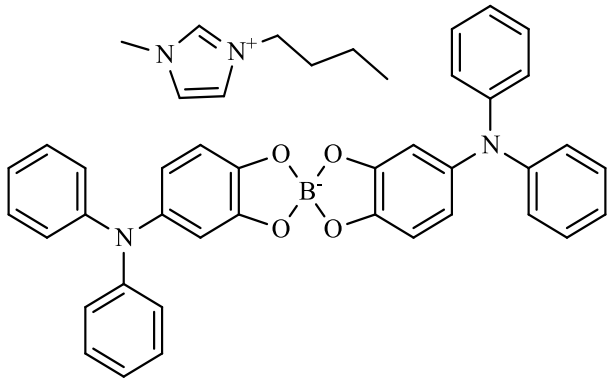
^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 12.5, 13.1 (NCH_2CH_3); 40.0, 40.5 ($N(CH_3)$); 43.9, 44.6 (NCH_2CH_3); 49.3, 50.4 ($NCH_2CH_2OCH_3$), 55.7 ($PhOCH_3$), 58.76, 58.82 ($NCH_2CH_2OCH_3$), 69.3, 69.4 ($NCH_2CH_2OCH_3$), 107.81, 107.84, 115.0, 115.7, 124.1, 139.3, 143.9, 150.7, 154.3, 155.1(C_{Ar}), 165.5 (CN_3).

^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 15.7.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3441 (m), 3036 (w), 2933 (m), 2900 (m), 2832 (m), 1582 (s), 1547 (s), 1504 (vs), 1480 (vs), 1384 (m), 1363 (m), 1238 (vs), 1177 (m), 1111 (s), 1054 (vs), 968 (m), 905 (m), 870 (w), 825 (s), 719 (m), 702 (m), 644 (m), 579 (s), 553 (m), 521 (w), 421 (w).

C-H-N: $C_{53}H_{64}BN_5O_{10}$ (941.91 g/mol): ber.: C 67.58, H 6.85, N 7.44%; gef.:
C 67.48, H 6.72, N 7.41%.

6.2.2.24 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (64a)



Tetramethylammonium-bis[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (**58a**) (200 mg, 0.31mmol) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (**64**) (112 mg, 0.62 mmol) wurden unter Argon in wenig Dichlormethan gelöst und 10 min bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung unter Argon säulenchromatographisch [AlOx, Aceton] aufgereinigt. Man erhielt **64a** als hellen, gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 110 mg (0.16 mmol, 50%).

Schmp.: 91 °C. Glasübergangstemp.: 65 °C. Zersetzungstemp.: T_A = 225 °C, T_C = 407 °C, T_B = 764 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 0.88–0.91 (m, 3 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.29–1.35 (m, 2 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.86–1.89 (m, 2 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 3.99 (s, 3 H, NCH_3) 4.29–4.32 (m, 2 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 6.31 (dd, *J* = 7.9, 2.2 Hz, 2 H_{Ar}), 6.34 (d, *J* = 2.3 Hz, 2 H_{Ar}), 6.47 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H_{Ar}), 6.84–6.87 (m, 4 H_{Ph}), 6.99–7.01 (m, 8 H_{Ph}), 7.16–7.20 (m, 8 H_{Ph}), 7.65 (m, 1 H, CH=CH), 7.72 (m, 1 H, CH=CH), 9.06 (s, 1 H, NCHN).

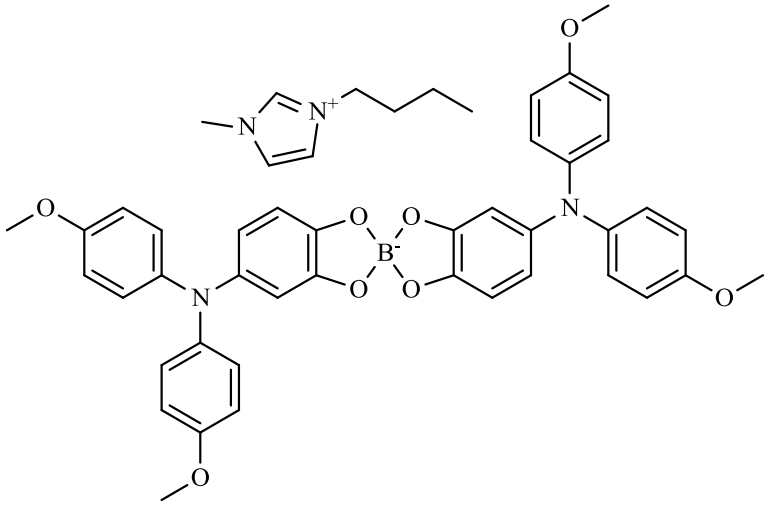
^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 13.7, 20.0, 32.7, 36.7, 50.3 (CH_3 u C_4H_9), 108.3, 108.8, 117.4, 121.6, 122.7, 123.4, 124.8, 129.6, 138.2, 149.7, 151.3, 154.4.

^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-Aceton): δ [ppm] = 15.8.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3430 (m), 3145 (w), 3059 (w), 2959 (w), 2870 (w), 1588 (s), 1483 (vs), 1360 (w), 1296 (m), 1220 (s), 1169 (m), 1055 (vs), 967 (m), 909 (m), 849 (w), 806 (m), 750 (s), 695 (s), 658 (w), 621(w), 591 (w).

C-H-N: $C_{44}H_{41}BN_4O_4$ (700.63 g/mol): ber.: C 75.43, H 5.90, N 8.00%; gef.:
C 75.45, H 5.87, N 7.94%.

6.2.2.25 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (64b)



Tetramethylammonium-bis[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]borat (**58b**) (1.50 g, 1.99 mmol) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (**64**) (0.71 g, 3.97 mmol) wurden unter Argon in wenig Dichlormethan gelöst und 10 min gerührt. Anschließend wurde die Lösung unter Argon säulenchromatographisch [AlOx, Aceton] aufgereinigt. Man erhielt **64b** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 0.80 g (0.97 mmol, 49%).

Schmp.: 80 °C. Glasübergangstemp.: 61 °C. Zersetzungstemp.: T_A = 258 °C, T_C = 403 °C, T_B = 794 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 0.86–0.90 (m, 3 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.21–1.26 (m, 2 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.72–1.76 (m, 2 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 3.69 (s, 12 H, OCH_3), 3.82 (s, 3 H, NCH_3) 4.12–4.15 (m, 2 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 6.16–6.20 (m, 4 H_{Ar}), 6.40 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H_{Ar}), 6.78–6.85 (m, 16 H_{Ar}), 7.68 (m, 1 H, CH=CH), 7.75 (m, 1 H, CH=CH), 9.09 (s, 1 H, NCHN).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 13.3, 18.8, 31.4, 35.7, 48.5 (CH_3 u C_4H_9), 55.2 (OCH_3), 106.6, 107.3, 114.4, 114.7, 122.3, 123.2, 123.6, 136.5, 138.4, 142.3, 148.4, 152.1, 153.8.

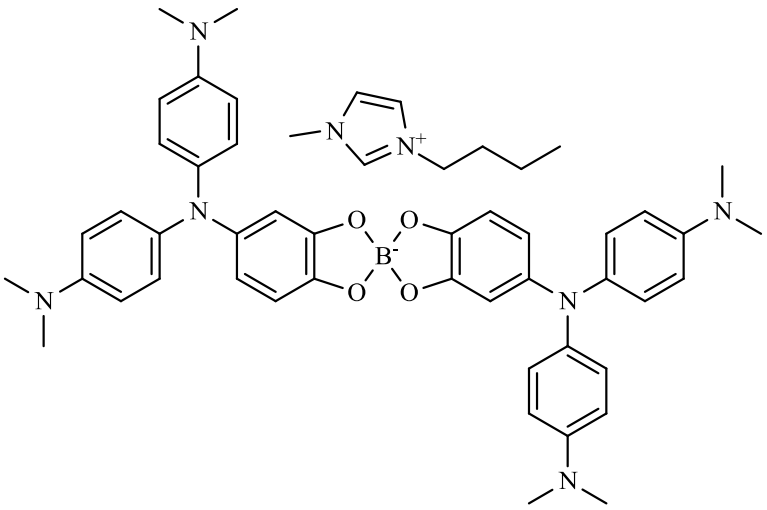
^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 15.4.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3431 (m), 3037 (w), 2996 (w), 2955 (w), 2832 (w), 1603 (m), 1503 (vs), 1480 (vs), 1359 (w), 1238 (vs), 1172 (m), 1137 (w), 1094 (s), 1056 (vs), 967 (m), 906 (s), 824 (s), 722 (m), 701 (w), 645 (m), 579 (w), 553 (w), 522 (w), 432 (w).

C-H-N: $C_{48}H_{49}BN_4O_8$ (820.74 g/mol): ber.: C 70.24, H 6.02, N 6.83%; gef.:

C 70.37, H 5.99, N 6.76%.

6.2.2.26 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis[4-bis(4-dimethylaminophenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (64c)



Tetramethylammonium-bis[4-bis(4-dimethylaminophenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (**58c**) (1.00 g, 1.24 mmol) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (0.44 g, 2.48 mmol) wurden unter Argon in wenig Dichlormethan/Aceton gelöst und für 10 min gerührt. Anschließend wurde die Lösung unter Argon säulenchromatographisch [AlOx, Aceton] aufgereinigt. Man erhielt **64c** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 0.68 g (0.78 mmol, 63%).

Schmp.: 207 °C. Glasübergangstemp.: 86 °C. Zersetzungstemp.: T_{A1} = 251 °C, T_{C1} = 333 °C, T_{B1} = 392 °C, T_{A2} = 392 °C, T_{C2} = 465 °C, T_{B2} = 797 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 0.87–0.90 (m, 3 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.21–1.28 (m, 2 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.72–1.78 (m, 2 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 2.80 (s, 24 H, $N(CH_3)_2$), 3.83 (s, 3 H, NCH_3) 4.13–4.15 (m, 2 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 6.09 (dd, *J* = 8.0, 2.1

Hz, 2 H_{Ar}), 6.14 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H_{Ar}), 6.33 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H_{Ar}), 6.62–6.64 (m, 8 H_{Ar}), 6.76–6.78 (m, 8H_{Ar}), 7.68 (m, 1 H, CH=CH), 7.76 (m, 1 H, CH=CH), 9.09 (s, 1 H, NCHN).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 13.3, 18.8, 31.4, 35.7 (CH_3 u C_4H_9), 40.8 ($N(CH_3)_2$), 48.5 (C_4H_9), 105.8, 107.0, 113.4, 113.8, 122.3, 123.4, 123.6, 136.5, 139.1, 139.5, 145.5, 147.6, 151.9.

^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 15.5.

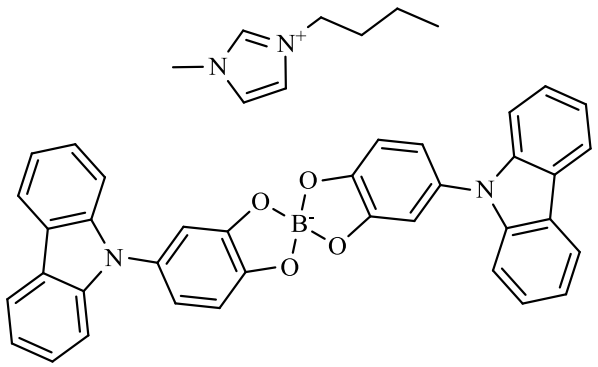
IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3433 (w), 3148 (w), 3034 (m), 2953 (m), 2873 (m), 2791 (m), 1607 (m), 1571 (m), 1513 (vs), 1482 (vs), 1443 (s), 1348 (m), 1292 (s), 1219 (s), 1167 (s), 1096 (s), 1059 (vs), 945 (m), 907 (m), 846 (m), 813 (s), 720 (m), 700 (m), 636 (w), 576 (w), 545 (w), 520 (w), 441 (w).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 733.77 (100%, [Anion]$^-$, ber. 733.68 g/mol).

C-H-N: $C_{52}H_{61}BN_8O_4$ (872.90 g/mol): ber.: C 71.55, H 7.04, N 12.84%; gef.:

C 71.58, H 7.10, N 12.81%.

6.2.2.27 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis[4-(carbazol-9-yl)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (64d)



Tetramethylammonium-bis[4-(carbazol-9-yl)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]borat (**58d**) (1.50 g, 2.38 mmol) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (0.84 g, 4.75 mmol) wurden unter Argon in wenig Dichlormethan/Aceton gelöst und 10 min gerührt. Anschließend wurde die Lösung unter Argon säulenchromatographisch [AlOx, Aceton] aufgereinigt. Man erhielt **64d** als farblosen Feststoff.

Ausbeute: 1.10 g (1.57 mmol, 66%).

Schmp.: 125 °C. Glasübergangstemp.: 94 °C. Zersetzungstemp.: T_A = 251 °C, T_C = 436 °C, T_B = 826 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 0.87–0.91 (m, 3 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.20–1.29 (m, 2 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 1.71–1.79 (m, 2 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 3.83 (s, 3 H, NCH_3) 4.13–4.16 (m, 2 H, $CH_2CH_2CH_2CH_3$), 6.68 (d, *J* = 2.2 Hz, 2 H_{Ar}), 6.72 (dd, *J* = 7.9, 2.2 Hz, 2 H_{Ar}), 6.78 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H_{Ar}), 7.23–7.26 (m, 4 H_{Carb}), 7.34–7.36 (m, 4 H_{Carb}), 7.40–7.44 (m, 4 H_{Carb}), 7.69 (m, 1 H, CH=CH), 7.76 (m, 1 H, CH=CH), 8.20–8.22 (m, 4 H_{Carb}), 9.09 (s, 1 H, NCHN).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 13.3, 18.8, 31.4, 35.7, 48.5 (CH_3 u C_4H_9), 107.0, 107.8, 109.8, 116.4, 119.3, 120.3, 122.2, 122.3, 123.6, 125.9, 126.6, 141.1, 151.3, 152.4.

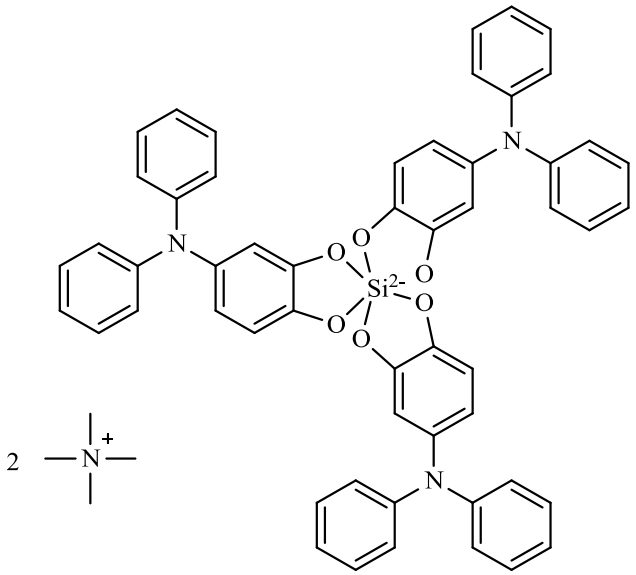
^{11}B-NMR (128.38 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 15.9.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3434 (w), 3142 (w), 3049 (w), 2958 (w), 2867 (w), 1600 (m), 1486 (vs), 1447 (s), 1379 (m), 1336 (m), 1311 (m), 1232 (vs), 1158 (m), 1054 (vs), 975 (m), 909 (m), 808 (m), 750 (s), 722 (m), 695 (m), 656 (w), 617 (w), 563 (w), 431 (w).

C-H-N: $C_{44}H_{37}BN_4O_4$ (696.60 g/mol): ber.: C 75.86, H 5.35, N 8.04%; gef.:
C 75.71, H 5.62, N 7.96%.

6.2.3 Darstellung der Siliconate 65-68

6.2.3.1 Tetramethylammonium-tris[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]siliconat (65a)



4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (**52a**) (100 mg, 0.36 mmol), Tetraethylorthosilicat (26.6 µL, 0.12 mmol) und 10%ige, wässrige Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung (218.5 µL, 0.24 mmol) wurden in 2 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 3 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether aufgereinigt. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **65a** als grauen Feststoff.

Ausbeute: 85 mg (84 µmol, 71%).

Schmp.: 236 °C. Zersetzungstemp.: T_{A1} 125 °C, T_{C1} 298 °C, T_{B1} 338 °C; T_{A2} 338 °C, T_{C2} 369 °C, T_{B2} 411 °C; T_{A3} 411 °C, T_{C3} 488 °C, T_{B3} 803 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 3.09 (s, 24 H, $N(CH_3)_4^+$), 5.96–6.03 (m, 6 H_{Ar}), 6.12–6.16 (m, 3 H_{Ar}), 6.78–6.83 (m, 6 H_{Ph}), 6.93–6.96 (m, 12 H_{Ph}), 7.13–7.18 (m, 8 H_{Ph}).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 54.4 ($N(CH_3)_4^+$), 108.3, 108.8, 114.3, 120.3, 121.0, 121.1, 128.8, 134.3, 148.35, 148.37, 150.8, 153.3 (C_{Ar}).

^{29}Si-NMR (128.38 MHz, [D_6]-DMSO + $Cr(acac)_3$): δ [ppm] = -138.1.

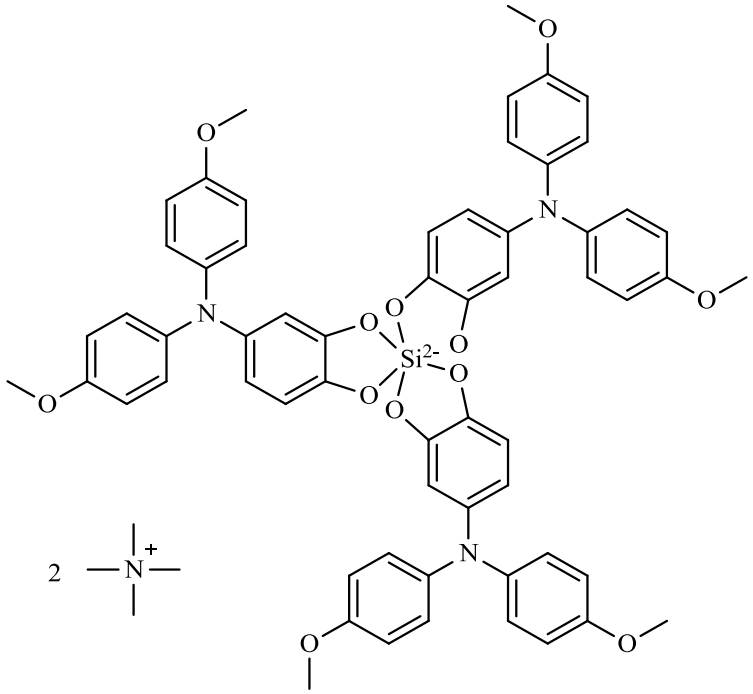
^{29}Si-NMR (5kHz, CP-MAS): δ [ppm] = -142.2.

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3398 (w), 3027 (w), 1587 (s), 1488 (vs), 1353 (m), 1296 (m), 1247 (s), 1224 (vs), 1142 (w), 1108 (w), 1073 (w), 1028 (w), 974 (w), 947 (w), 904 (m), 863 (m), 822 (s), 752 (m), 697 (s), 600 (w), 526 (w), 497 (w).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 855.15 (100%, [$Anion^{2-}+H^{+}]^{-}$, ber. 855.00 g/mol).

M ($C_{62}H_{63}N_5O_6Si$) = 1002.28 g/mol.

6.2.3.2 Tetramethylammonium-tris[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]siliconat (65b)



4-[*N*,*N*-Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzol-1,2-diol (**52b**) (300 mg, 0.8 mmol), Tetraethylorthosilicat (65.7 µL, 0.30 mmol) und 10%ige, wässrige Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung (0.54 mL, 0.59 mmol) wurden in 5 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 4 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether aufgereinigt. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **65b** als schwarzen Feststoff.

Ausbeute: 210 mg (0.18 mmol, 60%).

Schmp.: 210 °C. Zersetzungstemp.: T_{A1} = 164 °C, T_{C1} = 334 °C, T_{B1} = 416 °C; T_{A2} = 416 °C, T_{C2} = 498 °C, T_{B2} = 768 °C.

^{1}H-NMR (500.14 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 3.09 (s, 24 H, $N(CH_3)_4^+$), 3.67, 3.68 (2 s, 18 H, OCH_3), 5.89–5.94 (m, 6 H_{Ar}), 6.04–6.08 (m, 3 H_{Ar}), 6.73–6.76 (m, 12 H_{Ph}), 6.81–6.84 (m, 12 H_{Ph}).

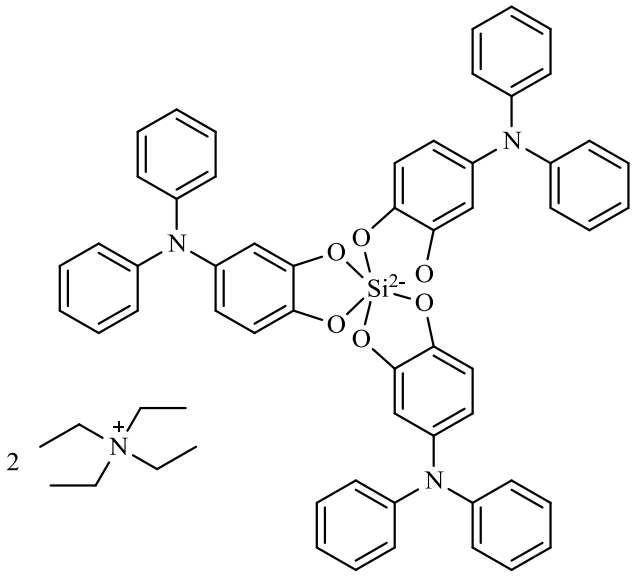
^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 54.4 ($N(CH_3)_4^+$), 55.1 (OCH_3), 107.8, 107.9, 112.9, 114.2, 122.4, 122.5, 135.4, 135.5, 142.71, 142.73, 150.1, 153.2, 153.3 (C_{Ar}).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3399 (m), 3030 (w), 2951 (w), 2833 (w), 1590 (m), 1501 (vs), 1353 (m), 1238 (vs), 1177 (m), 1140 (m), 1106 (m), 1031 (s), 975 (m), 949 (m), 872 (m), 820 (s), 698 (s), 646 (m), 589 (m), 521 (m).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 1035.21 (100%, [$Anion^{2-}+H^+$]$^-$, ber. 1035.15 g/mol).

M ($C_{68}H_{75}N_5O_{12}Si$) = 1182.43 g/mol.

6.2.3.3 Tetraethylammonium-tris[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]siliconat (66a)



4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (**52a**) (300 mg, 1.08 mmol), Tetraethylorthosilicat (79.9 µL, 0.36 mmol) und 20%ige, wässrige Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (530.3 µL, 0.24 mmol) wurden in 5 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 2 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, und das getrocknete Rohprodukt durch

mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether zu einem ockerfarbenen Feststoff **66a** aufgereinigt.

Ausbeute: 280 mg (0.25 mmol, 70%).

Schmp.: 158°C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 1.11–1.15 (m, 24 H, 2 $N(CH_2C\mathit{H}_3)_4^+$), 3.18 (q, *J* = 7.2 Hz, 16 H, 2 $N(C\mathit{H}_2CH_3)_4^+$), 5.94–6.01 (m, 6 H_{Ar}), 6.10–6.15 (m, 3 H_{Ar}), 6.78–6.84 (m, 6 H_{Ph}), 6.94–6.97 (m, 12 H_{Ph}), 7.13–7.18 (m, 8 H_{Ph}).

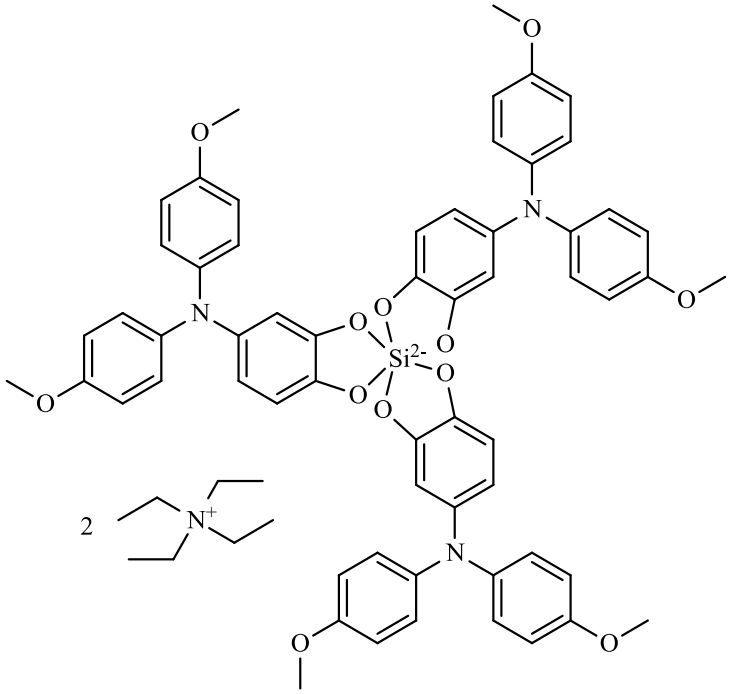
^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 7.1 ($N(CH_2\mathit{C}H_3)_4^+$), 51.4 ($N(\mathit{C}H_2CH_3)_4^+$), 108.2, 108.6, 114.2, 120.2, 121.0, 121.1, 128.7, 134.1, 134.2, 148.4, 150.7, 150.8, 153.3, 153.4 (C_{Ar}).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3429 (m), 3024 (w), 1586 (s), 1487 (vs), 1394 (w), 1357 (w), 1297 (s), 1247 (s), 1224 (s), 1175 (m), 1141 (w), 1106 (w), 1073 (w), 1028 (w), 998 (w), 973 (m), 821 (m), 752 (m), 697 (s), 663 (m), 599 (w), 523 (w), 497 (w).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 855.46 (100%, [$Anion^{2-}+H^+]^-$, ber. 855.00 g/mol).

M ($C_{70}H_{79}N_5O_6Si$) = 1114.49 g/mol.

6.2.3.4 Tetraethylammonium-tris[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]siliconat (66b)



4-[*N*,*N*-Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzol-1,2-diol (**52b**) (200 mg, 0.59 mmol), Tetraethylorthosilicat (43.8 µL, 0.20 mmol) und 20%ige, wässrige Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (0.55 mL, 0.40 mmol) wurden in 5 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 1 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether aufgereinigt. Nach Trocknen im Vakuum erhielt man **66b** als schwarzen Feststoff.

Ausbeute: 102 mg (0.08 mmol, 40%).

Schmp.: 162 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D$_6$]-DMSO): δ [ppm] = 1.11–1.14 (t, *J* = 7.1 Hz, 24 H, 2 N(CH$_2$C*H*$_3$)$_4^+$), 3.18 (q, *J* = 7.2 Hz, 16 H, 2 N(C*H*$_2$CH$_3$)$_4^+$), 3.67, 3.68 (2 s, 18 H, OCH$_3$), 5.89–5.94 (m, 6 H$_{Ar}$), 6.04–6.08 (m, 3 H$_{Ar}$), 6.73–6.76 (m, 12 H$_{Ph}$), 6.81–6.85 (m, 12 H$_{Ph}$).

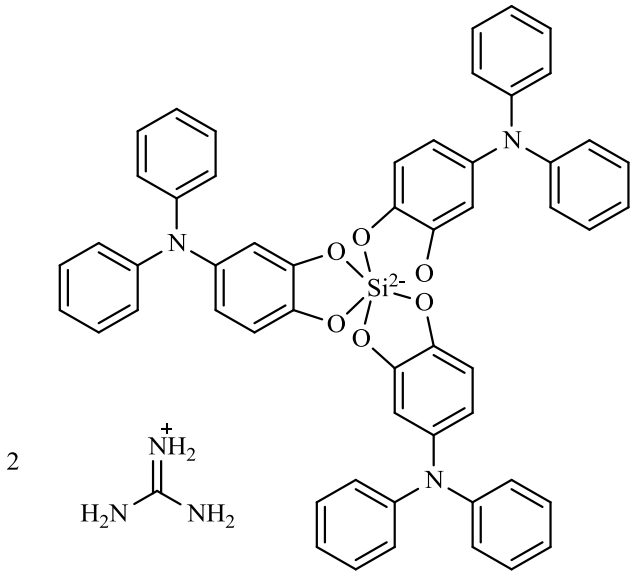
^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D$_6$]-DMSO): δ [ppm] = 7.1 (N(CH$_2$*C*H$_3$)$_4^+$), 51.4 (N(*C*H$_2$CH$_3$)$_4^+$), 55.2 (OCH$_3$), 107.8, 107.9, 112.9, 114.2, 122.40, 122.44, 135.38, 135.42, 142.7, 150.1, 153.2, 153.3 (C$_{Ar}$).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3395 (w), 2989 (w), 2944 (w), 2832 (w), 1589 (m), 1498 (vs), 1234 (vs), 1175 (s), 1139 (m), 1105 (m), 1030 (s), 974 (m), 872 (s), 821 (m), 696 (m), 645 (w), 588 (w), 517 (w).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 1035.20 (100%, [$Anion^{2-}+H^{+}]^{-}$, ber. 1035.15 g/mol).

M ($C_{76}H_{91}N_5O_{12}Si$) = 1294.65 g/mol.

6.2.3.5 Guanidinium-tris[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]siliconat (67a)



4-(Diphenylamino)benzol-1,2-diol (**52a**) (300 mg, 1.08 mmol), Tetraethylorthosilicat (79.9 µL, 0.36 mmol) und Guanidiniumcarbonat (65 mg, 0.36 mmol) wurden in 5 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 2 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether zu einem hellgrünen Feststoff **67a** aufgereinigt.

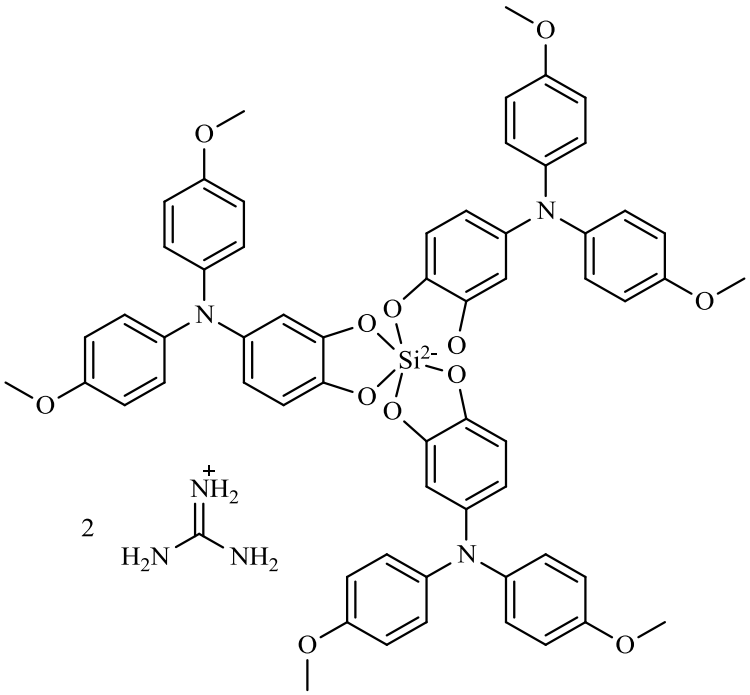
Ausbeute: 200 mg (0.21 mmol, 57%).

Schmp.: 204 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 5.99–6.03 (m, 6 H_{Ar}), 6.14–6.19 (m, 3 H_{Ar}), 6.79–6.84 (m, 6 H_{Ph}), 6.93–6.96 (m, 12 H_{Ph}), 7.02 (bs, 9 H, $C(NH_2)_3^{+}$), 7.13–7.18 (m, 8 H_{Ph}).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 108.7, 108.9, 114.9, 120.4, 120.5, 121.17, 121.21, 128.9, 134.9, 148.29, 148.31, 149.8, 149.9, 152.5 (C_{Ar}), 158.0 ($C(NH_2)_3^+$).
IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3373 (s), 3145 (s), 1666 (vs), 1579 (s), 1488 (s), 1389 (vs), 1226 (m), 1178 (m), 1006 (w), 975 (w), 881 (s), 823 (s), 751 (s), 696 (s), 603 (m), 537 (m).
MS (MALDI (-)): *m/z* = 855.28 (100%, [$Anion^{2-}$+H^+]$^-$, ber. 855.00 g/mol).
M ($C_{56}H_{51}N_9O_6Si$) = 974.15 g/mol.

6.2.3.6 Guanidinium-tris[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]siliconat (67b)



4-[*N*,*N*-Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzol-1,2-diol (**52b**) (200 mg, 0.59 mmol), Tetraethylorthosilicat (43.8 µL, 0.20 mmol) und Guanidiniumcarbonat (36 mg, 0.20 mmol) wurden in 5 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 1.5 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das getrocknete Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Diethylether zu einem grünlichen Feststoff **67b** aufgereinigt.

Ausbeute: 100 mg (0.09 mmol, 44%).

Schmp.: 195 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 3.67, 3.68 (2 s, 18 H, OCH_3), 6.00–6.02 (m, 6 H_{Ar}), 6.15–6.18 (m, 3 H_{Ar}), 6.74–6.77 (m, 12 H_{Ph}), 6.81–6.84 (m, 12 H_{Ph}), 7.12 (bs, 9 H, $C(NH_2)_3^+$).

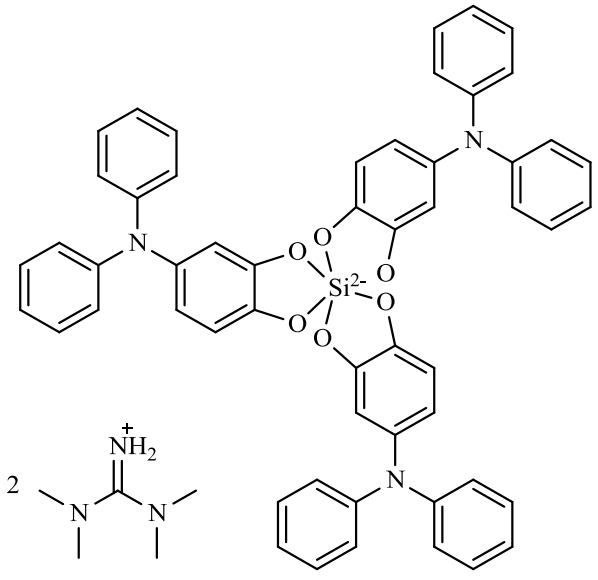
^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 55.2 (OCH_3), 108.1, 108.5, 113.5, 114.3, 122.7, 122.8, 136.4, 136.5, 142.55, 142.58, 148.68, 148.73, 152.1, 153.40, 153.42 (C_{Ar}), 158.0 ($C(NH_2)_3^+$).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3350 (m), 3036 (w), 2831 (w), 1660 (s), 1588 (m), 1501 (vs), 1349 (w), 1231 (vs), 1176 (s), 1140 (m), 1108 (m), 1031 (s), 975 (m), 872 (w), 821 (s), 703 (s), 645 (m), 592 (m), 518 (w).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 1035.34 (100%, [$Anion^{2-}+H^+$]$^-$, ber. 1035.15 g/mol).

M ($C_{62}H_{63}N_9O_{12}Si$) = 1154.30 g/mol.

6.2.3.7 *N,N,N´,N´*-Tetramethylguanidinium-tris[4-(diphenylamino)benzol-1,2-diolat(2-)-*O,O´*]siliconat (68a)



4-(Diphenylamino)-benzol-1,2-diol (**52a**) (300 mg, 1.08 mmol), Tetraethylorthosilicat (79.9 µL, 0.36 mmol) und *N,N,N´,N´*-Tetramethylguanidin (90.5 µL, 0.72 mmol) wurden in 5 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 4 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das

Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mittels mehrmaligem Umfällen aus Aceton/Diethylether zu einem beigen Feststoff **68a** aufgereinigt.

Ausbeute: 240 mg (0.22 mmol, 61%).

Schmp.: 167 °C.

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 2.86 (s, 24 H, 2 C(N(CH_3)$_2$)$_2$NH_2^+), 5.95–6.03 (m, 6 H_{Ar}), 6.11–6.16 (m, 3 H_{Ar}), 6.79–6.84 (m, 6 H_{Ph}), 6.93–6.96 (m, 12 H_{Ph}), 7.13–7.19 (m, 8 H_{Ph}), 7.80 (s, 4 H, 2 C(N(CH_3)$_2$)$_2$NH_2^+).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 39.8 (C(N(*C*H_3)$_2$)$_2$NH_2^+), 108.7, 109.1, 114.7, 120.73, 120.75, 121.49, 121.54, 129.2, 134.7, 148.9, 151.2, 151.3, 153.85, 153.91 (C_{Ar}), 161.4 (*C*(N(CH_3)$_2$)$_2$NH_2^+).

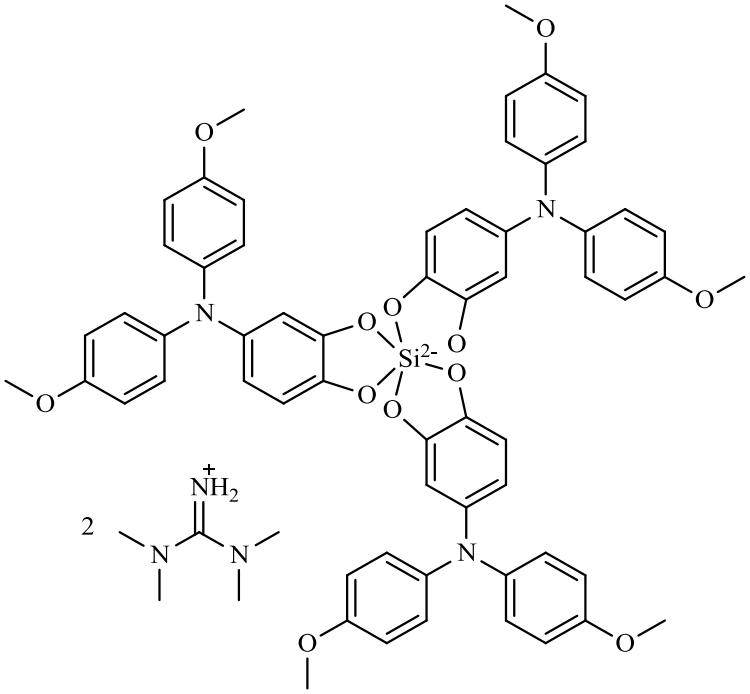
IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3430 (w), 1590 (s), 1488 (vs), 1409 (w), 1355 (w), 1297 (m), 1247 (s), 1225 (s), 1143 (w), 1108 (w), 1066 (w), 1033 (w), 975 (m), 824 (s), 752 (s), 697 (s), 602 (w), 543 (w), 498 (w), 474 (w).

MS (MALDI (-)): *m/z* = 855.54 (100%, [Anion^{2-}+H^+]$^-$, ber. 855.00 g/mol).

HRMS ((-)-ESI): *m/z* = 854.26898 (ber. 854.26809 für $C_{54}H_{40}N_3O_6Si^-$, [Anion]$^-$, Abweichung: 1.04 ppm).

M ($C_{64}H_{67}N_9O_6Si$) = 1086.36 g/mol.

6.2.3.8 *N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidinium-tris[*N*,*N*-bis(4-methoxyphenyl)aminobenzol-1,2-diolat(2-)-*O*,*O´*]siliconat (68b)



4-[*N*,*N*-Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzol-1,2-diol (**52b**) (300 mg, 0.89 mmol), Tetraethylorthosilicat (65.7 µL, 0.30 mmol) und *N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethylguanidin (74.4 µL, 0.59 mmol) wurden in 5 mL Acetonitril unter Argon gelöst und 4 h bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mittels mehrmaligem Umfällen aus Aceton/Diethylether zu einem braun-grauen Feststoff **68b** aufgereinigt.

Ausbeute: 290 mg (0.23 mmol, 77%).

Schmp.: 150 °C.

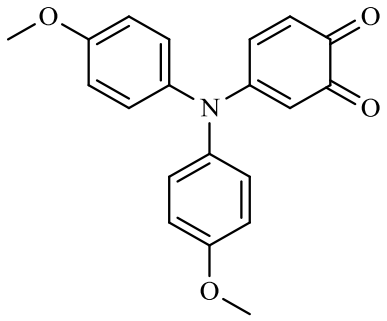
^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D$_6$]-DMSO): δ [ppm] = 2.85 (s, 24 H, 2 C(N(C*H*$_3$)$_2$)$_2$NH$_2^+$), 3.67, 3.68 (2 s, 18 H, OCH$_3$), 5.88–5.93 (m, 6 H$_{Ar}$), 6.03–6.07 (m, 3 H$_{Ar}$), 6.72–6.76 (m, 12 H$_{Ph}$), 6.81–6.84 (m, 12 H$_{Ph}$), 7.79 (bs, 4 H, 2 C(N(CH$_3$)$_2$)$_2$N*H*$_2^+$).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D$_6$]-DMSO): δ [ppm] = 39.3 (C(N(*C*H$_3$)$_2$)$_2$NH$_2^+$), 55.2 (OCH$_3$), 107.8, 107.9, 112.9, 114.2, 122.5, 135.4, 142.7, 150.1, 153.20, 153.23 (C$_{Ar}$), 161.0 (*C*(N(CH$_3$)$_2$)$_2$NH$_2^+$).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 3314 (m), 3033 (w), 2941 (w), 2831 (w), 1654 (m), 1601 (s), 1500 (vs), 1409 (m), 1352 (w), 1236 (vs), 1177 (m), 1139 (w), 1104 (w), 1032 (s), 974 (m), 873 (w), 821 (s), 699 (s), 645 (m), 590 (w), 516 (w).

M ($C_{70}H_{79}N_9O_{12}Si$) = 1266.51 g/mol.

6.2.4 Darstellung von 4-[*N*,*N*-Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzo-1,2-chinon (70)



Zu einer Lösung von 4-[*N*,*N*-Bis(4-methoxyphenyl)amino]benzol-1,2-diol (**52b**) (0.57 g, 1.69 mmol)

in 10 mL Dichlormethan (abs.) wurde $AgSbF_6$ (0.59 g, 1.69 mmol) unter Rühren portionsweise zugegeben. Nach 30 min wurde die Lösung mit 30 mL Dichlormethan verdünnt und mehrmals mit Wasser extrahiert. Die dunkelblaue, organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der dunkle Rückstand wurde säulenchromatographisch [Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc (1:1)] zu einem dunkelblauen Feststoff (**70**) aufgereinigt.

Ausbeute: 0.22 g (0.66 mmol, 39%).

^{1}H-NMR (400.13 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 3.79 (s, 6 H, OCH_3), 5.22 (d, *J* = 3.0 Hz, 1 H_{Ar}), 6.38 (d, *J* = 10.5 Hz, 1 H_{Ar}), 6.90 (dd, *J* = 10.5, 3.0 Hz,1 H_{Ar}), 7.03–7.06 (m, 4 H_{Ph}), 7.28–7.30 (m 4 H_{Ph}).

^{13}C-NMR (125.77 MHz, [D_6]-DMSO): δ [ppm] = 55.5 (OCH_3), 103.5, 115.1, 128.6, 130.3, 135.8, 135.9, 155.8, 158.6, 175.1, 182.8 (C_{Ar}).

IR (KBr): υ [cm^{-1}] = 2931 (w), 2835 (w), 1730 (w), 1683 (m), 1614 (s), 1539 (s), 1505 (vs), 1462 (s), 1440 (s), 1409 (s), 1343 (m), 1278 (s), 1244 (vs), 1170 (s), 1107 (m), 1028 (s), 872 (m), 829 (m), 809 (m), 738 (m), 603 (w), 577 (w).

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) = 542 nm, (2963 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

HRMS ((+)-ESI): *m/z* = 336.12680 (ber. 336.12303 für $C_{20}H_{17}N_2O_4$, Abweichung: 11.22 ppm).

C-H-N: $C_{20}H_{17}NO_4$ (335.35 g/mol): ber.: C 71.63, H 5.11, N 4.18%; gef.: C 71.42, H 5.17, N 4.07%.

7 Anhang

7.1 Daten zur Kristallstrukturanalyse von 61a · 0.87 C_3H_6O (Aceton-Solvat)

Die Kristalle wurden durch Lösen der Substanz **61a** in Aceton und langsamen Eindampfen von Diethylether gewonnen.

Tabelle 20. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **61a** · 0.87 C_3H_6O (Aceton-Solvat).

Empirical formula	C41 H40 B N5 O4, 0.87(C3 H6 O)	
Formula weight	735.67	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	*P* 2(1)/*c*	
Unit cell dimensions	*a* = 18.670(4) Å	α = 90°.
	b = 14.754(2) Å	β = 103.18(3)°.
	c = 14.690(3) Å	γ = 90°.
Volume	3940.0(13) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.250 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.082 mm^{-1}	
F(000)	1572	
Crystal size	0.31 x 0.31 x 0.23 mm^3	
Theta range for data collection	2.11 to 24.41°.	
Index ranges	-21<=*h*<=21, -16<=*k*<=17, -17<=*l*<=17	
Reflections collected	27449	
Independent reflections	6476 [*R*(int) = 0.0743]	
Completeness to theta = 24.41°	100.0%	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6476 / 0 / 503	
Goodness-of-fit on F^2	0.852	
Final *R* indices [*I*>2sigma(*I*)]	*R*1 = 0.0476, *wR*2 = 0.0974	
R indices (all data)	*R*1 = 0.0941, *wR*2 = 0.1091	
Largest diff. peak and hole	0.848 and -0.248 e.$Å^{-3}$	

Tabelle 21. Bindungslängen [Å] von **61a**.

O(1)-C(6)	1.364(3)	C(17)-C(18)	1.382(4)
O(1)-B	1.467(3)	C(19)-C(20)	1.366(3)
O(2)-C(1)	1.365(3)	C(19)-C(24)	1.383(3)
O(2)-B	1.492(3)	C(20)-C(21)	1.396(3)
O(3)-C(24)	1.361(3)	C(21)-C(22)	1.379(3)
O(3)-B	1.474(3)	C(22)-C(23)	1.401(3)
O(4)-C(19)	1.370(3)	C(23)-C(24)	1.368(3)
O(4)-B	1.489(3)	C(25)-C(30)	1.371(3)
N(1)-C(7)	1.410(3)	C(25)-C(26)	1.379(3)
N(1)-C(13)	1.421(3)	C(26)-C(27)	1.380(4)
N(1)-C(4)	1.433(3)	C(27)-C(28)	1.363(4)
N(2)-C(31)	1.397(3)	C(28)-C(29)	1.367(4)
N(2)-C(25)	1.429(3)	C(29)-C(30)	1.386(4)
N(2)-C(22)	1.444(3)	C(31)-C(36)	1.393(3)
C(1)-C(2)	1.368(3)	C(31)-C(32)	1.395(3)
C(1)-C(6)	1.385(3)	C(32)-C(33)	1.379(3)
C(2)-C(3)	1.395(3)	C(33)-C(34)	1.371(4)
C(3)-C(4)	1.379(3)	C(34)-C(35)	1.378(4)
C(4)-C(5)	1.399(3)	C(35)-C(36)	1.377(4)
C(5)-C(6)	1.367(3)	N(3)-C(37)	1.327(3)
C(7)-C(12)	1.389(3)	N(4)-C(37)	1.331(3)
C(7)-C(8)	1.392(4)	N(4)-C(38)	1.454(4)
C(8)-C(9)	1.381(4)	N(4)-C(39)	1.464(3)
C(9)-C(10)	1.379(4)	N(5)-C(37)	1.326(3)
C(10)-C(11)	1.377(4)	N(5)-C(40)	1.455(4)
C(11)-C(12)	1.371(3)	N(5)-C(41)	1.474(4)
C(13)-C(14)	1.386(4)	O(5)-C(42)	1.198(5)
C(13)-C(18)	1.389(3)	C(42)-C(44)	1.479(6)
C(14)-C(15)	1.385(4)	C(42)-C(43)	1.487(5)
C(15)-C(16)	1.378(4)		
C(16)-C(17)	1.364(4)		

Tabelle 22. Bindungswinkel [°] von **61a**.

C(6)-O(1)-B	107.50(18)	C(11)-C(10)-C(9)	119.2(3)
C(1)-O(2)-B	107.13(18)	C(12)-C(11)-C(10)	120.8(3)
C(24)-O(3)-B	107.42(18)	C(11)-C(12)-C(7)	120.5(2)
C(19)-O(4)-B	106.91(18)	C(14)-C(13)-C(18)	118.8(2)
C(7)-N(1)-C(13)	121.13(19)	C(14)-C(13)-N(1)	119.7(2)
C(7)-N(1)-C(4)	119.47(19)	C(18)-C(13)-N(1)	121.5(2)
C(13)-N(1)-C(4)	118.89(19)	C(15)-C(14)-C(13)	120.0(3)
C(31)-N(2)-C(25)	121.59(19)	C(16)-C(15)-C(14)	120.6(3)
C(31)-N(2)-C(22)	120.17(19)	C(17)-C(16)-C(15)	119.6(3)
C(25)-N(2)-C(22)	116.71(18)	C(16)-C(17)-C(18)	120.5(3)
O(1)-B-O(3)	113.5(2)	C(17)-C(18)-C(13)	120.5(3)
O(1)-B-O(4)	111.9(2)	C(20)-C(19)-O(4)	128.4(2)
O(3)-B-O(4)	104.51(18)	C(20)-C(19)-C(24)	121.4(2)
O(1)-B-O(2)	104.45(18)	O(4)-C(19)-C(24)	110.26(19)
O(3)-B-O(2)	111.3(2)	C(19)-C(20)-C(21)	118.0(2)
O(4)-B-O(2)	111.3(2)	C(22)-C(21)-C(20)	120.7(2)
O(2)-C(1)-C(2)	128.5(2)	C(21)-C(22)-C(23)	120.8(2)
O(2)-C(1)-C(6)	110.11(19)	C(21)-C(22)-N(2)	120.2(2)
C(2)-C(1)-C(6)	121.3(2)	C(23)-C(22)-N(2)	119.0(2)
C(1)-C(2)-C(3)	117.9(2)	C(24)-C(23)-C(22)	117.6(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.9(2)	O(3)-C(24)-C(23)	127.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)	120.7(2)	O(3)-C(24)-C(19)	110.89(19)
C(3)-C(4)-N(1)	119.9(2)	C(23)-C(24)-C(19)	121.5(2)
C(5)-C(4)-N(1)	119.4(2)	C(30)-C(25)-C(26)	119.0(2)
C(6)-C(5)-C(4)	117.7(2)	C(30)-C(25)-N(2)	118.8(2)
O(1)-C(6)-C(5)	127.7(2)	C(26)-C(25)-N(2)	122.2(2)
O(1)-C(6)-C(1)	110.80(19)	C(25)-C(26)-C(27)	120.5(2)
C(5)-C(6)-C(1)	121.5(2)	C(28)-C(27)-C(26)	120.4(3)
C(12)-C(7)-C(8)	118.6(2)	C(27)-C(28)-C(29)	119.4(3)
C(12)-C(7)-N(1)	120.5(2)	C(28)-C(29)-C(30)	120.7(3)
C(8)-C(7)-N(1)	120.9(2)	C(25)-C(30)-C(29)	120.0(3)
C(9)-C(8)-C(7)	120.2(2)	C(36)-C(31)-C(32)	118.2(2)
C(10)-C(9)-C(8)	120.5(3)	C(36)-C(31)-N(2)	120.4(2)

C(32)-C(31)-N(2)	121.3(2)	C(37)-N(5)-C(40)	120.9(2)
C(33)-C(32)-C(31)	120.3(2)	C(37)-N(5)-C(41)	122.7(3)
C(34)-C(33)-C(32)	121.2(2)	C(40)-N(5)-C(41)	114.9(3)
C(33)-C(34)-C(35)	118.7(2)	N(5)-C(37)-N(3)	120.4(2)
C(36)-C(35)-C(34)	121.2(2)	N(5)-C(37)-N(4)	120.6(2)
C(35)-C(36)-C(31)	120.3(2)	N(3)-C(37)-N(4)	119.0(2)
C(37)-N(4)-C(38)	120.2(2)	O(5)-C(42)-C(44)	118.3(4)
C(37)-N(4)-C(39)	122.0(3)	O(5)-C(42)-C(43)	119.4(4)
C(38)-N(4)-C(39)	116.5(2)	C(44)-C(42)-C(43)	122.0(3)

Tabelle 23. Torsionswinkel [°] von **61a**.

C(6)-O(1)-B-O(3)	-122.5(2)	C(7)-N(1)-C(4)-C(5)	58.9(3)
C(6)-O(1)-B-O(4)	119.4(2)	C(13)-N(1)-C(4)-C(5)	-129.2(2)
C(6)-O(1)-B-O(2)	-1.1(2)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.2(4)
C(24)-O(3)-B-O(1)	-121.7(2)	N(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.1(2)
C(24)-O(3)-B-O(4)	0.5(2)	B-O(1)-C(6)-C(5)	-177.9(3)
C(24)-O(3)-B-O(2)	120.8(2)	B-O(1)-C(6)-C(1)	1.3(3)
C(19)-O(4)-B-O(1)	122.2(2)	C(4)-C(5)-C(6)-O(1)	178.7(2)
C(19)-O(4)-B-O(3)	-1.0(2)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.5(4)
C(19)-O(4)-B-O(2)	-121.3(2)	O(2)-C(1)-C(6)-O(1)	-0.9(3)
C(1)-O(2)-B-O(1)	0.6(3)	C(2)-C(1)-C(6)-O(1)	-178.6(2)
C(1)-O(2)-B-O(3)	123.4(2)	O(2)-C(1)-C(6)-C(5)	178.3(2)
C(1)-O(2)-B-O(4)	-120.4(2)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	0.7(4)
B-O(2)-C(1)-C(2)	177.6(2)	C(13)-N(1)-C(7)-C(12)	35.9(3)
B-O(2)-C(1)-C(6)	0.2(3)	C(4)-N(1)-C(7)-C(12)	-152.4(2)
O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-177.4(2)	C(13)-N(1)-C(7)-C(8)	-145.2(2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.2(4)	C(4)-N(1)-C(7)-C(8)	26.5(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.5(4)	C(12)-C(7)-C(8)-C(9)	-1.6(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.7(4)	N(1)-C(7)-C(8)-C(9)	179.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)-N(1)	179.6(2)	C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.3(4)
C(7)-N(1)-C(4)-C(3)	-120.0(3)	C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	1.3(4)
C(13)-N(1)-C(4)-C(3)	51.9(3)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.5(4)

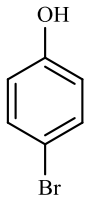
C(10)-C(11)-C(12)-C(7)	-1.4(4)
C(8)-C(7)-C(12)-C(11)	2.4(4)
N(1)-C(7)-C(12)-C(11)	-178.7(2)
C(7)-N(1)-C(13)-C(14)	-149.5(2)
C(4)-N(1)-C(13)-C(14)	38.7(3)
C(7)-N(1)-C(13)-C(18)	30.6(3)
C(4)-N(1)-C(13)-C(18)	-141.1(2)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	1.0(4)
N(1)-C(13)-C(14)-C(15)	-178.9(2)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-1.8(4)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	1.0(4)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.7(4)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-1.5(4)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	0.7(4)
N(1)-C(13)-C(18)-C(17)	-179.5(2)
B-O(4)-C(19)-C(20)	-178.1(3)
B-O(4)-C(19)-C(24)	1.2(3)
O(4)-C(19)-C(20)-C(21)	-179.8(2)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	0.9(4)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	0.7(4)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-1.1(4)
C(20)-C(21)-C(22)-N(2)	177.9(2)
C(31)-N(2)-C(22)-C(21)	-82.8(3)
C(25)-N(2)-C(22)-C(21)	111.1(3)
C(31)-N(2)-C(22)-C(23)	96.2(3)
C(25)-N(2)-C(22)-C(23)	-69.9(3)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.1(3)
N(2)-C(22)-C(23)-C(24)	-179.1(2)
B-O(3)-C(24)-C(23)	-179.0(2)
B-O(3)-C(24)-C(19)	0.2(3)
C(22)-C(23)-C(24)-O(3)	-179.1(2)
C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	1.8(3)
C(20)-C(19)-C(24)-O(3)	178.5(2)
O(4)-C(19)-C(24)-O(3)	-0.9(3)
C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	-2.2(4)
O(4)-C(19)-C(24)-C(23)	178.4(2)
C(31)-N(2)-C(25)-C(30)	120.7(3)
C(22)-N(2)-C(25)-C(30)	-73.3(3)
C(31)-N(2)-C(25)-C(26)	-60.7(3)
C(22)-N(2)-C(25)-C(26)	105.2(3)
C(30)-C(25)-C(26)-C(27)	0.2(4)
N(2)-C(25)-C(26)-C(27)	-178.4(2)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	0.4(4)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-0.6(5)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	0.4(5)
C(26)-C(25)-C(30)-C(29)	-0.4(4)
N(2)-C(25)-C(30)-C(29)	178.2(2)
C(28)-C(29)-C(30)-C(25)	0.2(5)
C(25)-N(2)-C(31)-C(36)	171.7(2)
C(22)-N(2)-C(31)-C(36)	6.3(3)
C(25)-N(2)-C(31)-C(32)	-11.9(3)
C(22)-N(2)-C(31)-C(32)	-177.4(2)
C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	0.4(3)
N(2)-C(31)-C(32)-C(33)	-176.0(2)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	0.7(4)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-0.9(4)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	0.1(4)
C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	1.0(4)
C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	-1.2(4)
N(2)-C(31)-C(36)-C(35)	175.2(2)
C(40)-N(5)-C(37)-N(3)	17.6(4)
C(41)-N(5)-C(37)-N(3)	-147.5(3)
C(40)-N(5)-C(37)-N(4)	-161.6(3)
C(41)-N(5)-C(37)-N(4)	33.3(4)
C(38)-N(4)-C(37)-N(5)	-162.5(2)
C(38)-N(4)-C(37)-N(3)	18.3(4)
C(39)-N(4)-C(37)-N(3)	-147.8(3)

7.2 Abkürzungsverzeichnis

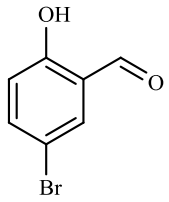
abs.	absolutiert
acac	Acetylaceton/at
AN	Acetonitril
Äquiv	Äquivalent
BASIL	Biphasic Acid Scavenging Utilizing Ionic Liquds
BMIM	1-Butyl-3-methylimidazolium
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
CP-MAS	Cross Polarisation Magic Angle Spinning
CV	Cyclovoltammetrie
d	Abstand
dba	Dibenzylidenaceton
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DSSC	Dye Sensitised Solar Cell
E	Energie
ee	enantiomeric excess
EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazolium
Ex-geschützt	Explosions-geschützt
FC	Ferrocen
Hex	Hexyl
HMIM	1-Hexyl-3-methylimidazolium
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
IL	Ionic Liquid
L	Ligand
LiTFSI	Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Mol/L
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation
Me	Methyl
MMIM	1-Methyl-3-methylimidazolium
MPN	3-Methoxypropionitril
$N_{11}N_{22}N_{2O1,2O1}$	*N*,*N*-Dimethyl-*N´*,*N´*-diethyl-*N´´*,*N´´*-bis(2-methoxyethyl)guanidinium
NHC	*N*-Heterocyclische Carbene
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
o	*ortho*
OAc	Acetat
Oct	Octyl
OFET	Organic Field Effect Transistor
OLED	Organic Light Emitting Diode
OPR	xerographic photoreceptors
OPV	Organic Photovoltaic
Ox	Oxidation

p	*para*
Pent	Pentyl
PEO	Poly(ethylenoxid)
PMIM	1-Pentyl-3-methylimidazolium
PPTS	Pyridinium-*p*-toluolsulfonat
PV	Photovoltaic
PVC	Polyvinylchlorid
R	Rest
Red	Reduktion
RT	Raumtemperatur
RTIL	Room Temperature Ionic Liquid
salen	N,N'-Bis(salicylidin)ethylendiamin
Schmp.	Schmelzpunkt
SILP	Supported Ionic Liquid Phase
spiro-OMeTAD	2,2´,7,7´-Tetrakis(*N*,*N*-di-(*p*-methoxyphenyl)amino)-9,9´-spirobifluoren
T_A	Anfangspunkttemperatur
T_B	Endpunkttemperatur
TBAF	Tetra-*n*-butylammoniumfluorid
TBAHFP	Tetra-*n*-butylammonium-hexafluorphosphat
TBDMS	*tert*-Butyldimethylsilyl
TBP	*tert*-Butylpyridin
t-Bu/*t*Bu	*tert*-Butyl
T_C	Mittenpunkttemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TSIL	Task Specific Ionic Liquid

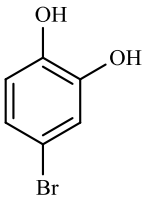
7.3 Strukturenverzeichnis



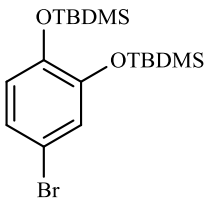
44



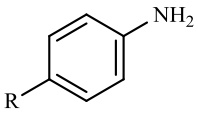
45



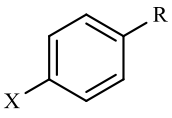
46



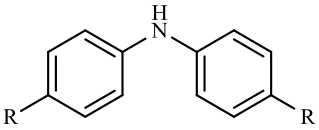
47



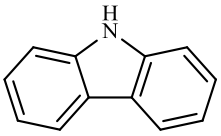
48a: R = OMe
48b: R = NMe_2
48c: R = OH



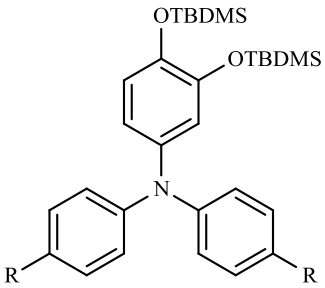
49a: R = OMe, X = Cl
49b: R = OMe, X = Br
49c: R = NMe_2, X = Br
49d: R = NMe_2, X = I



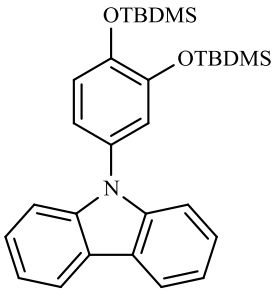
50a: R = H
50b: R = OMe
50c: R = NMe_2
50e: R = OH
50f: R = OTBDMS



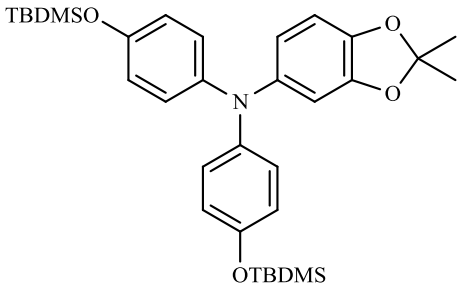
50d



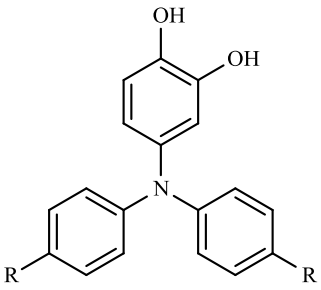
51a: R = H
51b: R = OMe
51c: R = NMe_2



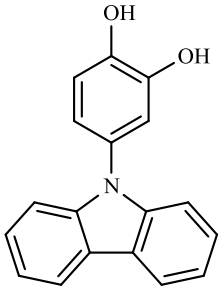
51d



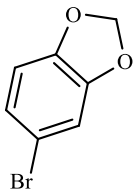
51e



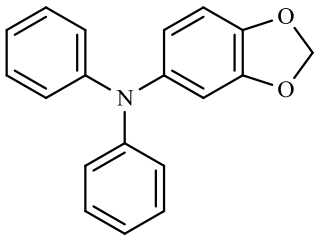
52a: R = H
52b: R = OMe
52c: R = NMe_2



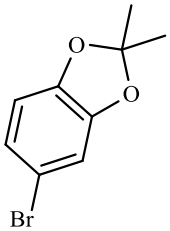
52d



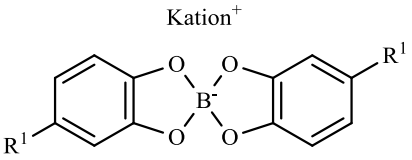
53



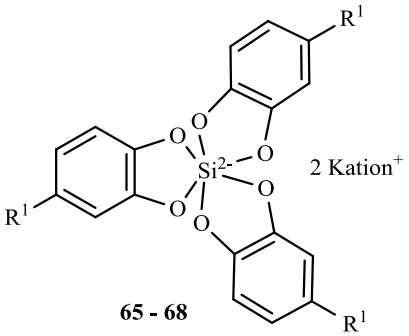
54



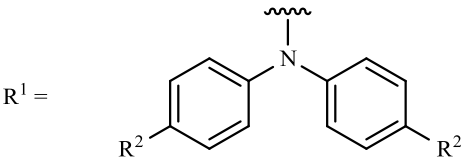
56



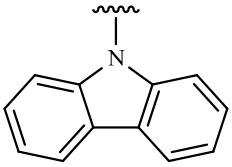
57 - 62



65 - 68

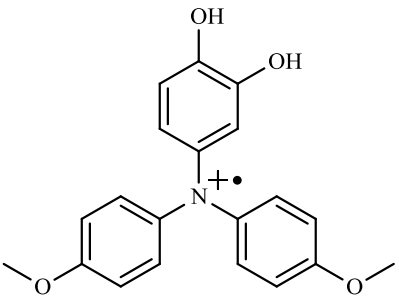


a: $R^2 = H$
b: $R^2 = OMe$
c: $R^2 = NMe_2$

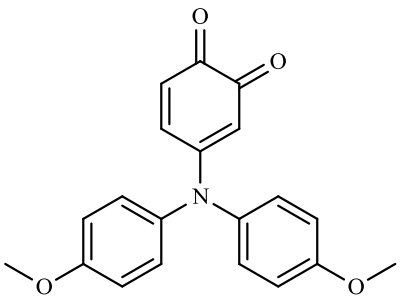


d

Salz	Kation	R^1
57a	Li	a
57b	Li	b
57d	Li	d
58a	NMe_4	a
58b	NMe_4	b
58c	NMe_4	c
58d	NMe_4	d
59a	NEt_4	a
59b	NEt_4	b
59c	NEt_4	c
59d	NEt_4	d
60a	Guanidinium	a
60b	Guanidinium	b
60c	Guanidinium	c
60d	Guanidinium	d
61a	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethyl-guanidinium	a
61b	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethyl-guanidinium	b
61c	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethyl-guanidinium	c
61d	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethyl guanidinium	d
62a	Pentaisopropylguanidinium	a
62b	Pentaisopropylguanidinium	b
63a	$N_{11}N_{22}N_{2O1,2O1}$	a
63b	$N_{11}N_{22}N_{2O1,2O1}$	b
64a	BMIM	a
64b	BMIM	b
64c	BMIM	c
64d	BMIM	d
65a	NMe_4	a
65b	NMe_4	b
66a	NEt_4	a
66b	NEt_4	b
67a	Guanidinium	a
67b	Guanidinium	b
68a	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethyl-guanidinium	a
68b	*N*,*N*,*N´*,*N´*-Tetramethyl-guanidinium	b



69



70

8 Literaturverzeichnis

[1] P. Wasserscheid, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 1, 52–63.

[2] P. Wasserscheid, *Nachrichten aus der Chemie* **2001**, 49.

[3] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123–150.

[4] B. O´Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737–739.

[5] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, *Nature* **1998**, 395, 583–585.

[6] J. Jia, K. Cao, P. Xue, Y. Zhang, H. Zhou, R. Lu, *Tetrahedron* **2012**, 68, 3626–3632.

[7] H. Zhao, C. Tanjutco, S. Thayumanavan, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 4421–4424.

[8] A. Baheti, P. Tyagi, K. R. J. Thomas, Y.-C. Hsu, J. T. Lin, *J. Phys. Chem.* **2009**, 113, 8541–8547.

[9] Z. Jiang, T. Ye, C. Yang, D. Yang, M. Zhu, C. Zhong, J. Qin, D. Ma, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 771–777.

[10] R. Wang, D. Liu, R. Zhang, L. Deng, J. Li, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 1411–1417.

[11] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, 302, 792–793.

[12] J. H. Davis, Jr., *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1072–1077.

[13] K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, 50, 351–356.

[14] C. Friedel, J. M. Crafts, *J. Prakt. Chem.* **1877**, 16, 233–237.

[15] J. S. Wilkes, *Green Chemistry* **2002**, 4, 73–80.

[16] C. Graenacher, *Cellulose Solution*, U.S. Patent 1943176, **1934**.

[17] F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 207–212.

[18] F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 203–206.

[19] V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3264–3265.

[20] R. J. Gale, B. Gilbert, R. a. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2728–2729.

[21] J. C. Nardi, C. L. Hussey, L. A. King, U.S. Patent 4122245, **1948**.

[22] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263–1264.

[23] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965–967.

[24] S. Lee, *Chem. Commun.* **2006**, 1049–1063.

[25] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, Ö. Hortaçsu, *J. of Supercritical Fluids* **2007**, 43, 150–180.

[26] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772–3789.

[27] P. Bonhôte, A.-P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168–1178.

[28] A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y.-M. Tan, T. Welton, J. A. Zoraa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3467–3472.

[29] H. Stegmann, A. Rohde, A. Reiche, A. Schnittke, H. Füllbier, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 379–383.

[30] C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 275–297.

[31] V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3930–3937.

[32] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, 439, 831–834.

[33] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta* **2000**, 357-358, 97–102.

[34] P. Wasserscheid, D. Gerhard, S. Himmler, S. Hörmann, P. S. Schulz, **2007**, 258–271.

[35] J. Fuller, R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 3881–3886.

[36] R. L. Perry, K. M. Jones, W. D. Scott, Q. Liao, C. L. Hussey, *J. Chem. Eng. Data* **1995**, 40, 615–619.

[37] W. A. Jacobs, M. Heidelberger, *J. Biol. Chem.* **1915**, 20, 659–683.

[38] G. Domagk, *Dtsch. Med. Wochenschr.* **1935**, 61, 829–832.

[39] J. Pernak, J. Rogoza, I. Mirska, *Eur. J. Med. Chem.* **2001**, 36, 313–320.

[40] K. J. Kulacki, G. a. Lamberti, *Green Chemistry* **2008**, 10, 104.

[41] M. Matzke, S. Stolte, K. Thiele, T. Juffernholz, J. Arning, J. Ranke, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, *Green Chemistry* **2007**, 9, 1198.

[42] J. Ranke, K. Mölter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastorff, *Ecotoxicol. Environ. Saf.***2004**, 58, 396–404.

[43] B. Jastorff, K. Mölter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schröder, et al., *Green Chemistry* **2005**, 7, 362.

[44] P. Stepnowski, a C. Składanowski, E. Łaczyńska, A. Ludwiczak, *Hum. Exp. Toxicol.* **2004**, 23, 513–517.

[45] R. F. Frade, C. A. Afonso, *Hum. Exp. Toxicol.* **2010**, 29, 1038–54.

[46] S. Stolte, J. Arning, U. Bottin-Weber, M. Matzke, F. Stock, K. Thiele, M. Uerdingen, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, *Green Chemistry* **2006**, 8, 621.

[47] N. Gathergood, P. J. Scammells, M. T. Garcia, *Green Chemistry* **2006**, 8, 156.

[48] J. R. Harjani, R. D. Singer, M. T. Garcia, P. J. Scammells, *Green Chemistry* **2008**, 10, 436.

[49] M. Deetlefs, K. R. Seddon, *Green Chemistry* **2010**, 12, 17–30.

[50] S. Zein El Abedin, K. S. Ryder, O. Höfft, H. K. Farag, *International Journal of Electrochemistry* **2012**, 2012, 1–2.

[51] T. Tsuda, C. L. Hussey, *Electrochem. Soc. Interface* **2007**, 16, 42–49.

[52] S. D. Chambreau, S. Schneider, M. Rosander, T. Hawkins, C. J. Gallegos, M. F. Pastewait, G. L. Vaghjiani, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 7816–7824.

[53] C. L. Hussey, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1763–1772.

[54] H. Gao, B. Han, J. Li, T. Jiang, Z. Liu, W. Wu, Y. Chang, J. Zhang, *Synth. Commun.* **2004**, 34, 3083–3089.

[55] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 108–126.

[56] C. Hetz, Masterarbeit, Universität Ulm, **2012**.

[57] H. Zhao, S. V Malhotra, *Aldrichim. Acta* **2002**, 35, 75–83.

[58] D. E. Kaufmann, M. Nouroozian, H. Henze, *Synlett* **1996**, 1091–1092.

[59] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1017–1025.

[60] A. J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Org. Lett.* **1999**, 1, 997–1000.

[61] C. E. Song, E. J. Roh, *Chem. Commun.* **2000**, 2, 837–838.

[62] D. A. Jaeger, E. Tucker, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1785–1788.

[63] C. E. Song, W. H. Shim, E. J. Roh, S. Lee, J. H. Choi, *Chem. Commun.* **2001**, 1122–1123.

[64] K. R. Seddon, *Nature Mater.* **2003**, 2, 363–365.

[65] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3825–3831.

[66] B. Weyershausen, K. Lehmann, *Green Chem.* **2005**, 7, 15–19.

[67] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 695–706.

[68] C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12932–12933.

[69] A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, R. van Hal, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 826–830.

[70] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7901–7902.

[71] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5969–5970.

[72] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1348–1350.

[73] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3609–3612.

[74] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 805–818.

[75] B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7369–7370.

[76] R. Faust, B. Göbelt, *J. prakt. Chem.* **1998**, 340, 90–93.

[77] J. McNulty, S. Cheekoori, T. P. Bender, J. A. Coggan, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2007, 1423–1428.

[78] J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7215–7216.

[79] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–348.

[80] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2010**.

[81] H.-G. Wagemann, H. Eschrich, *Photovoltaik*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2010**.

[82] A. Hinsch, W. Veurman, H. Brandt, R. Loayza Aguirre, K. Bialecka, K. Flarup Jensen, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2011**, 20, 698–710.

[83] Q. Yu, Y. Wang, Z. Yi, N. Zu, J. Zhang, M. Zhang, P. Wang, *ACS Nano* **2010**, 4, 6032–6038.

[84] "http://www.g24i.com/pages,graetzel-solar-bag,90.html," aufgerufen am 18.12.2012 um 12:15 Uhr.

[85] "http://www.g24i.com/pages,g24i-wireless-keyboard,109.html," aufgerufen am 18.12.2012 um 12:20 Uhr.

[86] F. Labat, T. Le Bahers, I. Ciofini, C. Adamo, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 1268–1277.

[87] B. E. Hardin, H. J. Snaith, M. D. McGehee, *Nature Photon.* **2012**, 6, 162–169.

[88] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595–6663.

[89] A. F. Nogueira, C. Longo, M.-A. De Paoli, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1455–1468.

[90] B. Li, L. Wang, B. Kang, P. Wang, Y. Qiu, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2006**, 90, 549–573.

[91] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3099–3108.

[92] H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito, Y. Miyazaki, *Chem. Lett.* **2001**, 26–27.

[93] Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, C. Klein, W. H. Ang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10407–10409.

[94] H. Wu, Z. Lv, S. Hou, X. Cai, D. Wang, H. Kafafy, Y. Fu, C. Zhang, Z. Chu, D. Zou, *Journal of Power Sources* **2013**, 221, 328–333.

[95] M. Gorlov, L. Kloo, *Dalton Trans.* **2008**, 2655–2666.

[96] Q. Dai, D. B. Menzies, D. R. MacFarlane, S. R. Batten, S. Forsyth, L. Spiccia, Y.-B. Cheng, M. Forsyth, *C. R. Chimie* **2006**, 9, 617–621.

[97] H. Paulsson, A. Hagfeldt, L. Kloo, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 13665–13670.

[98] H. Paulsson, L. Kloo, A. Hagfeldt, G. Boschloo, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 586, 56–61.

[99] R. E. Ramírez, L. C. Torres-González, E. M. Sánchez, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, B229.

[100] H. Santa-Nokki, S. Busi, J. Kallioinen, M. Lahtinen, J. Korppi-Tommola, *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, 186, 29–33.

[101] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, S. Yoshida, M. Haruki, K. Hanabusa, H. Shirai, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 12809–12815.

[102] Y. Ren, Z. Zhang, E. Gao, S. Fang, S. Cai, *J. Appl. Electrochem.* **2001**, 31, 445–447.

[103] M. G. Kang, K. M. Kim, K. S. Ryu, S. H. Chang, N.-G. Park, J. S. Hong, K.-J. Kim, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 151, E257–E260.

[104] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, *Nature Mater.* **2003**, 2, 402–407.

[105] N. Mohmeyer, D. Kuang, P. Wang, H.-W. Schmidt, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2978–2983.

[106] W. Kubo, Y. Makimoto, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **2002**, 31, 948–949.

[107] M. Wang, X. Xiao, X. Zhou, X. Li, Y. Lin, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2007**, 91, 785–790.

[108] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1166–1167.

[109] T. Kato, T. Kado, S. Tanaka, A. Okazaki, S. Hayase, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A626–A630.

[110] K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **1997**, 471–472.

[111] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.-L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18042–18045.

[112] H. J. Snaith, A. J. Moule, C. Klein, K. Meerholz, R. H. Friend, M. Grätzel, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3372–3376.

[113] J. Wu, Z. Lan, S. Hao, P. Li, J. Lin, M. Huang, L. Fang, Y. Huang, *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80, 2241–2258.

[114] E. Hendrickx, B. D. Guenther, Y. Zhang, J. F. Wang, K. Staub, Q. Zhang, S. R. Marder, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Chem. Phys.* **1999**, 245, 407–415.

[115] Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 953–1010.

[116] D. Xu, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 53304–53304–3.

[117] J. C. Ribierre, T. Aoyama, T. Kobayashi, T. Sassa, T. Muto, T. Wada, *J. Appl. Phys.* **2007**, 102, 33106–33106–5.

[118] K. Sreenath, C. V. Suneesh, K. R. Gopidas, R. A. Flowers, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 6477–6483.

[119] N. Satoh, J.-S. Cho, M. Higuchi, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8104–5.

[120] M. Thelakkat, C. Schmitz, C. Hohle, P. Strohriegl, H.-W. Schmidt, U. Hofmann, S. Schloter, D. Haarer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 1693–1698.

[121] B. a Kamino, B. Mills, C. Reali, M. J. Gretton, M. a Brook, T. P. Bender, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 1663–1674.

[122] H. Kunkel, Dissertation, Universität Ulm, **2008**.

[123] P. Fackler, Diplomarbeit, Universität Ulm, **2009**.

[124] T. V. Hansen, L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 3357–3358.

[125] N. Schweigert, A. J. B. Zehnder, R. I. L. Eggen, *Environ. Microbiol.* **2001**, 3, 81–91.

[126] M. R. Netherton, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2001**, 3, 4295–4298.

[127] J. P. Wolfe, H. Tomori, J. P. Sadighi, J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1158–1174.

[128] K. H. Hoi, S. Çalimsiz, R. D. J. Froese, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 145–151.

[129] T. Yang, B. P. Cho, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 7549–7552.

[130] A. K. Sinhababu, M. Kawase, R. T. Borchardt, *Synthesis* **1988**, 1988(9), 710–712.

[131] K. Suzuki, Y. Hori, T. Kobayashi, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 652–656.

[132] R. Schor, Bachelorarbeit, Universität Ulm, **2010**.

[133] M. Node, K. Nishide, K. Fuji, E. Fujita, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4275–4277.

[134] F. L. Benton, T. E. Dillon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 1128–1129.

[135] S. Kienle, Bachelorarbeit, Universität Ulm, **2010**.

[136] M. Watanabe, M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 481–483.

[137] T. Miyazaki, N. Masakazu, M. Naoki, *Catalyst for Producing Arylamine and Process for Producing Arylamine by Means Thereof*, U.S. Patent 20070282111, **2007**.

[138] B. A. Kamino, J. B. Grande, M. A. Brook, T. P. Bender, *Org. Lett.* **2011**, 13, 154–157.

[139] F. Schneider, *Chem. Ber.* **1899**, 32, 689.

[140] J. Barthel, M. Wühr, R. Buestrich, H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 2527–2531.

[141] H. Nöth, J. Knizek, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 614-615, 168–187.

[142] J. Muzart, *Synthesis* **1982**, 1982, 60–61.

[143] A. Citterio, F. Minisci, E. Vismara, *J. Org. Chem.* **1982**, 2909, 81–88.

[144] D. F. Evans, J. Parr, E. N. Coker, *Polyhedron* **1990**, 9, 813–823.

[145] M. J. Caulfield, T. Russo, D. H. Solomon, *Aust. J. Chem.* **2001**, 54, 375–381.

[146] J. V. Kingston, B. Vargheese, M. N. S. Rao, *Main Group Chemistry* **2000**, 3, 79–90.

[147] H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1942**, 250, 127–144.

[148] H. R. Allcock, T. A. Nugent, L. A. Smeltz, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1972**, 2, 97–104.

[149] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, Hanser, München, **2003**.

[150] W. Clegg, A. J. Scott, F. J. Lawlor, N. C. Norman, T. B. Marder, C. Dai, P. Nguyen, *Acta Cryst.* **1998**, 54, 1875–1880.

[151] H. Murata, P. M. Lahti, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 4974–4977.

[152] M. Petri, Dissertation, Universität Ulm, **2003**.

[153] Y. Zhao, K. Jiang, W. Xu, D. Zhu, *Tetrahedron* **2012**, 68, 9113–9118.

[154] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2367–2371.

[155] G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1819–1826.

[156] W. A. Vallejo, C. A. Quiñones, J. Hernandez, *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, **2011**.

[157] W. L. F. Armarego, C. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann, Cornwall, Great Britain, **2003**.

[158] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512–7515.

[159] T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnet, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, 253–266.

Die Danksagung wurde aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

Der Lebenslauf wurde aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

Wissenschaftliche Präsentationen

Triarylaminfunktionalisierte Borate – Neuartige Anionen in ionischen Flüssigkeiten, C. Schimpp, G. Maas, IMSAT-10, Bartholomä **2011**, Posterbeitrag.

Neuartige Anionen in ionischen Flüssigkeiten für den Einsatz in farbstoffsensibilisierten Solarzellen, C. Schimpp, G. Maas, 1. Netzwerktreffen zum Forschungsprogramm Organische Photovoltaik & Farbstoffsolarzellen der Baden-Württemberg Stiftung gGmbH, Karlsruhe **2012**, Posterbeitrag.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Christoph Schimpp