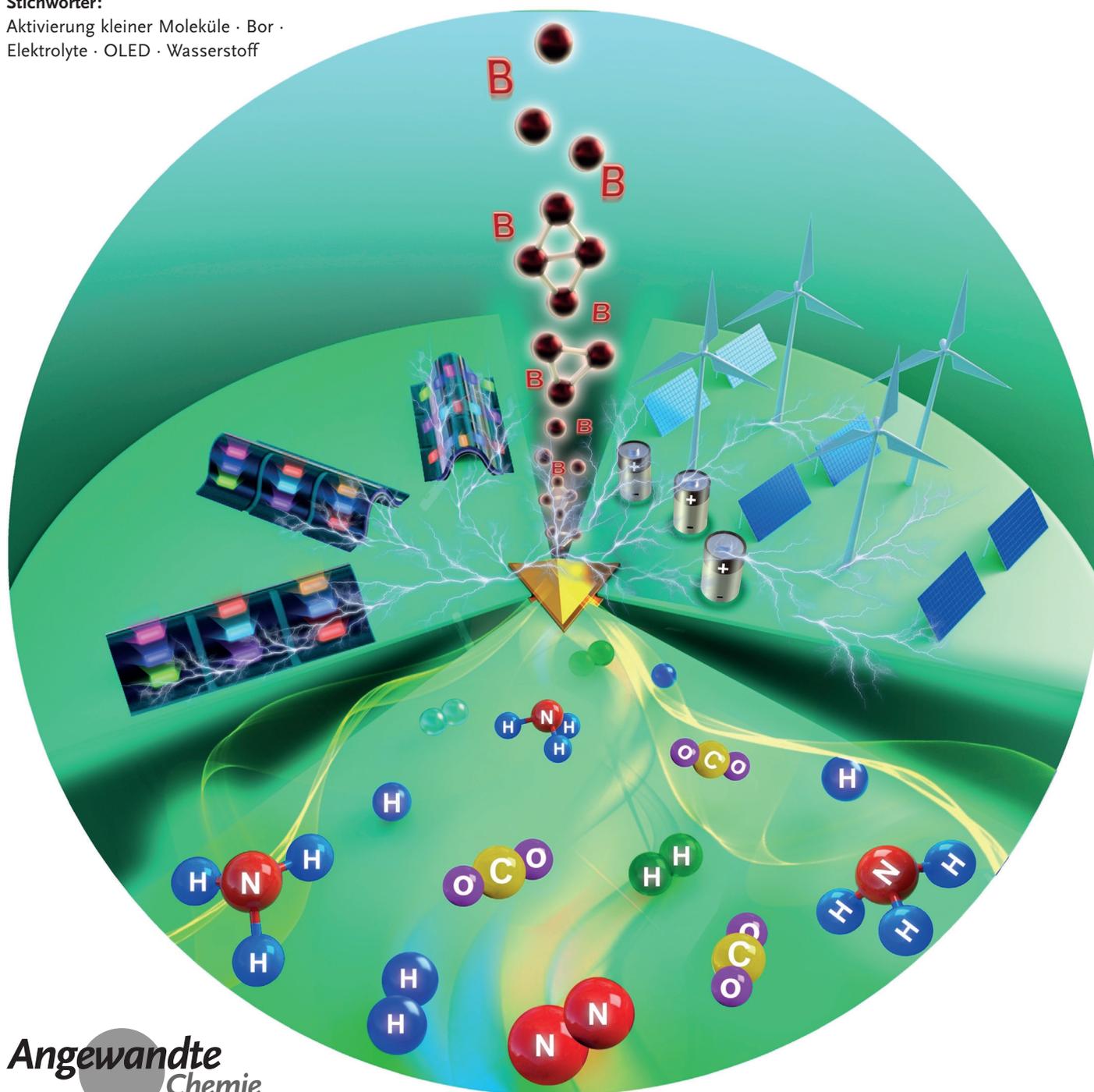


Borchemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 8800–8816Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.201911108Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.201911108**Bor in energiebezogenen Prozessen und Anwendungen***Zhenguo Huang,* Suning Wang,* Rian D. Dewhurst, Nikolai V. Ignat'ev, Maik Finze* und Holger Braunschweig****Stichwörter:**Aktivierung kleiner Moleküle · Bor ·
Elektrolyte · OLED · Wasserstoff

Direkt an der Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen angesiedelt, nimmt das Element Bor eine einzigartige Position im Periodensystem ein. Diese besondere Stellung ermöglicht eine enorme Vielfalt an chemischen Reaktionen und Anwendungen. Auch in Hinblick auf die stetig steigende Nachfrage an erneuerbaren und sauberen Energien bzw. energieeffizienten Prozessen ist das Element Bor mehr und mehr in den Fokus der energiebezogenen Forschung gerückt und umfasst mittlerweile Bereiche wie 1) die Aktivierung und Synthese kleiner energiereicher Moleküle, 2) die Speicherung von chemischer und elektrischer Energie und 3) die Umwandlung von elektrischer Energie zu Licht. Diese Anwendungen basieren hierbei auf den besonderen Eigenschaften des Elements Bor, d. h. vor allem auf dessen Elektronenmangel in Verbindung mit der Gegenwart eines unbesetzten *p*-Orbitals, was die Ausbildung unzähliger Verbindungen mit gezielt beeinflussbaren chemischen und physikalischen Eigenschaften ermöglicht. So erreicht Bor beispielsweise mit vier kovalenten Bindungen und einer negativen Ladung relativ einfach ein Elektronenoktett, wodurch die Verbindungsklasse der Boratanionen zugänglich wird, welche eine außergewöhnlich hohe chemische und elektrochemische Stabilität aufweisen. Besonders hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang die synthetisch wertvolle Klasse der schwach-kordinierenden Anionen. Dieser Aufsatz soll die Bedeutung von Borverbindungen für energiebezogene Prozesse und Anwendungen verdeutlichen und fasst die Fortschritte der letzten Jahre auf diesem Gebiet zusammen.

1. Einleitung

Das Element Bor erregt auf dem Gebiet der energiebezogenen Forschung momentan großes Aufsehen. Die bahnbrechenden Erkenntnisse der letzten Jahre in der Grundlagenforschung und der Synthese ungewöhnlicher Moleküle haben dazu geführt, dass Borverbindungen mittlerweile eine bedeutende Rolle in wichtigen Anwendungsbereichen wie beispielsweise die Aktivierung kleiner Moleküle zur Brennstoffsynthese, organische Leuchtdioden (OLEDs), Wasserstoffherzeugung und -speicherung und Elektrolytmaterialien einnehmen. Diese Vielfalt ist hierbei eng mit den einzigartigen Eigenschaften des Elements Bor selbst und dessen elektronischer Struktur verknüpft. Aufgrund des inhärenten Elektronenmangels agieren Verbindungen des Bors z. B. meist als Elektrophile und/oder Lewis-Säuren.^[1] Unter bestimmten Umständen kann das Boratom jedoch auch negativ geladen oder polarisiert vorliegen, was mit nukleophilen bzw. Lewis-basischen Eigenschaften einhergeht.^[2] Diese Flexibilität ermöglicht eine enorme Bandbreite an Verbindungstypen mit Eigenschaften, die gezielt den Bedürfnissen der entsprechenden Anwendung angepasst werden können. So vermögen die Elemente Bor und Wasserstoff eine Vielzahl an Boranen und Anionen mit hohem Wasserstoffanteil auszubilden, was diese Verbindungsklasse für eine Anwendung als Wasserstoffspeichermedium prädestiniert.^[3] Im Gegensatz dazu macht die geringe Kationenaffinität von sperrigen, unsymmetrischen Boratanionen und anionischen Borclustern

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8883
2. Fortschritte in der Aktivierung kleiner Moleküle durch molekulare Borspezies	8884
3. Borverbindungen als Wasserstoffspeichermaterialien	8887
4. Boratanionen und anionische Borcluster als Bausteine für energiebezogene Materialien	8890
5. Borverbindungen in OLEDs	8893
6. Schlussfolgerungen und Ausblick	8895

diese zu äußerst wichtigen Bausteinen für elektrochemische Vorrichtungen.^[4]

Dieser Aufsatz beleuchtet das riesige Potential des Elements Bor in energiebezogenen Forschungsgebieten und die enorme Bedeutung borhaltiger Verbindungen für derartige Prozesse. Der Fokus liegt hierbei auf der Verwendung von Borverbindungen zur Aktivierung kleiner Moleküle, als

[*] Prof. Dr. Z. Huang
School of Civil & Environmental Engineering
University of Technology Sydney
81 Broadway, Ultimo, NSW, 2007 (Australien)
E-Mail: zhengo.huang@uts.edu.au

Prof. Dr. S. Wang
Department of Chemistry, Queen's University
Kingston, Ontario, K7L 3N6 (Kanada)
E-Mail: Sw17@queensu.ca

Dr. R. D. Dewhurst, Dr. N. V. Ignat'ev, Prof. Dr. M. Finze,
Prof. Dr. H. Braunschweig
Institute for Inorganic Chemistry
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland),
und

Institute for Sustainable Chemistry & Catalysis with Boron (ICB)
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: maik.finze@uni-wuerzburg.de
h.braunschweig@uni-wuerzburg.de

Dr. N. V. Ignat'ev
Merck KGaA, 64293 Darmstadt (Deutschland)

 Die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors ist unter <https://doi.org/10.1002/ange.201911108> zu finden.

 © 2019 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Wasserstoffspeichermedium und in OLEDs, wobei jedes Themengebiet mit einer kurzen Einleitung beginnt. Anschließend folgt eine detaillierte Diskussion ausgewählter, aktueller Beispiele sowie ein kurzer Ausblick. Im Gegensatz zu kohlenstoffbasierten Materialien, welche im Hinblick auf energiebezogene Anwendungen umfassend untersucht wurden, hat das Element Bor bislang vergleichsweise wenig Aufmerksamkeit erfahren. Vermutlich ist dieses Defizit darauf zurückzuführen, dass Morphologie, Struktur und somit auch Eigenschaften für Materialien auf Kohlenstoffbasis deutlich leichter zu steuern sind als für Bor. Hier versuchen wir nun, den besonderen Einfluss des Elements Bor für die Entwicklung von effizienten und ökonomischen Methoden und Materialien im Hinblick auf zukünftige Anforderungen und Herausforderungen im Energiesektor zu skizzieren.

2. Fortschritte in der Aktivierung kleiner Moleküle durch molekulare Borspezies

Die Reaktion von Übergangsmetallkomplexen mit molekularem Wasserstoff ist von grundlegender Bedeutung für die Entwicklung und das Verständnis von katalytischen Prozessen. Im Gegensatz dazu war man lange der Auffassung, dass Verbindungen der Hauptgruppenelemente unter milden Bedingungen nicht zur Reaktion mit H_2 befähigt sind. Diese Lehrmeinung wurde Mitte der 2000er Jahre jedoch ein-drucksvoll von mehreren Arbeitsgruppen widerlegt und es

wurden die ersten unkatalysierten Reaktionen von Hauptgruppenelementverbindungen mit H_2 unter Normalbedingungen für Digermine (2005),^[5] amphiphile Phosphan/Boran-Verbindungen (2006)^[6] und cyclische (Alkyl)(amino)carbene (2007) vorgestellt.^[7]

Die Gegenwart von besetzten und unbesetzten Orbitalen auf engstem Raum und deren geringe energetische Separierung wird als die Schlüsseleigenschaft von Übergangsmetallen angesehen, welche eine Wechselwirkung und Aktivierung von kleinen, relativ inerten Molekülen überhaupt erst ermöglicht. Ein 2010 in *Nature* erschienener Kurzaufsatz von Power mit dem Titel „Main-group elements as transition metals“ hat dieses Konzept für Hauptgruppenelementverbindungen aufgegriffen und auf Parallelen zwischen Übergangsmetallen und niedervalenten bzw. mehrfach-gebundenen Hauptgruppenspezies im Hinblick auf die Anordnung von relevanten besetzten und unbesetzten Orbitalen hingewiesen.^[8] Der Weitblick dieses Übersichtsartikels wurde in der Zwischenzeit insbesondere auch durch die zahlreichen Fortschritte auf dem Gebiet der niedervalenten Borchemie demonstriert. Verschiedene Möglichkeiten von niedervalentem Bor, das Verhalten von Übergangsmetallkomplexen erfolgreich nachzuahmen, haben wir kürzlich im Rahmen eines Übersichtsartikels in *Chemical Reviews* mit Fokus auf der Aktivierung kleiner Moleküle zusammengefasst.^[9]

Hier geben wir nun einen kurzen Überblick über das Potential von niedervalenten Borverbindungen zur (kooperativen) Aktivierung von kleinen Molekülen mit Relevanz in



Zhenguo Huang promovierte an der Universität Wollongong (Australien) und hat momentan eine Stelle als Associate Professor an der University of Technology Sydney inne. Seine Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit dem Element Bor im Zusammenhang mit Energieumwandlung und -speicherung, inklusive Wasserstoffspeichermedien, Elektrolyten und borhaltigen 2D-Nanoschichten für die Katalyse. Für seine Forschung wurde er unter anderem mit dem Discovery Early Career Research Award sowie einer Förderung im Rahmen des Future Fellowships-

Programm des australischen Forschungsrats und einem Humboldt-Forschungsstipendium ausgezeichnet.



Suning Wang promovierte an der Yale University (USA) und hat zurzeit eine Professur an der Queen's University in Kanada inne (Department of Chemistry). Auf dem Forschungsgebiet der Borchemie (insbesondere optoelektronische Materialien auf Borbasis und Photochemie von Borverbindungen) nimmt sie eine international führende Position ein. Sie ist Mitglied der Royal Society of Canada und der Royal Society of Chemistry (UK).



Rian Dewhurst promovierte 2006 an der Australian National University unter der Leitung von Prof. Anthony F. Hill. Nach einem Postdoktorat an der University of California, Riverside (Prof. Guy Bertrand), verschlug es ihn als Alexander von Humboldt-Postdoktorant an die Julius-Maximilians-Universität Würzburg (Prof. Holger Braunschweig). Seit 2014 ist er als Akademischer Rat am Institut für Anorganische Chemie und dem Institut für nachhaltige Chemie und Katalyse mit Bor (ICB) an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg tätig.



Nikolai V. Ignat'ev (Ignatiev, Ignatyev), geboren 1950 in der Region Pskov (Russland), promovierte 1980 am Institut für Organische Chemie in Kiev (Ukraine) und hat dort 1988 eine Anstellung als Wissenschaftlicher Mitarbeiter angenommen. Zwischen 1994 und 2000 war er Gastwissenschaftler bei Prof. Peter Sartori an der Universität Duisburg. Seit 2000 ist er bei der Merck KGaA (Darmstadt) beschäftigt, anfangs als Wissenschaftlicher Mitarbeiter und seit 2015 als Fachberater. Seine Forschungsinteressen umfassen die Chemie und Elektrochemie von Organofluorverbindungen, die elektrochemische Fluorierung, die Katalyse von Brønsted- und Lewis-Säuren, ionische Flüssigkeiten sowie schwachkoordinierende Anionen.

den Bereichen Katalyse und nachhaltige Nutzung von Energie und Ressourcen. Momentan sind vor allem die drei folgenden Verbindungstypen hierfür geeignet (Abbildung 1): 1) heterodinukleare Spezies, speziell frustrierte Lewis-Paare (FLPs), deren Wirkungsweise auf dem Zusammenspiel einer

Lewis-aziden Borkomponente mit einer Lewis-Base basiert; 2) homodinukleare Spezies mit zwei direkt-verknüpften Boratomen wie Diborane, Diborene und Diborine; 3) Spezies mit einem aktivem Borzentrum, d. h. einwertige, zweifach-kordinierte Borylene.

Lewis-Diagramm: Relevante Orbitale:

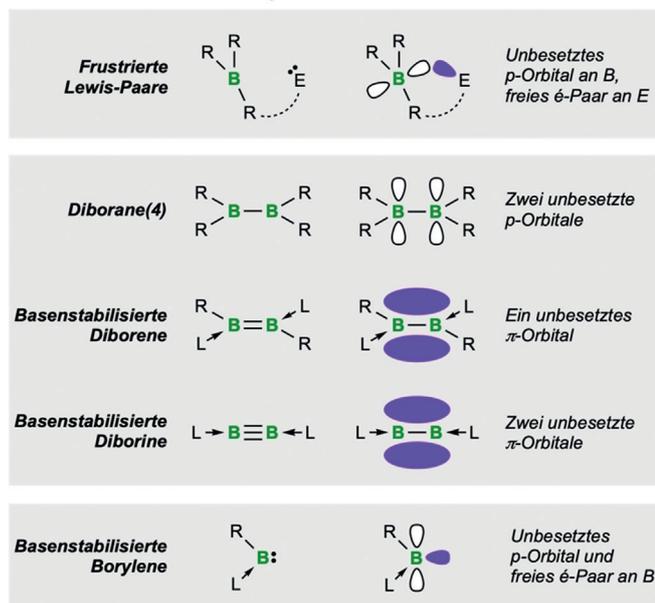


Abbildung 1. Schematische Darstellung der in diesem Abschnitt beschriebenen Typen molekularer Borverbindungen.



Maik Finze studierte Chemie an den Universitäten Hannover und Stanford und promovierte 2004 unter der Anleitung von Prof. H. Willner (Universitäten Duisburg-Essen/Wuppertal/Hannover). 2004 begann er, seine eigenen Forschungsinteressen an der Universität Düsseldorf auf dem Gebiet der Bor- und Fluorchemie zu verfolgen. Seit 2011 ist er Lehrstuhlinhaber am Institut für Anorganische Chemie sowie stellvertretender Leiter des Instituts für nachhaltige Chemie und Katalyse mit Bor (ICB) an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.



Holger Braunschweig studierte Chemie an der RWTH Aachen, an welcher er auch unter der Leitung von Prof. P. Paetzold promovierte und habilitierte. Nach einem Postdoktorat bei Prof. Michael Lappert, FRS, an der Universität Sussex übernahm er eine Dozentenstelle am Imperial College in London. Momentan ist er Professor am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Institutsvorstand, Mitglied des Senats sowie Direktor des Instituts für nachhaltige Chemie und Katalyse mit Bor (ICB).

2.1. Kooperative, heterodinukleare Aktivierungsprozesse: Kombination von Bor mit einer Lewis-Base

Das Konzept der frustrierten Lewis-Paare hat Wissenschaftler auch über die Grenzen der Chemie hinaus in den Bann gezogen, was durch die Vielzahl an Übersichtsartikeln und Buchveröffentlichungen zu diesem Themengebiet unterstrichen wird.^[10] Hierbei geht die Entwicklung der FLP-Chemie auf die Arbeiten von Stephan zur reversiblen H₂-Spaltung über ein Phosphan/Boran-System zurück (2006).^[6] Seither wurde die FLP-Strategie erfolgreich auf die Aktivierung weiterer kleiner Moleküle wie CO₂, CO, N₂O, NO, SO₂, Silane, Hydroborane, Alkene, Diene, Cycloalkane und Alkine ausgeweitet. Kürzlich erschienene Berichte über Reaktionen von stark Lewis-aziden Boranen mit N₂-haltigen Molekülen, d. h. mit Übergangsmetall-N₂-Komplexen^[11] und Diazoalkanen,^[12] haben zudem vermehrt zu Spekulationen über die Möglichkeit einer FLP-basierten N₂-Aktivierung geführt.^[13] Mit der richtigen Kombination aus Lewis-Säure und Lewis-Base erscheint dieses Ziel als durchaus realistisch, wobei bislang noch keinerlei konkrete Anhaltspunkte hierfür in der Literatur beschrieben wurden.

Der fortgeschrittene Entwicklungsstand und die offensichtliche Eignung dieser Systeme für die Aktivierung kleiner Moleküle macht FLPs aktuell wohl zur wichtigsten Klasse von Borverbindungen für katalytische Anwendungen. Das FLP-Konzept wurde erstmalig erfolgreich für die katalytische Hydrierung einfacher ungesättigter Funktionalitäten (C=C, C=N, C=O) eingesetzt, konnte mittlerweile jedoch auf weitere katalytische Prozesse wie die Borylierung von S-H-Bindungen, verschiedene Cyclisierungsreaktionen, die Reduktion von CO mit Synthesegas und die Hydrierung von CO₂ übertragen werden. Durch Effizienzsteigerung^[14] sowie Entwicklung Wasser-tolerierender (A, Abbildung 2)^[15] und hoch enantioselektiver Protokolle^[16] gewinnen FLP-katalysierte Prozesse zudem immer mehr an Attraktivität. Der vielleicht erstaunlichste Fortschritt auf dem Gebiet der FLP-Katalyse ist die von Fontaine entwickelte intramolekulare Aktivierung und Borylierung von sp²-C-H-Bindungen in Heteroarenen.^[17] Unter Verwendung eines intramolekularen FLP-Katalysators mit 1-Amino-2-borylbenzol-Rückgrat gelang die effiziente Borylierung einer Reihe an elektronenreichen Heteroarenen mit ausgezeichneten Ausbeuten. Die Weiterentwicklung dieses Prozesses ermöglichte sogar die Realisierung von luft- und feuchtigkeitsstabilen sowie Festkörper-immobilisierten Katalysatorvorstufen (A, Abbildung 2). Katalytische Prozesse auf Grundlage intermolekularer C-H-Aktivierungen gehören wohl zu den erstrebenswertesten Zielen der modernen Chemie, sind experimentell jedoch sehr schwer zu verwirklichen. Gerade deshalb sind die kürzlich erzielten Fortschritte der FLP-Chemie als äußerst vielversprechend zu bewerten.

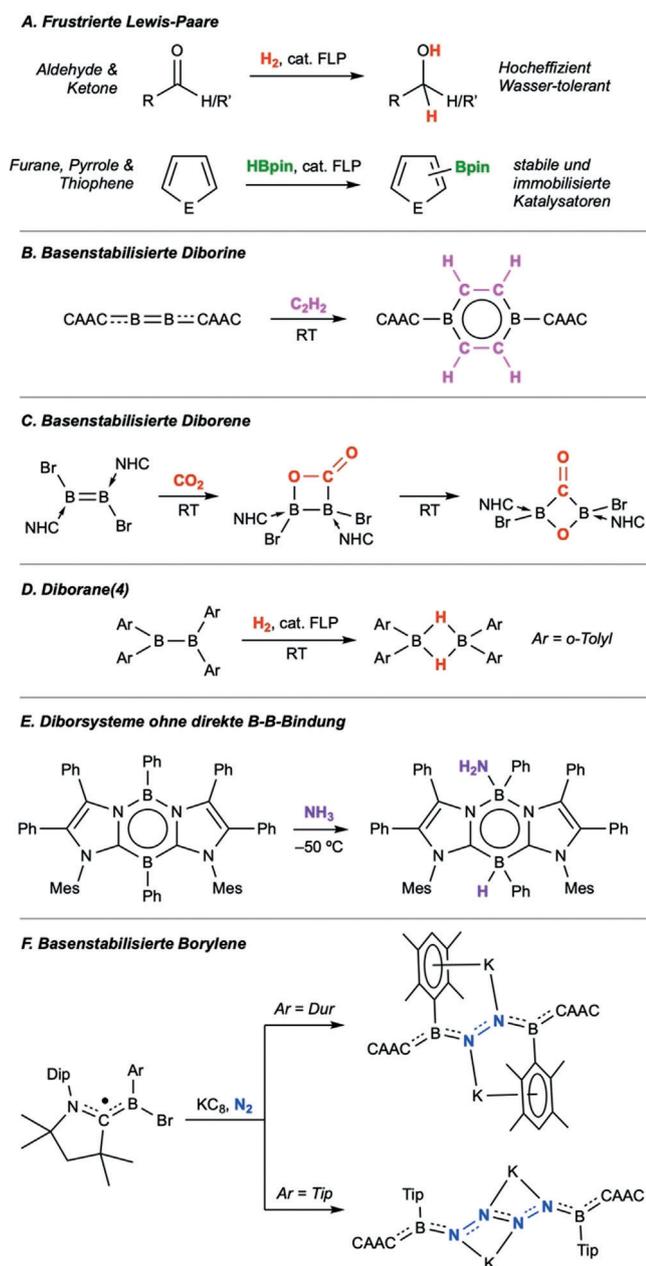


Abbildung 2. Ausgewählte Highlights auf dem Gebiet der Aktivierung kleiner Moleküle durch Borverbindungen. NHC = N-heterocyclisches Carben, CAAC = cyclisches (Alkyl) (amino)carben, Dur = 2,3,5,6-Tetra-methylphenyl, Tip = 2,4,6-Triisopropylphenyl.

2.2. Kooperative, homodinukleare Aktivierungsprozesse: Systeme mit B-B-Bindungen

Auf den ersten Blick erscheinen Verbindungen mit B-B-Einfach-, B=B-Doppel- oder B \equiv B-Dreifachbindung^[18] nicht gerade als Reagenzien der Wahl für die Aktivierung kleiner Moleküle. Voraussetzung für eine erfolgreiche Bindungsspaltung ist üblicherweise die Gegenwart eines unbesetzten Orbitals auf Seite des Aktivierungsreagenzes, welches Elektronendichte aus der zu spaltenden Bindung aufzunehmen vermag. Im Gegensatz zu den FLP-basierten Systemen (siehe Abschnitt 2.1) und Borylenen (siehe Abschnitt 2.3) verfügen

basenstabilisierte Diborene und Diborine jedoch über keine unbesetzten p-Orbitale. Dass diese dennoch für Aktivierungsprozesse geeignet sind, ist auf die Existenz anderer unbesetzter Orbitale zurückzuführen, die prinzipiell Elektronendichte von einem Reaktionspartner, d.h. in diesem Fall von kleinen Molekülen, aufnehmen können. Hierzu zählen unter anderem antibindende π^* (BB)-Orbitale und teilweise unbesetzte p-Orbitale von direkt gebundenen π -Akzeptorliganden (z. B. cyclische (Alkyl)(amino)carbene; CAACs).

Eine Möglichkeit, das Potential einer Verbindungsklasse zur Aktivierung kleiner Moleküle abzuschätzen, ist die Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid. Hierbei zeigen Diborene und Diborine ein außergewöhnlich breites Spektrum an Reaktivitäten. Neben der Fixierung von CO sind diese reaktiven Spezies in der Lage, CO zu reduzieren und gar zu spalten.^[19] Weiterhin gehen Diborine Hydrierungsreaktionen ein,^[20] wenn auch oft eher widerwillig, und aktivieren die C-H-Bindungen von Aceton^[21] sowie die C-C-Bindungen von Alkinen (**B**, Abbildung 2).^[22] Die Reaktivität von Diborenen ist bei einigen Gesichtspunkten sogar noch höher als die der Diborine und umfasst Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf (Diene)^[23] und die Fixierung von CO₂ unter Spaltung einer der C=O-Bindungen (**C**, Abbildung 2).^[24]

Interessanterweise wächst in den letzten Jahren auch die Anzahl an borbasierten Systemen, die lediglich über B-B-Einfachbindungen bzw. zwei nicht direkt verknüpfte Borzentren verfügen, für die Aktivierung kleiner Moleküle. Klassische Diborane(4) zeigen hierbei entgegengesetzte elektronische Voraussetzungen wie Diborene und Diborine, d.h. sie verfügen über unbesetzte p-Orbitale, besitzen jedoch keine besetzten π -Orbitale bzw. keine freien Elektronenpaare wie die anderen hier diskutierten Spezies. Aus diesem Grund ist es eher überraschend, dass auch Systeme mit B-B-Einfachbindung zur Aktivierung von H₂ (und CO) befähigt sind. Eine derartige Reaktivität wurde beispielsweise für ein Tetraaryldiboran(4) (**D**, Abbildung 2), ein Diaryldithienoverbrücktes Diboran(4) und ein Borylborenium-Kation beobachtet.^[25] Einige elektronenreiche Diborsysteme ohne direkte B-B-Bindung reagieren nicht nur mit H₂, sondern auch mit anderen kleinen Molekülen wie Ethylen, Alkinen, O₂ und sogar NH₃ (**E**, Abbildung 2).^[26]

2.3. Aktivierungsprozesse an einzelnen Borzentren: Borylene

Borylene vom Typ $[\text{:BR}]$ sind hochreaktive Verbindungen mit einem freien Elektronenpaar und einem unbesetzten p-Orbital am Borzentrum und konnten in freier Form bislang noch nicht isoliert werden. Bereits die ersten Untersuchungen zur Generierung von Borylenspezies haben deren enormes Potential für Anwendungen auf dem Gebiet der Aktivierung kleiner Moleküle erahnen lassen. Die Arbeiten von Timms und West etablierten hierbei eine verlässliche Methode zur Generierung von kurzlebigen Borylenen, deren Abfangreaktionen mit Alkanen, Alkinen und cyclischen Ethern unter C-H- bzw. C-O-Insertion einen indirekten Nachweis ermöglichten.^[27] Kürzlich konnte die Arbeitsgruppe um Bettinger zeigen, dass photolytisch generierte Borylene unter Matrix-

isolationsbedingungen mit einer Reihe von kleinen Molekülen wie CO, Methan, Ethan, Ethin und N₂ zur Reaktion gebracht werden können.^[28]

Die Reaktivität von Borylenen in kondensierter Phase konnte hingegen lange Zeit nicht näher untersucht werden. Dies gelang erstmalig mit der Synthese der ersten Übergangsmetallborylenkomplexe, welche als stabile und synthetisch leicht zugängliche Modellverbindungen für „freie“ Borylene dienten.^[29] Übergangsmetallborylenkomplexe zeigen eine reichhaltige Koordinationschemie und Reaktivität vor allem gegenüber CO und anderen Donoren wie Isocyaniden und Aziden, was in einigen Fällen die Isolierung von metallfreien, doppelt-basenstabilisierten Borylenen ermöglichte.^[30]

Ein neues Kapitel in der Borylenchemie wurde 2010 von Bertrand aufgeschlagen. Dessen Arbeiten erlaubten erstmals die Synthese von isolierbaren, doppelt-basenstabilisierten Borylenen, ohne die Notwendigkeit der Stabilisierung des reaktiven Borzentrums durch Bor-Metall-Wechselwirkungen.^[31] Seither wurden eine Reihe von metallfreien Borylenen dargestellt, wobei Beispiele für die metallfreie Aktivierung von kleinen Molekülen durch Borylene immer noch selten sind. Das zweifach-koordinierte, einfach-basenstabilisierte Aminoborylen von Stephan, Bertrand und Mitarbeitern^[32] kommt momentan einer freien Borylenspezies wohl am nächsten. Obwohl dieses Borylen im Festkörper eine lineare Anordnung zeigt, gelingt die Aktivierung von H₂ und CO bereits bei Raumtemperatur. Diese Beobachtungen stellen somit die ersten eindeutigen Beispiele für die borylenbasierte Aktivierung von kleinen Molekülen ausgehend von isolierten, wohldefinierten Verbindungen dar.

Unsere Bemühungen auf diesem Forschungsgebiet haben indes zur Synthese zweier CO-stabiler Borylene geführt, die ähnlich wie Übergangsmetalle unter Photodecarbonylierung reagieren.^[30b,d] Je nach Reaktionsbedingungen wurden hierbei intramolekulare C-C-Aktivierung oder Koordination einer Lewis-Base beobachtet. Diese Arbeiten führten letztendlich zu einem neuen Forschungsgebiet, der Chemie kurzlebiger, durch Reduktion generierter Borylene. So konnten zweifach-koordinierte Borylene der Form [BAr(CAAC)] durch Reduktion der entsprechenden Borradikale [(CAAC)BBrAr][•] (Ar = Mes oder Dur) erzeugt und erfolgreich für die Aktivierung von N₂ eingesetzt werden. In Abhängigkeit von der Natur der borgebundenen Arylgruppe werden unter einer Stickstoffatmosphäre entweder Dikaliumdistickstoff- oder Dikaliumtetrastickstoff-Komplexe gebildet (F, Abbildung 2).^[33] Nachfolgende Umsetzung dieser Moleküle mit Wasser lieferte die entsprechenden protonierten Derivate, wodurch die Fixierung und Reduktion von N₂ erstmalig durch ein p-Blockelement demonstriert werden konnte.

2.4. Zusammenfassung und Ausblick

Von den hier vorgestellten Aspekten der Borchemie ist die Chemie frustrierter Lewis-Paare am weitesten entwickelt. Infolgedessen sind FLPs vor allem im Hinblick auf Anwendungen in der Aktivierung kleiner Moleküle klar in einem

fortgeschrittenen Stadium. So konnten bereits zahlreiche katalytische Prozesse entwickelt werden, deren Effizienz und Zweckmäßigkeit stetig zunimmt. Im Gegensatz dazu befindet sich die Entwicklung verwandter Prozesse für niedervalente Borspezies noch in den Anfängen. Die hier gezeigten stöchiometrischen Reaktionen lassen jedoch deren enormes Potential für die Fixierung und Aktivierung kleiner Moleküle erahnen, auch wenn eine praktikable Umsetzung in größeren Maßstäben noch in weiter Ferne liegt. Nichtsdestotrotz deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass für das Element Bor auch in Zukunft mit der Entdeckung von interessanten metallfreien Prozessen zu rechnen ist, welche zudem auf andere, in diesem Zusammenhang bisher vernachlässigte Hauptgruppenelemente übertragen werden können.

3. Borverbindungen als Wasserstoffspeichermaterialien

Für das Element Bor sind eine außergewöhnlich große Anzahl an wasserstoffreichen Verbindungen wie Borane und Hydridborate bekannt. Aufgrund des hohen Gewichtsanteils an Wasserstoff ist insbesondere auch deren Verwendung als Wasserstoffspeichermaterialien von großem Interesse. Molekularer Wasserstoff besitzt eine deutlich größere spezifische Energie als gebräuchliche kohlenstoffbasierte Brennstoffe, jedoch nur eine sehr kleine Volumenenergiedichte.^[34] Bislang wird der massentaugliche Einsatz von Kraftfahrzeugen mit Antrieben auf Basis von Wasserstoff-Brennstoffzellen vor allem durch das Fehlen effizienter Wasserstoffspeichermedien verhindert. Zur Lösung dieser Problematik bedarf es der Entwicklung von Methoden, die eine Wasserstoffspeicherung sowohl mit hohen volumenbezogenen, als auch mit hohen massebezogenen Energiedichten erlaubt. Der gebräuchliche Ansatz hierfür, d.h. Kompression und Verflüssigung von molekularem Wasserstoff, liefert jedoch nur eine geringe Energiedichte und ist zudem mit enormen wirtschaftlichen Kosten verbunden. Es ist deshalb kaum verwunderlich, dass intensiv nach alternativen Methoden zur Wasserstoffspeicherung geforscht wird. Die Verwendung von Boranen und Hydridboraten als effiziente Wasserstoffspeichermaterialien hat sich in diesem Zusammenhang als besonders vielversprechend erwiesen.^[3]

3.1. Amminborane

Das Interesse an Amminboranen für die Verwendung als Wasserstoffspeicher ist vor allem auf zwei Aspekte zurückzuführen: 1) eine hohe Wasserstoffspeicherkapazität; 2) niedrige Wasserstofffreisetzungstemperaturen. Die hohe Speicherkapazität ist hierbei eng mit der molekularen Zusammensetzung von Amminboranen verknüpft, in welchen üblicherweise die leichten Elemente Bor und Stickstoff mit einer Vielzahl an Wasserstoffatomen nebeneinander vorliegen. Amminborane kombinieren zudem protische (N-H) und hydridische (B-H) Wasserstoffatome in unmittelbarer Nachbarschaft, deren Wechselwirkung miteinander die Bildung und Freisetzung von H₂ begünstigen.^[3a]

Das bekannteste molekulare Wasserstoffspeichermedium ist zur Zeit wohl Amminboran (Abbildung 3, NH_3BH_3 , AB) mit einer hohen Speicherkapazität von 19.6 wt.%.^[35] Die Wiederfreisetzung des chemisch gebundenen H_2 ist jedoch häufig mit der Bildung von Verunreinigungen wie Borazin oder Ammoniak verbunden. Der thermische Zerfall von reinem AB verläuft hierbei über mehrere Stufen und umfasst die Spaltung von H_2 -Wasserstoffbindungen, die Bildung des Diammoniakats von Diboran, $[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3][\text{BH}_4]$ (DADB) sowie die bimolekulare Reaktion zwischen DADB und AB.^[35c] Zusammen mit flüchtigen, gasförmigen Produkten bilden sich auch lineare und cyclische Moleküle, die mit steigenden Temperaturen in polymere Iminoborane umgewandelt werden. DADB wurde auch als wichtige Zwischenstufe bei der Zersetzung von AB in ionischen Flüssigkeiten oder organischen Lösungsmitteln identifiziert.^[35d] Ionische Flüssigkeiten scheinen hierbei die Zersetzungsrate signifikant zu erhöhen. Auch die Zersetzung der Derivate MNH_2BH_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) zeigt eine günstigere Kinetik, verläuft weniger exotherm und bei geringeren Zersetzungstemperaturen und produziert gleichzeitig kaum Verunreinigungen. Als Ursache hierfür kann die veränderte elektronische Struktur des Stickstoffzentrums durch Austausch eines H-Atoms gegen elektronenschiebende Metalle ausgemacht werden.^[35a]

Die Dehydrierung von Amminboran wurde auch in organischen Lösungsmitteln untersucht. Aufgrund der Bildung von polymeren Amino- und Iminboranen BNH_x werden unter diesen Bedingungen normalerweise jedoch weit weniger als drei Äquivalente H_2 freigesetzt. Sowohl metallbasierte Katalysatoren, als auch Lewis- und Brønsted-Säuren wurden intensiv auf deren Potential zur Steigerung der Dehydrierungsrate und Speicherkapazität hin untersucht.^[36] So konnte durch Einsatz von Ni-NHC-Komplexen als Katalysator die H_2 -Freisetzung auf 2.5 Äquivalente H_2 gesteigert werden, was vermutlich in der Aktivierung der B-H-Bindungen durch die ausgeprägten Donoreigenschaften der NHC-Liganden begründet liegt.^[36c] Hierbei ist anzumerken, dass aus ökonomischer Sicht vor allem eisenbasierte Katalysatoren vorteilhaft wären, insbesondere für Anwendungen im großen Maßstab.^[36d]

Typische Brennrückstände von AB bestehen aus einem Gemisch verschiedener Polymere mit starken B-N-Bindungen, darunter auch Polyaminoborane $(\text{NH}_2\text{BH}_2)_n$ und Polyiminoborane $(\text{NHBH})_n$. Um den Einsatz von AB als Wasserstoffspeicher praktikabel zu gestalten, ist es unabdingbar, kosteneffiziente Methoden zur Regenerierung von AB zu entwickeln, was sich bislang jedoch schwierig gestaltet. Die Regenerierung von AB umfasst drei Schritte und ist sche-

matisch in Abbildung 3 dargestellt: 1) Umwandlung der Brennrückstände zu BX_n ($\text{X} =$ anionisches Gegenion). 2) Bildung von BH_3 durch Reduktion. 3) Addition von NH_3 .^[37] Dieser ganze Prozess ist jedoch sehr energieintensiv. Eine Kopplung an erneuerbare Energiequellen wäre in diesem Zusammenhang in Zukunft definitiv eine wünschenswerte Option. Alternativ kann AB in einem Eintopfverfahren unter Verwendung von Hydrazin regeneriert werden.^[38] Dessen Realisierung im großen Maßstab erfordert jedoch, dass das Problem der Hydrazinherstellung intensiver diskutiert wird.

Eine weitere Möglichkeit, die H_2 -Freisetzung aus AB voranzutreiben, besteht in dessen Hydrolyse. AB erweist sich jedoch als relativ stabil gegenüber Wasser, weshalb dieser Prozess normalerweise einen Katalysator benötigt. Hierfür eignen sich besonders heterogene Katalysatoren wie Metallnanopartikel, welche die Rekombination der hydridischen H-Atome in AB mit den protischen H-Atomen von H_2O unterstützen.^[39] Leider verhindert eine ungünstige Thermodynamik die Einbindung der durch Hydrolyse gebildeten Borate in einen Regenerationszyklus.

3.2. Hydridoborate der leichten Metalle

Auch Hydridoborate mit leichten Metallkationen wie Li^+ , Na^+ und Mg^{2+} wurden als Wasserstoffspeichermaterialien in Betracht gezogen.^[40] Deren Dehydrierung via Thermolyse benötigt jedoch hohe Temperaturen, üblicherweise über 250°C . Zusätzlich ist die Regenerierung der Hydridoborate aus den stabilen Thermolyseprodukten (Boride, elementares Bor) unter milden Bedingungen sehr schwierig. So gelang Jensen et al. die direkte Hydrierung von MgB_2 zu $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ erst bei einem H_2 -Druck von 950 bar und Temperaturen von 400°C .^[41] Durch Verwendung von MgB_2 , welches zusammen mit THF und Mg (oder MgH_2) in einer Kugelmühle behandelt wurde, konnten die Reaktionsbedingungen für die Hydrierung zu $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ kürzlich auf 300°C und 700 bar H_2 gesenkt werden (Abbildung 4).^[42] Trotzdem benötigt ein derartiger Prozess immer noch eine sehr hohe Energiezufuhr. Dazu kommt noch, dass andere Zersetzungsprodukte wie amorphes Bor im Hinblick auf eine mögliche Regenerierung noch nicht untersucht wurden.

Umfassende Studien haben gezeigt, dass NaBH_4 als Quelle für hochreinen Wasserstoff durch katalysierte Hydrolyse dienen kann. Die geringe Löslichkeit von NaBH_4 und seiner Hydrolyseprodukte in Wasser erfordert für eine effiziente H_2 -Freisetzung jedoch den Einsatz von enormen Mengen an Wasser. Hierdurch wird letztendlich die Wasserstoffspeicherkapazität negativ beeinflusst, weshalb dieses System nicht für Anwendungen im großen Maßstab geeignet ist. Zudem ist die Regenerierung von NaBH_4 aus den Rückständen ein energieintensiver Prozess, der die Spaltung starker B-O-Bindungen (Dissoziationsenergie: $193 \text{ kcal mol}^{-1}$) beinhaltet.^[37]

Vor kurzem wurde eine vergleichsweise kosteneffiziente Methode zur direkten Regenerierung von NaBH_4 aus $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veröffentlicht. Hierbei konnte $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Behandlung mit Magnesium in einer Kugelmühle

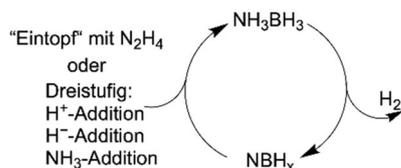


Abbildung 3. H_2 -Freisetzung via Thermolyse von Amminboran und dessen Regenerierung.

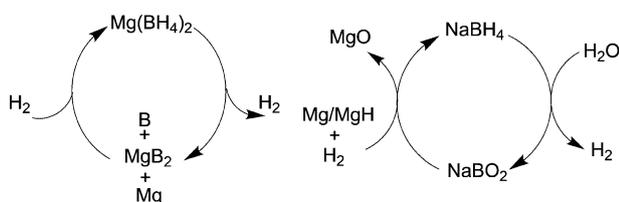


Abbildung 4. Partieller Regenerierungsprozess für Hydridoborate.

direkt in NaBH_4 überführt werden (Abbildung 4), und zwar ohne vorherige Dehydratisierung und ohne Einsatz von teurem MgH_2 .^[43]

3.3. Octahydrotriborate

Diese Verbindungsklasse, manchmal auch einfach als Triborate bezeichnet, enthält das B_3H_8^- -Anion und ist aufgrund des vergleichsweise schwierigen experimentellen Zugangs deutlich weniger gut untersucht als BH_4 -Hydridoborate. Experimentelle Fortschritte ermöglichen es jedoch seit kurzem, derartige Verbindungen bequem in jedem chemischen Labor darzustellen.^[44] Im Allgemeinen nimmt die Reaktivität der hydridischen Wasserstoffe in $\text{B}_m\text{H}_n^{x-}$ -Anionen mit steigender Anzahl an B- und H-Atomen ab, was auf die bessere Ladungsverteilung über den größeren Cluster zurückzuführen ist. Dies äußert sich z. B. darin, dass NaB_3H_8 eine deutlich höhere Stabilität und Löslichkeit in Wasser besitzt als NaBH_4 , weshalb mit NaB_3H_8 sehr viel konzentriertere homogene Lösungen erhalten werden können.^[44b] Auch die Hydrolyseprodukte von NaB_3H_8 , verschiedene Polyborate, sind relativ gut in Wasser löslich, wodurch die Bildung von unlöslichen Niederschlägen im Verlauf der Hydrolyse vermindert wird.^[44c] Somit ist NaB_3H_8 bei der hydrolytischen H_2 -Freisetzung weit effizienter als NaBH_4 , wobei eine Regenerierung von B_3H_8^- aus den Polyborat-Hydrolyseprodukten bislang noch erreicht werden konnte.

In der Folge konnten weitere Octahydrotriboratderivate wie $[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2][\text{B}_3\text{H}_8]$ und $\text{NH}_4\text{B}_3\text{H}_8$ zugänglich gemacht werden.^[44d,f] Im Vergleich zu gewöhnlichen BH_4 -Hydridoboraten sind die B_3H_8^- -Analoge thermisch weniger stabil und neigen teilweise bereits bei Temperaturen unter 100°C zur Zersetzung. Der thermische Abbau des B_3H_8^- -Fragments ist hierbei gelegentlich mit der Bildung flüchtiger Spezies wie B_2H_6 und B_5H_9 verbunden, deren leichte Entflammbarkeit und Toxizität ein gewisses Gefahrenpotential birgt. Unter gewissen Umständen kann die Entstehung dieser unerwünschten Thermolyseprodukte verhindert werden, wie etwa bei $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{B}_3\text{H}_8]$, welches aufgrund der Größe von Kation und Anion unter Normalbedingungen als Flüssigkeit vorliegt.^[44e] Die in flüssiger Phase erhöhte Kationenmobilität begünstigt dabei eine rasche Reaktion zwischen den protischen (N-H) und hydridischen (B-H) Wasserstoffen, was der Bildung von B_2H_6 und B_5H_9 effektiv entgegenwirkt.

3.4. BCN-Heterocyclen

In den letzten Jahren haben sich Heterocyclen auf Bor-, Stickstoff- und Kohlenstoffbasis als weitere Verbindungsklasse mit hohem Anwendungspotential als Wasserstoffspeichermedium etabliert. Formal können diese als Analoga wohlbekannter Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan betrachtet werden, wobei deren Vermögen zur Freisetzung von H_2 deutlich erhöht ist. Unter milden Bedingungen, welche üblicherweise für die Entwicklung wirklich praktikabler Methoden und Prozesse vorausgesetzt werden, wird die Wasserstoffspeicherkapazität primär durch die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen protischen (N-H) und hydridischen (B-H) Wasserstoffen bestimmt. Vor allem die Arbeiten von Liu haben dazu beigetragen, die Relevanz von CBN-Verbindungen als Wasserstoffspeicher hervorzuheben (Abbildung 5).^[45] So ist beispielsweise Bis-BN-Cyclohexan, ein Isoomer von Cyclohexan mit zwei BN-Einheiten, thermisch äußerst robust (bis 150°C), kann gleichzeitig jedoch in Gegenwart eines Katalysators bereits bei Raumtemperatur relativ einfach reines H_2 freisetzen.^[45a] Auch die Freisetzung von zwei Äquivalenten H_2 aus BN-Methylcyclopentan verläuft hochselektiv unter Bildung eines trimeren Dehydrierungsprodukts, welches in guten Ausbeuten zurück in das Ausgangsmaterial überführt werden kann.^[45b] Ähnliches gilt für die Dehydrierung von 1,2-BN-Cyclohexan. Die Tatsache, dass CBN-Verbindungen selektiv nur ein einziges Dehydrierungsprodukt liefern, welches zudem die heterocyclische Grundstruktur der Ausgangsmaterialien beibehält, könnte sich für die Entwicklung großtechnischer Anwendungen als äußerst vorteilhaft erweisen. Vor allem eine effiziente Regenerierung sollte auf diese Weise deutlich einfacher zu bewerkstelligen sein als bei den polymeren Produkten der Amminboran-Thermolyse. Bislang ist jedoch die Wasserstoffspeicherkapazität der BCN-Systeme noch zu gering und deren Regeneration benötigt noch zwei separate Schritte.^[45b]

3.5. Zusammenfassung und Ausblick

Obwohl bislang noch keine der hier vorgestellten Spezies alleine dazu in der Lage ist, in einem effizienten und ökonomischen Prozess reversibel Wasserstoff zu speichern und wieder freizusetzen, lassen diese Studien dennoch klar das Potential von Borverbindungen als Wasserstoffspeichermaterialien erkennen. Die experimentellen Fortschritte haben hierbei das Repertoire an vielversprechenden Molekülen und Methoden sichtlich erweitert und dem Forschungsgebiet der Wasserstoffspeichermedien so neue Impulse gegeben. Die große Vielfalt an Bormolekülen mit hohem Wasserstoffanteil

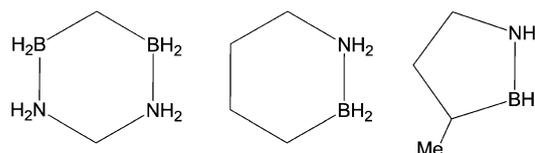


Abbildung 5. Ausgewählte C-, B-, N-basierte Heterocyclen mit Relevanz für die Wasserstoffspeicherung.

lässt hierbei enormen Spielraum für zukünftige Arbeiten zur Entwicklung von praktikablen Prozessen.

4. Boratanionen und anionische Borcluster als Bausteine für energiebezogene Materialien

Flüssige Elektrolyte sind ein essentieller Bestandteil vieler elektrochemischer Vorrichtungen zur Erzeugung erneuerbarer Energien sowie deren Umwandlung, Speicherung und Transport. Ein bedeutendes Beispiel hierfür sind Li-Ionenbatterien, welche aus vielen Bereichen des Alltags nicht mehr wegzudenken sind.^[46] Die Entwicklung der Li-Ionenbatterie in den 1980er Jahren und deren Einführung in den kommerziellen Markt 1991 bilden hierbei die Grundlage für die massentaugliche Verbreitung mobiler Elektrogeräte wie Handys oder Laptops. Für einige Anwendungen wie z. B. in der Elektromobilität (Automobilindustrie) ist die Kapazität der kommerziell verfügbaren Li-Ionenbatterien jedoch noch zu beschränkt, um eine verlässliche und bequeme Energieversorgung zu gewährleisten. Aus diesem Grund ist die Entwicklung neuartiger Materialien mit verbesserten Eigenschaften von essentieller Bedeutung. Momentan wird intensiv an verschiedenen Systemen geforscht, darunter Metall-Sauerstoff-, Metall-Schwefel- und Metall-Luft-Batterien (Li, Na, Mg, etc.) für mobile Anwendungen und Flussbatterien für den stationären Gebrauch.^[46a-c,e,47] Weitere wichtige Klassen elektrolytbasierter, elektrochemischer Vorrichtungen sind Superkondensatoren (Energiespeicherung),^[48] und Farbstoffsolarzellen (dye-sensitized solar cells, DSSC, Grätzel-Zellen).^[49]

Boratanionen und negativ geladene Borcluster sind hierbei weitverbreitete Bauteile für die flüssigen Elektrolyte in derartigen elektrochemischen Vorrichtungen. Diese borbasierten Ionen zählen zu der Klasse der schwach- bis mittelstark-koordinierenden Anionen, welche in der Molekülchemie standardmäßig zur Stabilisierung hochreaktiver Kationen eingesetzt werden.^[50] Anionen mit borgebundenen Halogensubstituenten bzw. Anionen mit perfluorierten Funktionalitäten zählen hierbei zu den am schwächsten koordinierenden Anionen überhaupt (weakly coordinating anions, WCA), wodurch zahlreiche ungewöhnliche, besonders reaktionsfreudige Kationen erstmals zugänglich wurden. Abbildung 6 zeigt exemplarisch eine Reihe gebräuchlicher polyhalogener Boratanionen: Einfach negativ geladene, vierfach-koordinierte Boratanionen (z. B. $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,^[51] $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ ^[52]), sowie mono- bzw. dianionische Borcluster mit 12 Gerüstatomen (z. B. $[1\text{-CH}_3\text{-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$,^[53] $[\text{closo-B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ ^[54] und $[(\text{CH}_3)_3\text{N-closo-B}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ ^[55]).

Die nur schwachen Kation-Anion-Wechselwirkungen in den Salzen dieser Boratanionen gewährleisten eine hohe Ionenmobilität, was eine der Voraussetzungen für den erfolgreichen Einsatz als Elektrolyt bzw. als Elektrolytbestandteil in elektrochemischen Vorrichtungen ist. Auch deren hohe chemische, elektrochemische und thermische Stabilität prädestiniert diese Verbindungsklasse für derartige Anwendungen.

Dieser Abschnitt soll einen kurzen Überblick über Salze mit Boratanionen bzw. negativ geladenen Borclustern mit

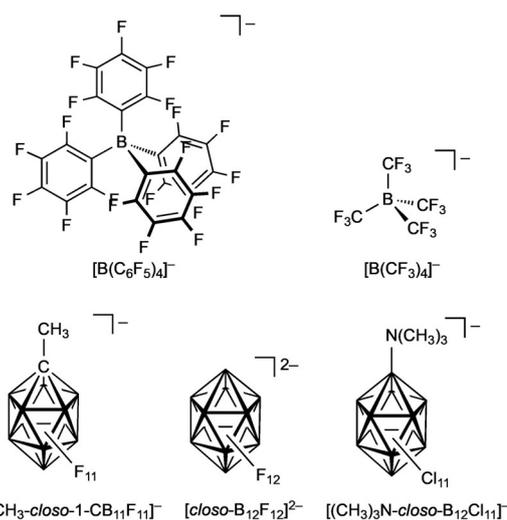


Abbildung 6. Ausgewählte Beispiele borbasierter WCAs.

Relevanz für die Entwicklung von Elektrolyten für elektrochemische Vorrichtungen geben. Zuerst werden Beispiele für vierfach-koordinierte Boratanionen mit Anwendung in der Batterietechnik aufgeführt, während sich der zweite Teil auf Cyanoboratanionen als Baustein niederviskoser ionischer Flüssigkeiten und deren Einsatz in elektrochemischen Vorrichtungen konzentriert. Abschließend werden wir kurz auf energiebezogene Anwendungen von anionischen Borclustern eingehen.

4.1. Boratanionen: Anwendungen in der Batterietechnik

Zu Beginn wurde vor allem Lithiumtetrafluorborat $\text{Li}[\text{BF}_4]$ als Alternative zu $\text{Li}[\text{PF}_6]$ für den Einsatz als Leitsalz in Li-Ionenbatterien untersucht.^[46d] Die meisten Eigenschaften von $\text{Li}[\text{BF}_4]$ sind jedoch denen von $\text{Li}[\text{PF}_6]$ unterlegen. $\text{Li}[\text{BF}_4]$ zeigt beispielsweise eine deutlich geringere Ionenleitfähigkeit und ist zudem noch hydrolyseanfällig.^[46c,56] Aus diesem Grund wurden die Studien auf andere vierfach-koordinierte Boratanionen mit Potential für eine Anwendung in der Batterietechnik ausgeweitet (Abbildung 7).

Der Austausch der Fluor substituente in $[\text{BF}_4]^-$ durch Perfluoroalkylgruppen führt hierbei zu verbesserten Eigenschaften, insbesondere zu einer höheren Ionenleitfähigkeit der entsprechenden Li^+ -Salze in Lösung. So wurde $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$ im Detail untersucht (**LiFAB**, Abbildung 7),^[46c,56c,d] und auch für $\text{Li}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ wurden vielversprechende Ergebnisse erhalten (Abbildung 6).^[52b,d] Die Ursache für die gesteigerte Ionenleitfähigkeit von $\text{Li}[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]$ und $\text{Li}[\text{B}(\text{CF}_3)_4]$ im Vergleich zu $\text{Li}[\text{BF}_4]$ liegt in der schwächeren Wechselwirkung zwischen dem Li^+ -Kation und dem Boratanionen begründet. Das CN-Analogon von $\text{Li}[\text{BF}_4]$, d. h. Lithiumtetracyanoborat (**LiTCB**, Abbildung 7), konnte erstmals im Jahr 2000 zugänglich gemacht werden.^[46d,4b,57] Obwohl **LiTCB** thermisch und elektrochemisch äußerst widerstandsfähig ist,^[56b] ist dessen praktischer Nutzen wegen seiner geringen Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln und der damit verbundenen geringen Ionenleitfähigkeit relativ klein.^[4b]

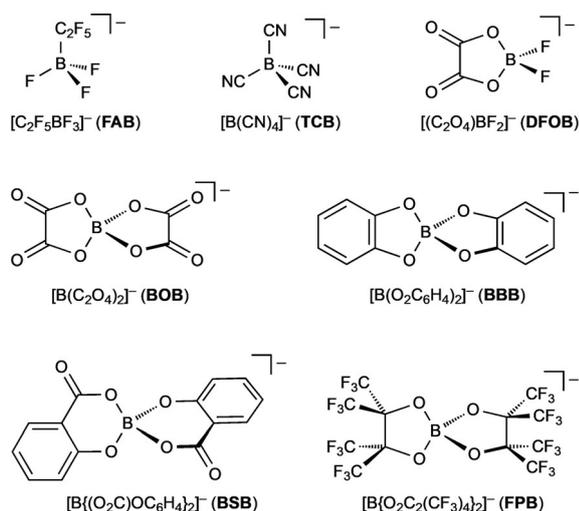


Abbildung 7. Ausgewählte Boratanionen mit Anwendungspotential als Elektrolyt in der Batterietechnik.

Auch eine Reihe an Lithiumspiroboraten wurde als potentielle Alternative zu $Li[BF_4]$ und $Li[PF_6]$ entwickelt,^[46d,56b] wobei Lithiumbis(oxalato)borat (**LiBOB**, Abbildung 7) momentan das bedeutendste fluorfreie Derivat darstellt. Nachteilig an **LiBOB** ist dessen begrenzte elektrochemische Stabilität (anodisch) und seine verhältnismäßig geringe Ionenleitfähigkeit in carbonatbasierten Lösungsmitteln. Dennoch ist das Potential von **LiBOB** für technische Anwendungen in Lithiumbatterien nicht zu unterschätzen.^[4b,56b] Mit der Entwicklung von Lithiumdifluoro(oxalato)borat (**LiDFOB**, Abbildung 7) konnten die Vorteile von $Li[BF_4]$ und **LiBOB** vereint werden. Demnach ist **LiDFOB** thermisch sehr robust, sehr gut löslich in carbonatbasierten Lösungsmitteln und weist in diesen Medien infolgedessen hohe Ionenleitfähigkeiten auf.^[56b] Zahlreiche verwandte Systeme wurden in der Folge dargestellt und in Lithiumionenbatterien als alternative Leitsalze getestet, darunter beispielweise Lithium-bis(salicylato)borat (**LiBSB**) und Lithium-bis(1,2-benzoldiolato)borat (**LiBBB**) (Abbildung 7).^[56b]

Der Großteil dieser Spiroboratanionen sowie verwandte Boratanionen und ausgewählte neutrale Borane wie $B(C_6F_5)_3$ wurden bereits als Elektrolyte in Lithiumionenbatterien eingesetzt.^[56b,58] Auch die Verwendung von Ionomeren mit Borateinheiten als Bestandteil von Gel- und Polymerelektrolyten wurde untersucht (z.B. Lithium-poly[oligo(ethylenglycol)oxalato]borat).^[56b]

In den letzten Jahren haben Batteriesysteme auf der Basis anderer Metalle wie Natrium, Magnesium und Aluminium zunehmend an Bedeutung gewonnen.^[47,59] Unterschiedliche Boratanionen wurden hierfür in Betracht gezogen und bereits in derartigen Anwendungen eingesetzt. Die Wahl des Boratanions ist hierbei nicht gerade trivial, da die Anforderungen an dessen Zusammensetzung stark von der Natur des Metalls und der Art der Batterie (z.B. Metall-Sauerstoff-, Metall-Schwefel- oder Metall-Luft-Batterie) abhängen. So sind für Lithiumionenbatterien geeignete Boratanionen nicht notwendigerweise auch für andere Batterieklassen die beste Wahl. Erst kürzlich konnte beispielsweise $Mg[B\{O_2C_2-$

$(CF_3)_4\}_2]$ als vielversprechendes, chlorfreies Elektrolyt in Magnesiumbatterien ausgemacht werden (**FPB**, Abbildung 7).^[60]

4.2. Niederviskose ionische Flüssigkeiten auf Basis von Cyanoboraten: Anwendungen als Elektrolyte in elektrochemischen Vorrichtungen

Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, IL) auf Grundlage des Tetrafluoroboratanions $[BF_4]^-$ werden häufig als Elektrolyte bzw. Elektrolytbestandteile in elektrochemischen Anwendungen^[61] wie Lithiumionen-^[46d,e,62] und Natriumionenbatterien eingesetzt.^[46e] Ursachen für deren weitverbreiteten Einsatz sind 1) die breite Verfügbarkeit von Salzen mit $[BF_4]^-$ -Gegenion und 2) deren nützliche Eigenschaften. So sind viele Derivate bereits bei Raumtemperatur flüssig (room-temperature ionic liquids, RTILs), besitzen niedrige Viskosität und ermöglichen ein großes elektrochemisches Fenster wie z.B. $[EMIm][BF_4]$ (EMIm = 1-Ethyl-3-methylimidazolium, Abbildung 8).

Cyanoboratbasierte ILs weisen häufig sogar noch bessere Eigenschaften auf als die entsprechenden Tetrafluoroboratanionen, d.h. höhere Hydrophobie sowie geringere Viskosität und Schmelzpunkte.^[57a,63] Wie bereits erwähnt, ist eine niedrige dynamische Viskosität eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Anwendung als Elektrolyt, da diese mit einer hohen Ionenmobilität und damit verbunden mit einer hohen spezifischen Leitfähigkeit einhergeht. Tetracyanoborat-ILs (**TCB-ILs**, Abbildung 8) waren die ersten Cyanoborat-ILs, die dargestellt und erfolgreich in elektrochemischen Vorrichtungen^[61a,b,63,64] wie DSSCs^[49b-e,65] eingesetzt werden konnten. In der Folge wurde das Anwendungsspektrum von **TCB-ILs** auf Batterien und Superkondensatoren ausgeweitet^[48e,f,57a,63] und in den letzten Jahren konnten zahlreiche weitere Cyanoboratanionen und deren ILs realisiert und im Detail untersucht werden. Ein hierzu kürzlich erschienener Übersichtsartikel fasst die rasanten Entwicklungen auf diesem Gebiet zusammen.^[57a,63] Besonders wichtige Vertreter dieser Substanzklasse sind z.B. Salze der Fluoro(cyano)boratanionen $[BF_n(CN)_{4-n}]^-$ ($n=1$ (**MFB**), 2 (**DFB**), 3),^[63,66] der Cyano(hydrido)boratanionen $[BH_n(CN)_{4-n}]^-$ ($n=1$ (**MHB**), 2 (**DHB**))^[67] und der Monoperfluoroalkyl(cyano)(fluoro)boratanionen $[R^F BF_n(CN)_{3-n}]^-$ ($n=1-2$).^[68] RTILs auf Basis dieser Anionen konnten hierbei äußerst erfolgreich in verschiedenen elektrochemischen Vorrichtungen verwendet werden.^[63] Die dynamische Viskosität einer ionischen Flüssigkeit wird vor allem durch Masse und Symmetrie des Anions bestimmt.^[63,69] Folglich besitzt $[EMIm][B(CN)_4]$ mit einem hochsymmetrischen Anion eine höhere dynamische Viskosität als EMIm-ILs mit gemischt-substituierten Cyanoboratanionen niedrigerer Symmetrie wie z.B. $[BF(CN)_3]^-$, $[BF_2(CN)_2]^-$, $[BH(CN)_3]^-$, $[BH_2(CN)_2]^-$ und $[C_2F_5BF(CN)_2]^-$ (Abbildung 8). Die niedrige Viskosität dieser EMIm-ILs bedingt zudem höhere spezifische Leitfähigkeiten, was für potentielle Anwendungen als Elektrolyt in elektrochemischen Vorrichtungen natürlich förderlich ist. Momentan besitzt $[EMIm]DHB$ die höchste spezifische Leitfähigkeit aller nicht-protischer ILs.^[63,67]

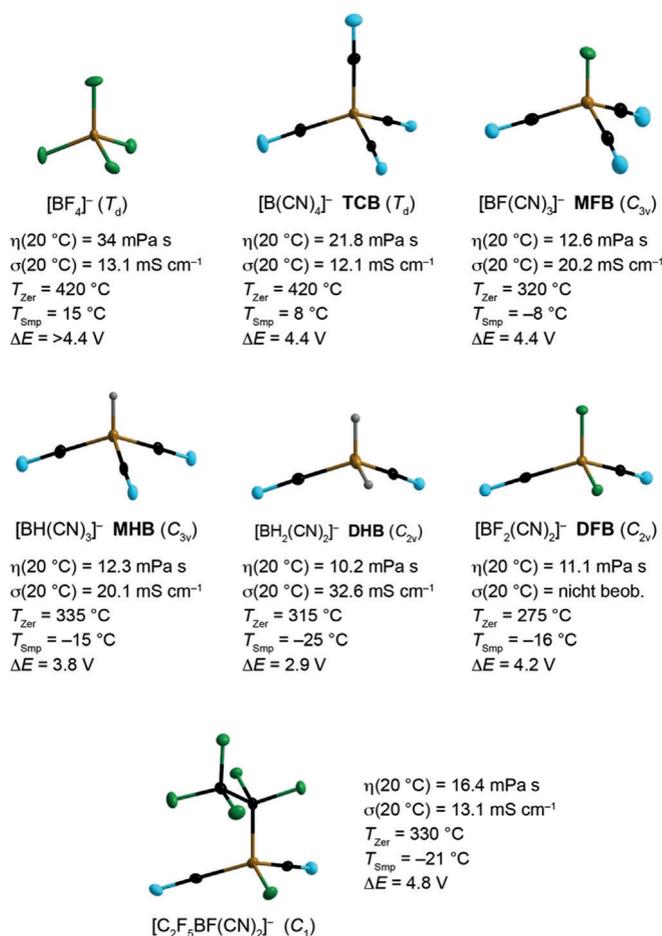


Abbildung 8. Strukturen ausgewählter Cyanoboratanionen und ausgewählte Eigenschaften der entsprechenden EMI-IL: dynamische Viskosität $\eta(20\text{ °C})$, spezifische Leitfähigkeit $\sigma(20\text{ °C})$, Schmelzpunkt (T_m ; DSC onset), Zersetzungstemperatur (T_{dec} ; DSC onset) und nutzbares elektrochemisches Fenster ($\Delta E = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$).

4.3. Anionische Borcluster in der Batterietechnik

Zahlreiche Studien haben das Potential negativ geladener Borcluster für den Einsatz als Gegenion in Lithium-, Natrium- und Magnesiumionenbatterien eingehend beleuchtet.^[70] Die Forschung auf diesem Gebiet hat sich hierbei vornehmlich auf die robusten mono- und dianionischen Cluster $\{closo-1-CB_{11}\}$ und $\{closo-B_{12}\}$ mit zwölf Gerüstatomen sowie in geringerem Umfang auf die verwandten Cluster mit zehn Gerüstatomen ($\{closo-1-CB_9\}$ und $\{closo-B_{10}\}$) konzentriert (Abbildung 9).^[47b, 70a, 71] Neben den Stammverbindungen mit Wasserstoffsubstituenten sind vor allem per- und polyhalogenierte Cluster, die zu den am schwächsten koordinierenden Anionen überhaupt zählen,^[50] für Anwendungen in der Batterietechnik von Interesse. Im Allgemeinen steigt die chemische und elektrochemische Stabilität der anionischen Borcluster signifikant mit der Einführung von Halogensubstituenten.^[72]

Die ersten Studien zur Anwendung von Lithiumsalzen polyhalogenerter *closo*-Borate, $\text{Li}_2[\text{closo-B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ und $\text{Li}_2[\text{closo-B}_{12}\text{Cl}_{12}]$, als Elektrolyte gehen in die 1970er Jahre zurück.^[46b, 71] In der Folge wurden weitere Derivate dargestellt

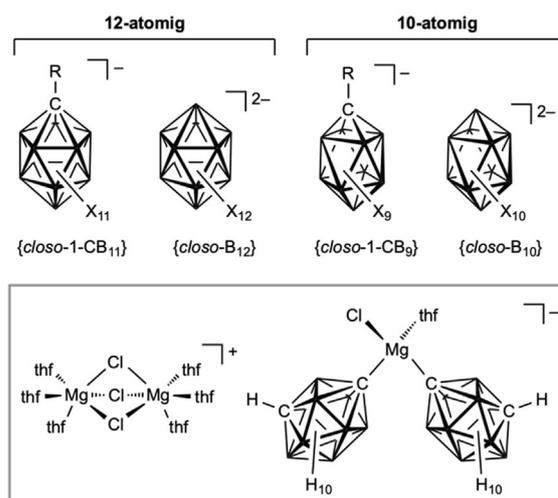


Abbildung 9. Wichtige Klassen anionischer Borcluster (Stammverbindungen) mit Relevanz für Anwendungen in Metallionenbatterien (oben). Komplexes Mg^{2+} -Salz mit dem 1,7-Carboranylliganden (unten, thf = Tetrahydrofuran).

und teilweise im Hinblick auf Eigenschaften wie spezifische Leitfähigkeiten hin untersucht. Hervorzuheben sind hierbei die per- bzw. polyhalogenierten Vertreter^[46d] $\text{Li}_2[\text{closo-B}_{12}\text{F}_{12}]$ (Abbildung 9),^[54, 73] $[(\text{CH}_3)_3\text{N-closo-B}_{12}\text{F}_{11}]^{-}$ ^[74] und $[\text{1-CH}_3\text{-closo-1-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{-}$ (Abbildung 9)^[74b] mit sehr hohen spezifischen Leitfähigkeiten.

Die wasserstoffsubstituierten Stammcluster $[\text{closo-1-CB}_n\text{H}_{n+1}]^{-}$ ($n = 11, 9$) und $[\text{closo-B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 12, 10$) haben sich in den letzten Jahren vor allem als halogenfreie Gegenionen in der Batterietechnik, insbesondere für Magnesiumbatterien, etabliert.^[59a,c,d, 70, 71, 75] Vielversprechende Eigenschaften zeigte in diesem Zusammenhang auch ein von deprotoniertem 1,7-Dicarba-*closo*-dodecaboran (*m*-Carboran) abgeleitetes Elektrolyt, aus dessen Lösung die ungewöhnliche, Grignard-artige Spezies $[\text{Mg}_2\text{Cl}_3(\text{thf})_6]^{+}$ - $[\text{Mg}(\text{closo-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})_2\text{Cl}(\text{thf})]^{-}$ isoliert werden konnte (Abbildung 9). Die Kristallisation dieses Salzes lieferte hierbei erstmals einen Beleg für die Koordination einer Carboranylgruppe an ein Magnesiumzentrum mittels einer $\text{Mg-C}_{\text{cluster}}$ -Bindung.^[76]

Auf anionischen Borclustern basierende ionische Flüssigkeiten^[70a, 77] besitzen zudem hohes Anwendungspotential als Elektrolyte in Li- und Mg-Ionenbatterien, speziell als Alternative zu flüchtigen etherischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran.^[78]

Einige anionische Borcluster wie $\text{Na}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]$ ^[80] und $\text{M}_2[\text{closo-1-CB}_9\text{H}_{10}][\text{closo-1-CB}_{11}\text{H}_{12}]$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$)^[81] zeigen das Phänomen der Superionenleitung, weshalb diese auch sehr gut für den Einsatz als Feststoffelektrolyt in Metallionenbatterien geeignet sind.^[70b-f, 71, 79] So wurde beispielsweise das gemischte Salz $\text{Na}_2[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]_{0.5}[\text{closo-B}_{10}\text{H}_{10}]_{0.5}$ erfolgreich für die Konstruktion einer stabilen 3 V Feststoff-Natriumbatterie eingesetzt.^[82] Auch die Salze perhalogenierter anionischer Borcluster weisen interessante Metallionenleitfähigkeiten auf, was diese Verbindungsklasse potentiell relevant für Batterieanwendungen macht.^[79b]

Anionische *closo*-Borcluster mit Pseudohalogensubstitution wie [*closo*-B₁₂X₁₂]²⁻ und [*closo*-1-CB₁₁X₁₂]⁻ (X = CN, SCN)^[83] wurden im Hinblick auf Anwendungen in der Batterietechnik als Alternativen für polyhalogenierte Derivate vorgestellt,^[83,84] da diese quantenchemischen Rechnungen zufolge außergewöhnlich oxidationsresistent sein könnten. Kürzlich durchgeführte experimentelle Studien mit dem [*closo*-B₁₂(CN)₁₂]²⁻-System in der Gasphase stützen hierbei die theoretischen Prognosen.^[85] Auch verwandte gemischtsubstituierte {*closo*-1-CB₁₁}-Anionen mit Halogen- und Cyanosubstituenten wurden in der Literatur beschrieben.^[86]

4.4. Zusammenfassung und Ausblick

Vierfach-koordinierte Boratanionen und anionische Borcluster haben sich in den letzten Jahren als äußerst wichtige Bausteine in verschiedenen materialwissenschaftlichen Anwendungsgebieten etabliert, insbesondere für elektrochemische und optoelektronische Vorrichtungen wie Batterien, Superkondensatoren und Solarzellen. Ihre Vielseitigkeit und die damit verbundenen Möglichkeiten, deren Eigenschaften gezielt zu beeinflussen, machen Boratanionen, sowohl mit Metall-, als auch Organokationen, hierbei zu einer immer wichtiger werdenden Verbindungsklasse für die Entwicklung von fortschrittlichen Leitsalzen und Ionomeren, was dieses Forschungsgebiet nachhaltig beeinflussen wird.

5. Borverbindungen in OLEDs

Organische Leuchtdioden (organic light-emitting diodes, OLEDs) sind Vorrichtungen für die effiziente Umwandlung von elektrischer Energie in Licht. Mit der Entwicklung von Niederspannungs-OLEDs auf Grundlage von Tris(8-hydroxyquinolino)aluminium (Alq₃) durch Tang und VanSlyke (1987),^[87] hat das Interesse an OLED-Technologien schlagartig zugenommen und findet heute bereits Anwendung in zahlreichen Konsumgütern. Seit mehr als zwei Jahrzehnten werden auch borbasierte Moleküle intensiv auf deren Potential für OLED-Anwendungen hin untersucht, insbesondere um den Bedarf an stabilen und vor allem blauen Emittern Rechnung zu tragen.

5.1. Borverbindungen als Baustein Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-basierter OLEDs

Bis heute wurden zahlreiche hocheffiziente Fluoreszenz-Emitter auf Grundlage von vierfach-koordinierten Bormolekülen mit einem Farbspektrum von blau bis rot entwickelt und erfolgreich in OLEDs eingebettet. Ausgewählte Beispiele hierfür sind in Abbildung 10a schematisch dargestellt, wobei X und Y üblicherweise Heteroatome wie Sauerstoff- oder Stickstoffatome sind. In einigen Fällen kann X jedoch auch das Kohlenstoffatom einer Arylgruppe (z. B. Phenyl) sein. Die Substituenten R sind meist Arylgruppen oder Fluorid, während die π₁- und π₂-Ringe typischerweise fünf- oder sechsgliedrige Aryl- oder Heteroaryleinheiten sind. Das

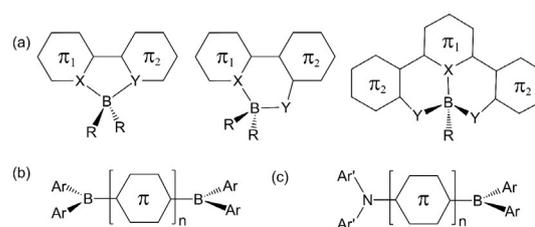


Abbildung 10. Ausgewählte Klassen dreifach- und vierfach-koordinierter Borverbindungen mit Anwendung in der OLED-Technologie als Fluoreszenzemitter und Ladungstransport- bzw. Lochsperrmaterialien.

enorme Potential von vierfach-koordinierten Borverbindungen für OLED-Anwendungen wurde bereits in zahlreichen Übersichtsartikeln herausgestellt,^[88–90] weshalb wir an dieser Stelle nicht näher darauf eingehen werden.

Die Verwendung dreifach-koordinierter Bormoleküle in OLEDs, insbesondere von Triarylboranen, geht auf Arbeiten von Shirota zurück,^[91] wonach vor allem Dithienyl- oder Trithienyl-verknüpfte (Bis)triarylborane (Abbildung 10b) als hocheffiziente Elektronentransportmaterialien in OLEDs dienen können.^[91a] Diese Eigenschaft geht hierbei auf ein unbesetztes p_π-Orbital an jedem Borzentrum zurück, welches in p_π-π-Konjugation mit den benachbarten Arylgruppen steht, was den Elektronentransport deutlich begünstigt. Seither wurden viele weitere Triarylborane und borhaltige π-konjugierte Systeme mit hohem Elektronentransportpotential für OLED-Anwendungen entwickelt.^[92] Shirota konnte weiterhin zeigen, dass 1) π-konjugierte (Bis)triarylborane mit Thiophenlinkern als leistungsfähige Blau-Emitter,^[91b] und 2) Triarylborane als Material für Lochsperrschichten in OLEDs eingesetzt werden können.^[91c] Durch Kombination einer BA_R₃-Elektronenakzeptorgruppe mit einer in Konjugation stehenden Elektronendonoreinheit, z. B. mit einer Aminogruppe, werden die in Abbildung 10c gezeigten „bipolaren“ Spezies generiert, deren intramolekularer Charge-Transfer-Übergang vom Donor- auf das Borzentrum sich in ausgeprägter Lumineszenz äußert. Das Potential derartiger bipolarer Donor-Akzeptor-Verbindungen auf Borbasis für Anwendungen als OLED-Emitter wurde von der Arbeitsgruppe um Shirota erkannt. Ihnen gelang es erstmals, bipolare Borverbindungen in effizienter Art und Weise in OLEDs zu integrieren, wobei das Emissionsfarbspektrum in Abhängigkeit der Konjugationskettenlänge des π-Rückgrats gezielt von blau-grün bis gelb variiert werden konnte.^[93] Diese Arbeiten hatten einen enormen Einfluss auf dieses Forschungsgebiet und seither wurden unzählige borbasierte Donor-Akzeptor-Verbindungen realisiert und im Zusammenhang mit OLED-Anwendungen untersucht.^[94]

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für Triarylborane ist deren Inkorporierung als funktionelle Gruppe in phosphoreszierende Übergangsmetallemitter für OLEDs. Mehrere Forscherteams konnten gleichzeitig die hohe Effizienz von Triarylboranen zur Steigerung der Phosphoreszenz-Quantenausbeute von Metallkomplexen demonstrieren, wodurch die Entwicklung von leistungsstarken OLEDs vorangetrieben wurde. Eine Reihe von Übersichtsartikeln und

Buchkapiteln haben sich hierbei bereits ausgiebig mit diesen Fortschritten befasst.^[95]

5.2. Borbasierte TADF-Emitter

Die wohl bedeutendste Entwicklung im Zusammenhang mit der Verwendung von Borverbindungen in OLEDs ist deren der Einsatz als TADF-Emitter (thermally-activated delayed fluorescence). Dieser Aspekt soll an dieser Stelle etwas genauer beleuchtet werden. Die Entdeckung von TADF-Emittern und deren Potential für OLED-Anwendungen durch Adachi^[96] hat international für Aufsehen gesorgt und intensive Bemühungen auf dem Gebiet der TADF-Forschung nach sich gezogen.^[97] Wie phosphoreszierende Emitter auch bieten TADF-Emitter den Vorteil, sowohl Singulett-, als auch Triplett-Exzitone als Photonen einzufangen, wodurch die interne Quanteneffizienz von OLEDs deutlich gesteigert werden kann. Diese Eigenschaft ist vor allem für die Konstruktion von leistungsstarken blauen OLEDs von Bedeutung.^[98] Blau-Emitter, insbesondere blaue Triplett-Emitter, besitzen häufig energetisch hochliegende angeregte Zustände geringer Stabilität und infolgedessen nur eine geringe Lebenszeit in OLEDs.^[99] Die Entwicklung hocheffizienter, phosphoreszierender Blau-Emitter für OLED-Anwendungen war somit lange Zeit eine der Herausforderungen in der OLED-Forschung. Wie in Abbildung 11 skizziert, verwenden phosphoreszierende Emitter Singulett- und Triplett-Exzitone via Intersystem Crossing (ISC) und Phosphoreszenz. Um eine blaue Emission ($\lambda_{\text{phos}} \approx 450 \text{ nm}$) zu erreichen, bedarf es demnach einer Anregung des Moleküls in einen angeregten Singulettzustand (normalerweise S_1) im nahen UV-Bereich ($\lambda_{\text{ex}} < 400 \text{ nm}$). Im Gegensatz dazu werden die Singulett- und Triplett-Exzitone in TADF-Prozessen via thermisch aktiviertem Reverse Intersystem Crossing (RISC) und Fluoreszenz ($\lambda_{\text{FL}} \approx 450 \text{ nm}$) abgerufen, weshalb eine Anregung in den ersten angeregten Singulettzustand ausreicht. Folglich benötigen TADF-Emitter unter Umständen deutlich geringere Anregungsenergien als phosphoreszierende Emitter, was für die Konstruktion stabiler und effizienter Blau-Emitter von Vorteil sein kann. Weiterhin ist die Effizienz von TADF-Emitter nicht auf die Inkorporation von Edelmetallen in die Moleküle angewiesen, was die Herstellungskosten für blaue OLEDs natürlich deutlich senken könnte.^[98]

Für eine TADF-Emission bedarf es bei Raumtemperatur effizienter RISC-Prozesse, weshalb die Singulett-Triplett-Aufspaltung (ΔE_{ST}) geringer als 0.2 eV sein muss. Eine häufig verfolgte Strategie zur Minimierung von ΔE_{ST} besteht in der Verwendung von Donor-Akzeptor-Systemen, in welchen die Donor- und Akzeptoreinheiten räumlich getrennt, aber nahezu orthogonal zueinander angeordnet sind, wodurch Austauschwechselwirkungen und der Überlappung von HOMO und LUMO entgegengewirkt werden soll.^[96–100] Triarylborane haben sich als hocheffiziente und stabile Elektronenakzeptoren mit großer Strukturvielfalt etabliert, weshalb es nicht verwunderlich ist, dass viele TADF-Emitter auf diese Gruppierung zurückgreifen.^[101–105] In Abbildung 11 a

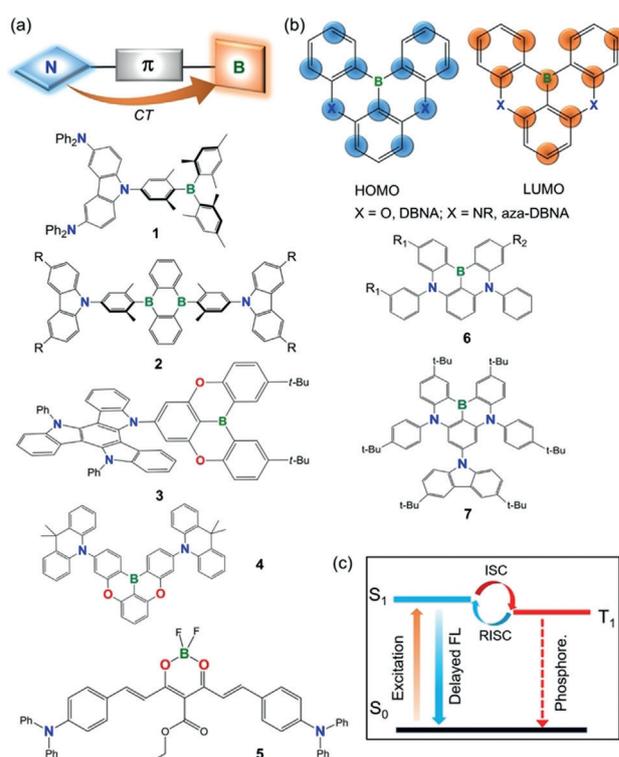


Abbildung 11. Ausgewählte Beispiele borhaltiger Donor-Akzeptor-basierter TADF-Emitter (a), borhaltiger „Multiresonanz“-TADF-Emitter (b), und Schema zur Verdeutlichung der Unterschiede zwischen TADF und Phosphoreszenz (c).

sind ausgewählte Beispiele borhaltiger TADF-Emitter dargestellt.

Derartige TADF-Emitter zeigen gewisse Ähnlichkeiten zu den oben diskutierten Donor-Akzeptor-basierten Fluoreszenzemittern (Abbildung 10c). Zur Minimierung von ΔE_{ST} sind diese jedoch weit weniger flexibel, was die geometrische Anordnung der Donor- und Akzeptoreinheiten zueinander anbelangt. Borbasierte TADF-Emitter dieser Klasse besitzen üblicherweise einen π -Linker (meist Phenyl oder Mesityl) zwischen Donor- und Akzeptoreinheit. Die zwei borgebundenen Arylsubstituenten sind häufig sterisch anspruchsvolle Gruppen wie Mesityl oder 2,4,6-Triisopropylphenyl, während als Elektronendonoren typischerweise sperrige, unflexible Stickstoffgruppen wie Carbazol und Acridin eingesetzt werden (siehe Beispiele **1–4**, Abbildung 11 a).^[102, 104–106] Das Potential dieser Verbindungsklasse konnte bereits durch die Entwicklung von leistungsstarken blaugrünen/blauen OLEDs mit einer externen Quanteneffizienz (external quantum efficiency, EQE) von größer als 20% belegt werden. Für OLEDs mit Verbindungen vom Typ **2** ($R = \text{H}$, **2a**; $t\text{-Bu}$, **2b**) als Emitter wurden sogar neue EQE-Höchstwerte im Bereich der TADF-Emitter beobachtet ($\text{EQE}_{\text{max}} = 37.8$ bzw. 32.4%),^[104] was auf deren flache Geometrie zurückgeführt wurde. Demnach erfolgt im Verlauf der Vakuumabscheidung eine Ausrichtung der Molekülachsen zur OLED-Oberfläche, wodurch dünne Emitterschichten mit horizontal-angordneten Dipolen erhalten werden, was höhere Quantenausbeute^[107] und somit höhere EQE_{max} er-

möglicht, bei gleichzeitiger Verringerung des unerwünschten Effizienzabfalls. Kürzlich wurden auch einige Beispiele für borhaltige TADF-Emitter auf Grundlage von DBNA (5,9-Dioxa-13b-boranaphtho[3,2,1-de]anthracen, Abbildung 11 b, oben, X = O) als Akzeptoreinheit (z. B. **3** und **4**) erfolgreich in hocheffiziente blaue bzw. himmelblaue OLEDs integriert.^[105,106] Insbesondere Verbindung **3** mit drei Carbazolyl-Donorgruppen ermöglichte außergewöhnlich helle, blaue OLEDs hoher Leistungsstärke mit $\text{EQE}_{\text{max}} = 38.15\% \pm 0.42\%$ und geringem Leistungsabfall.^[106] Hohe Werte für Fluoreszenz-Quantenausbeute und EQE werden hierbei vermutlich vor allem durch die flache und starre Geometrie von **3** gefördert, welche eine effiziente horizontale Ausrichtung des Substrats zur OLED-Oberfläche erlauben.^[106]

Eine zweite Klasse borbasierter TADF-Emitter wurde von Hatakeyama zugänglich gemacht (Abbildung 11 b).^[108–110] Im Gegensatz zu Molekülen vom Typ (a) und den einfacheren Donor-Akzeptor-basierten TADF-Emitter sind die Donor- und Akzeptoreinheiten in Verbindungen vom Typ (b) nicht an weit entfernten Stellen im Molekül positioniert, sondern vielmehr in direkter Nachbarschaft zueinander als integraler Bestandteil eines starren, konjugierten/aromatischen Strukturmotivs. Wie in Abbildung 11 b veranschaulicht, sind HOMO und LUMO im selben Molekülbereich lokalisiert, jedoch auf zwei unterschiedlichen, sich ergänzenden Atomgruppen konzentriert, was in räumlicher Trennung von HOMO und LUMO sowie geringen energetischen Aufspaltungen ΔE_{ST} resultiert. Dieser Aufbau führt dazu, dass HOMO und LUMO entgegengesetzte Resonanzeigenschaften bedingen, weshalb Hatakeyama für derartige TADF-Emitter den Begriff „Multiresonanz“-Emitter eingeführt hat.^[108] Diese haben mehrere Vorteile gegenüber klassischen Donor-Akzeptor-basierten TADF-Emittern. So zeigt die durch Anregung des starren π -konjugierten Rückgrats von Multiresonanzemittern induzierte Emission eine deutlich höhere Oszillatorstärke und somit eine höhere Effizienz als Typ-(a)-Emitter. Von Letzteren ist seit langem bekannt, dass sie aufgrund der orthogonalen Anordnung von Donor- und Akzeptoreinheit üblicherweise sowieso eher geringe Oszillatorstärken und breite Charge-Transfer-Emissionsmaxima aufweisen. Weiterhin besitzen Emitter der Klasse (b) sehr kleine Stokes-Verschiebungen und sehr enge Emissionsbanden mit Halbwertsbreiten typischerweise unter 50 nm, was für die Entwicklung von OLEDs mit hoher Farbreinheit einen entscheidenden Vorteil gegenüber Typ-(a)-Emittern bietet.^[109] Theoretischen Studien von Olivier zufolge sind die einmaligen Eigenschaften von borbasierten Typ-(b)-TADF-Emittern damit verbunden, dass eine Umverteilung der Elektronendichte nach elektronischer Anregung der multiresonanten Strukturen nur auf engstem Raum notwendig ist.^[111]

Der Multiresonanzeffekt wurde erstmals von Hatakeyama für das in Abbildung 11 b gezeigte DBNA nachgewiesen (X = O).^[108] Nachfolgende Studien der selben Arbeitsgruppe an verwandten aza-DBNA-Derivaten haben zudem gezeigt, dass Einführung einer Donorgruppe in *para*-Stellung zum Borzentrum diesen Effekt und damit auch die Leistungsfähigkeit dieser Moleküle in OLED-Anwendungen dramatisch zu steigern vermag.^[109] Durch Austausch von R2 in Verbin-

dung **6** (Abbildung 11 b) gegen eine Diphenylaminogruppe konnten z. B. blaue TADF-Emitter hoher Farbreinheit mit hoher Quanteneffizienz EQE_{max} von 20.2% erhalten werden (vgl. $\text{EQE}_{\text{max}} = 13.5\%$ ohne Aminosubstituent). Der Einbau einer *para*-ständigen Carbazolylgruppe als Donoreinheit (**7**, Abbildung 11 b) ermöglichte sogar die Entwicklung von noch effizienteren blauen OLEDs mit EQE_{max} von 32.1% und stark vermindertem Leistungsabfall.^[112]

Des Weiteren wurden borbasierte TADF-Emitter (Typ (c)) mit vielfach-kooordinierten Borzentren entwickelt, die strukturell mit den in Abbildung 10 a abgebildeten Spezies verwandt sind, jedoch N-Donor-funktionalisierte Arylsubstituenten R tragen. Zahlreiche Typ-(c)-Spezies konnten in den letzten Jahren realisiert werden, wobei deren TADF-Eigenschaften auf Charge-Transfer-Übergänge von den peripheren N-Donorzentren der Arylseitenarme auf das zentrale, π -konjugierte Chelatrückgrat zurückzuführen sind.^[113–116] Im Allgemeinen ist die Leistungsfähigkeit von OLEDs mit vielfach-kooordinierten Borverbindungen als TADF-Emitter geringer als die der in Abbildung 11 gezeigten Beispiele auf Triarylboran-Basis. Eine nennenswerte Ausnahme hierzu ist Verbindung **5** (Abbildung 11 a), ein effizienter TADF-Emitter im NIR-Bereich.^[116] Auf Grundlage von **5** konnten NIR-OLEDs mit einer beeindruckenden Quanteneffizienz EQE_{max} nahe 10% und im Bereich von 700–780 nm steuerbaren λ_{em} konstruiert werden.

5.3. Zusammenfassung und Ausblick

Die zahlreichen Fortschritte auf dem Gebiet borbasierter TADF-Emitter haben eindrucksvoll gezeigt, dass der Einbau von Borzentren die Leistungsfähigkeit von OLEDs dramatisch steigern kann. Borbasierte Moleküle werden die Entwicklung praktikabler und leistungsfähiger OLEDs, insbesondere blauer OLEDs, auch in Zukunft nachhaltig beeinflussen.

6. Schlussfolgerungen und Ausblick

Das Element Bor erweist sich als äußerst vielfältig in Bezug auf das Spektrum an Verbindungsklassen mit hohem Potential für Anwendungen in der Energieumwandlung und -speicherung. Einzigartige Wechselwirkungen mit sich selbst in Form von B-B-Einfach-, B=B-Doppel- oder B≡B-Dreifachbindungen bzw. mit anderen Elementen wie in FLPs ermöglichen hierbei den Zugang zu hochreaktiven Spezies mit der Befähigung zur effizienten Aktivierung kleiner Moleküle. Die Kombination von Bor mit dem Element Wasserstoff macht indes eine große Bandbreite an wasserstoffreichen Molekülen mit enormen Anwendungspotential als Wasserstoffspeichermaterialien zugänglich. Aufgrund des inhärenten Elektronenmangels bildet das Element Bor zudem bereitwillig Anionen und negativ geladene Clusterstrukturen mit hoher chemischer, elektrochemischer und thermischer Stabilität aus. Vor allem anionische Borcluster finden hierbei bereits Anwendung z. B. als niederviskose RTILs in elektrochemischen Vorrichtungen. Auch als Bestandteil von Donor-

Akzeptor-Systemen werden Borverbindungen mittlerweile erfolgreich für die Konstruktion hocheffizienter, maßgeschneiderter OLEDs eingesetzt.

Die beeindruckenden Fortschritte in der Synthese neuartiger Borverbindungen und -materialien haben die Forschung auf dem Gebiet energiebezogener Prozesse und Anwendungen bereits nachhaltig beeinflusst und werden das Element Bor auch in Zukunft zu einem unverzichtbaren Bestandteil machen.

Danksagung

Z.H. dankt dem Australischen Forschungsrat (Australian Research Council Discovery Projects DP170101773) und der Alexander von Humboldt Stiftung. Z.H. bedankt sich bei Prof. Dr. Todd B. Marder für die Aufnahme als Humboldt Experienced Researcher sowie für die fruchtbaren Diskussionen im Zusammenhang mit der Verfassung dieses Übersichtsartikels. H.B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Europäischen Forschungsrat (European Research Council, Advanced Grant 669054). M.F. und N.I. danken der Merck KGaA und der Deutschen Forschungsgemeinschaft. S.W. dankt dem kanadischen Natural Science and Engineering Research Council (RGPIN-2018-03866).

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

- [1] a) B. Wang, Y. Li, R. Ganguly, R. D. Webster, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7826–7829; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 7952–7955; b) T. E. Stennett, P. Bissinger, S. Griesbeck, S. Ullrich, I. Krummenacher, M. Auth, A. Sperlich, M. Stolte, K. Radacki, C.-J. Yao, F. Würthner, A. Steffen, T. B. Marder, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6449–6454; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 6516–6521.
- [2] a) Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115; b) R. D. Dewhurst, E. C. Neeve, H. Braunschweig, T. B. Marder, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9594–9607; c) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, L. Pentecost, K. Radacki, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 436–440; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 447–451; d) M. Arrowsmith, J. D. Mattock, S. Hagspiel, I. Krummenacher, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15272–15275; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15493–15497; e) T. B. Marder, *Science* **2006**, *314*, 69–70; f) S. Pietsch, E. C. Neeve, D. C. Apperley, R. Bertermann, F. Mo, D. Qiu, M. S. Cheung, L. Dang, J. Wang, U. Radius, Z. Lin, C. Kleeberg, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7082–7098; g) Q. Zhao, R. D. Dewhurst, H. Braunschweig, X. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3268–3278; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3302–3313.
- [3] a) C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293; b) L. H. Jepsen, M. B. Ley, Y.-S. Lee, Y. W. Cho, M. Dornheim, J. O. Jensen, Y. Filinchuk, J. E. Jørgensen, F. Besenbacher, T. R. Jensen, *Mater. Today* **2014**, *17*, 129–135; c) Y. Zhu, S. Gao, N. S. Hosmane, *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *471*, 577–586.
- [4] a) K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303–4417; b) K. Xu, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11503–11618.
- [5] G. H. Spikes, J. C. Fettingler, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12232–12233.
- [6] a) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126; b) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.
- [7] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.
- [8] P. P. Power, *Nature* **2010**, *463*, 171–177.
- [9] M.-A. Légaré, C. Pranckevicius, H. Braunschweig, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8231–8261.
- [10] a) *Frustrated Lewis Pairs I: Uncovering and Understanding* (Hrsg.: G. Erker, D. W. Stephan), Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**; b) *Frustrated Lewis Pairs II: Expanding the Scope* (Hrsg.: G. Erker, D. W. Stephan), Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**; c) D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, aaf7229; d) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; e) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6498–6541; f) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018–10032; g) A. J. P. Cardenas, Y. Hasegawa, G. Kehr, T. H. Warren, G. Erker, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 468–482; h) J. M. Bayne, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 765–774; i) F.-G. Fontaine, D. W. Stephan, *Philos. Trans. R. Soc. A* **2017**, *375*, 20170004; j) F.-G. Fontaine, M.-A. Courtemanche, M.-A. Légaré, E. Rochette, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 124–135; k) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5689–5700; l) F.-G. Fontaine, É. Rochette, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 454–464; m) Y. Ma, S. Zhang, C.-R. Chang, Z.-Q. Huang, J. C. Ho, Y. Qu, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5541–5553; n) J. Paradies, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 170–183.
- [11] a) J. B. Geri, J. P. Shanahan, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5952–5956; b) A. Simonneau, R. Turrel, L. Vendier, M. Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12268–12272; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 12436–12440.
- [12] C. Tang, Q. Liang, A. R. Jupp, T. C. Johnstone, R. C. Neu, D. Song, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16588–16592; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16815–16819.
- [13] R. L. Melen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 880–882; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 890–892.
- [14] a) J. M. Farrell, R. T. Posaratnanathan, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2010–2015.
- [15] a) Á. Gyömöre, M. Bakos, T. Földes, I. Pápai, A. Domján, T. Soós, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5366–5372; b) D. J. Scott, T. R. Simmons, E. J. Lawrence, G. G. Wildgoose, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5540–5544.
- [16] a) S. Wei, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12261–12264; b) J. Paradies, *Top. Curr. Chem.* **2017**, *62*, 193–216.
- [17] a) M.-A. Légaré, M.-A. Courtemanche, É. Rochette, F. G. Fontaine, *Science* **2015**, *349*, 513–516; b) M.-A. Légaré, É. Rochette, J. L. Lavergne, N. Bouchard, F.-G. Fontaine, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5387–5390; c) A. Jayaraman, L. C. Misal Castro, F.-G. Fontaine, *Org. Process Res. Dev.* **2018**, *22*, 1489–1499; d) N. Bouchard, F.-G. Fontaine, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 4846–4856; e) S. K. Bose, T. B. Marder, *Science* **2015**, *349*, 473–474.
- [18] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3574–3583; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3658–3667; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, *Organometallics* **2014**, *33*, 6271–6277; c) M. Arrowsmith, H. Braunschweig, T. E. Stennett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 96–115; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 100–120; d) E. C. Neeve, S. J. Geier, I. A. I. Mkhaliid, S. A. Westcott, T. B. Marder, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9091–9161.

- [19] a) H. Braunschweig, T. Dellermann, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, K. Hammond, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, A. K. Phukan, A. Vargas, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1025–1028; b) J. Böhnke, H. Braunschweig, T. Dellermann, W. C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, J. O. C. Jimenez-Halla, J. Mies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13801–13805; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14006–14010; c) M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14287–14292; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14475–14480; d) H. Zhang, Z. Cao, W. Wu, Y. Mo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13076–13081; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 13260–13265.
- [20] a) M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, K. Hammond, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17169–17172; b) J. Böhnke, M. Arrowsmith, H. Braunschweig, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10368–10373.
- [21] J. Böhnke, T. Brückner, A. Hermann, O. F. González-Belman, M. Arrowsmith, J. O. C. Jiménez-Halla, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5354–5359.
- [22] a) M. Arrowsmith, J. Böhnke, H. Braunschweig, M. A. Celik, C. Claes, W. C. Ewing, I. Krummenacher, K. Lubitz, C. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11271–11275; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11441–11445; b) J. Böhnke, H. Braunschweig, J. O. C. Jiménez-Halla, I. Krummenacher, T. E. Stennett, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 848–853.
- [23] T. E. Stennett, J. D. Mattock, L. Pentecost, A. Vargas, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15276–15281; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15498–15503.
- [24] A. Stoy, J. Böhnke, J. O. C. Jiménez-Halla, R. D. Dewhurst, T. Thiess, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5947–5951; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6055–6059.
- [25] a) N. Tsukahara, H. Asakawa, K.-H. Lee, Z. Lin, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2593–2596; b) T. Araki, M. Hirai, A. Wakamiya, W. E. Piers, S. Yamaguchi, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1714–1717; c) J. Zheng, Z. H. Li, H. Wang, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1433–1438; d) Y. Katsuma, N. Tsukahara, L. Wu, Z. Lin, M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6109–6114; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6217–6222.
- [26] a) A. Lorbach, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Organometallics* **2010**, *29*, 5762–5765; b) E. von Grothuss, M. Diefenbach, M. Bolte, H. W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14067–14071; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14273–14277; c) D. Wu, L. Kong, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7340–7345; d) D. Wu, R. Ganguly, Y. Li, S. N. Hoo, H. Hirao, R. Kinjo, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7150–7155; e) B. Wang, Y. Li, R. Ganguly, H. Hirao, R. Kinjo, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11871–11880; f) Y. Su, Y. Li, R. Ganguly, R. Kinjo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7846–7849; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 7972–7975; g) J. W. Taylor, A. McSkimming, C. F. Guzman, W. H. Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11032–11035.
- [27] a) P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4585–4589; b) P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 118–123; c) B. Pachaly, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 454–455; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 444–445.
- [28] a) M. Krasowska, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17094–17103; b) K. Edel, M. Krieg, D. Grote, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15151–15159.
- [29] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, A. Schneider, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3924–3957; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, V. H. Gessner, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3197–3208.
- [30] a) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, C. Hörl, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10120–10123; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10307–10310; b) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, F. Hupp, M. Nutz, K. Radacki, C. W. Tate, A. Vargas, Q. Ye, *Nature* **2015**, *522*, 327–330; c) H. Braunschweig, M. A. Celik, R. D. Dewhurst, K. Ferkinghoff, A. Hermann, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Kramer, K. Radacki, R. Shang, E. Siedler, F. Weißenberger, C. Werner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11736–11744; d) H. Braunschweig, I. Krummenacher, M.-A. Légaré, A. Matler, K. Radacki, Q. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1802–1805; e) M. Nutz, B. Borthakur, C. Pranchevicius, R. D. Dewhurst, M. Schäfer, T. Dellermann, F. Glaab, M. Thaler, A. K. Phukan, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6843–6847.
- [31] a) R. Kinjo, B. Donnadieu, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613; b) M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10282–10292; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10416–10426.
- [32] F. Dahcheh, D. Martin, D. W. Stephan, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13159–13163; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13375–13379.
- [33] a) M.-A. Légaré, G. Bélanger-Chabot, R. D. Dewhurst, E. Welz, I. Krummenacher, B. Engels, H. Braunschweig, *Science* **2018**, *359*, 896–900; b) M.-A. Légaré, M. Rang, G. Bélanger-Chabot, J. I. Schweizer, I. Krummenacher, R. Bertermann, M. Arrowsmith, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Science* **2019**, *363*, 1329–1332.
- [34] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, *Catal. Today* **2007**, *120*, 246–256.
- [35] a) Z. Xiong, C. K. Yong, G. Wu, P. Chen, W. Shaw, A. Karkamkar, T. Autrey, M. O. Jones, S. R. Johnson, P. P. Edwards, W. I. F. David, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 138–141; b) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124; c) A. C. Stowe, W. J. Shaw, J. C. Linehan, B. Schmid, T. Autrey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1831–1836; d) W. J. Shaw, J. C. Linehan, N. K. Szymczak, D. J. Heldebrant, C. Yonker, D. M. Camaioni, R. T. Baker, T. Autrey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7493–7496; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7603–7606; e) T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116–8118; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8262–8264; f) Z. Liu, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 242–244; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 248–250.
- [36] a) H. C. Johnson, E. M. Leitao, G. R. Whittell, I. Manners, G. C. Lloyd-Jones, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9078–9093; b) F. H. Stephens, R. T. Baker, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 746–749; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 760–763; c) R. J. Keaton, J. M. Blacquiére, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1844–1845; d) J. R. Vance, A. Schäfer, A. P. M. Robertson, K. Lee, J. Turner, G. R. Whittell, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3048–3064.
- [37] O. T. Summerscales, J. C. Gordon, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10075–10084.
- [38] A. D. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson, M. Vasiliu, *Science* **2011**, *331*, 1426–1429.
- [39] a) L. Wang, H. Li, W. Zhang, X. Zhao, J. Qiu, A. Li, X. Zheng, Z. Hu, R. Si, J. Zeng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4712–4718; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 4790–4796; b) J.-M. Yan, X.-B. Zhang, S. Han, H. Shioyama, Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2287–2289; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2319–2321.
- [40] H.-W. Li, Y. Yan, S.-i. Orimo, A. Züttel, C. M. Jensen, *Energies* **2011**, *4*, 185–214.
- [41] G. Severa, E. Rönnebrow, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 421–423.
- [42] C. Sugai, S. Kim, G. Severa, J. L. White, N. Leick, M. B. Martinez, T. Gennett, V. Stavila, C. Jensen, *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 1301–1304.
- [43] L. Ouyang, W. Chen, J. Liu, M. Felderhoff, H. Wang, M. Zhu, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1700299.
- [44] a) Z. Huang, G. King, X. Chen, J. Hoy, T. Yisgedu, H. K. Lingam, S. G. Shore, P. M. Woodward, J.-C. Zhao, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8185–8187; b) Z. Huang, X. Chen, T. Yisgedu, J.-C.

- Zhao, S. G. Shore, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 7038–7042; c) D. Schubert, D. Neiner, M. Bowden, S. Whittemore, J. Holladay, Z. Huang, T. Autrey, *J. Alloys Compd.* **2015**, *645*, S196–S199; d) Z. Huang, H. K. Lingam, X. Chen, S. Porter, A. Du, P. M. Woodard, S. G. Shore, J.-C. Zhao, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 7460–7465; e) W. Chen, Z. Huang, G. Wu, T. He, Z. Li, J. Chen, Z. Guo, H. Liu, P. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11411–11416; f) Z. Huang, X. Chen, T. Yisgedu, E. A. Meyers, S. G. Shore, J.-C. Zhao, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3738–3742; g) X. M. Chen, N. Ma, X.-R. Liu, C. Wei, C.-C. Cui, B.-L. Cao, Y. Guo, L.-S. Wang, Q. Gu, X. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2720–2724; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 2746–2750; h) X.-M. Chen, N. Ma, Q.-F. Zhang, J. Wang, X. Feng, C. Wei, L.-S. Wang, J. Zhang, X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6718–6726.
- [45] a) G. Chen, L. N. Zakharov, M. E. Bowden, A. J. Karkamkar, S. M. Whittemore, E. B. Garner, T. C. Mikulas, D. A. Dixon, T. Autrey, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 134–137; b) W. Luo, P. G. Campbell, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19326–19329; c) W. Luo, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13006–13009.
- [46] a) C. Julien, A. Mauger, A. Vijh, K. Zaghib in *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer International Publishing, Switzerland, **2016**; b) *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries, Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 58*, (Hrsg.: T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue), Springer Science + Business Media, New York, **2014**; c) V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H.-K. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14326–14346; d) J. Kalkhoff, G. G. Eshetu, D. Bresser, S. Passerini, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 2154–2175; e) Q. Yang, Z. Zhang, X.-G. Sun, Y.-S. Hu, H. Xing, S. Dai, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2020–2064.
- [47] a) H. Zhao, J. Xu, D. Yin, Y. Du, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 18220–18234; b) N. N. Rajput, T. J. Seguin, B. M. Wood, X. Qu, K. A. Persson, *Top. Curr. Chem.* **2018**, *376*, 19.
- [48] a) L. Yu, G. Z. Chen, *Front. Chem.* **2019**, <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00272>; b) W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K.-H. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood, E. E. Kwon, *Nano Energy* **2018**, *52*, 441–473; c) M. Salanne, *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 63; d) F. Wang, X. Wu, X. Yuan, Z. Liu, Z. Zhang, Y. Zhang, L. Fu, Y. Zhu, Q. Zhou, Y. Wu, W. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 6816–6854; e) C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7484–7539; f) P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.
- [49] a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740; b) M. Gorlov, L. Kloo, *Dalton Trans.* **2008**, 2655–2666; c) Z. Yu, N. Vlachopoulos, M. Gorlov, L. Kloo, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10289–10303; d) J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2136–2173; e) S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2187–2202.
- [50] a) I. M. Riddellstone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13982–14024; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14178–14221; b) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142; c) C. Knapp in *Comprehensive Inorganic Chemistry II, Vol. 1* (Hrsg.: T. Chivers), **2012**, S. 651–679; d) C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, 1669–1677; e) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942.
- [51] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250.
- [52] a) E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696–4705; b) M. Schmidt, A. Kühner, H. Willner, E. Bernhardt (Merck Patent GmbH), EP1205480-(A2), **2002**; c) E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10268–10273; d) M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9180–9196; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9340–9357.
- [53] S. V. Ivanov, J. J. Rockwell, O. G. Polyakov, C. M. Gaudinski, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4224–4225.
- [54] S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4694–4695.
- [55] C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, H. Scherer, C. P. Sindlinger, B. Wegener, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13783–13792.
- [56] a) M. Hu, X. Pang, Z. Zhou, *J. Power Sources* **2013**, *237*, 229–242; b) Z. Liu, J. Chai, G. Xu, Q. Wang, G. Cui, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *292*, 56–73; c) O. V. Bushkova, T. V. Yaroslavtseva, Y. A. Dobrovolsky, *Russ. J. Electrochem.* **2017**, *53*, 677–699; d) S. Chen, K. Wen, J. Fan, Y. Bando, D. Golberg, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 11631–11663.
- [57] a) N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 3539–3560; b) E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 560–568; c) D. J. Williams, B. Pleune, J. Kouvetskis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7735–7741.
- [58] J. Muldoon, C. B. Bucur, N. Boaretto, T. Gregory, V. di Noto, *Polym. Rev.* **2015**, *55*, 208–246.
- [59] a) A. Mauger, C. M. Julie, A. Paoletta, M. Armand, K. Zaghib, *Mater. Sci. Eng. R* **2018**, *134*, 1–21; b) J. Muldoon, C. B. Bucur, T. Gregory, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11683–11720; c) C. B. Bucur, T. Gregory, A. G. Oliver, J. Muldoon, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3578–3591; d) J. Muldoon, C. B. Bucur, T. Gregory, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12064–12084; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 12232–12253.
- [60] J. Luo, Y. Bi, L. Zhang, X. Zhang, T. L. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6967–6971; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 7041–7045.
- [61] a) D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, M. Kar, S. Passerini, J. M. Pringle, H. Ohno, M. Watanabe, F. Yan, W. Zheng, S. Zhang, J. Zhang, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 15005; b) M. H. Chakrabarti, F. S. Mjallo, I. M. AlNashef, M. A. Hashim, M. A. Hussain, L. Bahadori, C. T. J. Low, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *30*, 254–270; c) I. Osada, H. de Vries, B. Scrosati, S. Passerini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 500–513; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 510–523.
- [62] A. Lewandowski, A. Świdarska-Mocek, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601–609.
- [63] N. V. Ignat'ev, M. Finze, J. A. P. Sprenger, C. Kerpen, E. Bernhardt, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *177*, 46–54.
- [64] C. Lian, H. Liu, C. Li, J. Wu, *AIChe J.* **2019**, *65*, 804–810.
- [65] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732–7733.
- [66] J. A. P. Sprenger, J. Landmann, M. Drisch, N. Ignat'ev, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3403–3412.
- [67] a) L. A. Bischoff, M. Drisch, C. Kerpen, P. T. Hennig, J. Landmann, J. A. P. Sprenger, R. Bertermann, M. Grüne, Q. Yuan, J. Warneke, X.-B. Wang, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3560–3574; b) C. Kerpen, J. A. P. Sprenger, L. Herkert, M. Schäfer, L. A. Bischoff, P. Zeides, M. Grüne, R. Bertermann, F. A. Brede, K. Müller-Buschbaum, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2800–2804; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2844–2848.
- [68] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, R. Bertermann, M. Grüne, F. Würthner, N. V. Ignat'ev, M. Finze, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 608–623.
- [69] P. Barthen, W. Frank, N. Ignatiev, *Ionics* **2015**, *21*, 149–159.
- [70] a) S. P. Fisher, A. W. Tomich, J. Guo, V. Lavallo, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 1684–1701; b) M. N. Guzik, R. Mohtadi, S. Sartori, *J. Mater. Res.* **2019**, *34*, 877–904; c) J. Cuan, Y. Zhou, T. Zhou, S. Ling, K. Rui, Z. Guo, H. Liu, X. Yu, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 18035333; d) R. Mohtadi, A. Remhof, P. Jena, *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28*, 353001; e) R. Mohtadi, S.-i. Orimo, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *2*, 16091; f) M. Paskevicius, L. H. Jepsen, P. Schouwink, R. Černý, D. B. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, M.

- Dornheim, F. Besenbacher, T. R. Jensen, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1565–1634.
- [71] S. P. Fisher, A. W. Tomich, S. O. Lovera, J. F. Kleinsasser, J. Guo, M. J. Asay, H. M. Nelson, V. Lavallo, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8262–8290.
- [72] a) A. Wahab, C. Douvris, J. Klíma, F. Šembera, J. Ugolotti, J. Kaleta, J. Ludvík, J. Michl, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 269–276; b) J. Warneke, S. Z. Konieczka, G.-L. Hou, E. Aprà, C. Kerpen, F. Keppner, T. C. Schäfer, M. Deckert, Z. Yang, E. J. Bylaska, G. E. Johnsson, J. Laskin, S. X. Xantheas, X.-B. Wang, M. Finze, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 5903–5915; c) E. Aprà, J. Warneke, S. S. Xantheas, X.-B. Wang, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 164306; d) J. Warneke, G.-L. Hou, E. Aprà, C. Jenne, Z. Yang, Z. Qin, K. Kowalski, X.-B. Wang, S. S. Xantheas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14749–14756; e) R. T. Boeré, J. Derendorf, C. Jenne, S. Kacprzak, M. Keßler, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, T. Vent-Schmidt, J. Warneke, S. Weber, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4447–4459; f) R. T. Boeré, S. Kacprzak, M. Keßler, C. Knapp, R. Riebau, S. Riedel, T. L. Roemmele, M. Rühle, H. Scherer, S. Weber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 549–552; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 572–575; g) R. T. Boeré, C. Bolli, M. Finze, A. Himmelspach, C. Knapp, T. L. Roemmele, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1784–1795.
- [73] a) J. Arai, A. Matsuo, T. Fujisaki, K. Ozawa, *J. Power Sources* **2009**, *193*, 851–854; b) S. V. Ivanov, W. J. Casteel, Jr., W. H. Bailey III, (Air Products and Chemicals, Inc.), US 7,465,517 B2, **2008**.
- [74] a) S. H. Strauss, S. V. Ivanov (Colorado State University Research Foundation), WO02/42367/A2, **2002**; b) S. V. Ivanov, J. A. Davis, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4489–4491.
- [75] a) O. Tutusaus, R. Mohtadi, T. S. Arthur, F. Mizuno, E. G. Nelson, Y. V. Sevryugina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7900–7904; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8011–8015; b) R. Jay, A. W. Tomich, J. Zhang, Y. Zhao, A. de Gorostiza, V. Lavallo, J. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 11414–11420; c) M. Dimitrievska, P. Shea, K. E. Kweon, M. Bercx, J. B. Varley, W. S. Tang, A. V. Skripov, V. Stavila, T. J. Udovic, B. C. Wood, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703422; d) S. G. McArthur, R. Jay, L. Geng, J. Guo, V. Lavallo, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4453–4456; e) O. Tutusaus, R. Mohtadi, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 51–57.
- [76] T. J. Carter, R. Mohtadi, T. S. Arthur, F. Mizuno, R. Zhang, S. Shirai, J. W. Kampf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3173–3177; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3237–3241.
- [77] J. C. Axtell, L. M. A. Saleh, E. A. Qian, A. I. Wixtrom, A. M. Spokoyny, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2333–2350.
- [78] M. Kar, O. Tutusaus, D. R. MacFarlane, R. Mohtadi, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 566–571.
- [79] a) B. R. S. Hansen, M. Paskevicius, H.-W. Li, E. Akiba, T. R. Jensen, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *323*, 60–70; b) B. R. S. Hansen, M. Paskevicius, M. Jorgensen, T. R. Jensen, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 3423–3430.
- [80] T. J. Udovic, M. Matsuo, A. Unemoto, N. Verdahl, V. Stavila, A. V. Skripov, J. J. Rush, H. Takamura, S.-i. Orimo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3750–3752.
- [81] W. S. Tang, K. Yoshida, A. V. Soloninin, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripov, M. Dimitrievska, V. Stavila, S.-i. Orimo, T. J. Udovic, *ACS Energy Lett.* **2016**, *1*, 659–664.
- [82] L. Duchêne, R.-S. Kühnel, E. Stilp, E. C. Reyes, A. Remhof, H. Hagemann, C. Battaglia, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 2609–2615.
- [83] a) H. Zhao, J. Zhou, P. Jena, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3704–3708; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3768–3772; b) H. Fang, P. Jena, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 7697–7702.
- [84] M. Zhong, J. Zhou, H. Fang, P. Jena, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 17937–17943.
- [85] M. Mayer, V. van Lessen, M. Rohdenburg, G.-L. Hou, Z. Yang, R. M. Exner, E. Aprà, V. A. Azov, S. Grabowsky, S. S. Xantheas, K. R. Asmis, X.-B. Wang, C. Jenne, J. Warneke, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2019**, *116*, 8167–8172.
- [86] a) J. A. P. Sprenger, M. Finze, B. B. Schaack, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2708–2716; b) F. Šembera, J. Plutnar, A. Higelín, Z. Janoušek, I. Císařová, J. Michl, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3797–3806.
- [87] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–915.
- [88] Y. Chi, P.-T. Chou in *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* (Hrsg.: H. Yersin), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, Kap. 5, S. 185–220.
- [89] D. Li, H. Zhang, Y. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8416–8433.
- [90] Y. L. Rao, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12263–12274.
- [91] a) T. Noda, Y. Shirota, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9714–9715; b) T. Noda, H. Ogawa, Y. Shirota, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 283–285; c) M. Kinoshita, H. Kita, Y. Shirota, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 780; d) D. Tanaka, T. Takeda, T. Chiba, S. Watanabe, J. Kido, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 262–263.
- [92] a) L. Ji, S. Griesbeck, T. B. Marder, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 846–863; b) E. von Grothuss, A. John, T. Kaese, M. Wagner, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 37–53.
- [93] a) Y. Shirota, M. Kinoshita, T. Noda, K. Okumoto, T. Ohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11021–11022; b) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1–25; c) H. Kinoshita, K. Okumoto, Y. Shirota, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1080–1089; d) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75–93.
- [94] a) Z. M. Hudson, S. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1584–1596; b) G. Turkoglu, M. E. Cinar, T. Ozturk, *Molecules* **2017**, *22*, 1522.
- [95] a) Z. M. Hudson, S. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7805–7816; b) Z. M. Hudson, X. Wang, S. Wang in *Organometallics and Related Molecules for Energy Conversion* (Hrsg.: W. Y. Wong), Springer, Berlin, **2015**, S. 207–239; c) X. Yang, G. Zhou, W.-Y. Wong, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8484–8575.
- [96] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234–238.
- [97] a) K.-H. Kim, J.-J. Kim, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705600; b) Y. Im, M. Kim, Y. J. Cho, J.-A. Seo, K. S. Yook, J. Y. Lee, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1946–1963.
- [98] a) L.-S. Cui, H. Nomura, Y. Geng, J. U. Kim, H. Nakanotani, C. Adachi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1571–1575; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1593–1597; b) X. Cai, S.-J. Su, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802558.
- [99] a) H. Fu, Y.-M. Cheng, P.-T. Chou, Y. Chi, *Mater. Today* **2011**, *14*, 472; b) X. Wang, S. Wang, *Chem. Rec.* **2019**, *19*, 1–18.
- [100] a) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4574–4585; b) S. K. Møllerup, S. Wang, *Trends Chem.* **2019**, *1*, 77–89; c) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2927–2931; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3051–3056.
- [101] M. Numata, T. Yasuda, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9443–9446.
- [102] K. Suzuki, S. Kubo, K. Shizu, T. Fukushima, A. Wakamiya, Y. Murata, C. Adachi, H. K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15231–15235; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15446–15450.
- [103] X.-L. Chen, J.-H. Jia, R. Yu, J.-Z. Liao, M.-X. Yang, C.-Z. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15006–15009; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 15202–15205.
- [104] T.-L. Wu, M.-J. Huang, C.-C. Lin, P.-Y. Huang, T.-Y. Chou, R.-W. Chen-Cheng, H.-W. Lin, R.-S. Liu, C.-H. Cheng, *Nat. Photonics* **2018**, *12*, 235–240.
- [105] D. H. Ahn, S. W. Kim, H. Lee, J. Ko, D. Karthik, J. Y. Lee, J. H. Kwon, *Nat. Photonics* **2019**, *13*, 540–546.
- [106] G. Meng, X. Chen, X. Wang, N. Wang, T. Peng, S. Wang, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, 1900130.

- [107] S.i-Y. Kim, W.-I. Jeong, C. Mayr, Y.-S. Park, K.-H. Kim, J.-H. Lee, C.-K. Moon, W. Brütting, J.-J. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 3896–3900.
- [108] H. Hirai, K. Nakajima, S. Nakatsuka, K. Shiren, J. Ni, S. Nomura, T. Ikuta, T. Hatakeyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13581–13585; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13785–13789.
- [109] T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono, T. Ikuta, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 2777–2781.
- [110] K. Matsui, S. Oda, K. Yoshiura, K. Nakajima, N. Yasuda, T. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1195–1198.
- [111] A. Pershin, D. Hall, V. Lemaire, J.-C. Sancho-Garcia, L. Muccioli, E. Zysman-Colman, D. Beljonne, Y. Olivier, *Nat. Chem.* **2019**, *10*, 597.
- [112] X. Liang, Z.-P. Yan, H.-B. Han, Z.-G. Wu, Y.-X. Zheng, H. Meng, J.-L. Zuo, W. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11316–11320; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11486–11490.
- [113] Y.-J. Shiu, Y.-C. Cheng, W.-L. Tsai, C.-C. Wu, C.-T. Chao, C.-W. Lu, Y. Chi, Y.-T. Chen, S.-H. Liu, P.-T. Chou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3017–3021; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3069–3073.
- [114] K. Matsuo, T. Yasuda, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8723–8726.
- [115] M. Mamada, G. Tian, H. Nakanotani, J. Su, C. Adachi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12380–12384; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 12560–12564.
- [116] D.-H. Kim, A. D'Aléo, X.-K. Chen, A. D. S. Sandanayaka, D. Yao, L. Zhao, T. Komino, E. Zaborova, G. Canard, Y. Tsuchiya, E. Choi, J. W. Wu, F. Fages, J.-L. Brédas, J.-C. Ribierre, C. Adachi, *Nat. Photonics* **2018**, *12*, 98–104.

Manuskript erhalten: 30. August 2019

Akzeptierte Fassung online: 18. Oktober 2019

Endgültige Fassung online: 6. April 2020