

ZUSAMMENFASSUNG

Eine für die Zukunft angestrebte möglichst CO₂-neutrale Energieversorgung auf Basis erneuerbarer Energien setzt den Einsatz neuer Energieträger voraus. In diesem Zusammenhang stellt Methanol als möglicher Energieträger der Zukunft einen viel diskutierten Lösungsansatz dar. Auf Basis von Methanol sind bereits Brennstoffzellen entwickelt worden (z.B. DMFC), die eine Umwandlung des Energieträgers in elektrische Energie ermöglichen. Methanol wird aus Synthesegas dargestellt, einer Mischung aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoffgas (2H₂/CO), das u.a. durch Transformation von Biomasse hergestellt werden kann.

Neben Methanol ist auch Wasserstoff als Energieträger geeignet. Problematisch sind hierbei jedoch die Erzeugung des Wasserstoffs aus nicht-fossilen Ressourcen und dessen Speicherung. Eine viel versprechende Möglichkeit der H₂-Speicherung stellt die chemische Speicherung in Form von einfachen organischen Molekülen dar, aus denen bei Bedarf durch Spaltung Wasserstoff freigesetzt werden kann. Hierbei könnte Ameisensäure als ein Wasserstoffträger eingesetzt werden, der katalytisch in H₂ und CO₂ gespalten werden kann.

Für einen zukünftigen Einsatz von Methanol und Ameisensäure als Energie- bzw. Wasserstoffträger gilt es, effektivere Katalysatoren für die Darstellung bzw. Zersetzung dieser Moleküle zu entwickeln. Hierbei ist es wichtig, den Mechanismus der katalysierten Reaktionen zu untersuchen, um anhand von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen gezielt neue effiziente Katalysatoren entwickeln zu können.

In dieser Forschungsarbeit wurden Studien zur katalytischen Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid sowie zur katalytischen Dehydrogenierung von Ameisensäure unter Verwendung von Hydrido-Platin-Komplexen als potentielle Katalysatoren durchgeführt. Es wurden hierfür verschiedene trigonal-bipyramidale und quadratisch-planare Hydrido-Platin-Komplexe unter Einsatz chelatisierender Phosphan-Liganden synthetisiert und spektroskopisch sowie anhand von Einkristallstrukturen charakterisiert. Durch Variation des Ligandensystems wurde der Einfluss des Liganden auf die Reaktivität der resultierenden Hydrido-Komplexe untersucht.

Für eine homogen-katalysierte Hydrogenierung von Kohlenstoffmonoxid gilt der Reaktionsschritt der CO-Insertion in die Metall-Wasserstoff-Bindung eines Übergangsmetall-Hydrido-Komplexes als geschwindigkeitsbestimmend. Dieser Reaktionsschritt, in dem intermediär ein Formyl-Komplex gebildet wird, wurde unter Verwendung der dargestellten Hydrido-Platin-Komplexe untersucht, wobei neben Kohlenstoffmonoxid die CO-Modellverbindung *tert*-Butylisonitril verwendet wurde.

Eine Dehydrogenierung von Ameisensäure wurde ebenfalls unter Verwendung verschiedener Hydrido-Platin-Verbindungen als Katalysatoren untersucht. Es gelang, Ameisensäure selektiv zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid zu zersetzen, wobei gezeigt werden konnte, dass die Reaktion unter geeigneten Bedingungen umkehrbar ist. Durch spektroskopische Reaktionsverfolgungen, Isotopenmarkierungsexperimente und Modellstudien sowie mit Hilfe von theoretischen Methoden wurde der Reaktionsmechanismus aufgeklärt. Hierbei zeigte sich, dass der chelatisierende Phosphan-Ligand durch seinen hemilabilen Charakter und seine Basizität entscheidend am Reaktionsverlauf beteiligt ist.