



Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
LIKAT Rostock

Zweijahresbericht
biennial report

2017 | 2018



Vorwort

Katalyse ist die Wissenschaft von der Beschleunigung chemischer Elementarprozesse. Durch die Anwendung leistungsfähiger Katalysatoren laufen chemische Reaktionen unter Erhöhung der Ausbeute, Vermeidung von Nebenprodukten und Senkung des spezifischen Energiebedarfs ressourcenschonend ab. Katalyse ist eine Querschnittswissenschaft, die dazu beiträgt, Lösungen für die wesentlichen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts zu finden. Zunehmend sind katalytische Verfahren nicht nur in der Chemie, sondern auch in den Lebenswissenschaften, der Energieversorgung sowie beim Klima- und Umweltschutz zu finden.

Wir widmen uns seit nunmehr 67 Jahren der Erforschung der Katalyse. Begonnen hat alles mit Forschungsbestrebungen zur Herstellung künstlicher Butter in der Nachkriegszeit. Heute ist das Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock (LIKAT Rostock) eines der größten öffentlich geförderten Katalyseinstitute in Europa und nimmt einen Platz an der Schnittstelle von Grundlagen und Anwendungen ein. Wir definieren unseren Aufgabenschwerpunkt somit im Umfeld anwendungsnaher Grundlagenforschung und befördern industrielle Umsetzungen. Konkret bedeutet das, dass die Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler des Instituts jedes Jahr den Transfer von mindestens zwei Katalysatoren bzw. katalytischen Prozessen in den industriellen Pilotmaßstab realisieren. Am Institut werden dabei die klassischen Grenzen zwischen homogener und heterogener Katalyse zugunsten einer übergreifenden, stofflich und methodisch orientierten Wissenschaft konsequent abgebaut. Zudem spielt das interdisziplinäre Zusammenwirken von anorganischer, organischer und technischer Chemie, von Nanowissenschaften, physikalischer Chemie und Verfahrenstechnik eine wesentliche Rolle.

Aktuell bestimmen drei Programmschwerpunkte die Forschungstätigkeit am Institut: „Angewandte nachhaltige Katalyseprozesse“, „Innovative Methoden und Technologien der Katalyse“ sowie „Spezielle (metall)organische Synthesen und Katalysen“. Allerdings justieren wir stetig die zu bearbeitenden Forschungsthemen nach, um der Aktualität und gesellschaftlichen Relevanz der LIKAT-Forschung gerecht zu werden. Im Jahr 2017 wurde das LIKAT z. B. durch Frau Prof. Dr. Jennifer Strunk und Herrn Prof. Dr. Paul Kamer verstärkt. Jennifer Strunk ist Mitglied des Vorstandes und Leiterin des Forschungsbereiches *Heterogene Photokatalyse*. Ein Schwerpunkt ist hier die photokatalytische CO₂-Reduktion. Paul Kamer leitet den Forschungsbereich *Bioinspirierte homo- & heterogene Katalyse* und stellt damit dem Institut seine Expertise auf dem Gebiet der Biokatalyse zur Verfügung.

Foreword

Catalysis is the science of accelerating elementary chemical processes. The use of high-performance catalysts allows chemical reactions to be carried out with higher resource efficiency, for example by increasing the yield, avoiding by-products and reducing the specific energy requirement. Catalysis is a cross-sectional science that contributes to solutions to the major challenges of the 21st century. Catalytic applications are increasingly to be found not only in chemistry, but also in the life and energy science as well as in climate and environmental protection.

We are dedicated to catalysis research for 67 years now. It all began with research for the production of artificial butter in the post-war period. Today, the Leibniz Institute for Catalysis at the University of Rostock (LIKAT Rostock) is one of the largest publicly funded catalysis institutes in Europe which operates at the interface of fundamental and applied research. We thus define our main focus in the field of application-oriented basic research and promote industrial implementations. In practice each year the scientists of the institute transfer at least two catalytic processes to the industrial pilot scale. At the institute the classical boundaries between homogeneous and heterogeneous catalysis are consistently reduced in favor of a comprehensive, materially and methodologically oriented science. In addition, the interdisciplinary interaction of inorganic, organic and technical chemistry, nanosciences, physical chemistry and process engineering plays an important role.

The Institute's research activities are currently focused on three main areas: applied sustainable catalysis processes, innovative catalysis methods and technologies, and special (metal)organic syntheses and catalysis. However, we are constantly adjusting the focus of our research topics in order to address topics relevant to society. In 2017 LIKAT was strengthened by Prof. Dr. Jennifer Strunk and Prof. Dr. Paul Kamer. Jennifer Strunk is member of the board and head of the research department Heterogeneous Photocatalysis. One of her research fields is the photocatalytic CO₂ reduction. Paul Kamer heads the research department Bio-inspired Homo- & Heterogeneous Catalysis and contributes his expertise in the field of biocatalysis to the portfolio of the institute.

Impressum – Imprint

Herausgeber:

Leibniz-Institut für Katalyse e. V.
LIKAT Rostock

Redaktion:

Dr. Sandra Hinze
Tel.: +49 381 1281-279
sandra.hinze@catalysis.de
www.catalysis.de

Fotos:

fotoagentur nordlicht,
LIKAT Rostock

Layout und Satz:

Werbeagentur Piehl, Rostock

Inhaltsverzeichnis – Contents

Forschungsbereiche – Research Areas	Seite	Seite
01 Angewandte nachhaltige Katalyseprozesse – Applied Sustainable Catalytic Processes	7	
01.1 Angewandte Homogenkatalyse – Applied Homogeneous Catalysis (M. Beller)	8	
01.1.1 Organische Großchemikalien – <i>Organic Bulk Chemicals</i> (R. Jackstell)	12	
01.1.2 Übergangsmetallkatalysierte Synthesen von Feinchemikalien – <i>Transition Metal-Catalyzed Syntheses of Fine Chemicals</i> (H. Neumann)	14	
01.1.3 Katalyse für Energietechnologien – <i>Catalysis for Energy</i> (H. Junge)	16	
01.1.4 Nachhaltige Redoxreaktionen – <i>Sustainable Redox Reactions</i> (K. Junge)	18	
01.1.5 Theorie der Katalyse – <i>Theory of Catalysis</i> (H. Jiao)	20	
01.2 Heterogen-katalytische Verfahren – Heterogeneous Catalytic Processes (S. Wohlrab)	22	
01.2.1 Flüssigphasenoxidationen – <i>Liquid Phase Oxidations</i> (A. Köckritz)	26	
01.2.2 Technologieorientierte Verfahren – <i>Technology Oriented Processes</i> (U. Armbruster)	28	
01.2.3 Anorganische Funktionsmaterialien – <i>Inorganic Functional Materials</i> (S. Wohlrab)	30	
01.3 Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen – Catalysis with renewables (J. de Vries)	32	
01.3.1 Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen & Plattformchemikalien – <i>Catalysis with renewables & platform chemicals</i> (S. Tin)	36	
01.3.2 Organokatalyse – <i>Organocatalysis</i> (T. Werner)	38	
02 Innovative Methoden und Technologien in der Katalyse – Innovative Methods and Technologies in Catalysis	40	
02.1 Katalytische in situ-Studien – Catalytic in situ Studies (A. Brückner)	42	
02.1.1 Optische Spektroskopie und Thermoanalytische Methoden – <i>Optical Spectroscopy and Thermoanalytical Methods</i> (U. Bentrup)	46	
02.1.2 Magnetische Resonanz- und Röntgenmethoden – <i>Magnetic Resonance and X-Ray Methods</i> (J. Rabeah)	48	
02.2 Katalysatorentwicklung und Reaktionstechnik – Catalyst Discovery and Reaction Engineering (D. Linke)	50	
02.2.1 Hochdurchsatztechnologie – <i>High-Throughput Technologies</i> (U. Rodemerck)	54	
02.2.2 Reaktionstechnik – <i>Reaction Engineering</i> (D. Linke)	56	
02.2.3 Reaktionsmechanismen – <i>Reaction Mechanisms</i> (E. Kondratenko)	58	
02.3 Heterogene Photokatalyse – Heterogeneous Photocatalysis (J. Strunk)	60	
02.3.1 Photokatalytische Kohlendioxid-Reduktion – <i>Photocatalytic CO₂ Reduction</i> (J. Strunk)	64	
02.3.2 Mikroverfahrenstechnik – <i>Micro Reaction Engineering</i> (N. Steinfeldt)	66	
03 Spezielle (metall)organische Synthesen und Katalysen – Special (metal)organic Syntheses and Catalyses	68	
03.1 Koordinationschemische Katalyse – Coordination Chemistry and Catalysis (T. Beweries)	70	
03.1.1 Katalyse früher Übergangsmetalle – <i>Catalysis of Early Transition Metals</i> (P. Arndt)	74	
03.1.2 Katalyse später Übergangsmetalle – <i>Catalysis of Late Transition Metals</i> (T. Beweries)	76	
03.1.3 Mechanismen der homogenen Katalyse – <i>Mechanisms in homogeneous Catalysis</i> (D. Heller)	78	
03.2 Hydrierungen und Hydroformylierungen – Hydrogenations and Hydroformylations (A. Börner)	80	
03.2.1 Asymmetrische Hydrierungen – <i>Asymmetric Hydrogenations</i> (J. Holz)	84	
03.2.2 Neue Hydroformylierungskatalysatoren – <i>New Catalysts for Hydroformylation Reactions</i> (D. Selent)	86	
03.2.3 Katalyse zu Heterocyclen – <i>Catalysis to Heterocycles</i> (X.-F. Wu)	88	
03.3 Bioinspirierte Homo- und Heterogene Katalyse – Bioinspired Homo- and Heterogeneous Catalysis (P. Kamer)	90	
03.3.1 Gasphasenoxidationen – <i>Gas Phase Oxidations</i> (N. Kalevaru)	94	
03.3.2 Oligomerisierungen – <i>Oligomerizations</i> (B. Müller)	96	
Nachwuchsgruppen – Junior Research Groups	98	
Katalytische Funktionalisierungen – <i>Catalytic Functionalization</i> (J. Pospech)	100	
Aktivierung kleiner Moleküle – <i>Small Molecule Activation</i> (C. Hering-Junghans)	102	
„Uni in Leibniz“ – University Researcher at LIKAT	104	
Polymerchemie – <i>Polymer Chemistry</i> (U. Kragl/ Universität Rostock)	106	
Organische Synthesen – <i>Organic Syntheses</i> (P. Langer/ Universität Rostock)	110	
Materialdesign – <i>Material Design</i> (A. Schulz/ Universität Rostock)	114	
Schwingungsspektroskopie – <i>Vibrational Spectroscopy</i> (R. Ludwig/ Universität Rostock)	118	
Numerische Analyse – <i>Numerical Analysis</i> (K. Neymeyr/ Universität Rostock)	122	
Cycloadditionen – <i>Cycloadditions</i> (M. Hapke/ Universität Linz, Österreich)	126	
Servicebereich Analytik – Analytical Services	130	
Das LIKAT im Überblick – LIKAT at a Glance	134	
Gremien / <i>Committees</i>	136	
Haushalt / Personalentwicklung / <i>Finances / Personnel</i>	138	
News	140	
Abschlüsse / <i>Degrees</i>	146	
Publikationen / <i>References</i>	150	
Organigramm / <i>Organisation Chart</i>	163	

01 Angewandte nachhaltige Katalyseprozesse

01 Applied Sustainable Catalytic Processes



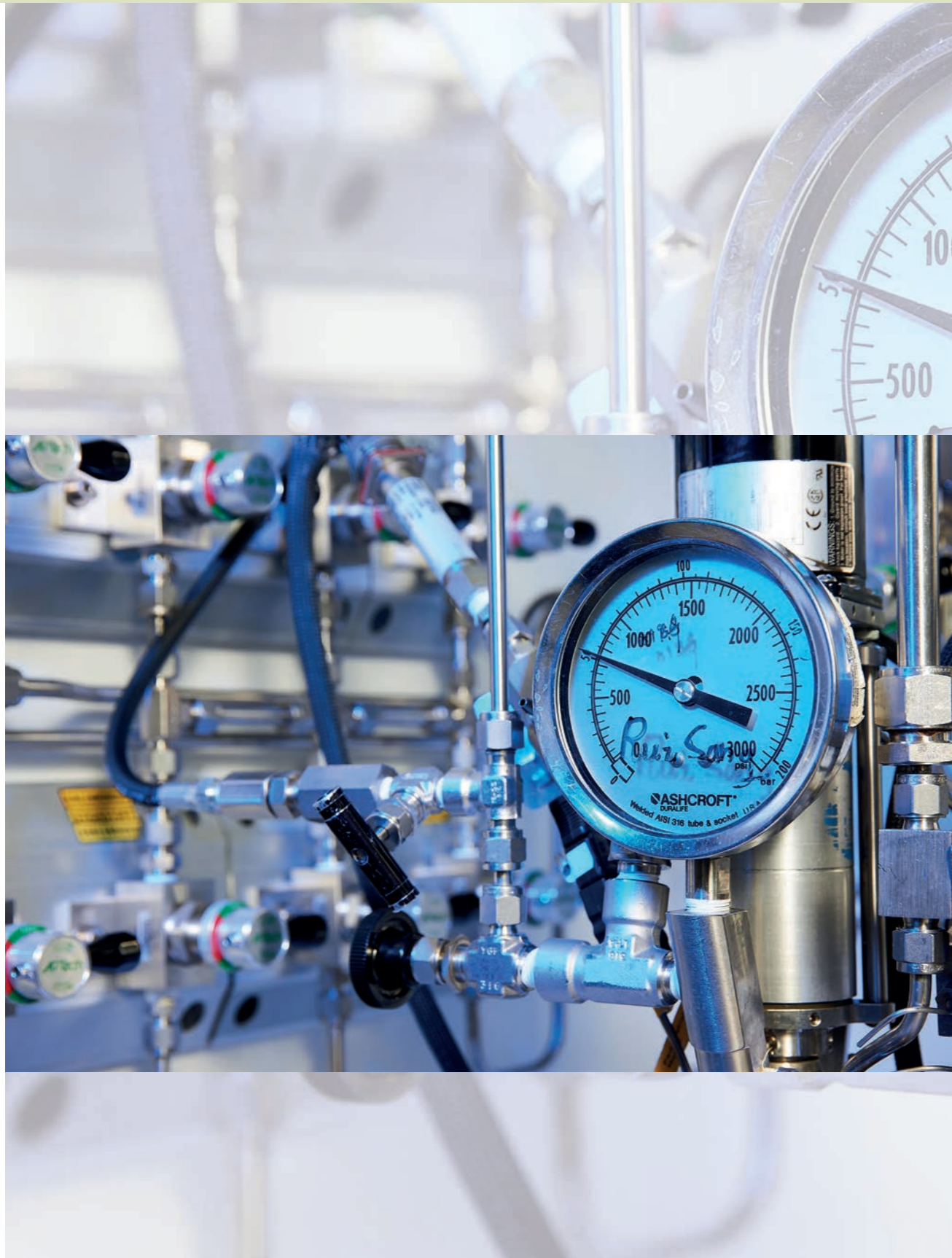
01.1 Angewandte Homogenkatalyse

01.1 Applied Homogeneous Catalysis



Prof. Dr. Matthias Beller

Bereichsleiter, Direktor

Tel.: +49 381 1281-113
matthias.beller@catalysis.de

Forschungsbereich im Überblick

Seit nunmehr 21 Jahren entwickelte der Fachbereich unter der Leitung von Matthias Beller Expertise auf dem Gebiet der anwendungsorientierten homogenen und neuerdings auch heterogenen Katalyse. Der Bereich besteht aus den fünf etablierten Themengruppen „Katalyse für Feinchemikalien“, „Nachhaltige Redoxkatalyse“, „Katalyse für Energietechnologien“ und „Katalytische Prozesse für organische Bulkchemikalien“. Die Gruppe von Haijun Jiao, die verschiedene Aspekte der Theorie der Katalyse (Modelling) behandelt, ist aus organisatorischen Gründen im Fachbereich angesiedelt, arbeitet aber weitgehend unabhängig und bereichsübergreifend für alle Forschungsgruppen des LIKAT.

In den letzten Jahren sind vor allem die Projekte personell überproportional gewachsen, die sich mit Katalyseanwendungen für Energietechnologien und der Anwendung nanostrukturierter Katalysatorsysteme beschäftigen. Im letztgenannten Bereich wurden neue Konzepte erarbeitet, die eine Brücke von der molekular-definierten Chemie hin zu heterogenisierten Nanopartikeln schlagen. So werden zunehmend heterogene Katalysatormaterialien präpariert, die sowohl für Redoxreaktionen als auch für Energieanwendungen interessant sind. Das gelingt vor allem auf Basis der vorhandenen Infrastruktur zur Charakterisierung und mit Unterstützung der Fachbereiche von Sebastian Wohrab, Angelika Brückner und Johannes G. de Vries.

Neben spezifischen Katalysatorentwicklungen auf Basis von Palladium, Kupfer und Nickel wurden auch grundsätzliche Entwicklungen von Synthesemethoden vorangetrieben. Mehrere neuartige carbonylierende Kupplungsreaktionen wurden entwickelt, wie carbonylierende Vinylierung, carbonylierende Alkinylierungen oder Dominoprozesse, die effizient Bausteine für potentielle Wirkstoffe und Feinchemikalien generieren. Ein weiterer Schwerpunkt der letzten Jahre ist die Entwicklung von Aryl-X Carbonylierungen aber auch Olefinreaktionen mit CO-Ersatzstoffen wie Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlendioxid. Aufbauend auf diese Arbeiten wurde in Kooperation mit einem Industriepartner (Bayer) eine Nickel-katalysierte Kupplungsreaktion im Bereich der Agrochemikalien in die industrielle Praxis überführt.

Metallkomplekxkatalysierte Redox-Reaktionen zählen mengenmäßig zu den bedeutendsten homogenkatalytischen Reaktionen in der chemischen Industrie. Im Rahmen der Entwicklung nachhaltiger chemischer Verfahren ist der Einsatz von umweltfreundlichen und kostengünstigen Reduktions- und Oxidationsmitteln deshalb primäres Ziel unserer Forschungsbemühungen. Die Arbeiten der letzten Jahre konzentrieren sich hier auf die Entwicklung von katalytischen Reduktionen mit Wasserstoff. Dabei konnten sowohl homogene (Pincer-Komplexe) als auch heterogene Eisen-Katalysatoren (Fe-Nanopartikel modifiziert mit stickstoffdotierten Graphenen) hergestellt werden, die die Aktivierung von Wasserstoff bei milden Bedingungen erlauben, mitunter sogar bei Raumtemperatur. Diese zum Teil originär entwickelten Eisenkomplexe werden von der Firma Strem vertrieben. Daneben wurden Transferhydrierungen und Hydrosilylierungen mit eisenbasierten Katalysatoren in Kooperation mit international tätigen Pharmaunternehmen entwickelt. Ein wissenschaftliches Highlight der vergangenen zwei Jahre war die erstmalige Entwicklung chemoselektiver katalytischer Hydrierungen mit molekular-definierten Mangan-Katalysatoren.

Auf dem Gebiet katalytischer Reaktionen für Energietechnologien erforschen wir die photokatalytische Wasserspaltung und die Erzeugung von Wasserstoff aus nachwachsenden Rohstoffen und Ameisensäure besonders intensiv. Einen Schwerpunkt stellt dabei die Entwicklung effizienter „Nicht-Edelmetall-Katalysatoren“ für Protonenreduktionen dar. Ergänzend wurden grundlegende mechanistische Untersuchun-

gen zu photokatalytischen Wasserspaltungssystemen durchgeführt.

In der Gruppe „Organische Großchemikalien“ werden aktuell verbesserte Prozesse für Funktionalisierungen von großtechnisch hergestellten Olefinmischungen und für die Veredelung von Kohlendioxid in Kooperation mit industriellen Partnern entwickelt. Wir konnten zeigen, dass es möglich ist, technische Olefinmischungen mit CO und Alkoholen in bisher unbekanntem Selektivitäten zu den entsprechenden Estern umzusetzen.

In den letzten zwei Jahren sind unter Mitwirkung von Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Bereichs jährlich jeweils über einhundert wissenschaftliche Veröffentlichungen erschienen. Nach einer Statistik von Wiley-VCH hat die Forschungsgruppe weltweit in den letzten Jahren die meisten Arbeiten in dem führenden Chemiejournal „Angewandte Chemie“ publiziert.



An Overview of the Department's Activities

Under the direction of Matthias Beller, the department has been developing expertise in the field of applied homogeneous and, more recently, heterogeneous catalysis for 21 years. The department consists of the five established research groups covering catalysis for fine chemicals, sustainable redox reactions, energy technologies and organic bulk chemicals. The group of Haijun Jiao, which deals with different aspects of the theory of catalysis (modelling), is located in the department for organizational reasons, but works largely independently and cross-departmentally for all research groups at LIKAT.

Recently, the projects dealing with catalysis applications for energy technologies and the application of nanostructured catalyst systems have grown disproportionately. In the latter area, new concepts have been developed that bridge the gap between molecular-defined chemistry and heterogenized nanoparticles. Increasingly, heterogeneous catalyst materials are being prepared which are interesting for both redox reactions and energy applications. This is achieved primarily on the basis of the existing infrastructure for characterization and with the support of the departments of Sebastian Wohlrab, Angelika Brückner and Johannes G. de Vries.

In addition to specific catalyst developments based on palladium, copper and nickel, fundamental developments of synthesis methods were also advanced. Several novel carbonylating coupling reactions have been developed, such as carbonylating vinylization, carbonylating alkylation or domino processes, which efficiently generate building blocks for potential active ingredients and fine chemicals. Another focus has been the development of aryl-X carbonylations but also olefin reactions with CO substitutes such as formaldehyde, formic acid and carbon dioxide. Based on this work, a nickel-catalyzed coupling reaction in the field of agrochemicals was transferred to industrial practice in cooperation with an industrial partner (Bayer).

Metal complex-catalyzed redox reactions are quantitatively among the most important homogeneous catalytic reactions in the chemical industry. In the context of the development of sustainable chemical processes, the use of environmentally friendly and cost-effective reducing and oxidizing agents is therefore the primary goal of our research efforts. Here, we concentrated on the development of catalytic reductions with

hydrogen. Both homogeneous (pincer complexes) and heterogeneous iron catalysts (Fe nanoparticles modified with nitrogen-doped graphene) were produced, which allow the activation of hydrogen under mild conditions, sometimes even at room temperature. These iron complexes, some of which were originally developed, are marketed by Strem. In addition, transfer hydrogenations and hydrosilylations with iron-based catalysts were developed in cooperation with internationally active pharmaceutical companies. A scientific highlight of the last two years was the first development of chemoselective catalytic hydrogenations with molecularly defined manganese catalysts.

In the field of catalytic reactions for energy technologies, we explore photocatalytic water splitting and the production of hydrogen from renewable raw materials and formic acid. One focus is the development of efficient "non-precious metal catalysts" for proton reductions. In addition, fundamental mechanistic investigations on photocatalytic water splitting systems were carried out.

In the 'Organic Bulk Chemicals' group, improved processes are currently being developed in cooperation with industrial partners for the functionalization of industrially produced olefin blends and for the refinement of carbon dioxide. We were able to show that it is possible to convert technical olefin mixtures with CO and alcohols into the corresponding esters in previously unknown selectivities.

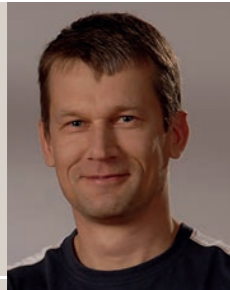
In the last two years, more than one hundred scientific publications have been published annually with the participation of employees of the division. According to statistics from Wiley-VCH, the research group has published most of its work worldwide in recent years in the leading chemistry journal 'Angewandte Chemie'.



Literatur

- [1] C. Tang, A.-E. Surkus, F. Chen, M.-M. Pohl, G. Agostini, M. Schneider, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16616-16620.
- [2] R. V. Jagadeesh, K. Murugesan, A. S. Alshammari, H. Neumann, M.-M. Pohl, J. Radnik, M. Beller, *Science* **2017**, *358*, 326-332.
- [3] M. Garbe, K. Junge, S. Walker, Z. Wei, H. Jiao, A. Spannenberg, S. Bachmann, M. Scalone, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11237-11241.
- [4] V. Papa, J. R. Cabrero-Antonino, E. Alberico, A. Spannenberg, K. Junge, H. Junge, M. Beller, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3576-3585.
- [5] J. Neumann, S. Elangovan, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5410-5413.
- [6] R. Adam, J. R. Cabrero-Antonino, A. Spannenberg, K. Junge, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3216-3220.
- [7] J. Schneidewind, R. Adam, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1890-1893.
- [8] F. Chen, C. Kreyenschulte, J. Radnik, H. Lund, A.-E. Surkus, K. Junge, M. Beller, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1526-1532.
- [9] M. Anderez-Fernandez, L. Vogt, S. Fischer, W. Zhou, H. Jiao, M. Garbe, S. Elangovan, K. Junge, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 559-562.
- [10] M. Perez, S. Elangovan, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 83-86.
- [11] T. Senthamarai, K. Murugesan, J. Schneidewind, N. V. Kalevaru, W. Baumann, H. Neumann, P. C. J. Kamer, M. Beller, R. V. Jagadeesh, *Nature Commun.* **2018**, *9*, 1-12.
- [12] B. Sahoo, C. Kreyenschulte, G. Agostini, H. Lund, S. Bachmann, M. Scalone, K. Junge, M. Beller, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8134-8141.
- [13] J. Liu, K. Dong, R. Franke, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10282-10288.
- [14] R. Sang, P. Kucmierczyk, K. Dong, R. Franke, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5217-5223.



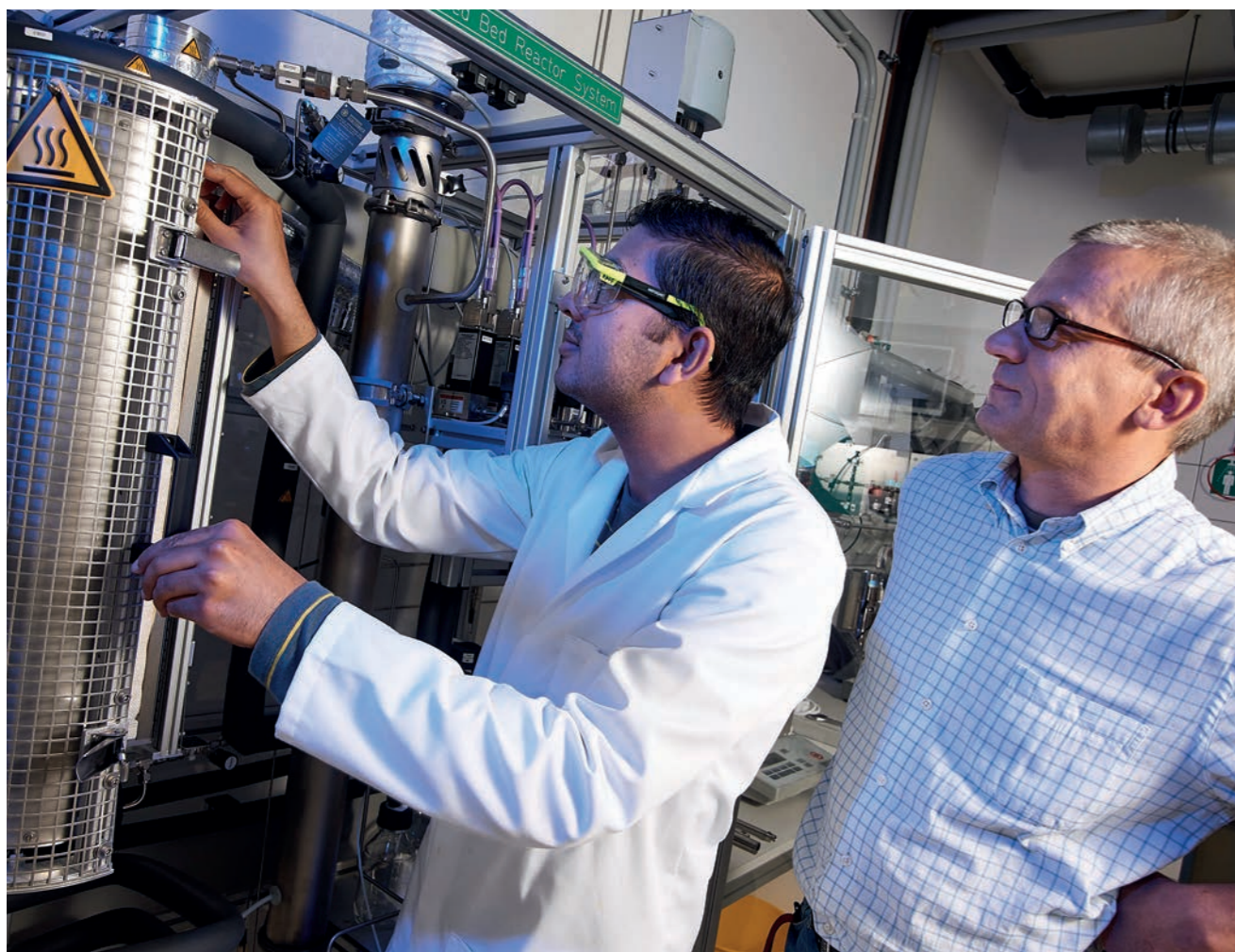


Dr. Ralf Jackstell

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-128
ralf.jackstell@catalysis.de

Organische Großchemikalien



Wir fokussieren sowohl von den Ausgangsmaterialien als auch von den Produkten auf Stoffe, die im großen Maßstab verfügbar sind bzw. benötigt werden. Außerdem werden alternative Feedstocks wie z.B. Kohlendioxid^[2] oder Olefinmischungen^[1,6] als potentielle Ausgangsstoffe untersucht. Edelmetallgestützte als auch edelmetallfreie homogenkatalytische Reaktionen zählen hier zu den modernen Schlüsseltechnologien. Deshalb gehört die Entwicklung, Synthese und Testung neuer homogener Katalysatoren für unterschiedliche Reaktionen zu unserem Hauptaufgabenfeld. Außerdem gilt unser Focus der Substitution teurer Edelmetalle wie Rhodium durch alternative billigere Metalle wie

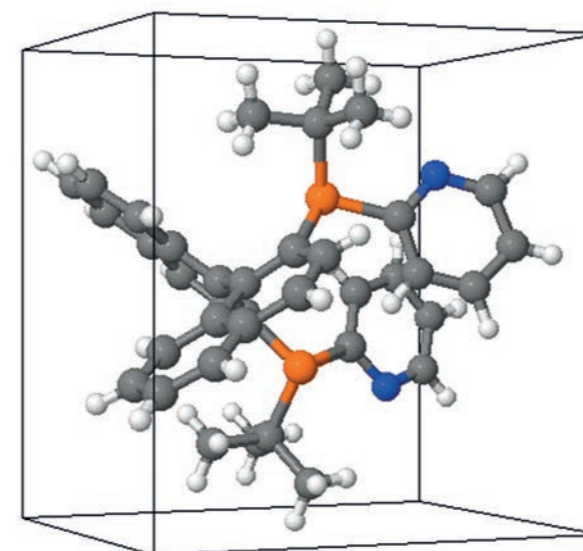
Ruthenium zu unserem Aufgabenfeld. Kürzer- und -längerkettige Aldehyde, Alkohole, Amine und Ester sind hier die Zielprodukte. Deren Anwendung liegt hauptsächlich in der Synthese von Weichmachern für Kunststoffe und Polymerbausteinen. Edelmetallfreie Systeme in Hydrierreaktionen sind permanent Gegenstand unserer Arbeiten^[3,4]. Weiterhin beschäftigen wir uns mit der Verwendung von CO₂ als Baustein für potentielle Polymerbausteine^[5].

Permanente Aufgabenstellung ist die Entwicklung neuer Ligandklassen und deren Anwendung in z. B. palladiumkatalysierten Alkoxy-carbonylierungen von anspruchsvollen Olefinen und Alkinen zu Estern.^[6,7,8] Aktuelle Arbeiten zielen auf die Verwendung von CO Surrogates wie Ameisensäure in Carbonylierungen für den Labormaßstab^[9].

Organic Bulk Chemicals

We focus both raw materials and products on materials that are available or needed on a large scale. In addition, alternative feedstocks such as e.g. Carbon dioxide^[2] or olefin mixtures^[1,6] were investigated as potential starting materials. Precious metal-based as well as precious metal-free homogeneous catalytic reactions are among the modern key technologies. Therefore, the development, synthesis and testing of new homogeneous catalysts for different reactions is one of our main tasks. In addition, our focus is the substitution of expensive precious metals such as rhodium by alternative cheaper metals such as ruthenium to our task. Shorter and longer chain aldehydes, alcohols, amines and esters are the target products here. Their application is mainly in the synthesis of plasticizers for plastics and polymer building blocks. Noble-metal-free systems in hydrogenation reactions are the subject of our work^[3,4]. Furthermore, we focus on the use of CO₂ as a building block for potential polymer building blocks^[5].

Permanent task is the development of new ligand classes and their application in palladium-catalyzed alkoxy-carbonylations of sterically demanding olefins and alkynes to esters.^[6,7,8] Recent work aims at the use of CO surrogates such as formic acid in carbonylations for the laboratory scale^[9].



NeOleCat

Jmol



Literatur

- [1] K. Dong, Rui Sang, X. Fang, R. Franke, A. Spannenberg, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5267-5271
- [2] B. Al-Shihi, M. Sharif, R. Jackstell, S. Dastgir, M. Beller, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 542-546
- [3] R. Adam, C. Beromeo Bheeter, J. R. Cabrero-Antonino, K. Junge, R. Jackstell, M. Beller, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 842-846
- [4] R. Adam, J. R. Cabrero-Antonino, A. Spannenberg, K. Junge, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3216-3220
- [5] F. Ferretti, M. Sharif, S. Dastgir, F. Ragaini, R. Jackstell, M. Beller, *Green Chem.* **2017**, 3542-3548.
- [6] K. Dong, X. Fang, S. Gülak, R. Franke, A. Spannenberg, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Comm.* **2017**, *8*:14117
- [7] J. Liu, H. Li, R. Dühren, J. Liu, A. Spannenberg, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11976-119809
- [8] J. Liu, K. Dong, R. Franke, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10282-10288
- [9] R. Sang, P. Kucmierczyk, K. Dong, R. Franke, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5217-5223

Kooperationspartner

Prof. Robert Franke, Evonik PI, AI
Dr. Sarim Dastgir, University Doha
Prof. Troels Skrypstrup, Aarhus University
Prof. Qiang Liu Tsinghua University Peking
Prof. Kaiwu Dong, East China Normal University Shanghai
Prof. Li Peng Wu, Lanzhou Institute of Chemical Physics
Prof. Xianjie Fang Normal Jiao Tong University Shanghai
Dr. Volker Brüser, INP Greifswald
Prof. Barbara Milani, University of Trieste
Prof. Fabio Ragiani, University of Milano

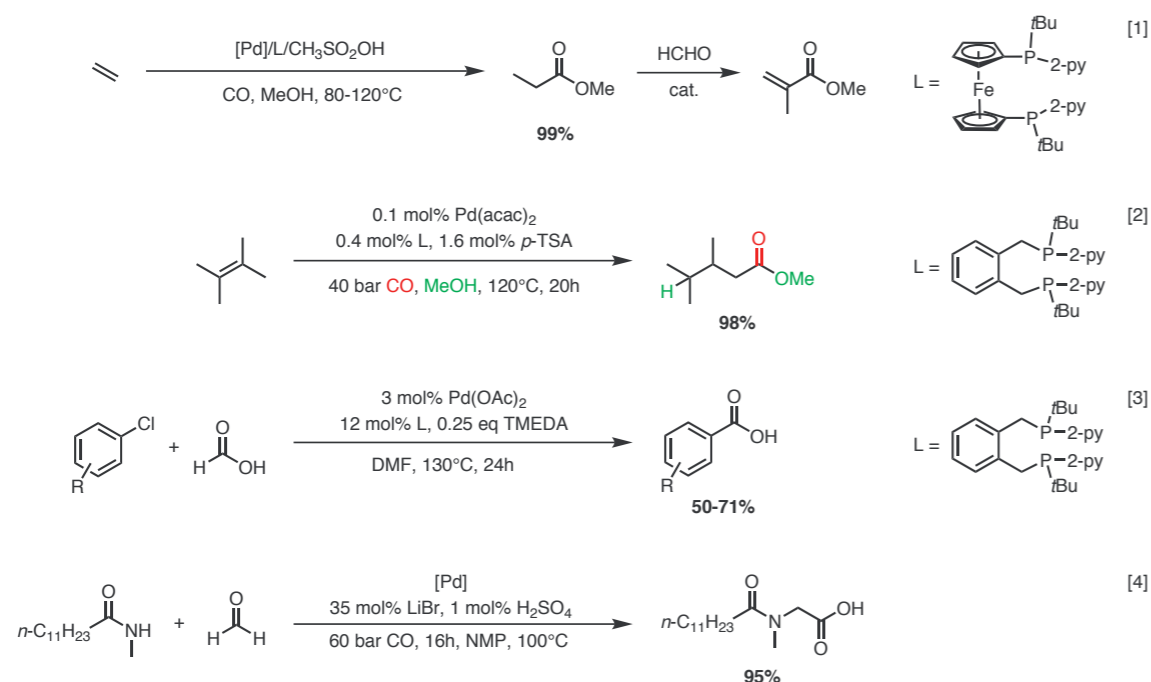


Dr. Helfried Neumann

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-171
helfried.neumann@catalysis.de

Übergangsmetallkatalysierte Synthesen von Feinchemikalien



Zielsetzung

Unsere Forschungstätigkeit teilt sich auf in eine Bearbeitung von Industrieprojekten mit einem wohldefinierten Ziel und eine mehr explorative Forschungstätigkeit, die sich oft aus unerwarteten Ergebnissen zusammensetzt. Beiden Forschungsansätzen ist die Entwicklung von effizienten homogenen aber auch heterogenen Katalysatoren zur Darstellung von nützlichen „building blocks“ gemein. Dazu rechnet man Zwischenverbindungen für Feinchemikalien, Arzneimitteln, Agrochemikalien oder spezielle Materialien für die Polymerherstellung. Ein Hauptfeld nimmt dabei die Veredelung von Aromaten ein. Insbesondere in Zusammenarbeit mit LONZA ist die Perfluoralkylierung und Trifluoromethylierung von (Hetero) Aromaten für Agroprodukte und Arzneimitteln stark im Fokus unserer Forschungstätigkeit. Ein anderes weites Feld sind Carbonylierungsreaktionen von ArylX Verbindungen und Olefinen. Bei ArylX Verbindungen ist es zum einem unser Ziel Surrogate für CO zu finden, zum anderen modulartige Katalysatoren zu kreieren, die sich je nach Aufgabenstellung leicht anpassen lassen. Die

Alkoxycarbonylierung von Olefinen zu linearen Estern zählt zu einer der wichtigsten Reaktionen in der chemischen Industrie. Hier ist es unser Ziel, effiziente und vor allem Katalysatoren mit hoher Standfestigkeit herzustellen. Gegenwärtig wird eine Pilotanlage zur Methoxycarbonylierung von Oktenisomeren aufgebaut, die sich zum Ziel setzt, die Stabilität unserer Katalysatoren unter industriellen Bedingungen zu testen.

Ergebnisse

In Zusammenarbeit mit Evonik Industries ist es uns nach fünfjähriger Entwicklung gelungen, ein herausragendes Katalysatorsystem für die Methoxycarbonylierung von Olefinen zu finden. Insbesondere die Umsetzung von Ethylen zu Propionsäuremethylester ist für die Methacrylsäuremethylester-Darstellung von Bedeutung. Schlüssel zu diesem Durchbruch war die Idee, sterisch anspruchsvolle pyridinhaltige Phosphine als Liganden zu verwenden.^[1] Diese lassen sich auch für sterisch extrem gehinderte Olefine einsetzen und stellen die einzigartige Reaktivität dieses Katalysatortyps unter Beweis.^[2] Ferner können diese Katalysatorsysteme auch Ameisensäure zu CO zersetzen, welches in etablierten Carbonylierungsreaktionen Verwendung findet. So lassen sich erstmals Arylchloride mit Ameisensäure zu den entsprechenden Carbonsäuren umsetzen.^[3] Ein weiteres Ergebnis von industrieller Bedeutung ist die Synthese von N-Lauroylsarcosine, das in einer Amidocarbonylierung mit Formaldehyd und N-Methyl-dodecanamid in hohen Ausbeuten (95%) synthetisiert werden konnte.^[4] Zu den explorativen Ergebnissen gehört die Pd-katalysierte Cyanierung von (Hetero) Arylhalogeniden mit Biphosphinliganden, die erstmals in dieser Reaktion eingesetzt wurden.^[5] Kohlendioxid als C1 Quelle für die Synthese zu nutzen ist nach wie vor eine Herausforderung. Uns ist es gelungen, Kohlendioxid in einer Carboxylierungsreaktion mit Isocyaniden und 2-Bromanilinen zu substituierten Quinazolinen reagieren zu lassen.^[6] Weiterhin konnten wir zeigen, dass sich mit in situ hergestellten Phosphinit Liganden ArylBr zu Estern carbonylieren lassen. Darüber hinaus sind Phosphinit Liganden modular aufgebaut und lassen sich somit einfach modifizieren.^[7]

Transition Metal-Catalyzed Syntheses of Fine Chemicals

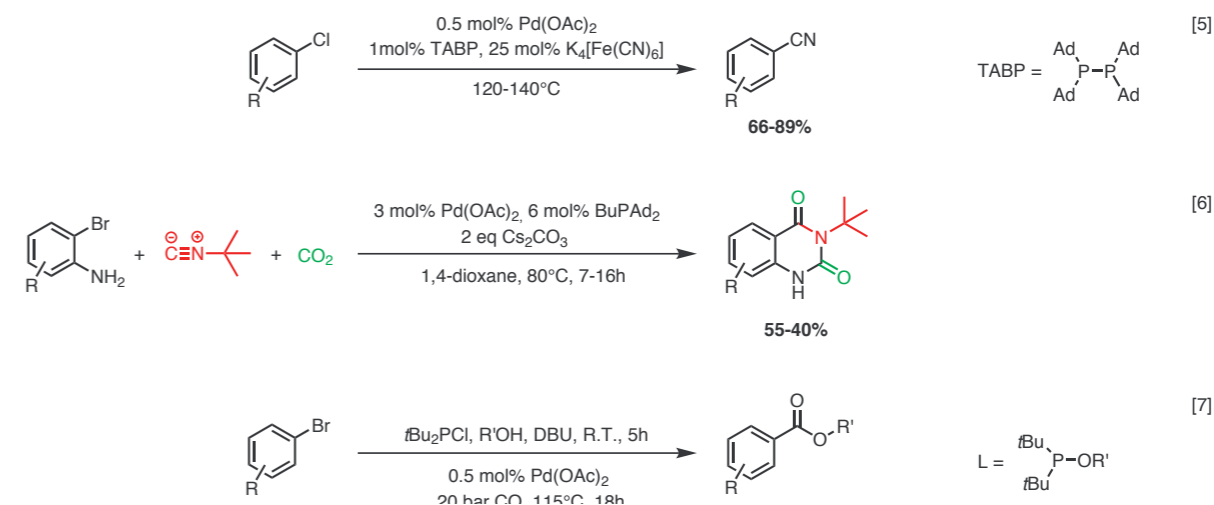
Purpose

Our research is divided into the jobs we got from an industry partner with a well-defined goal and more explorative jobs often leading to unexpected results. Both approaches include the development of heterogeneous und homogeneous catalysts for the synthesis of useful building blocks, such as intermediates for fine chemicals, drugs, agro chemicals and new materials for polymers. One important research area is the refinement of aromatic compounds. Particularly, the perfluoroalkylation and trifluoromethylation of arenes in cooperation with LONZA is one of the main topics in our research. Another research field is the carbonylation of arylX compounds and olefins. In this regard, we try to find surrogates of carbon monoxide on the one hand and flexible catalyst systems on the other hand. The alkoxycarbonylation of olefins to linear esters is one of the most important reactions in the chemical industry. Here, it is our goal to synthesize an efficient catalyst with high stability. Currently, a pilot plant is set up for the methoxycarbonylation of octene isomers to test our catalyst system under industrial conditions.

Results

In cooperation with Evonik Industries we have found an outstanding catalyst system for the methoxycarbonylation of olefins. Especially the conversion of ethylene to methyl propionate is important for the synthesis of methyl methacrylate. The key to this breakthrough was the idea to synthesize steric demanding pyridyl containing phosphine ligands.^[1] Even sterically extremely hindered olefins can be methoxycarbonylated

by this catalyst system.^[2] Furthermore, this catalyst is also able to decompose formic acid to carbon monoxide, which can be used for the preparation of carbon acids starting from aryl chlorides.^[3] Another result with industrial meaning is the synthesis of N-lauroyl sarcosine via amidocarbonylation with N-methyl dodecanamide and formaldehyde. A yield up to 95% was achieved.^[4] A more explorative result is the Pd-catalyzed cyanation of (hetero)arylhalides with biphosphin ligands used the first time in this reaction.^[5] Carbon dioxide as a C1 source in organic synthesis is always a challenge. We were successful synthesizing quinazolines starting from carbon dioxide, 2-bromoanilines and isocyanides.^[6] The modular based phosphinite ligands are easy to modify and can even be formed in situ for esterification reactions.^[7]



Literatur

- [1] K. Dong, R. Sang, X. Fang, R. Franke, A. Spannenberg, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5267-5271.
- [2] K. Dong, X. Fang, S. Güllak, R. Franke, A. Spannenberg, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *Nature Commun.* **2017**, *8*, 14117-14123.
- [3] L. Wang, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6910-6914.
- [4] S. Hancker, S. Krefte, H. Neumann, M. Beller, *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 2045-2051.
- [5] S. Zhang, H. Neumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 67-70.
- [6] P. Mampuy, H. Neumann, S. Sergeev, R. V. A. Orru, H. Jiao, A. Spannenberg, B. U. W. Maes, M. Beller, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5549-5556.
- [7] L. Wang, H. Neumann, A. Spannenberg, M. Beller, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7469-7472.





Dr. Henrik Junge

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-174
henrik.junge@catalysis.de

Katalyse für Energietechnologien

Neben der Erzeugung und Speicherung von Wasserstoff spielt die direkte Kohlendioxidverwertung eine zunehmende Rolle bei der nachhaltigen Nutzung der fluktuierend auftretenden erneuerbaren Energieformen Wind und Sonne. Dabei sind sowohl kohlenstoffbasierte Energieträger als auch industriell relevante Intermediate wie z.B. Kohlenmonoxid, Ameisensäure, Methanol, Methan zugänglich.

Photo- und elektrokatalytische Kohlendioxid-Reduktion

Im diesem Schwerpunkt wurden die Arbeiten zur photokatalytischen Kohlendioxidreduktion mit molekular definierten Organometallkomplexen intensiviert. Nach ersten Erfolgen bei der Erzeugung von Kohlenmonoxid bzw. Syngas mit Eisenkatalysatoren und Ruthenium- bzw. Iridiumphotosensibilisatoren gelang jetzt die Entwicklung eines vollständig edelmetallfreien Katalysesystems^[1]. Dabei wurden in-situ erzeugte Kupferphotosensibilisatoren zusammen mit dem bereits getesteten eisenbasierten CO₂-Reduktionskatalysator eingesetzt. Sowohl die Aktivität als auch die Selektivität blieben trotz des Ersatzes des Iridiumphotosensibilisators vollständig erhalten. Der erfolgreich in der Photokatalyse eingesetzte Cyclopentadienon-Eisen-Komplex eignet sich ebenso als Katalysator in der elektrochemischen CO₂-Reduktion^[2]. Komplementär zu den Organometallkomplexen wurden neue Elektrodenmaterialien für die Anode in der Co-Elektrolyse (CO₂-Reduktion und Sauerstoffherzeugung) synthetisiert und getestet.

Die genannten Aktivitäten wurden im Rahmen der Projekte „Carbon Dioxide Activation Center“ der Universität Aarhus, „NoNoMeCat“, gefördert von der EU, sowie „P2X“ im Rahmen des BMBF-Programms „Kopernikus“ durchgeführt.



Erzeugung und chemische Speicherung von Wasserstoff

Neben der photo- und elektrokatalytischen Erzeugung von Energieträgern und Intermediaten stand auch weiterhin die Etablierung von CO₂-basierten Kreisläufen zur Wasserstoffspeicherung, bestehend aus einem Hydrier- und einem Dehydrierprozess, im Mittelpunkt der Arbeiten. Dabei wurde insbesondere auf die Verbesserung der katalytischen Wasserstoffherstellung aus Methanol und Ameisensäure bei milden Bedingungen fokussiert. Für die selektive Dehydrierung von Ameisensäure wurden z. B. ein neuer homogener Mangankatalysator^[3] sowie ein heterogener Cobaltkatalysator^[4] entwickelt. Mittels Strukturanalyse konnte für letzteren die Entstehung von feinst verteilten CoN_x-Spezies sowie deren Aktivität in der Zielreaktion nachgewiesen werden. Basierend auf der bereits berichteten Mechanismusaufklärung des Niedrigtemperatur-Reformings von Methanol mit Ruthenium-Pincer-Katalysatoren wurden erste Schritte zur Realisierung eines Methanol-Kreislaufes zur Wasserstoffspeicherung im Projekt „Metha-Cycle“, gefördert vom BMWi, unternommen. Mittels operando Raman-GC-Untersuchungen in Zusammenarbeit mit der FAU Erlangen-Nürnberg konnte die Kumulation von Ameisensäure nachgewiesen und damit die geschwindigkeitbestimmende Teilreaktion des Prozesses identifiziert werden [5]. Dieses bildet die Grundlage für die weitere Entwicklung des Methanolkreislaufes mit dem Ziel, speziell diese Teilreaktion zu beschleunigen.

Darüber hinaus wurden die Arbeiten zur Erzeugung von Wasserstoff aus Biomasse fortgeführt. Die Entwicklung eines katalytischen Zwei-Stufen-Ein-Topf-Verfahrens in Zusammenarbeit mit der Xi'an Jiaotong University (China) ermöglichte so z. B. die direkte Verwertung von Stroh sowie anderen biomasserelevanten Edukten zur Wasserstoffherzeugung über die Stufe der Ameisensäure^[6].

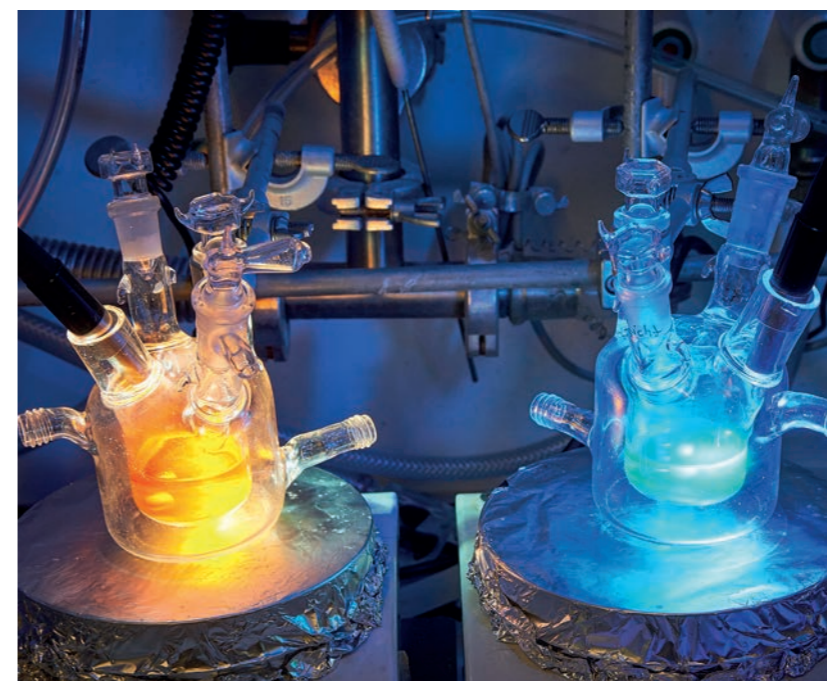
In den genannten Projekten arbeiteten wir international mit führenden Forschungsgruppen und Industrieunternehmen zusammen.

Catalysis for Energy

Besides hydrogen generation and storage also the direct usage of carbon dioxide plays an increasing role for the sustainable application of the fluctuating renewable energy sources wind and sunlight. Based on that, carbon based energy rich materials and industrially relevant intermediates like carbon monoxide, formic acid, methanol, methane and others can be synthesized.

Photo- and electrocatalytic carbon dioxide reduction

Within this field we intensified our efforts to focus onto the direct photocatalytic carbon dioxide reduction applying molecular defined organometallic complexes. Based on first results for CO and syngas generation applying iron catalysts and iridium or ruthenium photosensitizers (PS) we now succeeded establishing a fully noble metal free catalyst system^[1]. Here, we applied our in-situ generated copper photosensitizer together with the already proved iron-based CO₂ reduction catalyst. The activity as well as the selectivity fully remained although the Ir-PS was substituted. Interestingly, the successfully applied cyclopentadienone iron complex is also capable to catalyze the electrochemical CO₂ reduction^[2]. In addition to the molecularly defined complexes also new anode materials for the Co-electrolysis (CO₂ reduction and oxygen evolution) were synthesized and tested. The mentioned efforts were performed within the projects „Carbon Dioxide Activation Center“ of the University of Aarhus, „NoNoMeCat“, funded by the EU, and „P2X“ within the frame of the BMBF program „Kopernikus“.



Literatur

- [1] A. Rosas-Hernández, C. Steinlechner, H. Junge, M. Beller, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2356.
- [2] A. Rosas-Hernández, H. Junge, M. Beller, M. Roemelt, R. Francke, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 459.
- [3] M. Andérez-Fernández, L. K. Vogt, S. Fischer, W. Zhou, H. Jiao, M. Garbe, S. Elangovan, K. Junge, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 574.
- [4] C. Tan, A.-E. Surkus, F. Chen, M.-M. Pohl, G. Agostini, M. Schneider, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16843.
- [5] V. Strobel, J. Schuster, A. S. Braeuer, L. K. Vogt, H. Junge, M. Haumann, *Reaction Chemistry & Engineering* **2017**, *2*, 390.
- [6] P. Zhang, Y.-J. Guo, J. Chen, Y.-R. Zhao, J. Chang, H. Junge, M. Beller, Y. Li, *Nature Catalysis* **2018**, *1*, 332.

Generation and chemical storage of hydrogen

Complementary to the photo- and electrocatalytic generation of energy carriers and intermediates we also focused on establishing CO₂-based hydrogen storage cycles comprising of a hydrogenation and a dehydrogenation process. A special focus was laid on the improvement of the hydrogen release from methanol and formic acid at ambient conditions. For the selective dehydrogenation of formic acid we e.g. recently developed a new homogeneous manganese catalyst^[3] as well as a heterogeneous cobalt catalyst^[4]. Based on structure analysis of the latter we were able to detect the formation of finely dispersed CoN_x species which contribute to the major part to the overall activity. Further, based on already reported profound mechanistic investigation of the Ru-pincer complex catalyzed aqueous phase reforming of methanol, first efforts for the realization of the methanol-based hydrogen storage cycle were undertaken within the project „Metha-Cycle“ funded by the BMWi. Performing operando Raman GC studies in cooperation with the FAU Erlangen-Nuremberg we were able to detect the accumulation of formic acid and therewith to identify the rate determining part of the process^[5]. This constitutes the base for the further development of the methanol cycle aiming to accelerate especially this partial reaction.

Moreover, the efforts regarding hydrogen generation from biomass have been continued. In this respect, the development of a two-step one-pot process in cooperation with the Xi'an Jiaotong University (China) enabled the direct conversion of straw and other biomass relevant substrates to hydrogen via formic acid as intermediate^[6]. In the mentioned projects, we cooperated with leading research groups and industrial companies from several countries.



Dr. Kathrin Junge

Themenleiterin

Tel.: +49 381 1281-138
kathrin.junge@catalysis.de

Nachhaltige Redoxreaktionen

Im Thema „Nachhaltige Redoxreaktionen“ werden die zwei großen Teilbereiche Oxidations- und Reduktionsreaktionen bearbeitet. Die Kombination dieser beiden Schwerpunkte erlaubt die umfassende Untersuchung neu entwickelter Katalysatorsysteme in verschiedenen Katalysereaktionen in Hinblick auf ihre Hydrier- und Oxidationseigenschaften. Dabei werden seit einigen Jahren neben homogenen Katalysatoren auch verstärkt heterogene Systeme bearbeitet, wobei in beiden Bereichen der Fokus auf der Entwicklung von Nichtedelmetall-Katalysatoren liegt.^[9] Mit Hinblick auf den Aspekt der Nachhaltigkeit wurden heterogene Katalysatoren auf Trägermaterialien (Chitosan, Chitin) synthetisiert, die aus Industrieabfällen stammen, was sowohl die Produktionskosten des Katalysators senkt als auch die Umwelt entlastet.^[6] Zusätzlich gelang es uns einen sehr reaktiven aber sicher zu handhabbaren Nickel-Silicid Katalysator herzustellen, der als mögliche Alternative zum allgegenwärtigen Raney-Ni angesehen werden kann.^[8] Weiterhin geht im Bereich der heterogenen Materialien der Trend zur Anwendung von single site -Katalysatoren, die auf Grund ihrer vergrößerten Oberfläche eine gesteigerte Reaktivität aufweisen.^[7]

Im Bereich der Reduktionen werden neben der Hydrierung mit molekularem Wasserstoff, auch Hydrosilylierungen und Transferhydrierungen untersucht. Hierbei ist der Ersatz der etablierten, klassischen Katalysatormetalle wie Rhodium, Ruthenium, Iridium durch billigere, weniger toxische und besser verfügbare Nichtedelmetalle ein Forschungsschwerpunkt. Im aktuellen Zeitraum wurden überwiegend Manganbasierten Systemen für Hydrierreaktionen entwickelt,^[1-4] welche durch Molybdän- und Kobalt-Katalysatoren ergänzt wurden.^[5,10-11] Als besonders wirkungsvoll hat sich hierbei das Prinzip der Pincerkomplexe erwiesen, dass eine gezielte Steuerung der Katalysatoreigenschaften erlaubt. Zusätzlich wurde erstmals ein chiraler Mangan Pincerkomplex entwickelt, mit dem ungewöhnlich hohe Enantioselektivitäten für die katalytische Hydrierungen von aliphatischen Ketonen erzielt werden konnten.^[4]

Ergänzend dazu wird am Ligandendesign gearbeitet, um die Effizienz der Katalysatoren zu verbessern. Die Variation der elektronischen und sterischen Eigenschaften des Triphos-Liganden-Systems erlaubte die Herstellung eines maßgeschneiderten Kobaltkatalysators für die reduktive Alkylierung von Anilinen mittels Carbonsäuren, der unter besonders milden Reaktionsbedingungen arbeitet.^[10]

Kooperationen bestehen mit Firmen der pharmazeutischen und chemischen Industrie wie Hoffmann-La Roche, Evonik Nutrition & Care GmbH sowie Bayer AG, in denen Katalysen im Bereich der Oxidations- und Reduktionsreaktionen mit konkreten anwendungsorientierten Fragestellungen bearbeiten werden. Im Zuge der aktuellen, gesellschaftlichen Diskussion um Nachhaltigkeit und Verknappung der Ressourcen besteht von Seiten der Industriepartner ein verstärktes Interesse an der Nutzung umweltfreundlicher, nichtedelmetall-basierter Katalysatoren. So konnten im Zusammenarbeit mit Hoffmann-La Roche Kobaltkatalysatoren entwickelt und verbessert werden, die sich gegenwärtig in der Testung für die Synthese pharmakologisch relevanter Intermediate befinden.^[6]

Sustainable Redox Reactions

The topic 'Sustainable Redox Reactions' is divided into two main areas, on the one hand chemoselective reductions and on the other hand oxidation reactions. Combining these two parts allows the extensive study of hydrogenation and oxidation properties for new developed catalysts. Next to homogeneous ones more and more heterogeneous systems are successfully applied whereby mainly non-noble metal catalysts are developed in both areas. With respect to sustainability, heterogeneous materials are prepared on biowaste-derived supports such as chitosan or chitin lowering production cost and environment pollution.^[4] Moreover, a very reactive and easy-to-handle nickel-silicide nanocatalyst was developed, which offers a safe and general alternative to the state-of-the art catalyst Raney-Ni.^[8] Additionally, more and more heterogeneous single site-catalysts are produced, providing an extraordinary activity caused by an increased catalyst surface.^[7]

In the field of reduction various substrates are investigated in the hydrogenation using molecular hydrogen, transfer hydrogenation and hydrosilylation. Due to economic constrains and ecological consideration, the exchange of the classical catalyst metals rhodium, ruthenium and iridium by cheap, less toxic and available base metals is a hot topic in catalysis. In the last two years mainly manganese based catalysts were developed and investigated,^[1-4]

followed by homogeneous molybdenum and cobalt catalysts.^[5,10-11] In this respect, especially the synthesis of pincer type complexes is a very efficient concept due to the direct tuning of catalyst properties. Interestingly, a first chiral manganese pincer type catalyst has been developed showing excellent enantioselectivities especially for aliphatic ketones.^[6]

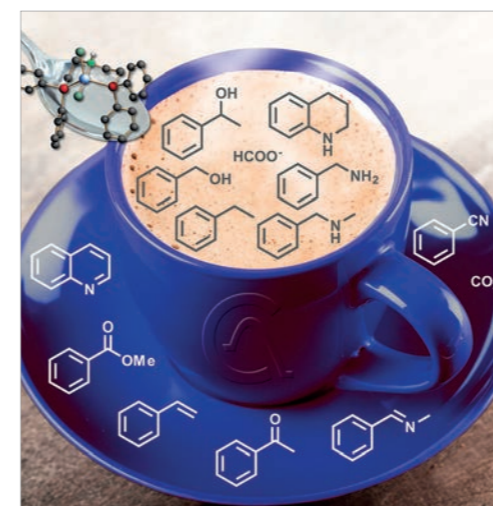


Figure. Overview of the investigated hydrogenation reactions with non-precious metal-based pincer catalysts.

In addition, the modification of the ligand-design allowed the improvement of catalyst activities. Here, a tailored cobalt catalyst was developed for the reductive alkylation of anilines with carboxylic acids under very mild reaction conditions by variation electronic and steric properties of the Triphos ligand system.^[10]

We are working with companies from pharmaceutical and chemical industry such as Hoffmann-La Roche, Evonik Nutrition & Care GmbH and Bayer AG in the field of applied hydrogenation and oxidation catalysis. As part of the recent, growing significance of sustainability and the shortage of resources, industry has an increasing interest on the development of environmentally benign, non-noble metal catalysts. In cooperation with Hoffmann-La Roche improved cobalt catalysts have been developed, which are currently tested for the synthesis of pharmacological, relevant intermediates.^[6]

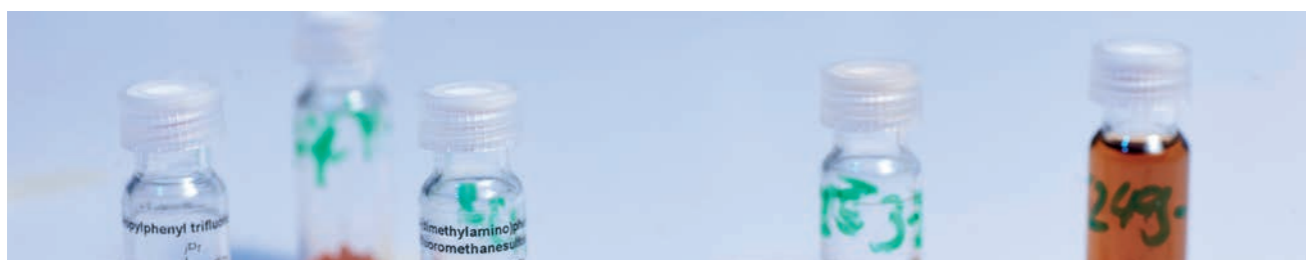


Literatur

- [1] M. Perez, S. Elangovan, H. Jiao, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 83–86.
- [2] V. Papa, J. R. Cabrero-Antonino, E. Alberico, A. Spanneberg, H. Junge, K. Junge, M. Beller, *Chem. Science* **2017**, *8*, 3576–3585.
- [3] J. Neumann, S. Elangovan, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5410–5413.
- [4] M. Garbe, K. Junge, S. Walker, Z. Wei, H. Jiao, A. Spannenberg, S. Bachmann, M. Scalone, M. Beller, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11389–11393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11237–11241.
- [5] K. Junge, B. Wendt, A. Cingolani, A. Spannenberg, Z. Wei, H. Jiao, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1046–1052.
- [6] B. Sahoo, A.-E. Surkus, M.-M. Pohl, J. Radnik, M. Schneider, S. Bachmann, M. Scalone, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11394–11399; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11242–11247.
- [7] X. Cui, W. Li, P. Ryabchuk, K. Junge, M. Beller, *Nature Catalysis* **2018**, *1*, 385–397.
- [8] P. Ryabchuk, M.-M. Pohl, A. Agapova, H. Junge, K. Junge, M. Beller, *Science Advances* **2018**, *4*:eaat0761.
- [9] F. Chen, W. Li, B. Sahoo, C. Kreyenschulte, G. Agostini, H. Lund, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14696–14700, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14488–14492.
- [10] W. Liu, B. Sahoo, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11847–11851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11673–11677.
- [11] T. Leischner, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *Organometallics* **2018**, *37*, 4402–4408.

Kooperationspartner

Prof. Regina Palkowitz, RWTH Aachen, Deutschland
 Prof. Pierre Dixneuf, Universität Rennes, Frankreich
 Prof. Cedric Fischmeister, Universität Rennes, Frankreich
 Prof. Andrea Porcheddu, Universität Cagliari, Italien
 Prof. Fabio Ragaini, Universität Milano, Italien
 Prof. Evgeny Pitko, Universität Eindhoven, Niederlande
 Prof. Feng Shi, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Lanzhou, China
 Dr. Michelangelo Scalone, Hoffmann-La Roche, Basel, Schweiz
 Dr. Christian Hartung, Evonik Nutritions & Care GmbH, Essen
 Dr. Christoph Schotes, Bayer AG, Dormagen



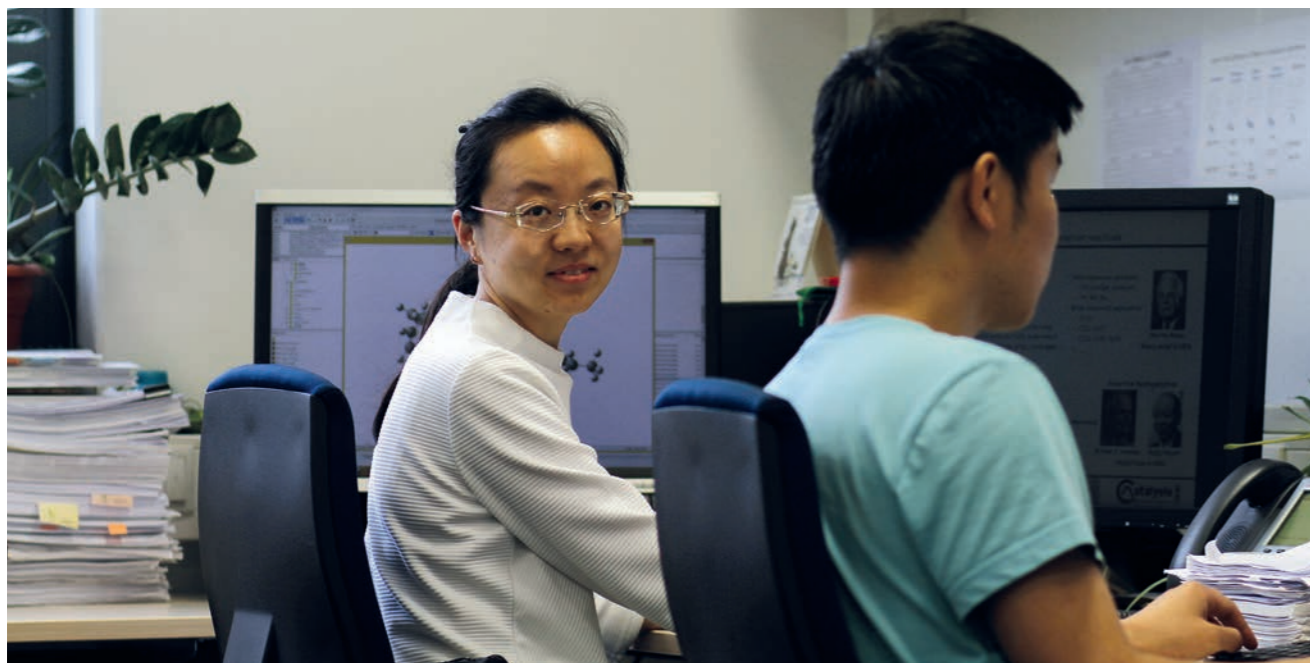


PD Dr. habil. Haijun Jiao

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-135
haijun.jiao@catalysis.de

Theorie der Katalyse



In den letzten beiden Jahren waren wir an mehreren Projekten beteiligt, z.B.; Transferhydrierung^[1,2], wässrige Methanol-Dehydrierung^[3], Dehydrierung von Propan^[4], Carbonylierung^[5,6] und Nichtmetallkatalyse^[7,8]. Das Ziel unserer Arbeit ist weiterhin die Charakterisierung, die Identifizierung von Zwischenstufen und die Aufklärung von Mechanismen. Einige Ergebnisse sind zusammengefasst und hervorgehoben.

In einer gemeinsamen Arbeit haben wir $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HBH}_3)(\text{CO})(\text{H})(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2)]$ bei der Transferhydrierung von α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen unter Verwendung von *i*PrOH oder EtOH als Wasserstoffquelle unter basenfreien Bedingungen getestet (Scheme 1). Für aliphatische und aromatische α , β -ungesättigte Aldehyde ($\text{R} = \text{H}$) wurden die entsprechenden Allylkohole in hervorragenden Ausbeuten erhalten. Anhand der berechneten kinetischen und thermodynamischen Parameter wurde festgestellt, dass die Hydrierung von Crotonaldehyd zu Crotylalkohol kinetisch kontrolliert wird und die Dehydrierung von externem Alkohol der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Für α , β -ungesättigtes 1-Phenylbut-2-en-on ($\text{R} = \text{Ph}$) haben wir gefunden

dass 1-Phenylbutan-1-ol sowohl kinetisch als auch thermodynamisch bevorzugt ist. Da die H_2 -Eliminierung von Amin-Katalysator zu Amido-Katalysator kinetisch ungünstig ist, ist kein hoher Druck im Experiment erforderlich.

In der durch $[\text{Fe}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{H})(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)_2)]$ katalysierten Selbsttransferhydrierung (Isomerisierung) von Allylkoholen wurden die entsprechenden Ketone unter basischen Bedingungen in hoher Ausbeute (98%) erhalten. Vergleichende DFT-Berechnungen ergaben dass die Ketonbildung aus Allylkohol kinetisch kontrolliert wird und die Bildung des gesättigten Alkohols als Nebenprodukt kinetisch gehemmt wird. Da die Barriere der Allylkohol-Dehydrierung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Ketonbildung höher ist als die Barriere der Amin-Komplex-Dehydrierung, ist ein hoher Druck im Experiment erforderlich. Dies unterscheidet sich ziemlich von der Ru-katalysierten Dehydrierung der Transferhydrierung von α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen unter Verwendung von *i*PrOH oder EtOH als Wasserstoffquelle, wie oben beschrieben.

Die Mechanismen der wässrigen Methanol-Dehydrierungsreaktion $[\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}_2]$, katalysiert durch die konjugierte PNP-Zangenamido $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)_2)]$ und Amin $[\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)_2)]$ -Komplexe unter basenfreien und starken Basenbedingungen sowie der K^+ Promotionseffekt wurden auf der B3PW91 Niveau der Dichtefunktionaltheorie untersucht. Benchmark-Berechnungen einschließlich Dispersions- und/oder Solvations-Korrekturen ergeben dass die berechneten Gasphasendaten mit den verfügbaren kinetischen und thermodynamischen Daten aus Experimenten am besten übereinstimmen. Unter basenfreien Bedingungen ist der Innocent Mechanismus kinetisch günstiger als der non-Innocent Mechanismus. KOH spielen in der Reaktion eine doppelte Rolle; Deprotonierung des Substrats durch OH^- und Stabilisierung des geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustands durch K^+ bei der Bildung der freien Energiebarriere für die H_2 -Bildung durch $\text{N} \cdots \text{K}^+ \cdots \text{O}$ -Wechselwirkung.

Theory of Catalysis

In the past two years we have been involved in several projects; i.e.; transfer hydrogenation^[1,2], aqueous methanol dehydrogenation reaction^[3], catalytic dehydrogenation of propane^[4] and carbonylation reactions^[5,6] as well as non-metal catalysis^[7,8]. The continuous goal of our studies was the characterization and identification of intermediates and mechanisms of catalytic reactions. Some selected results are summarized and emphasized.

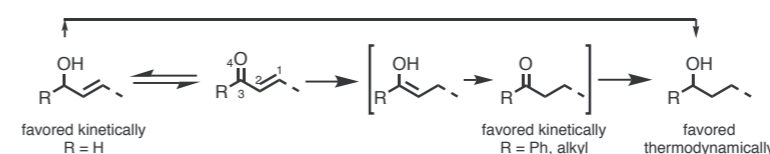
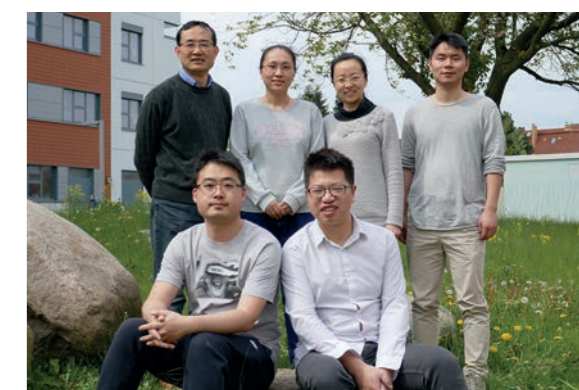


Figure. Reaction steps of (self) transfer hydrogenation

In a joint work (Scheme 1), we applied complex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HBH}_3)(\text{CO})(\text{H})(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2)]$ in transfer hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds using *i*PrOH or EtOH as hydrogen source under base-free condition. For aliphatic and aromatic α,β -unsaturated aldehyde ($\text{R} = \text{H}$), the corresponding allylic alcohols were obtained in excellent yields. On the basis of the computed kinetic and thermodynamic parameters, it is found that the hydrogenation of crotonaldehyde to crotyl alcohol is kinetically controlled and the dehydrogenation of external alcohol is the rate-determining step. For α,β -unsaturated 1-phenylbut-2-en-one ($\text{R} = \text{Ph}$), we found that 1-phenylbutan-1-ol is favored both kinetically and thermodynamically. Since H_2 elimination from amine catalyst to amido catalyst is kinetically unfavorable, no high pressure is needed in the experiment.

In $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{H})(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)_2)]$ catalyzed self-transfer hydrogenation (isomerization) of allylic alcohols, the corresponding ketones were obtained in high yield (98%) under basic condition. Comparative DFT computation revealed that the ketone formation from allylic alcohol is kinetically controlled and the formation of the saturated alcohol as byproduct is kinetically inhibited. Since the barrier of allylic alcohol dehydrogenation as the rate-determining step for ketone formation is higher than the barrier of amine complex dehydrogenation, high pressure is needed. This is quite different from the Ru-catalyzed dehydrogenation of the transfer hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds using *i*PrOH or EtOH as hydrogen source described above.



The mechanisms of aqueous methanol dehydrogenation reaction $[\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}_2]$ catalyzed by the conjugated PNP pincer amido $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)_2)]$ and amine $[\text{MnH}(\text{CO})_2(\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)_2)]$ complexes under base free and strong base conditions as well as the K^+ promotion effect were studied at the B3PW91 level of density functional theory. Benchmark calculations including dispersion and/or solvation corrections validated the computed gas phase data to be closest to the available kinetic and thermodynamic data from experiments. Under base free condition, the innocent mechanism is kinetically more favorable than the non-innocent mechanism. Under strong base condition, KOH play a dual role; deprotonating substrate by OH^- and stabilizing the rate-determining transition state by K^+ in lowering the free energy barrier for H_2 formation by $\text{N} \cdots \text{K}^+ \cdots \text{O}$ interaction.

Literatur

- [1] R. A. Farrar-Tobar, Z. Wei, H. Jiao, S. Hinze, J. G. de Vries, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2725–2734.
- [2] T. Xia, Z. Wei, B. Spiegelberg, H. Jiao, S. Hinze, J. G. de Vries, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4043–4049.
- [3] Z. Wei, A. de Aquirre, K. Junge, M. Beller, H. Jiao, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 3649–3665
- [4] Y. Zhang, Y. Zhao, T. Otroshchenko, H. Lund, M.-M. Pohl, U. Rodemerck, D. Linke, H. Jiao, G. Jiang, E. V. Kondratenko, *Nature Commun.* **2018**, *9*, 3794.
- [5] J. Liu, Z. Wei, H. Jiao, R. Jackstell, M. Beller, *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 30–38.
- [6] K. Dong, R. Sang, Z. Wei, J. Liu, R. Dühren, A. Spannenberg, H. Jiao, H. Neumann, R. Jackstell, R. Franke, M. Beller, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2510–2516.
- [7] L. Wu, S. S. Chitnis, H. Jiao, V. T. Anibale, I. J. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16780–16790.
- [8] Y. Zhang, S. Pang, Z. Wei, H. Jiao, X. Dai, F. Shi, *Nature Commun.* **2018**, *9*, 1465.

01.2 Heterogen-katalytische Verfahren

01.2 Heterogeneous Catalytic Processes



Dr. Sebastian Wohlrab

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 1281-328
sebastian.wohlab@catalysis.de

Forschungsbereich im Überblick

Der Forschungsbereich „Heterogen-katalytische Verfahren“ wurde neu strukturiert und umfasst seit Mai 2017 die Themengruppen „Flüssigphasenoxidationen“, „Technologieorientierte Verfahren“ und „Anorganische Funktionsmaterialien“. Ziele der Forschungsarbeiten sind die Entwicklung neuer, umweltfreundlicher Katalysatoren und nachhaltiger Prozesse sowie der Ergebnistransfer in die Wirtschaft. Die Schwerpunkte des Bereichs liegen auf Materialien, Prozessen und Anwendungen (Abbildung 1). Damit wird ein großer Teil der Entwicklungskette auf dem Weg zu einer möglichen Überführung zum Industrieprozess abgebildet. Dies konnte 2018 eindrucksvoll mit der Einweihung einer neuen Produktionsanlage durch einen unserer Industriepartner belegt werden. Die notwendigen Grundlagen dazu wurden in den vergangenen Jahren im Bereich erarbeitet.

Die flexible personelle und apparative Ausstattung sowie die enge Zusammenarbeit der drei Themengruppen erlaubt die Realisierung explorativer Projekte auf aktuellen Forschungsgebieten. Hierzu zählen Vorhaben zur Nutzung von Kohlendioxid, Methan, Synthesegas oder Wasserstoff, z. B. für die Bereitstellung chemischer Energieträger, für die Herstellung von Oxygenaten sowie die Methanol- und die Fischer-Tropsch-Synthese (FT) oder auch für das Trockene Reformieren von Methan mit Kohlendioxid (Dry Reforming).

Zu unseren Partnern zählen führende Vertreter der chemischen Industrie, der Katalysatorherstellung und des Anlagenbaus im In- und Ausland. Zudem bearbeiten wir in bilateralen internationalen Projekten mit Partnern aus den USA, Vietnam, Marokko, Indien und Tunesien Themen zur Biomassenkonversion und zur Umweltkatalyse. Nicht zuletzt tragen die sehr engen Kooperationen mit den Bereichen „Angewandte Homogenkatalyse“ (Prof. Beller), „Katalytische in situ-Studien“ (Prof. Brückner), „Katalysatorentwicklung und Reaktionstechnik“ (Dr. Linke) und dem Servicebereich „Analytik“ (PD Baumann) zu unserem Erfolg bei.

Aktuell haben wir drei wissenschaftliche Schwerpunkte im Fachbereich:

Molekularer Sauerstoff und H_2O_2 als „grüne“ Oxidationsmittel

Molekularer Sauerstoff wurde beispielsweise in Selektivoxidationen von Methan direkt zu Formaldehyd eingesetzt. Dabei wurden an VO_x funktionalisierten mesopörosen Silicas bei sehr guten Selektivitäten Raumzeitausbeuten an Formaldehyd von weit über $10 \text{ kg kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ erhalten. Die zugrunde liegenden Mechanismen werden derzeit in einem DFG-Einzelprojekt untersucht. Der erhaltene Formaldehyd dient als Ausgangsstoff für eine biotechnologische Umsetzung zu Produkten wie Methanol und Ameisensäure. Auf dieser Basis wurde die Dehydroaromatisierung von Methan zu Aromaten etabliert und deren nachträgliche biotechnologische Umwandlung im Rahmen eines BMBF-Projektes mit dem Fraunhofer IGB verfolgt.

 CO_2 als chemischer Energiespeicher und Gewinnung von Biofuels

Wir untersuchten die stoffliche Nutzung von Kohlendioxid in der trockenen Reformierung mit Methan (DRM) zu Synthesegas im Rahmen einer vom DAAD (Partnerland Vietnam) geförderten Doktorarbeit. Dabei wurden hervorragende Ergebnisse erzielt, insbesondere lange Standzeiten mit speziell dotierten Nickel-Katalysatoren. Weitere von uns entwickelte heterogene Katalysatoren wurden im Rahmen einer Forschungs-kooperation mit Saudi-Arabien und Italien intensiv untersucht und publiziert. Außerdem beschäftigen wir uns mit technologischen Verfahren zur Veresterung von Kohlendioxid zu Dialkylcarbonaten, die wichtige Treibstoffadditive sind und als Grundchemikalien Verwendung finden. Eine entscheidende Voraussetzung hierfür ist die Gewinnung von CO_2 aus Industrieprozessen. Hier wird aktuell ein membranbasiertes Verfahren vom BMBF gefördert, das wir bereits bei der Achema 2018 erfolgreich präsentierten.

Das „Upgrading“ von Bioölen aus verschiedenen Quellen mit hydrierenden und hydrothermalen Verfahren wurde unter Förderung durch das BMEL und die EU vorangetrieben.

Neue Synthesewege zur Herstellung von biobasierten Duftstoffen

Im Rahmen zahlreicher bilateraler Industrieprojekte modifizierten wir Terpene und Zuckerderivate für die Herstellung von Duft- und Aromastoffen. Dabei ging es auch um die Entwicklung moderner katalytischer Verfahren in Flüssig- und Gasphase sowohl im Rührkesselreaktor als auch im kontinuierlichen Rohrreaktor. Klares Ziel war es, neue umweltfreundliche Verfahren auf diesem Gebiet der Feinchemie zu entwickeln und alte stöchiometrische Prozesse abzulösen.

Des Weiteren wurden neue Kooperationen zur Entwicklung von innovativen Katalysatoren für kontinuierliche Reaktionen in der Flüssigphase angebahnt. So wurde mit einer belgischen Arbeitsgruppe die Herstellung und Testung von monolithischen Katalysatoren mittels 3D-Druckverfahren begonnen. Außerdem wurde eine gemeinsame Masterarbeit mit der Uni-Duisburg Essen zur Synthese von bimetallicen Edelmetallkatalysatoren durch Laserablation gestartet.

Zukünftig wollen wir gemeinsam mit anderen Forschungsbereichen Expertise aufbauen zur Nutzung des geplanten Transfertechnikums am LIKAT, das etwa 2022 fertiggestellt wird. Hier übernimmt der FB gemeinsam mit dem FB Linke die Vorreiterrolle innerhalb des Instituts. Die Themengruppe „Technologieorientierte Verfahren“ entwickelt und betreibt seit vielen Jahren Reaktoren zur Testung von Katalysatoren unter industriennahen Bedingungen in größerem Maßstab. Dies führte auch zur Einsetzung des Themenleiters in die ständige Planungsgruppe des Technikums. Verschiedene Projektvorhaben im Technikums-Maßstab mit externen Partnern werden bereits vorbereitet.

An Overview of the Department's Activities

The department 'Heterogeneous Catalytic Processes' was reorganized in May 2017 and since that time it comprises the research groups 'Liquid phase oxidations', 'Technology-oriented processes' and 'Inorganic functional materials'. The general research objectives are development of novel environmentally friendly catalysts, sustainable processes and the transfer of the results to industry. The focus of the departmental activities on i) materials, ii) processes and iii) applications (Figure 1) covers a broad segment of the development chain towards application. A new production plant built by one of our industry partners in the year 2018 proves that fact impressively. The necessary fundamentals therefore were elaborated in past years in the department.

The flexible staff organization and instrumental facilities as well as close collaboration of the three research groups allow realization of explorative projects in current research fields. Some examples of ongoing research interests are: utilization of carbon dioxide, methane, syngas or hydrogen in energy applications, syntheses of oxygenates like methanol as well as the Fischer-Tropsch process.

Our national and international partners belong to the leading players in chemical industry, catalyst synthesis and plant manufacturing. The department is also active in bilateral international research projects with non-European academic partners from USA, Vietnam, Morocco, India and Tunisia. We collaborate with researchers from those countries on topics like biomass conversion and environmental catalysis. Moreover, close collaborations with the departments 'Applied Homogeneous Catalysis' (Prof. Beller), 'Catalytic in situ studies' (Prof. Brückner), 'Catalyst Discovery and Reaction Engineering' (Dr. Linke) and the analytical department (PD Baumann) are very important for our success.

The research of the department aims at i) the use of molecular oxygen as well as H_2O_2 as 'green' oxidants, ii) the incorporation of CO_2 in chemical energy storage options and in novel routes for biofuels production and iii) exploration of new synthesis pathways in the field of flavors and fragrances from renewables.

The utilization of molecular oxygen focuses on hydrocarbon activation like selective oxidation of methane. A high space time yield for formaldehyde, higher than $10 \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, was achieved at high selectivity over VO_x -functionalized mesoporous silica. The mechanism of the reaction is now the topic of an ongoing DFG project. Moreover, the produced formaldehyde is starting material for a biotechnological conversion to oxygenates like methanol and formic acid. Based on such chemo-/bio-catalytic cascades, the dehydroaromatization of methane to aromatics and their subsequent biotechnological conversion was established. This topic is now studied in a BMBF project in cooperation with Fraunhofer IGB.

By using CO_2 as a substrate in the dry reforming of methane to syngas, excellent results (long lifetime using tailor-made Ni catalysts) were achieved in the frame of a DAAD-funded PhD thesis (in collaboration with Vietnam). Other catalysts developed by our department in cooperation with partners from Saudi Arabia and Ita-

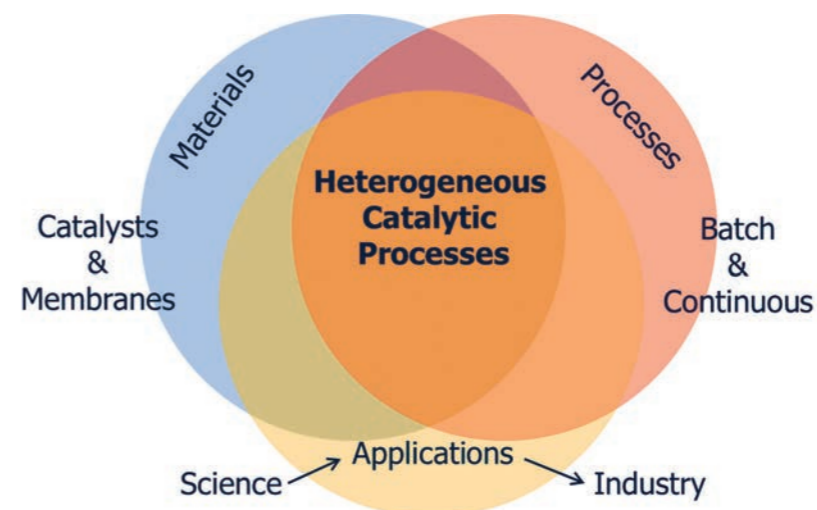


Figure 1: Focus of the department 'Heterogeneous Catalytic Processes'

ly were intensively investigated and published. Moreover, possible processes for the esterification of carbon dioxide to dialkyl carbonates were intensively studied. These compounds are important fuel additives as well as base chemicals. In this respect, the capture of CO_2 from industrial processes is a very important requirement. For this purpose, a membrane-based process (BMBF funded) was presented and promoted at Achema 2018. In the same way, the research on upgrading of bio-oils from various sources using hydrogenation and hydrothermal processes funded by BMEL and EU is continuously proceeded.

The development of modern catalytic processes in liquid phase and gas phase either in batch or flow reactors for modification of terpenes and sugar derivatives was investigated in many bilateral industry projects. The objective of the research was to create novel environmentally friendly processes in this special field of fine chemistry to replace old stoichiometric approaches. Moreover, new cooperations for the development of continuous reactions in liquid phase were initiated. For example, the synthesis and testing of monolithic catalysts obtained via 3D printing was started with a research group from Belgium. Furthermore, a jointly supervised master thesis with the University Duisburg-Essen concerning synthesis of bimetallic noble metal catalysts using laser ablation was started.



Industrielle Kooperationspartner

CABB GmbH
Casale SA
chiracon GmbH
Evonik Industries AG
Hansen & Rosenthal KG
Symrise AG
ThyssenKrupp Uhde Engineering Services GmbH
UNION Instruments GmbH



Dr. Angela Köckritz

Themenleiterin

Tel.: +49 381 1281-289
angela.koeckritz@catalysis.de

Flüssigphasenoxidationen

Katalytische Hydrierung von Gossypol aus vietnamesischen Baumwollsaamen

Gossypol (**1**) ist ein atropisomeres Polyphenol, welches racemisch in Baumwollsaamen bis zu 1,7% enthalten ist und dort vermutlich als Schutz gegen pathogene Pilze und Insekten wirkt.¹ Bisher ist Gossypol ausschließlich im Hinblick auf seine pharmakologische Wirkung hin untersucht worden.² Seine axiale Chiralität und die phenolischen Gruppen in 1,1'-Position sowie die Methylgruppen in 3,3'-Position machen die Verbindung interessant als Präkursor für die Synthese von chiralen Liganden mit einer strukturellen Ähnlichkeit zu BINOL, BINAP, NAPHOS oder VANOL. Aus solchen Gossypol-basierten Liganden könnten Übergangsmetallkomplexe synthetisiert werden, welche als Katalysatoren in asymmetrischen Reaktionen³ einsetzbar wären. Überraschenderweise sind derartige Untersuchungen bisher nicht unternommen worden. Ein Grund mag dafür die Polyfunktionalität von Gossypol sein. Je nach Lösungsmittelpolarität liegen verschiedene Tautomere von Gossypol in Lösung vor, die Verbindung ist zudem überaus oxidationsempfindlich. Weiterhin sind bisher fast keine Katalysereaktionen für die Modifikation von Gossypol betrachtet worden.

Ein erstes Ziel der Untersuchungen war daher, die Funktionalität von Gossypol zu reduzieren. Das Ziel einer neuartigen katalytischen Hydrierung war die Reduktion der Aldehydgruppe in **1** zur Methylgruppe in **3** (Methylapogossypol).

Die Reduktion wurde mit verschiedenen hydrieraktiven heterogenen Edelmetallträgerkatalysatoren im Autoklaven durchgeführt (Tabelle 1). Überraschenderweise entstand nicht die gewünschte Verbindung **3**, sondern durch sehr schnelle Reaktion der intermediär entstandenen CH₂-OH-Gruppe von **2** mit der benachbarten OH-Gruppe unter H₂O-Eliminierung der bisher unbekannte cyclische Ether **4**, der von uns Gossoxol benannt wurde. Rhodium und Palladium waren für diese Reaktion die am besten geeigneten Aktivmetalle. Die Ausbeuten

an **4** wurden mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt, wobei das Integral des (CH₂)₂CH-Signals ausgewertet wurde. Da kein Aldehydsignal, typisch für **1**, mehr identifiziert werden konnte, kann in allen Reaktionen (Tabelle 1, 1-6) von vollständigem Umsatz ausgegangen werden.

Tabelle 1. Quantifizierung der Hydrierung von **1** zu **4** mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Nr.	Katalysator	Umsatz [%]	Ausbeute [%]
1	Ir/ α -Al ₂ O ₃	100	36
2	Pd/ α -Al ₂ O ₃	100	54
3	Pt/ α -Al ₂ O ₃	100	22
4	Pt/C	100	26
5	Rh/ α -Al ₂ O ₃	100	72
6	Rh/C	100	80

Reaktionsbedingungen: 10 mol% Katalysator, 30 bar H₂, 70°C, 24 h, in deuteriertem Methanol, interner Standard Dimethylsulfon.

Gossoxol wurde umfassend analytisch charakterisiert (z. B. mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, Bild 1). Mit Hilfe der Massenspektrometrie konnte im Rohprodukt eines Ansatzes mit unvollständigem Umsatz ein Intermediat mit der Molmasse 502,2 g·mol⁻¹ nachgewiesen werden, bei dem nur eine Hälfte des Moleküls in den cyclischen Ether überführt wurde.

Die Untersuchungen im Rahmen der Doktorarbeit von Amely Täufer wurden im Rahmen eines internationalen AiF-Projektes in Kooperation mit der HUST Hanoi (Dr. Tien, Prof. Vu) und der Firma chiracon GmbH (Dr. Zuhse, Dr. Quint) durchgeführt. Weiterhin wird der Universität Rostock für die finanzielle Unterstützung von A.T. gedankt.

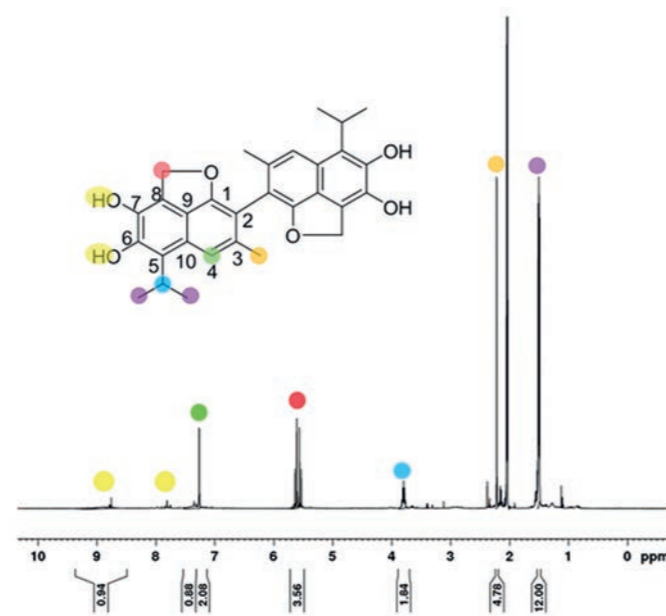
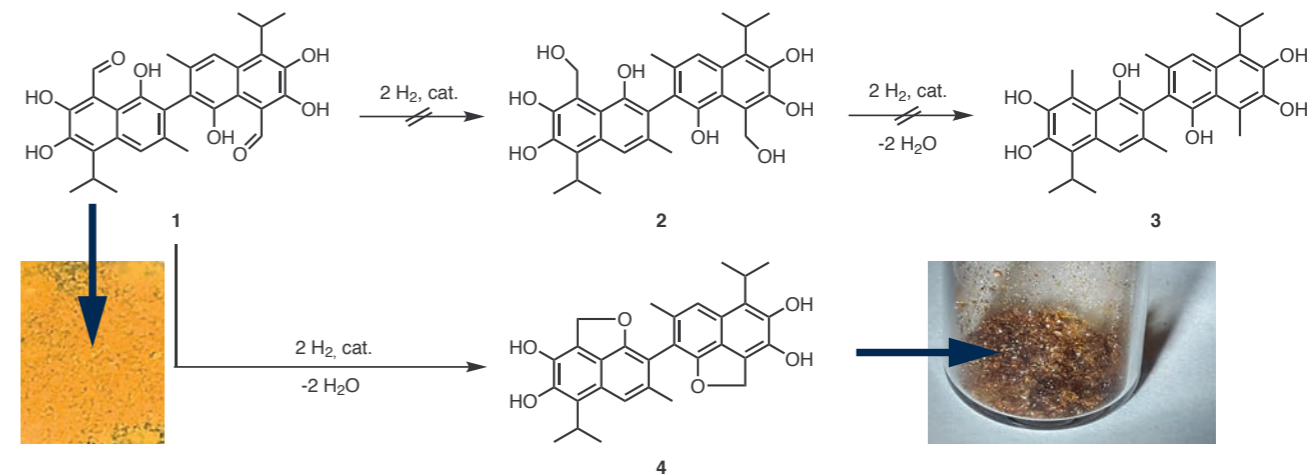


Figure 1:
¹H NMR
spectrum of **4**.



Scheme 1: Planned reaction pathway for the reduction of **1**, and the realized new compound named gossoxol **4**.

Liquid phase oxidations

Catalytic hydrogenation of gossypol from Vietnamese cotton seed

Gossypol (**1**) is an atropisomeric polyphenol, which is included in its racemic form in cotton seed up to 1.7%, and it is believed that it protects the cotton plant against pathogenic fungi and insects.¹ Up to now, gossypol has been studied exclusively in regards to its pharmacological activity.² Its axial chirality and the phenolic groups in the 1,1'-position and the methyl groups in the 3,3'-position make the compound attractive as a precursor for the synthesis of chiral ligands with a structural similarity to BINOL, BINAP, NAPHOS or VANOL. Transition metal complexes could be synthesized from such gossypol-based ligands which might be useful as catalysts in asymmetric reactions.³ Surprisingly, such studies have not been published yet. One reason for this may be the polyfunctionality of gossypol. Depending on the solvent polarity, different tautomers of gossypol exist in solution, and the compound is also sensitive to oxidation. Furthermore, almost no catalytic reactions for the derivatization of gossypol have been described so far.

Therefore, a first aim of the investigations was a reduction of gossypol's functionality. A novel catalytic hydrogenation was carried out to reduce the aldehyde group in **1** to the methyl group in **3** (methylapogossypol).

The reduction was performed using various supported noble metal catalysts in an autoclave (Table 1). Surprisingly, the desired compound **3** was not formed, but the unknown cyclic ether **4** could be isolated, which we named gossoxol. It was the product of a very rapid reaction of the CH₂-OH group of **2** formed intermediately with the adjacent OH group followed by elimination of H₂O. Rhodium and palladium were the most suitable active metals for this reaction. The yield of **4** was determined by ¹H NMR spectroscopy using the integral of the (CH₂)₂CH- signal for calculation. Since an aldehyde signal (denoting to **1**) could not be identified, a full conversion could be considered for all reactions (Table 1, 1-6).

Table 1. Quantification of hydrogenation of **1** to **4** by ¹H NMR spectroscopy.

No.	catalyst	conversion 1 [%]	yield 4 [%]
1	Ir/ α -Al ₂ O ₃	100	36
2	Pd/ α -Al ₂ O ₃	100	54
3	Pt/ α -Al ₂ O ₃	100	22
4	Pt/C	100	26
5	Rh/ α -Al ₂ O ₃	100	72
6	Rh/C	100	80

Literatur

- [1] X. Wang, C. P. Howell, F. Chen, J. Yin, Y. Jiang, *Adv. Food Nutr. Res.* **2009**, 58, 215.
- [2] J. A. Kenar, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **2006**, 83, 269.
- [3] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, T. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7932.



Reaction conditions: 10 mol% catalyst, 30 bar H₂, 70°C, 24 h, in deuterated methanol, internal standard dimethyl sulfone.

Gossoxol was completely characterized by analytical methods (e.g. by ¹H NMR spectroscopy, Figure 1). Using mass spectrometry, an intermediate with a molar mass of 502.2 g·mol⁻¹ was detected in the crude product of a batch with incomplete conversion denoting to a compound where only one half of the binaphthyl moiety had been already converted into the cyclic ether.

Amely Täufer's PhD thesis has been carried out as part of an international AiF project in cooperation with HUST Hanoi (Dr. Tien, Prof. Vu) and chiracon GmbH (Dr. Zuhse, Dr. Quint). Furthermore, the University of Rostock is gratefully acknowledged for financial support of A.T.



Dr.-Ing. Udo Armbruster

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-257
udo.armbruster@catalysis.de



Technologieorientierte Verfahren

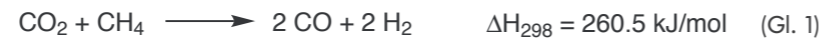
Trockenes Reformieren von Methan mit CO₂ zu Synthesegas an Ni-haltigen Katalysatoren

Die gemeinsame Umsetzung der Treibhausgase Methan und CO₂, bekannt z. B. als Hauptbestandteile von Biogas, öffnet einen alternativen Zugang zu Synthesegas (H₂, CO) als Ausgangsmaterial für wichtige chemische Verfahren. Die Reaktion (Gl. 1) erfordert Temperaturen bis 800 °C, bei denen bisher vorgeschlagene Katalysatoren jedoch rasch verkoken, so dass noch kein technischer Prozess für das Trockenreformieren etabliert ist.

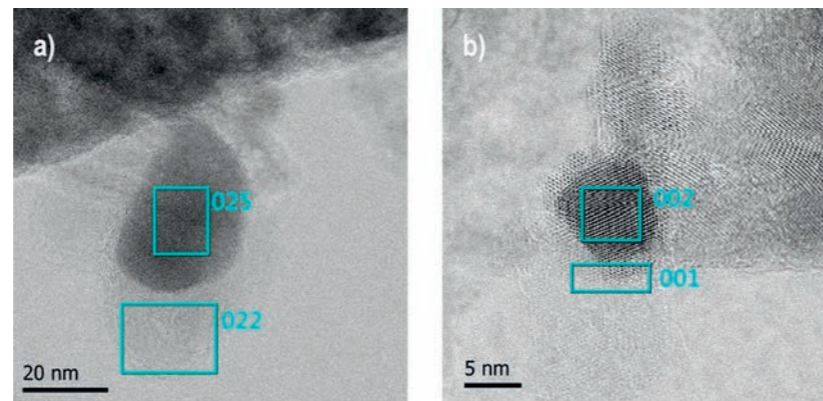
In unserer Gruppe wurden zunächst Katalysatoren mit Ni als Aktivkomponente und einem MgO-Al₂O₃-Mischoxid-Träger entwickelt. Im Gegensatz zu fast allen bekannten Arbeiten wurde eine geringe Ni-Belastung (< 2,5 Gew.-%) gewählt. Durch geeignete Vorbehandlung des Katalysators gelang eine homogene Verteilung von Ni, Al und Mg und hohe Umsätze zu H₂/CO wurden erreicht.

Die Deaktivierung wird von verschiedenen Parametern beeinflusst: Dispersität des Aktivmetalls, Wechselwirkung mit dem Trägermaterial, Einsatz von Promotoren und Methan/CO₂-Verhältnis. Koks bildet sich durch die Methanpyrolyse (Gl. 2) und die Boudouard-Reaktion (Gl. 3) in unterschiedlichen Temperaturbereichen. Eine wichtige Rolle spielt die Agglomeration von Ni. Katalysatoren mit niedrigem Ni-Gehalt zeigten zudem eine Neigung zur Reoxidation und Verlust an Aktivität. Je nach Oberflächenbeschaffenheit entstehen verschiedene Kohlenstoff-Spezies.

Sowohl die Dotierung mit Seltenerdmetall (La) als auch die Verwendung von Zitronensäure zur Komplexierung während der nasschemischen Präparation stabilisierte die fein verteilten Ni-Metallpartikel im Katalysator und verringerte folgerichtig die Agglomeration, die Verkokungsgeschwindigkeit und die Reoxidation von Ni. Letzt-



Side reactions:



STEM-image of spent Ni-MgO-Al₂O₃ catalyst: a) Ni (025) covered with carbon (022); b) Ni (002) covered with carbon and NiO (001, evidenced by EDX + XRD).

endlich erwies sich die Kombination beider Maßnahmen als beste Strategie für einen effektiven Katalysator.

Optimierte Katalysatoren dieses Typs erreichen inzwischen Standzeiten von mehr als 160 Stunden. Bemerkenswert ist insbesondere die hohe spezifische Produktivität für Synthesegas bei vergleichsweise niedriger Temperatur, hoher Katalysatorbelastung (GHSV) und geringem Ni-Gehalt. Die gemessenen Kohlenstoffgehalte der gebrauchten Katalysatoren sind sehr gering.

Aktuell laufen weiter führende Untersuchungen mit Ni-haltigen Katalysatoren aus mesoporösen Trägermaterialien (SBA-15, MCM-41) und weiteren Promotoren (Co, Sc). Erste Ergebnisse bestätigen den außerordentlich positiven Effekt der genannten Promotoren auf die H₂-Ausbeute.

Technology oriented processes

Dry reforming of methane with CO₂ toward synthesis gas over Ni-based catalysts

The simultaneous conversion of greenhouse gases methane and CO₂, e.g. known as main constituents of biogas, opens an alternative access to synthesis gas (H₂, CO) as starting material for important chemical processes. The reaction (Gl. 1) requires temperatures up to 800 °C, at which formerly proposed catalysts suffer from rapid coking, and therefore no technical process has been established for dry reforming so far.

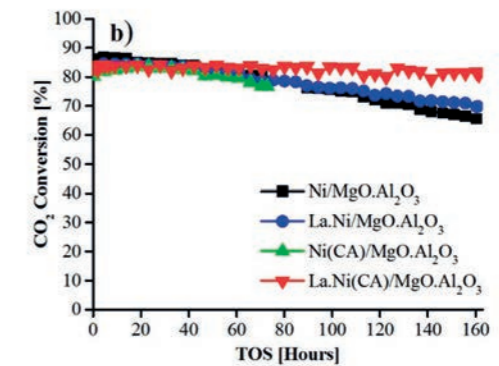
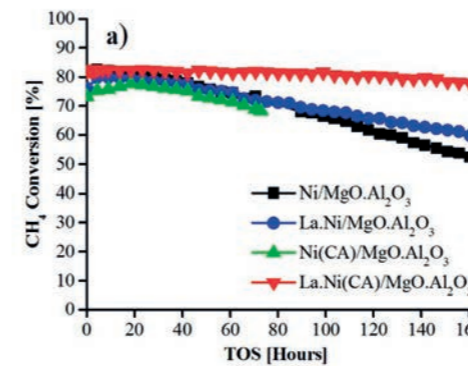
In our group we first developed catalysts with active component Ni and MgO-Al₂O₃ mixed oxide support. In contrast to almost all known publications we chose a low Ni content (< 2.5 wt%). By proper pre-treatment of catalyst a homogeneous distribution of Ni, Al and Mg and high conversion towards H₂/CO were achieved.

Deactivation is ruled by various features such as active metal dispersion, metal-support interaction, use of promoters and methane/CO₂ ratio in feed. Coke forms via methane pyrolysis (Gl. 2) and Boudouard reaction (Gl. 3) in different temperature ranges. Ni agglomeration plays an important role. Catalysts with low Ni content also tend to re-oxidise and lose activity. Depending on surface nature, different coke species will form. Both the modification with rare-earth metal (La) and use of citric acid as complexing agent during wet preparation stabilise the well-dispersed Ni metal particles in the catalyst and consequently lower the agglomeration, the coking rate and Ni re-oxidation. Finally, the combination of both measures proved to be the best strategy to get an effective catalyst.

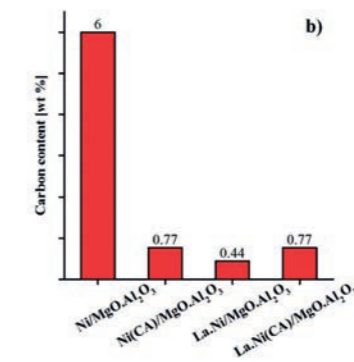
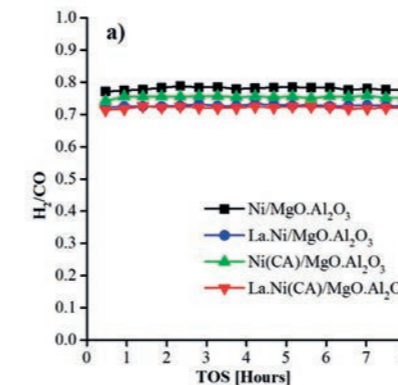
Optimised catalysts of this type meanwhile reach lifetimes of more than 160 h. Most remarkable is the high specific productivity for synthesis gas at comparatively low temperature, high catalyst load (GHSV) and low Ni content. The measured carbon contents of spent catalysts are very low.



At current, extended studies are on the way with Ni-containing catalysts made from mesoporous supports (SBA-15, MCM-41) and other promoters (Co, Sc). First results confirmed the exceptional beneficial effect of such promoters on the H₂ yield.



Results from long-term tests with different catalysts (750 °C, 1 bar, CH₄/CO₂ = 1, WHSV = 170 l/(g_{cat}·h)).



Obtained H₂/CO ratios and carbon content of spent catalysts (630 °C, 1 bar, CH₄/CO₂ = 1, WHSV = 170 l/(g_{cat}·h), 8 h).

Literatur

- [1] Q. L. M. Ha, U. Armbruster, H. Atia, M. Schneider, H. Lund, G. Agostini, J. Radnik, H. T. Vuong, A. Martin, *Catalysts* **2017**, 7, 157.
- [2] Q. L. M. Ha, U. Armbruster, C. Kreyenschulte, H. Atia, H. Lund, H. T. Vuong, S. Wohlrab, *Catal. Today* **2019**, doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.021, in press.
- [3] A. S. Al-Fatesh, Y. Arafat, H. Atia, A. A. Ibrahim, Q. L. M. Ha, M. Schneider, M.-M-Pohl, A. H. Fakeeha, *J. CO₂ Utilization* **2017**, 21, 395.

Kooperationspartner

Vietnamesie Petroleum Institute
King Saud University Saudi-Arabien



Dr. rer. nat. Sebastian Wohlrab

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-328
sebastian.wohlab@catalysis.de



Anorganische Funktionsmaterialien

Im thematischen Fokus der Gruppe steht die heterogen-katalytische Aktivierung kleiner Moleküle, wie Kohlendioxid und Methan. Darüber hinaus dienen die gewonnenen Ergebnisse der Entwicklung neuer Prozesse.

Die Umsetzung von Kohlendioxid mit wenig reaktiven Molekülen erfordert hochaktive Katalysatoren. Wir konnten zeigen, dass Phosphatierung des gängigen Katalysators $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ zu deutlich höheren Ausbeuten für Dimethylcarbonat (DMC) bei der Veresterung von CO_2 mit Methanol führt. Die hohe Aktivität ist darauf zurückzuführen, dass durch die Oberflächenmodifizierung deutlich mehr Zr-O-CH_3 Spezies ausgebildet werden, welche als Intermediat der Veresterungsreaktion eine Schlüsselrolle spielen.

Es wird weithin angenommen, dass die CO_2 -Wandlung entweder hochreaktiver Reaktionspartner bedarf oder unter extremen Bedingungen, wie z.B. Hochdruck,

durchgeführt werden muss. Wir konnten zeigen, dass im kontinuierlichen Prozess bereits bei 1 bar die Reaktion abläuft, wenn auch bei sehr kleinen Umsätzen. Jedoch ist bereits hier die DMC-Produktivität höher als bei Batch-Reaktionen im Hochdruckautoklaven. Diese kann durch den Einsatz von wasserentziehenden und damit gleichgewichtsverschiebenden Membranen signifikant erhöht werden (Fig. 1).

Die Abtrennung von Methan aus Rohbiogas ist eine attraktive Möglichkeit Biomethan im Erdgasnetz zu transportieren und zu speichern. In diesem Zusammenhang haben wir verschiedene katalytische Möglichkeiten zur Abtrennung von Sauerstoff aus Biogas untersucht. Dabei zeigte sich in der Praxis die Oxidation von Methan zu Kohlendioxid als die einfachste Route. Dabei ist die Entfernung von Methan aus Abgasen ein viel weiter reichendes Thema. Ein typischer Katalysator für diese Reaktion ist Pd auf CeO_2 . Kürzlich haben wir gefunden, dass die räumliche Entkopplung von Pd und CeO_2 auf der inneren Oberfläche von CPG (controlled porous glass, aus phasen-separiertem Borsilikatglas nach der Extraktion) deutlich bessere katalytische Eigenschaften zu Tage bringt. Problematisch sind jedoch die Verfügbarkeit und der Preis des speziellen SiO_2 . Lange Zeit haben wir nach Alternativen für das CPG gesucht und haben jetzt ein eine sehr vielversprechende Quelle identifiziert. Reishülsen enthalten einen hohen natürlichen Anteil an SiO_2 und stellen damit sogar ein Problem in der Abfallbehandlung dar. Diese Reishülsen können durch geeignete Weiterverarbeitung in meso-/makroporöses Silica überführt werden, das an die Eigenschaften des CPG kommt. Wir konnten nun am Beispiel der katalytischen Totaloxidation von Methan zeigen, dass es auch als Trägermaterial für räumlich separierte Aktivzentren hervorragend geeignet ist (Fig. 2).

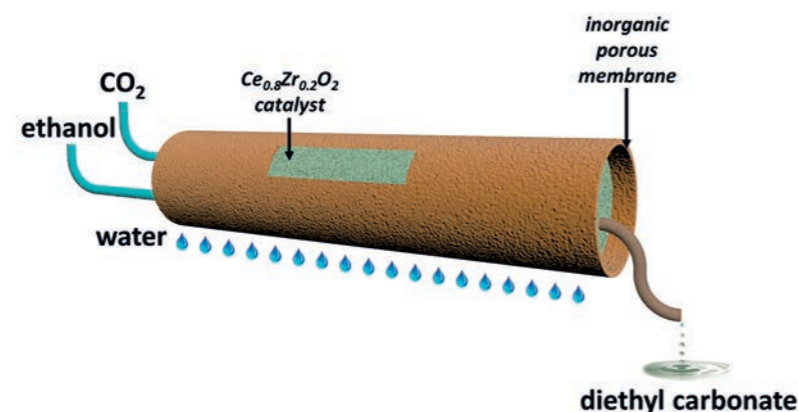
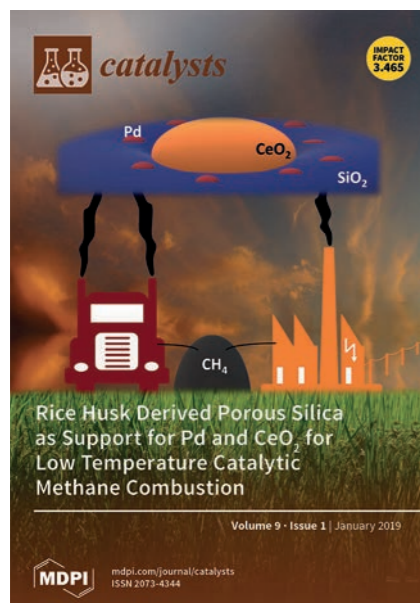


Figure 1. Carbon dioxide esterification in the presence of dehydrating membranes at atmospheric pressure.

Inorganic Functional Materials

The focus of our group is directed to the activation of small molecules such as carbon dioxide and methane. Moreover, the achieved results serve for the development of novel processes.

The utilization of carbon dioxide in the reaction with less reactive molecules requires catalysts working at the upper limit. In the esterification of CO_2 with methanol we could show that a phosphatation of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions leads to unexpected high dimethyl carbonate (DMC) yields. As reason for this high activity we found changed surface properties leading to an enhanced ability to form Zr-O-CH_3 surface species – an intermediate of the aimed product DMC.

Furthermore, carbon dioxide conversion either requires very active reactants, like epoxides, or highly sophisticated conditions, like high pressure. We could show that a continuous process for the formation of diethyl carbonate (DEC) from CO_2 and ethanol is possible at 1 bar, and more importantly, it even produces more DEC compared to batch processes performed at high pressure. Moreover, instead of commonly used dehydrating agents we successfully used membranes in order to overcome thermodynamic limitations (Fig. 1).

The separation of methane from raw biogas is an attractive approach to store and transport biomethane in the natural gas grid. In this context, we investigated different catalytic approaches for the removal of oxygen from biogas. Thereby, the oxidation of methane to carbon dioxide appeared as the practically easiest route. However, much more applications require the removal of methane from off gases. A typical total oxidation catalyst for methane is Pd on CeO_2 . Recently, we found that the spatial separation of Pd and CeO_2 delivers much better catalysts than the classical counterpart owing to enhanced surface reducibility of the metal oxide. The problem was that the controlled porous glass (CPG, obtained from phase-separated borosilicate glass after extraction) used as support was even more expensive than the Palladium on it making such catalysts nearly not available for larger scale applications. For long time we were on the search of cheap supports for our novel catalyst concept. Hence, we searched on alternatives and found rice husks as ideal precursors. Rice husks contain a high amount of silicon which can be transformed to meso-/makroporous silica with high surface area. We found the obtained silica serves as ideal catalyst support for spatially separated Pd and CeO_2 (Fig. 2).

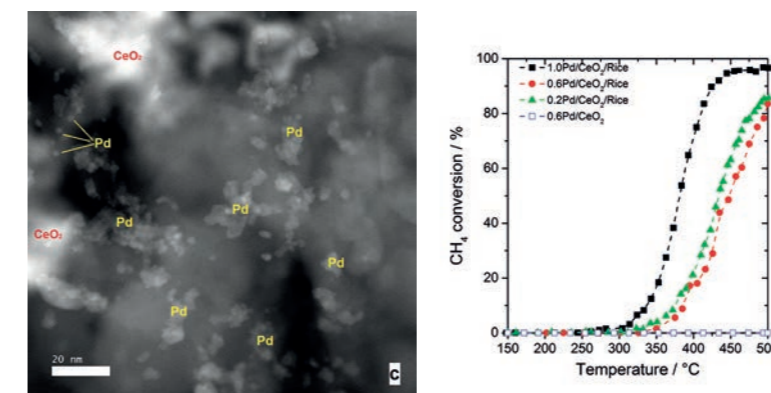


Figure 2. Rice husk silica (Rice) supported Pd - CeO_2 catalysts: a) HAADF-STEM, b) Methane total oxidation in wet feed gas (0.1 vol% CH_4 , 9.0 vol% O_2 , 5.5 vol% CO_2 and 10.5 vol.% steam balanced with N_2); 0.2 g catalyst, 300 ml/min flow rate.

Literatur

- [1] I. Prymak, O. Prymak, J. Wang, V. N. Kalevaru, A. Martin, U. Bentrup, S. Wohlrab, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 391-394.
- [2] J. Wang, Z. Hao, S. Wohlrab, *Green Chem.* 2017, *19*, 3595-3600.
- [3] T. Peppel, D. Seeburg, G. Fulda, M. Kraus, U. Trommler, U. Roland, S. Wohlrab, *Chem. Eng. Technol.* **2017**, *40*, 153-161.
- [4] D. Liu, D. Seeburg, S. Kreft, R. Bindig, I. Hartmann, D. Schneider, D. Enke, S. Wohlrab, *Catalysts* **2019**, *9*, 26.
- [5] D. Seeburg, D. Liu, J. Radnik, H. Atia, M.-M. Pohl, M. Schneider, A. Martin, S. Wohlrab, *Catalysts* **2018**, *8*, 42.
- [6] E. V. Kondratenko, T. Peppel, D. Seeburg, V. A. Kondratenko, V. N. Kalevaru, A. Martin, S. Wohlrab, *Cat. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 366-381.

Kooperationspartner

Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China
Vietnam Institute of Industrial Chemistry, Hanoi, Vietnam
Northeastern University, Shenyang, China
Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA)
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Kurt-Schwabe-Institut für Meß- und Sensortechnik e. V. (KSI)
Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB)
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ)
Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS)

01.3 Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen

01.3 Catalysis with Renewable Resources



Prof. Dr. Johannes G. de Vries

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 1281-384
johannes.devries@catalysis.de

Forschungsbereich im Überblick

Mit dem Wissen, dass sich die Vorkommen fossiler Rohstoffe dem Ende neigen und der CO₂-Gehalt in der Atmosphäre stetig steigt, ist es unabdingbar, dass wir uns erneuerbaren Ressourcen zuwenden. Nicht nur für die Kraftstoffherstellung, sondern auch für die Herstellung von Chemikalien, die Basis und Teil unseres Alltags sind. In unserem Bereich entwickeln und erforschen wir deshalb neue chemische Prozesse für die Herstellung bereits bestehender und neuer Basis- und Feinchemikalien aus erneuerbaren Ressourcen. Für uns vielversprechende Rohstoffe sind Lignozellulose, deren Komponenten Zellulose, Hemizellulose und Lignin, sowie CO₂ und Fettsäuren. Von besonderem Interesse sind sogenann-

te Plattformchemikalien, die in nur einem Reaktionsschritt aus diesen erneuerbaren Rohstoffen herstellbar sind. Zu den für uns relevanten zählen Levulinsäure, die direkt aus Lignozellulose aus Abfallströmen der Landwirtschaft und Papierindustrie gewonnen wird, Hydroxymethylfurfural (HMF) und Furfural, die aus Zuckern erhalten werden sowie Bioethanol.

Getreu der Leibniz Tradition betreiben wir öffentlich geförderte Forschung. Dabei befassen wir uns mit der Entwicklung neuer Katalysatoren für verschiedene Prozesse. Aktuell liegt unser Augenmerk auf Katalysatoren für Hydrierungsreaktionen, die auf günstigen Metallen wie Eisen, Kobalt, Mangan und Nickel basieren. Hydrierungen und Hydrogenolysen sind äußerst wichtig für die Reduktion des naturgemäß hohen Sauerstoffgehaltes von Biomasse. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Entwicklung von Katalysatoren zur Umsetzung von CO₂, z.B. mit Epoxiden.

Darüber hinaus gibt es im Bereich diverse Zusammenarbeiten mit der Industrie. Zunächst bezugte die Industrie großes Interesse für die neuen bio-basierten Prozesse. Der Enthusiasmus wird inzwischen allerdings stark gedämpft durch den aktuell gerin-

gen Ölpreis, Öl-basierte Produkte treten also in starke Konkurrenz zu biobasierten Chemikalien. Auf lange Sicht wird der Ölpreis wieder steigen und es gibt schon jetzt einige Firmen, die diese Langzeitbetrachtung teilen. So haben wir eine langfristige Zusammenarbeit mit der Firma Henkel zu bio-basierten Klebstoffen. Die Kooperation geht nun ins dritte Jahr und soll auch darüber hinaus fortgesetzt werden. In diesem Rahmen wurde bereits eine Reihe von Patenten zu neuen, von uns entwickelten Monomeren, Polymeren und Prozessen angemeldet. Auf dieser Basis laufen bei der Firma Henkel aktuell Untersuchungen zu neuen Klebstoff-Prototypen.

Eine weitere Zusammenarbeit besteht mit GFBiochemicals. Die Firma entwickelte einen verbesserten Prozess zur Herstellung von Levulinsäure. Die Kooperation erfolgt im Rahmen des EU-Projektes GreenSolRes^[1] aus dem Programm „Bio-Based Industries“. Kooperationspartner sind hier u.a. Henkel und die RWTH Aachen.

Die niederländische Firma Avantium hat einen Prozess zur Herstellung von Furandicarbonsäure entwickelt. Das Polymer der Furandicarbonsäure ist eine bio-basierte Alternative für PET, dem Material für Plastikflaschen. Ein Nebenprodukt des Pro-

zesses ist Methyllevulinat. Wir untersuchen die Umsetzung dieses Nebenproduktes in Chemikalien mit hohem Mehrwert für die pharmazeutische und Feinchemie. Das Forschungsvorhaben wird im Rahmen des Marie Skłodowska Curie Projektes HUGS durch die EU gefördert. Koordinator ist Avantium.^[2]

Der Bereich hat sich in den Jahren 2017 und 2018 deutlich verändert. Sebastian Wohlrab wurde in dieser Zeit Leiter des Forschungsbereiches Heterogen-katalytische Verfahren und verließ demnach unseren Bereich. Die Kooperationen mit Sebastian Wohlrab bestehen natürlich trotzdem weiter. Gemeinsam mit ihm und Naryana Kalevaru entwickelten wir einen interessanten Prozess für die Produktion von Caprolactam und Adipinsäure ausgehend von Levulinsäure. Dabei war der von ihnen erarbeitete Gasphasen-Prozess von gamma-Valerolacton zu Methyl 4-pentenoat ein wesentlicher Eckpfeiler.^[3] Die Mikroverfahrenstechnik-Gruppe um Heike Ehrich und Norbert Steinfeldt ist nun im neuen Bereich Heterogene Photokatalyse unter der Leitung von Prof. Jennifer Strunk angesiedelt. Wir wünschen Ihnen viel Erfolg bei den zukünftigen Forschungsaktivitäten.

Verstärkung erhielt der Bereich durch die organokatalytische Forschungsgruppe um Thomas Werner. Wir heißen seine Expertise insbesondere auf dem Gebiet der CO₂-Chemie herzlich willkommen.

Der Bereich war auch im Hinblick auf Vorträge, Posterpräsentationen, Publikationen, Buchkapitel und Bücher äußerst produktiv. 2017 wurde „Catalytic Reduction in Organic Synthesis“ in zwei Bänden als Teil der Science of Synthesis Serie von de Vries herausgegeben, das viele Beiträge aus dem LIKAT enthält.^[4]

Eines der Kooperationsprojekte mit der Universität Groningen über die Umsetzung von Lignin wurde als Video-Publikation veröffentlicht.^[5]

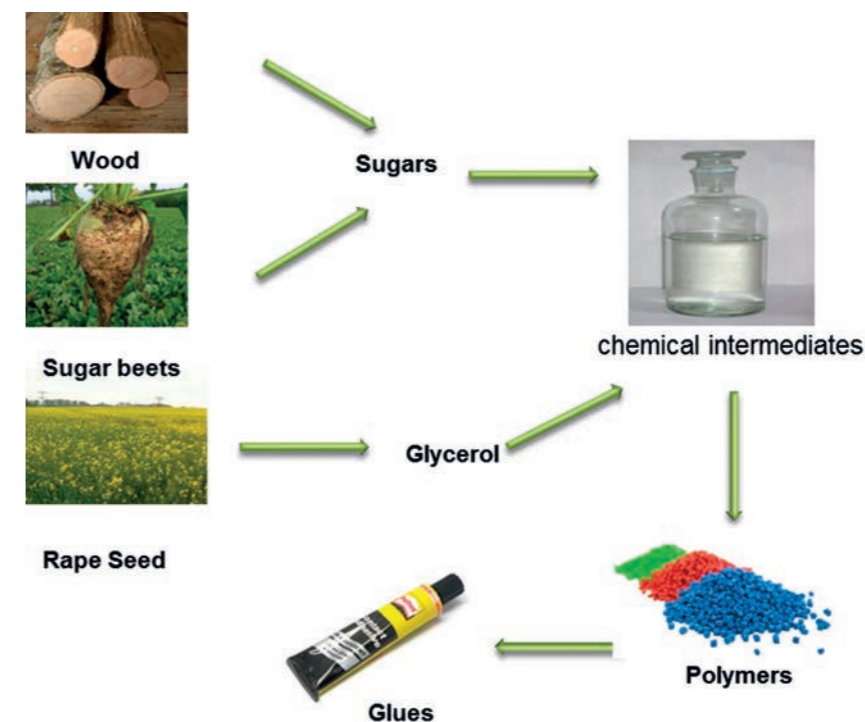
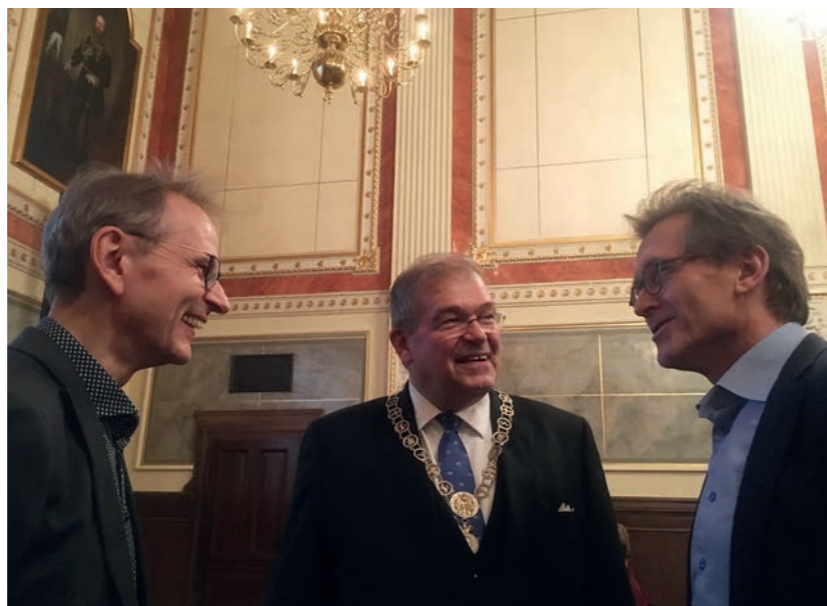


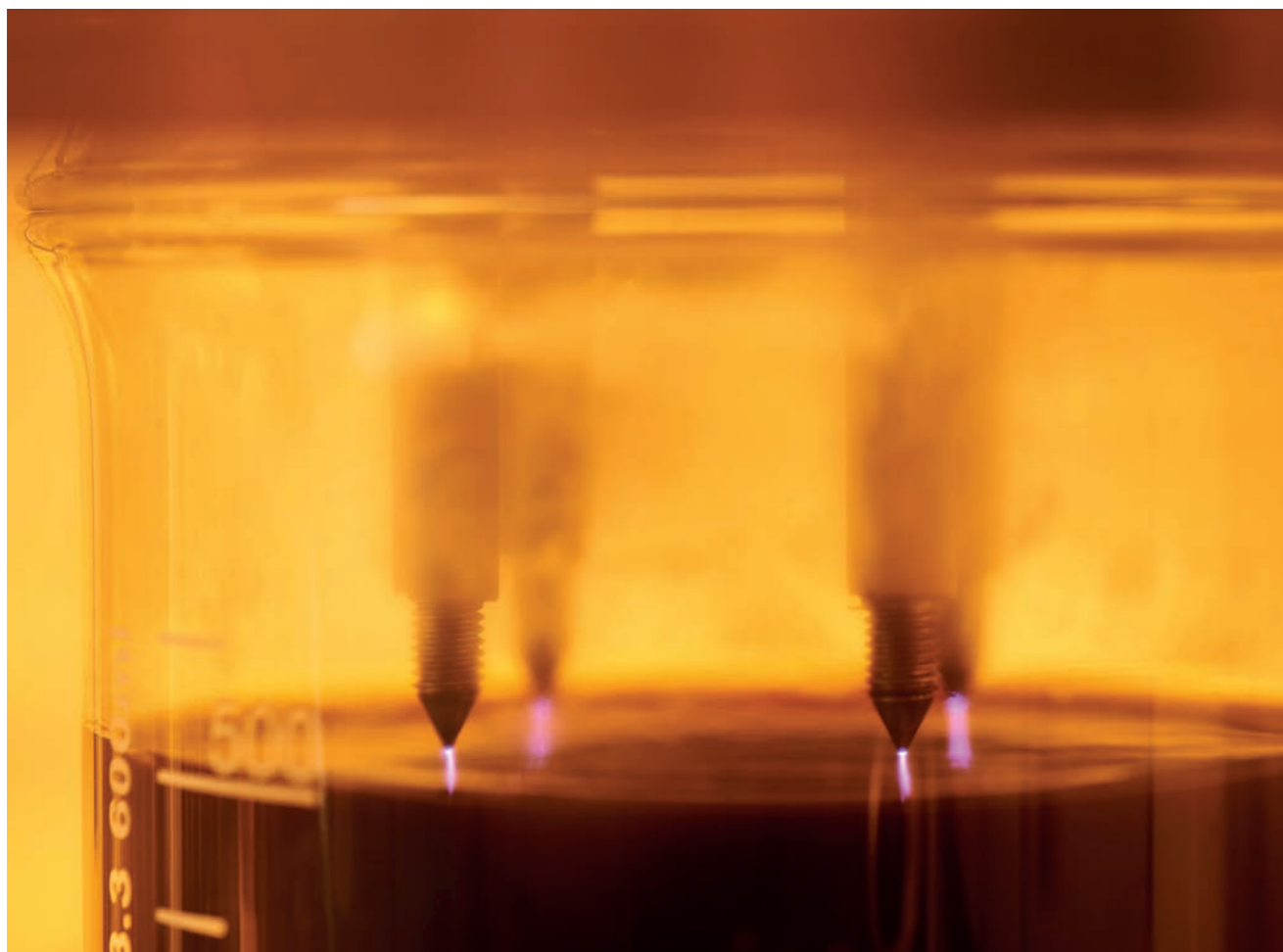
Figure 1. From renewables to adhesives and glues.

An Overview of the Department's Activities

In view of the dwindling supply of fossil fuels and the negative effects associated with the ever-increasing amounts of CO₂ in the atmosphere, we need to prepare ourselves for a world that runs on renewable resources, not only to secure the fuel, but also for the chemicals our everyday lives depend on. In our department, the focus is on the development of new chemical processes for the production of existing as well as new bulk and fine chemicals based on renewable resources. Our main raw materials are lignocellulose, as well as its components: cellulose, hemicellulose and lignin; CO₂ and fatty acids. Of particular importance are the platform chemicals that can be made in a single step from these renewable resources. The most important ones for us are levulinic acid that can be made directly from lignocellulose in the form of agro-waste or waste from the paper industry, HMF and furfural which are made from sugars, as well as bio-ethanol.



Nobel prize laureate Ben Feringa (right, here with Prof. Matthias Beller, left and Prof. Wolfgang Schareck, middle) at the Hanse Symposium 2018, organized by the Prof. Johannes G. de Vries.



Application of plasma in the conversion of bio-based materials

True to the Leibniz tradition we have basic research projects where we develop new catalysts for several transformations. We have a particular focus on hydrogenation reactions based on cheap metals like iron, cobalt, manganese and nickel. Hydrogenation and hydrogenolysis are of course of utmost importance for the reduction of the high oxygen content of biomass. A second focus is on the development of catalysts for reactions with CO₂. Here the focus is on the reaction between CO₂ and epoxides. On the other hand, we have a large number of projects in collaboration with industry.

Initially, there was great interest from the chemical industry for these new bio-based processes. In the mean time we see that the enthusiasm is waning somewhat due to the current low oil prices, which will make it much harder to compete with these bio-based chemicals against the fossil-based products. Nevertheless, long-term the oil prices will go up again and luckily there are still many companies who take this long-term view and are still willing to collaborate with us on these projects. Our collaboration with Henkel on the topic of bio-based adhesives now went into the third year and will be continued thereafter. A number of patents have already been filed on new monomers, polymers and processes that were developed by us and new prototype glues based on these are currently under development at Henkel.

We also collaborate with GFBiochemicals, the company that has developed an improved process for the production of levulinic acid, in a European Project funded from the 'Bio-Based Industries' program, entitled GreenSolRes.^[1] Henkel and the RWTH Aachen are also involved in this program.

The Dutch company Avantium has developed a process for furan-dicarboxylic acid as basis for a bio-based alternative for PET, the plastic soda-bottles is made from. A side product of this process is methyl levulinate which we try to convert into high-value added chemicals for the fine chemical and pharmaceutical industries. This activity takes place in a European Union funded Marie Skłodowska Curie project called HUGS of which Avantium is the coordinator.^[2]

The department has undergone quite a number of changes in the past two-year period. Sebastian Wohlrab became the new Head of the department of the Applied Heterogenous Catalysis group and thus has left our department. Nevertheless, our colla-

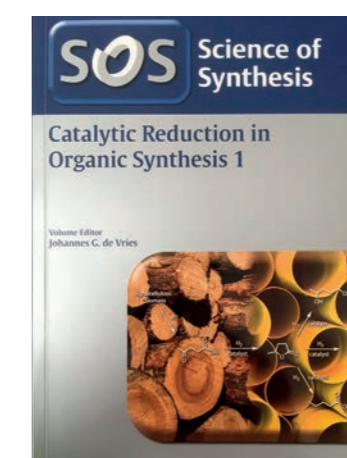
borations with him continued and we have together with him and Naryana Kalevaru developed a very interesting new process for the production of caprolactam as well as adipic acid from levulinic acid where their development of a new gas-phase process for methyl 4-pentenoate from gamma-valerolactone was the cornerstone.^[3]

Also the Micro reaction engineering group led by Heike Ehrich and Norbert Steinfeld has moved over to the new Photocatalysis department of Jennifer Strunk. We wish them a lot of success in their new endeavours.

On the positive side, the organocatalysis group of Thomas Werner has now joined the department. We very much welcome their expertise, particular in the area of CO₂ chemistry.

The department has been highly productive in terms of lectures, posters, publications, book chapters and books. In 2017 the two-volume 'Catalytic Reduction in Organic Synthesis' saw the light as part of the Science of Synthesis series, edited by de Vries, with many contributions from LIKAT.^[4]

One of the collaborative projects on lignin conversion at the University of Groningen was published in the form of a video publication.^[5]



Literatur

- [1] www.greensolres.com
- [2] www.uco.es/hugs/
- [3] A. Marckwordt, F. El Ouahabi, H. Amani, S. Tin, N. V. Kalevaru, P. C. J. Kamer, S. Wohlrab, J. G. de Vries, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, <https://doi.org/10.1002/anie.201812954>.
- [4] *Catalytic Reduction in Organic Synthesis Vol 1 & 2*; Science of Synthesis Reference Library 2017/5; 2017/6, Ed. J. G. de Vries, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2018**.
- [5] D. S. Zijlstra, A. de Santi, B. Oldenburger, J. G. de Vries, K. Barta, P. J. Deuss, *J. Vis. Exp.* (143), e58575, doi:10.3791/58575 (**2019**). (<https://www.jove.com/video/58575/>).



Dr. Sergey Tin

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-256
sergey.tin@catalysis.de

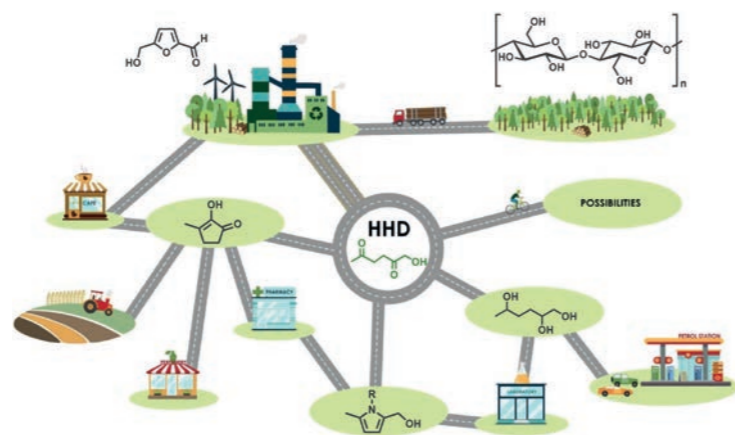
Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen & Plattformchemikalien

Die Themengruppe wurde zu Beginn des Jahres 2014 ins Leben gerufen. Bis Ende 2017 wurde sie durch Dr. Sandra Hinze geleitet. Anfang 2018 übernahm Dr. Sergey Tin die Leitung in enger Zusammenarbeit mit Prof. Johannes G. de Vries. Wir sind ein internationales Team: innerhalb der letzten 2 Jahre forschten WissenschaftlerInnen aus 9 Nationen bei uns (Deutschland, Niederlande, Polen, Frankreich, Spanien, Italien, Indien, Kasachstan und China).

Infrastruktur, Prozesse und Produkte der Chemischen Industrie sind wesentlich durch fossile Rohstoffe, wie z.B. Erdöl, geprägt. Die begrenzte Verfügbarkeit fossiler Ressourcen erfordert allerdings ein Umdenken, wodurch die Umsetzung erneuerbarer Rohstoffe zu Basis- und Feinchemikalien außerordentlich an Bedeutung gewonnen hat. Ein vielversprechender Ansatz ist die katalytische Umsetzung nicht-essbarer Biomasse, wie Zellulose, Lignin oder Lignozellulose, da diese in eine Vielzahl von Plattformchemikalien umgewandelt werden können, u.a. Ethanol, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) oder Levulinsäure. Wir wollen diese Plattformchemikalien hauptsächlich mittels homogener Katalyse in hochwertige Chemikalien und Polymerbausteine umsetzen.



Eine neue Plattformchemikalie aus HMF?



Scheme 1. HHD has a potential to become a new platform chemical.

Eines unserer Projekte, das durch die Leibniz-Gemeinschaft gefördert wird (SAW-LIKAT-1 523), befasste sich mit der Herstellung von 1-Hydroxy-2,5-hexanedion (HHD) aus 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). HMF selbst steht auf der „Top Ten“-Liste der Plattformchemikalien, die aus Biomasse – und damit erneuerbaren Rohstoffen – gewonnen werden können. Es kann in hohen Ausbeuten aus Fructose hergestellt werden. Alternativ gibt es Methoden zur Gewinnung aus Glucose und Cellulose. Wir entwickelten nicht nur eine praktikable Syntheseroute von HMF zu HHD, sondern auch ein Protokoll zur Isolierung des gewünschten Produktes in sehr guten Ausbeuten (Scheme 1). Bisher stand die Isolierung von HHD in der Literatur außen vor, die ist jedoch ein wesentlicher Punkt für die Nutzbarmachung neuer Plattformchemikalien. Das Potential von HHD als eine neue Plattformchemikalie zeigten wir anhand verschiedener Umsetzungen zu relevanten Ausgangsverbindungen der Lebensmittel-, Pharma-, Agro- und Brennstoffindustrie (siehe Schema 1).^[1]

Erschwingliche Katalysatoren

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt liegt auf der Identifizierung und Entwicklung erschwinglicher Katalysatoren für relevante katalytische Prozesse. Ein Ansatz dafür ist es, Edelmetalle zu ersetzen. Eisen ist aktuell das günstigste Übergangsmetall auf dem Markt. Wir entdeckten, dass der Eisenkomplex Fe-MACHO-BH ein geeigneter Katalysator für Transferhydrierungen von Estergruppen ist (Scheme 2).^[2] Der Katalysator stellte sich als äußerst vielseitig heraus: Selbst Polyester lassen sich zu den entsprechenden Diolen umsetzen. Damit ist der Weg geebnet für die Wiederverwendung von Kunststoffen. Mehr noch, die Reaktion wird in einer weiteren Plattformchemikalie durchgeführt, in Ethanol, das sowohl die Rolle der Wasserstoffquelle als auch die des Lösungsmittels übernimmt.

Unser zweiter Ansatz auf dem Weg zu erschwinglichen Katalysatoren ist das Design kostengünstiger und robuster Liganden. Als Beispiel sei hier eine Reihe von Co-NNS Metallkomplexen genannt, die wir synthetisierten und erfolgreich in verschiedenen Reduktionsreaktionen einsetzten (Scheme 3).^[3] Mechanistische Untersuchungen deckten auf, dass der Kobaltkomplex unter den Reaktionsbedingungen dissoziiert und Co-Nanopartikel entstehen. Dennoch beeinflusst der Ligand die erzielten Selektivitäten.

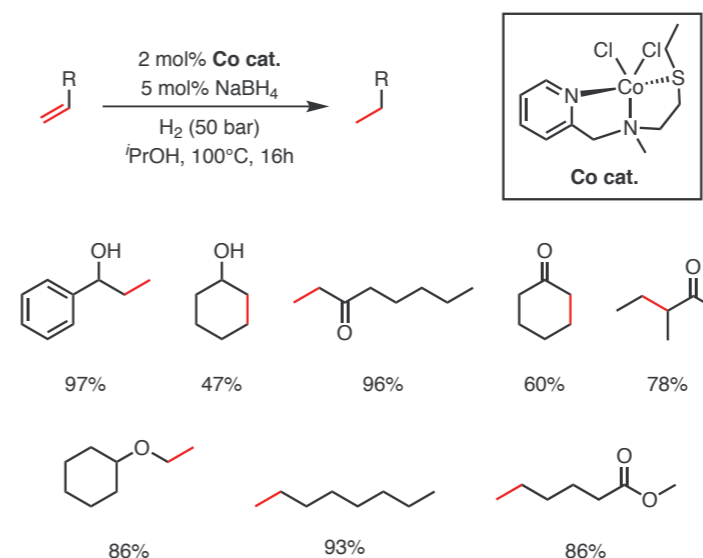
Catalysis with renewables & platform chemicals

Our research group was established in early 2014. It was supervised by Dr. Sandra Hinze till the end of 2017, and is now supervised by Dr. Sergey Tin in close collaboration with Prof. Johannes G. de Vries. We are an international team: in the last 2 years scientists from 9 nations have worked in our laboratories (Germany, Netherlands, Poland, France, Spain, Italy, India, Kazakhstan and China).

Oil is the dominant feedstock for the chemical industry. In view of the limited supply of fossil resources, however, this era is coming to an end and research on the conversion of renewable feedstocks into bulk and fine chemicals has gained extraordinary importance, especially the catalytic conversion of inedible plant material, such as cellulose, lignin or lignocellulose. These materials can be converted into a number of platform chemicals, such as ethanol, 5-hydroxymethyl-furfural (HMF) or levulinic acid. Using mostly homogeneous catalysis we want to convert these platform chemicals into high-value chemicals and raw materials for polymers.

A new platform chemical from HMF?

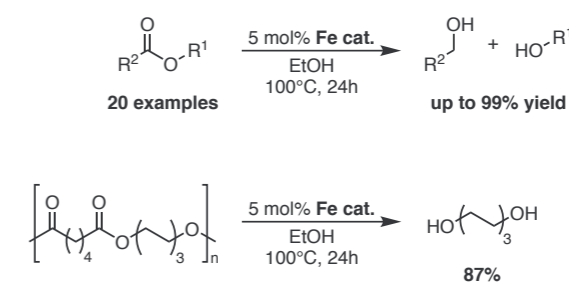
One of our projects, funded by Leibniz Foundation (SAW-LIKAT-1 523) focused on the preparation of 1-hydroxy-2,5-hexanedione (HHD) from 5-hydroxymethylfurfural (HMF). HMF is a platform chemical which is included in 'Top 10' list of the renewables obtained from biomass. It can be produced from fructose in high yields. Alternative methods for its preparation from glucose and cellulose also exist. We did not only establish an optimized synthesis from HMF to HHD, but also a protocol for the isolation of the desired product in very good yields (Scheme 1). Up to now, the isolation of HHD was not addressed in literature, even though this is an essential aspect for a practical application of new platform chemicals in industry. The potential of HHD as a new platform chemical was demonstrated by its conversion to various industrially-relevant



Scheme 3. NNS-cobalt complex as precursor for catalytically active Co nanoparticles in selective reductions.

Literatur

- [1] B. Wozniak, A. Spannenberg, Y. Li, S. Hinze, J. G. de Vries, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 356 – 359; B. Wozniak, Y. Li, S. Hinze, S. Tin, J. G. de Vries, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2009 – 2012; B. Wozniak, Y. Li, S. Tin, J. G. de Vries, *Green Chem.* **2018**, *20*, 4433 – 4437.
[2] R. A. Farrar-Tobar, B. Wozniak, A. Savini, S. Hinze, S. Tin, J. G. de Vries, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1129 – 1133.
[3] P. Puylaert, A. Dell'Acqua, F. El Ouahabi, A. Spannenberg, T. Roisnel, L. Lefort, S. Hinze, S. Tin, J. G. de Vries, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 61 – 64.



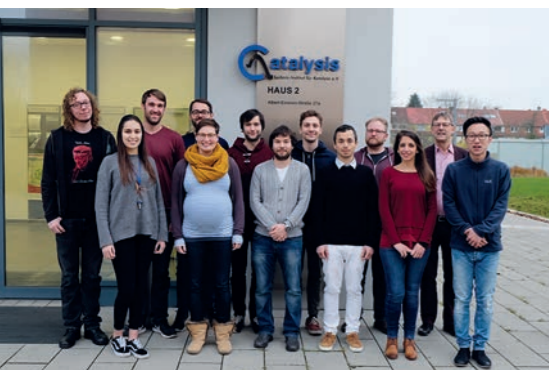
Scheme 2. Fe-catalyzed transfer hydrogenation of esters with EtOH as hydrogen source.

compounds, which can serve as the starting materials in the food, pharmaceutical, agricultural and fuel industries (see Scheme 1).^[1]

Affordable catalysts for important transformations

Another interest we have is to identify and to prepare affordable catalysts for important chemical transformations. Here, one approach is the replacement of noble metals with cheap ones. Currently, iron is the cheapest transition metal on the market. We found that the iron complex Fe-MACHO-BH is a suitable catalyst for transfer hydrogenations of ester groups (Scheme 2).^[2] The catalyst turned out to be very versatile: Even a polyester was transformed to the corresponding diol(s), which opens up a new way to give used polymers a second life. On top of that, the transformation was performed with another platform chemical, ethanol, which not only acts as hydrogen source but also as the solvent.

Our second approach on the way to affordable catalysts is the design of cost-effective and robust ligands. An example of their application is a series of Co-NNS complexes, which we synthesized and tested successfully in various reductions (Scheme 3).^[3] Via mechanistic studies we revealed, that the cobalt complex dissociates and forms nanoparticles, which perform the catalysis. However, the selectivities obtained with these complexes are still influenced by the ligand.





PD Dr. Thomas Werner

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-326
thomas.werner@catalysis.de

Organokatalyse

Phosphorasierte Organokatalyse und stoffliche Nutzung von CO₂

Hintergrund und Zielsetzung

Die stoffliche Nutzung von CO₂ in der Synthese von Feinchemikalien ist ein aktuelles und intensiv bearbeitetes Forschungsfeld. Von besonderem Interesse ist die Synthese cyclischer Carbonate aus Epoxiden und CO₂ (Abbildung 1).^[1] Diese Reaktion erfüllt eine ganze Reihe der „12 Prinzipien Grüner Chemie“. So ist sie 100%-atomökonomisch und kann unter lösungsmittelfreien Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Die Produkte kommen in den verschiedensten Anwendungen zum Einsatz. Ein Ziel war die Entwicklung neuer auf P-basierender bifunktionaler Organokatalysatoren für die oben genannte Reaktion. Weitere Aspekte waren die Immobilisierung dieser Katalysatoren, um ihre Abtrennung und Wiederverwendbarkeit zu ermöglichen, der Einsatz von Epoxiden aus nachwachsenden Rohstoffen sowie mechanistische Untersuchungen zu Beziehungen zwischen Struktur und Aktivität der Katalysatoren.

Ergebnisse

Phosphoniumsalz **1** ist ein effizienter Katalysator für die Umsetzung von Epoxiden mit CO₂ (Abbildung 2).^[2] Eine Vielzahl cyclischer Carbonate ist mit Hilfe dieses Katalysators zugänglich. Als Beispiel sei hier Polymerbaustein **2** genannt, welcher in

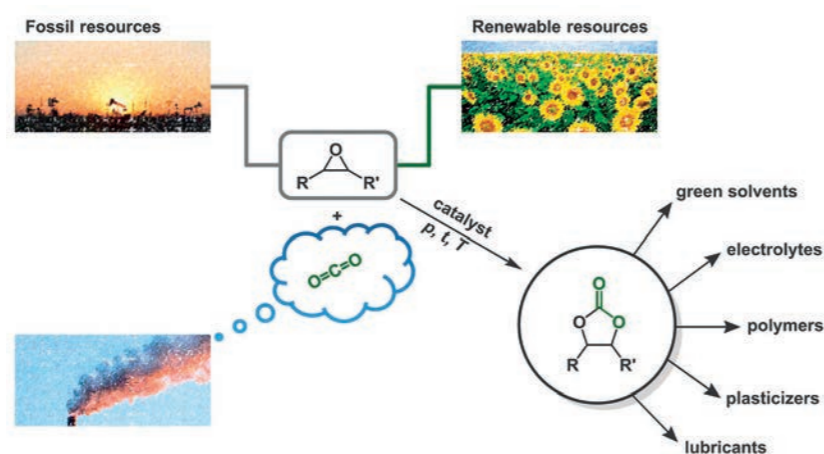


Figure 1. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ as well as their potential applications.

98% isoliert werden konnte. In weiteren Arbeiten synthetisierten wir das phenolfunktionalisierte Salz **3**, welches die Umsetzung interner Epoxide, wie z. B. epoxidierter Fettsäurederivate katalysiert.^[3] Die entsprechenden Carbonate sind potentielle Weichmacher. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Immobilisierung von **3** an SiO₂ untersucht.^[4] Der erhaltene trägerfixierte Organokatalysator **5** wurde 15-mal rezykliert. Vor kurzem konnten wir zeigen, dass Iodderivat **7** die Reaktion terminaler Epoxide mit CO₂ sogar bei Raumtemperatur ermöglicht und so z. B. das Piperazinderivat **8** zugänglich ist. Diese Verbindung kann in einem Schritt zum Wirkstoff Dropropizin umgesetzt werden, ein hustenreizstillendes Mittel, das unter verschiedenen Handelsnamen vertrieben wird. Darüber hinaus gelang es durch mechanistische und kinetische Studien, Erklärungen für die beobachteten Struktur-Aktivitäts-Beziehungen zu finden sowie die Substrataktivierung durch Wasserstoffbrückenbindungen nachzuweisen.^[5]

Organokatalyse

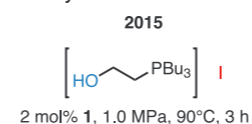
Phosphorus-based organocatalysis and use of CO₂ as a feed stock

Background and objectives

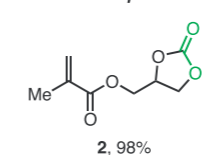
The use of CO₂ in the synthesis of fine chemicals is an intensively studied research field. The synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ is of particular interest (Figure 1).^[1] This reaction meets several of the '12 Principles of Green Chemistry' e.g. the reaction is 100%-atom economic and can be performed under solvent-free conditions. Moreover, the obtained products are employed in various applications. One goal was the development of P-based bifunctional organocatalysts for the above mentioned reaction. Other aspects were the immobilization of these catalysts to simplify their separation and reuse, the conversion of epoxides from renewables as well as mechanistic studies on the relationships between the structure and activity of the catalysts.



Katalysator & Reaktionsbedingungen Catalyst & reaction conditions



Beispiel Example



Anwendung Application

Monomer

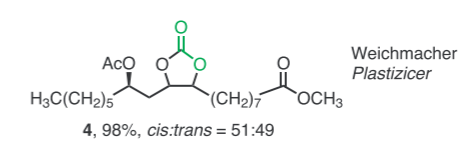
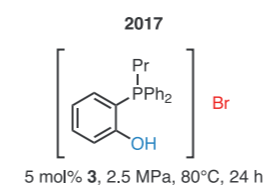
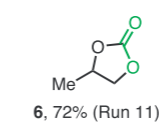
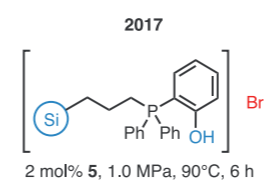
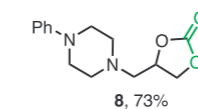
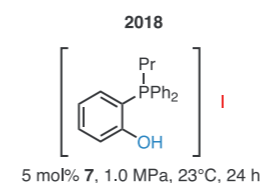
Weichmacher
PlastizierLösungsmittel
SolventSynthesebaustein
Synthetic building block

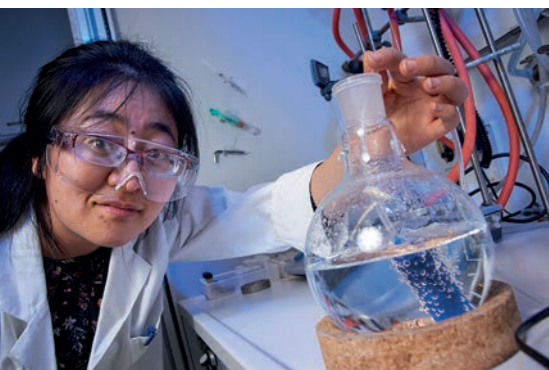
Figure 2. Developed catalysts, optimized reaction conditions, representative products and their application.

Results

Phosphonium salt **1** is an efficient catalyst for the conversion of epoxides with CO₂ (Figure 2).^[2] Several cyclic carbonates can be prepared by the use of this catalyst e.g. **2** which can be utilized as a monomer, was obtained in 98% yield. Subsequently, we prepared phosphonium salt **3** bearing a phenol moiety as catalyst for the conversion of internal epoxides such as epoxidized fatty acid derivatives.^[3] The respective products are potential lubricants. Based on these results we studied the immobilization of **3** on SiO₂.^[4] The obtained supported organocatalyst **5** was recycled 15 times. Recently we showed that the iodide salt **7** catalyzes the addition of CO₂ to terminal epoxides even at room temperature.^[5] This allows for example the synthesis of piperazine derivative **8**. This compound can be converted in one step to dropropazine which is a cough suppressant sold under various trademarks. Structure activity relationships were elucidated by mechanistic and kinetic studies.^[6] In this respect, the activation of the substrate by hydrogen bonding was proven.

Literatur

- [1] H. Büttner, L. Longwitz, J. Steinbauer, C. Wulf, T. Werner, *Top. Curr. Chem.* **2017**, 375, 50.
- [2] H. Büttner, J. Steinbauer, T. Werner, *ChemSusChem* **2015**, 8, 2655–2669.
- [3] H. Büttner, J. Steinbauer, C. Wulf, M. Dindaroglu, H.-G. Schmalz, T. Werner, *ChemSusChem* **2017**, 10, 1076–1079.
- [4] J. Steinbauer, L. Longwitz, M. Frank, J. Epping, U. Kragl, T. Werner, *Green Chem.* **2017**, 19, 4435–4445.
- [5] Y. Hu, A. Frey, T. Werner, unpublished results.
- [6] J. Steinbauer, C. Kubis, R. Ludwig, T. Werner, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, 6, 10778–10788.



02 Innovative Messmethoden und Technologien in der Katalyse

02 Innovative Methods and Technologies in Catalysis



02.1 Katalytische in situ-Studien

02.1 Catalytic in situ Studies



Prof. Dr. Angelika Brückner

Bereichsleiterin

Tel.: +49 381 1281-244
angelika.brueckner@catalysis.de

Forschungsbereich im Überblick

Ziel der Arbeiten im Bereich ist es, möglichst authentische Kenntnisse zu Struktur-Wirkungsbeziehungen und Reaktionsmechanismen als Grundlage für das wissensbasierte Katalysatordesign zu erarbeiten. Dazu werden arbeitende Katalysatoren in verschiedenen Reaktionen mit spektroskopischen Methoden vorzugsweise unter realen Reaktionsbedingungen untersucht.

Ein neuer Meilenstein ist unsere simultane operando-EPR/XANES/EXAFS/ATR-IR/UV-vis-Kopplung, die auch zum Patent angemeldet wurde^[1]. Dazu wurde ein kleines Tisch-EPR-Spektrometer modifiziert und direkt in den Strahlengang einer Synchrotron-Beamline montiert. Der Reaktor im Probenkopf ist mit faseroptischen Sonden für UV-vis- und ATR-IR-Spektroskopie ausgerüstet (Fig. 1). Die neue Kopplung wurde bei der selektiven aeroben homogen katalysierten Alkoholoxidation mit einem Cu/TEMPO-Katalysator erprobt. So war es möglich, die lokale Struktur der aktiven Cu^I/Cu^{II}-Zentren in Lösung sowie die Rolle von Cu-Cu-Dimeren aufzuklären, die bisher in der Literatur kontrovers diskutiert wurden. Die neue Technik kann auch für heterogenkatalytische Gasphasenreaktionen adaptiert werden.

Andere technische Entwicklungen betreffen eine neue spektroelektrochemische in situ-Raman-Zelle für simultane elektrokatalytische und spektroskopische Untersuchungen in stark alkalischer Lösung und eine spezielle Tieftemperatur-IR-Zelle für Messungen fester Proben bis 100 K. Diese erweitert insbesondere unsere Möglichkeiten zur Analyse von Valenzzuständen von Übergangsmetallionen an Katalysatoroberflächen (z. B. von Ni, Fe, Co oder Cu) durch Adsorption von Sondenmolekülen wie CO und/oder NO. Außerdem haben wir mit einer neuen Flachzellen/Spintrapping-Technik für operando EPR-Spektroskopie nun die Möglichkeit, Reaktionen zu untersuchen, an denen kurzlebige Radikale beteiligt sind, auch in wässriger Lösung und während der Einleitung von Gasen.

Unsere spektroskopischen operando-Techniken wurden schwerpunktmäßig für mechanistische Studien in folgenden Reaktionen eingesetzt: a) selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden bei niedriger Temperatur (LT-NH₃-SCR von NO_x) an Katalysatoren auf CeO₂-Basis, b) homogenkatalytische Ethylentetramerisierung an Cr-Komplexen mit verschiedenen Ph₂PN(Pr)PPH₂-Liganden (PNP) und aluminiumhaltigen Aktivatoren, c) heterogene Photokatalyse mit C₃N₄-basierten Halbleitern und sichtbarem Licht (H₂-Freisetzung aus Wasser und oxidativer Abbau organischer Verunreinigungen in Wasser), d) Synthese von Alkoholen aus CO₂, H₂ und C₂H₄ an alkalipromotierten Gold-Trägerkatalysatoren.

(Fig. 3, rot), während der weniger effiziente Reaktionsweg ausgehend von O₂ (O₂ → •O₂⁻ → HO₂[•] → H₂O₂ → •OH, Fig. 3, blau), der die Übertragung von drei Elektronen erfordert, in Gegenwart von Ozon gehindert ist.

Mesoporöse Pt/C₃N₄-Katalysatoren setzen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht bis zu 5188 μmol h⁻¹ g⁻¹ H₂ aus Wasser frei, jedoch erfolgt eine schnelle Desaktivierung durch Einschluss der aktiven Pt-Nanopartikel in die C₃N₄-Matrix, insbesondere bei hohen pH-Werten. Dies kann wirkungsvoll durch Bedeckung des C₃N₄ mit AgIn₅S₈ (AIS) unterdrückt werden. Dann scheiden sich die Pt-Partikel vorzugsweise auf der AIS-Phase ab. Sie bleiben dadurch an der Oberfläche exponiert und werden gegen den Einschluss in die C₃N₄-Matrix stabilisiert. Allerdings führt dies auch zu einer gewissen Behinderung des Elektronentransfers vom Leitungsband des C₃N₄ zu den Pt-Partikeln Fig. 4^[4].

Insgesamt wurden im Berichtszeitraum drei Doktorarbeiten und eine Masterarbeit abgeschlossen.

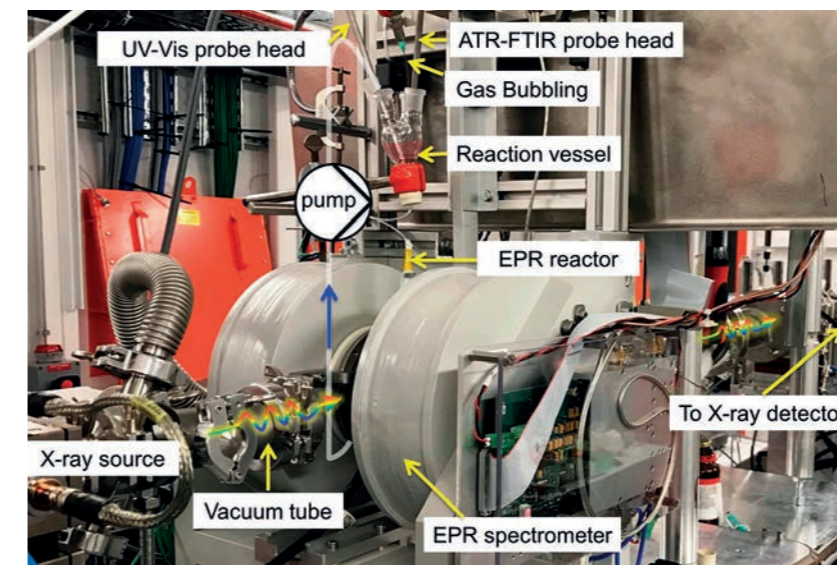


Fig. 1. Simultaneous operando XANES/EXAFS/EPR/ATR-IR/UV-vis spectroscopy setup.

Für die LT-NH₃-SCR von NO_x wurden V₂O₅/Ce_{0.5}Ti_{0.5-x}Mn_xO_{2-δ}-Trägerkatalysatoren eingesetzt^[2]. Der Einbau von Mn führt zu höherer Gitterfehlordnung, kleineren Kristalliten, erhöhter Sauerstoffmobilität und Reduzierbarkeit. Dies erhöht den NO-Umsatz während die Bedeckung mit VO_x-Spezies die N₂-Selektivität verbessert. Effektive Katalysatoren mit 100% NH₃/NO-Umsatz und vernachlässigbarer N₂O-Bildung bei 175 °C resultieren durch Einbau von Mn und V in Ce_{1-x}Ti_xO₂. Grund dafür ist das Wechselspiel benachbarter Mn³⁺/Mn²⁺- und VO³⁺/VO²⁺-Redoxpaare (Fig. 2). Der synergistische Effekt zwischen diesen beiden Komponenten verhindert die unerwünschte Oxidation von NH₃ und verbessert die N₂-Selektivität, während sich die teilweise Bedeckung von MnO_x durch VO_x positiv auf die Stabilität der Katalysatoren gegenüber SO₂ und H₂O auswirkt.

Unsere neue Flachzellen/Spintrapping-Technik für operando EPR kam bei der Untersuchung der oxidativen photokatalytischen Zersetzung von Oxalsäure zum Einsatz. Dies ist ein gängiges Intermediat beim Abbau vieler organischer Schadstoffe in Wasser^[3]. Der photokatalytische Abbau mit sichtbarem Licht in Gegenwart von C₃N₄-Katalysatoren erwies sich als viel effektiver, wenn dem Luftstrom, der als Oxidationsmittel verwendet wurde, 2% Ozon zugesetzt wurden. Die Ursache hierfür bestand in der bevorzugten Bildung sehr reaktiver •OH-Radikale gemäß O₃ → O₃⁻ → HO₃[•] → •OH

An Overview of the Department's Activities

It is the aim of the work in the department to derive most reliable and comprehensive knowledge on structure-reactivity relationships and reaction mechanisms as a basis for rational catalyst design. For that purpose, we study working catalysts in different reactions as well as the influence of synthesis parameters on catalyst properties by spectroscopic techniques, preferentially under real reaction conditions, also under elevated pressure.

A new milestone for monitoring catalysts at work is our simultaneous operando EPR/XANES/EXAFS/ATR-IR/UV-vis spectroscopy for which a patent has been filed^[1]. We modified and implemented a small benchtop EPR spectrometer directly in the beam pass of a synchrotron X-ray beamline. The reactor housed in the spectrometer cavity has been equipped with fibre optical probes for UV-vis and ATR-IR spectroscopy (Fig.1). The benefits of this new 5-in-1 operando technique have been illustrated exemplarily for selective aerobic alcohol oxidation by a Cu^IOTf/2,2-bipyridine/TEMPO/N-methylimidazole (NMI) catalyst. With this new setup it was possible to identify the local environment of active Cu^I/Cu^I sites in solution and to unravel the role and fate of Cu-Cu dimers that have long been controversially discussed in literature. Moreover, the new coupling technique bears potential not only for homogeneous but also for heterogeneous catalytic processes under flowing gases at elevated temperature.

Other technical developments comprise a new spectroelectrochemical in situ Raman cell for simultaneous electrocatalytic and spectroscopic investigations in strong alkaline solution and a special in situ IR cell for measurements at low temperatures down to 100K. The latter widens our opportunities to analyze valence states of exposed metal ions such as Ni, Fe, Co or Cu by adsorbing probe molecules such as CO and/or NO. Moreover, with the development of a dedicated flat cell and a spin trapping technique for operando EPR spectroscopy we have now the opportunity to explore reaction mechanisms involving short-lived radicals, also in water and during admission of gases.

Our spectroscopic operando toolbox was mainly used to perform mechanistic studies of the following reactions: a) selective cata-

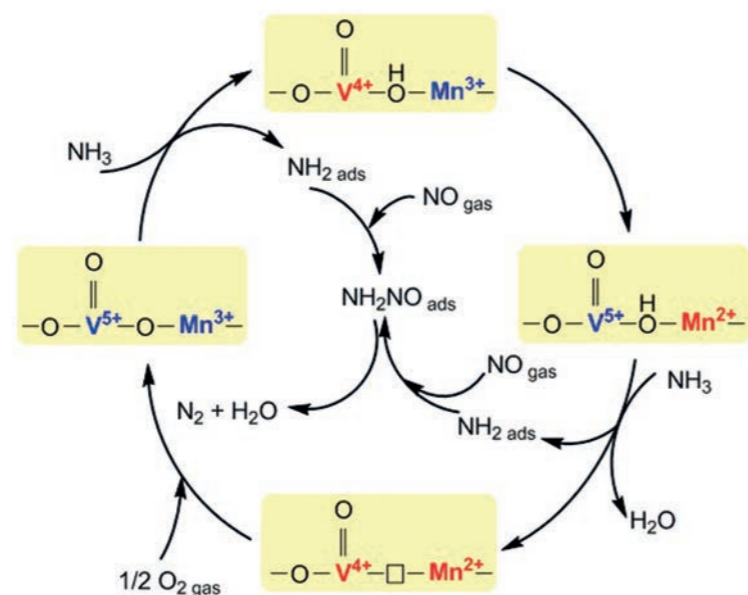


Fig. 2. Synergistic redox effect of V and Mn in NH₃-SCR of NO at V₂O₅/Ce_{0.5}Ti_{0.5-x}Mn_xO_{2-x} catalysts

lytic reduction of nitrogen oxides in exhaust gases at low temperature (LT-NH₃-SCR of NO_x) by CeO₂ based catalysts, b) homogeneous ethylene tetramerization catalyzed by Cr complexes with different Ph₂PN(Pr)PPh₂ (PNP) ligands and aluminium containing activators, c) heterogeneous photocatalysis using C₃N₄ based semiconductors and visible light (H₂ generation from water and oxidative degradation of organic pollutants in water) and d) synthesis of alcohols from CO₂, H₂ and C₂H₄ over Au catalysts promoted with alkali metals.

For LT-NH₃-SCR of NO_x supported V₂O₅/Ce_{0.5}Ti_{0.5-x}Mn_xO_{2-x} catalysts were investigated^[2]. Incorporation of Mn leads to supports with higher lattice disorder, smaller crystallite size, enhanced oxygen mobility and reducibility. This raises the NO removal efficiency, while deposition of vanadia enhanced N₂ selectivity. Efficient catalysts with 100 % NH₃/NO conversion and negligible N₂O formation at 175 °C have been obtained by incorporating Mn and V in Ce_{1-x}Ti_xO₂ due to the interplay of neighbouring

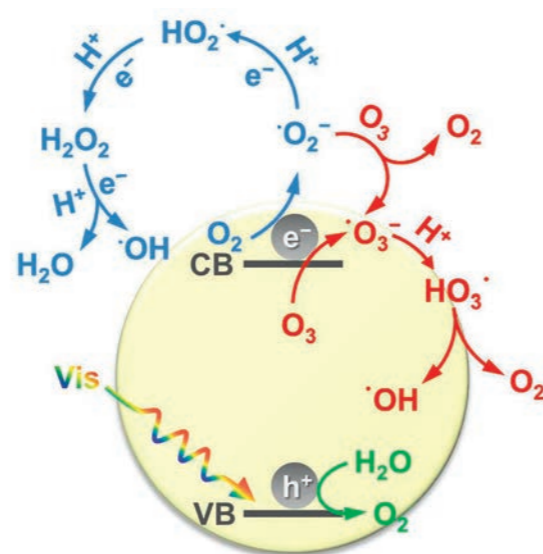


Fig. 3. Reaction of photoexcited conduction electrons of C₃N₄ with O₃ and O₂ to form reactive •OH radicals.

Mn³⁺/Mn²⁺ and VO³⁺/VO²⁺ redox couples. Remarkable resistance against SO₂ and water results from the partial coverage of MnO_x by VO_x. Operando EPR and DRIFT studies showed that the synergistic effect of VO_x and MnO_x surface species in moieties containing Mn³⁺/Mn²⁺ and VO³⁺/VO²⁺ in close vicinity prevents undesired NH₃ oxidation and improves N₂ selectivity (Fig. 2).

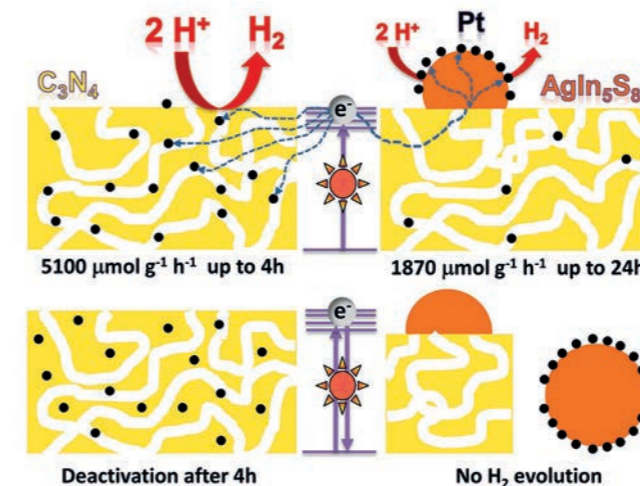


Fig. 4. Photocatalytic H₂ evolution from water on mesoporous C₃N₄ with Pt and/or AgIn₅S₈.

Our new operando EPR flat cell/spin trapping technique was used to study the mechanism of photocatalytic oxidative abatement of oxalic acid being a common intermediate in the degradation of many organic pollutants in waste water^[3]. Photocatalysis with visible light in the presence of a C₃N₄ semiconductor revealed to be much more effective when 2 % of ozone were added to the air flow used as oxidant. This was due to the very efficient production of highly reactive •OH radicals via the one-electron pathway O₃→•O₃⁻→HO₃•→•OH (Fig. 3, red) while the inefficient three-electron pathway starting from oxygen O₂→•O₂⁻→HO₂•→H₂O₂→•OH (Fig. 3, blue) is blocked in the presence of ozone.

Mesoporous C₃N₄ decorated with Pt nanoparticles is also an effective photocatalyst for visible-light driven water reduction, providing up to 5188 μmol h⁻¹ g⁻¹ H₂. However, it deactivates rather quickly by inclusion of the Pt NPs in the C₃N₄ phase, especially at high pH. This can be avoided when an effective heterojunction with AgIn₅S₈ (AIS) is formed. Then, Pt NPs are preferentially deposited on the surface of AIS which keeps them stable and exposed at the surface, though it hinders partly efficient electron transfer from the C₃N₄ conduction band to Pt, as visualized by in situ EPR (Fig. 4)^[4]. In total, three PhD and one master thesis have been completed in 2017/2018.

Literatur

- [1] J. Rabeah, S. Adomeit, A. Brückner, PCT/EP2018/053047, **2018**.
- [2] T. H. Vuong, S. Bartling, U. Bentrup, H. Lund, J. Rabeah, H. Atia, U. Armbruster, A. Brückner, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 6360 – 6374.
- [3] J. Xiao, J. Rabeah, J. Yang, Y. Xie, H. Cao, A. Brueckner, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6198-6206.
- [4] R. Sivasankaran, N. Rockstroh, D. Hollmann, C. Kreyenschulte, G. Agostini, H. Lund, A. Acharjya, J. Rabeah, U. Bentrup, H. Junge, A. Thomas, A. Brückner, *Catalysts* **2018**, *8*, 52.



Kooperationspartner

H. Junge, M. Beller, X. Wu, E. Kondratenko, U. Armbruster, LIKAT
A. Thomas, TU Berlin
V. Briois, Synchrotron SOLEIL, Paris
W. Grünert, RUB Bochum



Dr. Ursula Bentrup

Themenleiterin

Tel.: +49 381 1281-261
ursula.bentrup@catalysis.de

Optische Spektroskopie und Thermoanalytische Methoden

Nutzung von *in situ*- und *operando*-spektroskopischen Methoden für mechanistische Untersuchungen heterogen-katalytischer Prozesse

Für das umfassende Verständnis von Katalysatorwirkungsweise und Reaktionsmechanismus sowie die Identifizierung aktiver Zentren sind anspruchsvolle *in situ*-Charakterisierungsmethoden unabdinglich. Dabei spielt das Design der „spektroskopischen Reaktionszelle“ eine entscheidende Rolle und ist der jeweiligen Reaktion anzupassen. Um aussagefähige Informationen zu erhalten ist es u.U. auch erforderlich spezielle Methodenkombinationen einzusetzen, die auf die jeweilige katalytische Problemstellung zugeschnitten sind. Dabei ist die Kombination verschiedener *in situ*-Methoden mit simultaner Produktanalyse (*operando*-Methodik) von Vorteil, um auch die jeweilige Katalysatoraktivität verfolgen zu können.

Für die Untersuchung der Veränderungen von Elektrokatalysatoren während der Wasseroxidation in alkalischer Lösung hat sich neben der EPR- vor allem die *in situ*-Raman-Spektroskopie als geeignet erwiesen.^[1] Dabei war die Entwicklung einer geeigneten Elektrolysezelle, die die simultane elektrokatalytische und *in situ*-spektroskopische Untersuchung ermöglicht eine Herausforderung (Fig. 1). Beim Einsatz gemischter Co/Ni-Oxide für die Sauerstoffentwicklungsreaktion zeigte sich, dass die Kalzinierungsbedingungen die Aktivität der Katalysatoren beeinflussen. So erfolgen abhängig von der Phasenzusammensetzung unterschiedliche strukturelle Änderungen während der Reaktion durch die Wechselwirkung mit dem Elektrolyten 0.1 M KOH und in Abhängigkeit vom Potential. Mittels der *in situ*-Raman-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass bei der weniger aktiven Co/Ni-Oxid-Probe γ -NiO(OH) gebildet wird, während bei der aktiven Katalysatorprobe β -NiO(OH) entsteht sobald die Sauerstoffentwicklung einsetzt.

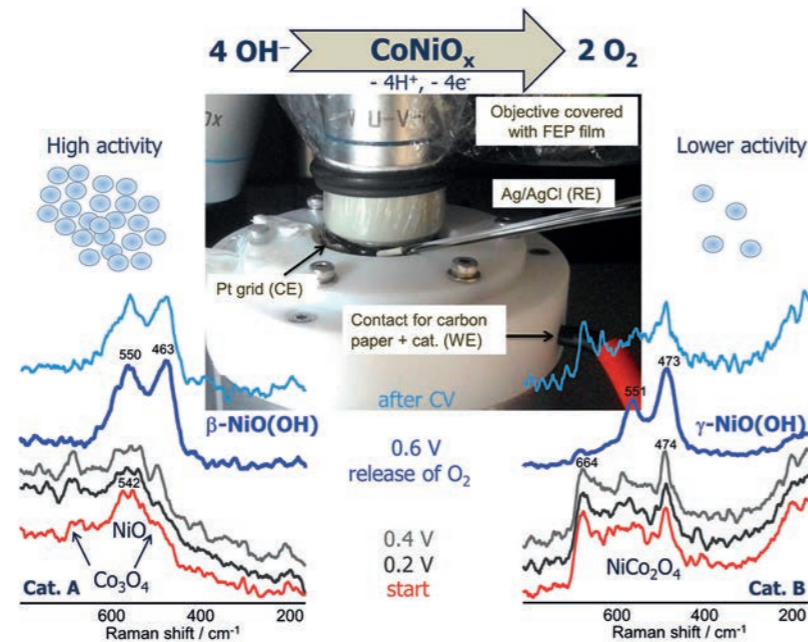


Fig. 1. *In situ* Raman cell for electrochemical water oxidation and Raman spectra of two differently prepared CoNiO_x catalysts measured during electrocatalytic reaction in 0.1M KOH at different potentials and after potential switch-off.

Bei den heterogen-katalysierten Gasphasenreaktionen war die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO_x ein Schwerpunkt der mechanistischen Untersuchungen, die hauptsächlich mittels *operando*-DRIFTS/UV-vis- und *in situ*-FTIR-Spektroskopie erfolgten. Dabei ging es zum einen um die Aufklärung der Rolle von NO₂ in der schnellen NH₃-SCR an Fe-ZSM-5^[2] und zum anderen um die Aufklärung des Mechanismus der CH₄-SCR an Co-ZSM-5.^[3] Darüber hinaus wurden Beiträge geleistet, um die Rolle von Nb in modifizierten Ce/Ti-Oxid Katalysatoren in der NH₃-SCR zu klären.^[4]

Für die mechanistischen Untersuchungen zur CH₄-SCR an Co-ZSM-5 wurde die „2-in-1“ *operando*-DRIFTS/UV-vis-Spektroskopie eingesetzt.^[3] Diese Methodenkopplung wurde am LIKAT entwickelt und ermöglicht (unter Reaktionsbedingungen) die simultane Beobachtung von a) Adsorbaten auf der Katalysatoroberfläche mittels DRIFTS, b) Veränderungen des Oxidationszustandes und der Koordination der Co-Spezies mittels UV-vis sowie c) die Analyse der Produkte mittels MS (Fig. 2). Hiermit konnte gezeigt werden, dass zunächst die Oxidation von NO an Co³⁺-Zentren erfolgt, welche in CoO_x-Clustern (nachgewiesen mittels UV-vis, Adsorption von CO und TPR) vorhanden sind. Dabei werden Nitrat/Nitrito-Spezies (NO_y) gebildet, die adsorbiert vorliegen (Fig. 3). Die bei der NO-Oxidation gebildeten Co²⁺-Spezies werden durch Sauerstoff re-oxidiert, was zu einem aktiven Co³⁺/Co²⁺-Redoxpaar führt, entsprechend einem Mars-van-Krevelen-Mechanismus. Die adsorbierten NO_y-Spezies werden durch gasförmiges CH₄ gemäß einem Eley-Rideal-Mechanismus reduziert. Isocyanat-Spezies, gebildet durch Zersetzung von primär erzeugtem Nitromethan, konnten als Intermediate identifiziert werden. Diese können sowohl mit NO_y-Spezies als auch mit intermediär gebildetem NO₂ reagieren, wobei letztendlich N₂ neben CO₂ und Wasser entsteht.

Optical Spectroscopy and Thermoanalytical Methods

Using *in situ* and *operando* spectroscopic characterization methods for mechanistic investigations of heterogeneously catalyzed reactions

For elucidating the catalyst mode of action and the reaction mechanism as well as the identification of active sites sophisticated *in situ* characterization methods are indispensable. The design of the 'spectroscopic reaction cell' is of great importance and has to be adapted for the specific reaction. To gain comprehensive and proper information, it is often necessary to design a unique, sometimes multi-technique, approach adapted for the specific catalytic problem. Furthermore, it is advantageous to combine the *in situ* techniques with simultaneous analysis of product composition (*operando* techniques) to follow the respective catalyst activity, too.

For studying the changes of electrocatalysts during water oxidation reaction in alkaline solution, in particular *in situ* Raman spectroscopy has been proved to be a suitable method besides EPR.^[1] However, the development of a suitable electrolysis cell, enabling the simultaneous electrocatalytic and *in situ* spectroscopic investigations in strong alkaline solution was a challenge (Fig. 1). Using mixed Co/Ni oxides as catalysts for the oxygen evolution reaction (OER), it could be shown that the catalyst activity is influenced by the calcination conditions applied during catalyst preparation. Thus, depending on phase composition, different structural changes occur during reaction due to the interaction with the electrolyte 0.1M KOH and increasing potential. It has been proven by the *in situ* Raman studies, that γ -NiO(OH) is formed in the case of the catalyst with lower activity, while the more active catalyst forms β -NiO(OH) as soon as the oxygen evolution starts.

In the field of heterogeneously catalyzed gas phase reactions the mechanistic studies were focused on the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x, while mainly *operando*-DRIFTS/UV-vis and *in situ* FTIR spectroscopy were applied. Thus, the studies comprised the elucidation of the role of NO₂ in the fast NH₃-SCR over Fe-ZSM-5^[2] on the one hand and the elucidation of the mechanism of the CH₄-SCR at Co-ZSM-5 on the other hand.^[3] Furthermore, *in situ* FTIR spectroscopic studies contributed to understand the function of Nb in modified mixed Ce/Ti oxide catalysts in the NH₃-SCR.^[4]

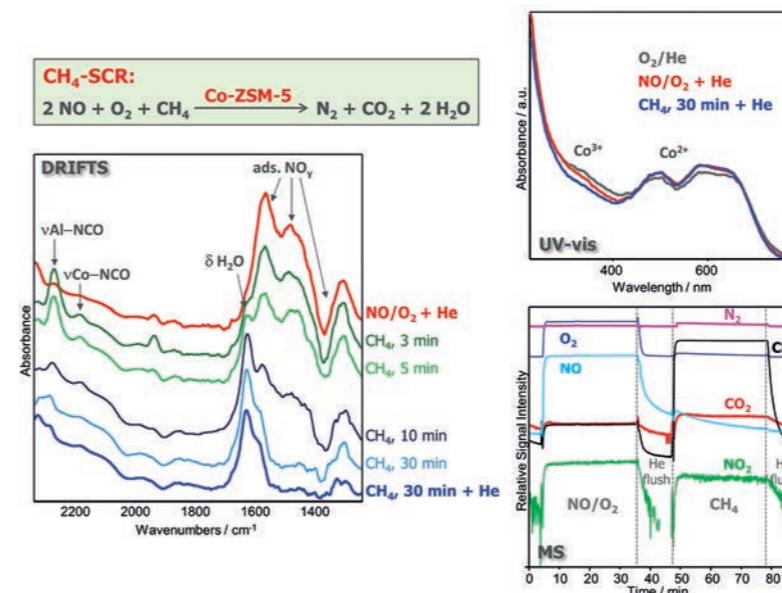


Fig. 2. *Operando* DRIFTS/UV-vis experiment: DRIFT spectra measured after NO/O₂/He adsorption on Co-ZSM-5 catalyst at 350 °C for 30 min, He flushing and subsequent exposure to CH₄/He, simultaneously recorded MS profiles, and UV-vis spectra measured simultaneously after oxidative pretreatment, after NO/O₂/He preadsorption and He flushing and after subsequent exposure to CH₄/He and He flushing.

The '2-in-1' *operando*-DRIFTS/UV-vis spectroscopy was applied to elucidate the mechanism of the CH₄-SCR over Co-ZSM-5.^[3] This method coupling was developed at LIKAT and enables (under reaction conditions) the simultaneous monitoring of i) formed adsorbates at the catalyst surface by DRIFTS, ii) changes of oxidation state and coordination sphere of the Co species by UV-vis spectroscopy, and iii) the analysis of products by mass spectrometry (Fig. 2).

It could be demonstrated by transient experiments (Fig. 3) that NO is firstly oxidized on Co³⁺ sites which occur in CoO_x clusters as detected by UV-vis spectroscopy, FTIR spectroscopy of CO adsorption, and TPR. This oxidation process leads to nitrate and nitrite species (NO_y) adsorbed at the catalyst surface. The Co²⁺ species formed during NO oxidation are re-oxidized by gaseous oxygen (Mars-van-Krevelen mechanism), creating an active Co³⁺/Co²⁺ redox couple. The adsorbed NO_y species are reduced by gaseous CH₄ according the Eley-Rideal mechanism. Isocyanate species, formed by decomposition of primarily formed nitromethane, could be identified as intermediates, which are able to react with adsorbed NO_y species as well as with intermediately formed NO₂ to form N₂ besides CO₂ and water.

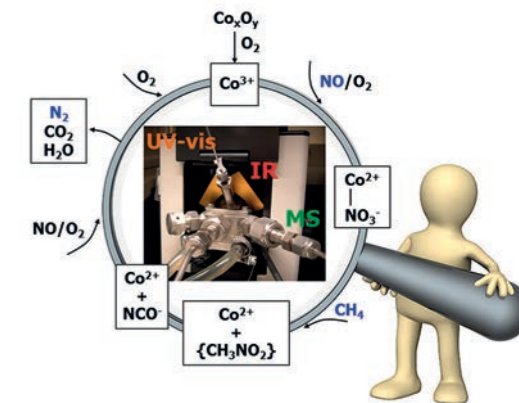


Fig. 3. Scheme of the proposed reaction mechanism of CH₄-SCR over Co-ZSM-5 as proved by simultaneous *operando* DRIFT and UV-vis '2-in-1' spectroscopy.

Literatur

- [1] D. Hollmann, N. Rockstroh, K. Grabow, U. Bentrup, J. Rabeah, M. Polyakov, A.-E. Surkus, W. Schuhmann, S. Hoch, A. Brückner, *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 2117-2122.
- [2] R. Pérez Vélez, U. Bentrup, W. Grünert, A. Brückner, *Topics Catal.* **2017**, *60*, 1641-1652.
- [3] A. Bellmann, H. Atia, U. Bentrup, A. Brückner, *Appl. Catal. B: Environmental* **2018**, *230*, 184-193.
- [4] J. Mosrati, H. Atia, R. Eckelt, H. Lund, G. Agostini, U. Bentrup, N. Rockstroh, S. Keller, U. Armbruster, M. Mhamdi, *Catalysts* **2018**, *8*, 175/1-175/16.



Dr. Jabor Rabeah

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-280
jabor.rabeah@catalysis.de

Magnetische Resonanz- und Röntgenmethoden

Aufklärung des Einflusses von Al-haltigen Aktivatoren auf Struktur und Aktivität von homogenen Cr-Katalysatoren in der Ethylenoligomerisierung mit mehreren *in situ/operando*-Techniken

Einführung

Die Oligomerisierung von Ethylen zu linearen α -Olefinen (LAOs) wie 1-Okten ist ein wichtiger Prozess in der homogenen Katalyse. Gängige Katalysatoren beinhalten Chromkomplexe mit Diphosphinoamin-Liganden (PNP) und Aluminoxan- oder Alkylaluminium-Aktivatoren. Ein Schlüsselschritt ist die Transformation der Cr^{III} -Vorstufe in die aktive Cr^{II} -Spezies, während die Reduktion zu inaktivem Cr^{I} unterdrückt werden muss^[1]. Es wird angenommen, dass der Al-Aktivator das Cr-Zentrum alkyliert, Alkid abspaltet und ein Ionenpaar mit dem kationischen Cr-Komplex bildet. Der Mechanismus dieser Aktivierung und ihr Einfluss auf Aktivität und Selektivität sind aber noch weitgehend unklar.

Der aktive Cr-Komplex wird *in situ* in der Reaktionslösung aus $\text{Cr}(\text{acac})_3$ und $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Pr})\text{PPh}_2$ gebildet. Um genauere Informationen zum Einfluss verschiedener Aktivatoren (modifiziertes Methylaluminoxan (MMAO), AlMe_3 , AlEt_3 , Al^iBu_3 , AlOct_3) zu erhalten, wurden *operando*-EPR-Untersuchungen bei 40 °C und 20 bar Ethylen (Fig. 1) sowie *in situ*-XANES/EXAFS-, ATR-IR und UV-vis-Messungen durchgeführt.^[2]

Ergebnisse und Diskussion

Alle Ergebnisse zeigten dass der PNP-Ligand am Cr-Zentrum erst in Gegenwart des Al-Aktivators koordiniert. Das aktive Cr-Zentrum ist in Gegenwart aller Aktivatoren zweiwertig, woraus in jedem Fall ein $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{IV}}$ -Redoxzyklus resultiert. Der Anteil an inaktivem Cr^{I} (identifiziert mit EPR) war für MMAO und AlMe_3 am geringsten und stieg mit dem sterischen Anspruch des Alkylrestes (Tab. 1).^[2]

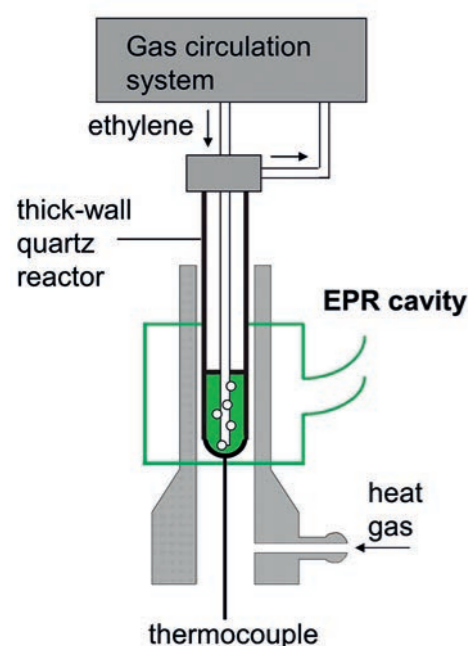
Das beste katalytische System wurde mit MMAO erhalten. In diesem Fall bildet PNP als zweizähliger Ligand eine aktive $\text{PNPCr}^{\text{II}}\text{Me}_2$ -Spezies. Mit AlMe_3 resultierte die schlechteste Katalysatorleistung und nur kurzkettenige C_{2-6} -Produkte wurden gebildet (Tab. 1, Fig. 2). Obwohl die Reduktion zu Cr^{I} in diesem Fall unterdrückt wird, liegt dies vermutlich an der schnellen Methylierung des Cr^{II} -Zentrums, die die Koordination von PNP und die Bildung eines Chromazyklus als Vorstufe für höhere α -Olefine verhindert. Mit zunehmender Länge des Alkylrestes in AlEt_3 und AlOct_3 wurden mittels EXAFS nur drei leichte Atome und ein P-Atom in der ersten Koordinationssphäre von Cr^{II} detektiert, was auf die Bildung einer $\text{R}_3\text{Cr}^{\text{II}}\text{PNP}$ -Spezies mit einzähliger Koordination des PNP-Liganden hinweist (Fig. 2). Dies erhöht gegenüber AlMe_3 die Aktivität und Selektivität zu C_6 - und/oder C_8 -Produkten. Ein Vergleich mit MMAO legt jedoch nahe, dass PNP bidentat koordinieren muss, um hohe Selektivitäten von 1-Okten zu erzielen und die Reduktion zu Cr^{I} zu unterdrücken (Tab.1).

Auch bei der Verwendung von Al^iBu_3 mit sterisch anspruchsvollen Alkylresten wurde lediglich einzählige Koordination von PNP nachgewiesen. Darüber hinaus verbleibt ein acac-Ligand in der ersten Koordinationssphäre des Cr^{II} -Zentrums, was zu einer sterischen Einschränkung führen kann, die die Bildung eines Chromazyklus verhindert und die Reduktion zu Cr^{I} fördert.

Table 1. Activity, selectivity and Cr^{I} content derived by *operando* EPR

activator	SC<6 [%]	S1-Hex [%]	S1-Oct [%]	α [gEthen/gCr h]	Cr^{I} [%]
MMAO	9.79	3.59	86.62	171008	1.7
AlMe_3	100	0	0	92081	0.43
AlEt_3	45.27	54.73	0	131545	14.91
Al^iBu_3	59.43	38.57	2,0	131545	27.64
AlOct_3	37.04	30.31	27.65	144699	29.61

Insgesamt konnten wir mit diesem *in situ/operando*-Multitechnik-Ansatz zeigen, dass der PNP-Ligand nur in Gegenwart von AlR_3 am aktiven Cr^{II} -Zentrum koordiniert, wobei Länge und sterischer Anspruch von R die Aktivität bestimmen und zweizählige Koordination von PNP eine Voraussetzung für hohe 1-Oktenselectivität ist.

Fig. 1. *Operando*-EPR setup^[1].

Magnetic Resonance and X-Ray Methods

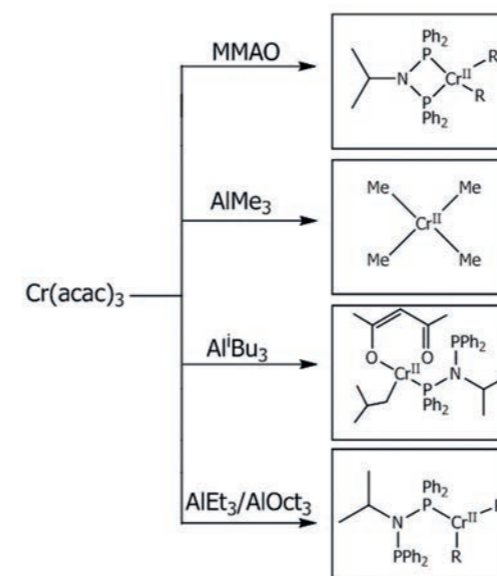
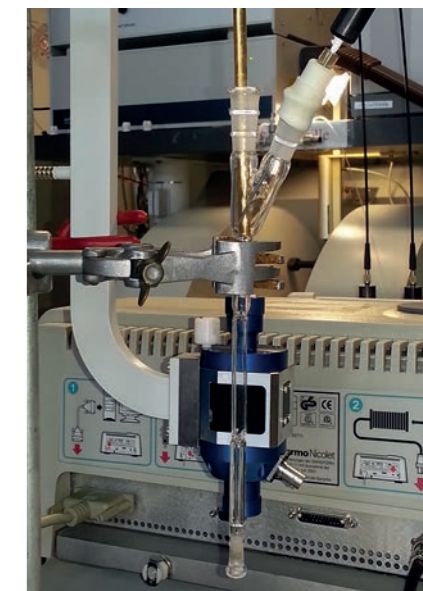
Impact of Al activators on structure and activity of homogeneous Cr catalysts in ethylene oligomerization – A multitechnique *in situ/operando* study

Introduction

Oligomerization of ethylene to linear α -olefins (LAOs) such as 1-octene belongs to the most important processes in homogeneous catalysis. Widely used catalysts comprise Cr complexes with diphosphinoamine (PNP) ligands in the presence of aluminoxanes or alkyl aluminium compounds as co-catalysts. An important key step is the transformation of the Cr^{III} precursor into the active Cr^{II} species while deeper reduction to inactive Cr^{I} should be suppressed.^[1] Though it is assumed that the co-catalyst alkylates the Cr center, abstracts alkide and forms an ion pair with the cationic Cr complex, the mechanism of this activation and its impact on catalytic activities and selectivities is still mostly unclear. To gain deeper insight into the impact of different activators (MMAO, AlMe_3 , AlEt_3 , Al^iBu_3 , AlOct_3) on the *in situ* formation of the active complex from $\text{Cr}(\text{acac})_3$ and $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Pr})\text{PPh}_2$ as ligand during ethylene oligomerization, *operando* EPR at 40 °C and 20 bar ethylene (Fig. 1) as well as *in situ* X-ray absorption, ATR-IR and UV-Vis spectroscopic studies were performed.

Results and discussion

All methods revealed that the PNP ligand coordinates to the Cr center only after adding the Al activator. By XANES/EXAFS we could confirm that the active Cr site is divalent in the presence of all activators, which might lead to a $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{IV}}$ redox cycle during reaction in any case. By quantitative *operando* EPR a certain percentage of Cr^{I} , considered to be inactive,^[2] was detected which is lowest for MMAO and AlMe_3 but increased with rising bulkiness of the alkyl rest (Table 1). The best catalytic system was obtained with MMAO for which XAS revealed proper coordination of PNP to form an active $\text{PNPCr}^{\text{II}}\text{Me}_2$ species, while AlMe_3 showed lowest performance with formation of short-chain C_{2-6} products only (Table 1, Fig. 2). The reason might be fast methylation of the Cr^{II} center which prevents coordination of PNP and formation of a chromacycle as precursor for higher α -olefins, despite the fact that reduction to inactive Cr^{I} is suppressed. With rising length of the linear alkyl rest in AlEt_3 and AlOct_3 , EXAFS points to only three light atoms and one P atom in the first coordination shell of Cr^{II} , suggesting an $\text{R}_3\text{Cr}^{\text{II}}\text{PNP}$ species, yet with only monodentate coordination of the

Fig. 2. Proposed structure of the active Cr^{II} species derived by XAS

PNP ligand (Fig. 2). This raises activity and selectivity to C_6 and/or C_8 products compared to AlMe_3 , however, comparison with the results of MMAO suggests that proper bidentate coordination of PNP is needed to bring about high 1-octene selectivity and suppress reduction to inactive Cr^{I} (Table 1.) When using Al^iBu_3 with bulky branched alkyl rests, EXAFS data also suggest only monodentate coordination of PNP ligand. Moreover, distinct backscattering features of light elements (C, N, O) in the first shell around Cr^{II} suggest that one acac ligand is still bound to the Cr^{II} center. This might cause steric constraints which hinder formation of an appropriate chromacycle as precursor for higher α -olefins and facilitates reduction to Cr^{I} .

In summary, multitechnique *in situ/operando* spectroscopy showed that coordination of the PNP ligand to the active Cr^{II} center occurs only in the presence of the AlR_3 activator, whereby the length and steric demand of R governs the structure of the Cr site. At least monodentate coordination of PNP is required to ensure high activity while bidentate coordination is needed for high 1-octene selectivity.

Literatur

- [1] A. Brückner, J. K. Jabor, A. E. C. McConnell, P. B. Webb, *Organometallics* **2008**, 27, 3849-3856.
- [2] J. Rabeah, M. Bauer, W. Baumann, A. E. C. McConnell, W. F. Gabrielli, P. B. Webb, D. Selent, A. Brückner, *ACS Catalysis* **2013**, 3, 95-102.

Kooperationspartner

Gemeinsames DFG-Projekt mit Matthias Bauer, Uni Paderborn

02.2 Katalysatorentwicklung und Reaktionstechnik

02.2 Catalyst Discovery and Reaction Engineering



Dr. David Linke

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 1281-247
david.linke@catalysis.de

Forschungsbereich im Überblick

Im Bereich „Katalysatorentwicklung und Reaktionstechnik“ werden Aspekte der heterogenen Katalyse und der technischen Chemie untersucht. Reaktionsseitig liegt unser Schwerpunkt auf heterogen katalysierten Umsetzungen von gasförmigen (oder verdampfbaren) Reaktanden. Ziel ist die Entwicklung und Anwendung von Methoden und Apparaten, die zu einer Beschleunigung der Entwicklung von neuen katalytischen Verfahren und Katalysatoren beitragen oder zu einem besseren Verständnis der katalytischen Prozessstufe führen. Wir verfolgen einen dualen Ansatz, der zum einen auf fundamentalen Erkenntnissen zu Katalysatorsynthese, Katalysatorwirkungswiese und Reaktionsablauf beruht und zum anderen auf möglichst effiziente experimentelle Untersuchungen setzt. Effizienz erzielen wir insbesondere durch Parallelisierung, Automatisierung und/oder Methodenkopplung aber auch durch intelligente Versuchsplanung und -auswertung.

Der Bereich verfügt über langjährige Erfahrungen und eine hervorragende technische Ausstattung. Viele der katalytischen Testapparaturen wurden inkl. Steuer- und Auswertesoftware selbst entwickelt. Durch dieses Know-how können wir unsere Geräte außergewöhnlich gut und schnell an die wechselnden Anforderungen neuer Forschungsprojekte anpassen. Angefangen von Geräten zur Katalysatorherstellung wie Syntheserobotern, Sprühtrockner, Autoklaven erstreckt sich der Gerätepark über Hochdurchsatztestapparaturen (7 Apparaturen mit je 50 parallelen Reaktoren für T bis 1000 °C, P bis 25 bar), Apparaturen zur Vermessung der Reaktionskinetik (8-bis-16-Kanal-Reaktoren, max. 60 bar) und zur Ausklärung des Reaktionsmechanismus (SSITKA, Reaktoren für Pulseexperimente von Vakuum (TAP) bis 20 bar, Reaktoren mit ortsaufgelöster in-situ UV/VIS Spektroskopie, 8-Kanal TPO/TPR/TPD) bis hin zu einer flexiblen Miniplant für Festbett- oder Wirbelschichtreaktor-Betrieb (300 ml Katalysator, 100 bar).

Die Hauptanwendungen liegen im Bereich der Reaktionen von/ mit kleinen Molekülen, wie C1-C4 Kohlenwasserstoffen, CO, CO₂, C₁-C₃ Oxygenaten, NO_x, N₂O, NH₃ oder Wasser. Viele verschiedene Reaktionen wie oxidative und nicht-oxidative Dehydrierung, Selektivoxidationen zu Oxygenaten, Metathese, Carbonylierung (FT und andere), Methanaktivierung (u.a. OCM, PO_x) oder Methanolumsetzungen (DME, MTO) sind Gegenstand unserer Forschung. Darüber hinaus arbeiten wir seit Jahren – vielfach mit industriellen Partnern – an der Katalysator- und Verfahrensentwicklung für die Herstellung von Großchemikalien wie Propen, Vinylacetatmonomer, Acrolein, Essigsäure, Styrol etc..

Der Forschungsbereich umfasst drei Themengruppen, die auf den nachfolgenden Seiten jeweils ein aktuelles Forschungsthema präsentieren. Es werden die folgenden Themenfelder bearbeitet:

Hochdurchsatztechnologien

- Katalysatorentwicklung
- Parallelisierte katalytische Ausprägung und Charakterisierung
- Entwicklung von Mehrkanal-Reaktoren

Reaktionsmechanismen

- Anwendung von Transientenmethoden ggf. unter Isotopeneinsatz
- Kopplung von Transientenmethoden oder stationär betriebenen
- Durchflussreaktoren mit in-situ Charakterisierungsmethoden (UV/Vis)
- Elektronische Eigenschaften von heterogenen Katalysatoren (in-situ)

Reaktionstechnik

- Entwicklung kinetischer Modelle
- Reaktor-Design und -Modellierung
- Entwicklung von Prozesskonzepten
- Optimierstrategien und Dataming in der Katalysatorentwicklung

An Overview of the Department's Activities

The department 'Catalyst Discovery and Reaction Engineering' focuses on heterogeneous catalytic processes. We do catalyst development and reaction engineering studies mainly for gas-phase processes. A core competence is the development and application of methods and procedures that (i) accelerate the development of new catalytic processes or of new catalysts and (ii) improve the kinetic and mechanistic understanding of the catalytic process stage. The department has many years of experience and excellent experimental facilities. Many of our setups including control and evaluation software were developed or modified in-house. This know-how enables us to quickly adapt our units to new research topics. Starting from tools for catalyst preparation (like two synthesis robots) our installed equipment includes several test rigs for parallel testing (7 parallel fixed bed reactors with 50 channels each, T up to 1000 °C, P up to 25 bar), a Miniplant for experiments in larger scale (300 ml catalyst, 100 bar), several units for precise kinetic measurements (8 to 16 channel reactors, max. 60 bar) and mechanistic investigations (SSITKA, reactors for pulse experiments from vacuum (TAP) to 20 bar, reactors with spatial resolved in-situ UV/VIS spectroscopy, 8-channel TPO/TPR/TPD setup).

The main area of application are reactions of/with small molecules, like C₁-C₄ hydrocarbons, CO, CO₂, C₁-C₃ oxygenates, NO_x, N₂O, NH₃ or water. We have experience in a broad range of reactions such as oxidative and non-oxidative dehydrogenation, selective oxidation to oxygenates, metathesis, carbonylation reactions (FT and others), methane activation (OCM, PO_x etc.), methanol conversion (MTO, DME). We also work, often with industrial partners, on catalyst and process development for bulk chemicals such as propylene, vinyl acetate, acrolein, acetic acid, styrene etc..

The department comprises of 3 research groups which present a selected current topic on the next pages. The following topics are worked on:

High-Throughput Technologies

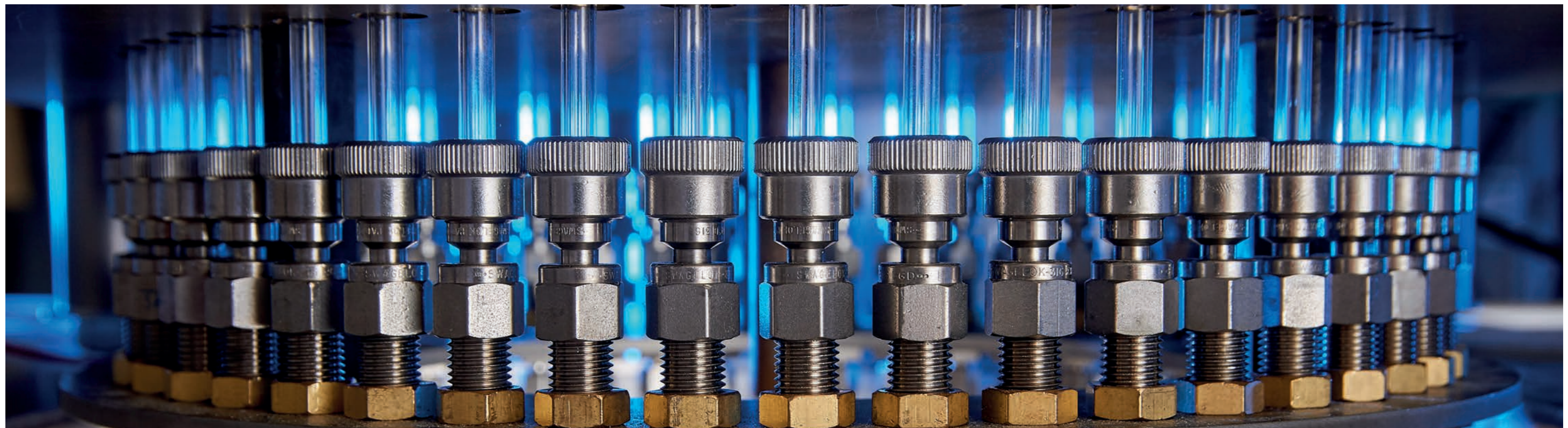
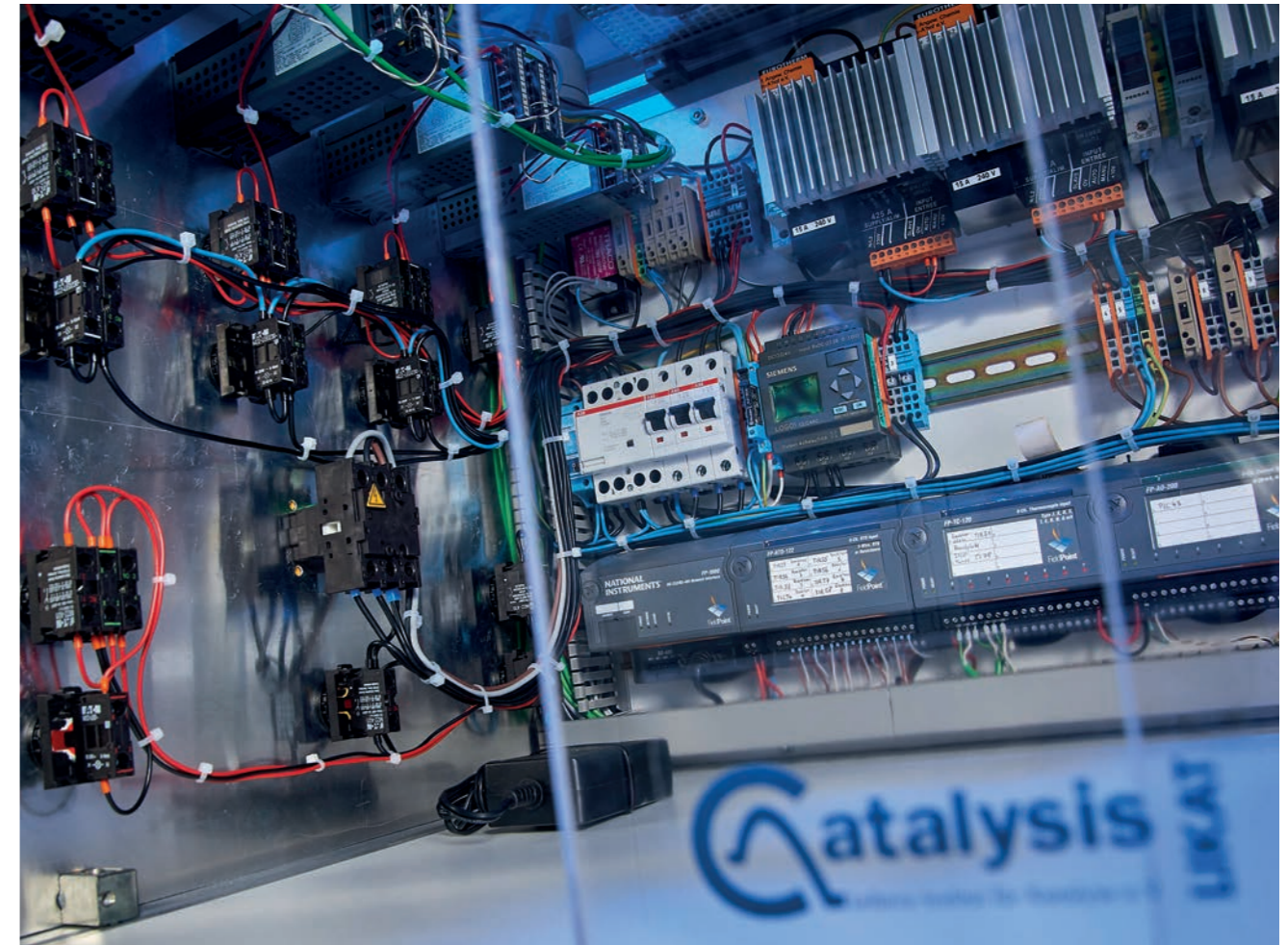
- Catalyst development
- High-throughput catalyst synthesis and testing
- Development of high-throughput tools

Reaction Mechanisms

- Transient mechanistic studies with isotopic traces
- Coupling of transient and steady-state reactor operation with in-situ characterisation (UV/VIS)
- Electronic properties in heterogeneous catalysis (in-situ)

Reaction Engineering

- Kinetics of catalytic reactions
- Reactor design
- Development of process concepts
- Optimisation methods and data science for catalyst development





Dr. Uwe Rodemerck

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-310
uwe.rodemerck@catalysis.de

Hochdurchsatztechnologien

Generierung fundamentaler Erkenntnisse zur Alkandehydrierung mittels Hochdurchsatzmethoden

Zielsetzung

Hochdurchsatzmethoden zum Testen von heterogenen Katalysatoren sind heutzutage das Mittel der Wahl bei der industriellen Katalysatorentwicklung. Da Hochdurchsatzreaktoren mittlerweile Daten von derselben Qualität wie konventionelle Einzelreaktoren liefern können, können sie auch in der Grundlagenforschung eingesetzt werden. Am LIKAT haben wir außerdem Apparaturen für die parallele Charakterisierung von Katalysatoren entwickelt, die die Grundlagenforschung effizienter machen. Im Folgenden zeigen wir am Beispiel der Dehydrierung von niederen Alkanen zu Olefinen an geträgerten Vanadiumoxid-Katalysatoren, wie Hochdurchsatzmethoden genutzt werden können, um Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus, die Natur der aktiven Zentren und Struktur-Aktivität/Selektivitäts-Beziehungen zu gewinnen. Solche Katalysatoren können eine Alternative zu industriell genutzten teuren bzw. toxischen Pt- und Cr-haltigen Katalysatoren sein.

Ausgewählte Ergebnisse

Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus einer katalytischen Reaktion sind sehr aufwändig. Um das Netzwerk von primären, parallelen und Folgereaktionen aufzuklären, müssen Selektivitäts-Umsatz-Diagramme aus vielen Experimenten bei verschiedenen Verweilzeiten konstruiert werden. In einem Einzelreaktor können solche Messungen für mehrere Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen mehrere Monate dauern, während in einem Parallelreaktor nur wenige Experimente nötig sind. Wir untersuchten das Reaktionsnetzwerk der Isobutan-Dehydrierung an 6 VO_x-Träger-Katalysatoren und den reinen Trägern in einem 15-fach-Parallelreaktor^[1]. Mit nur wenigen Experimenten

wurden Selektivitäts-Umsatz-Diagramme sowohl für die Reaktion von Isobutan als auch von Isobuten und n-Buten, die bei der Dehydrierung entstehen, gemessen, aus denen das Reaktionsnetzwerk abgeleitet und die Hauptwege der Koksbildung ermittelt wurden (Abb. 1). Aus Messungen der Azidität der Katalysatoren und reinen Trägermaterialien mittels NH₃-TPD in einem 8-fach-Reaktor konnte geschlossen werden, dass die azide Zentren der Trägermaterialien an der Isomerisierung von Isobutan zu n-Butanen und der Koksbildung beteiligt sind.

In einer anderen Arbeit untersuchten wir den Einfluss der Struktur der Oberflächen-VO_x-Spezies auf Aktivität, Selektivität und Deaktivierungsverhalten bei der Dehydrierung von Propan und Isobutan^[2]. Durch Grafting wurden Katalysatoren mit verschiedener Oberflächendichte von VO_x-Spezies auf MCM-41 hergestellt. Die Proben wurden im Parallelreaktor bei verschiedenen Reaktionstemperaturen getestet; der Aggregationsgrad der VO_x-Spezies wurde mittels paralleler UV/vis-Spektroskopie und die aziden und Redox Eigenschaften durch NH₃-TPD und H₂-TPR bestimmt. Für beide Dehydrierungen wurde eine direkte Korrelation zwischen der intrinsischen Aktivität und der Oberflächendichte der VO_x-Spezies gefunden (Abb. 2); isolierte Spezies sind aktiver als aggregierte. Die Selektivität ist jedoch bei der Isobutandehydrierung an isolierten VO_x-Spezies wegen ihrer höheren Lewis-Azidität geringer, während sie bei der Propandehydrierung nur wenig beeinflusst wird. Ähnliche Ergebnisse wurden beim Studium von VO_x auf anderen Trägermaterialien gefunden^[3].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass auch die Grundlagenforschung in der heterogenen Katalyse von der Hochdurchsatzforschung profitieren kann. Ergebnisse können schneller gewonnen werden und die Daten sind durch ihre größere Zahl statistisch zuverlässiger.

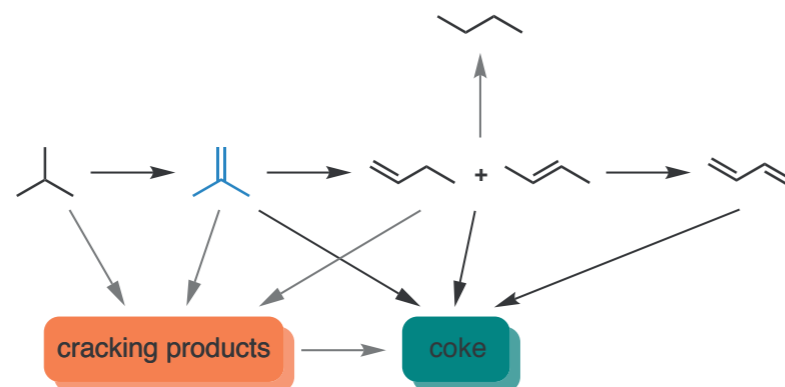


Fig.1. Reaction network of main and side product formation in isobutane dehydrogenation over supported VO_x catalysts. Main reaction paths are marked in bold.

High-Throughput Technologies

High-throughput methods for elucidating fundamentals in alkane dehydrogenation

Motivation

High-throughput methods are nowadays a frequently used approach for catalyst development in industry. In addition, since high-throughput reactors are meanwhile able to provide as reliable data as conventional single lab reactors, they can be profitably used in fundamental catalysis research, too. Moreover, we have developed at LIKAT also tools for parallel catalyst characterization that makes research even more efficient. We will show how high-throughput methods were beneficially applied to gain fundamental insights into reaction mechanism, nature of active sites and structure-activity/selectivity relationships in dehydrogenation of lower alkanes to their respective olefins over supported VO_x catalysts. Such type of catalyst may be an alternative for industrially employed supported Pt-Sn or chromium oxide catalysts which suffer from high costs or toxicity.

Selected results

Investigation of the reaction network of a catalyzed reaction needs a lot of experimental effort. To identify the network of primary, parallel and consecutive reactions one has to construct a selectivity-conversion plot that needs several catalytic measurements at different contact times. If one wants to study this for a set of different catalyst compositions at different reaction temperatures in a single reactor the total experimental time can add to several months. Operating a parallel reactor such measurements can be done in only a few experiments. We studied the reaction network for isobutane dehydrogenation over a set of 6 different supported VO_x catalysts and over the 6 bare support materials using a 15-fold parallel reactor^[1]. Within only some experiments selectivity-conversion plots for isobutane conversion as well as for conversion of isobutene and n-butenes formed in the course of isobutane dehydrogenation were generated.

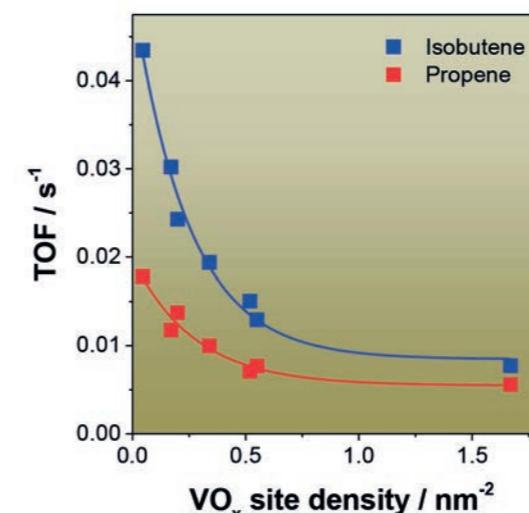


Fig. 2. Influence of surface density of active VO_x sites on turn-over frequency of isobutene and propene formation in dehydrogenation of isobutane and propane, respectively.

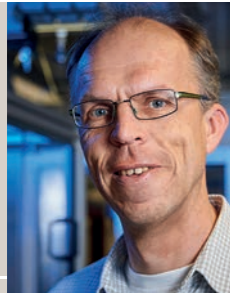
From the obtained results we constructed the overall reaction network (Fig. 1) and identified the main paths of coke formation. Moreover, by studying surface acidity of the catalysts and bare supports by ammonia TPD in an 8-fold parallel reactor we were able to conclude that support acidic sites are involved in isomerization of isobutene to n-butenes and contribute to the formation of coke.

In another study we investigated the relationship between the nature of surface VO_x species and the activity, selectivity and deactivation behavior in dehydrogenation of propane and isobutane^[2]. Catalysts with different surface density of VO_x species were prepared by grafting using MCM-41 as support. The catalysts were tested in a parallel reactor at several reaction temperatures. The degree of aggregation of VO_x species or acidic and redox properties of the catalysts were determined by parallel UV/vis spectroscopy or by NH₃-TPD and H₂-TPR in the above mentioned parallel characterization reactor. For both dehydrogenation reactions, a direct correlation between TOF and the VO_x surface site density was established (Fig. 2). It suggests that isolated VO_x species possess higher intrinsic activity in comparison with their oligomerized counterparts. The selectivity in isobutane dehydrogenation, however, is lower over isolated VO_x sites due to their higher Lewis acidity, whereas selectivity in propane dehydrogenation is less influenced by VO_x aggregation degree. Similar trends were obtained when studying VO_x species with different degree of aggregation on other support materials^[3].

In conclusion, high-throughput methods can be used to speed-up experiments in fundamental catalysis research making experiments faster and the results more reliable.

Literatur

- [1] U. Rodemerck, M. Stoyanova, S. Sokolov, U. Bentrup, D. Linke, E.V. Kondratenko, *J. Catal.* **2016**, 338, 174-183.
- [2] U. Rodemerck, M. Stoyanova, E. V. Kondratenko, D. Linke, *J. Catal.* **2017**, 352, 256.
- [3] S. Sokolov, V. Y. Bychkov, M. Stoyanova, U. Rodemerck, U. Bentrup, D. Linke, Y. P. Tyulenin, V. N. Korzhak, E. V. Kondratenko, *ChemCatChem* **2015**, 7, 1691.



Dr. David Linke

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-247
david.linke@catalysis.de

Reaktionstechnik

Ein neuartiger inerter Reaktor für heterogen katalysierte Umsetzungen bei hohen Drücken und Temperaturen eingesetzt in der oxidativen Kopplung von Methan

Zielsetzung

Die Untersuchung von Reaktionen unter hohen Drücken (> 10 bar) und hohen Temperaturen (>1000 K) in Laborreaktoren wird häufig durch Blindreaktionen erschwert, insbesondere wenn der Reaktor aus Stahl oder Nickelbasierten Legierungen besteht. Der Einsatz inerter Wandmaterialien, wie z.B. Quarz oder α -Aluminiumoxid, wird durch deren geringe Festigkeiten und/oder der Zerbrechlichkeit eingeschränkt. Als Folge der experimentellen Schwierigkeiten sind Studien bei erhöhten Drücken und Temperaturen in der Literatur vergleichsweise selten.

Unser Interesse die oxidative Kopplung von Methan (OCM) bei erhöhten Drücken zu untersuchen basiert auf unserer Idee^[1], die OCM mit einem nachgeschalteten zweiten Reaktor zu kombinieren, in dem die entstandenen Kohlenoxide unter Wasserstoffzugabe zu Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden. So kann die kosten-aufwändige Abtrennung von CO_x unter gleichzeitiger Erhöhung der Kohlenwasserstoff-Ausbeute umgangen werden. Bei einem kombinierten Prozess würde eine Druckerhöhung der zweiten Prozessstufe helfen. Inwieweit die OCM-Reaktion vom Druck beeinflusst wird, war nach der in dieser Hinsicht spärlichen Literatur nicht eindeutig.

Ausgewählte Ergebnisse

Im Rahmen einer Doktorarbeit wurde ein Laborreaktor entwickelt, bei dem die Funktionen „Festigkeit“ und „Inertheit“ getrennt wurden, indem der Druck von einem äußeren Stahlrohr aufgenommen wird, das einen inerten inneren Reaktor umgibt (siehe Fig. 1)^[2]. Um eine gute Temperaturkontrolle zu gewährleisten, wird das innere Rohr direkt beheizt (bis 1200 K). Der ringförmige Raum zwischen äußerer drucktragender Hülle und dem inneren Rohr wird mit einem Inertgas gespült. Bevorzugt wird Helium eingesetzt, da es vollkommen inert ist und in der online-GC-Analytik nicht stört.

Mit Hilfe des neuen Reaktor wurde zunächst der Einfluss des Reaktionsdruckes auf die OCM untersucht (Fig. 2). Es wurden sehr hohe C2+ Selektivitäten erzielt. Der Unterschied zu einem Reaktor aus Edelstahl zeigt sich insbesondere, wenn weniger C2+ produziert wird, was bei hohen Methan-Sauerstoff-Verhältnissen der Fall ist. Hier wirkt sich die Unterdrückung der unselektiven Oxidationsreaktionen durch das inerte Reaktormaterial des neuen Reaktors besonders stark aus und führt zu deutlich höheren Selektivitäten.

Der neue Reaktor wurde auch zur Untersuchung des kombinierten Prozesses aus OCM und nachgeschalteter Hydrierung/Fischer-Tropsch eingesetzt, der in Fig. 3 skizziert ist, um zu zeigen, ob sich die Beschleunigung der Hydrierung und Fischer-Tropsch-Reaktion durch Druckerhöhung positiv auf den Gesamtprozess auswirkt. Im zweiten Reaktor wurde ein spezieller Eisenoxid-Katalysator eingesetzt, der im Hinblick auf hohe C2+-Ausbeute und geringe Methan-Selektivität optimiert wurde^[3]. Das Balkendiagramm in Fig. 3 zeigt, dass die Selektivität deutlich steigt, wenn der Druck von 1 bar auf 10 bar erhöht wird. Das CO_x aus dem OCM-Reaktor wurde bei 10 bar im zweiten Reaktor vollständig umgesetzt. Die CO_x-Ausbeute stieg von 18.8 auf 19.7% (nicht dargestellt) aufgrund der Beschleunigung der FT-Reaktion durch Druckerhöhung. Dagegen fiel der Methan-Umsatz im Gesamtprozess nur geringfügig von 21.9 auf 20.2%. Zusammenfassend haben die Untersuchungen bestätigt, dass ein integrierter Prozess aus OCM-Reaktionsstufe mit einer nachgeschalteten Hydrier-/Fischer-Tropsch-Stufe ein vielversprechendes Konzept darstellt, das die Trennkosten-Probleme eines isolierten OCM-Prozesses elegant umgeht.

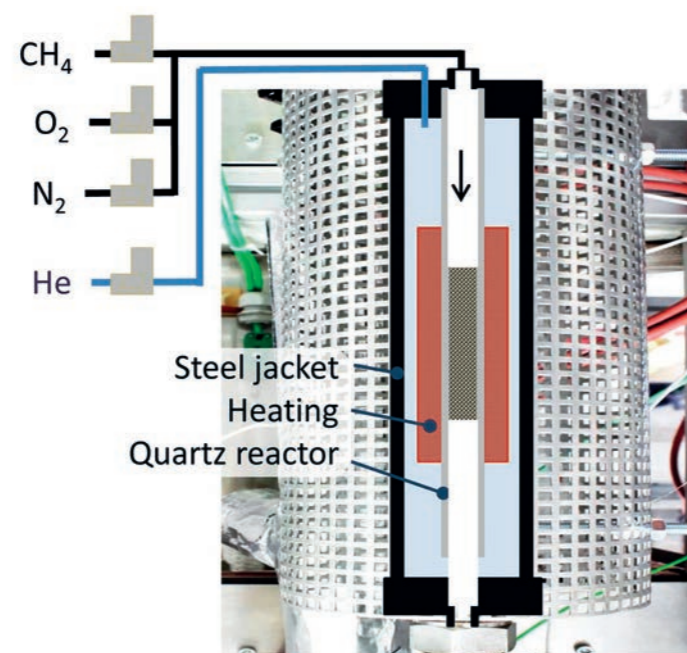


Fig. 1. Scheme of inert high pressure high temperature reactor

Reaction Engineering

A novel inert reactor for heterogeneously catalysed reactions at high pressures and temperatures applied for the oxidative coupling of methane

Motivation

When studying reactions under high pressure (> 10 bar) and at high temperature (> 1000 K) in lab reactors, blind reactions on the reactor wall can become a severe problem especially if steel or Ni-alloys are used as reactor material. On the other hand inert reactor materials like quartz or α -alumina are fragile and must be handled with great care to avoid breakage. As a consequence of the experimental difficulties studies at high pressure and high temperature are rare in literature.

Our interest in studying the oxidative coupling of methane (OCM) at higher pressures results from our idea^[1] of combining the OCM with a downstream hydrogenation reactor to convert CO_x into hydrocarbons to avoid the costly separation of CO_x and to increase the overall hydrocarbon yield of the process. Increasing the pressure for the combined process would improve the performance of the second reactor. How the OCM stage would be affected, was less clear since the published data for OCM at higher pressure were scarce and contradicting.

Selected results

In the frame of a PHD thesis we have developed a reactor where strength comes from an outer steel jacket and inertness from an inert inner reactor tube (see Fig. 1)^[2]. The inert inner tube is not subjected to any forces. We heat the inner tube directly for precise temperature control (up to 1200 K). The annular space between the inert reactor and the outer steel shell is purged by an inert gas. Helium is preferred due to its inertness and its compatibility with the online-GC analytics.

We applied the reactor in the oxidative coupling of methane where the influence of pressure has been hardly studied. Excellent selectivity to C2+ was reached in the new reactor (Fig. 2). The difference to a steel reactor operating at the same conditions gets

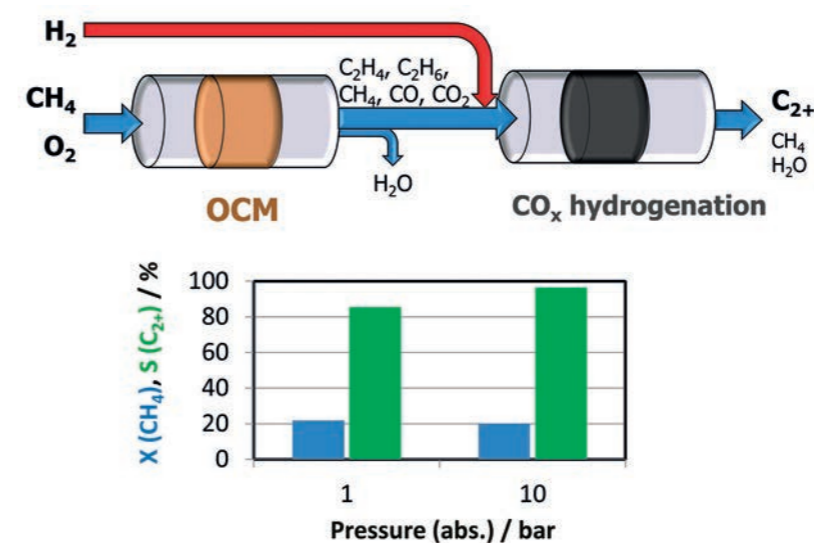


Fig. 3 Combination of OCM (reactor operating at full oxygen conversion) and successive CO_x hydrogenation to hydrocarbons. Methane conversion and selectivity to C2+ hydrocarbons for the overall process for 1 and 10 bar operating pressure. T_{OCM}: 1123 K, T_{HYD}: 623 K, F_{OCM}: 400 ml/min, F_{H₂}: 106 ml/min, cat_{OCM}: 250mg Mn-Na-WO_x/SiO₂, cat_{HYD}: 600mg Fe₂O₃^[3], c_n(N₂+O₂): 80 vol.%; c_n(CH₄): c_n(O₂) = 8:1

Literatur

- [1] E. V. Kondratenko, U. Rodemerck, *ChemCatChem* **2013**, 5, 697-700.
- [2] M. Albrecht, U. Rodemerck, D. Linke, E. V. Kondratenko, *RSC React. Chem. Eng.* **2018**, 3, 151-154.
- [3] M. Albrecht, U. Rodemerck, M. Schneider, M. Bröring, D. Baabe, E. V. Kondratenko, *Appl. Catal. B* **2017**, 204, 119-126.
- [4] M. Albrecht, U. Rodemerck, E. V. Kondratenko, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, 86, 1894-1900.

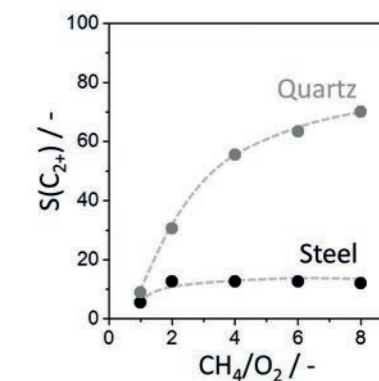


Fig. 2. Comparison of selectivity to C2+ hydrocarbons in oxidative coupling of methane at complete oxygen conversion for different methane-to-oxygen ratios and different reactor tube materials over a Na-Mn-WO_x/SiO₂ catalyst^[4]. Reaction conditions: 1073 K, 1 MPa, τ = 45 g_{cat}·min⁻¹, total gas flow 400 Nml/min, CH₄ : (O₂ + N₂) = 1:4.

especially large, if less C2+ is produced that is at high methane-to-oxygen ratios. In this case the effect of using the inert reactor material that suppresses unselective oxidation is most pronounced.

The new reactor was also used to study the combined process of OCM and hydrogenation, depicted in Fig. 3. The idea was that increasing the pressure should accelerate hydrogenation and the Fischer-Tropsch reaction that occurs as side reaction in the hydrogenation reactor. For the hydrogenation a special iron-oxide catalyst was used which was optimised for its Fischer-Tropsch performance that is its activity to form C2+ products from CO_x at low methane selectivity^[3]. The bar chart in Fig. 3 shows that the selectivity could be significantly increased at 10 bar compared to the 1 bar base case. The CO_x products formed in the OCM reactor could be completely hydrogenated for the tested reactant feed ratio at 10 bar; the C2+ yield (not shown) also went up from 18.7 to 19.5% due to the beneficial influence of pressure on the Fischer-Tropsch reaction in the second reactor. In contrast, the conversion of methane for the overall process was reduced only slightly from 21.9 to 20.2%. In conclusion the integrated process that combines of OCM with hydrogenation/Fischer-Tropsch is a promising process concept to avoid the separation problems of a stand-alone OCM process.



PD Dr. Evgenii Kondratenko

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-290
evgenii.kondratenko@catalysis.de

Reaktionsmechanismen

ZrO₂ – ein alternativer Katalysatortyp für die Alkandehydrierung: Aktive Zentren, Entwicklung und Leistungsfähigkeit

Zielsetzung

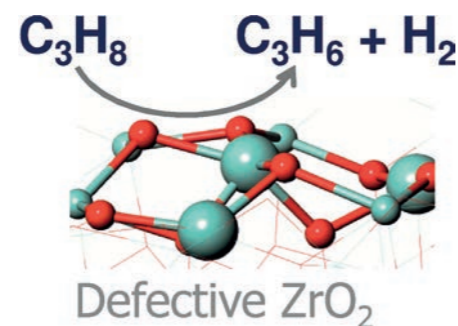
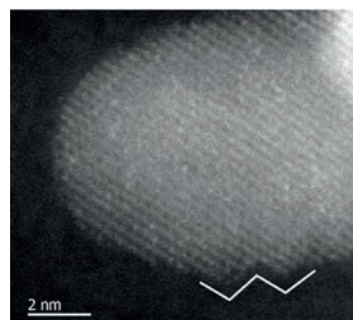
Die wachsende Weltbevölkerung und anthropogene Umweltprobleme erfordern eine sparsame und effizientere Nutzung natürlicher Rohstoffe. Daher ist die Verbesserung bereits vorhandener und die Entwicklung neuartiger Technologien unter Verwendung alternativer Rohstoffe von entscheidender Bedeutung. Dennoch werden die dafür benötigten Heterogenkatalysatoren immer noch durch einen „trial and error“-Ansatz entwickelt, da grundlegende Prinzipien ihrer Wirkungsweise normalerweise nicht bekannt sind. Ein möglicher Weg, solches Wissen zu gewinnen, besteht darin, den Reaktionsmechanismus auf einer möglichst elementaren Ebene zu verstehen und einen Zusammenhang zwischen der Kinetik von selektiven und nicht-selektiven Reaktionswegen und der Art der aktiven Spezies/Zentren festzustellen. Dies ist eine zentrale Aufgabe unserer Forschungsgruppe. Das Potenzial eines solchen Ansatzes wird im Folgenden am Beispiel der Katalysatorentwicklung für die nicht-oxidative Propan-Dehydrierung, einem wichtigen Verfahren zur gezielten Propenherstellung^[1], demonstriert.

Ausgewählte Ergebnisse

Im Vergleich zu klassischen Alkan-Dehydrierungskatalysatoren, die auf ihrer Oberfläche aktive CrO_x- oder Pt-Spezies besitzen, haben wir kürzlich alternative Katalysatoren auf der Basis von ZrO₂ eingeführt^[2]. Solche neuartigen Materialien sind umweltfreundlich und kosteneffizient. Ursprünglich haben wir vorgeschlagen, dass koordinativ ungesättigtes Zr (Zr_{cus}) und benachbarter Gittersauerstoff an der Dehydrierungsreaktion teilnehmen^[2]. Das primäre Ziel unserer laufenden Forschung ist es, die Grundlagen zu erarbeiten, die für das maßgeschneiderte Design und die Herstellung solcher Katalysatoren erforderlich sind. Es wurde festgestellt, dass die Konzentration der Zr_{cus}-Zentren (i) durch Dotierung von ZrO₂ mit Oxiden von Metallen mit niedrigerem Oxidationszustand als +4^[3,4] oder (ii) durch Abscheidung von metallischen Ru- oder Rh-Nanopartikeln (NP) auf der Oberfläche von ZrO₂ variiert werden kann^[5]. NP helfen, Gittersauerstoff aus ZrO₂ zu entfernen, da sie den Gasphasenwasserstoff aktivieren können. Metalloxid-Promotoren erhöhen oder verringern die Katalysatoraktivität und NP können zu einer Überreduktion von ZrO₂ führen, was sich negativ für die Dehydrierung auswirkt.

Vor kurzem^[6] haben wir demonstriert, dass die Größe der ZrO₂-Kristallite ein entscheidender Parameter für die Steuerung der Konzentration der Zr_{cus}-Zentren ist, ohne dass Metalloxid-Dotierungen oder geträgerte NPs verwendet werden. Es wurde ein neues Modell des aktiven Zentrums vorgeschlagen, das aus zwei Zr_{cus}-Kationen besteht. Die Grundlage dafür waren die Ergebnisse von detaillierten katalytischen Tests, komplementärer Katalysatorcharakterisierung mit sich ergänzenden Methoden (XRD, NH₃-TPD, CO-TPR, Messung der elektrischen Leitfähigkeit und In-situ-UV-vis-Spektroskopie) sowie DFT-Berechnungen (Dichtefunktionaltheorie). Diese Untersuchungen wurden im Rahmen eines DFG-Projekts in Zusammenarbeit mit der Gruppe „Theorie der Katalyse“ unter der Leitung von Dr. habil. Haijun Jiao durchgeführt.

Mit dem erhaltenen Wissen haben wir bewiesen, dass die Katalysatoraktivität durch die Größe der ZrO₂-Kristallite gezielt gesteuert werden kann, wie in Abbildung 1a beispielhaft für die Propan-Dehydrierung gezeigt wird. Wichtig ist, dass reines ZrO₂, in dem gezielt die Konzentration von Zr_{cus} maximiert wurde, eine hohe Aktivität im Vergleich zu kommerziell-relevanten CrO_x- oder Pt-haltigen Katalysatoren und anderen alternativen Katalysatoren zeigt (Abbildung 1b).



Reaction Mechanisms

ZrO₂-based alternative-type catalysts for alkane dehydrogenation: Active sites, design and performance

Purpose

The growing world population and anthropogenic environmental issues require economical exploitation of natural resources. Therefore, improvement of already existing and development of novel technologies as well as usage of alternative raw materials are of vital importance. Yet, the design of heterogeneous catalytic materials required for such purposes is still achieved via a 'trial and error' approach, as fundamental principles of their functioning are usually not available. One possible way in deriving such knowledge is to understand reaction mechanism on the level as elementary as possible and to establish relationships between the kinetics of selective and non-selective reaction pathways and the kind of active species. This is actually a central purpose of our research group. The potential of such approach is demonstrated below on example of catalyst development for non-oxidative propane dehydrogenation, which is an important large-scale process for on-purpose production of propene^[1].

Selected results

In comparison with classical alkane dehydrogenation catalysts possessing supported catalytically active CrO_x or Pt species, we have recently introduced alternative-type bulk catalysts on the basis of ZrO₂^[2]. Such novel materials are eco-friendly and cost-efficient. Coordinatively unsaturated Zr (Zr_{cus}) and neighboring lattice oxygen were suggested to participate in the dehydrogenation reaction. Our ongoing research is focused on elucidating of fundamentals required for tailored design and preparation of such catalysts. It was established that the concentration of Zr_{cus} sites can be varied (i) through promoting of ZrO₂ with oxides of metals of lower oxidation state than +4^[3,4] or (ii) through depositing of metallic Ru or Rh nanoparticles (NPs) on the surface of ZrO₂^[5]. NPs help to remove lattice oxygen from ZrO₂ owing to their ability to activate gas-phase H₂. However, the metal oxide promoter either increased or decreased catalyst activity, while NPs could result in ZrO₂ overreduction also negatively affecting the desired performance.

Very recently^[6], we proved that the size of ZrO₂ crystallites is a decisive parameter affecting the concentration of Zr_{cus} sites without the usage of any dopant or supported species. A structural model of the active site consisting of two Zr_{cus} cations was suggested on the basis of comprehensive data obtained by means of sophisticated catalytic tests, complementary characterization techniques (XRD, NH₃-TPD, CO-TPR, electrical conductivity measurement and in situ UV-vis spectroscopy) as well as density functional theory (DFT) calculations. The results were obtained in the frame of a DFG project in cooperation with the group 'Theory of Catalysis' headed by Dr. habil. Haijun Jiao.

Having this knowledge in hands, we verified that catalyst activity can be controlled through the size of ZrO₂ in a purposeful manner as exemplarily shown for propane dehydrogenation in Figure 1a. Importantly, bare ZrO₂, designed especially to maximize the concentration of Zr_{cus} revealed industrially relevant activity in comparison with commercial-like catalysts containing CrO_x or Pt species and with other alternative state-of-the-art catalysts (Figure 1b).

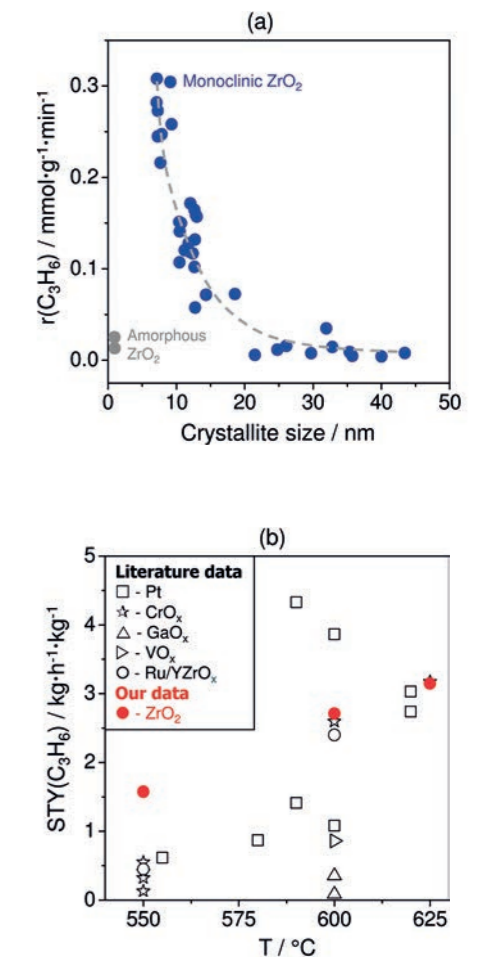


Figure 1
Catalyst activity and comparison with literature. (a) Rate of propene formation ($r(\text{C}_3\text{H}_6)$) versus the size of crystallites of monoclinic ZrO₂. (b) space time yield of propene ($\text{STY}(\text{C}_3\text{H}_6)$) obtained over ZrO₂ and the most active catalysts from previous studies^[6].

Literatur

- [1] J. J. H. B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10613.
- [2] T. Otroshchenko, S. Sokolov, M. Stoyanova, V.A. Kondratenko, U. Rodemerck, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15880.
- [3] T. Otroshchenko, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 4499.
- [4] T. Otroshchenko, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, D. Linke, E. V. Kondratenko, *J. Catal.* **2017**, 356, 197.
- [5] T. Otroshchenko, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, D. Linke, E. V. Kondratenko, *J. Catal.* **2017**, 348, 282.
- [6] Y. Zhang, Y. Zhao, T. Otroshchenko, H. Lund, M.-M. Pohl, U. Rodemerck, D. Linke, H. Jiao, G. Jiang, E. V. Kondratenko, *Nature Commun.* **2018**, 9, no. 3794.

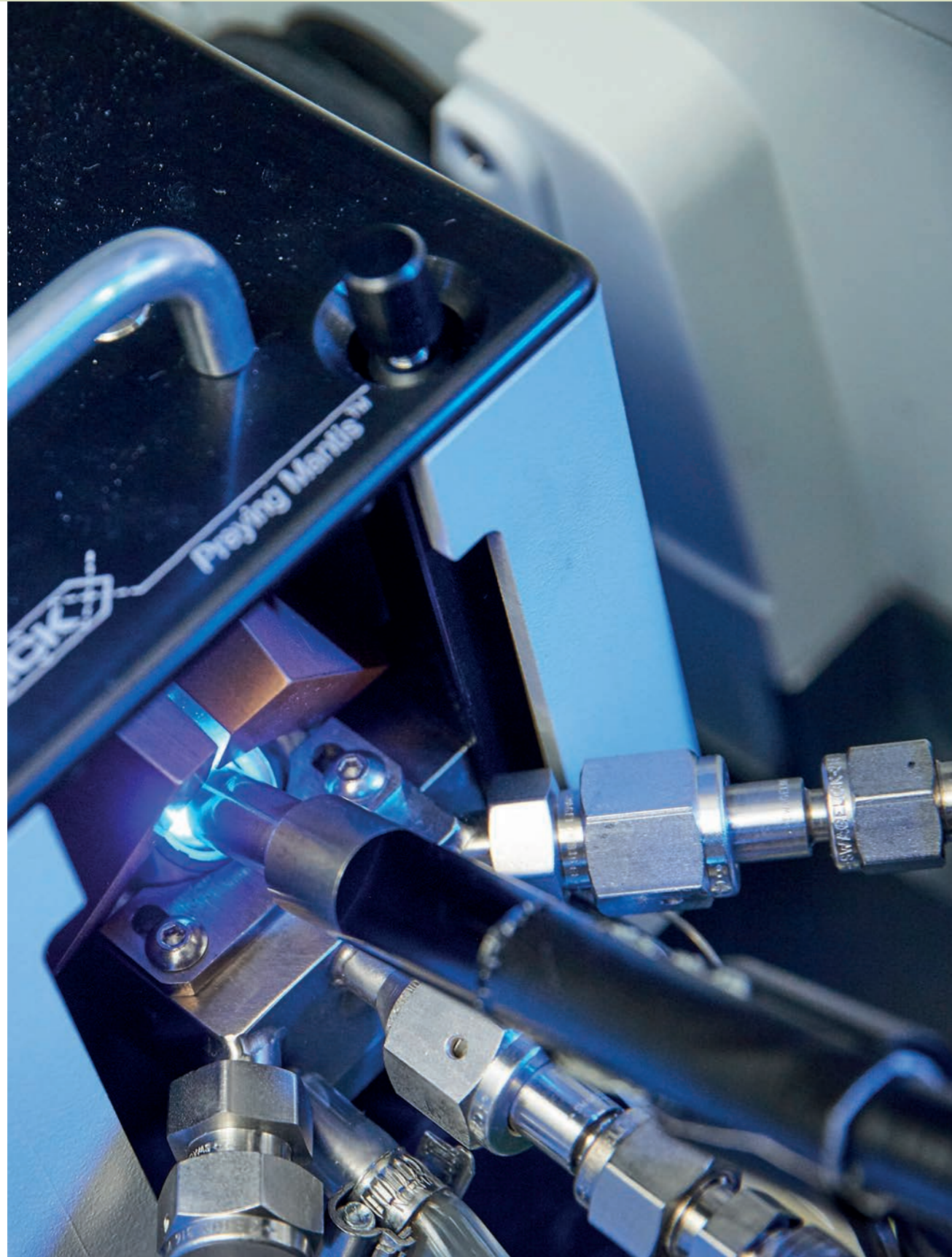
02.3 Heterogene Photokatalyse

02.3 Heterogeneous Photocatalysis



Prof. Jennifer Strunk

Bereichsleiterin

Tel.: +49 381 1281-375
jennifer.strunk@catalysis.de

Forschungsbereich im Überblick

Obwohl photokatalytische Prozesse einen weltweit intensiv verfolgten Forschungsschwerpunkt darstellen, wurden richtungsweisende Durchbrüche, die einen industriellen Einsatz solcher Technologien rechtfertigen würden, bisher kaum erzielt. Der im Jahr 2017 neu gegründete Forschungsbereich Heterogene Photokatalyse hat sich zum Ziel gesetzt, ein grundlegendes Verständnis von Photokatalysatoren und photokatalytischen Prozessen zu erreichen, das als Basis dienen kann, wissenschaftlich-praktische Prozesse zu entwickeln. Zu diesem Zweck verlassen wir den üblicherweise verfolgten 'trial-and-error'-Ansatz und entwickeln stattdessen verlässliche und reproduzierbare Messvorschriften, die unter höchstmöglicher Reinheit und Reaktionskontrolle durchgeführt werden. Dies erlaubt es uns, Reaktionen wie die Reduktion von CO_2 oder die Wasserspaltung unter Ausschluss kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen zu studieren, eine essentielle Voraussetzung zur Aufklärung der Kohlenstoffquelle und zum Verständnis des gesamten katalytischen Zyklus. Des Weiteren ermöglichen uns die systematische (Photo)Katalysatorsynthese und ihre detaillierte Charakterisierung die Identifikation der Struktur aktiver Zentren. Als dritter Aspekt kommt (Photo) Mikroreakorteknologie zum Einsatz, um Prozesse vom Satz- in den Flussbetrieb zu überführen. Massenspektrometrie und Gaschromatographie, optimiert für die Spurengasanalytik, werden verwendet, um idealerweise das gesamte Produktspektrum aufzuklären und so auf den Ablauf der Reaktion schließen zu können.

In situ IR-Spektroskopie für die Energieumwandlung

Das Speichern der Energie des Sonnenlichts in Chemikalien mit hohem Energieinhalt wie Wasserstoff oder Methan ist eine erstrebenswerte Option zur Realisierung eines nachhaltigen Wirtschaftens. Die Themengruppe „ CO_2 -Reduktion“ (siehe unten) widmet sich der Entwicklung neuer Photokatalysatoren und Prozesse, um dieses Ziel zu erreichen. Neben photokatalytischen Studien unter Reaktionsbedingungen höchster Reinheit im Gasphasenphotoreaktor umfasst dies auch mechanistische Studien mittels *in situ* IR-Spektroskopie zur Aufklärung von Reaktionsintermediaten und Adsorptionszentren. Zu diesem Zweck haben wir sowohl Messungen in diffuser Reflexion (DRIFTS, Abbildung 1), als auch mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR-IR) unter Bestrahlung realisiert. Kommerzielle Reaktionszellen wurden so modifiziert, dass eine Bestrahlung mittels LED oder Faseroptik möglich ist, um den Einfluss des Lichts auf Elementarschritte zu studieren und Reaktionspfade aufzuklären.

Struktur-Wirk-Beziehungen

Sowohl klassische Katalysatoren als auch Photokatalysatoren brauchen aktive Zentren, welche die Reaktanden in günstiger Weise binden und erwünschte Reaktionsintermediate stabilisieren. Dies führt zu der Frage, ob ein aktives Zentrum, welches aus der klassischen thermischen Katalyse wohlbekannt ist, auch in der Photokatalyse genutzt werden kann, vorausgesetzt es ist selbst ein geeigneter Lichtabsorber oder ist an einen solchen gebunden. In einer ersten richtungsweisenden Studie ist es uns gelungen, diese Äquivalenz der aktiven Zentren am Beispiel isolierter geträgerter Vanadiumoxidspezies nachzuweisen. Solche VO_4 -Zentren, die als thermischer Katalysator für die Selektivoxidation von Methanol zu Formaldehyd wohlbekannt sind, waren in der Lage, die Reaktion ebenso lichtinduziert mit Selektivitäten nahe 100% zu katalysieren. Kristallines Vanadiumoxid war dahingegen nicht zur lichtinduzierten Katalyse der Reaktion fähig (Abbildung 2). Dies kann vermutlich der unterschiedlichen thermodynamischen Triebkraft des angeregten Zustands der Vanadiumoxidspezies oder Unterschieden in den Ladungsträgerlebenszeiten zugeschrieben werden. In Kooperation mit dem Institut für Physik der Universität Rostock (Prof. Lochbrunner)

laufen derzeit Studien um den Einfluss der Dynamik des angeregten Zustands und der Ladungsträger auf das Verhalten geträgerter Vanadiumoxid- und anderer Übergangsmetalloxidspezies aufzuklären. Diese Studien schließen auch wohlkontrollierte metallorganische Synthesen wie das „Grafting“ mit ein, um genau die angestrebten Metalloxidspezies zu synthetisieren.

In ähnlicher Weise haben wir kürzlich die vorrangig katalytische Funktion von Goldnanopartikeln auf TiO_2 als Photoabsorber unter UV-Bestrahlung nachgewiesen. In Kooperation mit der Quantenchemie (Prof. D. Marx, Ruhr-Universität Bochum) konnten wir die Aktivierung von Sauerstoff an Au/TiO_2 bis hin zur Visualisierung der Molekülorbitale aufklären. Die photogenerierten Elektronen wandern vom TiO_2 zu den Goldnanopartikeln, welche dann den molekularen Sauerstoff für die Bildung von Superoxid und letztendlich für die Spaltung des Moleküls (Abbildung 3) aktivieren. Dies ist eng verwandt mit der Wirkung von Gold in der klassischen Katalyse, z.B. in der Oxidation von CO. Zur Studie weiterer (klassischer) katalytischer Schritte haben wir kürzlich einen integrierten Versuchsaufbau mit Gasversorgung, U-Rohr-Reaktor und Gasanalytik in Betrieb genommen (Abbildung 4). Zum Beispiel ist die Frage zu klären, ob die Adsorptionsstärke von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid die Wirkungsweise von Photokatalysatoren zur Umwandlung dieser Kohlenoxide beeinflusst.

Sowohl klassisch katalytische als auch photokatalytische Prozesse werden auch in der Themengruppe Mikroreaktionstechnik studiert (siehe unten), zum Beispiel für die Prozessintensivierung, die Zersetzung umweltschädlicher Substanzen, oder die Wertschöpfung mit nachhaltigen Ressourcen.

Figure 1(left side): Photo of the IR spectrometer with in situ DRIFTS cell.

An Overview of the Department's Activities

Systematic studies in photocatalysis

Although photocatalytic processes are a vividly pursued focus in research worldwide, significant breakthroughs that would warrant large-scale industrial application are often not achieved. The Department of Heterogeneous Photocatalysis, established in 2017, aims to provide the fundamental understanding of photocatalysts and photocatalytic reactions that will allow their knowledge-guided development towards practical processes. For this purpose, we leave the commonly pursued trial-and-error approach, to establish instead reliable and reproducible measurement procedures operating at the highest achievable level of purity and reaction control. This allows us to study reactions such as CO₂ reduction and water splitting in the absence of any hydrocarbon impurities, which is crucial to identify the nature of the carbon source and to close the catalytic cycle. Moreover, systematic (photo)catalyst synthesis and detailed characterization enables us to identify active site structures. As a third aspect, (photo) microreactor technology is applied to bring processes from batch to flow operation. Mass spectrometry and gas chromatography, optimized for trace gas analysis, is used to characterize ideally the whole product spectrum, which leads to conclusions on the reaction progress.

Infrared spectroscopy for energy conversion reactions

The storage of the energy of sunlight in chemicals with high energy content, such as hydrogen or methane, is a desirable opportunity to realize a sustainable economy. The research group 'CO₂ reduction' (see below) aims to develop new photocatalysts and processes to achieve this goal. Apart from photocatalytic studies under reaction conditions of highest purity in the gas-phase photoreactor, this also includes mechanistic studies using *in situ* infrared spectroscopy to identify reaction intermediates and adsorption sites. For this purpose, we have established both diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS, Figure 1) and attenuated total reflection infrared (ATR-IR) spectroscopy under illumination. Commercial reaction cells have

been modified to accommodate the light source, such as LEDs or fiber optics, to study the influence of light on elementary steps and to clarify reaction pathways.

Structure-function relationships

Both classical heterogeneous catalysts and heterogeneous photocatalysts require active sites which bind the reactants favorably and stabilize the desired reaction intermediates. This leads to the question whether certain active sites well known from classical catalysis can also be used in photocatalysis, provided that they are either suitable photoabsorbers themselves, or that they are bound to a suitable photoabsorber. In a recent proof-of-principle study, we were able to demonstrate this equivalence in catalytic function for the case of isolated supported vanadium oxide moieties. Such VO₄ sites which are well known as thermal catalyst for selective oxidation of methanol to formaldehyde were similarly able to carry out the same reaction light-induced with selectivity of ~100%. Bulk vanadium oxide on the other hand was unable to carry out the light-induced reaction (Figure 2). This is tentatively assigned to differences in the thermodynamic driving force provided by the excited state of the different vanadium oxide species, or by changes in charge carrier lifetime. In cooperation with the Institute of Physics at the University of Rostock (Prof. Lochbrunner) studies are in

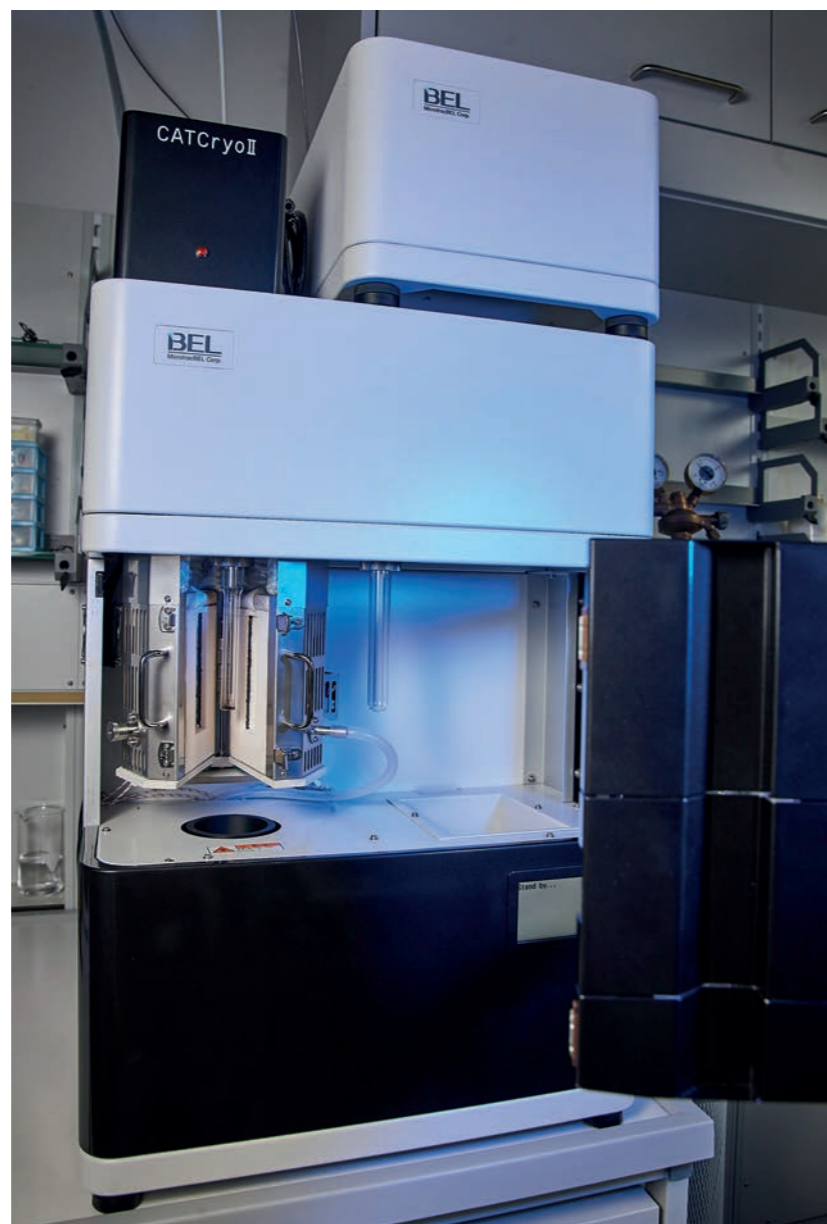


Figure 4: Photo of the integrated test stand with thermostatted U-tube reactor, gas supply and gas analysis by thermal conductivity detector (TCD) or quadrupole mass spectrometer (QMS).

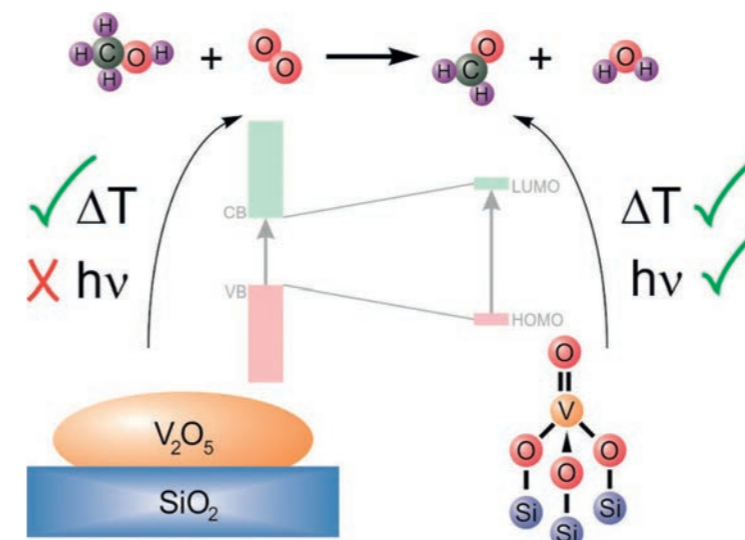


Figure 2. Schematic representation of the mode of action of isolated vanadium oxide species (right) and crystalline V₂O₅ nanoparticles (left) in the selective oxidation of methanol to formaldehyde.

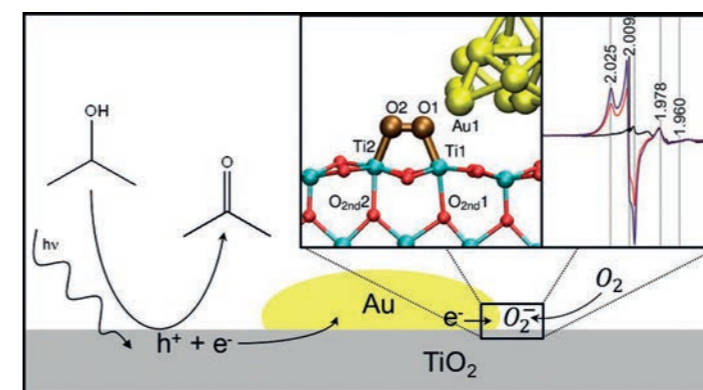


Figure 3. Schematic representation of the activation of dioxygen on Au/TiO₂.

progress to unravel the influence of excited state and charge carrier dynamics on the performance of supported vanadium and other transition metal oxides. This research includes well controlled metal-organic synthesis procedures such as grafting to synthesize exactly the desired supported oxide species.

In a related manner, we have recently demonstrated the predominantly catalytic function of gold nanoparticles under UV irradiation when supported on a TiO₂ photoabsorber. In cooperation with quantum chemistry (Prof. D. Marx, Ruhr-University Bochum), we were able to clarify the activation of oxygen in Au/TiO₂ down to the molecular orbital picture. The photogenerated electrons migrate from TiO₂ to gold nanoparticles, which then activate molecular oxygen for the formation of superoxide, and eventually for the splitting of the O₂ molecule (Figure 3). This is related to the function of gold in classical catalysis, e.g. in CO oxidation. For further (kinetic) studies of classical catalytic reaction steps and their influence on the overall reaction mechanism, we have recently put into operation an integrated test stand with gas supply, thermostatted U-tube reactor, and gas analysis (Figure 4). Questions to be solved are, for example, whether the adsorption strengths of carbon dioxide and carbon monoxide affect the performance of photocatalysts for the conversion of the carbon oxides.

Both classical catalytic and photocatalytic processes are also studied in the research group 'Micro reaction engineering' (see below), for example for process intensification, environmental depollution, or the valorization of renewable resources.

Literatur

- [1] N. Siemer, A. Lüken, M. Zalibera, J. Frenzel, D. Muñoz-Santiburcio, A. Savitsky, W. Lubitz, M. Muhler, D. Marx, J. Strunk, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 18082.
- [2] B. Kortewille, I. E. Wachs, N. Cibura, O. Pfungsten, G. Bacher, M. Muhler, J. Strunk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3725 (LIKAT Special Issue).
- [3] B. Kortewille, I. E. Wachs, N. Cibura, O. Pfungsten, G. Bacher, M. Muhler, J. Strunk, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 2360.

Kooperationspartner

Prof. Stefan Lochbrunner, Universität Rostock
Prof. Israel E. Wachs, Lehigh University, Pennsylvania, USA
Prof. Gerd Bacher, Universität Duisburg-Essen
Prof. Dominik Marx, Prof. Martin Muhler, Ruhr-Universität Bochum
Dr. Simon Ristig, MPI für Chemische Energiekonversion, Mülheim/Ruhr
Dr. Harun Tüysüz, MPI für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr



Prof. Jennifer Strunk

Themenleiterin

Tel.: +49 381 1281-375
jennifer.strunk@catalysis.de

Photokatalytische Kohlendioxid-Reduktion

Künstliche Photosynthese

Die sonnenlichtgetriebene Umsetzung von CO_2 und H_2O zu Produkten wie Methan und Kohlenmonoxid, ein Prozess der oft als „künstliche Photosynthese“ bezeichnet wird (Fig. 1), könnte ein Meilenstein sein, um das Treibhausgas CO_2 wieder in die chemische Produktion zurückzuführen. Es ist bekannt, dass diese Reaktion im Prinzip möglich ist. Jedoch sind die bisher erreichten Umsätze viel zu gering für eine Anwendung auf industrieller Größenordnung, und ein tieferes Verständnis des Reaktionsmechanismus wurde noch nicht erreicht.

Hochreine Reaktionsbedingungen

Der Schwerpunkt unserer Arbeiten liegt auf der Implementierung verlässlicher, reproduzierbarer Versuchsabläufe für die photokatalytische CO_2 -Reduktion, um eine Basis zu schaffen, die eine Aufklärung mechanistischer Details des Reaktionspfads erlaubt.^[1,2] Die zentrale Herausforderung ist der völlige Ausschluss kohlenstoffhaltiger Verunreinigungen in jedem Reaktorsystem: Da CO_2 thermodynamisch extrem stabil ist, würde jede Verunreinigung, beispielsweise Lösungsmittelreste aus der Katalysatorsynthese oder solche, die aus gefetteten Verbindungen ausgasen, schneller zu (scheinbaren) Produkten reagieren als das CO_2 selbst. Ausbeuten würden so überschätzt, und es würden falsche Schlussfolgerungen in Bezug auf die Produktverteilung gezo-

gen. Wir setzen deswegen auf einen Messansatz, der auf hochreinen Reaktionsbedingungen beruht (Fig. 2)^[3]

Aus diesem Grund betreiben wir einen hochreinen Gasphasenphotoreaktor (Fig. 3), der ausschließlich aus Bauteilen besteht, die für Hochvakuumanlagen geeignet und fettfrei sind. In Kombination mit modernster Spurengasanalytik durch einen Gaschromatographen mit He-Plasmadetektor (engl.: „barrier discharge ionization detector“, BID) können wir so mit einer Detektionsgrenze von <1 ppm eine Vielzahl möglicher Produkte der Reaktion charakterisieren. Unser Reaktor kann im Satz- und im Flussbetrieb betrieben werden, und bildet somit die ideale Basis für Studien des Einflusses der Reaktionsbedingungen oder von Additiven auf die Ausbeuten und die Produktselektivität.

Katalysator- und Prozessentwicklung

Unter diesen wohlkontrollierten Bedingungen finden wir, dass auf unterschiedlichen TiO_2 -Materialien Methan immer das Hauptprodukt der Reaktion ist.^[1,2] Kohlenmonoxid, das als Nebenprodukt gebildet wird, ist kein Intermediat auf dem Weg zu Methan. Stattdessen setzt die Methanbildung die intermediäre Bildung einer C-C-Bindung voraus, was möglicherweise in Intermediaten wie Essigsäure oder Acetaldehyd resultiert. Wir konnten die kontinuierliche Produktion von Methan aus CO_2 im Flussreaktor nachweisen, wenn auch in geringen Mengen,^[1] und wir konnten die Reaktionsbedingungen optimieren.^[2]

Unsere Messungen zeigen jedoch auch auf, wo die Grenzen des Prozesses und des Titanoxids als Photokatalysators liegen, so dass wir mit Kooperationspartnern alternative Photokatalysator- und Prozesskonzepte entwickeln,^[4,5] auch im Rahmen des BMBF-Projekts PROPHECY. In diesem Projekt sind wir Teil eines Konsortiums, das sich zum Ziel gesetzt hat, die Ausbeuten um mehrere Größenordnungen zu steigern. Dieses F&E-Projekt wird kombiniert mit Nachhaltigkeitsbetrachtungen, um die Forschungs-/Entwicklungsarbeiten schon früh im Hinblick auf ökologische und ökonomische Sinnhaftigkeit hin zu steuern. In einer weiteren Kooperation konnten wir einen Au@TiO_2 „Core-Shell“-Katalysator mit verbesserter Aktivität entwickeln (Fig. 4).^[5] Andere aktuelle Studien befassen sich mit dem Verbleib des Sauerstoffs in der Reaktion, der Natur des katalytisch aktiven Zentrums, und der Verbesserung der Verfügbarkeit photogenerierter Ladungsträger an der Oberfläche.

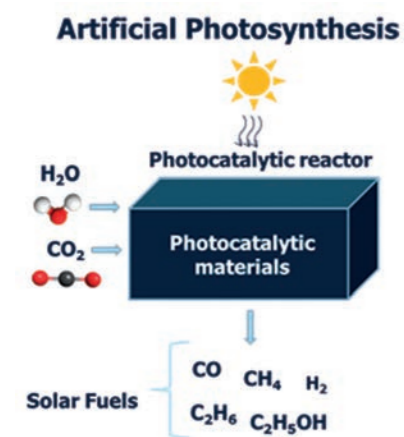


Figure 1. The concept of artificial photosynthesis.

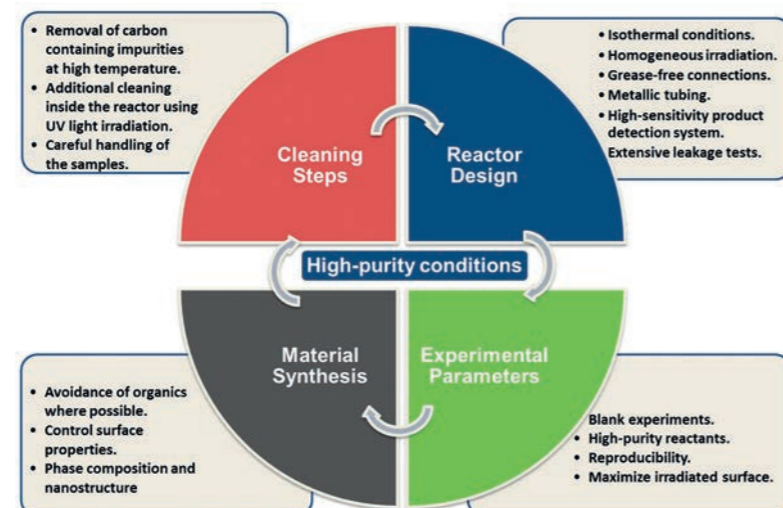


Figure 2. Visualization of the high-purity approach.

Photocatalytic CO_2 Reduction

Artificial Photosynthesis

The sunlight-driven conversion of CO_2 and H_2O to products such as methane or carbon monoxide, a process often termed as 'artificial photosynthesis' (Fig. 1), could be a milestone for the re-integration of the greenhouse gas CO_2 into chemical production. It is already known that such reactions are in principle feasible. However, achievable yields are far too low for industrial application, and a deeper insight into the reaction mechanism is still lacking.

High-purity Reaction Conditions

Our work is particularly focused on the implementation of reliable, reproducible experimental tests for photocatalytic CO_2 reduction as a basis to unravel the mechanistic details of the reaction pathway.^[1,2] The main issue to take care of is the complete exclusion of hydrocarbon impurities in any reactor system: Since CO_2 is a thermodynamically extremely stable molecule, any impurity, for example residual solvents from catalyst synthesis or outgassing from greased connectors, would react faster to (apparent) products than the CO_2 itself. Yields would then be overestimated, and wrong conclusions on the product distribution would be drawn. Consequently, we advertise a measurement procedure that is based on reaction conditions of highest purity (Fig. 2)^[3] Thus, we operate a high-purity gas-phase photoreactor (Fig. 3), consisting entirely of grease-free parts suitable for high-vacuum set-ups. Combined with high-end trace gas analysis by a gas chromatograph equipped with a barrier discharge ionization detector (BID), we can characterize many possible products of the reaction with a detection limit of <1 ppm. Our reactor that can be operated in batch and flow mode provides an ideal basis for the study of the influence of reaction conditions or additives on yields and product selectivity.

Catalyst and Process Development

Under those controlled conditions, we find that on different TiO_2 materials methane is always the main product. Carbon monoxide, formed as byproduct, is not an intermediate on the way to methane. Instead, the formation of methane requires the intermediate formation of C-C bonds, possibly resulting in intermediates such as acetic

acid and acetaldehyde. We were able to demonstrate the continuous production of methane from CO_2 in a flow reactor, albeit in low yields,^[1] and we managed to optimize the reaction conditions.^[2]

Our measurements also demonstrate where inevitable limits in the process and in the use of titanium dioxide as photocatalyst can be found, so we also develop new photocatalyst and process concepts together with cooperation partners,^[4,5] for example within the scope of the BMBF Project PROPHECY. In this project we are part of a consortium aiming at the increase of the yields by orders of magnitude. The R&D project is combined with sustainability considerations to guide research and development towards ecological and economic feasibility early on.^[4,5] In another cooperation, we developed a Au@TiO_2 core shell catalyst with improved performance (Fig. 4). Further current studies target the fate of oxygen in the reaction, the nature of the catalytic active sites, and the improvement of the availability of photogenerated charge carriers at the surface.

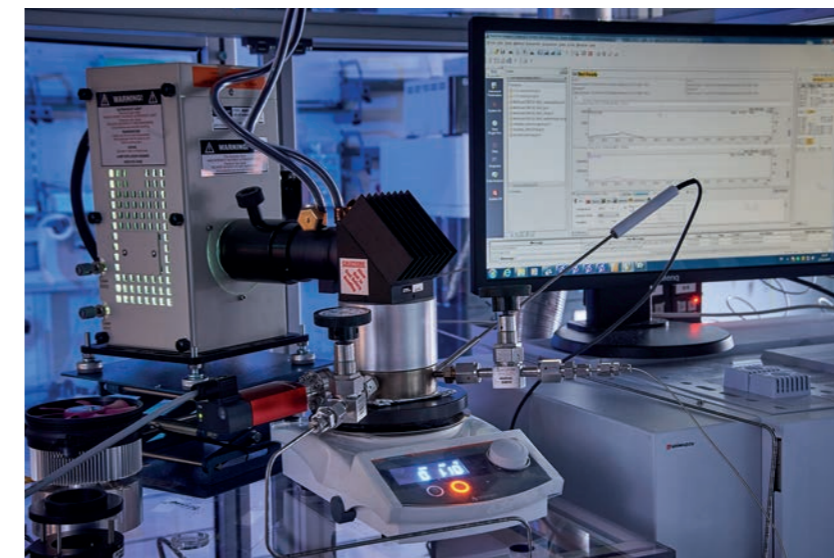
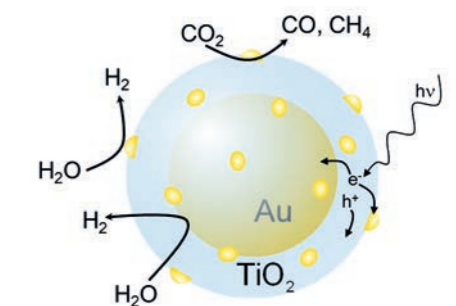


Figure 3. High-purity gas phase photoreactor system.

Figure 4. Schematic representation of the Au@TiO_2 core shell catalyst with additional gold nanoparticles deposited on the outer surface of the TiO_2 shell, together with the proposed reaction progress on the different active sites.

Literatur

- [1] M. Dilla, R. Schlögl, J. Strunk, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 696-704.
- [2] M. Dilla, A. Mateblowski, S. Ristig, J. Strunk, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 4345-4352.
- [3] N. G. Moustakas, J. Strunk, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12739-12746.
- [4] Z. Sun, N. Talreja, H. Tao, J. Texter, M. Muhler, J. Strunk, J. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7610-7627.
- [5] A. Pugin, G. Dodekatos, M. Dilla, H. Tueysuez, J. Strunk, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12416-12425.



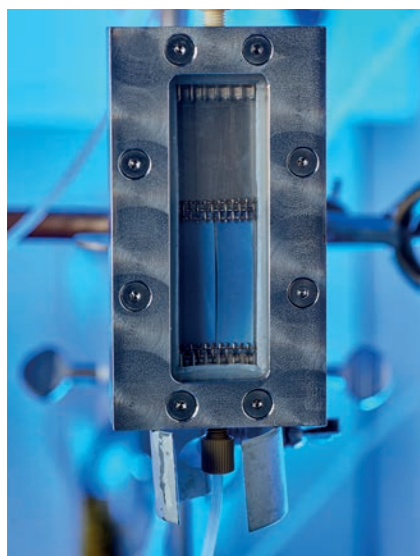
Dr. Norbert Steinfeldt

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-319
norbert.steinfeldt@catalysis.de

Mikroverfahrenstechnik

Kontinuierlich geführte heterogen katalysierte Mehrphasenreaktionen zur Synthese von Feinchemikalien



Kontinuierlich geführte Mehrphasenreaktionen werden gegenwärtig hauptsächlich für die Herstellung von Bulkchemikalien eingesetzt. In den letzten Jahren erschienen jedoch vermehrt Arbeiten, die sich mit der kontinuierlichen Herstellung von Zwischenstufen für Feinchemikalien und pharmazeutische Wirkstoffe beschäftigten. Diese Zwischenprodukte besitzen gegenüber Bulkchemikalien in der Regel mehrere reaktive Zentren. Beispiele für Mehrphasenreaktionen sind z.B. Hydrierungen, Carbonylierungen und Hydroformulierungen. Reaktionen, die in Mikro- oder Millistrukturen durchgeführt werden, zeichnen sich durch schnelles Mischen, hohe Isothermie und enge Verweilzeitverteilung aus, wo-

durch häufig Prozesse intensiviert und somit höhere Produktausbeuten erhalten werden können. Neben der einfachen Katalysatorabtrennung erlaubt die kontinuierliche Reaktionsführung außerdem, zeitnah auf Veränderungen der Produktzusammensetzung auf Grund von Katalysatorveränderungen durch Anpassung von Reaktionsparametern zu reagieren. Katalysatoren, die sich für kontinuierliche Anwendungen von Mehrphasenreaktionen eignen, müssen neben einer entsprechenden Aktivität auch über eine ausreichende katalytische und mechanische Stabilität verfügen.

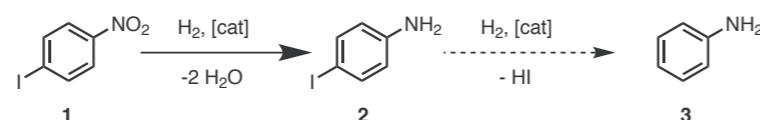
Als Modellreaktion für eine kontinuierlich geführte heterogen katalysierte Mehrphasenreaktion (gas/flüssig/fest) wurde die Transformation von 1-Iod-4-Nitrobenzol zu 4-Iodanilin mit molekularem Wasserstoff (Scheme 1) unter Verwendung des modular aufgebauten Mikroreaktionssystems der Fa. Ehrfeld Mikrotechnik GmbH untersucht. Als Katalysatoren wurden in eine Polyharnstoffmatrix eingekapselte Co/Ni-Partikel (Co EnCat™, Reaxa, $\varnothing = 81 \mu\text{m}$), auf quervernetzten Polystyrolkugeln ($\varnothing = 4-6 \mu\text{m}$) abgeschiedene Pt-Nanopartikel und auf Al_2O_3 Kugeln ($\varnothing = 1 \text{mm}$) aufgebrachte Ru-Me NP (M = Sn, Zn, Cu, Fe) eingesetzt, die als Festbett im Kartuschenreaktor XL eingebaut wurden.

Die geringste 4-Iodanilin-Ausbeute (ca. 60 %) wurde mit den auf Polystyrol abgeschiedenen Pt-NP erhalten. Deutlich höhere Ausbeuten an **2** (> 80 %) wurden mit den Ru-NP-haltigen Katalysatoren erzielt (Fig. 1A). Die Zugabe eines zweiten Metalls zum Ru führte zwar nur zu einer leichten Erhöhung der Ausbeute an 4-Iodanilin, jedoch konnte die Katalysatordeaktivierung deutlich verlangsamt werden. Die geringste Ausbeute an Anilin von allen untersuchten Ru-Katalysatoren (< 1 %) zeigt der bimetallic Ru-Fe/ Al_2O_3 -Katalysator (Fig.1B). Die insgesamt höchste Ausbeute an 4-Iodanilin wurde mit dem Co EnCat™-Katalysator erhalten (Fig. 2). Unter optimalen Reaktionsbedingungen betrug die Ausbeute ca. 90 % bei Anilinausbeuten von < 2 %. Allerdings nimmt auch an diesem Katalysator die Ausbeute an **2** mit zunehmender Reaktionszeit leicht ab.

Entwicklung von photokatalytisch aktiven Materialien und deren Austestung

Mit Hilfe photokatalytischer Verfahren lassen sich Schadstoffe, die sich im Wasser anreichern, effektiv abbauen. In der Themengruppe werden photokatalytisch aktive Materialien (z.B. TiO_2 , $g\text{-C}_3\text{N}_4$) synthetisiert und ausgetestet. Die Austestung dieser Materialien erfolgt unter Bestrahlung im Satz- als auch im Mikrophotoreaktor, wobei hier die Lösung im Kreislauf durch den Reaktor gepumpt wird. Der eingesetzte Mikrophotoreaktor mit zwei eingelegten Ti-Streifen auf dessen Oberfläche sich TiO_2 Nanozylinder befinden, ist in der Abbildung links zu sehen. Die photokatalytische Aktivität der TiO_2 -Materialien in der Phenolzerersetzung hängt dabei von den zur thermisch-induzierten Kristallisation der amorphen TiO_2 -Strukturen angewandten Bedingungen (z.B. Temperatur, Gaszusammensetzung) ab.

Scheme 1. Simplified reaction scheme for the hydrogenation of 1-iodo-4-nitrobenzene **1** yielding the desired 4-iodoaniline **2** and the follow-up undesired hydrodesiodination reaction to **3**



Micro Reaction Engineering

Continuously operated heterogeneously catalyzed multiphase reactions for synthesis of fine chemicals

Currently, continuous multiphase processes are applied mainly in the production of bulk chemicals. During the last years, the numbers of papers dealing with continuous synthesis of intermediates in fine chemical and drug synthesis increases considerably. In contrast to bulk chemicals these intermediates offer often several reactive centers. Examples of such reactions are e.g. hydrogenation, carbonylation, and hydro-formulations. Micro- or milli-reaction technology offers fast mixing, narrow residence time distribution, and the advantage of carrying out such reactions under nearly isothermal operation, which make them an ideal candidate to study catalytic multiphase reactions in flow. Further advantages of the continuous processing are the easy separation of the products from the solid catalyst and the possibility to obtain a uniform quality of the reactor output at changed catalyst performance by adaption of reaction parameters. Catalysts which can be used for such processes have to possess, beside a high catalytic activity, also adequate catalytic and mechanic stability.

As model reaction the selective catalytic transformation of 1-iodo-4-nitrobenzene to 4-iodoaniline with molecular hydrogen (Scheme 1) was chosen. The reaction was performed in the modular Microreaction System of Ehrfeld Mikrotechnik GmbH equipped with cartridge reactor XL which contains the catalyst as a fixed-bed. The following catalysts were studied: Co/Ni particles encapsulated into polyurea matrix (Co EnCat™, Reaxa, mean $\varnothing = 81 \mu\text{m}$), Pt nanoparticles (NP) on the surface of divinylbenzene cross-linked polystyrene spheres ($\varnothing = 4-6 \mu\text{m}$), and bimetallic Ru-M NP (M = Sn, Zn, Cu, Fe) deposited on Al_2O_3 spheres (mean $\varnothing = 1 \text{mm}$).

The lowest yield of 4-Iodoaniline (ca. 60 %) was obtained using Pt NP deposited on the polystyrene beads. When applying Ru NP containing catalysts higher yields of 4-Iodoaniline (> 80 %) were observed (Fig. 1A). The addition of a second metal to the Ru NP leads only to a small increase in yield of **2**, but it inhibits the catalyst deactivation. The lowest hydrodesiodination reaction was obtained with the Ru-Fe/ Al_2O_3 catalyst. The encapsulated Co/Ni particles show the highest yield of **2** (Fig. 2) under all catalysts studied. Under optimal reaction conditions the yield of 4-Iodoaniline achieved 90 %, while the yield of undesired aniline was always below 2 %.

Acknowledgments: The research was supported by the Innovative Medicines Initiative (IMI) joint undertaking project CHEM21 under grant agreement n°115360, with financial contribution from the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) and EFPIA companies.

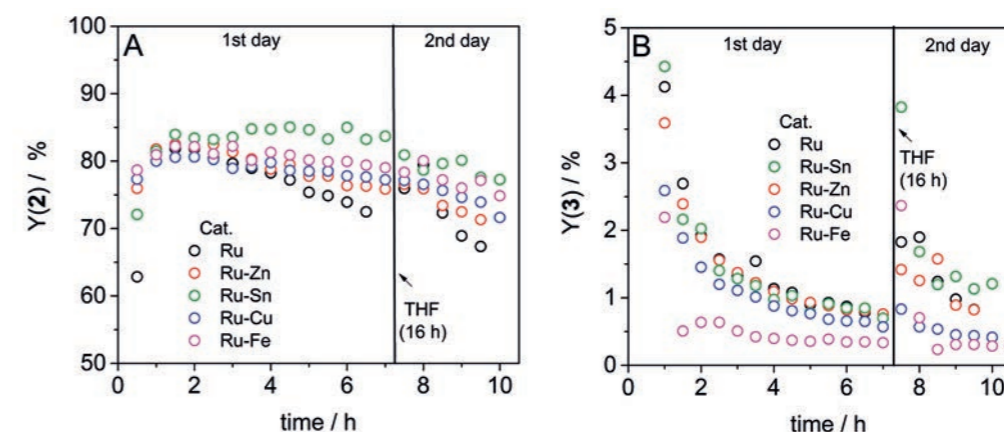


Fig. 1. A) Yield of 4-iodoaniline **2** and B) yield of aniline **3** versus reaction time at using different Ru-M/ Al_2O_3 catalysts (80°C, 0.05M substrate, 0.5 mL/min, THF/ $\text{H}_2\text{O} = 95/5$, P = 50 bar, the catalyst was stored in pure THF).

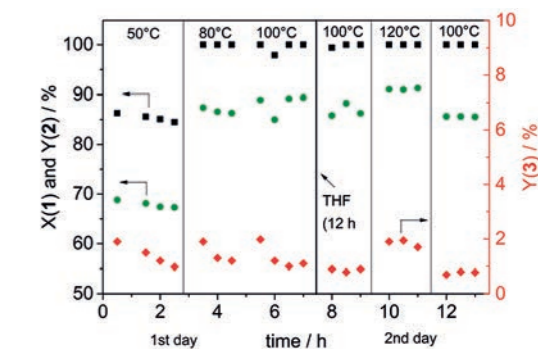


Fig. 2. Yield of 4-iodoaniline **2** and aniline **3** versus reaction time at using the Co EnCat catalyst (0.05 M substrate, 0.5 mL/min, THF/ $\text{H}_2\text{O} = 95/5$, P = 85 bar, the catalyst was stored in pure THF).

Development of photocatalytic active materials and their application

It is known that organic pollutants in aqueous environment can be effectively degraded when using photocatalysts in combination with light. Therefore, materials based on titania or $g\text{-C}_3\text{N}_4$ were synthesized and applied in photocatalytic degradation of model pollutants like phenol or methyl orange. The photocatalytic experiments were performed both in a batch and a micro photoreactor where the solution is circulated through the reactor with a pump. Fig. 3 shows a photo of the micro photoreactor together with two titanium stripes which contain titania nanotubes on their surface (Fig. 4). The photocatalytic activity of this material is influenced by conditions applied for titania crystallization (e.g. temperature, gas atmosphere).

Literatur

- [1] H. Alex, P. Loos, T. Baramov, J. Barry, T. Godiawala, J. Hassfeld, N. Steinfeldt, *ChemCatChem* **2017**, 9, 3210-3217.
- [2] T. Baramov, J. Hassfeld, M. Gottfried, H. Bauer, T. Hermann, M.B. Said, S. Roggan, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 3921-3928.
- [3] O. Shvydkiv, K. Jähnisch, N. Steinfeldt, A. Yavorsky, M. Oelgemöller, *Catal. Today* **2018**, 308, 102-118.

Kooperationspartner

Prof. A. Zaleska-Medynska, Universität Gdansk
Dr. W. Pauer, Universität Hamburg
Dr. Hong Duc Ta, Hanoi University of Science and Technology

03 Spezielle /metall)organische Synthesen und Katalysen

03 Special (metal)organic Syntheses and Catalysis



03.1 Koordinationschemische Katalyse

03.1 Coordination Chemistry and Catalysis



PD Dr. Torsten Beweries

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 1281-104
torsten.beweries@catalysis.de

Forschungsbereich im Überblick

Im zu Jahresanfang 2017 durch Umstrukturierungen personell neu aufgestellten Forschungsbereich *Koordinationschemische Katalyse* werden auf der Basis neuer Kenntnisse zur Koordinations- und Organometallchemie früher und später Übergangsmetalle (Ti, Zr, Hf, Fe, Ru, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) katalyserelevante Reaktionen entwickelt und untersucht. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden zur Optimierung bekannter und neuartiger homogener Katalysen im Grundlagen- und Anwendungsbereich herangezogen. Als weiterer zentraler Bestandteil spielt die Koordinationschemie ungewöhnlicher Liganden vor allem an frühen Übergangsmetallen eine wichtige Rolle.

Katalyse früher Übergangsmetalle

Die vergangenen beiden Jahre waren in der Themengruppe geprägt von der Untersuchung der Machbarkeit hochgespannter Metallacyclen von Metallen der vierten Gruppe. Dazu wurden in verschiedenen Untersuchungen unterschiedliche Ansätze verfolgt, welche zunächst nicht den gewünschten Erfolg brachten, aber dennoch wertvolle Rückschlüsse auf die Chemie von Titanocen- und Zirconocenverbindungen zuließen^[1]. Im Laufe des Jahres 2018 gelang schließlich die erstmalige Synthese und vollständige Charakterisierung eines viergliedrigen Metallacyclobutadiens des Titan. In Fortführung vorheriger Arbeiten über die Kupplung von Nitrilen an Metallocenen der vierten Gruppe konnte über die Homo- und erstmals auch über die Heterokupplung von heteroaromatischen Nitrilen berichtet werden^[2]. Diese Arbeiten sind vor dem Hintergrund der Synthese neuartiger Metallacyclen für die Transmetallierung und Synthese organischer Funktionsmaterialien von Interesse.

Ein genereller Aspekt der Forschung in diesem Themengebiet ist die Zusammenführung von Hauptgruppen- und Übergangsmetallchemie. In diesem Zusammenhang konnten Kooperationen mit den Arbeitskreisen Schulz (Universität Rostock) und Braunschweig (Julius-Maximilians-Universität Würzburg) vertieft bzw. etabliert werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass zweikernige Zirconocenkomplexe viel versprechende Präkatalysatoren für die Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten zu Polyaminoboranen darstellen^[3].

In einer Industriekooperation mit der Firma Lanxess Organometallics wurden wesentliche Beiträge für die Optimierung der Synthese von Metallocenkatalysatoren gegeben.

Katalyse später Übergangsmetalle

In der Themengruppe *Katalyse später Übergangsmetalle* wurden in den vergangenen Jahren unterschiedliche Aspekte der Koordinationschemie bekannter und neuartiger Pinzetten-Liganden und -Komplexe untersucht. So gelang die Synthese isostruktureller Komplexe auf Basis von Metallen der 10. Gruppe mit POCOP-Liganden für die Untersuchung von Halogenbrückenbindungen^[4]. Als Erweiterung wurden POCSP- und PSCSP-Liganden entwickelt und in ersten Untersuchungen hinsichtlich ihrer Koordinationschemie erforscht sowie in Bezug auf ihre Anwendung in Katalysen getestet^[5].

Als Fortführung einer bestehenden Kooperation mit der Gruppe Bröring (TU Braunschweig) wurden im Rahmen eines DFG-Projekts intermolekulare Systeme für die lichtgetriebene Protonenreduktion auf Basis von BODIPY-Farbstoffen und Palladium-Reduktionskatalysatoren untersucht^[6]. Außerdem wurden im Arbeitskreis erste Arbeiten zur elektrokatalytischen Aktivierung kleiner Moleküle durchgeführt.

In Zusammenarbeit mit dem Thema *Katalyse früher Übergangsmetalle* erfolgte die Synthese und Testung von Katalysatoren für die selektive Dehydropolymerisation von primären Amin-Boran-Addukten. Dazu wurden vorrangig Eisenkomplexe, aber auch solche auf Basis von Rhodium eingesetzt. Die erzielten Ergebnisse liefern wertvolle Hinweise auf die Mechanismen der Dehydrierung und des Kettenwachstums in der Dehydropolymerisation^[7].

Mechanismen der homogenen Katalyse

Dieses Thema wurde zu Beginn des Jahres 2017 in den Forschungsbereich *Koordinationschemische Katalyse* eingegliedert und neu benannt. Bearbeitet werden komplexchemische Fragestellungen, vor allem an Rhodium-Komplexen mit Bisphosphan-Liganden^[8]. Im Vordergrund steht dabei die Untersuchung von Aktivierungs- und Desaktivierungsprozessen, denen solche Rhodium-Katalysatoren in entsprechenden homogen-katalytischen Prozessen (z. B. Hydrierung, Dehydrierungen, Cyclisierungen, C-C-Kupplungsreaktionen) unterliegen. Vor diesem Hintergrund gelang es in Zusammenarbeit mit der Gruppe Breit (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg) im Rahmen eines abgeschlossenen und kürzlich verlängerten DFG-Projekts wichtige Erkenntnisse zum Mechanismus der propargylischen C-H-Aktivierung von Alkinen zu erarbeiten^[9].

Neben diesen in der Grundlagenforschung verorteten Themen werden auf Basis von langjähriger Expertise auf dem Gebiet der homogen- und heterogenkatalytischen Hydrierung sowie der Kinetik katalytischer Prozesse eine Reihe von Industrieprojekten bearbeitet. Dabei gelang im Jahr 2018 in Zusammenarbeit mit der Firma Hansen und Rosenthal (Hamburg) die Überführung von Laborergebnissen zur Hydrierung von polycyclischen Aromaten in den industriellen Pilotmaßstab.

An Overview of the Department's Activities

This research department Coordination chemistry and catalysis was newly formed in 2017 through reorganization of existing research fields at LIKAT. We are investigating different aspects of organometallic and coordination chemistry of early and late transition metals including Ti, Zr, Hf, Fe, Ru, Rh, Ir, Ni, Pd, and Pt in order to understand and optimise existing and new homogeneous catalytic reactions from a fundamental and use-oriented perspective. Additionally, the coordination chemistry of unusual unsaturated ligands, especially in early transition metal systems plays an important role.

Catalysis of early transition metals

In recent years, research in the group was mostly devoted to the investigation of ways to stabilise highly strained metallacyclic systems of group 4 metals. For this purpose, a number of different approaches were tested that were unsuccessful, but eventually provided valuable insights into the coordination chemistry of unsaturated ligands at titanium and zirconium^[1]. Lately, it was possible to prepare and fully characterise an unusual four-membered metallacycle, a metallacyclobutadiene complex based on titanium.

As an extension of earlier work in the group on nitrile coupling at group 4 metallocenes homocoupling and, for the first time, also heterocoupling of heteroaromatic nitriles was presented^[2]. These studies were done in the context of the synthesis of new metallacycles for transmetalation chemistry and the synthesis of new organic functional materials.

A general aspect of research in this group is the combination of fundamental main group and transition metal chemistry. In this respect, we are cooperating with the Schulz group (Universität Rostock) as well as the Braunschweig group (Julius-Maximilians-Universität Würzburg) in the fields of biradical and boron chemistry, respectively. Within the research department it was possible to show that dinuclear zirconocene complexes are promising catalysts for the selective dehydropolymerisation of amine borane adducts^[3].

In an industrial cooperation with Lanxess Organometallics we have made valuable contributions for the improvement of a protocol for the synthesis of metallocene catalysts.



Catalysis of late transition metals

In this research group Catalysis of late transition metals different aspects of coordination chemistry of literature-known and new tridentate pincer ligands and complexes thereof were investigated. We have synthesised a series of isostructural complexes of group 10 metals possessing POCOP ligands for halogen bonding studies^[4]. As an extension, we have developed related POCSP and PSCSP pincer ligands and tested these with respect to coordination chemistry at rhodium and nickel and in homogeneous catalysis^[5].

In a cooperation with the Bröring group (TU Braunschweig) funded by the DFG intermolecular systems for light-driven proton reduction based on BODIPY dyes and palladium reduction complexes were studied^[6]. Also, electrocatalysis for small molecule activation using late transition metal complexes was established in the group.

Together with the group Catalysis of early transition metals new catalysts for the selective dehydropolymerisation of primary amine boranes were developed and tested. Apart from titanium and zirconium complexes, mostly those based on iron and rhodium were investigated. Results of these studies provided valuable insights into the mechanism of hydrogen release as well as the nature of the B-N bond formation steps and the polymerisation mechanism^[7].

Mechanisms in homogeneous catalysis

This research group was integrated into the department Coordination chemistry and catalysis in 2017 and re-named. Different aspects of coordination chemistry of bis(phosphine) ligands at rhodium are investigated^[8]. This research is motivated by the ever-interesting questions of how such complexes are activated and deactivated in homogeneous catalytic reactions (e.g. hydrogenations, dehydrogenations, cyclisations, C-C coupling reactions). In this context rhodium catalysed propargylic C-H bond activation of alkynes was investigated together with the Breit group (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg), funded by a finished and lately renewed DFG project. Important contributions to the reaction mechanism were made that helped to understand the re-



action and ultimately improve the catalytic protocol^[9].

Apart from these projects that are driven by fundamental questions of homogeneous catalysis, based on long-standing expertise in the field of homogeneous and heterogeneous hydrogenation and kinetics of catalytic reactions, we have worked on a number of industrial projects. Together with the company Hansen und Rosenthal (Hamburg, Germany) we have transferred results from small-scale laboratory hydrogenation of polycyclic aromatic compounds into industrial pilot scale.

Literatur

- [1] a) F. Reiß, K. Altenburger, D. Hollmann, A. Spannenberg, H. Jiao, P. Arndt, U. Rosenthal, T. Beweries, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 7891-7895;
b) F. Reiß, M. Reiß, A. Spannenberg, H. Jiao, D. Hollmann, P. Arndt, U. Rosenthal, T. Beweries, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14158-14162;
c) F. Reiß, M. Reiß, A. Spannenberg, H. Jiao, W. Baumann, P. Arndt, U. Rosenthal, T. Beweries, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5667-5674.
- [2] M. Reiß, F. Reiß, A. Spannenberg, P. Arndt, T. Beweries, *Organometallics* **2018**, *37*, 4415-4423.
- [3] M. Trose, M. Reiß, F. Reiß, F. Anke, A. Spannenberg, S. Boye, A. Lederer, P. Arndt, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12858-12862.
- [4] a) M. Joks, J. Haak, A. Spannenberg, T. Beweries, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3815-3822;
b) M. Joks, H. Agarwala, J. Haak, A. Spannenberg, T. Beweries, *Polyhedron* **2018**, *143*, 118;
c) M. Joks, H. Agarwala, A. Spannenberg, T. Beweries, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3913-3921.
- [5] a) P. Hasche, M. Joks, G. Vlachopoulou, H. Agarwala, A. Spannenberg, T. Beweries, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 676;
b) G. Vlachopoulou, S. Möller, J. Haak, P. Hasche, H. J. Drexler, D. Heller, T. Beweries, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6292-6295.
- [6] L. Dura, M. Wächter, S. Kupfer, J. Kübel, J. Ahrens, S. Höfler, C. Cidarar, M. Bröring, B. Dietzek, T. Beweries, *Inorganics* **2017**, 21-38.
- [7] F. Anke, D. Han, M. Klahn, A. Spannenberg, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6843-6847.
- [8] a) I. Thiel, M. Horstmann, P. Jungk, S. Keller, F. Fischer, H.-J. Drexler, D. Heller, M. Hapke, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17048-17057;
b) A. König, C. Fischer, C. Selle, H.-J. Drexler, W. Baumann, E. Alberico, D. Heller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2040-2047;
c) A. Mannu, H.-J. Drexler, R. Thede, M. Ferro, W. Baumann, J. Rüger, D. Heller, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *871*, 178-184.
- [9] S. Möller, *Mechanistische Studien zur rhodiumkomplekxkatalysierten propargylichen CH-Aktivierung*, Dissertation, Universität Rostock, **2018**.



Dr. Perdita Arndt

Themenleiterin

Tel.: +49 381 1281-162
perdita.arndt@catalysis.de

Katalyse früher Übergangsmetalle

Ausgehend von stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen sowie komplexchemischen Kenntnissen von Metallocen-Komplexen der frühen Übergangsmetalle (Ti, Zr, Hf) sollen neuartige katalytische Reaktionen entwickelt und damit eine enge Verbindung zwischen Grundlagenforschung und praktischer Anwendung geschaffen werden.

Synthesen und Reaktionsverhalten gespannter Metallacyklen mit Metallen der Gruppe 4 sind von großem Interesse, da sie vielfach als Intermediate in katalytischen Prozessen diskutiert werden. Im Fokus unserer Arbeiten stehen neue Kenntnisse zu Reaktionen und Komplexchemie ungewöhnlicher Metallacyklen des $[Cp_2M]$ ($M = Ti, Zr$ und Hf). Die bekannten dreigliedrigen „All-C“-Ringe (Metallacyclopropene) diene in der Regel als Startkomplexe für die Synthese von neuen ungewöhnlichen Metallringssystemen wie z. B. 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene.

In den vergangenen zwei Jahren wurden die Untersuchungen zur Reaktion von Metallocenkomplexen (Ti, Zr) mit Nitrilen und Isonitrilen fortgeführt, wobei die bekannte Verknüpfung zweier Nitrile zu einem fünfgliedrigen Metallacyclus (1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dien) auf die Kuppelung unterschiedlicher heteroaromatischer Nitrile (O, S) übertragen werden konnte.

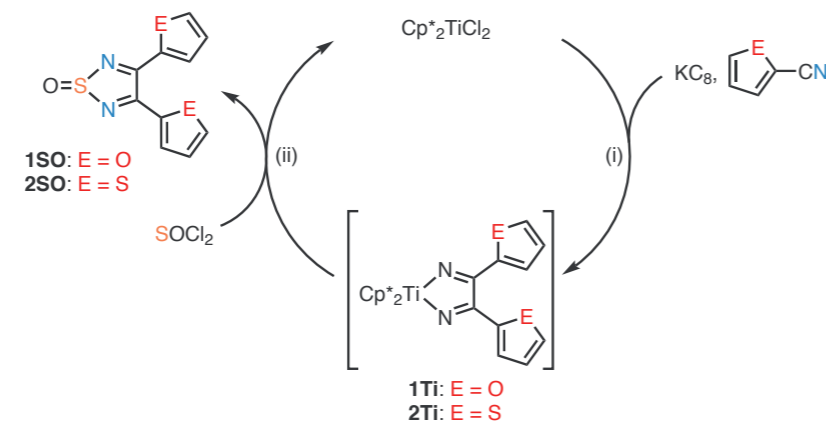
Die *in situ* Umsetzung des Reaktionsgemisches mit $SOCl_2$ ergibt die entsprechenden Oxothiadiazole^[1] (Abbildung 1).

Zirconocen-Alkin-Komplexe reagieren mit Isonitrilen beginnend mit einer einfachen „end-on“ Koordination gefolgt von unterschiedlichen Verknüpfungen des Alkins mit zwei, drei oder vier Isonitrilen zu den entsprechenden Metallacyklen^[2]. Ausgehend von diesen Erkenntnissen sind Reaktionen weiterer Isonitrile Gegenstand aktueller Forschung.

Im Gegensatz dazu führt die Reaktion von $Cp^*_2Ti(III)Cl$ mit Lithiumacetylid und Isonitril zu einem gemischten Isonitril/Alkynyl Ti(III)-Komplex der keine Verknüpfung zu einem Zyklus zeigt, sondern einer unerwarteten Disproportionierung zu den jeweiligen Bis-Isonitril- bzw. Bis-alkynyl-Titanocen Komplexen unterliegt^[3]. Neuartige ungewöhnliche Metallacyklen, besonders gespannter viergliedriger Ring-systeme, sind weiterhin von großem Interesse. Dafür wurde die Reaktion von Titanocendichloriden mit unterschiedlich substituierten Propinen untersucht und führte zu einem seltenem $[Cp^*_2Ti^{III}]$ Propargylkomplex mit einer zusätzlichen Koordination der $C\equiv C$ Einheit an dem Metallzentrum^[4].

Im nächsten Schritt wurde die Synthese eines Dilithio-Allendiides, $(Li_2)(Me_3SiC\equiv C\equiv CSiMe_3)$ (Abbildung 2), entwickelt und dessen Reaktion mit Cp_2ZrCl_2 untersucht. In Abhängigkeit von der Stöchiometrie konnte durch die schrittweise Zugabe des Dilithio-Allendiides die selektive Bildung von bisher unbekannt linearen, Allendiide-verbrückten Dizirconocenkomplexen gefunden und ein Metallacyclooctatetraen isoliert und charakterisiert werden^[5]. Diese Verbindung ist unerwartet stabil und unter MS Bedingungen konnte erstmals ein gespanntes viergliedriges 1-Zirconacyclobuta-2,3-dien nachgewiesen werden. In Kooperation mit dem Thema *Katalyse später Übergangsmetalle* wurde der zweikernige Dichloridodizirconocenkomplex (Abbildung 2, links) als hoch aktiver Präkatalysator in der Dehydropolymerisation von Methylamin-Boran identifiziert^[6].

Mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen sind wir in der Lage ungewöhnliche aber thermodynamisch erlaubte Bindungssituationen in Metallacyklen zu identifizieren und detailliert zu beschreiben (Abbildung 2). Die erlangten Erkenntnisse dienen als Ausgangspunkt für neuartige stöchiometrische und katalytische Reaktionen der Elemente der 4. Gruppe.



$Cp^*_2TiCl_2/KC_8$ mediated nitrile coupling. Reaction conditions: (i) toluene, 48 h, room temperature; (ii) toluene, 20 min, $-30^\circ C$ to room temperature.

Fig 1. Activation sequence of dichloridodizirconocene-precatalyst (left); Synthesis of thiazadiazole oxides (right)

Catalysis of Early Transition Metals

Based on stoichiometric and catalytic reactions as well as complex chemical knowledge of metallocene complexes of the early transition metals (Ti, Zr, Hf) novel catalytic reactions are developed and a close connection between fundamental results and practical application is established.

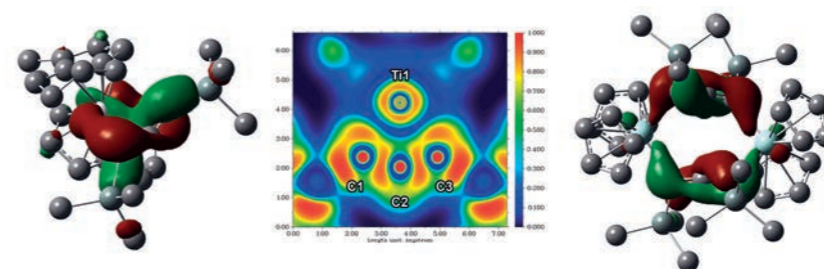


Fig 2. HOMO representations of allendiide complexes (left, right), ELF plot (central)

Synthesis and reaction behaviour of strained metallacycles of group 4 metals are of great interest as they are often discussed as intermediates in catalytic processes. Our work is devoted to the fundamentals of reactions and coordination chemistry of unusual metallacycles possessing $[Cp^*_2M]$ ($M = Ti, Zr$ and Hf). The well-known three-membered 'All-C' rings (metallacyclopropenes) are usually used as starting complexes for the synthesis of new unusual metallacyclic systems such as 1-metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dienes.

In the past two years the investigation of the reaction of group 4 metallocene complexes (Ti, Zr) with nitriles and isonitriles were continued, whereby the known coupling of two nitriles to a 5-membered metallacycle (1-metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dien) could be transferred to the coupling of different heteroaromatic nitriles (O, S). The *in situ* treatment of the reaction mixture with $SOCl_2$ yields the corresponding oxothiadiazoles^[1] (Figure 1).

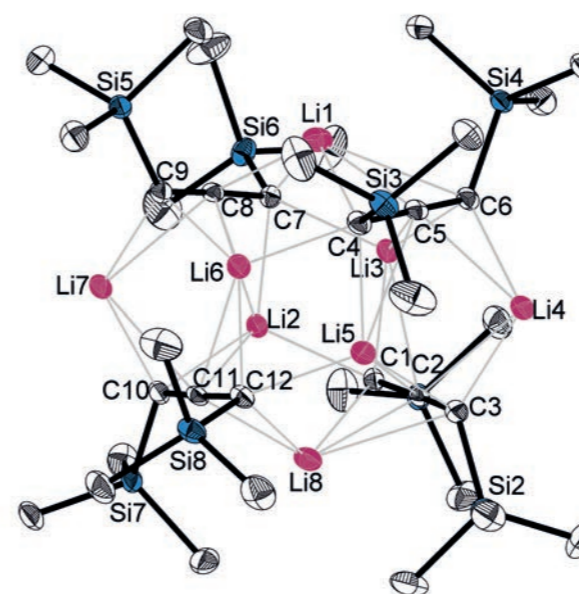


Fig 3. Molecular structure of a dilithioallenediide

Zirconocene alkyne complexes react with isonitriles starting with a simple 'end-on' coordination followed by a series of alkyne coupling with two, three, or four isonitriles to yield the corresponding metallacycles^[2]. Based on these findings, reactions of further isonitriles are the subject of current research.

In contrast, the reaction of $Cp^*_2Ti(III)Cl$ with lithium acetylide and an isonitrile leads to the formation of a mixed isonitrile/alkynyl Ti(III) complex which does not show any coupling to a cycle but undergoes an unexpected redox-disproportionation to the respective bis-isonitrile and bis-alkynyl titanocene complexes^[3].

Novel unusual metallacyclic materials, particularly strained four-member ring systems, continue to be of great interest. The reaction of titanocene dichlorides with differently substituted propynes was investigated and led to a rare $[Cp^*_2Ti(III)]$ propargyl complex with additional coordination of the $C\equiv C$ unit to the metal centre.^[4]

In the next step, the synthesis of a dilithio allenediide, $(Li_2)(Me_3SiC\equiv C\equiv CSiMe_3)$ (Figure 3), was developed and its reaction with Cp_2ZrCl_2 was investigated. Depending on the stoichiometry, the selective formation of previously unknown linear, allenediide-bridged dizirconocene complexes could be found and a metallacyclooctatetraene was isolated and characterised by the stepwise addition of the dilithio allenediide^[5].

This compound is unexpectedly stable, however, under MS conditions a strained 4-membered 1-zirconacyclobuta-2,3-diene could be detected for the first time. In cooperation with the group Catalysis of late transition metals, the dichloridodizirconocene complex (Figure 1, left) was identified as a highly active precatalyst in the dehydropolymerisation of methylamine borane^[6].

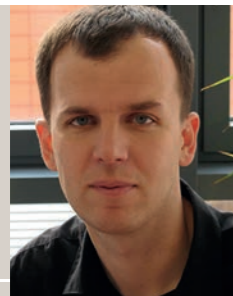
Using quantum mechanical calculations, we are able to identify and describe in detail unusual but thermodynamically feasible bonding situations in metallacyclic complexes (Figure 3). This knowledge serves as a starting point for novel stoichiometric and catalytic reactions of group 4 metallocenes.

Literatur

- [1] M. Reiß, F. Reiß, A. Spannenberg, P. Arndt, T. Beweries, *Organometallics* **2018**, 37, 4415-4423.
- [2] **VIP and COVER**. K. Altenburger, P. Arndt, L. Becker, F. Reiß, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 9169-1975.
- [3] F. Reiß, K. Altenburger, D. Hollmann, A. Spannenberg, H. Jiao, P. Arndt, U. Rosenthal, T. Beweries, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 7891-7895.
- [4] F. Reiß, M. Reiß, A. Spannenberg, H. Jiao, D. Hollmann, P. Arndt, U. Rosenthal, T. Beweries, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 14158-14162.
- [5] F. Reiß, M. Reiß, A. Spannenberg, H. Jiao, W. Baumann, P. Arndt, U. Rosenthal, T. Beweries, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 5667-5674.
- [6] M. Trose, M. Reiß, F. Reiß, F. Anke, A. Spannenberg, S. Boye, A. Lederer, P. Arndt, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 12858-12862.

Kooperationspartner

Dr. Vladimir V. Burlakov, Prof. Vladimir B. Shur, A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moskau, Russland
Prof. Dr. Axel Schulz, Prof. Dr. Wolfram W. Seidel, Universität Rostock
Prof. Dr. Holger Braunschweig, Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Lanxess Organometallics, Bergkamen



PD Dr. Torsten Beweries

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-104
torsten.beweries@catalysis.de

Katalyse später Übergangsmetalle

In den vergangenen Jahren untersuchte die Arbeitsgruppe verschiedene Aspekte der Koordinationschemie und Katalyse später Übergangsmetalle. Darüber hinaus wurden in Fortführung vorheriger Arbeiten auch weiterhin intermolekulare Systeme für die lichtgetriebene Wasserstoffproduktion untersucht.

Grundlegende metallorganische Chemie

Die Basis für unsere Arbeiten bildet die Synthese und umfangreiche Charakterisierung molekular definierter metallorganischer Systeme. Dabei werden u.a. neue, von bekannten POCOP-Systemen abgeleitete POCSP- und PSCSP Pinzettenliganden hinsichtlich ihrer Koordinationschemie untersucht mit dem Ziel, fundamentale Struktur-Wirkungsbeziehungen abzuleiten. Sowohl hinsichtlich der Komplexchemie, als auch in Katalysen zeigen PSCSP-Liganden unerwartete Effekte, die auch in Zukunft in der Arbeitsgruppe näher untersucht werden^[1]. So ist es möglich, PSCSP-Liganden bereits bei Raumtemperatur durch C-H-Aktivierung am Rhodium-Zentrum zu koordinieren. Entsprechende Reaktionen von POCOP-Liganden erfordern teilweise Temperaturen von oberhalb 100°C.

Dehydrokupplung von Gruppe 3/5-Addukten

Amin-Boran-Addukte wurden in der Vergangenheit vielfach als Materialien zur Wasserstoffspeicherung und als Reagenzien für die Transferhydrierung diskutiert. In den letzten Jahren trat die Nutzung dieser Lewis-Säure-Base-Paare als Ausgangsstoffe für die Synthese neuer B-N-Materialien mehr und mehr in den Vordergrund. Basierend auf langjährigen Erfahrungen auf dem Gebiet der Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten untersuchten wir in den vergangenen Jahren intensiv die Dehydropolymerisation von primären Amin-Boran-Addukten wie Methylamin-Boran und Hydrazin-Boran. Untersucht wurden dabei Eisen- und Rhodium-Katalysatoren, aber auch themenübergreifend dinukleare Zirconium-Komplexe. Weiterhin konnten erstmalig auch Si-funktionalisierte Substrate selektiv zu neuartigen BNSi-Polymeren umgesetzt werden^[2]. Die Charakterisierung dieser Polymere erfolgte in Zusammenarbeit mit den Gruppen Hansen (Westfälische Wilhelms-Universität Münster) und Lederer (IPF Dresden).

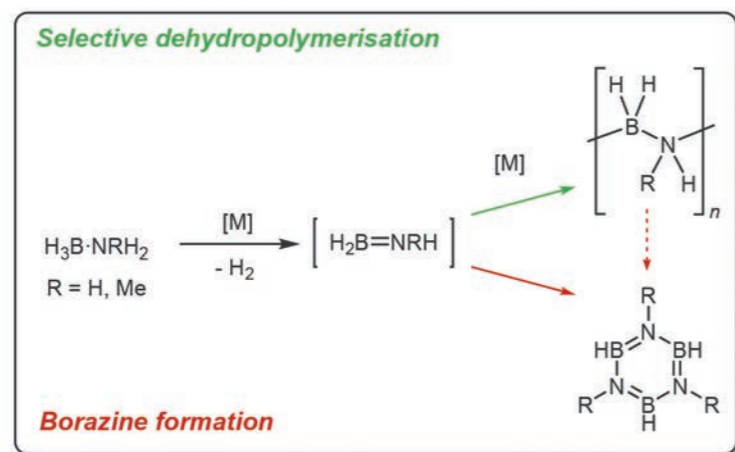


Fig 1. Dehydrocoupling of amine borane adducts.

Photokatalytische Wasserstoffproduktion und Elektrokatalyse

Anknüpfend an frühere Arbeiten zur photokatalytischen Wasserstoffproduktion mit intermolekularen Mehrkomponentensystemen auf Basis von organischen Farbstoffen und Palladium(0)-Spezies als reduzierender Komponente erfolgte im Rahmen eines DFG-Projekts in Zusammenarbeit mit der Gruppe Bröring (TU Braunschweig) die Weiterentwicklung eines bestehenden und die Etablierung neuer Katalysatorsysteme. Im Vordergrund stehen dabei die Stabilisierung des Pd-Reduktionskomplexes sowie die weitere Funktionalisierung des BODIPY-Farbstoffes zur Feineinstellung der optischen Eigenschaften sowie zur Verknüpfung von Lichtsammeleneinheit und katalytisch aktiver Komponente^[3]. Darüber hinaus wurde in den letzten Jahren die Elektrochemie im Arbeitskreis etabliert und findet aktuell Anwendung in Untersuchungen zur Aktivierung kleiner Moleküle.

Catalysis of Late Transition Metals

In recent years, we have investigated different aspects of coordination chemistry and catalysis of late transition metals in the context of ligand development and dehydrocoupling of main group compounds. Moreover, as an extension of previous work in our group we have studied intermolecular systems for light-driven hydrogen production.

Fundamental organometallic chemistry

The synthesis and thorough characterisation of molecularly defined organometallic systems provide the basis for our studies. We have developed new POCSP and PSCSP pincer ligands that are derived from well-studied POCOP systems and investigated the coordination chemistry of these in order to identify fundamental structure-activity-relationships. PSCSP ligands show interesting effects with respect to coordination chemistry and catalysis, which will be subject of further investigations in the group in the future^[1]. For example, it is possible to coordinate these ligands through C-H bond activation even at room temperature to rhodium centres. Similar reactions of POCOP systems occur at temperatures of 100 °C and higher.

Dehydrocoupling of group 3/5 adducts

In the past, amine borane adducts have been extensively investigated in the context of hydrogen storage and as reagents for transfer hydrogenation reactions. As an extension of the field, lately, also use of these Lewis acid-base systems as starting materials for the synthesis of novel B-N materials more and more moved into the focus of organometallic research. Based on long-standing experience in the field of dehydrogenation of these compounds, we have investigated the selective dehydropolymerisation reaction of primary amine boranes such as methylamine borane and hydrazine borane. We have developed and tested iron and rhodium catalysts and – together with the group Catalysis of Early Transition Metals – also a dinuclear zirconocene system that shows promising properties in this reaction. Additionally, we have for the first time converted silicon functionalised substrates to give novel BNSi polymers.^[2] The characterisation of these materials was done in a cooperation with the Hansen group (Westfälische Wilhelms-Universität Münster) and the Lederer group (IPF Dresden).

Photocatalytic hydrogen production and electrocatalysis

As an extension of previous work on photocatalytic hydrogen production using organometallic and metal-free intermolecular multicomponent systems based on BODIPY dyes and palladium complexes as reducing species we have cooperated with the Bröring group (TU Braunschweig) in a DFG project with the aim of improving existing catalysts and developing new systems. Main goals of this project are the stabilisation of the Pd reduction complex as well as further functionalisation of the BODIPY component in terms of optical properties, but also for connecting both parts of the multicomponent system.^[3] Additionally, we have established electrochemistry and electrocatalysis as a new working technique in the research group in recent years. We are applying this for the activation of small molecules.



Literatur

- [1] a) P. Hasche, M. Joksch, G. Vlachopoulou, H. Agarwala, A. Spannenberg, T. Beweries, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 676-680;
b) G. Vlachopoulou, S. Möller, J. Haak, P. Hasche, H. J. Drexler, D. Heller, T. Beweries, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 6292-6295.
- [2] a) F. Anke, D. Han, M. Klahn, A. Spannenberg, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 6843-6847;
b) M. Trose, M. Reiß, F. Reiß, F. Anke, A. Spannenberg, S. Boye, A. Lederer, P. Arndt, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 12858-12862;
c) D. Han, F. Anke, M. Trose, T. Beweries, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 380, 260;
d) R. Knitsch, D. Han, F. Anke, L. Ibing, H. Jiao, M. R. Hansen, T. Beweries, *Organometallics* **2019**, 38, 2714-2723.
- [3] L. Dura, M. Wächter, S. Kupfer, J. Kübel, J. Ahrens, S. Höfler, C. Cidarer, M. Bröring, B. Dietzek, T. Beweries, *Inorganics* **2017**, 21-38.

Kooperationspartner

Prof. Dr. Michael Hansen, WWU Münster
Prof. Dr. Martin Bröring, TU Braunschweig
PD Dr. Alben Lederer, IPF Dresden



Prof. Dr. Detlef Heller

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-183
detlef.heller@catalysis.de

Mechanismen der homogenen Katalyse

Mit Beginn des Jahres wurde diese Themengruppe in den Bereich *Koordinationschemische Katalyse* eingegliedert. Basierend auf der langjährigen Expertise der Gruppe auf dem Gebiet der mechanistischen Untersuchungen von homogenen Katalysen, besonders Rhodium-katalysierter Hydrierungs- und C-C-Kupplungsreaktionen, erfolgte in den letzten Jahren die weitere Vertiefung dieser Arbeiten sowie themenübergreifend die Betrachtung neuer Aspekte der Koordinationschemie des Rhodiums. Weiterhin wurden in einer Reihe von Kooperationen mit industriellen Partnern wichtige Beiträge zur Verbesserung großtechnischer Prozesse sowie zur Synthese hochspezieseller Übergangsmetallkatalysatoren geleistet.

Koordinationschemie und Katalyse des Rhodiums

Die Basis für unsere Arbeiten bildet die langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie des Rhodiums^[1]. So wurden u. a. in Kooperation mit der Gruppe Hapke (LIKAT, JKU Linz) Rhodium-Ammoniak-Komplexe erfolgreich als Präkatalysatoren in der Cyclotrimerisierung von Alkinen getestet. Dabei zeigen diese Komplexe verglichen mit üblicherweise eingesetzten Rhodium-Diolefin-Systemen den Vorteil, dass keine vorherige Hydrierung zur Aktivierung vonnöten ist. In Zu-

sammenarbeit mit der Gruppe *Katalyse später Übergangsmetalle* wurden erstmalig Rhodium-Pinzettenkomplexe mit PSCSP-Liganden dargestellt und hinsichtlich ihrer Bildung näher untersucht. Verglichen mit bereits seit längerer Zeit in der Literatur bekannten POCOP-Systemen sind diese neuen Komplexe durch C-H-Aktivierung am Prä-Liganden bei Raumtemperatur zugänglich. In ersten weiterführenden Arbeiten konnten solche Komplexe auch erfolgreich in der Dehydropolymerisation von Amin-Boran-Addukten getestet werden^[2].

Gemeinsam mit der Gruppe Breit (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg) wurden im Rahmen eines DFG-Projekts mechanistische Aspekte der Rhodium-katalysierten propargylichen C-H-Aktivierung untersucht^[3]. Dabei gelang es, den bislang angenommenen Reaktionsmechanismus durch Kombination von spektroskopischen, kinetischen und komplexchemischen Untersuchungen zu verfeinern und so Vorschläge zur effizienteren Gestaltung des Reaktionsprotokolls zu machen. So konnte zum ersten Mal experimentell bewiesen werden, dass während der Rhodiumkomplex-katalysierten Addition von Benzoesäure an 1-Octin eine Katalysatordeaktivierung stattfindet. Die katalytisch inaktive Spezies konnte als σ -Vinylkomplex identifiziert und umfassend mittels Röntgenkristallstrukturanalyse, NMR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert werden^[4]. Diese Arbeiten werden in den kommenden Jahren im Rahmen eines kürzlich verlängerten DFG-Projekts mit der Gruppe Breit fortgesetzt.

Kooperationen mit industriellen Partnern

Die von uns im Rahmen einer Industriekooperation (Hansen & Rosenthal, Hamburg) gewonnenen Erkenntnisse zur heterogen-katalysierten Hydrierung verschiedener Modellverbindungen polyzyklischer Aromaten sowie praktischer Schnitte mit dem Ziel der Reduktion des Gehalts schwer hydrierbarer Verbindungen wie Benzo[a]pyren unter die Kennzeichnungspflicht wurden kürzlich erfolgreich in den industriellen Pilotmaßstab überführt. Alternativ wird in der Gruppe die Verringerung des Gehalts solcher Verbindungen durch selektive Extraktion erfolgreich untersucht. Weiterhin bearbeiten wir in einer Kooperation mit Lanxess Organometallics (ehemals Chemtura, Bergkamen) die Optimierung der Synthese von Metallocenkatalysatoren durch Hydrierung.



Mechanisms in homogeneous Catalysis

As of 2017 this research group became a part of the research department Coordination chemistry and catalysis. Based on long-standing expertise in mechanistic investigations of homogeneous catalytic processes, especially of rhodium catalysed hydrogenation and C-C bond formation reactions, the group has further studied these research areas. In a joint project within the research department new aspects of coordination chemistry of rhodium were addressed. Additionally, we have worked together with industrial partners and made valuable contributions to improve both, large-scale processes as well as the synthesis of highly specialised transition metal catalysts.

Coordination chemistry and catalysis of rhodium

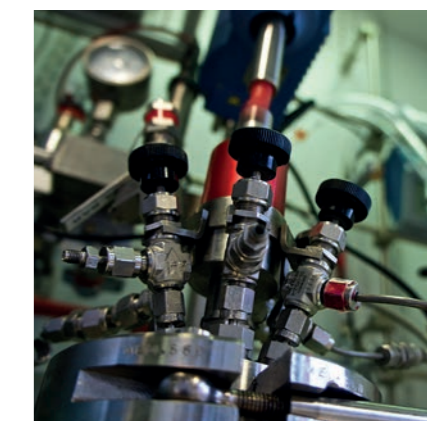
Research in our group is built on extensive expertise on various aspects of organometallic chemistry of rhodium complexes^[1]. Among other examples, we have cooperated with the Hapke group (LIKAT, JKU Linz) to show that rhodium ammonia complexes can be used as precatalysts in alkyne cyclotrimerisation reactions. Compared to commonly used rhodium diolefin precatalysts, these complexes do not require previous hydrogenation for activation. In cooperation with the group Catalysis of late transition metals we have for the first time prepared a series of rhodium pincer complexes with PSCSP ligands and thoroughly studied their formation. Compared to well-known related POCOP systems, these sulfur containing complexes can be formed by C-H activation at the ligand precursor even at room temperature^[2]. Preliminary catalytic tests have shown that these systems can be used as catalysts for amine borane dehydropolymerisation^[2].

Together with the Breit group (Albert-Ludwigs-Universität Freiburg) we have studied mechanistic aspects of rhodium catalysed propargylic C-H activation, funded by the DFG^[3]. Within this project, we have refined a proposed reaction mechanism through a combination of spectroscopic, kinetic and preparative organometallic techniques and suggested a new, improved reaction protocol. We have for the first time shown experimentally that during rhodium complex catalysed addition of benzoic acid to 1-octyne catalyst deactivation occurs to form a σ -vinyl complex which could be identified and characterised by X-ray analysis, NMR- and Raman spectroscopy^[4]. Together with the Breit group these studies will be extended in the future as part of a renewed DFG project.



Cooperations with industrial partners

In cooperation with Hansen & Rosenthal (Hamburg) we have studied heterogeneous catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic model compounds and real samples with the aim to reduce the amount of compounds that are difficult to hydrogenate below a level that requires further labelling. Results of these investigations were transferred into the industrial pilot scale recently. Alternatively, we are studying the removal of such compounds by selective extraction methods. Furthermore, together with Lanxess Organometallics (formerly Chemtura, Bergkamen) we are working on the optimisation of the synthesis of metallocene catalyst by hydrogenation.



Literatur

- [1] a) A. König, C. Fischer, C. Selle, H.-J. Drexler, W. Baumann, E. Alberico, D. Heller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2040-2047;
b) I. Thiel, M. Horstmann, P. Jungk, S. Keller, F. Fischer, H.-J. Drexler, D. Heller, M. Hapke, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 17048-17057;
c) A. Mannu, H.-J. Drexler, R. Thede, M. Ferro, W. Baumann, J. Rüger, D. Heller, *J. Organomet. Chem.* **2018**, 871, 178-184.
- [2] a) G. Vlahopoulou, S. Möller, J. Haak, P. Hasche, H. J. Drexler, D. Heller, T. Beweries, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 6292-6295;
b) J. Haak, Masterarbeit, Universität Rostock, **2018**.
- [3] U. Gellrich, A. Meißner, A. Steffani, M. Kähny, H.-J. Drexler, D. Heller, D. A. Plattner, B. Breit, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1097-1104.
- [4] S. Möller, Dissertation, Universität Rostock, **2018**.

Kooperationspartner

Prof. Dr. Bernhard Breit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Prof. Dr. Marko Hapke, LIKAT, JKU Linz
Dr. Christian Fischer, PD Dr. Richard Thede, Universität Greifswald
Lanxess Organometallics, Bergkamen
Hansen & Rosenthal, Hamburg

03.2 Hydrierungen und Hydroformylierungen

03.2 Hydrogenations and Hydroformylations



Prof. Dr. Armin Börner

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 1281-202
armin.boerner@catalysis.de

Forschungsbereich im Überblick

Homogen katalysierte Hydrierungen und Hydroformylierungen spielen eine wichtige Rolle bei vielen Synthesen in der chemischen und pharmazeutischen Chemie, sowie bei der Herstellung von Geruchsstoffen und Agrochemikalien. Insbesondere die Hydrierung kann als eine der am weitesten verbreiteten chemischen Transformationen zur Herstellung von Alkanen, Alkoholen und Aminen aus unterschiedlichsten Ausgangsprodukten angesehen werden. Die Hydroformylierung ist eine wichtige Reaktion zur Umwandlung von Alkenen in Aldehyde, wobei letztere wiederum wichtige Edukte für weiterführende Transformationen (z. B. zu Alkoholen, Carbonsäuren, Aminen etc.) sind. Ein besonderer Vorteil homogener Reaktionsführung ergibt sich aus dem hohen Potential zur Steuerung von Chemo-, Regio- und Stereoselektivität der chemischen Umsetzung. Die Herstellung von enantiomerenreinen Produkten durch asymmetrische Hydrierung stellt einen besonderen Schwerpunkt des Bereiches dar.

Im Bereich existiert eine über 25jährige Expertise auf beiden Gebieten. Dabei werden alle Aspekte moderner Katalyseforschung berücksichtigt, wie z. B. Synthese von Substraten und Liganden, Synthese und vollständige Charakterisierung (^{103}Rh -NMR-, *in situ* HP-NMR-, *in situ* HP-IR- und *in situ* UV/Vis-Spektroskopie, einschließlich Spektrenentfaltungsprogramme) von Präkatalysatoren und Katalysatoren, Stabilitätsuntersuchungen von Liganden und Komplexen, DFT-Rechnungen und kinetische Untersuchungen. Es stehen für die Reaktionen unter Normal- und erhöhtem Druck (bis 200 bar) Autoklaven unterschiedlichem Volumens, einschließlich zwei Parallelreaktoren mit jeweils 8 Einzelautoklaven zur Verfügung. Ein Up-scaling bis zu 600 l ist in Kooperation mit einem ständigen Industriepartner möglich. Totalsynthesen, z. B. im Rahmen von Patentumgehungsverfahren, von bis zu 20 Reaktionsstufen unter Einbeziehung von Hydrier- bzw. Hydroformylierungsschritten werden ebenfalls durchgeführt. Seit einiger Zeit werden auch heterogen katalysierte Reaktionen und Biokatalysen untersucht. Grundlagenuntersuchungen der letzten beiden Jahre betrafen insbesondere die Entwicklung und Anwendung von synthesesegafreien Carbonylierungsreagenzien. Weiterhin wurde das Metall-Leaching aus Polystyrol-basierten Rhodium-Katalysatoren untersucht.

In enger Zusammenarbeit mit der Industrie entwickeln wir anwendungsfähige Detaillösungen, die auf die Katalysatorsubstitution oder die Verfahrensentwicklung abzielen. Insbesondere der Zersetzung von homogenen Hydroformylierungskatalysa-

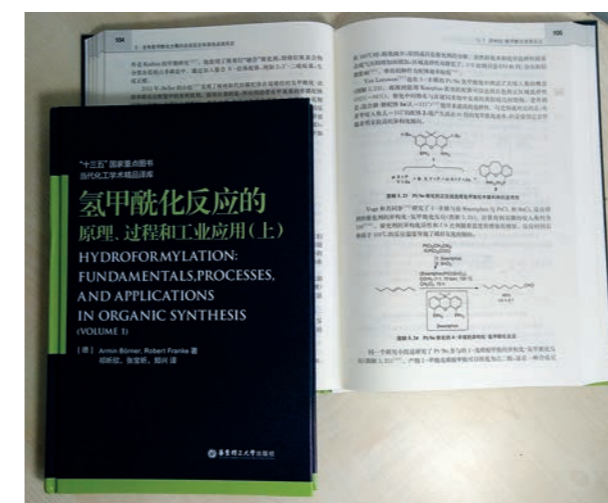
toren wurde ein breiter Raum eingeräumt. Als analytische Untersuchungsmethoden dienen dazu NMR- und IR-Spektroskopie. Insbesondere die *in situ*-IR-HP-Spektroskopie gekoppelt mit einem speziell entwickelten mathematischen Verfahren zur Spektrenentfaltung (PCD) erwies sich als wertvolles Hilfsmittel, um detaillierte Kenntnisse über die Reaktionen unter katalytischen Bedingungen zu erlangen.

Zu unseren Kooperationspartnern zählen in den vergangenen beiden Jahren Evonik (Marl), Miltitz-Aromatics GmbH (Bitterfeld-Wolfen), BASF SE (Ludwigshafen), Firmenich S. A. (Genf, Schweiz), Shanyang Gold Jyouki Technology Ltd. und Zhejiang Kangmu Pharmaceutical Co. Ltd. (beide China).

In Kooperation mit der BASF SE wurde eine neue Ligandklasse (P*-Xantphos) entwickelt und für die technische Herstellung von enantiomerenreinem Menthol untersucht. Ein neues festes und somit gut dosierbares Carbonylierungsreagenz, das im Bereich entwickelt wurde, wird nun von Sigma Aldrich vermarktet. Mithilfe der FengTecEx GmbH (Darmstadt) wurde ein Glasgerät kommerzialisiert, was die sukzessive Freisetzung von Reagenzien während der katalytischen Reaktion erlaubt. Im Rahmen eines Bmbf-Projektes wurde ein heterogener Rhodium-Phosphinkatalysator synthetisiert, der in einem 10L-Pilotreaktor bei Miltitz-Aromatics GmbH für die Hydroformylierung genutzt wurde und bis zu sechsmal ohne Aktivitäts- und Selektivitätsverlust rezykliert werden konnte. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden mehr als 15 Patente zusammen mit den Industriepartnern angemeldet.

Der Forschungsbereich gliedert sich in die drei Themenbereiche:

- Asymmetrische Hydrierung
- Hydroformylierung
- Katalyse zu Heterocyclen



An Overview of the Department's Activities

Homogeneously catalyzed hydrogenations and hydroformylations play an important role in a number of synthetic routes in the chemical and pharmaceutical industry, as well for the preparation of synthetic fragrances, odours and agrochemicals. In particular the hydrogenation can be considered as one of the most versatile methods for the preparation of alkanes, alcohols and amines starting from different educts. The hydroformylation is an important reaction for the transformation of alkenes into aldehydes. The latter represent an important starting material for the preparation of other functionalized compounds (alcohols, carboxylic acids, amines etc.). A particular advantage of homogeneous catalysts lies in their high potential to run the reaction in a highly chemoselective, regioselective and stereoselective manner. The production of enantiomerically pure compounds is an important field of activity in the department. In the department we have ca. 25 years of experiences in both areas. All aspects of modern catalysis research are considered, e.g. synthesis of substrates and chiral ligands, synthesis and comprehensive characterization ($^{103}\text{Rh-NMR}$ -, in situ HP-NMR -, in situ HP-IR - and in situ UV/Vis -spectro-

pic, including spectra deconvolution programs) of precatalysts and catalysts, investigation of stability of ligands and catalysts, DFT- and kinetic investigations. Reactions can be investigated under normal as well as under enhanced pressure (till 200 bar), including the use of 2 parallel pressure devices each hosting 8 mini autoclaves. Up-scaling by up to 1000 l can be performed in collaboration with a permanent partner of the industry.

Basic research of the last two years concerned the development and application of synthesis gas free carbonylation reagents. In addition, the metal leaching of polystyrene based rhodium catalysts was studied.

Besides these activities, strategies based on multi-step synthesis employing hydrogenation or hydroformylation steps are developed in order to bypass existing patents. Since some years also heterogeneously catalysed reactions are under investigations. In close collaboration with the industry practicable solutions are developed, targeting catalyst improvement, catalyst substitution or the creation of entirely new approaches. In the last two years cooperations have been successfully carried out with Evonik (Marl), Miltitz-Aromatics GmbH (Bitterfeld-Wolfen), BASF SE (Ludwigshafen), Firmenich S.A. (Genf, Schweiz), Shanyang Gold Jyooki Technology Ltd. and Zhejiang Kangmu Pharmaceutical Co. Ltd. (both China).

In collaboration with BASF SE a new class of ligands, P^* -Xantphos, was developed and tested in the technical synthesis of enantiopure menthol. A new solid and thus well dosed carbonylation reagent was disclosed and is now commercialized by Sigma Aldrich. With FengTecEx GmbH (Darmstadt) a glass device was developed which allows the successive liberation of reagents during catalytic reactions. In the framework of a Bmbf project a heterogeneous rhodium phosphine catalyst was synthesized and employed in a 10L pilot plant at Miltitz-Aromatics GmbH for the regioselective hydroformylation. The catalyst could be used ca 6 times without any loss of activity or selectivity.

Literatur

- [1] Z. Yin, X.-F. Wu, *Org. Proc. Res. Dev.* **2017**, 21, 1869-1871.
- [2] J. Holz, K. Rumpel, A. Spannenberg, R. Paciello, J. Jiao, A. Börner, *ACS Catal.* **2017**, 7, 6162-6169.
- [3] J. Holz, S. Doerfelt, A. Börner, *Adv. Synt. Catal.* **2017**, 359, 4379-4387.
- [4] K. Dong, X.-F. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 5399-5401.
- [5] Z. Wang, Z. Yin, X.-F. Wu, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 15026-15029.
- [6] Y. Li, H. Hu, X.-F. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 172-194.
- [7] Y. Li, Z. Wang, X.-F. Wu, *ACS Catal.* **2018**, 8, 738-741.
- [8] J.-B. Peng, X.-F. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 1152-1160.
- [9] F.-P. Wu, J.-B. Peng, X. Qi, J. Ying, X.-F. Wu, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 3412-3417.
- [10] Z. Yin, J. Rabeah, A. Brückner, X.-F. Wu, *ACS Catal.* **2018**, 8, 10926-10930.

Bücher

- [1] X.-F. Wu, *Transition Metal-Catalyzed Benzofuran Synthesis*, Elsevier, 2017.
- [2] X.-F. Wu, *Solvents as Reagents in Organic Synthesis: Reactions and Applications*, Wiley-VCH, 2017.
- [3] Chinesische Übersetzung von A. Börner, R. Franke, *Hydroformylation. Fundamentals, Processes, and Applications in Organic Synthesis. Volume 1 and 2*, Wiley-VCH, Weinheim, 2016: 氢甲酰化反应的原理, 过程和工业应用 (上, 下), East China University of Science and Technology Press (ECUSTP, Shanghai), 2018.

The department is divided into three topics:

- Asymmetric hydrogenation
- Hydroformylation
- Catalysis to heterocycles





Dr. Jens Holz

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-150
jens.holz@catalysis.de

Asymmetrische Hydrierungen

Zusammenfassung

Im Berichtszeitraum standen Arbeiten zur Etablierung von Synthesewegen für die Darstellung einer umfangreichen Bibliothek von P-chirogenen Diphosphin-Liganden im Vordergrund. Anschließend erfolgten Untersuchungen zu deren Anwendung in asymmetrischen Reaktionen. Diese ursprünglich aus einer Zusammenarbeit mit der Miltitz Aromatics GmbH (Bitterfeld/Wolfen) resultierenden Arbeiten wurden nun in Zusammenarbeit mit BASF SE fortgesetzt und abgeschlossen. In zuletzt durchgeführten Untersuchungen wurde die thermische Stabilität dieser chiralen Verbindungen (Racemisierung/Epimerisierung) geprüft.

Parallel dazu wurde in zwei weiteren Projekten die Synthese von neuartigen Pincer-Liganden untersucht. Diese werden als Co-Katalysatoren für die Synthese von Duftstoffen zum Einsatz kommen. Kooperationspartner ist in diesen Projekten FIRMENICH SA (Schweiz), einer der bedeutendsten Aromen- und Geruchsstoffhersteller weltweit. Mit dem gleichen Partner erfolgt eine weitere, mittlerweile sehr erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet von Carbonylierungsreaktionen.

Einzelne Aspekte

Aus den positiven Ergebnissen der Rhodium-katalysierten Hydrierung von Neral bzw. Geranial zum Citronellal mit achiralen Xantphos- und DPEphos-Liganden ohne Anwesenheit des im BASF-Prozess

verwendeten toxischen Kohlenmonoxids^[1] sollte diese Reaktion ursprünglich mit den P-stereogenen Vertreter dieser Bisphosphin-Liganden (ca. 60 verschiedene Vertreter wurden dargestellt) erprobt werden. Leider betrug die erzielte Enantioselektivität nur maximal 30%. In anderen stereoselektiven Reaktionen, wie bei der asymmetrischen Hydrierung von Isophoron bzw. der Palladium-katalysierten asymmetrischen Alkylierung konnten Enantioselektivitäten bis zu 96% bei vollständigen Umsätzen erzielt werden^[2]. Als effektivste Liganden stellten sich diejenigen heraus, deren P-Aryl-Gruppen in ortho-Position und damit in räumlicher Nähe zum stereogenen Phosphoratom substituiert sind. Einige Vertreter dieser Liganden sind in Bild 1 in dargestellt.

In nachfolgenden Untersuchungen zeigte sich, dass diese Bis(triarylphosphin)-Verbindungen während der Lagerung bei Raumtemperatur im Verlauf der Wochen und Monate einer Epimerisierung unterliegen. Das bedeutet, es kommt allmählich zur Bildung der meso-Verbindungen bzw. des anderen Enantiomers durch Inversionsprozesse an den stereogenen P-Atomen. Da es bisher für diese Substanzklasse keine experimentellen Untersuchungen gab, haben wir exemplarisch erstmalig das Inversionsverhalten von P-chiralen Triarylphosphinen untersucht^[3]. Die Untersuchungen zum Verlauf der Inversion in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur zeigten, dass die Inversionsbarriere im Vergleich zu den Alkyldiarylphosphinen bereits deutlich erniedrigt ist (s. Bild 2) und dass somit schon bei Raumtemperatur die Langzeitstabilität deutlich eingeschränkt ist (Halbwertszeiten zwischen 30 und 240 Tagen). Dies zieht vor allem Konsequenzen für die Aufbewahrung und die Nutzung dieser Verbindungen als Liganden in Reaktionen bei erhöhten Temperaturen nach sich.

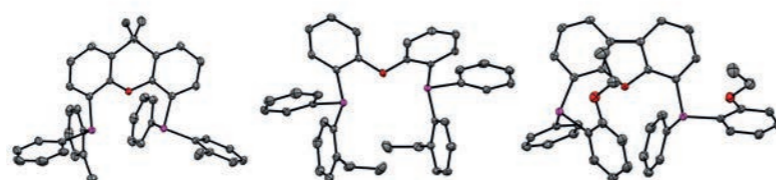


Figure 1. Three examples of molecular structures from X-ray crystal structure analysis, each with (S)-chirality at the stereogenic P atoms (a: PPh(2-Me-Ph)-Xantphos, b: PPh(2-Et-Ph)-DPEphos, c: PPh(2-EtO-Ph)-DBFphos).

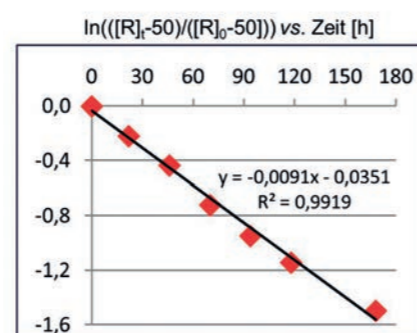
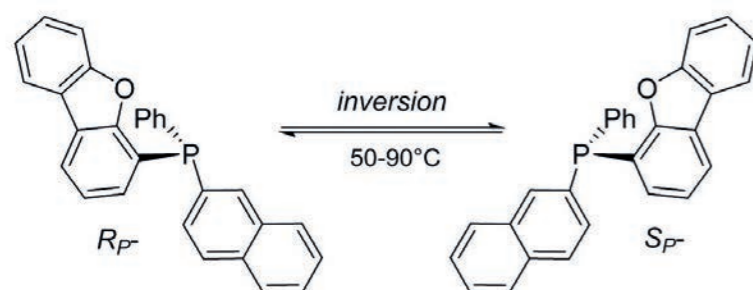


Figure 2. Inversion of (R)-Dibenzo[b,d]furan-4-yl(2-naphthyl)(phenyl)phosphin at 50°C; inversion barrier $\Delta G_{inv}^\ddagger = 115.9$ kJ/mol and half-life $\tau_{1/2} = 76.2$ h.

Asymmetric Hydrogenations

Summary

During the period under review, the work focused on the establishment of synthetic routes for the preparation of an extensive library of P-chirogenic diphosphine ligands. Subsequently, investigations were carried out on their application in asymmetric reactions. These works, which were originally the result from a collaboration with Miltitz Aromatics GmbH (Bitterfeld/Wolfen), have now been continued and completed in cooperation with BASF SE. In recent studies, the thermal stability of such chiral compounds (racemization/epimerization) was tested.

In parallel, the synthesis of novel pincer ligands was investigated in two further projects. These will be used as co-catalysts for the synthesis of fragrances. The cooperation partner in these projects is the FIRMENICH SA (Switzerland), one of the world's leading manufacturers of flavors and fragrances. With the same partner another, now very successful cooperation in the field of carbonylation reactions takes place.

Detailed results

From the positive results of the rhodium-catalyzed hydrogenation of neral or geranial to citronellal with achiral Xantphos and DPEphos ligands without the presence of the toxic carbon monoxide used in the BASF process^[1], this reaction should have been realized with the P-stereogenic representatives of this bisphosphine ligands (about 60 different representatives were prepared). Unfortunately, only enantioselectivities up to a maximum of 30% were observed. In other stereoselective reactions, such as asymmetric hydrogenation of isophorone and palladium-catalyzed asymmetric alkylation, enantioselectivities of up to 96% were achieved with complete conversion^[2]. The most effective ligands have been found to be those whose P-aryl groups are substituted in the ortho position and thus in the vicinity of the stereogenic phosphorus atom. Some representatives of these ligands are shown in Figure 1.

Subsequent studies revealed that these bis(triarylphosphine) compounds undergo to epimerization during storage at room temperature over the weeks and months. This means that the meso compounds or the other enantiomer are gradually formed by inversion processes on the stereogenic P-atoms. Because there were no experimental studies for this substance class, we have investigated the inversion behavior of P-chiral triarylphosphine for the first time^[3]. Investigations on the course of inversion as a function of time and temperature showed that the inversion barrier is already significantly lower than that of alkyldiarylphosphines (see Figure 2), and that long-term stability is already clearly limited even at room temperature (half-lives between 30 and 240 days). This has consequences for the storage and the use of these compounds as ligands in reactions at elevated temperatures.



Literatur

- [1] J. Holz, S. Doerfelt, A. Boerner, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 4379-4387.
- [2] a) J. Holz, K. Rumpel, R. Paciello, A. Börner (BASF SE), P-chirale Phosphinliganden und deren Verwendung zur asymmetrischen Synthese, EP 16168649 (**06.05.2016**) und EP 16174225.9 (**13.06.2016**),
b) J. Holz, K. Rumpel, A. Spannenberg, R. Paciello, H. Jiao, A. Börner, *ACS Catal.* **2017**, 7, 6162-6169.
- [3] J. Holz, H. Jiao, M. Gandelman, A. Börner, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 2984-2994.



Dr. Detlef Selent

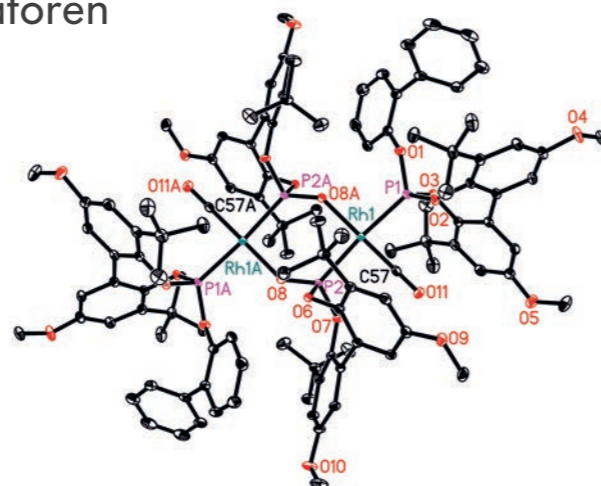
Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-169
detlef.selent@catalysis.de

Neue Hydroformylierungskatalysatoren

Im Thema *Neue Hydroformylierungskatalysatoren* widmen wir uns der homogen und heterogen durch Übergangsmetalle katalysierten Umsetzung doppelbindungsisomerer Olefine unterschiedlicher C-Zahl zu Aldehyden, als auch anderen Reaktionswegen zur effektiven Verwertung ungesättigter Substrate. In der Hydroformylierungsreaktion kommen dabei „klassische“, auf Rhodium basierende Katalysatorsysteme und andere, zur Bildung von Hydridocarbonylkomplexen befähigte Metalle zum Einsatz. Die potentielle Anwendung neuer Katalysatoren erstreckt sich dabei vom großtechnischen Bereich bis hin zur Riech- und Wirkstoffsynthese. Ein Schwerpunkt der Arbeiten ist die Synthese schutzrechtsfreier Phosphorverbindungen, welche eine wichtige Rolle als Kokatalysator spielen. Dieses Teilthema wurde durch die Einbindung von Herrn Dr. Zhang gestärkt. In ausgewählten Fällen erfolgt ein detailliertes Studium zu den Bedingungen der Katalysatorbildung, seiner Struktur und seinem Verhalten in Gegenwart des Olefins unter Reaktionsbedingungen. Das Themengebiet ist gekennzeichnet durch Kontinuität in Forschung und Methodenentwicklung, wobei die Erweiterung des know-how's bezüglich homogen und heterogen katalysierter Reaktionen, welche in Gegenwart komprimierter Gase ablaufen, Vorrang hat.

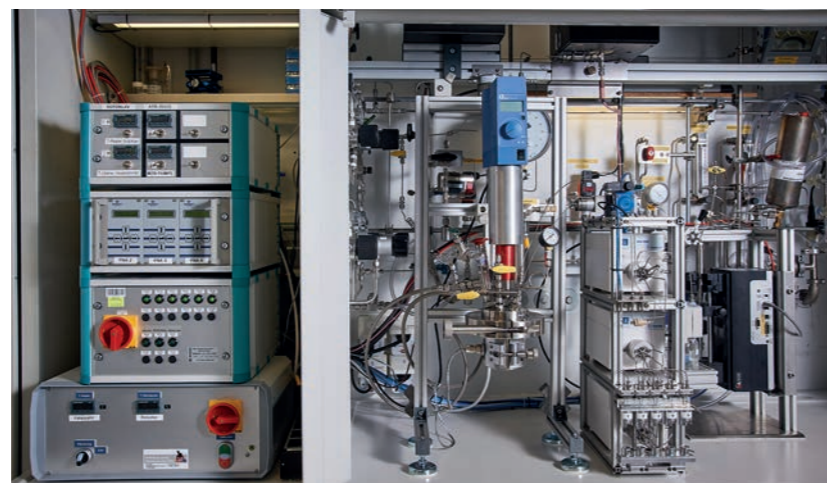
Trotz erfolgreicher großindustrieller Anwendung sind viele Details zur Beziehung zwischen Struktur und Wirkung von Hydroformylierungskatalysatoren, einschließlich ihrer Stabilität, bis heute nicht bekannt. Durch systematische Strukturvariationen von Liganden und durch in situ HP-FTIR (HP = high pressure) und HP-NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie online Probenahme wird bei uns versucht, zur kinetisch-mechanistisch korrekten Beschreibung dieser Reaktion beizutragen. Herr Dr. Kubis hat sich u.a. darauf spezialisiert, die während der Umsetzung des Olefins in sub-milimolarer Konzentration auftretenden Metallkomplexe zu identifizieren und zeitaufgelöst zu quantifizieren. Als unverzichtbare Voraussetzung für detaillierte Aussagen hat sich die Kombination von



wohlüberlegtem Design der HP-FTIR-spektroskopischen Untersuchungen mit einer auf geeigneten mathematischen Methoden beruhenden Spektralanalyse erwiesen. Die Weiterentwicklung und Nutzung des gesamten analytisch-methodischen Repertoires für katalysierte Druckreaktionen ist deshalb besonders geprägt von einer kontinuierlichen Interaktion mit der Gruppe von Herrn Prof. Dr. Neymeyr, Lehrstuhl für Numerische Mathematik und dem Leiter des Bereiches Analytik des LIKAT, Herrn PD Dr. Baumann.

Auf die im Themengebiet neue Untersuchung kontinuierlich betriebener, heterogen katalysierter Hydroformylierungen konzentrierte sich die vom Bundesforschungsministerium geförderte Dissertation von Herrn MSc König. In zwei weiteren Dissertationen beschäftigen sich Frau MSc Kloß und Herr MSc Behrens u. a. mit speziellen Phosphitsynthesen, Untersuchungen zur Ligandenstabilität und mit der Verwertung von Substraten, welche nachhaltig aus Biomasse gewonnen werden können.

Seit dem Jahr 2017 können wir auf über 20 Jahre kontinuierliche Zusammenarbeit mit der Evonik Industries AG zurückblicken. Diese Kooperation wirkt sich vorteilhaft auf die Ausweitung und die Schärfung unserer Kompetenz in den beschriebenen Arbeitsfeldern aus. Unsere Arbeiten zur Katalysatorentwicklung für die Hydroformylierungsreaktion induzierten 8 Patentanmeldungen durch den Industriepartner in den Jahren 2017/2018.



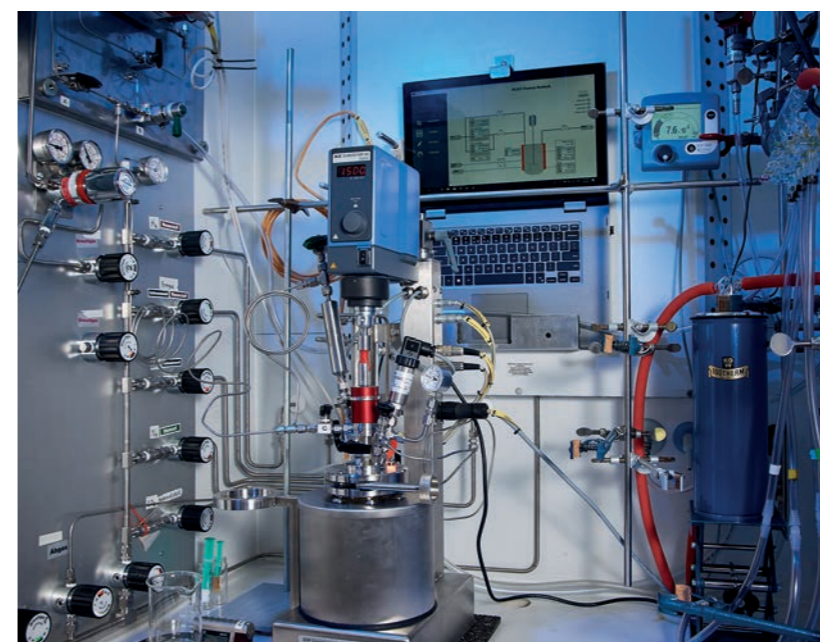
New Catalysts for Hydroformylation Reactions

Within the topic *New Catalysts for Hydroformylation Reactions* we do investigate the homogeneously as well as heterogeneously transition metal-catalyzed reaction of olefins by using different transition metals. The intended usage of the catalysts does range from the commodities scale down to kilogram syntheses of drug precursors and perfume components. One core area of our work is the synthesis of novel phosphorus compounds which are potentially useful as co-catalysts. Furthermore, the formation, behaviour, and the stability of selected catalysts is studied in detail. Within the last years we've been very successful in the continuation of our research and have established highly sophisticated in situ analytical methodology for reactions including compressed gaseous substrates.

Because several essential facets of transition metal carbonylation reactions are still not well-studied, we try to acquire essential details which allow for a better perception of this reaction type. This is primarily done by in situ HP-FTIR (HP = high pressure) and HP-NMR-spectroscopic investigations and by on-line sampling for GLC. We identify and track quantitatively organometallic complexes which may form in low concentrations and vanish during olefin conversion. The combination of a smart experimental design with appropriate mathematical treatment of FTIR spectroscopic data

is indispensable for a reliable description of the microkinetics. Our cooperation with the group of Prof. Klaus Neymeyr, professorship of Mathematics at the University of Rostock, has contributed to the development of new and powerful tools for chemometric analysis.

A major part of our work is connected to the long-term industrial partner Evonik Industries AG. This cooperation lasts now for more than 20 years. It helped us with further developing our competency in the above-mentioned scientific areas. Results of the work directed to the development of new catalysts were chosen by Evonik to file eight patent applications in 2017/2018.



Literatur

- [1] G. Morales-Torres, S. Behrens, D. Michalik, D. Selent, A. Spannenberg, S. Luehr, K. M. Dybala, R. Franke, A. Börner, *ChemistryOpen* **2017**, 6, 247-253.
- [2] D. Selent, H.-J. Drexler, *IUCrData* **2017**, 2, x170205.
- [3] H. Schroeder, M. Sawall, C. Kubis, A. Juerß, D. Selent, A. Braecher, A. Börner, R. Franke, K. Neymeyr, *Chemometr. Intell. Lab.* **2017**, 163, 55-63.
- [4] G. Boeck, T. Peppel, D. Selent, A. Schulz, *Nachr. Chem.* **2017**, 65, 1030-1033.
- [5] M. Sawall, A. Moog, C. Kubis, H. Schroeder, D. Selent, R. Franke, A. Braecher, A. Börner, K. Neymeyr, *J. Chemometr.* **2018**, 32, e3012.
- [6] J. Steinbauer, C. Kubis, R. Ludwig, T. Werner, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, 6, 10778-10788.
- [7] B. Cornils, A. Boerner, R. Franke, B. Zhang, E. Wiebus, K. Schmid in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Three Volumes, Third Edition* edited by Boy Cornils, Wolfgang A Herrmann, Matthias Beller, Rocco Paciello, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2018**, 1, 23-90. Hydroformylation.

Kooperationspartner

Prof. Dr. R. Franke, EVONIK Industries AG, Marl
Prof. Dr. K. Neymeyr, Institut f. Mathematik, Universität Rostock
Projektpartner im BMBF-Verbundprojekt „KATAPLASMA“

Projektpartner im Projekt der WGL: „Lävulinsäure und Furfural als Plattformchemikalien“
Prof. Dr. R. Ludwig, Institut f. Chemie, Universität Rostock
DI M. Sperner, Warnow-Hydraulik GmbH, Rostock-Bentwisch



Dr. Xiao-Feng Wu

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-343
xiao-feng.wu@catalysis.de

Katalyse zu Heterocyclen

In diesem Thema werden neue Carbonylierungsmethoden für die Synthese von Heterocyclen entwickelt. Als Katalysatoren kommen homogene als auch heterogene Metallverbindungen zum Einsatz. Die Reaktion gelingt sogar in vielen Fällen ohne die Verwendung von Metallen. Auf der Basis dieser Reaktionen können wir CO in zahllose organische Substrate einbauen. Im Allgemeinen basiert unser Forschungsansatz auf folgenden Prämissen:

- Abfangen von CO mittels Substraten, die vorher mit Metallen aktiviert wurden (organische Halogenide, C-H Bindungen)
- Abfangen von CO mittels Radikalen (Kohlenstoff- und Stickstoffradikale)
- Abfangen von CO mittels Anionen (Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelanionen).

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden im Berichtszeit ca. 80 Publikationen in international angesehenen Journals veröffentlicht. Zusätzlich wurden 6 Patente angemeldet und 3 Bücher veröffentlicht.

Auf der anderen Seite wird im Rahmen der angewandten Forschung am LIKAT die Kommerzialisierung von Verfahren, Methoden und Produkten angestrebt. So wurde beispielsweise 2018 das stabile und effiziente CO-Surrogat „TFBen“ durch den Chemikalienhändler Sigma-Aldrich in den Vertrieb übernommen. Gleichzeitig wurde die breite Anwendungsbreite des neuen Reagenzes in zahlreichen Publikationen dokumentiert und damit zur Nachahmung empfohlen. Eine andere Überführung des gleichen Jahres betrifft eine neuartige Glasvorrichtung „In-Ex Tube“. Mit dieser Vorrichtung ist es möglich Gase wie CO, SO₂ oder H₂ *in situ* zu generieren und *in situ* einzusetzen. Die Erfindung wurde durch die FengTecEx GmbH (Darmstadt) kommerzialisiert. Neben diesen Aktivitäten auf dem deutschen Markt kooperiert der Themenbereich mit zwei großen chinesischen Firmen. Demnächst soll ein Prozess, der im Labormaßstab entwickelt wurde, up-gescaled werden.



Catalysis to Heterocycles

Within the topic we developed several new carbonylation methodologies for the synthesis of heterocycles. Catalyzed by homogeneous or heterogeneous transition metal catalysts or even in the absence of metal, carbon monoxide can be effectively installed into numerous organic substrates. In general, our carbonylation procedures are based on three basic ideas:

- Trap carbon monoxide by metal activated substrates (organic halides, C-H bonds)
- Trap carbon monoxide by radical (carbon radical and nitrogen radical)
- Trap carbon monoxide by anion (carbon anion, nitrogen anion, oxygen and sulfur anion).

Within this framework, 80 publications have been published in high rank chemistry journals. Additionally, six patents have been filled, besides three books.

On the other hand, as one of the main interests of LIKAT, we have been working on commercialization of our products as well. Our developed, stable and efficient carbon monoxide surrogate, TFBen, has been commercialized by Sigma-Aldrich. Several new carbonylation procedures with TFBen as CO source have been explored. Another product is called 'In-Ex Tube'. This tube is designed for gas related transformations. CO, SO₂, H₂ can be generated and applied in-situ. We have been working with two Chinese chemical companies as well and one of our procedures is under enlarging process.



Vorträge

May 5, 2017: Institut Européen de Chimie et Biologie (IECB), Université de Bordeaux (France), 'Carbonylative synthesis of heterocycles'
November 22-23, 2017: CADIAC meeting, Aarhus University (Denmark), 'The development of new carbonylative procedures'
January 1, 2018: Nankai University (China), 'Understanding and learning to love carbon monoxide: carbonylation'
July 9, 2018: Dalian University of Technology (China), 'Understanding and learning to love carbon monoxide: carbonylation'
July 10, 2018: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 'Understanding and learning to love carbon monoxide: carbonylation'
July 16, 2018: University of Science and Technology of China, 'Understanding and learning to love carbon monoxide: carbonylation'

Kooperationspartner

Prof. Dr. R. Franke, EVONIK Industries AG, Marl
Shanyang Gold Jyouki Technology Ltd., China
Zhejiang Kangmu Pharmaceutical Co. Ltd, China

03.3 Bioinspirierte Homo- und Heterogene Katalyse

03.3 Bioinspired Homo- and Heterogeneous Catalysis



Prof. Paul Kamer

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 1281-158
paul.kamer@catalysis.de

Forschungsbereich im Überblick

Dieser neue Bereich am LIKAT wurde Mitte des Jahres 2017 ins Leben gerufen. Die Leitung hat Prof. Paul Kamer inne, der zu diesem Zeitpunkt von der Universität St. Andrews (GB) an das Institut kam. Er übernahm zwei bereits bestehende Themengruppen. Die erste befasst sich mit heterogen-katalysierten Reaktionen in der Gasphase und entwickelte kürzlich eine neuartige Methode zur Herstellung biobasierter Nylon-Zwischenprodukte. Die zweite Themengruppe beschäftigt sich mit innovativem Ligandendesign, u. a. in Bezug auf die Selektivligomerisierung.

Paul Kamers Expertise erweitert das vielfältige Reaktionsspektrum des Bereichs um eine breite Palette homogener Übergangsmetallkatalysierter Reaktionen. Dazu gehören Hydroformylierungen, (Transfer)hydrierungen, Alken-Oligomerisierungen, CO/Alken-Copolymerisationen, Hydrocyanierungen, Alken-Metathesereaktionen, C-C- und C-X-Kupplungen und reduktive Aminierungen.^[1] Besonderes Augenmerk liegt dabei auf dem rationalen Ligandendesign auf der Basis von molekularem Modelling und der Untersuchung sterischer und elektronischer Effekte der Liganden, die wesentlich die geometrische Anordnung dieser Liganden um das Metallzentrum bestimmen. Zusätzlich geben mechanistische in-situ Studien katalytischer Reaktionen Einblick in Struktur-Aktivitätsbeziehungen dieser Liganden und unterstützen so deren Entwicklung.^[2] Weiterhin werden immobilisierte bzw. heterogene Katalysatoren im Flow-Reaktor getestet, wobei Hydrierungen und Oxidationen als anspruchsvolle Umsetzungen durchgeführt werden.

Künstliche Metalloenzyme für hocheffiziente katalytische Prozesse

Dieses Forschungsthema befindet sich am LIKAT aktuell im Aufbau. Die folgenden Beispiele zeigen dabei unsere Expertise und Herangehensweise.

Enzyme sind äußerst effiziente, aber auch äußerst selektive Katalysatoren. Deshalb gibt es nicht annähernd genug Enzyme für die katalytische Herstellung der Vielzahl benötigter Feinchemikalien. Wir funktionalisieren Proteine mit Metallkomplexen und entwickeln so „künstliche Metalloenzyme“ für eine Reihe anspruchsvoller katalytischer Umsetzungen, so z.B. Hydroformylierung, selektive Oxidationen und (asymmetrische) C-C-Bindungsknüpfungen. Künstliche Metalloenzyme vereinen die Eigenschaften homogener Katalysatoren mit der Fähigkeit von Enzymen zur molekularen Erkennung. Die hohe Substratspezifität dieser künstlichen Enzyme erlaubt es, Substrate selektiv umzusetzen, selbst bei sehr geringer Katalysatorkonzentration, wie es für Enzyme in lebenden Zellen üblich ist.

Als Highlight sei hier die Entwicklung eines künstlichen Enzyms für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung langkettiger Alkene in Wasser genannt. Das Steroid Carrier Protein type 2 (SCP-2L, Figure 1) besitzt einen langen apolaren molekularen Tunnel. Die Modifizierung des Proteins mit geeigneten Metallkomplexen (Figure 1)^[3] führte zu hocheffektiven Metalloenzymen für diese Reaktion. Damit wurde im Vergleich zum industriellen Prozess eine Beschleunigung der Reaktion um den Faktor 10^3 erreicht bei nur 35°C (statt 115°C), mit 10-100fach geringerer Katalysatorkonzentration. Eine außerordentlich hohe Selektivität zum bevorzugten linearen Aldehyd wurde mit einem einzähnigen Liganden erzielt.^[4]

Wie vielseitig dieses Konzept ist, ließ sich am Beispiel der Oxidation von Modellen für Ligninverbindungen zeigen. Dafür wurde das gleiche Protein in Kombination mit verschiedenen Co-Faktoren eingesetzt. Als besonders effektiv stellte sich dabei der Co-Faktor Eisentrispyridylamin heraus.^[5]

Von Holz und Öl zu Feinchemikalien

Die Vorräte fossiler Rohstoffe neigen sich dem Ende. Deshalb steht es außer Frage, dass wir uns natürlichen erneuerbaren Ressourcen, also Biomasse, zuwenden. Für uns zählen Lignocellulose, CO_2 , Fette, Öle und Glycerin – als Nebenprodukt der

Fettverarbeitung – zu den wichtigsten erneuerbaren Rohstoffen für die Herstellung wertvoller Chemikalien.

Lignin ist die ergiebigste Rohstoffquelle für aromatische Verbindungen. Allerdings lässt sich dessen unübersichtliche polymere Struktur nur schwer aufspalten in wohldefinierte Monomermoleküle. Wir haben deshalb eine neuartige, realistische Modellstruktur für Lignin entwickelt, die anstelle von Lignin eingesetzt werden kann, um ein grundsätzliches Verständnis katalytischer Depolymerisationsreaktionen zu erlangen.^[6]

Ungesättigte Fettsäurederivate setzen wir mittels isomerisierender Alkoxy-carbonylierung in bifunktionale, lineare Moleküle **2** (Abbildung 2) um. Die wiederum konnten in anschließender Ru-triphos-katalysierter Hydrierung in Diole **3** umgesetzt werden. In Gegenwart von Ammoniak entstehen dabei Diamine **5**. Beide, Diole **3** und Diamine **5**, sind wertvolle Monomerbausteine für biobasierte Polymere.^[7] Mit kurzkettigen Diestern **2** als Ausgangsstoffe erhielten wir interessanterweise N-heterocyclische Produkte, die nützliche Bausteine in der Pharmazeutischen Industrie sind.^[8]

Glycerin fällt in großen Mengen als preiswertes Nebenprodukt bei der Fett- und Ölverarbeitung an und hat großes Potential als C_3 Baustein für die Herstellung hochwertiger Feinchemikalien. So könnte es beispielsweise für die Herstellung biobasierter 1,3-Diole eingesetzt werden. Ausgangspunkt dieses Konzepts ist die Acetalbildung von Glycerol mit Formaldehyd. Dabei entsteht allerdings ein Isomergemisch bestehend aus 5-Hydroxy-1,3-dioxan (**6**, Abbildung 3) und 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan (**7**). Isomer **6** bietet einen potentiellen Zugang zu neuartigen „grünen“ 1,3-Diolen **8** und könnte daher zukünftig zu einer Plattformchemikalie entwickelt werden. Wir arbeiten aktuell an einer selektiven katalytischen Veresterung des zweiten Isomers **7**, um das nicht umgesetzte 5-Hydroxy-1,3-dioxan aus dem Gemisch abtrennen zu können.

An Overview of the Department's Activities

This new department at LIKAT was established in mid-2017. It is headed by Professor Paul Kamer, who at that time came from the University St. Andrews (GB) to the institute. He took over two existing research groups. The first group deals with heterogeneously-catalyzed gas-phase reactions and developed a novel route to produce bio-based Nylon intermediates recently. The second group is concerned with innovative ligand design, especially for selective oligomerizations.

lar modelling. In-depth mechanistic (in-situ) studies of catalytic reactions acquire insight in structure-activity relations. Besides the study of well-known steric and electronic ligand effects the influence of ligand geometries around the metal centre is a key issue in this research.^[2] Furthermore, Paul Kamer has expertise for the application of immobilized and heterogeneous catalysts, respectively, for demanding oxidation and hydrogenation reactions in flow reactors.

Artificial metalloenzymes for highly efficient catalytic processes

This research topic is currently being established at LIKAT. The following examples show our expertise and the resulting approach.

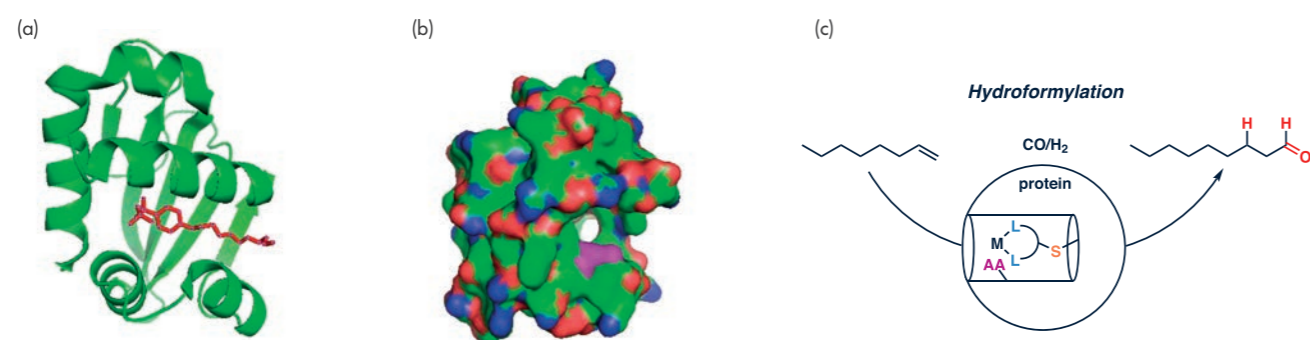


Figure 1. (a) structure of SCP-2L containing a Triton X-100 molecule (b) space filling structure of cysteine (purple residue) mutant of SCP-2L (c) concept of artificial metalloenzymes as hybrid catalysts.

Paul Kamer's expertise enriches the department with a plethora of homogeneously catalyzed reactions, such as hydroformylations, (transfer)hydrogenations, alkene oligomerizations, CO/alkene copolymerizations, hydrocyanations, alkene-metatheses, C-C and C-X coupling reactions as well as reductive aminations.^[1] An essential tool is rational ligand design assisted by molecu-

Enzymes are highly efficient catalysts but there are no enzymes for the synthesis of the many fine-chemicals that our society needs. We develop 'artificial metalloenzymes' for catalytic transformations by functionalizing proteins with metal-complexes. This way we have created a new class of highly selective catalysts for demanding transformations, such as hydroformylation, selective oxidation and (asymmetric) C-C bond forming reactions. Substrate binding by these artificial enzymes has been exploited to selectively convert substrates, even at very low concentrations, reminiscent of enzyme action in living cells.

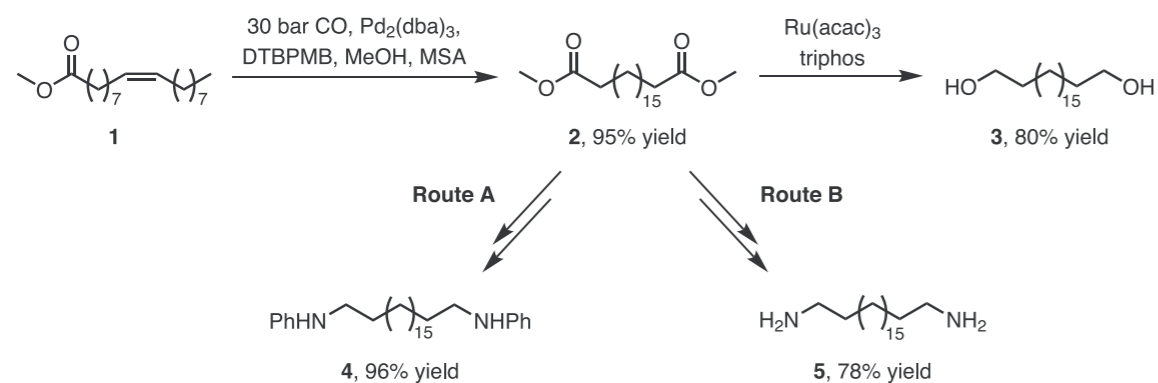


Figure 2. Methoxycarbonylation of methyl oleate, and the synthesis of polymer precursors. Route A: Synthesis of N-substituted diamine. (a) aniline, MSA, Ru(acac)₃, triphos, 10 bar H₂. Route B: Synthesis of primary diamine. (b) ammonia (aq), MSA, Ru(acac)₃, triphos, 10 bar H₂.

Highlight is the development of an artificial enzyme for the rhodium catalyzed hydroformylation of long-chained alkenes in water. Steroid Carrier Protein type 2 (SCP-2L) like from (Figure 1) contains a large apolar molecular tunnel. Modification with suitable transition metal complexes^[3] provides artificial metalloenzymes for the rhodium catalyzed hydroformylation of higher alkenes in water and we have achieved a rate acceleration of 10³ at 35 °C and 10-100 times lower catalyst concentration compared to the industrial process run at 115 °C. Moreover, the selectivity for the linear aldehyde was exceptionally high for a monochelating ligand.^[4]

The versatility of this concept was nicely illustrated by introducing different co-factors in the same protein. Conjugation of an iron trispyridylamine co-factor resulted in a highly selective catalyst for oxidation of lignin model compounds.^[5]

From wood and oils to fine chemicals

Fossil fuel based starting materials are depleting and a drastic transition to renewable natural resources (biomass) is needed. Lignocellulose, CO₂, fats and oils and glycerol, as remaining product from fat processing, are important renewable resources for the efficient production of valuable chemicals.

Lignin is the most abundant biosource of aromatic compounds but its recalcitrant polymeric structure is difficult to cleave to useful monomeric structures. Therefore, we have developed novel realistic model structure to obtain better insight in the catalytic depolymerisation reactions of lignin.^[6]

Unsaturated fatty acid esters such as oleic acids and esters have been converted to linear difunctional molecules via isomerising alkoxy-carbonylations. Subsequent Ru-triphos catalysed hydrogenations in presence or absence of ammonia gave diamines and diols respectively, both valuable monomers for biobased polymers.^[7] Interestingly,

shorter chain diesters gave N-heterocyclic products, which are valuable product for the pharmaceutical industry.^[8]

Glycerol is a cost-effective by-product of fat and oil processing and has great potential as a C₃ building block for the production of valuable fine chemicals. Accordingly, it could be used to produce bio-based 1,3-diols. Starting point of this concept is the acetalization of glycerol with formaldehyde. Unfortunately, a mixture of 5-hydroxy-1,3-dioxane (**6**, Figure 3) and 4-hydroxymethyl-1,3-dioxolane **7** is formed. Isomer **6** offers potential access to novel 'green' 1,3-diols **8** and could therefore be developed into a platform chemical. We are currently working on a selective catalytic acylation of isomer **7**, in order to remove unreacted **6** from the mixture.

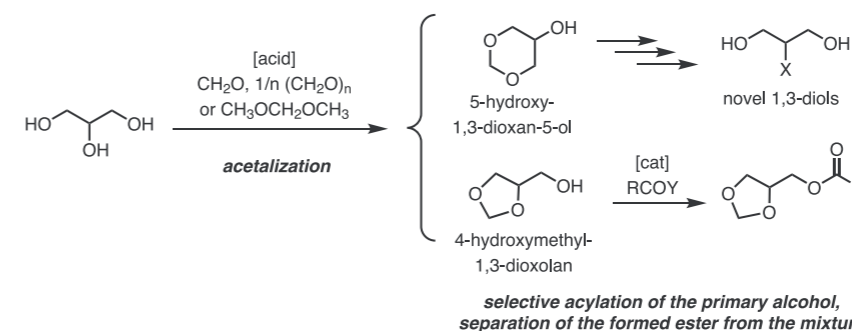


Figure 3. Glycerol formal as source for the potential platform chemical 5-hydroxy-1,3-dioxan-5-ol **6**.

Literatur

- [1] Contemporary Catalysis: Science, Technology, and Applications, P. C. J. Kamer, D. Vogt, J. Thybaut (Eds.) RSC, Cambridge **2017**.
- [2] P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 26-113.
- [3] P. J. Deuss, G. Popa, C. H. Botting, W. Laan, P. C. J. Kamer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5315.
- [4] A. G. Jarvis, L. Obrecht, P. J. Deuss, W. Laan, E. Gibson, P. Wells, P. C. J. Kamer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13596-13600.
- [5] M. V. Doble, A. G. Jarvis, A. C. C. Ward, J. D. Colburn, J. P. Götze, M. Bühl, P. C. J. Kamer, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 15100-15107.
- [6] (a) L. Shaw, D. M. U. K. Somisara, N. J. Westwood, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, P. C. J. Kamer, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 619-626.
(b) S. Dabral, J. G. Hernández, P. C. J. Kamer, C. Bolm, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 2707-2713.
(c) C. W. Lahive, C. S. Lancefield, A. Codina, P. C. J. Kamer, N. J. Westwood, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 1976-1982.
- [7] Y. Shi, P. C. J. Kamer, D. J. Cole-Hamilton, *Green Chem.* **2017**, *19*, 5460-5466.
- [8] Y. Shi, P. C. J. Kamer, D. J. Cole-Hamilton, M. Harvie, E. F. Baxter, K. J. C. Lim, P. Pogorzelec, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6911-6917.



Dr. V. Narayana Kalevaru

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-284
narayana.kalevaru@catalysis.de

Gasphasenoxidationen

Neuartige Methode zur Herstellung biobasierter Nylon-Zwischenprodukte

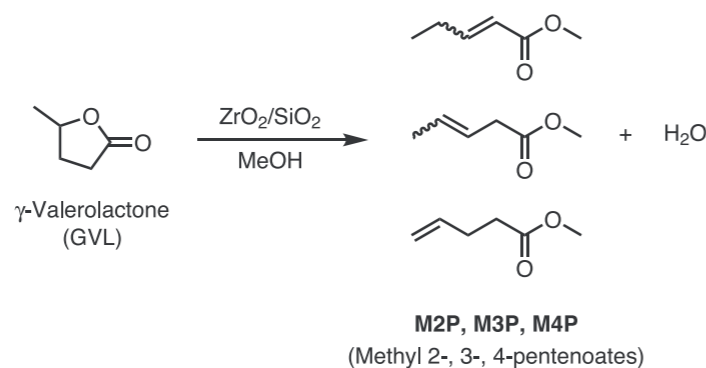
Weltweit werden fast 350 Mio.t Kunststoffe produziert, wovon ~ 65 Mio.t aus Europa stammen. Nylon gehört auch zu der Kunststoffgruppe, die als Polyamide bekannt sind. Aufgrund des schwindenden Angebots an fossilen Ressourcen und des hohen Kohlenstoff-Fußabdrucks der derzeitigen Nylon-Produktionsprozesse müssen alternativ neue und attraktive biobasierte Verfahren entwickelt werden. Eine gute Strategie besteht darin, erneuerbare Ressourcen (d.h. Plattformchemikalien, z.B. Lävulinsäure) in wertvolle Produkte umzuwandeln. Zum Beispiel kann Lignocellulose in Cellulose und dann in Lävulinsäure umgewandelt werden, die weiter zu γ -Valerolacton (GVL) hydriert wird. Zweifellos ist die Umwandlung von GVL zu Methylpentenoaten (MPs) in Gegenwart von Methanol (Scheme 1) in einem Schritt in einem kontinuierlichen Gasphasenverfahren eine gute Möglichkeit zur Herstellung von biobasierten Nylon-Zwischenprodukten und oxofunktionalisierten Monomeren. Mit diesem Ansatz werden als Reaktionsprodukte die drei Isomere 4-Pentensäuremethylester (M4P), 3-Pentensäuremethylester (M3P) und 2-Pentensäuremethylester (M2P) gewonnen. Interessanterweise sind alle drei Isomere von kommerzieller Bedeutung. Die destillative Trennung der drei Isomere ist jedoch aufgrund ihrer nahezu identischen Siedepunkte schwierig. Deshalb haben wir die das Gemisch der verschiedenen MP-Isomere zuerst selektiv hydroformyliert, wobei M4P zu Methyl-5-formylvalerat (M5FV), einem Caprolactam-Zwischenprodukt umgesetzt wird, während M3P und M2P intakt bleiben. M5FV kann leicht von dieser Mischung getrennt werden. Anschließend werden die verbleibenden M3P- und M2P-Isomere einer Methoxycarbonylierung zu Dimethyladipat (DMA), ebenfalls einem Nylon-Zwischenprodukt, unterzogen. Darüber hinaus kann M2P auch zu Polyacrylaten polymerisiert werden.

In der Reihe der verschiedenen getesteten Katalysatoren erwiesen sich die ZrO_2/SiO_2

SiO_2 -Katalysatoren als hochaktiv und selektiv. Der Katalysator mit einem Zr-Gehalt von 25 Gew.% zeigte dabei die beste Leistung. Die Umesterungs- und Dehydratisierungsreaktion von GVL mit Methanol wurde in einem kontinuierlichen Gasphasenverfahren in einem Festbettreaktor im Temperaturbereich von 255 bis 335°C unter Verwendung der ZrO_2/SiO_2 -Katalysatoren durchgeführt. Im Allgemeinen ist M4P das Hauptprodukt, während M2P das Nebenprodukt ist. Mit dem Temperaturanstieg steigt die Selektivität von M2P und M3P auf Kosten von M4P. Dieses Verhalten ist vermutlich auf eine erhöhte Isomerisierung von M4P zu M3P und M2P an den sauren Zentren des ZrO_2/SiO_2 -Katalysators zurückzuführen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Produktverteilung stark von den angewendeten Reaktionsbedingungen abhängt. Eine hohe Reaktionstemperatur begünstigt die Isomerisierung von M4P zu M3P und M2P. Somit wurden auch die Reaktionsbedingungen optimiert, um die Aktivität und auch die Selektivität des endständig ungesättigten M4Ps zu verbessern. Darüber hinaus spielt das GVL: MeOH-Verhältnis eine entscheidende Rolle bei der Produktverteilung und dem GVL-Umsatz. Durch Einstellen dieses Reaktantenverhältnisses kann die Selektivität des gewünschten M4P signifikant erhöht werden.

Im Allgemeinen konnten GVL-Umsätze von 60 bis 90% und eine Summenselektivität aller MP-Isomere von $\geq 99\%$ erhalten werden. Dabei wurde erstmals auch die höchste Selektivität gegenüber M4P (70 bis 80%) erzielt. Nach unserem Wissen sind dies die besten bisher gemeldeten Ergebnisse. Abb. 1 zeigt die Langzeitstabilität des Katalysators über die Zeit für 340 h. Insgesamt kann festgestellt werden, dass eine sehr hohe M4P-Selektivität von über 80% bei einem gleichzeitig hohen Umsatz von GVL erzielt wurde. Dieses Verfahren ermöglicht auch die Durchführung einer selektiven Hydroformylierung eines MP-Gemisches, wobei M4P mit einer Selektivität von 90% in M5FV umgewandelt wird. Die reduktive Aminierung von M5FV und der Ringschluss zu ϵ -Caprolactam in hervorragender Ausbeute sind bekannt. Zusammenfassend haben wir ausgehend von biobasiertem GVL die Synthese von zwei verschiedenen Nylon-Zwischenprodukten erreicht. Es wurden hocheffiziente Katalysatoren für die Umwandlung von GVL in Pentensäuremethylester entwickelt. Dabei konnte eine hohe Ausbeute an MPs ($\geq 80\%$) bei einem GVL-Umsatz von ca. 90% erzielt werden. Die Synthese von MP-Isomeren aus biobasierten Rohstoffen ist ein attraktiver und innovativer Ansatz, der einen neuen Weg für die Herstellung von Nylonvorläufern eröffnen könnte.

Weitere Forschungsaktivitäten der Gruppe sind die reduktive Aminierung von Carbonylverbindungen zur Herstellung wirtschaftlich wichtiger Amine, die Entwicklung von Mn-basierten Katalysatoren für Hydrierungs- und Aminierungsreaktionen, die Kupplung von Methan mit Toluol zu Styrol, die partielle Oxidation von Methan zu Oxygenaten und die Kupplung von Dehydrierungs- und Hydrierungsreaktionen in einem Schritt.



Scheme 1. Conversion of GVL into methyl pentenoates.

Gas Phase Oxidations

Novel route to produce bio-based Nylon intermediates

Nearly 350 mio.t of plastics are produced worldwide, of which ~65 mio.t come from Europe. Nylon also belongs to the group of plastics known as polyamides. Due to dwindling supply of fossil resources and high carbon foot print of current nylon production processes, there is a need to develop new and attractive bio-based processes. A good strategy is to convert renewable resources (i.e. platform chemicals, e.g. levulinic acid) into valuable products. For instance, lignocellulose can be converted to cellulose and then to levulinic acid, which is further hydrogenated to γ -valerolactone (GVL). Undoubtedly, conversion of GVL to methyl pentenoates (MPs) in presence of methanol (Scheme 1) in single-step in a gas phase continuous process is one such good option to produce bio-based nylon intermediates and oxofunctionalized monomers. This approach gives three isomers such as methyl 4-pentenoate (M4P), methyl 3-pentenoate (M3P), methyl 2-pentenoate (M2P). Interestingly, all these three isomers are commercially important. However, the separation of these three isomers by distillation is difficult due to their close boiling points. Therefore, we have subjected the MPs mixture first to selectively hydroformylate M4P to methyl 5-formyl valerate (M5FV), a caprolactam intermediate, while M3P and M2P remain intact. M5FV can be easily separated from this mixture. Subsequently, the remaining M3P and M2P isomers undergo a methoxycarbonylation to give dimethyl adipate (DMA), also nylon intermediate. In addition, M2P can also be polymerized to produce polyacrylates.

Among various catalysts applied, ZrO_2/SiO_2 catalysts were found to be highly active and selective and in particular the catalyst with a Zr content of 25wt% exhibited the best performance. The transesterification and dehydration reaction of GVL with methanol was carried out in a continuous gas phase process in a fixed bed reactor in the temperature range of 255-335 °C using the ZrO_2/SiO_2 catalysts. Generally, M4P is the major product while M2P is the minor product. With the rise in temperature, the selectivity of M2P and M3P increases at the expense of M4P. This behaviour is presumably a result of increased isomerisation of M4P to M3P and M2P on the acid sites of ZrO_2/SiO_2 catalyst. Results revealed that the product distribution depends strongly on the reaction conditions applied. High reaction temperature promotes isomerization of M4P into M3P and M2P. Thus the reaction conditions were also optimised to improve the activity and also the selectivity of the terminally unsaturated M4P. Moreover, GVL to MeOH ratio also plays a crucial role on the product distribution and conversion of GVL. By tuning this reactant ratio, the selectivity of the desired M4P can be significantly enhanced.

In general, GVL conversions in the range from 60 to 90% and the sum selectivity of all MP isomers of $\geq 99\%$ could be obtained. Of which, the highest selectivity towards M4P

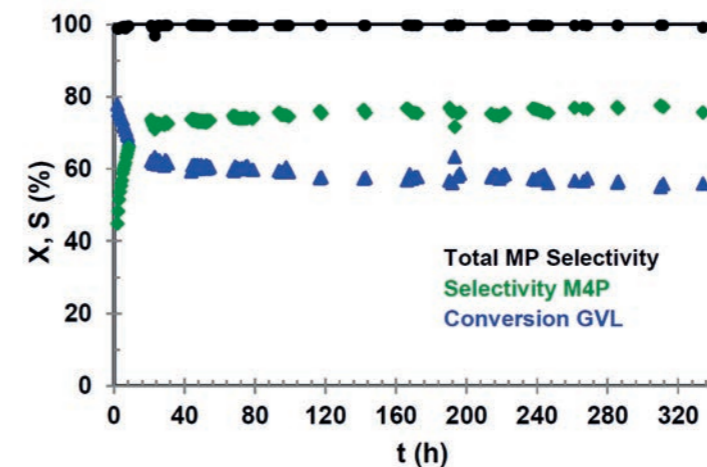


Figure 1. Time-on-stream behaviour of ZrO_2/SiO_2 catalyst (Cat. 1 g; T=295°C; mole ratio of GVL: $CH_3OH:N_2=1:3:18$; GHSV=1990 h^{-1})



(70 to 80%) was also achieved for the first time. To our knowledge, these are the best results reported so far. Fig. 1 depicts that the ZrO_2/SiO_2 catalyst exhibits excellent long-term stability for a period of ca. 340 hours-on-stream, as tested. On the whole, it can be stated that a very high M4P selectivity of over 80% was successfully achieved at acceptably high conversion of GVL. This process also allows the application of a selective hydroformylation of MPs mixture to convert M4P into M5FV with a selectivity of 90%. Reductive amination of M5FV and ring-closure to ϵ -caprolactam in excellent yield is known.

In conclusion, we have accomplished the synthesis of two different nylon intermediates starting from bio-based GVL. Highly efficient catalysts for GVL conversion to methyl pentenoates were developed. Considerably high yield of MPs ($\geq 80\%$) at a GVL conversion of ca. 90% could be successfully achieved. The synthesis of MP isomers from bio-based feedstocks is indeed an attractive and novel route and hence it might open a new pathway for producing nylon precursors.

Furthermore, reductive amination of carbonyl compounds to produce commercially important amines, development of Mn-based catalysts for hydrogenation and amination reactions, coupling of methane with toluene to styrene, partial oxidation of methane to oxygenates and coupling of dehydrogenation and hydrogenation reactions in one-step are some of the other research activities of the group.

Patent

- [1.] A. Marckwordt, H. Amani, V. N. Kalevaru, S. Wohrab, P. C. J. Kamer, J. G. de Vries
Verfahren zur Herstellung von endständig ungesättigtem Alkencarbonsäureester aus Lactonen
Patentanmeldung beim Deutschen Patentamt im Jahr 2018 eingereicht, vgl. 102018114441.5



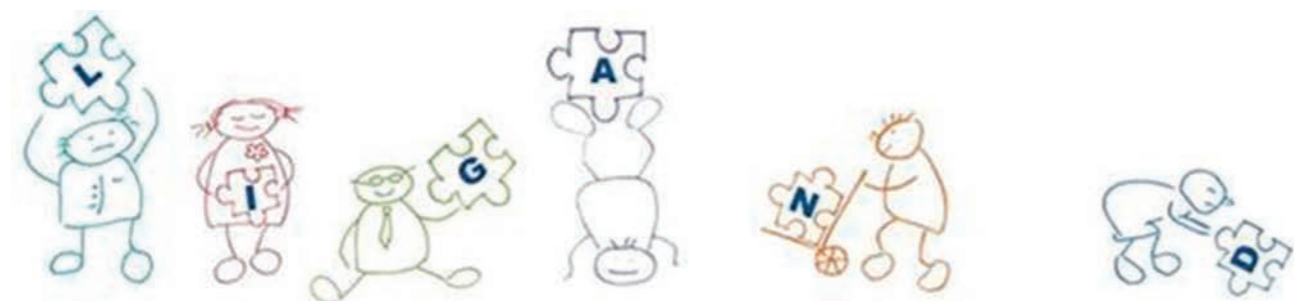
Dr. Bernd H. Müller

Themenleiter

Tel.: +49 381 1281-159
bernd.mueller@catalysis.de

Oligomerisierungen

Selektive Oligomerisierungen Rationales Design von Phosphorliganden



Hydroformylierung, stereoselektive Hydrierung und Olefinoligomerisation und -polymerisation sind nur einige Meilensteine der Forschungen auf dem Gebiet der Homogenkatalyse, die ihren Weg in die industrielle Anwendung gefunden haben. All diesen Katalysen liegt eine umfangreiche Forschung über Ligandsynthesen zugrunde. Der unübertreffliche Vorteil der homogenen Katalysatoren liegt in ihrem eindeutig definierten molekularen Aufbau und ihrer hohen Strukturvariabilität. Maßgeschneiderte Liganden sind der Schlüssel zu hoher Aktivität und Selektivität der katalysierten Reaktionen. Häufig kommen chelatisierende Phosphanliganden zum Einsatz. Die Synthese von Phosphanliganden mit neuartigen elektronischen und sterischen Eigenschaften ist Voraussetzung für die Erforschung verbesserter oder gänzlich neuer katalytischer Reaktionen. Die Anzahl an verschiedenen Metallen ist durch das Periodensystem begrenzt; die Anzahl an möglichen Phosphanliganden ist es nicht. Die Bandbreite der in der Themengruppe untersuchten Phosphorliganden reicht von (chiralen) Diphosphazanen, über neuartige cyclische Liganden und Liganden des Xantphos-Typs bis hin zu immobilisierten Liganden.

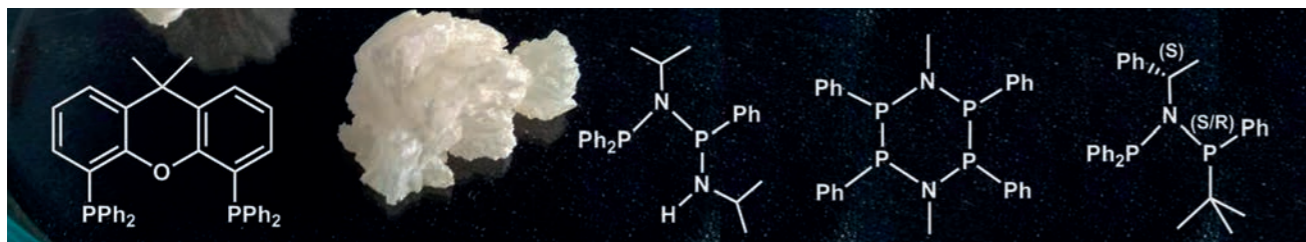
Katalysen

Bei vielen industrierelevanten Reaktionen werden kleine, gasförmige Moleküle (Wasserstoff, Ethen, Propen, Kohlenmonoxid) mit Substraten zur Reaktion gebracht. Mehrere Autoklaven stehen in der Arbeitsgruppe zur Verfügung, um die Eigenschaften der Liganden bezüglich verschiedenster Katalysen mit Gasen unter Druck zu testen. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf den immobilisierten Katalysatoren in direktem Vergleich zu deren homogenkatalytischen Pendanten.



Anwendungen

Im Rahmen einer langjährigen Industriekooperation mit der saudi-arabischen SABIC wurde ein Katalysator zur hochselektiven Trimerisierung von Ethen zu 1-Hexen entwickelt. 1-Hexen wird zum größten Teil als wertvolles Co-Monomer in der Polymerisation von Ethen verwendet. Forschungen zum Ligandendesign, zum Upscale der Ligandsynthese und der Prozessoptimierung der eigentlichen Katalyse führten zu einer Reihe von Patenten. In eine Pilotanlage in Saudi-Arabien wird die Umsetzung der Erfindungen hin zu einer großtechnischen Anwendung in der chemischen Industrie vorbereitet.



Oligomerizations

Selective Oligomerizations Rational Design of Phosphorus Ligands

Hydroformylation, stereoselective hydrogenation, olefin oligomerization and polymerization are only a few of the milestones in the field of homogeneous catalysis, which found their way to industrial applications. All this catalytic reactions are based on intense research on ligand synthesis. The unbeatable advantage of homogeneous catalysts is their unambiguous defined molecular structure and their high potential for modifications. Tailor-made ligands are the key to high activity and selectivity of the catalyzed reactions. Often chelating phosphorus ligands prove to be best choice. The synthesis of phosphorus ligands with innovative electronic and steric properties is a requirement for the exploration of better and completely new catalytic reactions. The number of metals is limited by the periodic table – but the number of different phosphorus ligands is endless. The entire range of phosphorus ligands explored by the group includes (chiral) diphosphazanes, innovative cyclic ligands, ligands of the Xantphos type through to immobilized ligands.



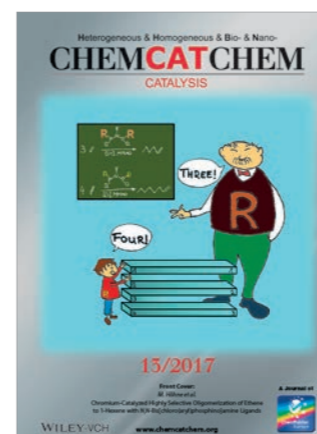
Trimerisation of ethene to 1-hexene.

Catalysis

Industry-relevant catalytic reactions are often related to the conversion of small molecules (hydrogen, ethylene, propylene, carbon monoxide) with substrates. Several autoclaves are available to test the designed and synthesized ligands with regard to various catalytic reactions involving gases under pressure. Special attention is paid on the comparison of immobilized ligands with their homogeneous equivalents.

Applications

Within a long-term collaboration with the saudi-arabic SABIC a highly selective catalyst system for the trimerization of ethylene to 1-hexene was developed. 1-hexene is a highly desired co-monomer for the polymerization of ethylene. Research on ligand design, scale-up of ligand synthesis and process optimization of the actual catalytic reaction resulted in a number of patents. Presently the implementation of the invention to an industrial application for the petrochemical sector is primed by a pilot plant in Saudi Arabia.



Pilot plant.

Literatur

- [1] B. H. Müller, K. Konieczny, M. Höhne, A. Spannberg, N. Peulecke, J.-O. Moritz, M. Winterberg, U. Rosenthal, *Monatsh. Chem.* **2018**, 149, 765-771.
- [2] M. Höhne, B. H. Müller, N. Peulecke, A. Spannberg, H. Jiao, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 813-815.
- [3] U. Rosenthal, B. H. Müller, N. Peulecke, S. Peitz, A. Wöhl, W. Müller, H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, P. W. N. M. van Leeuwen, M. J.-L. Tschan, M. Hapke, N. Weding, K. Kral in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Three Volumes, Third Edition* edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2018**, 3, 307-410; Oligomerization, Cyclooligomerization, Dimerization.
- [4] M. Höhne, B. H. Müller, N. Peulecke, A. Spannberg, H. Jiao, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3008-3014.
- [5] M. Höhne, N. Peulecke, K. Konieczny, B. H. Müller, U. Rosenthal, *ChemCatChem* **2017**, 9, 2467-2472.
- [6] M. Höhne, M. Joksck, K. Konieczny, B. H. Müller, A. Spannberg, N. Peulecke, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 4298-4309.
- [7] P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 26-113.

Nachwuchsgruppen

Junior Research Groups





Dr. Jola Pospesch

Nachwuchsgruppenleiterin

Tel.: +49 381 1281-177
jola.pospesch@catalysis.de

Katalytische Funktionalisierungen

Katalytische Funktionalisierung für die organische Synthese

Die Nachwuchsgruppe wurde Anfang 2017 ins Leben gerufen und wird von der unabhängigen Nachwuchswissenschaftlerin Dr. Jola Pospesch im Rahmen ihres Habilitationsverfahrens betreut. Das internationale Team bestand im Jahr 2017/2018 aus insgesamt 10 Mitarbeitern mit unterschiedlichen internationalen Hintergründen. Derzeit arbeiten 3 Doktoranden an ihrem Promotionsvorhaben. Insgesamt wurden in 2017/2018 3 Master-Arbeiten erfolgreich verteidigt. Vier weitere Studenten haben während ihres Studiums an der Universität Rostock eine technische Ausbildung in unseren Laboratorien erhalten, und ein erfahrener Forscher hat seine wissenschaftliche Karriere in unserem Team weiterentwickelt.

Ein Schwerpunkt unserer Arbeit liegt in der zielgerichteten Synthese kleiner bioaktiver Moleküle mit teils etablierten und teils neu entwickelten Ansätzen. Die Gruppe ist in zwei durch Drittmittel geförderten Projekten involviert. Ein Projekt wird im Rahmen eines landesweiten Konsortiums durch die Exzellenzinitiative des Landes Mecklen-

burg-Vorpommern und der Europäischen Union (ESF / 14-BM-A55-0049 / 16) gefördert. Ein weiteres Projekt wird von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Fördernummer: 401007518) finanziert. Ende 2018 wurde das Team mit dem Thieme Journal Award 2019, einer Anerkennung vielversprechender Nachwuchsgruppen, ausgezeichnet.

Kupfer schwimmt

Im Rahmen eines landesweiten Forschungsclusters in Zusammenarbeit mit Forschungsgruppen der Universitäten Greifswald und Rostock arbeiten wir daran, eine therapeutische Plattform für die Behandlung einer erblichen, monogenetischen Erkrankung zu entwickeln. Das Krankheitsbild wird durch einen Proteinfaltungsfehler verursacht, die zu einer erhöhten Akkumulation von freiem Kupfer in den Zellen führt und so zu verstärkt interzellulären oxidativen Stress induziert. Innerhalb dieses Konsortiums ist unsere Gruppe für die Synthese von Leitstrukturen für die kurative Behandlung der Erkrankung und die umfassende Derivatisierung von organischen Verbindungen verantwortlich. Die Synthese und Erprobung wird in enger Zusammenarbeit mit den verschiedenen Forschungsteams durchgeführt und beinhaltet den personellen Austausch und die interdisziplinäre Ausbildung der Doktoranden der angrenzenden Forschungsfelder.

Eine l(e)ichte Berührung

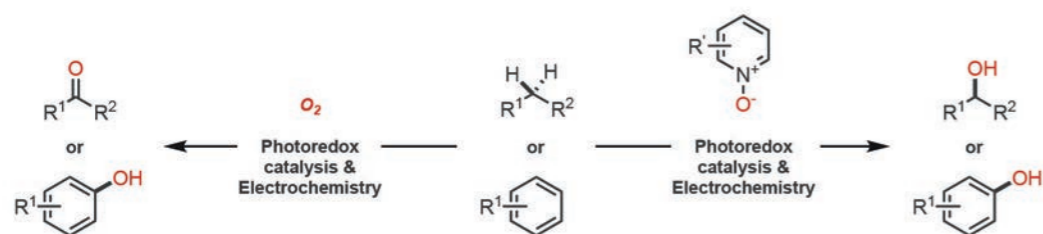
Im Rahmen des zweiten von der DFG geförderten Projekts befassen wir uns mit der zielgerichteten Synthese von Wirkstoffmetaboliten durch photoinduzierten Sauerstoffatomtransfer im Sinne eines chemischen Äquivalents zu Oxygenaseenzymen. Diese Studien zeigen bereits vielversprechende Möglichkeiten für die Entwicklung neuerartiger lichtgesteuerter Synthesemethoden. Des Weiteren wurden skalierbare Synthesen und die detaillierte Charakterisierung neuer organischer Photoredoxkatalysatoren realisiert.^[1,2]

■ Monoxygenase enzymes



D. E. Torres Pazino, M. Winkler, A. Glieder, M. W. Fraaije, *J. Biothec.* **2010**, *146*, 9.

■ Area of Research: Photomediated oxyfunctionalization



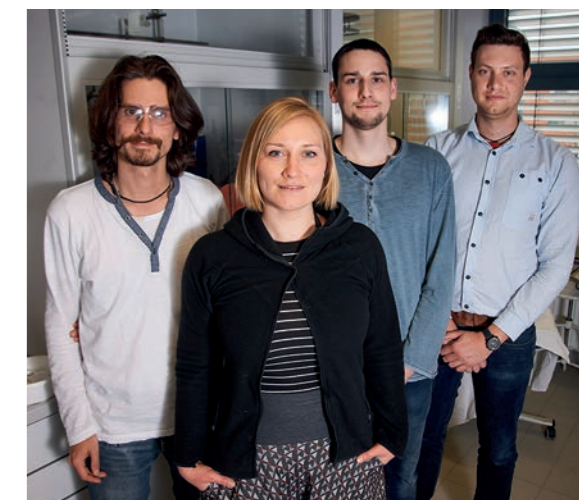
Catalytic Functionalization

Catalytic Functionalization for Organic Synthesis

Our junior research group was established in early 2017. It is supervised by independent young investigator Dr. Jola Pospesch as part of her habilitation process. Within 2017/2018 the team comprised a total of 10 co-workers with diverse international backgrounds. Currently 3 graduate students are working towards their PhD degree and a total of 3 Master's theses have been successfully defended in 2017/2018. Other students have received technical training in our laboratories during their studies at the University of Rostock and a senior researcher has developed his career in our team. A major focus of our work lies on the rapid synthesis of small bio-active molecules using established and newly developed approaches. Within the last two years, the group started to work in one state-wide consortium (ESF/14-BM-A55-0049/16) publicly funded by the Exzellenzinitiative des Landes Mecklenburg-Vorpommern and the European Union and a research project supported by the German Research Foundation (DFG, grant number: 401007518). In late 2018, the team received the Thieme Journal Award 2019 as early carrier recognition.

Copper floats

As part of a state-wide research cluster, in collaboration with research groups of the Universities of Greifswald and Rostock, we strive to develop a therapeutic platform for the treatment of a hereditary, monogenetic disease caused by a protein folding defect, affecting the accumulation of copper, resulting in enhanced intercellular oxidative stress. Within this consortium, our group is responsible for the synthesis of lead structures for the curative treatment of the targeted disease and extensive compound derivatization. The synthesis and testing is performed in close collaboration with the various research teams and includes the personal exchange and interdisciplinary training of the PhD students of the associated disciplines.



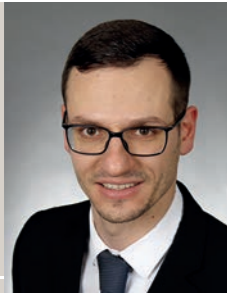
A light touch

The focus of the second DFG-funded project lies on the rapid synthesis of drug metabolites via photoinduced oxygen-atom transfer as a chemical mimic of oxygenase enzymes. In course of this study, multiple avenues for the development of unique light-driven synthetic methodologies, as well as scalable syntheses and in-depth characterization of novel organic photoredox catalysts have emerged.^[1,2]



Literatur

- [1] A. Petrosyan, R. Hauptmann, J. Pospesch, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 5237–5252.
- [2] R. Hauptmann, A. Petrosyan, F. Fennel, M. A. Argüello Cordero, A.-E. Surkus, J. Pospesch, *Chem. Eur. J.* **2019**, doi:10.1002/chem.201900118.



Dr. Christian Hering-Junghans

Nachwuchsgruppenleiter

Tel.: +49 381 1281-260
christian.hering-junghans@catalysis.de

Aktivierung kleiner Moleküle

Unsere Forschungsgruppe wurde im März 2017 gegründet und besteht derzeit aus einem Doktoranden, einem Bachelor- und einem Forschungspraktikanten. Die Studenten werden vom Gruppenleiter Dr. Christian Hering-Junghans betreut und erhalten eine hochmoderne Ausbildung im Umgang mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Materialien. Wir arbeiten international mit Dr. Eric Rivard in Kanada zusammen und haben außerdem Projekte mit Prof. Dr. Udo Radius, Prof. Dr. Christian Müller und Prof. Dr. Holger Braunschweig gestartet.

Chemie liegt in der Luft.

Stickstoff spielt eine wichtige Rolle in unserem Leben und macht 78% unserer Atmosphäre aus. Die direkte Assimilation von atmosphärischem Distickstoff (N_2) ist jedoch ein Weg, der den Pflanzen nicht zur Verfügung steht, und daher ist der Zugang zu Stickstoff ein limitierender Faktor für das Pflanzenwachstum und damit für die Produktion von Pflanzen, die für die Ernährung einer schnell wachsenden Weltbevölkerung notwendig sind. Der biologische Prozess, bei dem atmosphärischer N_2 von Bakterien in seine biologisch verfügbare Form Ammoniak (NH_3) umgewandelt wird, wird als Stickstofffixierung bezeichnet. Eines der

Prinzipien der „Grünen Chemie“ ist die Nutzung nachwachsender Rohstoffe, wann immer dies technisch und wirtschaftlich möglich ist, ein Mantra, das auch in den Schwerpunkten des Programms *Horizon 2020* der Europäischen Union festgeschrieben wurde. In diesem Zusammenhang ist die Entwicklung von Verfahren zur effektiven Knüpfung von N-H- und N-C-Bindungen unter Ausnutzung von atmosphärischem N_2 ein attraktives Ziel für synthetische Chemiker. In Kombination mit reichlich vorhandenen, anorganischen Kohlenstoffquellen wie CO_2 oder CO bieten diese Reaktionen faszinierende Möglichkeiten, Fein- und Grundchemikalien nachhaltiger herzustellen. In diesem Zusammenhang werden unsere Studien auf eines der Ziele des Arbeitsprogramms *Horizon 2020* hinarbeiten, nämlich die Verwendung nicht erneuerbarer, primärer Rohstoffe bis 2030 um mindestens 20% zu reduzieren.

Phosphorhaltige Ligandenplattformen.

Wir wollen neue Metallkomplexe synthetisieren, die mehrzählige, chelatbildende Liganden (Moleküle mit mehreren Bindungsstellen für Metalle) beinhalten. Mit deren Hilfe soll N_2 stark aktiviert und dessen spätere Funktionalisierung durch kohlenstoffbasierte Bausteine ermöglicht werden. Unsere Hypothese ist, dass die Implementierung von reaktiven Phosphorzentren in den Liganden hoch reduzierte Metallzentren effektiv unterstützen wird. Diese Metallzentren sind eine wesentliche Voraussetzung für die Stickstoffaktivierung.

Wir gehen davon aus, dass Pyridinediphosphaalkene (PDPA's) die Vorteile von Pyridindiphosphinen (PDP's) und Pyridindiimininen (PDI's) kombinieren und Fortschritte auf dem Gebiet der Stickstofffunktionalisierung ermöglichen werden (Abbildung 1). In den letzten 50 Jahren hat sich die Chemie der Phosphaalkene (PA's) zu einem vielfältigen Gebiet der anorganischen und Materialchemie entwickelt. Allerdings ist ein kinetischer Schutz oder eine Delokalisierung von π -Elektronen notwendig, um die reaktive P-C-Doppelbindung zu stabilisieren. Zahlreiche synthetische Wege zu Phosphaalkenen wurden in der Literatur vorgestellt und es bietet sich eine Vielzahl von Methoden zur Konstruktion dieser Systeme. Dennoch werden katalytische Transformationen, bei denen PA-haltige Liganden verwendet werden, noch nicht erforscht.

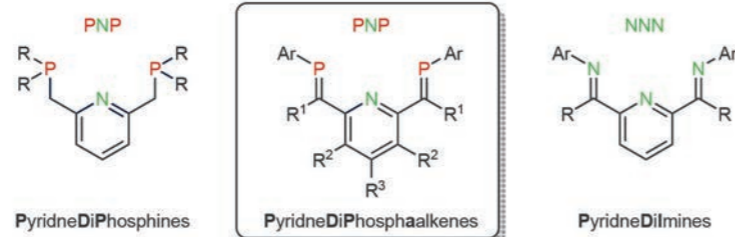


Figure 1. Illustration of PDPA's (middle) and the related PDP's (left) and PDI's (right).

Im letzten Jahr haben wir diese Ideen zu einem lebendigen wissenschaftlichen Programm weiterentwickelt. Erste Ergebnisse zeigen deutlich, dass die gewählte Methodik zielführend ist und eine Bibliothek der gewünschten terphenylsubstituierten PDPA-Ligandensysteme konnte erstellt werden (Abbildung 2, oben). Darüber hinaus haben wir festgestellt, dass diese Systeme einzigartige Vorläufer für eine bisher unbekannte Klasse von Liganden sind (Abbildung 2, unten).

Small Molecule Activation

Our research group was established in March 2017 and currently consists of one PhD student, one undergraduate research student and one bachelor student. Students are supervised by the group leader Dr. Christian Hering-Junghans and receive cutting-edge training in the handling of air and moisture sensitive materials. We are collaborating internationally with Dr. Eric Rivard in Canada and have started to work on projects with Prof. Dr. Udo Radius, Prof. Dr. Christian Müller and Prof. Dr. Holger Braunschweig.

Chemistry is in the Air.

Nitrogen plays a vital role in our lives, making up 78% of our atmosphere. However, direct assimilation of atmospheric dinitrogen (N_2) is a pathway not available to plants and consequently access to fixed forms of nitrogen is a limiting factor for plant growth and thus to the production of sufficient crops to feed a rapidly growing global population. The biological process by which atmospheric N_2 is converted into its bioavailable form ammonia (NH_3) by bacteria is referred to as nitrogen fixation (NF). One of the principles of 'Green Chemistry' is the use of renewable feedstock whenever technically and economically practicable, a mantra that has also been identified in the Focus Areas of the *Horizon 2020* program by the European Union. In this context, the design of methods for the effective assembly of N-H and N-C bonds taking advantage of atmospheric N_2 is an attractive target for synthetic chemists. In combination with abundant, non-organic carbon sources such as CO_2 or CO these reactions offer fascinating opportunities to make fine and commodity chemicals in a more sustainable way. In this regard, the proposed studies will work towards one of the goals within the *Horizon 2020* work program of decreasing the use of non-renewable, primary raw materials by at least 20% until 2030.



Phosphorus-containing ligand platforms.

We seek to establish new metal complexes comprising polydentate, chelating ligand (molecules with multiple binding sites for metals) architectures that strongly activate N_2 and allow for its subsequent functionalization through carbon-based building blocks. Our hypothesis is that the implementation of low-valent phosphorus centers into the ligand will support highly reduced metal centers effectively. These metal centers are an essential requirement for nitrogen activation.

We hypothesize that Pyridinediphosphaalkenes (PDPA's) combine the advantages of Pyridindiphosphines (PDP's) and Pyridinediimininen (PDI's) and will allow progress in the field of nitrogen functionalization catalysis (Figure 1). In the last 50 years the chemistry of phosphaalkenes has evolved into a vigorous field of inorganic and materials che-

mistry. However, kinetic protection or delocalization of π -electrons is necessary to stabilize the reactive P-C double bond. Numerous synthetic pathways towards phosphaalkenes have been presented in the literature, offering a variety of methods to construct these systems. Nevertheless, catalytic transformations in which PA-containing ligands are used remain underexplored.

In the last year we have advanced these proposed ideas into a vigorous scientific program. Early results clearly show that the intended methodology is feasible and a library of the desired terphenyl-substituted PDPA ligand systems has been prepared (Figure 2, top). Moreover, we have found that these systems are unique precursors for a hitherto unknown class of ligands (Figure 2, bottom).

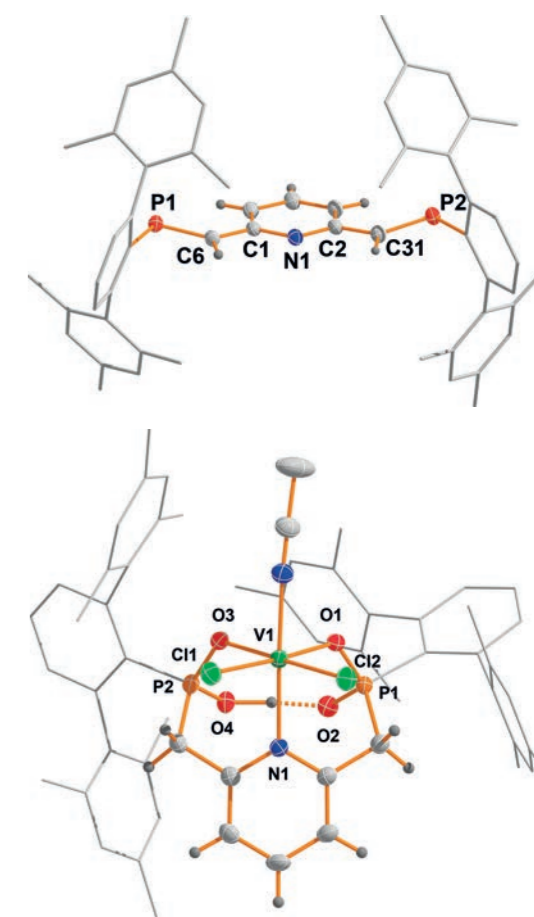


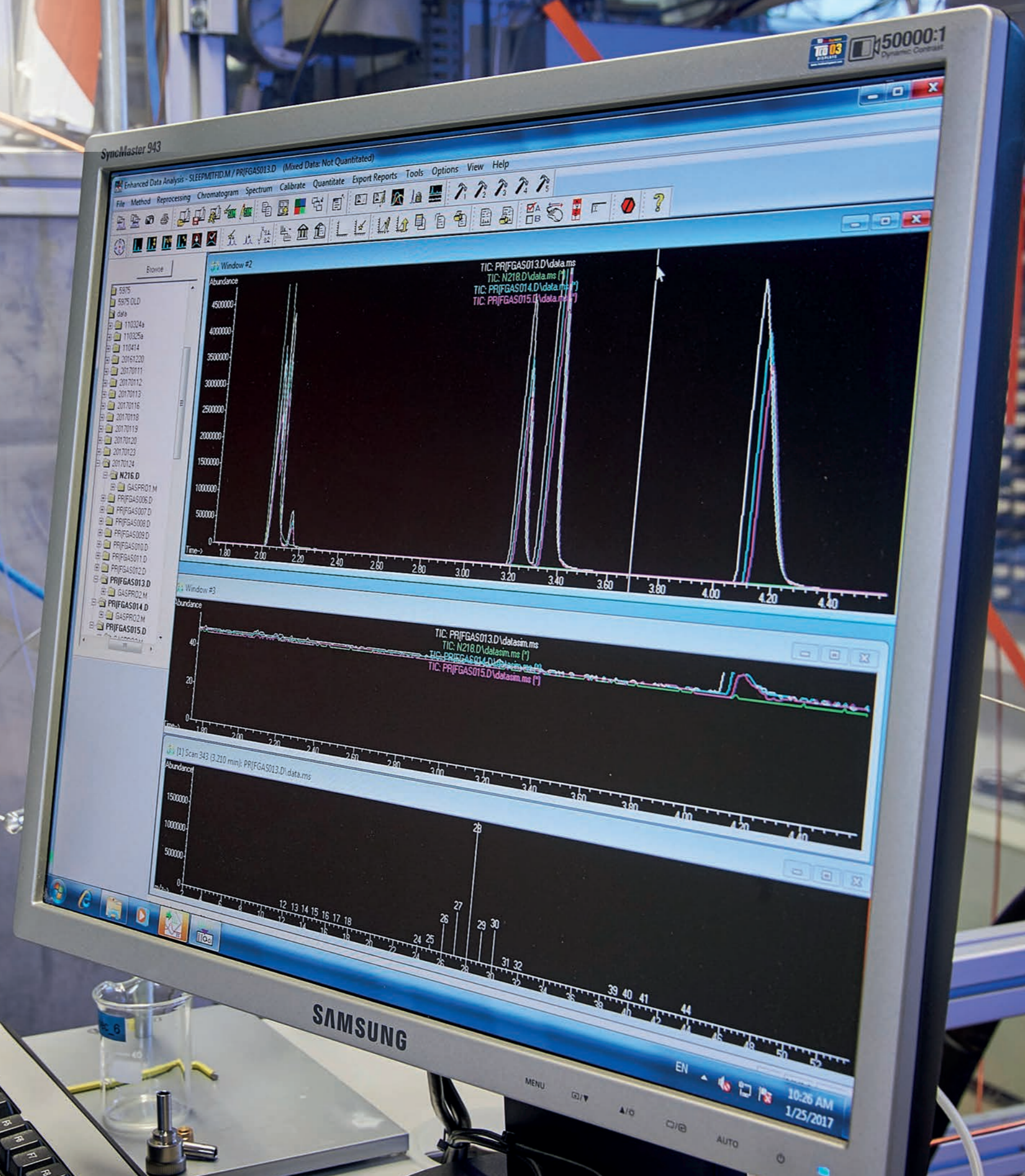
Figure 2. Molecular structures of a novel PDPA ligand (top) and its corresponding diphosphinic acid coordinated to a V(III) center (bottom).

Literatur

- [1] A. Schumann, C. Hering-Junghans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2584–2588.
- [2] C. Hering-Junghans, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6738–6740.
- [3] I. Watson, A. Schumann, H. Yu, E. Davy, R. McDonald, M. Ferguson, C. Hering-Junghans, E. Rivard, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 9678.

„Uni in Leibniz“

University Researcher at LIKAT



„Uni in Leibniz“ - Polymerchemie

University Researcher at LIKAT - Polymer Chemistry

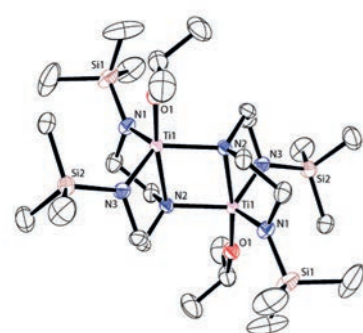


Prof. Udo Kragl

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 498-6450
udo.kragl@uni-rostock.de

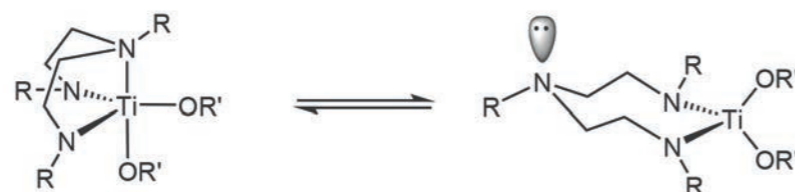
Forschungsbereich im Überblick



X-ray molecular structure of a binuclear diamide-amine titanium complex.

Katalysatorherstellung und Design

Zinn-Organoverbindungen werden in großem Umfang als Durchhärtungskatalysatoren in Dicht- und Klebstoffen eingesetzt. Sie zeigen ausgezeichnete Lagerstabilität, Härtungszeit und Selektivität, sind aber wegen ihrer Toxizität aus ökologischen Aspekten nachteilig. Daher ist ein wichtiges Forschungsgebiet die Suche nach alternativen Zinn-freien Katalysatoren mit vergleichbaren oder sogar verbesserten Eigenschaften. Dazu werden unterschiedliche Systeme und Bausteine aus den Gebieten der anorganischen-, organischen- und Metalloorganischen Chemie kombiniert. Weiterhin werden Methoden für eine rasche Testung der Polymerisationen entwickelt.



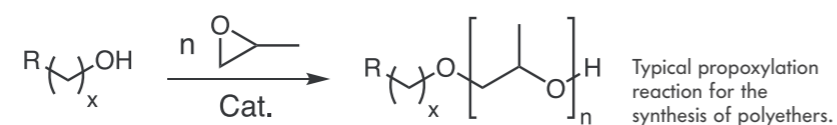
Fluxional behaviour of diamide-amine-supported titanium complexes

Silikon-basierte Polymere

Silikon-Polymere, vor allem Polydimethylsiloxan-Derivate, sind von großer Bedeutung als Kleb-, Dicht- und Isolierstoffe. Den größten Anteil am Markt haben Produkte, die bei Raumtemperatur und milden Bedingungen vulkanisieren. Silikondichtstoffe zeigen hervorragende Leistung unter harten Bedingungen, sind UV-, Ozon- und Feuchtigkeits-beständig und vertragen hohe Temperaturen. Hinzu kommt ihre exzellente Haftung auf Oberflächen der üblichen Baumaterialien. Für spezielle Anwendungen im Automobilbau und in elektronischen Geräten werden neue funktionalisierte Silikone entwickelt.

Polyether-basierte Funktionelle Materialien

Zusammen mit einem industriellen Partner werden neue Polymerisationskatalysatoren und Polymere für Beschichtungen, Dichtungen und Klebstoffe entwickelt. Für die Prozessoptimierung werden auch die zugehörigen verfahrenstechnischen Fragestellungen bearbeitet. Neben einer engen Molekulargewichtsverteilung als wesentlichem Qualitätskriterium sind auch weitere physikochemische Eigenschaften wie die Viskosität wesentliche Zielgrößen für die Optimierung der Prozessparameter.



Typical propoxylation reaction for the synthesis of polyethers.

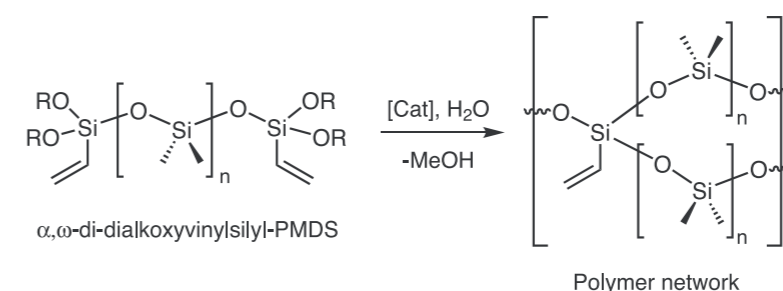
An Overview of the Department's Activities

Catalyst Synthesis and Design

Traditionally, tin-organyls have been used as vulcanization catalysts in sealants and adhesives with excellent results in terms of shelf life, curing time and selectivity. Nevertheless, due to its inherent toxicity and the subsequent environmental concerns, the search for alternative catalysts with comparable performance is one of our main research areas. In order to achieve this task, we design and develop new catalytic systems making use of tools from inorganic and organic synthesis and organometallic chemistry.

Silicon-based Polymers

Silicone polymers, especially polymethylsiloxanes (PDMS) derivatives, are of paramount importance as adhesives, sealants, insulators, etc. Among these, those that vulcanize at low temperatures under ambient conditions represent a considerable fraction of the market. Silicone sealants display outstanding performance under harsh environmental conditions, are resistant to UV light, ozone, moisture and are characterized by their extreme frost and heat resistance. Moreover, they show excellent adhesion to the surface of typical construction substrates. Occasionally, in addition to the above mentioned requirements that sealants must satisfy, very special characteristics are required for specialty applications in the fields of machinery, automotive, electronics, etc. Hence, we strive to develop new functionalized silicones with tailored properties to meet those requirements.



Typical cross-linking (vulcanization) reaction for an alpha,omega-di-dialkoxyvinylsilyl-polydimethylsiloxane silicone



Typical propoxylation reactor for the synthesis of polyethers

Polyether-based Functional Materials

Additionally, in cooperation with our industry partners, we aim to develop new polymerization catalysts and polymeric materials to be used in coatings, sealants and adhesive technologies and to investigate process engineering issues. Moreover, by judicious characterization and optimization of the process parameters and the catalytic system, we aim to synthesize polymers not only with narrow molecular weight distributions but also tailored physicochemical and mechanical properties.

Literatur

- [1] D. Wang, J. Klein, E. Mejía, *Chem. Asian. J.* **2017**, 12, 1180-1197.
- [2] A. Kottmann, E. Mejía, T. Hemery, J. Klein, U. Kragl, *Chem. Asian. J.* **2017**, 12, 1168-1179.
- [3] M. Höhne, A. Gutacker, J. Klein, E. Mejía, *Organometallics* **2017**, 36, 2452-2459.

Kooperationspartner

Henkel AG & Co- KGaA



Dr. Esteban Mejía

Nachwuchsgruppenleiter

Tel.: +49 381 1281-362
esteban.mejia@catalysis.de

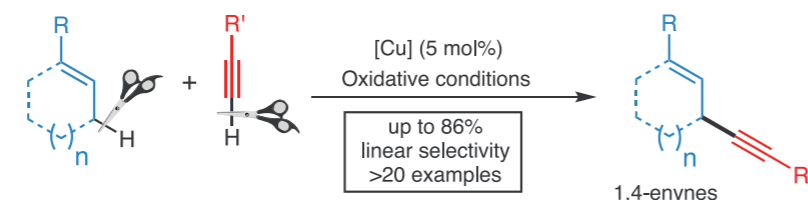
Nachwuchsgruppe Polymerchemie und Katalyse

Kupferkatalysierte asymmetrische Allyl-C-H-Funktionalisierung

Die Kreuzkupplung offener (radikaler) Spezies ist ein wichtiger und attraktiver Weg, um neue C-C-Bindungen herzustellen. Trotz der sehr geringen Aktivierungsenergie von Radikal-Radikal-Kupplungsreaktionen war die Entwicklung von radikalischen C-H-Funktionalisierungs- / Kreuzkupplungsprozessen im Vergleich zu „klassischen“ Kreuzkupplungsverfahren in den letzten Jahren eher langsam. Vor kurzem haben wir über eine neuartige Methode zur Erzielung einer oxidativen CH-Kreuzkupplung von nicht funktionalisierten cyclischen und linearen Allylsubstraten und terminalen Alkinen (aromatisch und aliphatisch) berichtet. Die Weiterentwicklung dieser Methode konzentriert sich auf den Ersatz des Oxidationsmittels idealerweise durch Luft und die Einführung von Chiralität an den gebildeten tertiären Kohlenstoffatomen.

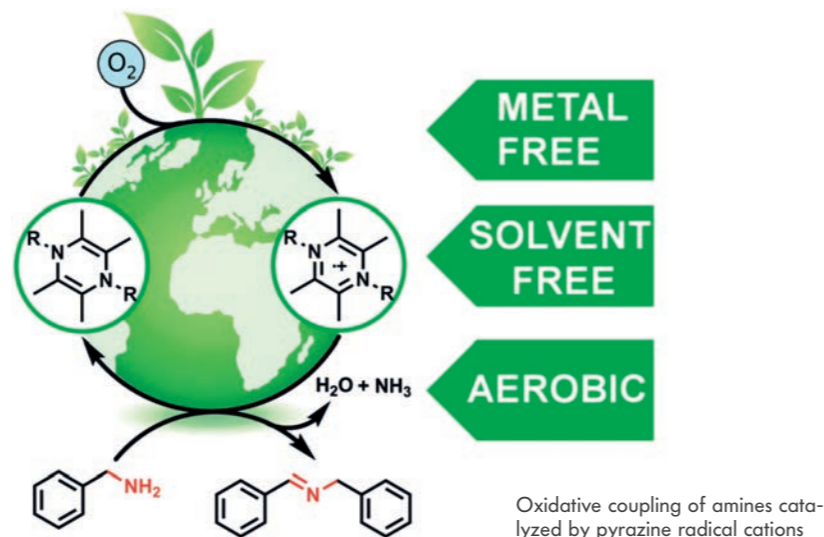
Metallfreie Katalysatoren für oxidative aerobe organische Umwandlungen

In letzter Zeit wurden intensive Anstrengungen unternommen, um metallfreie Katalysatoren zu entwickeln, um die Anforderungen einer nachhaltigen und umweltfreundlichen Chemie zu erfüllen. Wir haben verschiedene kohlenstoffbasierte, metallfreie sowohl heterogene und ho-



Allylic alkylation via copper catalyzed cross-dehydrogenative coupling

mogene Systeme als Oxidationskatalysatoren für die Synthese von Iminen durch oxidative Homokupplung von Aminen entwickelt. Imine sind eine wichtige Klasse von Verbindungen, die in der pharmazeutischen und chemischen Industrie vielfältig eingesetzt werden können, da sie wichtige Vorläufer für viele biologisch aktive Heterocyclen sind. Diese neue Umwandlung kann auf andere Substrate ausgedehnt werden und soll die bislang wenig untersuchte Verwendung organischer Radikalkationen als umweltfreundliche Redoxkatalysatoren weiterentwickeln.



Oxidative coupling of amines catalyzed by pyrazine radical cations

Herstellung von isotaktischen Polycarbonaten

Die Stereoselektive Polymerisation öffnet den Zugang zu Hochleistungsmaterialien, da die kontrollierte Stereochemie der Polymermikrostruktur, in der aufeinanderfolgende Stereozentren die gleichen (isotaktischen) oder alternierenden (syndiotaktischen) relativen Konfigurationen aufweisen. Im Vergleich zu ihren ataktischen Analoga haben sie auf Grund der höheren Kristallinität verbesserte mechanische und thermische Eigenschaften. Verglichen mit der umfassenden Erforschung der stereoselektiven Polymerisation von Olefinen ist die stereoselektive Polymerisation von Epoxiden wenig untersucht. Wir konnten zeigen, dass Magnesiumkatalysatoren hier einen guten Zugang zu dieser vernachlässigten Materialklasse bieten. Auf der Basis effizienter Verfahren zur Herstellung möchten wir auch die physikalischen und mechanischen Eigenschaften dieser schlecht charakterisierten Materialien im Hinblick auf mögliche neue Anwendungen untersuchen.

Junior Research Group Polymer Chemistry and Catalysis

Copper-Catalyzed Asymmetric Allylic C-H Functionalization

The cross-coupling of open-shell (radical) species have become a powerful and attractive way to create new C-C bonds. Yet, the hurdles associated with this process (even though the activation energy of radical-radical coupling reactions is nearly zero), have slowed down the development of radical C-H functionalization/cross coupling processes, compared with 'classical' cross-coupling methodologies. Very recently, we reported a novel methodology to achieve oxidative C-H cross-coupling of underivatized allylic substrates (cyclic and linear) and terminal alkynes (aromatic and aliphatic) (Scheme below). The intuitive evolution of this methodology is the replacement of the oxidant (ideally by air) and the introduction of chirality at the formed tertiary carbons.

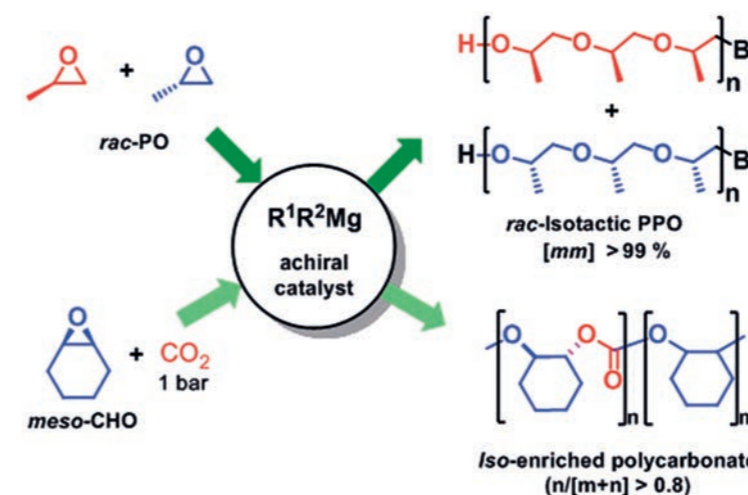
Metal-Free Catalysts for Oxidative Aerobic Organic Transformations

Recently, intense efforts have been devoted to the development of metal-free catalysts to meet the requirements of sustainable and green chemistry. We have developed different carbon-based, metal-free systems (both heterogeneous and homogeneous) as oxidation catalysts, for which we selected the synthesis of imines via oxidative homocoupling of amines as a model reaction. Imines are an important class of compounds

with ample use in the pharmaceutical and chemical industry, as they are key precursors for many biologically active heterocycles. This new transformation may be expanded to other substrates and shall foster the somehow neglected use of organic radical cations as environmentally benign redox catalysts.

CO₂ Valorization: Isotactic Polycarbonates

Stereoselective polymerization is a potent synthetic method to gain access to high performance materials, since the controlled stereochemistry of the polymer microstructure where successive stereocenters are of the same (isotactic) or alternating (syndiotactic) relative configurations usually affords higher crystallinity compared to their atactic analogues and hence, improved mechanical and thermal properties. Compared to tremendous amount of research on the stereoselective polymerization of olefins, the stereoselective epoxide polymerization and copolymerization remains largely unexploited. With this precedent in mind, we want to investigate this neglected class of materials, developing efficient methods for their synthesis, especially considering that this caveat is what has precluded these polymers to be applied if an industrial scale. In this sense, we propose to use magnesium catalysts, which we have demonstrated to be active and iso-specific (see below). Beyond achieving efficient methods for their preparation, we also want to investigate the physical and mechanical properties of these ill-characterized materials in view of potential, novel applications.



Iso-enriched homo- and co-polymerization of racemic and meso epoxides using achiral organomagnesium catalysts

Literatur

- [1] A. Almasalma, E. Mejía, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 12269-12273.
- [2] R. Brišar, D. Hollmann, E. Mejía, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 5391-5398.
- [3] R. Brišar, F. Unglaube, D. Hollmann, H. Jiao, E. Mejía, *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 13481-13490.
- [4] S. Ghosh, H. Lund, H. Jiao, E. Mejía, *Macromolecules* **2017**, 50, 1245-1250.
- [5] S. Ghosh, D. Pahovnik, U. Kragl, E. Mejía, *Macromolecules* **2018**, 51, 846-852.



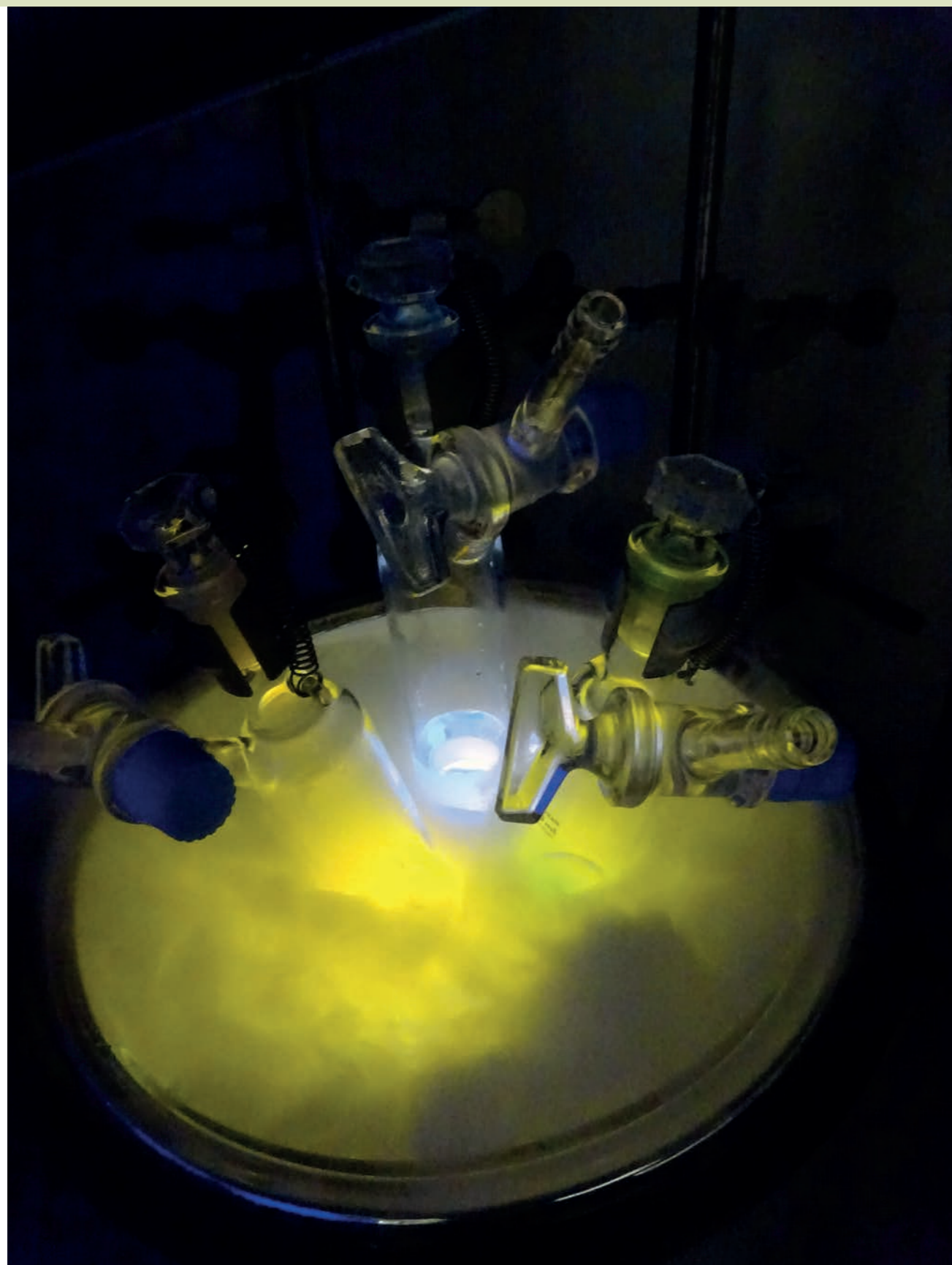
„Uni in Leibniz“ - Organische Synthesen

University Researcher at LIKAT - Organic Syntheses



Prof. Peter Langer

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 498-6410
peter.langer@uni-rostock.de

Forschungsbereich im Überblick

Im Mittelpunkt der Forschungsarbeit im Arbeitskreis Langer steht die Synthese und Funktionalisierung neuer heterozyklischer Verbindungen sowie verschiedenster Naturstoffanaloga. Dabei erfolgt eine Verknüpfung innovativer katalytischer Reaktionen mit konventioneller organischer Synthesechemie zur Darstellung neuartiger Moleküle. Sowohl die pharmakologischen als auch physikochemischen Eigenschaften aller neu hergestellten Verbindungen werden umfassend untersucht. Ein besonderes Forschungsinteresse liegt auf dem Gebiet der Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen an polyhalogenierten Aromaten und Heterozyklen. Dadurch eröffnen sich sehr interessante Synthesewege, die den Zugang zu einer großen Bandbreite an unterschiedlich substituierten Molekülen ermöglichen. Das Hauptaugenmerk ist gerichtet auf die Entwicklung neuer Synthesemethoden und -strategien und deren Anwendung in neuartigen Zyklisierungsreaktionen. Weiterhin wird verstärkt der Einsatz von modernen Dominoreaktionen untersucht. Diese liefern einen effektiven Zugang zu den entsprechenden Zielprodukten und machen eine Isolierung von Zwischenprodukten unnötig, was aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten sehr vorteilhaft ist. Im Fokus der Anstrengungen steht die Synthese von Verbindungen, die pharmakologisch oder materialwissenschaftlich interessant sind.

Ein Schwerpunkt unserer Forschung in den letzten zwei Jahren bestand in der Synthese von polyheteroaromatischen Verbindungen (Abb. 1). Dabei stand hauptsächlich die Zyklisomerisierung von Hexa-1,3-dien-5-in Grundstrukturen zu neuen heterocyclischen Systemen im Vordergrund. Diese Reaktionen wurden in der Vergangenheit oftmals bei sehr hohen Temperaturen, unter Verwendung starker Lewis-Säuren oder Übergangsmetallkatalysatoren durchgeführt, was das Produktspektrum dieser Synthesemethode stark einschränkte. In unseren Arbeiten konnten wir zeigen, dass einfache Brønsted-Säuren geeignet sind um entsprechende Reaktionsprodukte zu generieren. Unter Verwendung unserer neu entwickelten Reaktionsbedingungen gelang die Synthese vielfältigen polyaromatischer Heterozyklen (Aza-Ullazines, Pyrrolonaphthyridines) in ausgezeichneten Ausbeuten.^[1]

Eine ähnliche Strategie verfolgten wir bei der Entwicklung einer Brønsted-Säure vermittelten Alkynyl-Carbonyl-Metathese. Während die Olefin Metathese sowie die Alken-Alkin-Metathese intensiv erforscht wurden, ist die Verwendung von Carbonylverbindungen als Alken-Surrogate bisher kaum erforscht. Bei diesen Reaktionen wird der Sauerstoff einer Carbonylgruppe inter- oder intramolekular auf eine C-C-Dreifachbindung unter Ausbildung neuer C-C- und C-O-Bindungen übertragen. In diesem Zusammenhang gelang uns die Synthese verschiedener Ullazinderivate, welche durch die *in situ* Einführung von Carbonylgruppen gekennzeichnet ist.^[2] Dazu ist zu betonen, dass diese Reaktionen ausschließlich mit Brønsted Säuren durchgeführt werden und somit keine Edelmetallkatalysatoren notwendig sind.

In einer anderen, von uns entwickelten Synthesestrategie, setzten wir Aniline und Biarylacetylene als einfache Synthese-bausteine in neuen Dominoreaktionen, bestehend aus einer Buchwald-Hartwig C-N Kupplung, gefolgt von einer Hydroaminierung und abschließender Zyklisierung mittels CH-Aktivierung, ein. Auf diesen Weg entstanden eine große Anzahl verschiedener Chinolino-, Benzothieno sowie Pyrimido-pyrrolophenanthridine.^[3]

Die Synthese von pharmakologisch interessanten Verbindungen sowie die Derivatisierung von Naturstoffen spielte erneut eine wichtige Rolle in der Forschung der Arbeitsgruppe Langer. So wurden auf vielfältige Weise Estrone mittels Palladium katalysierter Kupplungsreaktionen funktionalisiert sowie ein großes Spektrum verschiedener Coumarin-, Chinolin und Dibenzooxepine synthetisiert, welche anschließend unseren Kooperationspartnern zu biologischen Testung zur Verfügung gestellt wurden.^[4]

An Overview of the Department's Activities

The research group of Prof. Peter Langer focusses on the synthesis and functionalisation of new heterocyclic compounds as well as natural product derivatives. In this regard, we are connecting innovative catalytic reactions with classical organic synthetic chemistry. Core areas are located in the development of new synthetic methodologies and -strategies and their application in novel cyclisation reactions. Pharmacological-, physical- and -chemical properties of newly synthesized compounds are comprehensively analysed. Special research interests concern Palladium catalysed cross-coupling reactions on polyhalogenated aryl- and heteroaryl derivatives. This strategy offers an interesting synthetic path to a huge library of differentially substituted molecules, which are of high interest in pharmacological- and material research, respectively. Furthermore, investigation on the application of new domino-reactions is strengthened. Such reactions offer an efficient access to respective target products, avoiding tedious isolation and purification of intermediates, which is advantageous with regard to economic and ecological aspects.

A key aspect of our research was the synthesis of polycyclic heteroaromatic compounds in the last two years (Fig. 1). The development of novel strategies for the cycloisomerisation reaction of heterocyclic precursors based on the employment of the hexa-1,3-diene-5-yne framework was studied in detail. We developed several acid-mediated or -catalysed reactions for the preparation of to date mainly unknown synthetic heterocyclic compounds (aza-ullazines, pyrrolonaphthyridines), which have been intensively studied for their optical- and electrochemical properties as well as their biological activities.^[1] In the past, related reactions have been mainly performed under very high temperatures, with the employment of strong Lewis acids or precious transition metal catalysts, diminishing the compatibility to various functional groups. In contrast, our studies revealed that the application of simple Brønsted-acids delivers versatile polycyclic heteroaromatic compounds with good functional group tolerance in high yield.

We pursued a similar strategy for the development of a Brønsted-acid mediated alkynyl-carbonyl-metathesis. While olefin-metathesis and olefin-alkyne-metathesis have been intensively investigated, employment of carbonyl-compounds, as olefin surrogates, have been scarcely studied. In such reactions, the oxygen-atom of a carbonyl group is inter- or intra-molecularly transferred to a C-C triple bond with concomitant formation of a new C-C- and C-O-bond. In this regard, we developed a synthetic strategy to various Ullazin derivatives which is characterized by the in situ introduction of a carbonyl moiety under the employed reaction conditions.^[2] It is important to note, that only Brønsted acids have been used exclusively and no Lewis acid or metal catalyst is required.

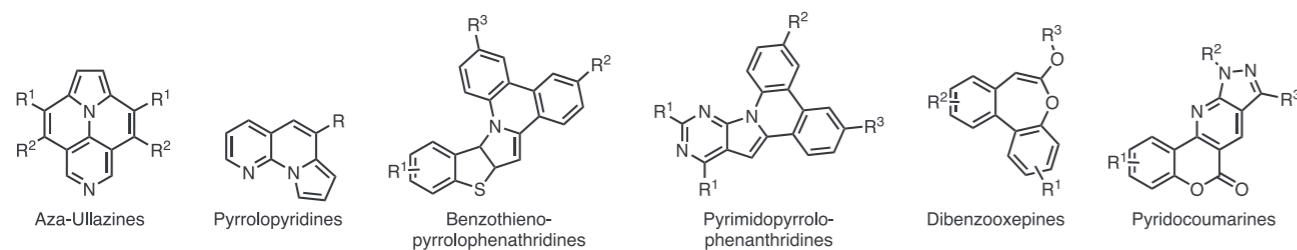


Fig. 1 Synthesized polyheteroaromatic compounds

In another research project, we used simple anilines and biarylacetylenes in Palladium catalysed domino-reactions, based on a Buchwald-Hartwig C-N coupling, followed by a hydroamination and a terminating cyclisation via CH-arylation in a one-pot process. The straightforward methodology provides access to a huge library of quinoline-, benzothieno- as well as Pyrimidopyrrolo-phenanthridines.^[3]

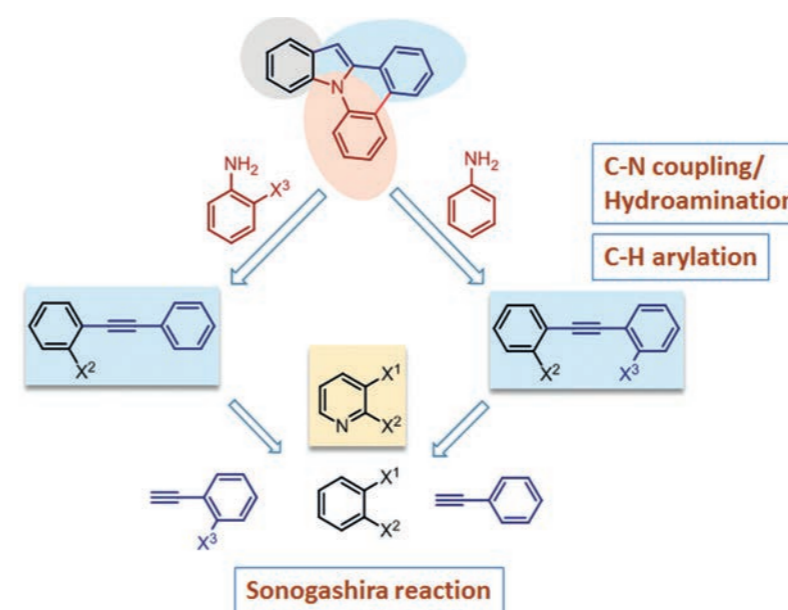


Fig. 2 Pd-catalyzed Domino-Reaction

Finally, the synthesis of pharmacologically interesting compounds and the derivatisation of natural products played an important part in the research of the Langer group. Hence, estrones have been functionalised by various Palladium catalysed cross-coupling reactions and several coumarin-, quinoline and dibenzooxepines have been obtained and subsequently provided to research partners for biological activity studies.^[4]

Literatur

- [1] S. Boldt, S. Parpart, A. Villinger, P. Ehlers, P. Langer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4575–4578; A. Flader, S. Parpart, P. Ehlers, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 3216–3231.
- [2] S. Parpart, S. Boldt, P. Ehlers, P. Langer, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 122–125.
- [3] G. A. Salman, N. N. Pham, T. N. Ngo, P. Ehlers, P. Langer, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1402–1406; N. N. Pham, G. A. Salman, N. Belattar, T. T. Dang, P. Ehlers, P. Langer, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 989–995; N. N. Pham, G. A. Salman, M. B. Ponce, T. T. Dang, A. Spannenberg, P. Ehlers, P. Langer, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 3865–3873.
- [4] A. Ivanov, S. A. Ejaz, S. J. A. Shah, P. Ehlers, A. Villinger, E. Frank, G. Schneider, J. Wölfling, J. Iqbal, P. Langer, *Bioorg. Med. Chem.* **2017**, *25*, 949–962; D. Kuhrt, S. A. Ejaz, S. Afzal, S. U. Khan, J. Lecka, J. Sévigny, P. Ehlers, A. Spannenberg, J. Iqbal, P. Langer, *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, 816–829; S. Riebe, S. Jopp, P. Ehlers, E. Frank, G. Schneider, J. Wölfling, A. Villinger, P. Langer, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 2801–2803; M. Miliutina, J. Janke, E. Chirkina, S. Hassan, S. A. Ejaz, S. U. Khan, J. Iqbal, J. Lecka, J. Sévigny, A. Ivanov, A. Villinger, A. Friedrich, S. Lochbrunner, P. Langer, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *47*, 7148–7159; S. Jopp, M. Liesegang, P. Ehlers, E. Frank, G. Schneider, J. Wölfling, A. Villinger, P. Langer, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 26–28; E. Ausekle, P. Ehlers, A. Villinger, P. Langer, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 14195–14202; M. Miliutina, J. Janke, S. Hassan, S. Zaib, J. Iqbal, J. Lecka, J. Sévigny, A. Villinger, A. Friedrich, S. Lochbrunner, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 717–732.

„Uni in Leibniz“ - Materialdesign

University Researcher at LIKAT - Material Design



Prof. Dr. Axel Schulz

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 498-6400
axel.schulz@uni-rostock.de

Forschungsbereich im Überblick

Die Arbeitsgruppe Schulz befasst sich mit dem Thema Materialdesign sowie der Anwendung neuer Materialien mit den Schwerpunkten:

1. Neue CN/FN-Materialien (Elementgruppe 15, Pniktogene),
2. Katalyse in super Lewis-sauren Medien,
3. Photokatalytische Wasseraufbereitung und der
4. Präparation und katalytischen Testung von Rh/MOF-Trägerkatalysatoren.

1. CN/EN-Materialien

Neue Biradikaloide vom Typ $[E(m-Nter)]_2$ (E = Elementgruppe 15, Abb. 1 Spezies $2^{[1-7]}$) wurden erfolgreich synthetisiert und charakterisiert. Die Reaktivität dieser Biradikaloide 2 wurde für die Aktivierung kleiner, Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen enthaltender Moleküle genutzt. Die Addition von Chalkogenen (O_2 , S_8 ,

Se_x und Te_x) führte zur Bildung Dichalkogen-verbrückter E_2N_2 -Heterozyklen. In formalen $[2\pi e+2\pi e]$ -Additions-Reaktionen werden kleine ungesättigte Verbindungen wie Ethylen, Azetylen, Azeton, Azetonitril, Tolane, Diphenylcarbodiimid und bis-(Trimethylsilyl)sulfurdiimid leicht an die E_2N_2 -Heterozyklen des Biradicaloids **2** unter Bildung neuer Heteroatom-Käfig-Verbindungen addiert. Die Reaktion mit CO und Isocyantrilen führte zur Bildung neuer 5-Ring-Heterozyklen, die biradikalischen Charakter zeigen. Die Oxidation mit Silbersalzen ergab stabile zyklische Radikal-Kationen (3^+). Des Weiteren haben wir eine neue - „room temperature“ -ionische Flüssigkeit (RTIL) eingeführt, die ein neuartiges Difluoridotetracyanidophosphat-Anion $[PF_2(CN)_4]^-$ aufweist und für die Anwendung als Elektrolyt geeignet ist.^[8]

2. Katalyse in super Lewis-sauren Medien

Die Zugabe von $[Me_3Si^+][wca]^-$ -Salzen (wca = schwach koordinierendes Anionen) zu einer Me_3Si-X -Lösung (X = Halogen oder Pseudohalogen) führt zur Bildung von super Lewis-sauren Medien. Unter Verwendung dieser Medien war es möglich neue Diazonium-Kationen bzw. das erste persilylierte Ammonium-Ion $[(Me_3Si)_3NSi(H)Me_2]^+$ durch Silylium-katalysierte Methyl/Wasserstoff-Austausch-Reaktionen zu erhalten (Abb. 2).^[9-11]

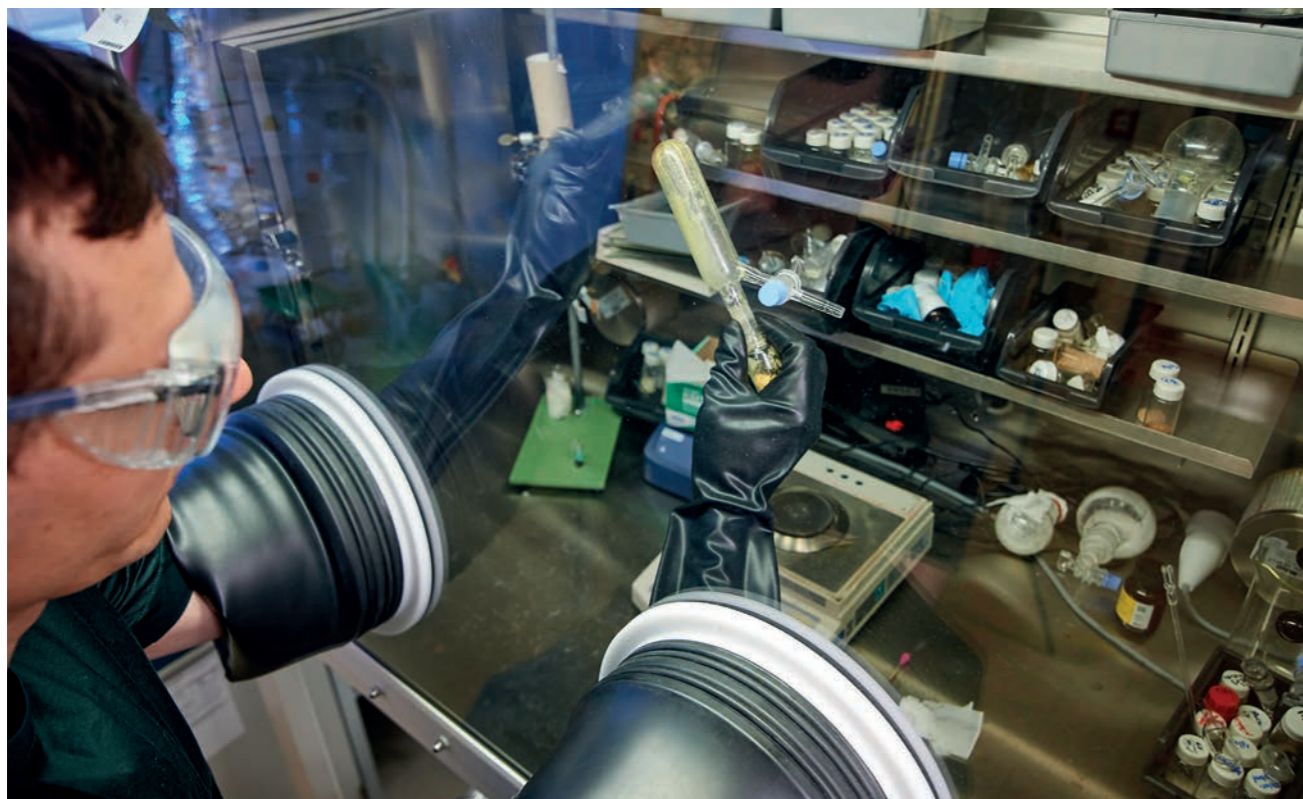
3. Photokatalytische Wasseraufbereitung

Die Dekontamination von Wasser von gering konzentrierten gefährlichen Schadstoffen ist ein zunehmendes und ernstes Problem.^[12] Das photokatalytische Abreicherungsverhalten von Halbleiter-Photokatalysatoren wie Titandioxide, ZnO-Nanopartikel,^[13-15] und neuen Ti-geträgerten Metall-organischen-Gerüstverbindungen ML-101 und Ti-MIL-125 als auch Titandioxid-Nanoröhren wurde bei niedriger Schadstoffkonzentration untersucht. Die meisten vorhandenen Informationen beziehen sich auf das Verhalten bei relativ hohen Schadstoffkonzentrationen im ppm-Bereich. Die Untersuchungsergebnisse zeigen interessanterweise, dass sich die Abreicherungs-eigenschaften der Photokatalysatoren im Bereich kleiner Konzentration (ppb-ppt) von denen bei hoher Konzentration (ppm) deutlich unterscheiden. Bei gleichem Katalysator/Schadstoff-Verhältnis ist die erreichte Abreicherung bei kleiner Schadstoffkonzentration deutlich größer als bei hoher Konzentration. Dies wird auf die deutlich erhöhte Adsorption des Schadstoffes am Katalysator zurückgeführt, die den photokatalytischen Abbau beschleunigt. Dieser Effekt wird mit der Bildung von Admizellen durch ausgerichtete Anordnung der adsorbierten Schadstoffmoleküle und Mehrschichten-Adsorption an der Katalysatoroberfläche erklärt. Deshalb ist die Halbleiter-Photokatalyse ein besonders attraktiver und leistungsstarker Weg für die Aufbereitung von Wasser, das mit geringen, aber dennoch gefährlichen, Schadstoffmengen (z.B. Pharmazeutika oder Pestizide) belastet ist. Neue Einblicke in die Wirkungsweise der Photokatalysatoren bei geringer Schadstoffkonzentration, wie sie für die neu auftretenden Verunreinigungen von Oberflächen- und Trinkwasser typisch sind, wurden erhalten unter Verwendung sehr geringer Katalysatormengen und geringer, dem Sonnenlicht ähnlicher Strahlungsintensität, wie sie bisher noch nicht berichtet worden sind.

Daneben ist die Verbesserung der energetischen Effizienz der photokatalytischen Wasserbehandlung durch Erweiterung des genutzten Sonnenlichtspektrums in den Bereich des sichtbaren Lichtes ein Schlüsselproblem und immer noch eine Herausforderung. Der Einfluss der textuellen Eigenschaften von unter sichtbarem Licht aktiven polymeren Carbonitriden (CN) wurde unter Verwendung graphitischer-CN mit tri-s-Triazin und s-Triazin basierter Struktur, die durch thermische Kondensation von Melamin (CNT) und durch Reaktion Cyanursäure mit Lithiumnitrid in Lösung erhalten wurden, untersucht.^[16] Das amphiphile Blockcopolymer F68 wurde als „weiches“ Templat für die Synthese mesoporöser CN eingesetzt. Hoch mesoporöse und kristalline Proben zeigten die höchste photokatalytische Aktivität (Abb. 3). Interessanterweise nimmt die Intensität der Photolumineszenz mit der photokatalytischen Aktivität zu. Das zeigt, dass hoch kristalline Materialien die Anforderungen beider Kanäle, den photokatalytischen Abbau durch Elektro-Loch-Paare an der Oberfläche und der Photolumineszenz durch Übergang von angeregten Elektronen im Festkörper in den Grundzustand, bedienen können. Hohe Kristallinität, kurze Weglängen der Elektronen-Loch-Paare zur Oberfläche und eine hohe spezifische Oberfläche befördern den photokatalytischen Abbau der Schadstoffe. Ein neuer Kern-Schale-Katalysator mit deutlich erhöhter photokatalytischer Aktivität bei Raumlicht wurde entwickelt.

4. Präparation und katalytische Testung von MOF-Trägerkatalysatoren

Der Einfluss der textuellen Eigenschaften wie Fenstergröße, Porengröße und -volumen poröser Metall-organischer Gerüstverbindungen auf die katalytische Aktivität und Selektivität wurde untersucht am Beispiel der Hydroformylierung unterschiedlich großer und geformter Alkene. Ein Satz von MOF-Strukturen mit kleinen, mittleren, großen und extragroßen Nanoporen wie MIL-77, MIL-96, IRMOF-5, MOF-5, MIL-101 als auch MesoMILs wurde ausgewählt für Testung und Trägung mit Rh-Spezies.^[17,18] Die Ergebnisse bestätigen die hohe Aktivität der Rh-MOF-Katalysatoren, was offensichtlich durch die hohe (atomare) Dispersion des Rhodiums bedingt ist und eine hocheffiziente „single site“ Katalyse ermöglicht. Die MOF-Struktur hat eine deutliche Auswirkung auf die Aktivität und Selektivität. Damit wird auch bestätigt, dass die Katalyse in den Hohlräumen der MOFs abläuft. Höchster Umsatz und Selektivität zu Aldehyden wird für die kleinsten MOFs MIL-77 und MIL-96 gefunden, bei denen die Katalyse an der Katalysatoroberfläche abläuft. Letzteres widerspiegelt sich auch in der niedrigen Selektivität zu n-Aldehyden (n/i-Aldehyd-Verhältnis). Im „confined“, eingegrenzten, Raum der mittelgroßen Poren von IRMOF-5 und MOF-5 ist die Selektivität zu n-Aldehyden erhöht, jedoch ist die Selektivität, und damit letztlich Ausbeute an Aldehyden erniedrigt. Überraschenderweise verhält sich der große Poren enthaltende MIL-101 hoch selektiv. Interne Alkene werden nicht zu Aldehyden umgewandelt (Abb. 4). Dieser Befund spricht für eine Lokalisation der Rh-Spezies in den Öffnungen der Supertetraeder (STU), die die Wände der großen Hohlräume bilden. Die extra-große Poren enthaltenden MesoMILs wiesen erwartungsgemäß eine verringerte Selektivität auf.



An Overview of the Department's Activities

The Schulz group is engaged in material design and the application of new materials focusing with the focus on:

1. New CN/EN-materials (E = element group 15, pnictogens)
2. Catalysis in super Lewis acid media
3. Photocatalytic water remediation, and the
4. Preparation and testing of Rh/MOF-supported catalysts.

1. CN/EN-Materials

We achieved the synthesis and full characterization of biradicaloids of the type $[E(m-NTer)]_2$ (E = element of group 15, Fig. 1 species **2**).^[1-7] The reactivity of these biradicaloids **2** was employed to activate small molecules bearing single, double and triple bonds. Addition of chalcogens (O₂, S₈, S₆ and T₈) led to the formation of dichalcogen bridged E₂N₂ heterocycles. In formal $[2\pi e+2\pi e]$ addition reactions small unsaturated compounds such as ethylene, acetylene, acetone, acetonitrile, toluene, diphenylcarbodiimide, and bis(trimethylsilyl) sulfurdiiimide are readily added to the E₂N₂ heterocycle of the biradicaloid **2** yielding novel heteroatom cage compounds. The reaction with CO and isonitriles led to the formation of new cyclic 5-membered heterocycles featuring also biradical character. Oxidation with silver salts gave stable cyclic radical cations (**3**⁺). Moreover, we have introduced a new room-temperature Ionic Liquid featuring a novel difluoridotetracyanidophosphate anion $[PF_2(CN)_4]^-$ suitable for application as electrolyte.^[8]



Fig. 2. ORTEP drawing of the molecular structure of the cation $[(Me_3Si)_3NSi(H)Me_2]^+$.

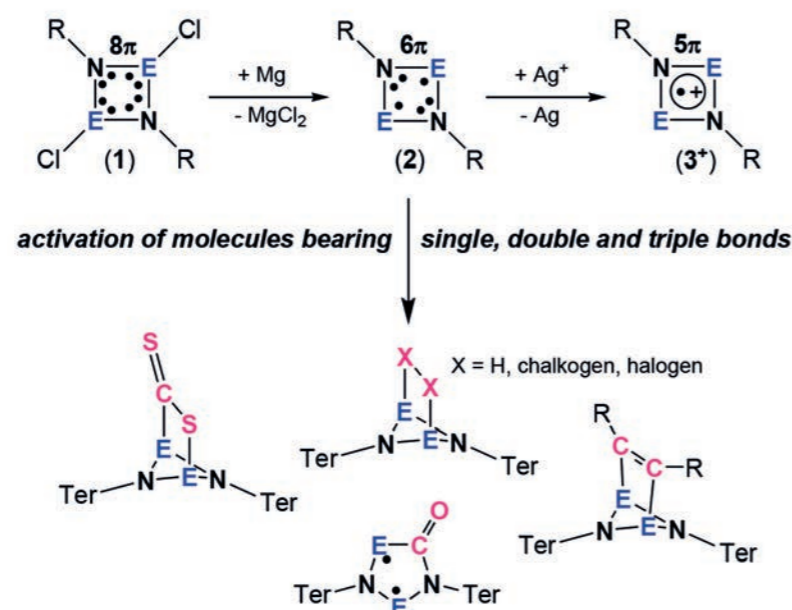


Fig. 1. Small molecule activation by open shell singlet biradicals

2. Catalysis in super Lewis-acid media

The addition of $[Me_3Si^+][wca^-]$ salts (wca = weakly coordinating anion) into a Me_3Si-X -solution (X = halogen or pseudohalogen) results in the formation of super Lewis-acid media. Using these media, it was possible to generate new diazenium cations, or the first persilylated ammonium ion $[(Me_3Si)_3NSi(H)Me_2]^+$ by silylium catalyzed methyl/hydrogen exchange reactions (Fig. 2).^[9-11]

3. Photocatalytic water remediation

Water remediation from low concentrated hazardous pollutants is an emerging problem.^[12] The abatement behavior of semiconductor photocatalysts as metal and non-metal doped titania, ZnO nanoparticle,^[13-15] and new Ti-supported metal-organic framework MIL-101 and Ti-MIL-125 as well as titania nanotubes has been studied at low concentration, because most information is only available for the high concentrated pollutants in the ppm range. The results show that the abatement properties of the photocatalysts at low (ppb-ppt) concentration are different from high concentration. At the same catalyst-to-pollutant ratio, the achieved abatement is markedly higher at low concentration due to substantially enhanced adsorption which facilitates the photocatalytic degradation. The effect is assigned to the preferred formation of admicelles by aligned adsorption of pollutant molecules at the catalyst surface. Therefore, photocatalytic treatment is an attractive and powerful tool especially for the degradation of low concentrated harmful contaminations in water. New insights into the operation of semiconductor photocatalysts at low pollutant concentration as typically observed with new emerging surface and drinking water contaminations have been obtained using remarkable low catalyst amounts and low irradiation power close to sun light intensity.

Besides, the enhancement of the energetic efficiency of photocatalytic water treatment by extension of the used sunlight in to the visible range is a key problem and still a challenge. The influence of the textural properties of visible active polymeric carbon nitride (CN) on the photocatalytic activity has been studied using graphitic-CN with tri-s-triazine and s-triazine based structures prepared by thermal condensation of melamine (CNT) and by solution reaction of cyanuric chloride with lithium nitride (CNS), respectively.^[16] An amphiphilic block copolymer-F68 was used as a soft template for the synthesis of mesoporous carbon nitride. Highly mesoporous and crystalline samples showed the highest photocatalytic activity (Fig. 3). Interestingly, the photoluminescence intensity increases with the photocatalytic activity showing that high crystalline

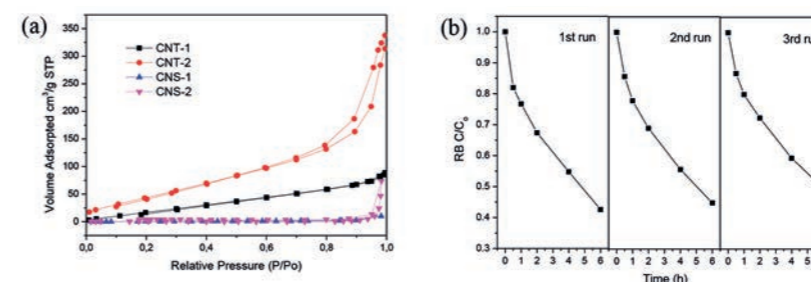


Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of porous carbon nitrides (left) and photocatalytic degradation cycling experiments (right).

samples can meet the demand of both the channels, the photocatalytic degradation by electron-hole pairs at the surface and photoluminescence by relaxation of excited electrons in the bulk. High crystallinity, short pathways of formed electron-hole pairs to the surface and high specific surface area facilitate the photocatalytic degradation of pollutants. A new core-shell catalyst with markedly enhanced photocatalytic activity at room light has been developed.

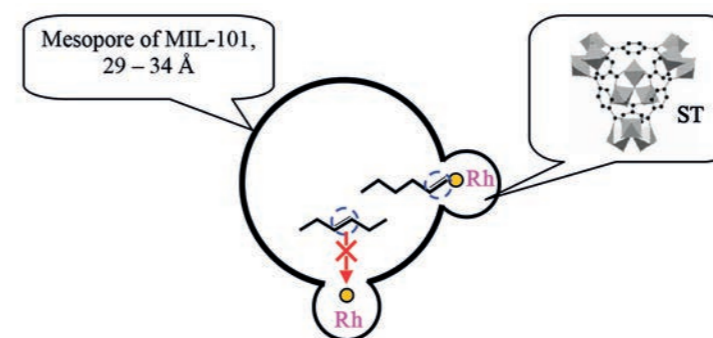


Fig. 4. Schematic representation of the voids, extra large pore and adjacent microporous STU. Sterically hindered hydroformylation of internal olefins by less accessible Rh species located in STU apertures.

4. Preparation and catalytic testing of MOF-supported catalysts

The influence of the textural properties like aperture size, pore size and volume of porous metal-organic frameworks on the catalytic activity and selectivity has been studied using the hydroformylation of different sized and shaped alkenes. A set of MOF structures containing small, medium, large and, extra-large nanopores as MIL-77, MIL-96, IRMOF-3, MOF-5, MIL-101 as well as MesoMILs has been selected for testing and supported with Rh species^[17,18] The results confirm the high activity of Rh-MOF catalysts which is obviously due to the high (atomic) dispersion Rh giving rise to highly efficient single site catalysis. The MOF structure has a markedly impact on the activity and selectivity thereby indirectly confirming that the catalysis takes part in the voids of the MOFs. Highest conversion and aldehyde formation is found with small pore MIL-77 and MIL-96, where the catalysis can take part only at the crystal surface. The latter is also reflected in the low selectivity to n-aldehydes (n/i- aldehyde ratio). In the confined space of medium sized pores of IRMOF-3 and MOF-5 the selectivity to n-aldehyde is increased, however, selectivity and, finally, yield to aldehydes is lowered. Surprisingly, the large porous MIL-101 behaves highly selective. Internal olefins are strictly excluded from conversion to aldehydes (Fig. 4). This finding points to the location of Rh species in the apertures of the supertetrahedral (STU) units, which form the walls of the large cages. With extra-large porous MesoMILs, the selectivity again decreases as expected.

Literatur

- [1] Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2159 – 2162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2105 – 2108.
- [2] A. Hinz, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 14659 – 16673.
- [3] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 668 – 672.
- [4] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2776 – 2779.
- [5] A. Hinz, A. Schulz, W. W. Seidel, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 11682 – 11690.
- [6] A. Brückner, A. Hinz, J. B. Priebe, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7426-7430.
- [7] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, J.-M. Wolter, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3975-3980.
- [8] J. Bresien, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, C. Täschler, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4474-4477.
- [9] R. Labbow, F. Reiss, A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2014**, 33, 3223 – 3226.
- [10] F. Reiss, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 11800 – 11811.
- [11] W. Baumann, D. Michalik, F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3314 – 3318.
- [12] H. Kosslick, V.A. Tuan, D.W. Bahnemann, in 'Heterogeneous Catalysts for Clean Technology', (K. Wilson, A.F. Lee, eds.), WILEY-VCH, 2014, p. 65-102.
- [13] J. Choina, C. Fischer, G.-U. Flechsig, H. Kosslick, V. A. Tuan, N. D. Tuyen, N. A. Tuyen, A. Schulz, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2014**, 274, 108– 116.
- [14] A. Bagabas, A. Alshammari, M. F. A. Aboud, H. Kosslick, *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, 8, 516, doi:10.1186/1556-276X-8-516.
- [15] J. Choina, A. Bagabas, C. Fischer, G.-U. Flechsig, H. Kosslick, A. Alshammari, A. Schulz, *Catal. Today* **2015**, 241, 47–54.
- [16] Y. Wang, M. Farooq Ibad, H. Kosslick, J. Harloff, T. Beweries, J. Radnik, A. Schulz, S. Tschierlei, S. Lochbrunner, X. Y. Guo, *Microp. Mesop. Mat.* **2015**, 211, 182-191.
- [17] T. V. Vu, H. Kosslick, A. Schulz, J. Harloff, E. Paetzold, J. Radnik, U. Kragl, G. Fulda, C. Janiak, N.D. Tuyen, *Microp. Mesop. Mat.* **2013**, 177, 135–142.
- [18] T. V. Vu, H. Kosslick, A. Schulz, J. Harloff, E. Paetzold, M. Schneider, J. Radnik, N. Steinfeldt, G. Fulda, U. Kragl, *Appl. Catal. A: General* **2013**, 468, 410– 417.

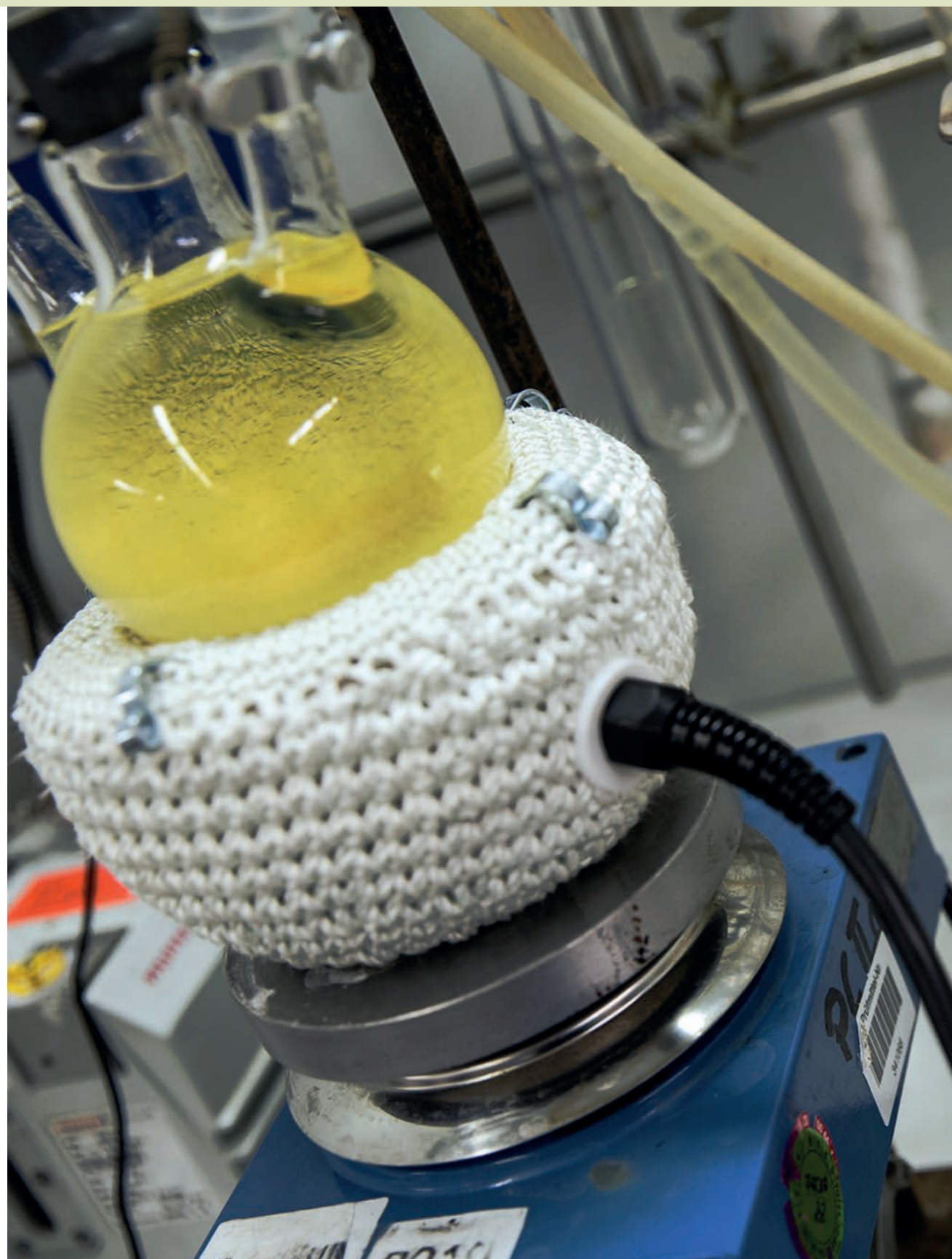
„Uni in Leibniz“ - Schwingungsspektroskopie

University Researcher at LIKAT - Vibrational Spectroscopy



Prof. Dr. Ralf Ludwig

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 498-6517
ralf.ludwig@uni-rostock.de

Forschungsbereich im Überblick

Die Arbeitsgruppe Physikalische und Theoretische Chemie ist sowohl an der Universität Rostock als auch am Leibniz-Institut für Katalyse aktiv. Der Forschungsbereich am Leibniz-Institut konzentriert sich auf den Einsatz der Schwingungsspektroskopie in der Katalyse. Dazu gehören der Aufbau einer Hochdruck in-situ-IR-Spektroskopie, die Entwicklung und Anwendung von Programmen zur Spektrenzerlegung sowie quantenchemische Berechnungen spektroskopischer Eigenschaften. Untersucht werden die Mechanismen katalytischer Reaktionen. Im Fokus stehen die Identifizierung katalytisch aktiver Spezies sowie die Bestimmung der Kinetik von Komplex- und Clusterbildung. In jüngster Zeit ist die Spektroelektrochemie als Methode hinzugekommen, die gleichzeitig Auskunft über die Struktur und den Ladungstransfer von Reaktionspartnern gibt.

Weitere Forschungsaktivitäten

Darüber hinaus beschäftigt sich unsere Arbeitsgruppe „Physikalische und Theoretische Chemie“ mit der Untersuchung von Clustern, Flüssigkeiten und Grenzflächen. Mit einem geeigneten Methodenspektrum schlagen wir eine Brücke zwischen Experiment und Theorie. IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie werden durch quantenchemische Rechnungen, und klassische Molekulardynamische Simulationen ergänzt. Dieses Methodenspektrum möchten wir peu à peu auch für das mechanistische Verständnis von Prozessen in der Katalyse einsetzen.

Wichtige Themengebiete sind: Anomalien, Struktur und Dynamik von Wasser und wässrigen Lösungen, Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten, Wasserstoff-brückennetzwerke, Hydratation von Ionen, organischen und biologischen Molekülen, hydrophobe Effekte, der Einfluss von Temperatur, Druck und Additiven auf das Aggregationsverhalten organischer Moleküle und auf die Struktur von Biomolekülen. Hauptziel ist die Vorhersage makroskopischer Eigenschaften auf Grundlage molekularer Wechselwirkungen.

Projekte in 2017/18**Neue Katalysatoren in der Hydroformylierung**

Die Suche nach neuen Katalysatoren für die Hydroformylierung im Bereich „Asymmetrische Katalyse“ (Prof. Dr. Börner, Dr. Selent) unterstützen wir durch den Einsatz der in-situ-Hochdruck-Infrarotspektroskopie und die Berechnung von Katalysatorkomplexen mit geeigneten quantenchemischen Methoden. Damit können Aussagen über die Katalysatorstabilität getroffen und mechanistische Details der Reaktionen aufgeklärt werden. Ziel ist das Verständnis der Kinetik der Hydroformylierung, die in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Konzentration der an der Reaktion beteiligten Komponenten untersucht wird. Die in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen können dadurch überprüft, und die Struktur-Wirkungsbeziehungen der Katalysatoren verstanden werden.

Photokatalytische Wasserspaltung mit Sonnenlicht: „Light2Hydrogen“

Die Zukunft der Energieversorgung liegt heute in der verstärkten Erschließung und Nutzung erneuerbarer Energiequellen, wobei die Sonnenenergie im Zentrum steht. In dem Projekt „Light2Hydrogen“ soll Wasser mit Sonnenlicht und geeigneten Katalysatoren in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten werden. Auf diese Weise wird der



Energieträger Wasserstoff ohne umweltschädliche Emissionen erzeugt. Im Bereich „Angewandte Homogenkatalyse“ (Prof. Dr. Beller, Dr. Junge) werden Katalysatoren entwickelt, die diese Reaktionen zum Wasserstoff deutlich beschleunigen sollen. Um diese Prozesse zu verstehen und zu optimieren, untersuchen wir den lichtgetriebenen Mechanismus der Wasserstoffherzeugung mit Hilfe der in-situ-Infrarotspektroskopie und quantenchemischen Berechnungen.

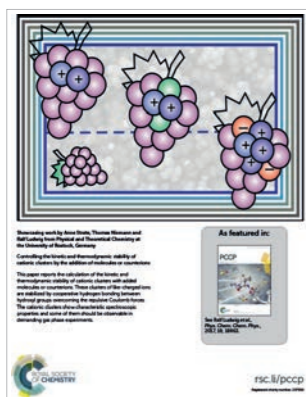
Stopped-Flow Rapid Scan Infrarot-Spektroskopie neu

Viele wichtige katalytische Reaktionen laufen sehr schnell ab und konnten mit den von uns bisher eingesetzten Messmethoden nicht untersucht werden. Die kürzlich aufgebaute Stopped-Flow Rapid Scan Infrarot-Spektroskopie hingegen erlaubt die Verfolgung einer Reaktion auf der Zeitskala von Millisekunden. Die Entwicklung des Wasserreduktionskatalysators bei der photokatalytischen Wasserspaltung kann nun als Funktion der Zeit verfolgt werden. Dies erlaubt auch die Beobachtung von Radikalkomplexen, die bisher nur mit der ESR-Methode unter nicht-in-situ-Bedingungen nachgewiesen werden konnten.

Spektroelektrochemie

Die Spektroelektrochemie kombiniert Methoden aus der Spektroskopie und der Elektrochemie. Die Messzellen bauen wir selbst. Damit können gleichzeitig die strukturellen Änderungen und der Ladungstransfer von Reaktionspartnern untersucht werden. Wir setzen die Spektroelektrochemie beispielsweise zum Studium zur eisenkatalysierten Reduktion von Kohlendioxid ein.

An Overview of the Department's Activities



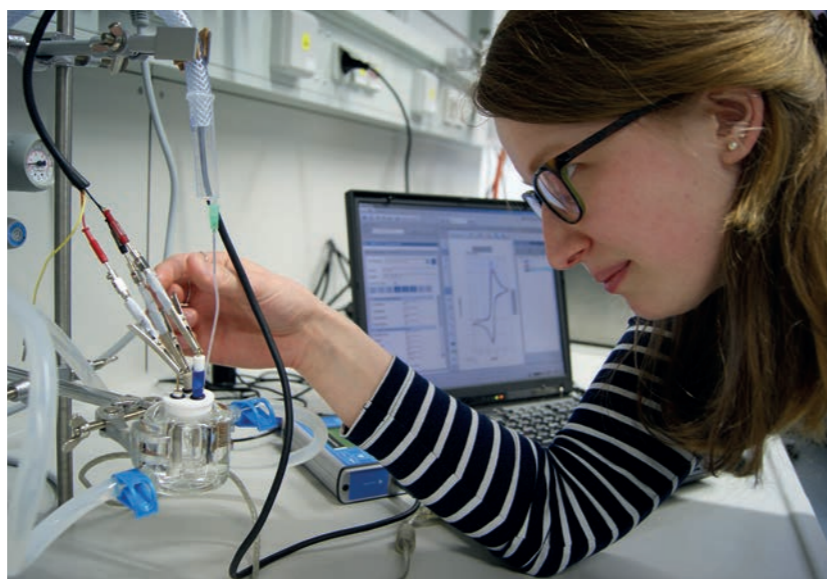
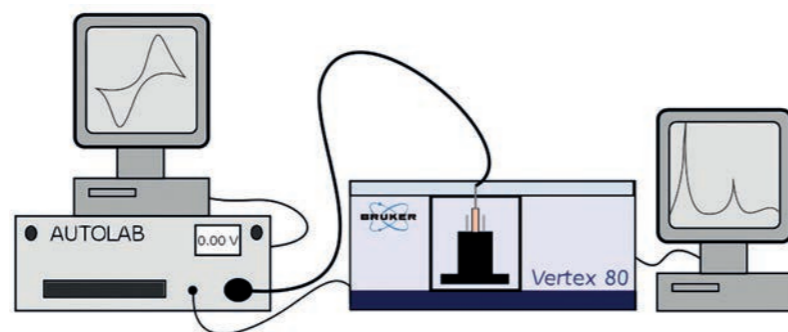
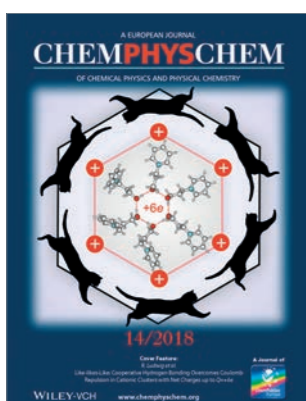
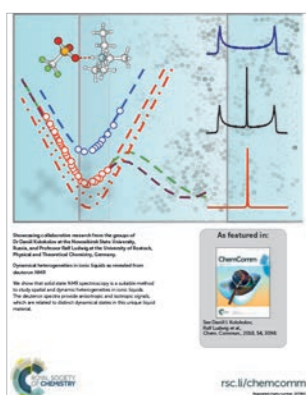
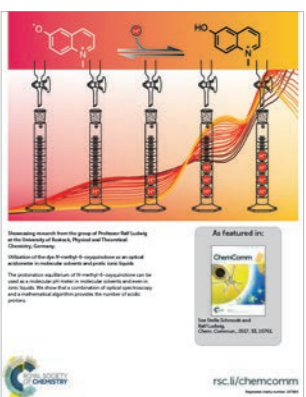
The research group Physical and Theoretical Chemistry is active at the University of Rostock as well as at the Leibniz-Institute for Catalysis. The research program at the Leibniz-Institute for Catalysis is focused on establishing vibrational spectroscopy in catalysis. This includes the implementation of a high-pressure in-situ infrared spectroscopy, the optimization of the experimental setup as well as the development and application of programs for decomposing series of vibrational spectra. We study the mechanism of catalytic reactions. In particular, we are interested in identifying the catalytic active species and developing the kinetics of the complex and cluster formation. Recently we added also spectroelectrochemistry to our portfolio. The combination of spectroscopy and electrochemistry provides simultaneous information about structural changes and charge transfer of the reactants.

Further research activities

Moreover, the research group 'Physical and Theoretical Chemistry' investigates clusters, liquids and interfaces. Using suitable methods, we combine experiment and theory. We use IR, Raman and NMR spectroscopy and complement the experimental studies density-functional theory calculations and classical molecular dynamics simulations. Step by step we will try to make use of these methods for an improved mechanistic understanding of catalytic processes.

Important topics are:

Anomalies, structure and dynamics of water and aqueous solutions, properties of ionic liquids, hydrogen-bonded networks, hydration of ions, organic and bio molecules, hydrophobic effects, influence of temperature, pressure and additives on the aggregation behaviour of organic molecules and on the structure of bio molecules. Our main goal is the prediction of macroscopic properties on the basis of molecular interactions.



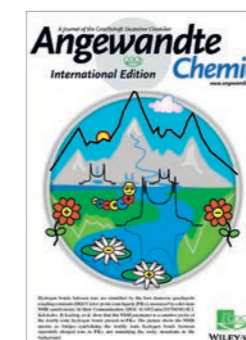
Projects in 2017/18

New Catalysts for Hydroformylation

The search for new catalysts in hydroformylation in the department 'Asymmetric Catalysis' (Prof. Dr. Börner, Dr. Selent) will be supported by in-situ-high-pressure-infrared spectroscopy and calculations of catalyst complexes using quantum chemistry methods. This way we investigate the catalysts stability and mechanistic details of the reaction. Finally, we want to understand the kinetics of hydroformylation, which we study as a function of pressure, temperature and concentration of the reactants. Proposed steps in a catalytic cycle as described in the literature can be verified. Moreover, structure-activity-relationships allow a better understanding of the full catalytic process.

Photocatalytic water splitting with sun light: 'Light2Hydrogen'

The sufficient and sustainable supply of energy is the prerequisite to a high quality of life. Thus, an increasing development and utilization of renewable energy sources is essential for the future. The use of solar energy must play a pivotal role. Great potential, to make this energy usable, lies in the photocatalytic water splitting to hydrogen and oxygen (project 'Light2Hydrogen'). In the department 'Applied homogenous catalysis' (Prof. Dr. Beller, Dr. Junge) catalysts are developed, which significantly accelerate the production of hydrogen. For understanding and optimizing these processes,



we investigate the light-driven mechanism of hydrogen production by using in-situ-infrared spectroscopy and quantum chemical calculations.

Stopped-flow rapid scan Infrared spectroscopy

Many important catalytic reactions are very fast and could not be measured with our spectroscopic equipment so far. Recently we installed stopped-flow rapid scan infrared spectroscopy, which can monitor fast reactions down to millisecond time regime. For example, the water reduction catalyst for the photo catalytic water splitting can be observed as a function of time. That also allows the observation of radical complexes, which could be detected by EPR spectroscopy under none-in-situ conditions only.

Spectroelectrochemistry

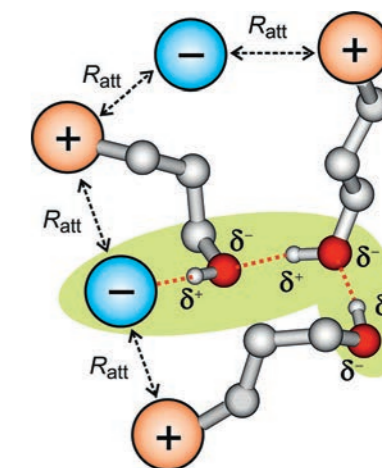
Spectroelectrochemistry combines methods from spectroscopy and electrochemistry. The used cells are home-built. Spectroelectrochemistry allows the simultaneous observation of structural changes and charge transfer of reactants. For example, we apply this method for investigating the iron-catalyzed reduction of carbon dioxide.

Literatur

- [1] S. Fischer, A. Rösler, A. Kramer, E. Barsch, R. Schoch, H. Junge, M. Bauer, M. Beller, R. Ludwig, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16052-16065.
- [2] T. Niemann, D. Zaitsau, A. Strate, A. Villinger, R. Ludwig, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 14753.
- [3] T. Niemann, A. Strate, R. Ludwig, F. Menges, H. Zeng, P. Kelleher, O. Gorlova, M. Johnson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15364-15368; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15590-15594.
- [4] J. Steinbauer, C. Kubis, R. Ludwig, T. Werner, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 10778-10788.
- [5] F. Menges, H. Zeng, P. Kelleher, O. Gorlova, M. Johnson, T. Niemann, A. Strate, R. Ludwig, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 2979-2984.
- [6] A. E. Khudozhitkov, V. Overbeck, V. Lehde, A.-M. Bansa, P. Stange, D. Paschek, A. G. Stepanov, D. I. Kolokolov, R. Ludwig, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3098-3101.
- [7] M. Sawall, S. Schmode, H. Schröder, R. Ludwig, K. Neymeyr, *RCS Adv.* **2018**, *8*, 9922-9932.
- [8] S. Schmode, R. Ludwig, *Chem. Commun.* **2018**, *53*, 10761-10764.
- [9] A. E. Khudozhitkov, P. Stange, B. Golub, D. Paschek, A. G. Stepanov, D. I. Kolokolov, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14310-14314; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14500-14505.
- [10] E. Perl, M. v. Domaros, B. Kirchner, R. Ludwig, F. A. Weinhold, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 10244.
- [11] S. Schmode, A. Petrosyan, F. Fennel, A. Villinger, S. Lochbrunner, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8564-8567; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8686-8690.
- [12] M. Anderson-Fernandez, L. K. Vogt, S. Fischer, W. Zhou, H. Jao, M. Garbe, S. Elangovan, K. Junge, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 559-562; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 574-577.
- [13] A. Strate, T. Niemann, P. Stange, D. Michalik, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 496-500; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 510-514.

Kooperationspartner

Prof. Dr. Armin Börner, Dr. Detlef Selent
Prof. Dr. Matthias Beller, Dr. Henrik Junge,
Dr. Sebastian Wohlrab, Dr. Thomas Werner
Prof. Angelika Brückner



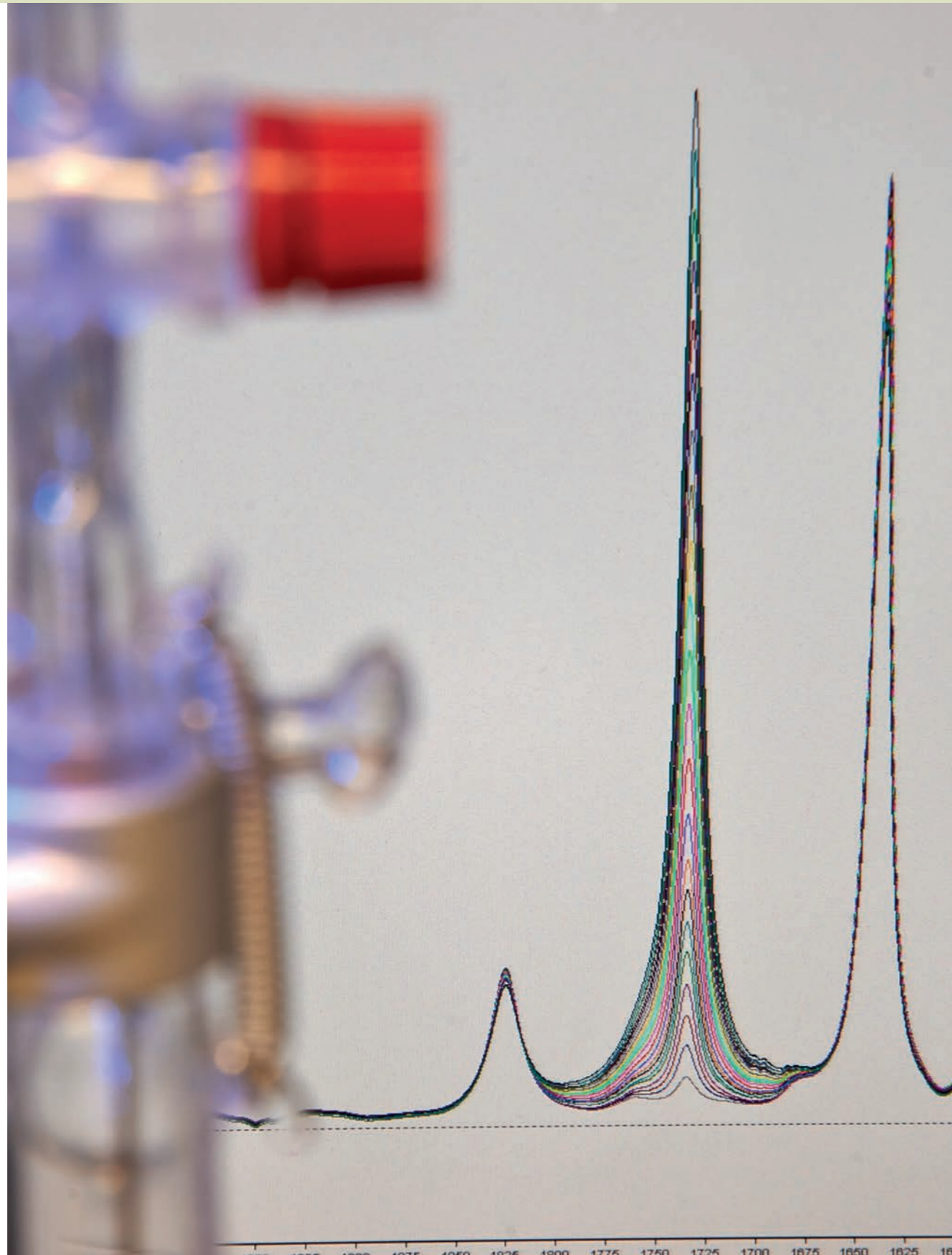
„Uni in Leibniz“ - Numerische Analyse

University Researcher at LIKAT - Numerical Analysis



Prof. Dr. Klaus Neymeyr

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 498-6640
klaus.neymeyr@uni-rostock.de

Forschungsbereich im Überblick

Die spektroskopische Vermessung chemischer Reaktionssysteme liefert oft große Datenmengen, deren Informationsgehalt über die beteiligten Reaktanden durch geeignete Methoden gewonnen werden soll. Faktoranalytische Methoden der Chemometrie haben das Ziel, aus den Messdaten auf die Zahl der beteiligten Reinkomponenten zu schließen und idealerweise auch deren Spektren sowie Konzentrationsprofile zu bestimmen. Der Arbeitsbereich entwickelt und analysiert numerische Verfahren für die chemometrische Faktoranalyse und stellt deren Implementierungen in Programmform öffentlich zur Verfügung. Die Methodenentwicklung mit Fokus auf Prozesse der homogenen Katalyse erfolgt vorrangig in Kooperation mit den Arbeitsgruppen von Prof. Armin Börner und Prof. Ralf Ludwig. Eine wichtige Voraussetzung für eine erfolgreiche Reinkomponentenzerlegung ist ein bilineares Überlagerungsmodell im Sinne des Lambert-Beerschen Gesetzes. Dies ist in guter Näherung etwa für IR- oder UV/Vis-Spektren erfüllt. Bei der NMR-Spektroskopie bricht die chemische Verschiebung die Bilinearität. Für den erstgenannten Fall liefern sogenannte selbstmodellierende Faktormethoden der Chemometrie mögliche Reinkomponentenzerlegungen, die der zwingenden Nebenbedingung einer vollständigen Nichtnegativität genügen. Viele Standardmethoden arbeiten dazu mit Transformationen der Faktoren einer Singulärwertzerlegung der spektralen Messdaten und einer zu minimierenden Zielfunktion. Jedoch ist die Zerlegung im Regelfall nicht eindeutig. Vielmehr besteht das Problem, eine chemisch und physikalisch sinnvolle Zerlegung aus der Menge aller möglichen nichtnegativen Faktorisierungen zu extrahieren. Hierzu bedarf es spezieller Regularisierungstechniken und Methoden zur Analyse der Mehrdeutigkeit. Während Standardmethoden stets nur eine mögliche Reinkomponentenzerlegung vorschlagen, werden in der Arbeitsgruppe neue Werkzeuge für die systematische Analyse und die Berechnung der Menge zulässiger Lösungen entwickelt. Spektroskopisches Datenmaterial etwa zur Übergangsmetallkatalysierten Carbonylierung wurde zur Validierung der numerischen Verfahren verwendet. Dabei wurden wesentliche Fortschritte bei der Auswertung von in-situ FT-IR spektroskopischen Untersuchungen an Reaktionssystemen der homogenen Katalyse erzielt.

Niedrigdimensionale Konstruktion von Zerlegungen

Zur Untersuchung der Uneindeutigkeit einer Zerlegung dient die sogenannte *Area of Feasible Solutions* (AFS). Die AFS ist eine niedrigdimensionale Darstellung aller Profile, die für einen konkreten Datensatz im Rahmen einer Reinkomponentenzerlegung auftreten können. Methodenentwicklung für die Berechnung der AFS ist eines der Themen der Arbeitsgruppe. In den letzten beiden Jahren wurden AFS-Berechnungsroutinen in Bezug auf Rechenzeit und die Zahl möglicher chemischer Komponenten neu- und weiterentwickelt^[2,79]. Einige der Methoden wurden in dem Softwarepaket FACPACK implementiert. Die AFS ist die Grundlage für die niedrigdimensionale Rekonstruktion einer Faktorisierung, denn es lässt sich jede Reinkomponentenzerlegung eines s -Komponentensystems mittels eines Simplex im \mathbb{R}^{s-1} darstellen. Die s Ecken des Simplex repräsentieren die einzelnen Profile. Sind zusätzliche Informationen über das System zugänglich, so lässt sich die Faktorisierung oft in einfacher Weise direkt konstruieren, siehe etwa^[6]. In Bezug auf die niedrigdimensionale Rekonstruktion wurden zuletzt die dual-Borgen-plots entwickelt, welche geometrische Eigenschaften auch unter Störungen berücksichtigen^[3,5]. Basierend auf den geometrischen Zusammenhängen wurden unter anderem Konzepte zur Beeinflussung der Experimente im Sinne eines *Design of experiments* entworfen^[4].

Kinetische Modellierung

Ist für das betrachtete Reaktionssystem ein kinetisches Modell verfügbar, so lässt sich die Menge möglicher Faktorisierungen erheblich einschränken. Dabei werden die

Geschwindigkeitskonstanten in einer Optimierung so bestimmt, dass die resultierenden Konzentrationsprofile möglichst gut zu mindestens einer Faktorisierung passen. Für manche Systeme lässt sich aber auch so keine eindeutige Zerlegung bestimmen. Dieser Umstand ist unter dem Schlagwort einer *slow-fast-ambiguity* bekannt. Zur systematischen Untersuchung solcher Uneindeutigkeiten haben wir Mengen zulässiger und konsistenter Geschwindigkeitskonstanten eingeführt. Diese Theorie wurde etwa zur Anpassung an photokinetische Modelle genutzt^[1].

Techniken zur Analyse von NMR-Daten

Faktoranalytische Methoden der Chemometrie basieren wesentlich auf der multilinearen Struktur der Daten. Durch Peakshifts/chemische Verschiebungen und Peakverformungen, die in der Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) im Verlauf der Reaktion auftreten, wird die Linearität gebrochen. Daher ist eine simultane Berechnung der Spektren und Konzentrationsprofile der Reinkomponenten für Folgen von NMR-Spektren allenfalls eingeschränkt möglich.

Derzeit wird ein Verfahren entwickelt, welches aus Zeitreihen von NMR-Spektren einer chemischen Reaktion die zugehörige Reinkomponentenzerlegung ohne a priori Kenntnisse der Reinkomponentenspektren berechnen kann. Entscheidend ist eine Kopplung der Einzelmodelle (Lorentz-, Gauß- und Voigt-Profile) in Zeitrichtung durch Splineapproximationen der Parameter des mechanistischen Modells entlang der Zeitkoordinate. Für die quantitative Analyse bedarf es einer in Zeitrichtung homogenen, präzisen Phasen- und Grundlinienkorrektur zur Datenvorbehandlung. Dazu wurde ein automatisiertes Verfahren auf der Basis pareto-optimaler Approximationen entwickelt^[8].

An Overview of the Department's Activities

Spectroscopic measurements on chemical reaction systems supply large amounts of data whose information content on the reactants is to be determined by proper methods. Factor analytical methods of chemometrics have the goal of determining the number of pure components from the spectral data. Ideally, their spectra as well as their concentration profiles are to be recovered. The group develops and analyzes numerical methods for the chemometric factor analysis and provides their implementations in publicly available program form. The method development focusses on homogeneous catalysis processes and is primarily carried out in cooperation with the groups of Prof. Armin Börner and Prof. Ralf Ludwig.

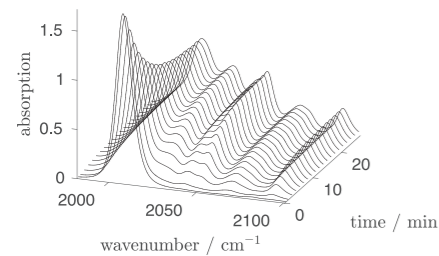


Abbildung 1. Series of FT-IR spectra on rhodium cluster formation of a catalyst precursor. The data set contains $k = 1456$ spectra (but only every 75th is plotted) each with $n = 493$ spectral channels.

An important prerequisite for a successful pure component decomposition is a bilinear superposition model in the sense of the Lambert-Beer law. In good approximation this is fulfilled for IR or UV/Vis spectra. However, NMR spectroscopy breaks the bilinearity due to chemical shifts. For given bilinearity the so-called self-modelling curve resolution methods yield possible pure component decompositions which satisfy the nonnegativity constraint. Many standard methods work with transformations of the factors of a singular value decomposition of the spectral data matrix together with an objective function minimization. Usually, no unique factorization can be determined.

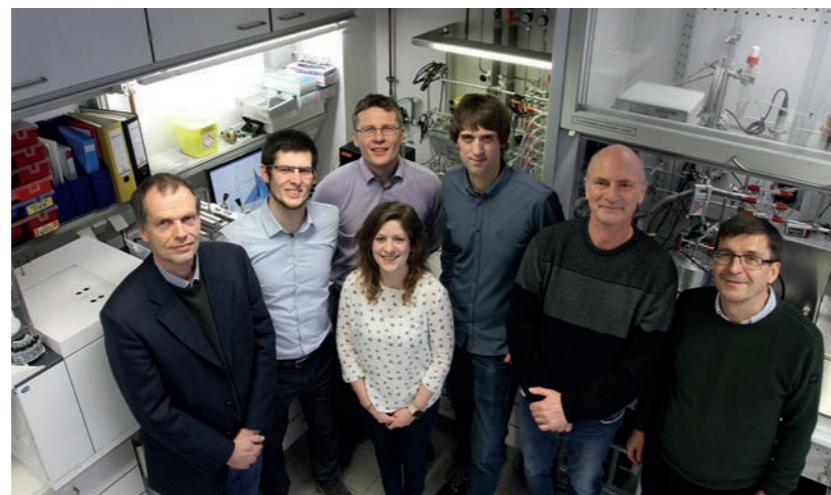
Abbildung 2. The AFS for the concentration factor (left) and the AFS for the spectral factor (right) for the data shown in figure 1. Each AFS consists of three separate subsets. Additionally two black triangles are shown. The vertices of these triangles (which are simplices in \mathbb{R}^2) represent the profiles of the final, correct factorization.

Instead, one typically has the problem to extract the chemically and physically meaningful decomposition from the set of all possible nonnegative factorizations. To this end, one needs special regularization techniques and methods for the analysis of the ambiguity. Standard chemometric methods suggest one possible pure component decomposition. In contrast to this, the group has developed new tools for the systematic analysis and the computation of the set of all feasible solutions.

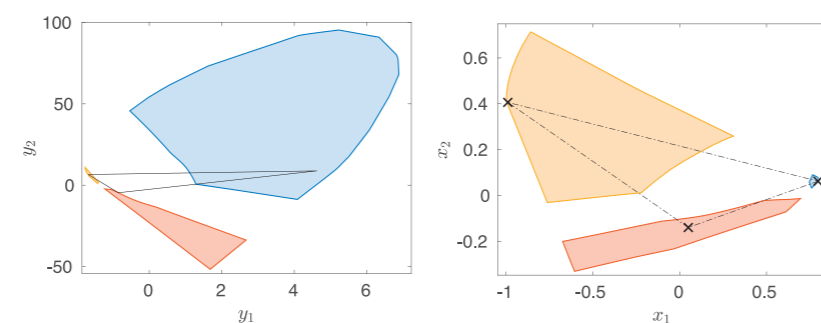
Spectroscopic data material, for instance for the transition metal catalyzed carbonylation, is used for the validation of the numerical procedures. Significant progress has been made in the evaluation of in-situ FT-IR spectroscopic investigations on reaction systems of homogeneous catalysis.

Low-dimensional construction of pure component factorizations

The approach of investigating the ambiguity underlying the factorization problem leads to the so-called Area of Feasible Solutions (AFS). The AFS is a low-dimensional representation of all profiles that can occur in a pure component factorization. The computation of the AFS is one of the group's topics. Over the last two years, AFS cal-



culational routines have been newly developed or optimized with a focus on numerical efficiency and an increased number of possible chemical components^[2,79]. Some of the methods have been implemented in the software package FACPAC. The AFS is also the basis for the low-dimensional reconstruction of a factorization, since each pure component factorization of an s -component system can be represented by a simplex in the \mathbb{R}^{s-1} . The s vertices of the simplex represent the individual profiles. If additional information is accessible on the chemical reaction system, then a factorization can often be easily constructed in a direct way^[6]. We have developed dual-Borgen plots for the low-dimensional geometric reconstruction of the factors in the case of noisy and perturbed spectral data^[3,5]. Based on the geometric interrelationships, concepts have been developed for planning the experiments in the sense of a Design of experiments^[4].



Kinetic modeling

If a kinetic model is available for the reaction system under consideration, then this favors a considerable reduction of the ambiguity. The reaction rate constants are determined in an optimization so that the resulting concentration profiles optimally fit to one of the feasible factorizations in the least-squares sense. For some systems, however, it is not possible to determine a unique factorization. This fact is known as slow-fast-ambiguity. In order to investigate such ambiguities, we have introduced sets of feasible and consistent rate constants. This theory has been applied to certain photokinetic models^[7].

Techniques for analyzing NMR data

Factor analytic methods in chemometrics are essentially based on the multilinearity of the data. Due to peak shifts/chemical shifts and peak distortions, which often occur in the Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy in the course of the reaction, the linearity is broken. Hence a simultaneous calculation of the spectra and concentration profiles of the pure components is possible only to a limited extent, if at all. Currently, we are developing a method that makes it possible to extract a pure component factorization from time series of NMR spectra of a chemical reaction wi-

thout a priori knowledge of the pure component spectra. This method is based on a coupling of the individual models (Lorentz-, Gauss and Voigt profiles) in time direction by spline approximations of the parameters of the mechanistic model along the time coordinate. The quantitative analysis requires a homogeneous and precise phase and baseline correction for the NMR data preprocessing. An automated process for the correction steps has been developed, which is based on multi-objective optimization^[8].

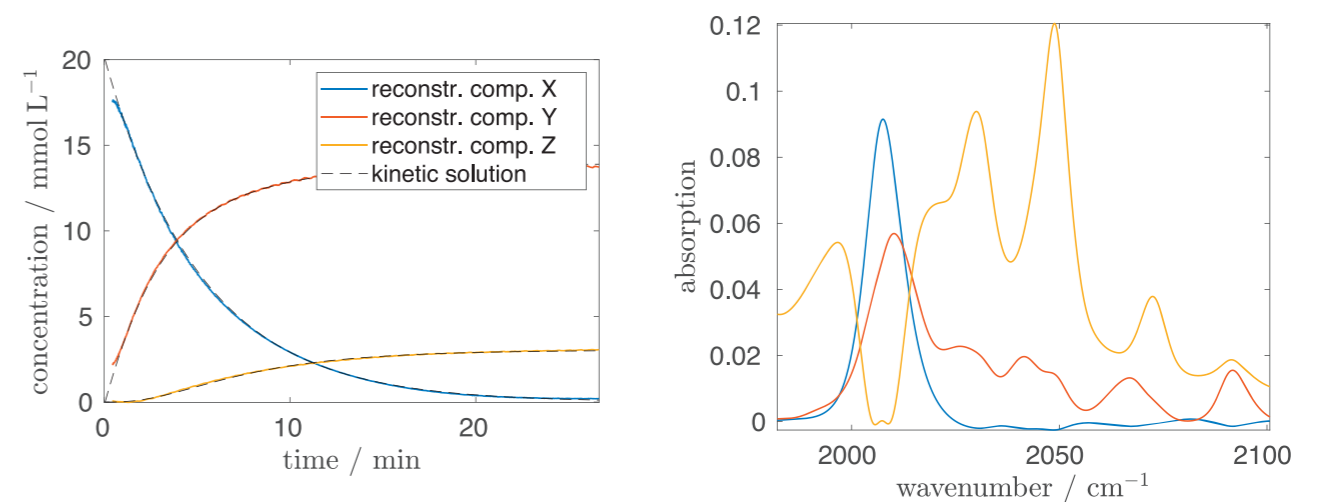


Abbildung 3. The profiles (left: concentration profiles, right: pure component spectra) for the pure component decomposition for the data shown in figure 1. The black broken lines are the profiles from the fitted kinetic model.

Literatur

- [1] O. Devos, H. Schröder, M. Sliwa, J.P. Placial, K. Neymeyr, R. Metivier, C. Ruckebusch, *Anal. Chim. Acta* **2019**, 1053, 32-42.
- [2] K. Neymeyr, M. Sawall, *SIAM J. Matrix Anal. Appl.* **2018**, 39, 1049-1069.
- [3] M. Sawall, A. Jürß, H. Schröder, K. Neymeyr, *J. Chemom.* **2017**, 31, 2954.
- [4] M. Sawall, C. Kubis, H. Schröder, D. Meinhardt, D. Selent, R. Franke, A. Brächer, A. Börner, K. Neymeyr, *J. Chemom.* **2019**, accepted for publication.
- [5] M. Sawall, A. Moog, C. Kubis, H. Schröder, D. Selent, R. Franke, A. Brächer, A. Börner, K. Neymeyr, *J. Chemom.* **2018**, 32, e3012.
- [6] M. Sawall, S. Schmode, H. Schröder, R. Ludwig, K. Neymeyr, *RSC Adv.* **2018**, 8, 9922-9932.
- [7] M. Sawall, H. Schröder, D. Meinhardt, K. Neymeyr, in R. Tauler (editor), *Comprehensive Chemometrics*, 2nd edition, page to be published, Elsevier **2019**.
- [8] M. Sawall, E. von Harbou, A. Moog, R. Behrens, H. Schröder, J. Simoneau, E. Steimers, K. Neymeyr, *J. Magn. Reson.* **2018**, 289, 132-141.
- [9] H. Schröder, M. Sawall, C. Kubis, A. Jürß, D. Selent, A. Brächer, A. Börner, R. Franke, K. Neymeyr, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2017**, 163, 55-63.

„Uni in Leibniz“ - Cycloadditionen

University Researcher at LIKAT - Cycloadditions



Prof. Marko Hapke

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 1281-213
marko.hapke@jku.at

Forschungsbereich im Überblick

Cycloadditionen und Übergangsmetallkatalyse

Moleküle mit ungesättigten Funktionen wie C-C- oder C-N-Doppel- und Dreifachbindungen können sowohl „statische“ als auch „dynamische“ Wechselwirkungen mit Übergangsmetallen eingehen. Im ersten Fall kann man Übergangsmetallkomplexe durch Koordination z.B. an das Heteroatom oder an ein substituiertes Olefin (in Abhängigkeit von den Substituenten) in unterschiedlichem Ausmaß stabilisieren, im letzteren Fall gehen Dreifachbindungen von Alkinen und Nitrilen in Gegenwart eines Katalysators eine Vielzahl interessanter Reaktionen ein, unter denen insbesondere Cycloadditionen prominent hervortreten. Sie bilden damit den Ausgangspunkt für den Einstieg in den flexiblen Aufbau strukturell unterschiedlicher, nützlicher Reaktionsprodukte. Der systematische Aufbau von Molekülen mit einer hohen Funktionalität und Molekülkomplexität durch metallkatalysierte Cycloadditionsreaktionen ausgehend von Alkinen und heteroatomhaltigen Analoga stellt eine besonders interessante Herausforderung dar. Die gezielte Darstellung und Charakterisierung von Präkatalysatoren liefert hier die Blaupause für die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme und erleichtern das Verständnis von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen.^[1] Obwohl Cyclotrimerisierungen mittlerweile auch ohne Metallkatalysatoren möglich sind, ist das Einsatzgebiet solcher Cyclisierungen immer noch relativ eingeschränkt und substratspezifisch.^[2] Neben der Katalysatorsynthese beschäftigen wir uns mit dem Einsatz von Katalysatoren in Cyclotrimerisierungen von neuartigen Substraten, für die wir effiziente Synthesewege entwerfen und realisieren. Für die Reaktionen nutzen wir neben klassischen Bedingungen auch Mikrowellentechnik, photochemische Reaktoren und in Zukunft auch Flow Chemistry (in Kooperation mit der JKU Linz).

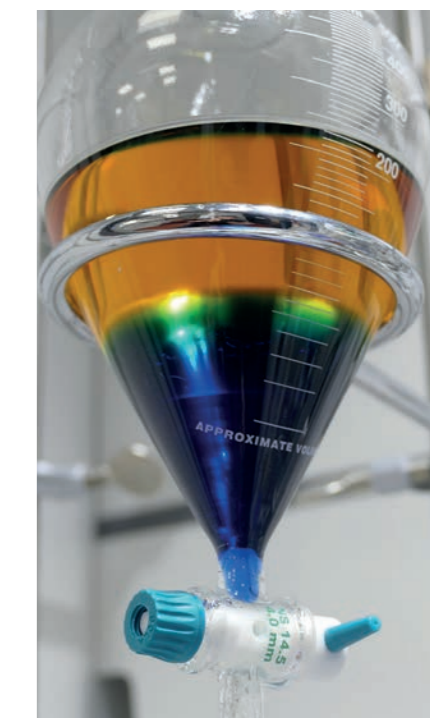
Ergebnisse

Entwicklung von Katalysatoren

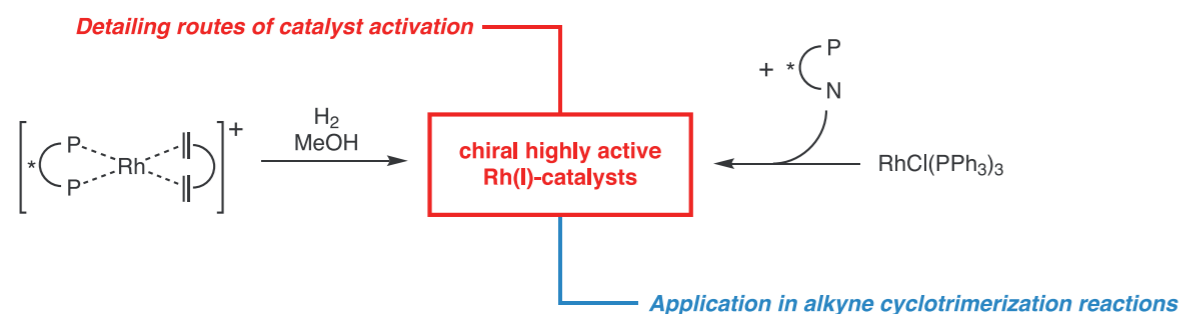
Die systematische Darstellung von Cyclopentadienyl-(Cp)-Cobalt(I)-Komplexen mit unterschiedlichen Neutralliganden zur koordinativen Absättigung erlaubte den Zugang zu neuen Präkatalysatoren für Cyclotrimerisierungen. Ausgehend von einer kommerziell erhältlichen Vorstufe haben wir ein generelles Syntheseverfahren zur Darstellung der luftstabilen und recycelbaren Präkatalysatoren ausgearbeitet, welches für eine ganze Reihe von unterschiedlichen Neutralliganden funktioniert.^[3] Gegenwärtig wird die Anwendungsbreite dieses Konzepts und die Reaktivität der erhältlichen Präkatalysatoren im Detail untersucht. Ein Präkatalysator, $[\text{CpCo}(\text{P}(\text{OEt})_2)_3]$ (Dimethylfumarat), ist mittlerweile auch durch Zusammenarbeit mit der Firma TCI kommerziell erhältlich.^[4] Sein Einsatz als Katalysator wurde unter klassischen thermischen und photochemischen Bedingungen als auch durch Erhitzen mittels Mikrowellenbestrahlung untersucht. Er erwies sich unter allen genannten Bedingungen als aktiverer Katalysator, verglichen mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ als Standardsystem, welcher in der Regel relativ drastische Reaktionsbedingungen benötigt.^[5] In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. D. Heller haben wir neue hochreaktive Rh(I)-Bisphosphin-Katalysatoren für die Cyclotrimerisierung von Triinen eingeführt und untersucht.^[6] Rh(I)-Bisphosphin-Solventkomplexe mit Methanol lassen sich dabei deutlich sauberer als in den sonst häufig verwendeten chlorierten Lösungsmitteln erzeugen und sind zudem deutlich reaktiver. Weiterhin gelang es, den bekannten Wilkinson-Katalysator, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, im Zusammenspiel mit chiralen P,N-Liganden als Metallquelle für chirale Cyclotrimerisierungskatalysatoren zu nutzen. Frühere Untersuchungen an dem bislang als Katalysator weitestgehend vernachlässigtem Wilkinson-Analogon, $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$, zeigten bereits dessen exzellente Eignung zur Cyclisierung von Triinen unter äußerst milden Bedingungen.^[7]

Synthese von (Hetero) Biarylverbindungen

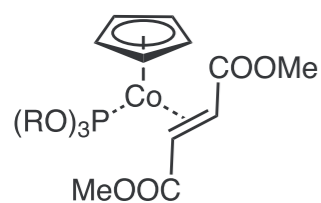
Die stereoselektive Darstellung von axial-chiralen Biarylen, d.h. zweier miteinander verknüpfter aromatischer Systeme um eine nicht frei drehbare Verbindungsachse, spielt wegen ihrer vielfältigen Verwendung und Verbreitung nicht nur in der organischen Synthesechemie eine wichtige Rolle. Durch Verwendung von funktionalisierten Nitrilen in der Cycloaddition mit Diinen können hochfunktionalisierte Pyridinderivate synthetisiert werden.^[5] Bei der Umsetzung von Diinen, in denen eine chirale Propargylalkoholeinheit installiert ist, mit Nitrilen wurde im Rahmen der Cyclisierung mit einem CpCo(I)-Katalysator gleichzeitig eine Dehydrierung zum Keton beobachtet.^[8] Die asymmetrische Cyclisierung von Triinen wurde erstmalig mit einem *in situ*-generierten Co(I)-Katalysatorsystem mit P,N-Liganden erfolgreich durchgeführt und die Anwendungsbreite dieses Systems wird gegenwärtig weiter untersucht und auf neue Substrate übertragen.^[9]



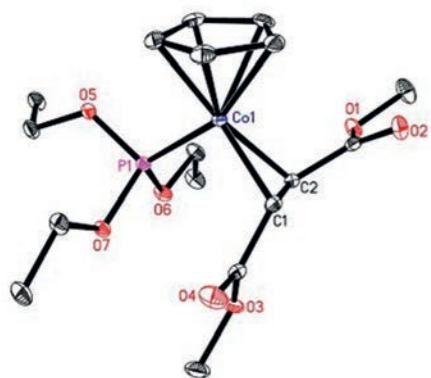
An Overview of the Department's Activities

Cycloadditions and
Transition Metal Catalysis

Molecular functionalities containing unsaturated groups with, e.g. C-C or C-N double or triple bonds can undergo 'static' as well as 'dynamic' interactions with transition metal complexes. In the first case a transition metal center can be stabilized to different extend, e.g. by coordination to the heteroatom or substituted olefins (depending on the nature of the substituents). In the latter case, triple bonds in alkynes or nitriles can undergo a large number of interesting reactions, highlighted by the prominent [2+2+2] cycloaddition reactions in the presence of transition metal catalysts. This can be regarded as the entry to the flexible preparation of structurally diverse, useful reaction products. The construction of mo-



Air-stable
Recyclable
Commercially available

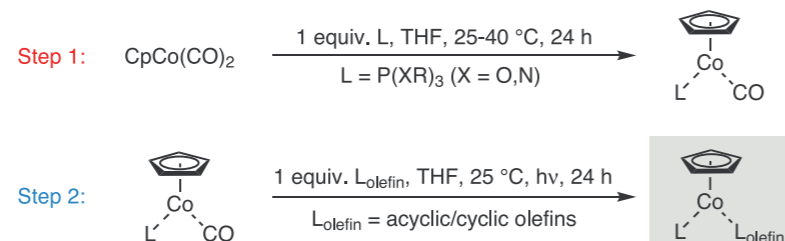


lecules with high functionality and molecular complexity by transition metal-catalyzed cycloaddition reactions starting from alkynes and heteroatom-containing analogues constitutes a particular interesting challenge. The systematic preparation as well as characterization of precatalysts form the basis for the development of novel catalysts systems and facilitates the understanding of structure-reactivity relationships.^[1] Although cyclotrimerizations in the meantime can be performed without metal catalysts, the application of such reactions is still rather limited, e.g. specific substrates are required for successful reactions.^[2] Beside the development and synthesis of catalysts our research deals with the application of such catalysts for cyclizations of novel substrates, for which we design and realize efficient synthetic pathways. For the reactions itself we use beside 'classical' conditions also microwave reactors, photochemical reactions and are planning to utilize flow chemistry in the future (in collaboration with the JKU Linz).

Development of catalysts

The systematic syntheses of cyclopentadienyl (Cp) cobalt(I)-complexes possessing different neutral ligands to reach coordinative saturation led the way to access novel precatalysts for cyclotrimerization reactions. We have developed a general synthetic entry starting from a commercially available starting material to prepare air-stable and recyclable precatalysts, allowing to introduce a large array of different neutral ligands.^[3] The application scope of the concept for precatalyst synthesis as well as the reactivity of said precatalysts is currently under investigation in more detail. One precatalyst, [CpCo(P(OEt)₃)(dimethyl fumarate)], is by now also commercially available.^[4] The application of this particular complex was tested under classical thermal conditions, microwave irradiation as well as photochemical conditions. Under all tested conditions the catalyst performed better compared to CpCo(CO)₂ as the most often used standard precatalyst, usually requiring quite drastic reaction conditions.^[5] In collaboration with the group of Prof. D. Heller we have introduced new and highly reactive Rh(I)-bisphosphine catalysts for the cyclotrimerization of triynes.^[6] The generation of Rh(I)-bisphosphine-solvent complexes with methanol are in general cleaner compared to the often used chlorinated solvents and in addition turned out to be of significant higher reactivity. Furthermore, the well-known Wilkinson catalyst, RhCl(PPh₃)₃ was identified as suitable rhodium source for the generation of chiral catalysts in the interplay with chiral P,N ligands. Investigations conducted with CoCl(PPh₃)₃ as cobalt analog of the known Wilkinson complex corroborated the excellent applicability of this complex as catalyst for the cyclization of triynes under rather mild conditions.^[7]

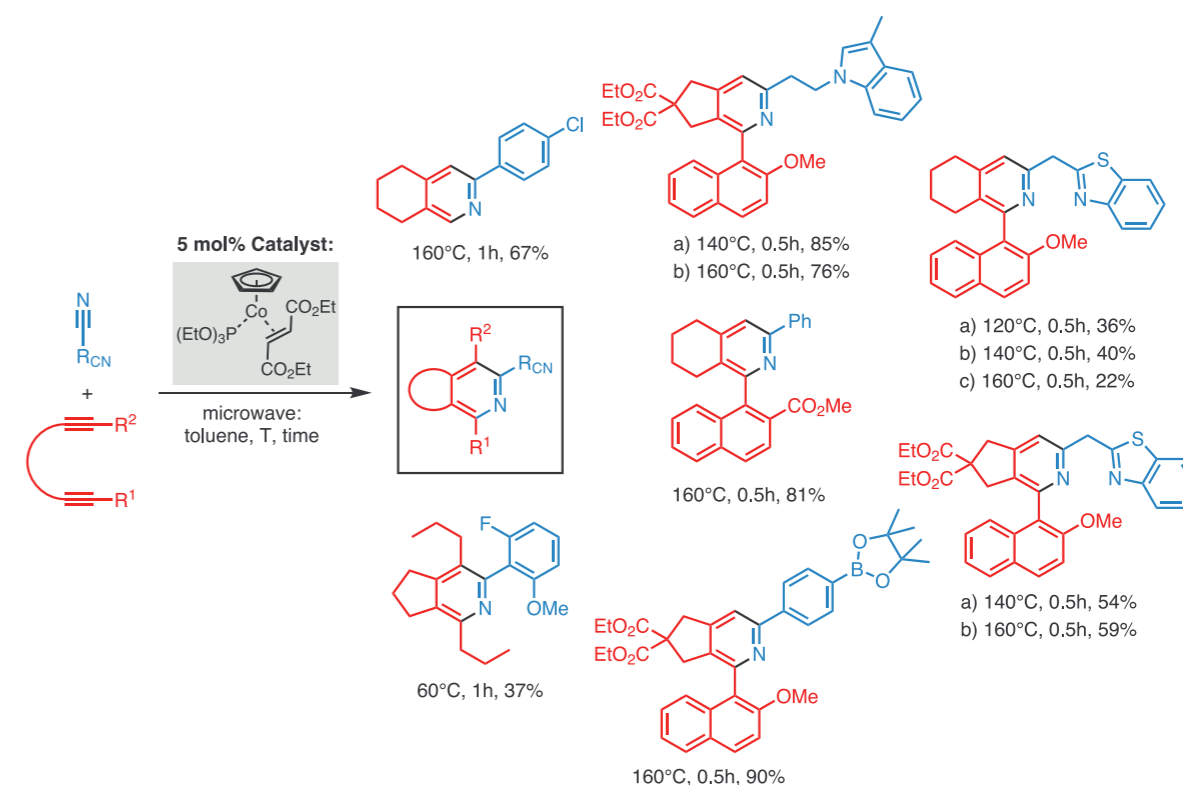
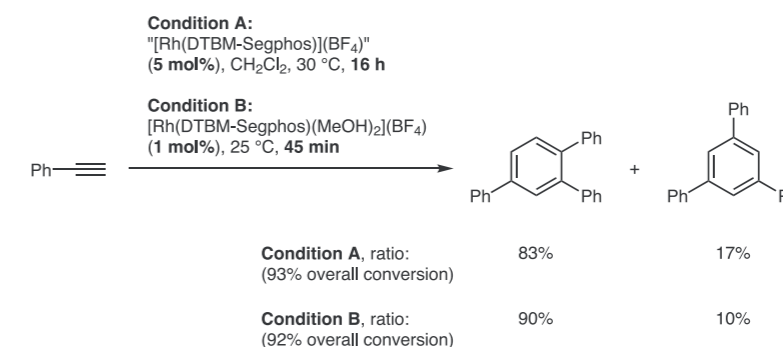
General CpCo(I)-catalyst synthesis



Synthesis of (hetero)biaryl compounds

The stereoselective synthesis of axially chiral biaryls (two aryl rings connected by a single bond, which cannot rotate freely) adopts a highly important topic in organic synthesis and other related areas. By application of functionalized nitriles in the cycloaddition with diynes, highly functionalized pyridine derivatives were successfully synthesized.^[5] The catalytic transformation of diynes, containing a chiral propargylic alcohol unit, with nitriles furnished the expected cyclization product together with the dehydrogenation of the alcohol to the ketone, when CpCo(I)-catalysts were applied.^[8]

The asymmetric cyclization of triynes with an in situ generated Co(I)-catalyst system was realized the first time applying chiral P,N ligands.^[9] The application and substrate scope of this particular catalytic system is currently under investigation.



Literatur

- Overviews:
a) I. Thiel, M. Hapke, *Rev. Inorg. Chem.* **2014**, 34, 217-245;
b) M. Hapke, N. Weding, K. Kral, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds Vol. 1* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello), Wiley-VCH, Weinheim, **2018**, pp. 375-409.
- Review: M. Hapke, *Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 5719-5729.
- I. Thiel, A. Spannenberg, M. Hapke, *ChemCatChem* **2013**, 5, 2865-2868.
- Link: <http://www.tcichemicals.com/eshop/de/eu/commodity/C3165>.
- F. Fischer, M. Hapke, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 3193-3201.
- I. Thiel, M. Horstmann, P. Jungk, S. Keller, F. Fischer, H.-J. Drexler, D. Heller, M. Hapke, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 17048-17057.
- P. Jungk, F. Fischer, I. Thiel, M. Hapke, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 9781-9793.
- V. Trommer, F. Fischer, M. Hapke, *Monatsh. Chem.* **2018**, 149, 755-763.
- P. Jungk, F. Fischer, M. Hapke, *ACS Catalysis* **2016**, 6, 3025-3029.

Servicebereich Analytik
Analytical Services

PD Dr. Wolfgang Baumann

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 1281-201
wolfgang.baumann@catalysis.de

Servicebereich im Überblick

Aufgaben

Der Service-Bereich Analytik unterstützt die Forschergruppen im Leibniz-Institut für Katalyse, indem er die für ein erfolgreiches Arbeiten notwendigen analytischen Dienstleistungen bereitstellt. In enger Abstimmung mit den Auftraggebern werden die benötigten Methoden erarbeitet und an die konkreten Fragestellungen angepasst. Die analytischen Methoden werden hierbei von Mitarbeitern mit langjähriger Erfahrung betreut. Wichtig ist die Kooperation mit dem Institut für Chemie der Universität Rostock, die in der gemeinsamen Nutzung von Großgeräten und gegenseitigem Personalaustausch besteht.

Wegen der sehr unterschiedlichen Arbeitsrichtungen der Forschungsbereiche muss der Gerätebestand sowohl den Anforderungen molekülchemischer Syntheselabors als auch denen der Festkörper- und Oberflächencharakterisierung gerecht werden. Problematisch ist hier, dass die Gerätehersteller die Fristen, während der eine technische Betreuung und Ersatzteilversorgung gewährleistet ist, zunehmend verkürzen. Wir werden uns daher künftig verstärkt bemühen, den aktuellen technischen Stand zu halten und gegebenenfalls auch unkonventionelle Lösungen suchen müssen.

Im Berichtszeitraum wurden beispielsweise unsere drei NMR-Spektrometer mit neuer Elektronik ausgestattet. Die Spektrometerkonsolen der neuesten Generation sowie ein neuer Probenwechsler lassen uns für die Anforderungen der nächsten Jahre gerüstet sein.

Ersatzbeschaffungen wurden auch im Bereich der Elementanalytik realisiert. Ein 20 Jahre altes Atomabsorptionsspektrometer wurde durch ein Modell neuester Bauart mit Flammen- und Graphitrohrtechnik ersetzt.

Im Bereich der Festkörper- und Oberflächenanalytik wurden dagegen Grundlagen für neue Techniken gelegt:

Im Jahr 2017 hat die Universität Rostock zusammen mit dem LIKAT erfolgreich Mittel (ca. 3,6 Mio. €) für ein neues Hochleistungselektronenmikroskops im Rahmen des Großgeräteprogramms der DFG eingeworben. Die EU-weite Ausschreibung für die Beschaffung konnte im Herbst 2018 erfolgreich abgeschlossen werden, so dass das neue Mikroskop für eine Installation Mitte 2019 beauftragt werden konnte. Das neue Mikroskop wird neben atomarer Auflösung verbesserte Möglichkeiten der Elementanalytik und als besonderes Highlight *in-situ*-Messungen ermöglichen. Dies wird spannende Einblicke in das Verhalten von Proben unter annähernd realen Umgebungsbedingungen erlauben, die konventionell nicht verfügbar sind.

Aus Mitteln der Europäischen Union wurde ebenfalls 2017 die Anschaffung eines Nah-Umgebungsdruck Photoelektronenspektrometers (NAP-XPS – Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy) bewilligt. Das neue Gerät ermöglicht die Untersuchung von Katalysatoroberflächen unter realitätsnahen Reaktionsbedingungen bis zu Drücken von 25 mbar und Temperaturen von bis zu 1000 °C. Die hiermit möglichen *in-situ* Studien können Aufschluss über Veränderungen der Oberfläche in Bezug auf Zusammensetzung und Oxidationszustand des Katalysators während der Reaktion geben. Das NAP-XPS der Firma SPECS GmbH wird voraussichtlich Ende 2019 geliefert und in Betrieb genommen.

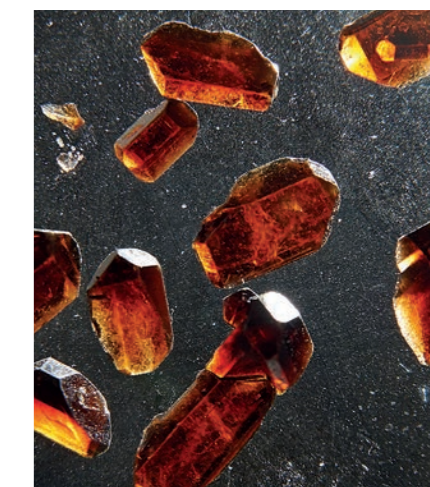
Die Analytik leistet weiterhin einen Beitrag zur Außendarstellung des LIKAT; da ihre Mitarbeiter an Publikationen aller Forschungsbereiche beteiligt sind und auch eigene

Ergebnisse publizieren. Im Rahmen verfügbarer Kapazitäten erbringen wir gelegentlich analytische Dienstleistungen für externe Auftraggeber, sowohl für Einrichtungen der Universität Rostock als auch für andere Institutionen und Firmen.

Leistungen

Im Service-Bereich Analytik werden derzeit folgende Methoden betrieben:

- Chromatographie (GC und HPLC)
- Massenspektrometrie, z. T. mit Chromatographie-Kopplung (GC-MS und LC-MS)
- Hochauflösende Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)
- Röntgenbeugung an Pulvern und Einkristallen (XRD)
- Optische Spektroskopie-Methoden (IR, UV-Vis und CD/ORD)
- Element-Analytik (AAS, ICP-OES, RFA, Verbrennungsanalyse, Titration und Photometrie einschl. Aufschlußmethoden)
- Photoelektronen-Spektroskopie (ESCA, XPS und UPS)
- Analytische Elektronenmikroskopie (Cs-korrigiertes STEM) mit EELS und EDX
- Kapillar-Elektrophorese (CE)



An Overview of the Department's Activities

Mission

Analytical Services provides all analytical work that is indispensable for successful chemical investigation to the research groups within LIKAT. In close cooperation with our clients we develop the necessary methods and care for their adaption to special requirements. All analytical methods are supervised by experienced scientists. Close cooperation with the University of Rostock is an important feature, for some of the expensive analytical instruments are operated jointly, and staff is exchanged between the institutions.

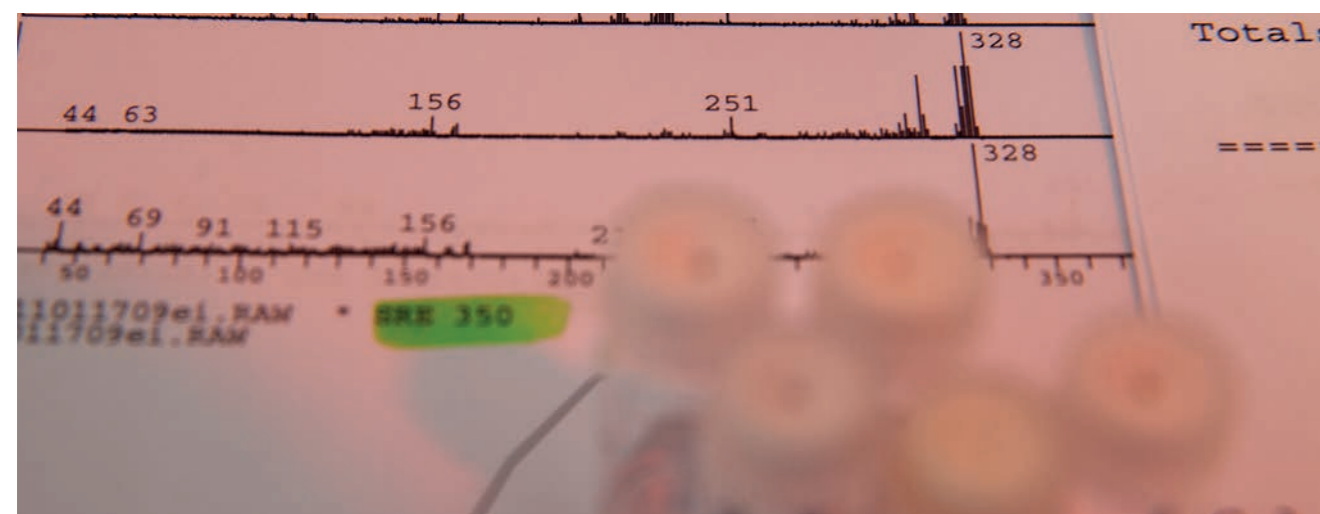
Since the research groups of LIKAT deal with rather different topics, the scope of analytical problems, techniques, and tools is broad; we have to meet the requirements of synthetic laboratories performing molecular synthesis as well as of those doing solid-state and surface chemistry. A growing challenge is that manufacturers of analytical instrumentation increasingly cut down the times where they guarantee for technical support and provision of spare parts. We may have to cope with that problem with creativity and unconventional approaches.

Our three NMR spectrometers were equipped with the latest electronics (spectrometer consoles and one new sample changer). This update will enable us to fulfil the needs of the upcoming years.

Replacement of instrumentation took place also in the laboratories for elemental analysis. We could exchange an atomic absorption spectrometer after 20 years' operation with a new one with both flame and graphite-furnace technique.

Foundation for new developments in surface and solids' analytics was laid: In 2017, the University of Rostock and LIKAT jointly managed to get a grant (about 3.6 million Euro) for a high-end electron microscope (funding by DFG within the frame of 'Großgeräteprogramm'—Major Research Instrumentation). The solicitation for offers (which had to be done EU-wide) was closed in fall 2018; hence we expect the installation of the instrument mid-2019. The new microscope is going to offer atomic resolution, improved chemical analytics and, as a very special feature, the option of in situ experiments. Exciting insight into behaviour of samples under (approximately) true environmental conditions is expected. Such measurements have not been possible so far. A grant for purchasing a 'Near Ambient Pressure' photoelectron spectrometer (NAP-XPS) was also won in 2017, from funds of the European Union. This device will allow the inspection of catalyst surfaces under conditions closer to realistic situations than it was possible before, viz. pressure up to 25 mbar and temperature to 1000 °C. It makes possible to perform in situ studies on changes at the surface with respect to chemical composition and oxidation states in the course of a catalytic reaction. This NAP-XPS will be manufactured by SPECS GmbH and is expected to be available for operation in late 2019.

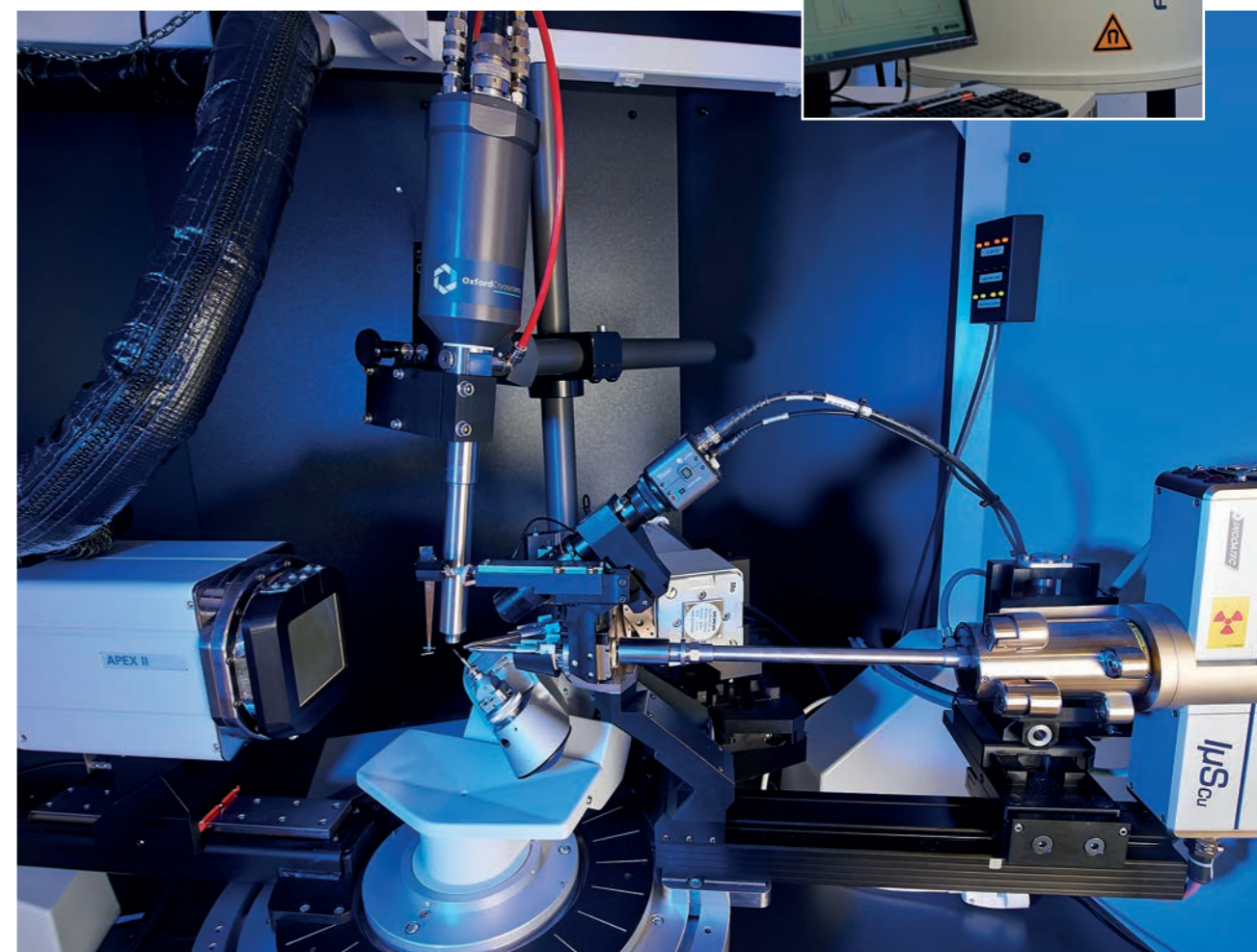
The Analytical Services Department furthermore has a perceptible impact on the publication activity of LIKAT. From time to time, we publish own results, but most of the scientific output results from intensive collaboration with researchers from all LIKAT's departments. Some methods are made available as a service to external customers, provided there are free capacities.



Methods

At present, Analytical Services operates the following methods:

- Chromatography (GC and HPLC)
- Mass Spectrometry and Hyphenated Techniques (GC-MS and HPLC-MS)
- High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance (NMR)
- X-Ray Diffraction of powders and single crystals (XRD)
- Optical Spectroscopy (IR, UV-Vis and CD/ORD)
- Elemental Analysis (AAS, ICP-OES, RFA, combustion analysis, titration and photometry, sample pre-treatment/digestion)
- Photoelectron Spectroscopy (ESCA, XPS and UPS)
- Analytical Electron Microscopy (Cs corrected STEM) with EELS and EDX
- Capillary Electrophoresis (CE)



in situ Methods

in situ Methods are extremely valuable for catalysis research, as they allow to observe reacting systems directly, i. e. without sampling. Sampling in combination with external (time-relayed) analytics is normally not suitable to describe the real state of a reaction appropriately. For this reason, both the Research Area 'Katalytische *in situ*-Studien – Catalytic *in situ* Studies' and the Analytical Services deal with this topic intensively.

Das LIKAT im Überblick

LIKAT at a Glance



Gremien

Committees

Als *An-Institut* der Universität Rostock hat das Institut die Rechtsform eines *eingetragenen Vereins* (e.V.) mit den Organen *Mitgliederversammlung*, *Kuratorium* und *Wissenschaftlicher Beirat*. Das LIKAT ist eine Forschungseinrichtung der Leibniz-Gemeinschaft. Die Finanzierung wird paritätisch durch Bund und Land getragen. Die fachliche Zuständigkeit liegt auf Seiten des Sitzlandes Mecklenburg-Vorpommern beim Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur und auf Seiten des Bundes beim Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF). Die aktuelle Organisationsstruktur des Instituts ist im *Organigramm* dargestellt.

As a so called '*An-Institut*', an institute connected with but legally independent of another organisation (in LIKAT's case the University of Rostock), LIKAT has the legal form of a registered association; its constituent bodies are the general meeting, the board of curators and the scientific advisory council. LIKAT is a research institute within the Leibniz Association. On the basis of parity, it is jointly financed by its host state - Mecklenburg-Western Pomerania (MV) - and the German federal government. In terms of the specialist subject matter, at host-state level the responsibility lies with the Ministry for Education, Science and Culture; at national level it lies with the Federal Ministry for Education and Research (BMBF). The institute's organisational structure is presented in the organisation chart.

Vorstand

Prof. Matthias Beller (geschäftsführender Direktor – *executive director*)
Prof. Angelika Brückner (stellvertretende Direktorin – *deputy director*)
Prof. Johannes G. de Vries
Prof. Jennifer Strunk

Board

Kuratorium

Woldemar Venohr, Vorsitz, Vertreter des Landes MV – *chairman, representative of Mecklenburg-Western Pomerania state*
Liane Horst, stellv. Vorsitz, Vertreter des Bundes – *deputy chairman, representative of the German federal government*
Prof. Wolfgang Schareck, Vertreter der Universität Rostock – *representative of the University of Rostock*
Prof. Barbara Albert, TU Darmstadt
Prof. Michael Dröscher
Prof. Manfred Hennecke
Dr. Ulrich Küsthardt, Evonik Industries AG
Dr. Norbert Richter, Symrise AG
Dr. Hans Jürgen Wernicke

Board of Curators

Mitgliederversammlung

Prof. Norbert Stoll, Vorsitz, Universität Rostock – *chairman, University of Rostock*
Prof. Ralf Ludwig, stellv. Vorsitz, Universität Rostock – *deputy chairman, University of Rostock*
Woldemar Venohr, BM MV – *Mecklenburg-Western Pomerania Ministry of Education*
Liane Horst, BMBF – *Federal Ministry of Education and Research*
Prof. Wolfgang Schareck, Universität Rostock
Prof. Karlheinz Drauz, KhD Solutions
Prof. Manfred Hennecke
Prof. Klaus Peseke
Prof. Reinhard Schomäcker, TU Berlin

General Meeting

Wissenschaftlicher Beirat

Prof. Robert Franke, Vorsitz, Evonik Industries AG – *chairman*
Prof. Regina Palkovits, stellv. Vorsitz, RWTH Aachen – *deputy chairman*
Dr. Friedhelm Balkenhohl, BASF SE
Prof. Holger Braunschweig, Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Prof. Frank Glorius, Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Dr. Johann Klein, Henkel AG
Prof. Elias Klemm, Universität Stuttgart
Prof. Johannes Lercher, TU München

Scientific Advisory Committee



Interner Wissenschaftsausschuss

Internal Scientific Board

Prof. Dr. Matthias Beller
Prof. Dr. Angelika Brückner
Prof. Dr. Johannes G. de Vries
Prof. Dr. Jennifer Strunk
Prof. Dr. Paul Kamer
Dr. David Linke
PD Dr. Torsten Beweries
Dr. Sebastian Wohlrab

"Uni in Leibniz" – *associated professors:*

Prof. Dr. Armin Börner
Prof. Dr. Udo Kragl
Prof. Dr. Peter Langer
Prof. Dr. Axel Schulz
Prof. Dr. Ralf Ludwig
Prof. Dr. Klaus Neymeyr
Prof. Dr. Marko Hapke

Leiter der Servicebereiche:
PD Dr. Wolfgang Baumann,
Dr. Barbara Heller,
Andreas Schupp

Service-Bereiche

Service areas

Priv. Doz. Dr. Wolfgang Baumann, Leiter Service-Bereich Analytik – *Head of Service Area Analytics*
Dr. Barbara Heller, Leiterin Verwaltung – *Head of Administration*
Andreas Schupp, Leiter Technik – *Head of Technology*

Finanzen – Finances

	2017	2018
1. Summe Einnahmen <i>Total Income</i>	17.826.539,71	18.684.021,08
1.1. Grundfinanzierung <i>Basic funding</i>	11.395.000,00	11.559.000,00
1.2. Drittmittel <i>External funding</i>	6.431.539,71	7.125.021,08
davon – thereof		
Industrie – <i>Industry</i>	3.697.623,37	3.183.983,40
Öffentliche Drittmittel – <i>Public Funding</i>		
BMBF	972.246,81	1.168.279,60
DFG	172.570,74	453.877,57
EU	490.366,73	1.296.209,10
AIF, DAAD, DLR, WGL,	1.098.732,06	1.022.671,41

Personal – Personnel

	2017	2018
Anzahl Personen (HH + DM) <i>Number of personnel (BF + EF)</i>	31.12.2017	31.12.2018
Wissenschaftliche Mitarbeiter/-innen (inkl. Stip.) <i>scientific staff (incl. Grants)</i>	178	156
davon Doktoranden – <i>thereof PhDs</i>	83	73
Technische Mitarbeiter/-innen – <i>technical staff</i>	40	36
Vorstand – <i>Board</i>	4	4
Stab + Sekretariat – <i>Staff & Secretary of the Director</i>	5	5
Verwaltung – <i>Administration</i>	17	17
IT – <i>IT</i>	4	3
Werkstatt/Haustechnik – <i>Technical services</i>	9	10
Hilfskräfte/ Praktikanten/Auszubildende <i>Scientific assistants/Interns/Apprentice</i>	11	6
Sonstige – <i>Other</i>	1	1
Gäste – <i>Guests</i>	68	64
Personal Gesamt – Total	337	302



News 2017/18

News 2017/18

Neue Professorin für das LIKAT und die Universität Rostock

Im Januar 2017 nahm Prof. Dr. Jennifer Strunk ihre Tätigkeit am LIKAT auf und leitet seitdem den Forschungsbereich *Heterogene Photokatalyse*. In Kooperation mit dem LIKAT wurde Prof. Strunk zur Universitätsprofessorin für Katalyse an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock ernannt. Jennifer Strunk, Jahrgang 1980, absolvierte Studium (1999-2004) und Promotion (2004-2008) in der Technischen Chemie an der Ruhr-Universität Bochum. Im Anschluss forschte sie zwei Jahre als Postdoktorandin bei Alex T. Bell an der UC Berkeley und kehrte im Oktober 2010 als Leiterin der BMBF-Nachwuchsgruppe PhotoKat an die Ruhr-Universität zurück. Hier begann Sie mit ihrer Forschung auf dem Gebiet der heterogenen Photokatalyse zur Reduktion von Kohlendioxid für die Herstellung von C1-Basischemikalien. Von 2014 bis 2016 beschäftigte sich Frau Strunk als Forschungsgruppenleiterin am Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion mit nanoskaligen Photokatalysatoren. Aktuelle Forschungsbestrebungen konzentrieren sich u. a. auf die Untersuchung von Reaktionsmechanismen in der Photokatalyse. Zum 1. Mai 2018 wurde Frau Prof. Dr. Strunk in den Vorstand des LIKAT berufen und tritt damit die Nachfolge von Herrn Prof. Dr. Uwe Rosenthal an.

New Professor for the LIKAT and the University of Rostock

In January 2017 Prof. Dr. Jennifer Strunk started her work at the LIKAT. Since then she is head of the research department Heterogeneous Photocatalysis. In cooperation with LIKAT, Prof. Strunk was appointed university professor for catalysis at the Faculty of Mathematics and Natural Sciences of the University of Rostock. Jennifer Strunk, born in 1980, completed her studies (1999-2004) and doctorate (2004-2008) in Technical Chemistry at the Ruhr University Bochum. She then spent two years as a postdoctoral research fellow with Alex T. Bell at UC Berkeley and returned to the Ruhr University in October 2010 as head of the BMBF PhotoKat junior research group. Here she started her research in the field of heterogeneous photocatalysis for the reduction of carbon dioxide to C1 basic chemicals. From 2014 to 2016, Jennifer Strunk worked as a research group leader at the Max Planck Institute for Chemical Energy Conversion on nanoscale photocatalysts. Current research efforts focus on the investigation of reaction mechanisms in photocatalysis. As of May 1st, 2018 Prof. Dr. Strunk was appointed to the board of LIKAT and succeeds Prof. Dr. Uwe Rosenthal.

Ralf Ludwig in den Vorstand der AG Deutscher Uni-Professor*innen für Chemie gewählt

Prof. Dr. Ralf Ludwig wurde im Rahmen der Chemiedozententagung im März 2017 in Marburg in den Vorstand der Arbeitsgemeinschaft Deutscher Universitätsprofessor*innen für Chemie (ADUC) gewählt. 2018 übernahm Prof. Ludwig, Lehrstuhlinhaber der physikalischen und theoretischen Chemie an der Universität Rostock und assoziierter Hochschullehrer am LIKAT, turnusgemäß den Vorsitz. Während seiner Amtszeit legte Ludwig besonderes Augenmerk auf Ausbildung und Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses in der Chemie. Die ADUC wurde 1897 als Verband der Laboratoriumsvorstände an deutschen Hochschulen gegründet und ist heute als Arbeitsgemeinschaft in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) verankert.

Ralf Ludwig elected to the Board of the association German University Professors of Chemistry (AG Deutsche Uni-Professor*innen für Chemie)

Prof. Dr. Ralf Ludwig was elected to the board of the association of German University Professors of Chemistry (ADUC) at the Chemistry Lecturers' Conference in Marburg in March 2017. In 2018 Prof. Ludwig, Chair of Physical and Theoretical Chemistry at the University of Rostock and Associate Professor at LIKAT, took over the chair in rotation. During his tenure Ludwig paid special attention to the training and promotion of young scientists in chemistry.



The ADUC was founded in 1897 as an association of laboratory directors at German universities and is today anchored in the Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) as a working group.

Dozentenpreis des Fonds ging an Prof. Dr. Jennifer Strunk

Jedes Jahr zeichnet der Fonds der Chemischen Industrie (FCI) besonders herausragende Nachwuchswissenschaftler mit einem Dozentenpreis aus. 2017 hat das Kuratorium des Fonds Frau Prof. Dr. Jennifer Strunk in einem zweistufigen Nominierungsverfahren ausgewählt und beschlossen, sie als besonders qualifizierte Nachwuchsdozentin auszuzeichnen. Der Dozentenpreis des Fonds der Chemischen Industrie wurde am 19. Mai 2017 an Professorin Dr. Jennifer Strunk vom Leibniz-Institut für Katalyse e.V. in Rostock vergeben.

Prof. Dr. Jennifer Strunk receives Lecturer award

Every year, the Fund of the Chemical Industry (FCI) awards a Lecturer Prize to outstanding young scientists. In 2017, the Board of Trustees of the Fund selected Prof. Dr. Jennifer Strunk in a two-stage nomination process and decided to award her as a particularly qualified young lecturer. Professor Dr. Jennifer Strunk received the Lecturer Award of the Chemical Industry Fund on 19 May 2017.



Paul Kamer bringt Biokatalyse an das LIKAT

Im Sommer 2017 kam Prof. Dr. Paul Kamer von der Universität St. Andrews (UK) an das LIKAT. Seine vielfältige Expertise erweitert das Forschungsspektrum des Instituts vor allem im Bereich der Biokatalyse: Paul Kamer beschäftigt sich u.a. mit künstlichen Metalloenzymen, mit Metallkomplexen funktionalisierten Proteinen, die als Katalysatoren für eine Reihe anspruchsvoller Reaktionen eingesetzt werden. Künstliche Metalloenzyme vereinen die Eigenschaften homogener Katalysatoren mit der Fähigkeit von Enzymen zur molekularen Erkennung. Die hohe Substratspezifität der künstlichen Enzyme erlaubt die selektive Umsetzung von Substraten, selbst bei sehr geringer Katalysatorkonzentration, wie es für Enzyme in lebenden Zellen üblich ist. Der Niederländer Paul Kamer studierte Biochemie in Amsterdam (NL) und promovierte anschließend in organischer Chemie an der Universität Utrecht (NL). Nach PostDoc-Aufenthalten am California Institute of Technology in Pasadena (USA) und der Universität Leiden (NL) war er zunächst Associate Professor (1998-2004) und schließlich ab 2005 Full Professor für homogene Katalyse an der Universität Amsterdam (NL). Im gleichen Jahr erhielt Kamer das Marie Curie Excellence Grant und ging an die University of St. Andrews (UK), wo er bis zu seinem Wechsel nach Rostock Full Professor für anorganische Chemie war. Aktuell leitet Paul Kamer den Forschungsbereich *Bioinspirierte homo- & heterogene Katalyse* am LIKAT.

Paul Kamer brings biocatalysis to the LIKAT

In summer 2017 Prof. Dr. Paul Kamer changed from the University of St. Andrews (UK) to the LIKAT. His diverse expertise expands the research spectrum of the institute, especially in the field of biocatalysis: among other things Paul Kamer deals with artificial metalloenzymes, proteins functionalized with metal complexes, which are used as catalysts for a number of demanding reactions. Artificial metalloenzymes combine the properties of homogeneous catalysts with the ability of enzymes to recognise molecules. The high substrate specificity of the artificial enzymes allows the selective conversion of substrates, even at very low catalyst concentrations, as is common for enzymes in living cells.

Paul Kamer studied biochemistry in Amsterdam (NL) and received his PhD in organic chemistry from the University of Utrecht (NL). After postdoctoral stays at the California Institute of Technology in Pasadena (USA) and the University of Leiden (NL), he was first Associate Professor (1998-2004) and finally, from 2005, Full Professor for Ho-



homogeneous Catalysis at the University of Amsterdam (NL). In the same year Kamer received the Marie Curie Excellence Grant and went to the University of St. Andrews (UK), where he was Full Professor of Inorganic Chemistry until he moved to Rostock. Currently, Paul Kamer heads the research department Bioinspired Homo- & Heterogeneous Catalysis at LIKAT.

Erneut hohe Auszeichnung für Chemiker Beller



Die Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) verlieh Prof. Dr. Matthias Beller den mit 50 000 Euro dotierten Karl-Ziegler-Preis. Beller habe in den vergangenen 20 Jahren den Bereich der metallorganischen Katalyse mit der Entwicklung nachhaltiger Synthesen geprägt und gehöre zu den „großen Katalytikern“, so die Begründung der GDCh. Darüber hinaus wurde Beller für seine richtungsweisende Arbeit zur Etablierung des LIKAT gewürdigt. Die Auszeichnung wurde Matthias Beller am 11. September 2017 im Rahmen eines Festsymposiums in Berlin überreicht.

Once Again High Award for Chemist Beller

The Society of German Chemists (GDCh) awarded Prof. Dr. Matthias Beller the Karl Ziegler Prize endowed with 50,000 euro. Over the past 20 years,

Beller has marked the field of organometallic catalysis with the development of sustainable syntheses and is one of the 'great catalytic chemists' stated the GDCh. In addition, Beller was honored for his pioneering work in establishing the LIKAT. The award was presented to Matthias Beller on 11 September 2017 at a festive symposium in Berlin.

Clariant und TUM vergeben erstmals Dr. Karl Wamsler Innovation Award

In Erinnerung an den im Jahr 2016 verstorbenen Chemiker Dr. Karl Wamsler vergeben die Technische Universität München (TUM) und das Chemieunternehmen Clariant 2017 erstmals den „Dr. Karl Wamsler Innovation Award“ für Katalyse-Forschung. Wamsler war u.a. TUM-Ehrensator, Gestalter der deutschen Nachkriegschemie und Förderer von Wissenschaft und Kunst. Erster Preisträger der mit 50 000 Euro dotierten Auszeichnung war Prof. Dr. Matthias Beller im Jahr 2017.

Auf dem Gebiet der interdisziplinären Homogen- und Heterogenkatalyse habe Beller international herausragende Entdeckungen gemacht und damit innovative und nachhaltige Anwendungen in der chemischen Industrie ermöglicht, so die Jury.

Clariant and TUM awarded Dr. Karl Wamsler Innovation Award for the first time

In memory of Dr. Karl Wamsler, who died in 2016, the Technical University of Munich (TUM) and the chemical company Clariant presented the 'Dr. Karl Wamsler Innovation Award' for catalysis research for the first time in 2017. Wamsler was, among other things, TUM Honorary Senator, characterized the German post-war chemistry and was generous promoter of science and art. Prof. Dr. Matthias Beller was the first to receive the award endowed with 50,000 euro.

Beller made outstanding international discoveries in the field of interdisciplinary homogeneous and heterogeneous catalysis, thus enabling innovative and sustainable applications in the chemical industry, explained the jury.

Chemiker der Universität Rostock wird mit Ehrendoktorwürde in Indien ausgezeichnet

Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Peter Langer, Lehrstuhl für organische Chemie am Institut für Chemie der Universität Rostock und assoziierter Bereichsleiter am LIKAT erhielt am 28. November 2017 die Ehrendoktorwürde der Amity University in Indien. Die Amity University ist mit über 125.000 Studenten die größte und forschungstärkste private Universität Indiens.

Die hohe Auszeichnung wurde Prof. Langer vom Gründungspräsidenten der Amity University, Dr. Ashok Chauhan, im Rahmen eines internationalen Kongresses zum Einfluss der Umwelt auf die Gesundheit von Frauen überreicht, der an der Amity University stattfand. Mit der Verleihung wurden Prof. Langers wissenschaftlichen Leistungen, sein Engagement zur Förderung der wissenschaftlichen Kooperation der Universität Rostock mit der Amity University und mit Entwicklungsländern allgemein gewürdigt.

Chemist of the University of Rostock receives honorary doctorate in India

Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Peter Langer, Chair of Organic Chemistry at the University of Rostock and Associate Professor at LIKAT, received an honorary doctorate from Amity University in India on November 28, 2017. With over 125,000 students, Amity University is India's largest and most research-intensive private university.

The prestigious award was presented to Prof. Langer by the founding president of Amity University, Dr. Ashok Chauhan, at an international congress on the impact of the environment on women's health held at Amity University. The award was presented in recognition of Prof. Langer's scientific achievements and his commitment to promoting scientific cooperation between the University of Rostock, Amity University and developing countries in general.

Traveling Conference RE-FUTUR

Im Februar 2018 organisierte der Forschungsbereich Heterogene Photokatalyse um Prof. Dr. Jennifer Strunk mit eingeworbenen Drittmitteln des BMBF (~36.000 Euro) die „Travelling Conference RE-FUTUR: Resources for the Future“, die eine Konferenzreihe in Malaysia (Monash University), Singapur (National University of Singapore) und Australien (University of South Australia, Adelaide) unter Einbeziehung sechs deutscher und zahlreicher lokaler wissenschaftlicher Partner in den Gastländern umfasste.

Traveling Conference RE-FUTUR

In February 2018 the research department Heterogeneous Photocatalysis headed by Prof. Dr. Jennifer Strunk organized the 'Travelling Conference RE-FUTUR: Resources for the Future' funded (~36.000 Euro) by the German Ministry of Education and Research (BMBF). It comprised a series of conferences that took place in Malaysia (Monash University), Singapore (National University of Singapore) and Australia (University of South Australia, Adelaide) and involved six German and numerous local scientific partners in the host countries.



IPS Scientist Award für Prof. Dr. Jennifer Strunk

Prof. Dr. Jennifer Strunk wurde zu einem Keynote-Vortrag auf die 22nd International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-22) vom 29. Juli bis 3. August 2018 in Hefei/China eingeladen. Für ihren Vortrag „Insights into photocatalytic reaction mechanisms and active sites by systematic studies under controlled reaction conditions“ erhielt sie den *IPS Scientist Award*.

Die Auszeichnung wird an herausragende Nachwuchstalente verliehen, die in den zentralen Forschungsfeldern der IPS-Konferenz Kreativität, Originalität und Exzellenz beweisen und bedeutende Erkenntnisse erzielen.

IPS Scientist Award for Prof. Dr. Jennifer Strunk

Prof. Dr. Jennifer Strunk was invited to give a keynote lecture at the 22nd International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-22) in Hefei/China from July 29 to August 3, 2018. For her lecture 'Insights into photocatalytic reaction mechanisms and active sites by systematic studies under controlled reaction conditions' she received the IPS Scientist Award.

The award is presented to outstanding young talents for significant results as well as for creativity, originality and excellence in the central research fields of the IPS Conference.

Nobelpreisträger zu Gast an der Universität Rostock

Der niederländische Chemiker Bernard Lucas „Ben“ Feringa, Träger des Nobelpreises für Chemie, war am 7. November 2018 im Rahmen des „Hanse Chemistry Symposium 2018“ zu Gast an der Universität Rostock. In seinem Vortrag „Exploring chiral space in catalysis“ gelang es ihm mit großer Begeisterung das Auditorium in der Aula für topologische Eigenschaften von Katalysatoren zu gewinnen. Das „Hanse Chemistry Symposium“ wurde von Prof. Dr. Johannes G. de Vries ins Leben gerufen und wird seitdem regelmäßig am LIKAT organisiert.

Nobel Laureate guest at the University of Rostock

The Dutch chemist Bernard Lucas 'Ben' Feringa, winner of the Nobel Prize in Chemistry, was a guest at the University of Rostock as part of the 'Hanse Chemistry Symposium 2018' on November 7, 2018. In his lecture 'Exploring chiral space in catalysis' he succeeded with great enthusiasm in winning the auditorium for topological properties of catalysts. The 'Hanse Chemistry Symposium' was initiated by Prof. Dr. Johannes G. de Vries and has been regularly organized at LIKAT since then.



Abgeschlossene Habilitationen 2017

- BEREICH BELLER:**
(Extern) Strunk, Jennifer - 22.06.2017 -
Fundamental Studies of Nanobased Photocatalysts for
Energy Conversion Reactions;
- Wu, Xiao-Feng - 22.03.2017 -
The Developments of New Oxidation and
Carbonylation Reactions toward Heterocycles Synthesis.

2018

- BEREICH DE VRIES:**
Werner, Thomas - 09.04.2018 -
Phosphorbasierte Organokatalyse und stoffliche Nutzung
von CO₂.

Abgeschlossene Promotionen 2017

- BEREICH BELLER:**
(Extern) Mampuy, Pieter - 12.11.2017 - Multi-component-
chemie met Thiosulfonaat en/of Isocyanide Bouwstenen:
Mogelijkheden en Uitdagingen voor Groene Chemie;
Liu, Jie - 30.05.2017 - Development of selective and effici-
ent catalysts for carbonylation of alkenes;
Rosas, Alonso - 30.05.2017 - Photocatalytic Reduction of
Carbon Dioxide using Molecularly Defined Complexes;
Shen, Chaoren - 16.05.2017 - Development of carbonylative
synthetic methods towards heterocycles via nucleophilic
aromatic substitution and multicomponent reaction;
Vogt, Lydia - 16.05.2017 - Hydrogen generation from the
chemical energy carrier methanol - Mechanistic insights into
the ruthenium-catalysed dehydrogenation reaction and the
implementation of a novel base-metal catalyst system;
(Extern) Elangovan, Saravana - 19.01.2017 - Well-defined
iron and manganese catalysts for reduction and dehydro-
genation reactions.

- BEREICH BRÜCKNER:**
Bellmann, Andrea - 28.11.2017 - Mechanistische Unters-
suchungen der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von
Stickoxiden mit Methan an Co-ZSM-5-Katalysatoren;
Huyen, Vuong Thanh - 04.07.2017 - Structure-reactivity re-
lationships in modified V_xO_y/CeO₂ catalysts for selective
catalytic reduction of NO_x.

- BEREICH DE VRIES:**
Büttner, Hendrik - 18.07.2017 - Organokatalytische Synthe-
se zyklischer Carbonate aus CO₂ und Epoxiden;
Diebler, Johannes - 11.04.2017 - Synthese zyklischer Thio-
carbonate und alternierender Polythiocarbonate.

- BEREICH KAMER:**
Alotaibi, Mansour - 18.07.2017 - Direct conversion of ben-
zene to phenol over zeolite catalysts using N₂O

- BEREICH KRAGL:**
Woznicka, Marta - 12.12.2017 - Synthesis and Properties
of Telechelic Polysiloxane and Polyether Homo- and Co-
Polymers;
Brisar, Rok - 14.11.2017 - New Strategies for the Achieve-
ment of Silylated Polyurethanes with Improved Rheological
and Tensile Properties.

- BEREICH LANGER:**
(Extern) Cherevatenko, Maksym - 21.11.2017 - Synthe-
sis of novel quinolines, pyrrolo[2,3-b]indoles and 1H-
pyrimido[4,5-b]indole-2,4(3H,9H)-diones via palladium-
catalyzed cross-coupling reactions;
(Extern) Hoang, Do-Duy - 14.11.2017 - Synthesis of func-
tionalized heterocycles via palladium catalysed cross-cou-
pling reactions;
Kuhrt, David - 25.04.2017 - Regioselektive Suzuki-Miyaura
Kreuzkupplungsreaktionen an N-Heterozyklen (2-Trifluoro-
methylchinolin und 1,2,4-Triazol[4,3-a]pyridin);
(Extern) Pham, Ngo Nghia - 24.01.2017 - Palladium-cataly-
zed synthesis of pyrrole-, indole- and phenanthridine-fused
polycyclic aromatic compounds from ortho-dihaloarenes.

- BEREICH LINKE:**
(Extern) Schmack, Roman - 29.03.2017 - Property-perfor-
mance relationships of catalysts in the oxidative coupling of
methane: a combined statistical and experimental approach.

- BEREICH NEYMEYR:**
(Extern) Mogg, Annkathrin - 05.2017 - Über nichtnegative
Matrixfaktorisierungen und geometrische Algorithmen zur
Approximation ihrer Lösungsmengen.

- BEREICH WOHLRAB:**
Jaime Trevino, Diego Alberto - 21.11.2017 - Selective Oxi-
dation of C₁₆ Macrocylic Diene to Epoxides and Ketones.

2018

- BEREICH BELLER:**
Zhu, Fengxiang - 18.07.2018 - Transition Metal-Catalyzed
Carbonylative Annulation of Phenols and Anilines with Al-
kynes;
Wang, Zechao - 12.06.2018 - Transition Metal-Catalyzed
Carbonylation of Nitrogen-Containing Heterocycles via
C-H Activation;
Li, Yahui - 12.06.2018 - Non-Noble Metal-Catalyzed Car-
bonylative Transformations.

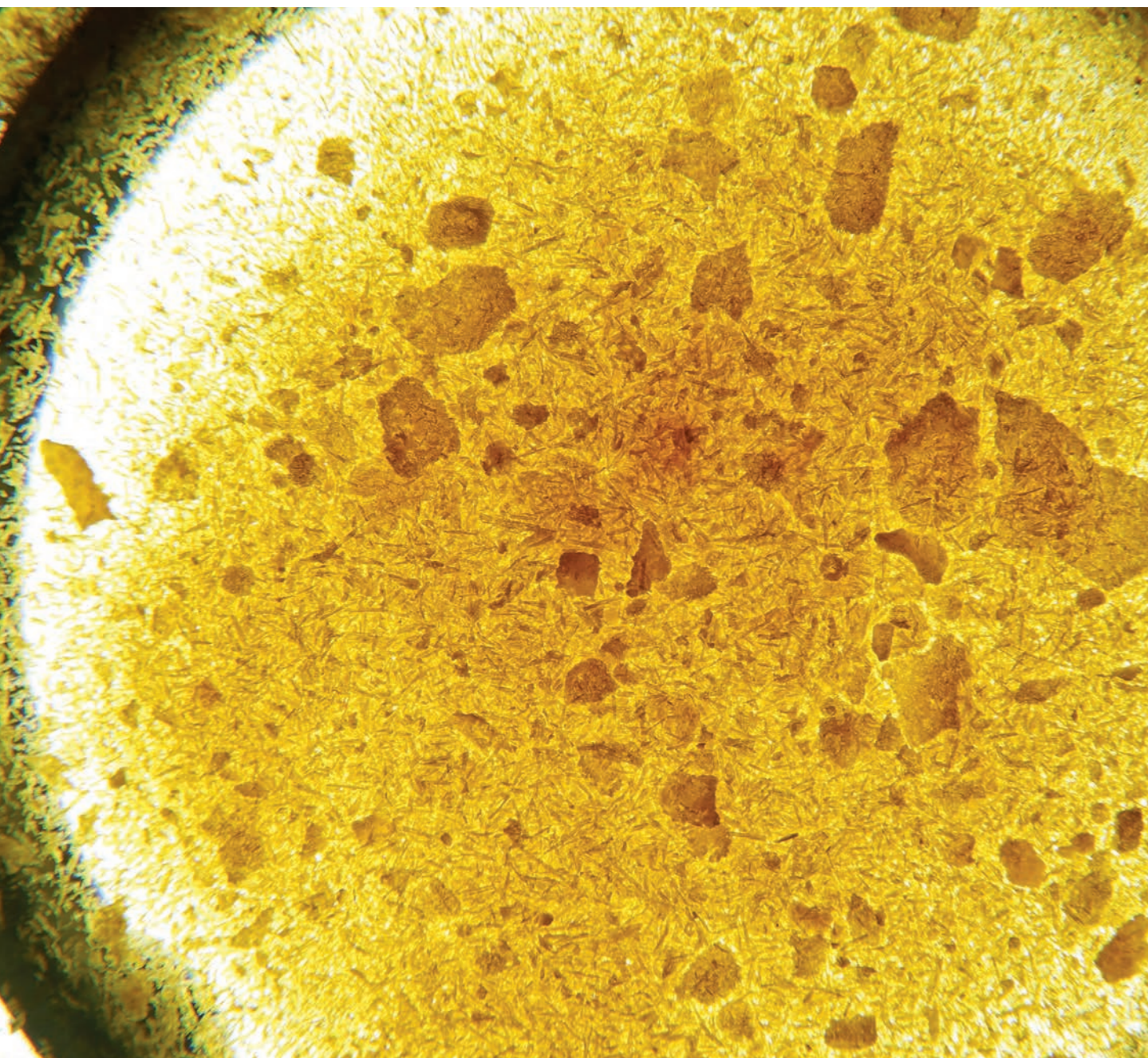
- BEREICH BEWERIES:**
Möller, Saskia - 11.12.2018 - Mechanistische Studien zur
rhodium-komplekatalysierten propargylischen CH-Akti-
vierung;
Han, Delong - 26.06.2018 - Late transition metal complex
catalyzed dehydrogenation of hydrazine borane and
other primary amine boranes; Joks, Markus - 06.02.2018
- Darstellung von POCOP-Komplexen der Metalle der
Gruppe 10 als Akzeptoren für Wasserstoff- und Halogen-
brückenbindungen.

- BEREICH BORNER:**
Wang, Zechao - 03.2018 - Transition Metal-Catalyzed
Carbonylation of Nitrogen-Containing Heterocycles via
C-H Activation.

- BEREICH BRÜCKNER:**
Heyl, Denise - 16.10.2018 - Valorization of carbon dioxide:
Mechanistic aspects of hydrogenation and hydroformylati-
on reactions over supported alkali modified gold and rho-
dium catalysts.

- BEREICH DE VRIES:**
Puylaert, Pim - 27.11.2018 - Alternatives to Phosphorus-
Containing Pincer Ligands in Catalytic Hydrogenation;
(Extern) Pinxterhuis, Erik Bert - 28.09.2018 - Enantioselective
Liquid-Liquid Extractions;
Xia, Tian - 03.07.2018 - Isomerization of Allylic alcohols to
the Ketones catalyzed by First-Row Transition Metal Pincer
Complexes;
Steinbauer, Johannes - 09.01.2018 - Entwicklung neuartiger
Katalysatorsysteme zur Synthese zyklischer Carbonate aus
Epoxiden und CO₂.

- BEREICH KAMER:**
(Extern) Forero, Paola - 29.11.2018 - Application of modi-
fied xantphos ligands in homogeneous catalysis and pho-
tochemistry;
(Extern) Doble, Megan - 15.11.2018 - Artificial Metalloenzymes;
Modified Proteins as Tuneable Transition Metal Cata-
lysts and their Application in Oxidative Lignin Degradation;
(Extern) Shi, Yiping - 04.07.2018 - Conversion of renewa-
ble feedstocks into polymer precursors and pharmaceutical
drugs;



(Extern) Piola, Lorenzo - 01.03.2018 - A multidiverse approach to catalysis: ruthenium, gold and FLP catalysis;
(Extern) Lahive, Ciaran W. - 01.03.2018 - Catalytic depolymerisation of lignin: advanced model studies and sustainable chemicals production;
Höhne, Martha - 06.02.2018 - Cyclische und acyclische Liganden mit Bis(phosphino)amin-Motiv für die chromkatalysierte selektive Oligomerisierung von Ethen.

BEREICH KRAGL:

Köhler, Theresia - 04.12.2018 - Ring-opening Polymerization of Siloxanes with Nitrogen Containing Bases.

BEREICH LINKE:

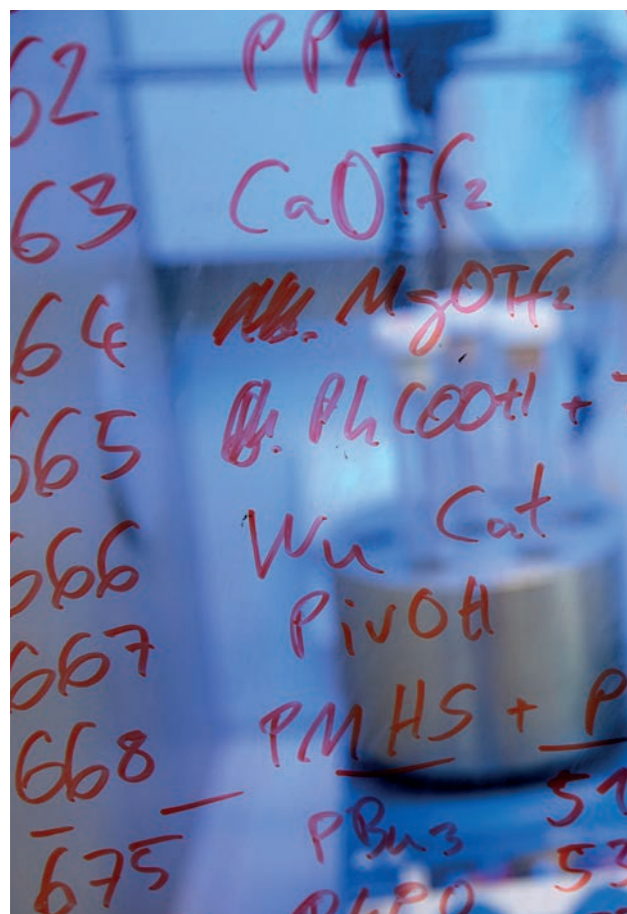
(Extern) Ahmadova, Rana - 22.06.2018 - Investigation of the process of obtaining dimethyl ether and light olefins from methanol over nanosized and nanostructured catalysts;
Otroschenko, Tatiana - 30.01.2018 - ZrO₂-based alternatives to conventional catalysts for non-oxidative dehydrogenation of C₃-C₄ alkanes: design, active sites, performance.

BEREICH STRUNK:

Mudhafar, Ahmed Mohammed - 13.11.2018 - Effect of the synthesis parameters on the structural characteristics and photo-catalytic activity of ordered mesoporous titania.

BEREICH WOHLRAB:

Anacker, Christin - 06.11.2018 - Katalytische Hydrodeoxygenierungen von Lignin-stämmigen Ausgangsmaterialien. Evaluierung der Leistungsfähigkeit eines bifunktionalen nickelhaltigen Katalysators;
Reining, Sven - 30.01.2018 - Mechanistische und kinetische Untersuchungen zur heterogen-katalysierten Acetoxylierung von Toluol an Pd-Sb/TiO₂.



Abgeschlossene Masterarbeiten

2017

BEREICH BELLER:

Lange, Saskia - 22.09.2017 - Heterogeneous Ni catalysts for the debenzoylation of benzyl ether;
Schneidewind, Jacob - 22.09.2017 - A New Way from Carbon dioxide to Methanol Hydrogenation using a Homogeneous Non-Noble Metal Catalyst.

BEREICH BEWERIES:

Hasche, Patrick - 08.09.2017 - Synthese und Charakterisierung von POCOP-, POCSP- und PSCSP-Nickel-Pincer-Komplexen und ihre möglichen Anwendungen in der Katalyse.

BEREICH DE VRIES:

Iffländer, Karl - 27.09.2017 - Funktionalisierung ungesättigter Fettsäurederivate;
Perechodjuk, Anna - 04.09.2017 - Isocyanatfreie Polyurethansynthese auf Basis zyklischer Carbonate;
Spiegelberg, Brain - 22.08.2017 - The development of iron and cobalt catalysts for the isomerization of allylic alcohols;
Longwitz, Lars - 30.05.2017 - Synthesis of immobilized phosphonium salts and their application in catalysis;
Döring, Ulrike - 06.03.2017 - Zinc catalyzed copolymerization of epoxides and CO₂;
Stadler, Bernhard - 11.01.2017 - Ruthenium-Catalysts for the selective hydrogenation of α,β -unsaturated esters to the allylic alcohols.

BEREICH HAPKE:

Pientka, Tobias - 03.02.2017 - Neue Cobalt(I)-Olefin-Phosphit-Präkatalysatoren und ihre Eigenschaften.

BEREICH KRAGL:

Nguyen, Nhan - 16.10.2017 - Synthesis of poly(ϵ -caprolactone) by using magnesium compounds as catalysts.

BEREICH LANGER:

Hauptmann, Richy - 15.09.2017 - Derivatisierung von polyhalogenierten Heterozyklen.

BEREICH NEYMEYR:

(Extern) Hopp, Marvin - 08.2017 - Effektive numerische Berechnung der Oberflächendurchschnitte dreidimensionaler Objekte.

NG POSPECH:

Frahm, Mario - 14.11.2017 - Oxyfunctionalization through Photoinduced Oxygen Atom Transfer.

2018

BEREICH BELLER:

Dühren, Ricarda - 22.08.2018 - Hydroxycarbonylierung komplexer Olefine; Untersuchung hoch signifikanter Parameter;
Walker, Svenja - 03.04.2018 - Dehydrierung von Alkoholen mit Pincer-Komplexen.

BEREICH BEWERIES:

Haak, Julia - 05.10.2018 - Synthese und Charakterisierung von PSCSP-Rhodium-Pincer-Komplexen und ihre möglichen Anwendungen in der Katalyse.

BEREICH BRÜCKNER:

(Extern) Binh, Ngo Anh - 29.01.2018 - Photocatalytic Reduction of Cr⁶⁺ with modified Au-TiO₂ catalysts.

BEREICH DE VRIES:

Frey, Anna - 25.07.2018 - Synthesis and Application of Bifunctional Phosphonium Salts as Catalysts.

NG HERING-JUNGHANS:

Schröder, Eric-Thomas - 03.09.2018 - Synthese neuartiger Phosphaalkene als Liganden für Übergangsmetallkomplexe der Periode 5 und 6;
Baier, Christoph - 03.09.2018 - Reaktivitätsstudien an mehrzähligen P,N Liganden auf der Basis von Phosphoralkenen.

BEREICH KRAGL:

Mohebbati, Nayereh - 16.10.2018 - Propoxylation of Polyorganosiloxanes to Produce Brush Copolymers;
Unglaube, Felix - 01.09.2018 - Phenazine as a Metal-Free Oxidation Catalyst;
Grefe, Lea - 28.08.2018 - Exploring new catalysts for the copolymerization of CO₂ and epoxides.

BEREICH LINKE:

Reinsdorf, Ole - 17.08.2018 - Untersuchungen zur Ausbildung und Aktivität der Metall-Carben-Spezies bei der Metathese von Ethen und 2-Trans-Buten zu Propen an molybdän- und rheniumhaltigen Katalysatoren.

NG POSPECH:

Kuziola, Jennifer - 18.09.2018 - Enantioselective Tandem Hydroacylation for the Synthesis Spirocyclics;
Argüello Cordero, Miguel Andre - 13.09.2018 - Novel Organic Photoredox Catalysts for the Oxidative Decarboxylation of Peptides.

Abgeschlossene Bachelorarbeiten

2017

BEREICH DE VRIES:

Diekamp, Justus - 22.08.2017 - Ruthenium-katalysierte Hydrierungen.

NG HERING-JUNGHANS:

Schmidt, Christoph - 08.09.2017 - Synthese neuartiger Phosphoralken-Liganden.

BEREICH KAMER:

Moritz, Jan-Ole - 08.09.2017 - Die Synthese von 1,2,4,3,5-Triazadiphospholidinen und deren Eigenschaften als Liganden an Chromkomplexen für die homogenkatalytische Oligomerisierung von Ethen.

BEREICH KRAGL:

Hünemörder, Paul - 21.08.2017 - Oxidative Reactions of Furan Derivatives;
Christen, Jack Felix - 19.09.2017 - Ring-opening polymerization of cyclosiloxanes initiated by a combination of 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene and different hydroxyl compounds.

BEREICH LANGER:

Schöll, Christoffer - 26.06.2017 - Synthese von gem-Difluoralkenen und deren Nutzung für Cyclisierungsreaktionen;
Wilschnack, Maïke - 26.06.2017 - gem-Difluorvinylthiophene als Ausgangsstoffe für die Synthese von Thienindolizin-Derivaten.

BEREICH NEYMEYR:

Gerber, Markus - 04.2017 - Numerische Methoden für die simultane Grundlinien- und Phasenkorrektur spektroskopischer Daten;
Thämlitz, Christian - 03.2017 - Adaptive Niveaumengenberechnung mit Ray casting.

BEREICH WOHLRAB:

Wotzka, Alexander - 27.09.2017 - Separation von Wasser aus Gasströmen mittels anorganischer Membranen unterschiedlicher Porengröße.

2018

BEREICH BELLER:

Neitzel, Gordon - 17.09.2018 - Cobalt-katalysierte Hydrierung von Carbonsäuren und CO₂.

BEREICH BEWERIES:

Rosenboom, Jan - 13.07.2018 - Beiträge zur Koordinationschemie von POCSP- und PSCSP-Liganden an Metallen der Gruppe 10.

BEREICH BÖRNER:

Mayer, Thea - 10.09.2018 - Synthese von neuen P-stereogenen Liganden.

BEREICH NEYMEYR:

Andersons, Tomass - 06.2018 - On the adaptive polygon inflation algorithm and its implementation.

Publikationen 2017

1. Adam R, Bheeter C, Cabrero-Antonino JR, Junge K, Jackstell R, and **Beller M** *CHEMSUSCHEM*, **2017**, *10*, 842-846. Selective Hydrogenation of Nitriles to Primary Amines by using a Cobalt Phosphine Catalyst.

2. Adam R, Cabrero-Antonino JR, Spannenberg A, Junge K, Jackstell R, and **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 3216–3220. A General and Highly Selective Cobalt–Catalyzed Hydrogenation of N–Heteroarenes under Mild Reaction Conditions.

3. Andérez-Fernández M, Vogt LK, Fischer S, Zhou W, Jiao H, Garbe M, Elangovan S, Junge K, Junge H, Ludwig R, and **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 559-562. A Stable Manganese Pincer Catalyst for the Selective Dehydrogenation of Methanol.

4. Banerjee D, Junge K, and **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 16436-16438. Corrigendum: A General Catalytic Hydroamidation of 1,3-Dienes: Atom-Efficient Synthesis of N-Allyl Heterocycles, Amides, and Sulfonamides.

5. Beattie DD, Schareina T, and **Beller M** *ORGANIC BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2017**, *15*, 4291-4294. A room temperature cyanation of (hetero)aromatic chlorides by an air stable nickel(II) XantPhos precatalyst and Zn(CN)₂.

6. **Beller M**, **Centi G**, and **Sun L** *CHEMSUSCHEM*, **2017**, *10*, 6-13. Chemistry Future: Priorities and Opportunities from the Sustainability Perspective.

7. **Beller M** in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS* edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Wiley-VCH, **2017**, 411-412. Coupling Reactions: Introduction and General Aspects.

8. **Beller M** in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS* edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Wiley-VCH, **2017**, 91-92. Carbonylation: Introduction and General Aspects.

9. **Beller M** in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS* edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Wiley-VCH, **2017**, 145-148. Aryl-X and Related Carbonylations.

10. Cabrero-Antonino JR, Adam R, Junge K, Jackstell R, and **Beller M** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2017**, *7*, 1981-1985. Cobalt-catalysed transfer hydrogenation of

11. Cabrero-Antonino JR, Adam R, Papa V, Holsten M, Junge K, and **Beller M** *CHEMICAL SCIENCE*, **2017**, *8*, 5536-5546. Unprecedented selective homogeneous cobalt-catalysed reductive alkoxylation of cyclic imides under mild conditions.

12. Cabrero-Antonino JR, Adam R, Junge K, and **Beller M** *CHEMICAL SCIENCE*, **2017**, *8*, 6439-6450. Cobalt-catalysed reductive C–H alkylation of indoles using carboxylic acids and molecular hydrogen.

13. Chen F, Kreyenschulte C, Radnik J, Lund H, Surkus A-E, Junge K, and **Beller M** *ACS CATALYSIS*, **2017**, *7*, 1526-1532. Selective Semihydrogenation of Alkynes with N-Graphitic-Modified Cobalt Nanoparticles Supported on Silica.

14. Chen N-Y, Xia L-M, Lennox A J J, Sun Y-Y, Chen H, Jin H-M, Junge H, Wu Q-A, Jia J-H, **Beller M**, and **Luo S-P** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, *23*, 3631-3636. Structure-Activated Copper Photosensitizers for Photocatalytic Water Reduction.

15. Chen F, Sahoo B, Kreyenschulte C, Lund H, Zeng M, He L, Junge K, and **Beller M** *CHEMICAL SCIENCE*, **2017**, *8*, 6239-6246. Selective cobalt nanoparticles for catalytic transfer hydrogenation of N-heteroarenes.

16. Cui X, Yuan H, Junge K, Topf C, **Beller M**, and **Shi F** *GREEN CHEMISTRY*, **2017**, *19*, 305-310. A stable and practical nickel catalyst for the hydrogenolysis of C–O bonds.

17. Cui X, Junge K, Dai X, Kreyenschulte C, Pohl M–M, Wohlrab S, Shi F, Brückner A, and **Beller M** *ACS CENTRAL SCIENCE*, **2017**, *3*, 580-585. Synthesis of Single Atom Based Heterogeneous Platinum Catalysts: High Selectivity and Activity for Hydrosilylation Reactions.

18. Dong K, Fang X, Guelak S, Franke R, Spannenberg A, Neumann H, Jackstell R, and **Beller M** *NATURE COMMUNICATIONS*, **2017**, *8*, 14117. Highly active and efficient catalysts for alkoxy-carbonylation of alkenes.

19. Dong K, Sang R, Fang X, Franke R, Spannenberg A, Neumann H, Jackstell R, and **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 5267-5271. Efficient Palladium-Catalyzed Alkoxy-carbonylation of Bulk Industrial Olefins Using Ferrocenyl Phosphine Ligands.

20. Dong K, Sang R, Liu J, Razzaq R, Franke R, Jackstell R, and **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 6203-6207. Palladium-Catalyzed Carbonylation of sec- and tert-Alcohols.

21. Ferretti F, Sharif M, **Dastgir S**, Ragaini F, Jackstell R, and **Beller M** *GREEN CHEMISTRY*, **2017**, *19*, 3542-3548. Selective palladium-catalysed synthesis of diesters: alkoxy-carbonylation of a CO₂-butadiene derived δ-lactone.

22. Formenti D, Ferretti F, Topf C, Surkus A-E, Pohl M–M, Radnik J, Schneider M, Junge K, **Beller M**, and **Ragaini F** *JOURNAL OF CATALYSIS*, **2017**, *351*, 79-89. Co-based heterogeneous catalysts from well-defined α-diimine complexes: Discussing the role of nitrogen.

23. Garbe M, Junge K, Walker S, Wei Z, Jiao H, Spannenberg A, Bachmann S, Scalone M, and **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 11237-11241. Manganese(I)-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Ketones Using a Defined Chiral PNP Pincer Ligand.

24. Garbe M, Junge K, and **Beller M** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 4344-4362. Homogeneous Catalysis by Manganese-Based Pincer Complexes.

25. Giereth R, Frey W, Junge H, **Tschierlei S** and **Karnahl M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, *23*, 17432-17437. Copper Photosensitizers Containing P^{AN} Ligands and Their Influence on Photoactivity and Stability.

26. Guo CH, and Jiao H in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS* edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Wiley-VCH, **2017**, 953-982. Computational Investigations into the Heck Type Reaction Mechanisms.

27. Hancker S, Kreft S, Neumann H, and **Beller M** *ORGANIC PROCESS RESEARCH & DEVELOPMENT*, **2017**, Synthesis of N-Lauroyl Sarcosine by Amido-carbonylation: Comparing Homogeneous and Heterogeneous Palladium Catalysts.

28. Heberle M, Tschierlei S, Rockstroh N, Ringenberg M, Frey W, Junge H, Beller M, Lochbrunner S, and **Karnahl M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, *23*, 312-319. Heteroleptic Copper Photosensitizers: Why an Extended π-System Does Not Automatically Lead to Enhanced Hydrogen Production.

29. Jagadeesh RV, Murugesan K, Alshammari AS, Neumann H, Pohl M–M, Radnik J, and **Beller M** *SCIENCE*, **2017**, *358*, 326-332. MOF-derived cobalt nanoparticles catalyze a general synthesis of amines.

30. Junge K, Wienhöfer G, and **Beller M** in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS* edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Wiley-VCH, **2017**, 693-743. Iron Catalysis.

31. Junge H, Rockstroh N, Fischer S, Brueckner A, Ludwig R, Lochbrunner S, Kuehn O, and **Beller M** *INORGANICS*, **2017**, *5*, 14. Light to Hydrogen: Photocatalytic Hydrogen Generation from Water with Molecularly-Defined Iron Complexes.

32. Li Y, Cui X, Dong K, Junge K, and **Beller M** *ACS CATALYSIS*, **2017**, *7*, 1077-1086. Utilization of CO₂ as a C1 Building Block for Catalytic Methylation Reactions.

33. Liu S, **Li Y-W**, Wang J, and **Jiao H** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2017**, *7*, 427-440. Reaction of CO, H₂O, H₂ and CO₂ on the clean as well as O, OH and H precovered Fe(100) and Fe(111) surfaces.

34. Liu J, Li H, Duehren R, Liu J, Spannenberg A, Franke R, Jackstell R, and **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 11976-11980. Markovnikov-Selective Palladium Catalyst for Carbonylation of Alkynes with Heteroarenes.

35. Mampuy P, Neumann H, Sergeev S, Orru R V A, Jiao H, Spannenberg A, **Maes BUW**, and **Beller M** *ACS CATALYSIS*, **2017**, *7*, 5549-5556. Combining Isocyanides with Carbon Dioxide in Palladium-Catalyzed Heterocycle Synthesis: N3-Substituted Quinazoline-2,4(1H,3H)-diones via a Three-Component Reaction.

36. Natte K, Neumann H, **Beller M**, and **Jagadeesh RV** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 6384-6394. Transition-Metal Catalyzed Utilization of Methanol as a C1 Source in Organic Synthesis.

37. Natte K, Neumann H, **Jagadeesh RV**, and **Beller M** *NATURE COMMUNICATIONS*, **2017**, *8*, Convenient iron-catalyzed reductive aminations without hydrogen for selective synthesis of N-methylamines.

38. Neumann J, Elangovan S, Spannenberg A, Junge K, and **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, *23*, 5410-5413. Improved and General Manganese-Catalyzed N-Methylation of Aromatic Amines Using Methanol.

39. Papa V, Cabrero-Antonino JR, Alberico E, Spanneberg A, Junge K, Junge H, and **Beller M** *CHEMICAL SCIENCE*, **2017**, *8*, 3576-3585. Efficient and selective hydrogenation of amides to alcohols and amines using a well-defined manganese-PNN pincer complex.

40. Pedrajas E, Sorribes I, Gushchin AL, Laricheva YA, Junge, K, **Beller M**, and **Llugar R** *CHEMCATCHEM*, **2017**, *9*, 1128-1134. Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes Catalyzed by Molybdenum Sulphide Clusters.

41. Pedrajas E, Sorribes I, Junge K, **Beller M**, and **Llugar R** *GREEN CHEMISTRY*, **2017**, *19*, 3764-3768. Selective reductive amination of aldehydes from nitro compounds catalyzed by molybdenum sulfide clusters.

42. Pedrajas E, **Sorribes I**, Guillamón E, Junge K, **Beller M**, and **Llugar R** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, *23*, 13205-13212. Efficient and Selective N-Methylation of Nitroarenes under Mild Reaction Conditions.

43. **Peña-López M** and **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 46-48. Functionalization of Unactivated C(sp³)–H Bonds Using Metal-Carbene Insertion Reactions.

44. Perez M, Elangovan S, Spannenberg A, Junge K, and **Beller M** *CHEMSUS-CHEM*, **2017**, *10*, 83-86. Molecularly Defined Manganese Pincer Complexes for Selective Transfer Hydrogenation of Ketones.

45. Piehl P, Peña-López M, Frey A, Neumann H, and **Beller M** *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2017**, *53*, 3265-3268. Hydrogen autotransfer and related dehydrogenative coupling reactions using a rhenium(I) pincer catalyst.

46. Pritchatz C, Alberico E, Baumann W, Junge H, and **Beller M** *CHEMCAT-CHEM*, **2017**, *9*, 1891-1896. Iridium–PNP Pincer Complexes for Methanol Dehydrogenation at Low Base Concentration.

47. Rosas-Hernandez A, Junge H, **Beller M**, **Roemelt M**, and **Francke R** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2017**, *7*, 459-465. Cyclopentadienone iron complexes as efficient and selective catalysts for the electroreduction of CO₂ to CO.

48. Rosas-Hernandez A, Steinlechner C, Junge H, and **Beller M** *GREEN CHEMISTRY*, **2017**, *19*, 2356-2360. Earth-abundant photocatalytic systems for the visible-light-driven reduction of CO₂ to CO.

49. Sahoo B, Formenti D, Topf C, Bachmann S, Scalone M, Junge K, and **Beller M** *CHEMSUSCHEM*, **2017**, *10*, 3035-3039. Biomass-Derived Catalysts for Selective Hydrogenation of Nitroarenes.

50. Sahoo B, Surkus A-E, Pohl M–M, Radnik J, Schneider M, Bachmann S, Scalone M, Junge K, and **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 11242-11247. A Biomass-Derived Non-Noble Cobalt Catalyst for Selective Hydrodehalogenation of Alkyl and (Hetero)Aryl Halides.

51. Schneidewind J, Adam R, Baumann W, Jackstell R, and **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 1890-1893. Low-Temperature Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol with a Homogeneous Cobalt Catalyst.

52. Sharif M, Jackstell R, Dastgir S, **Al-Shihi B**, and **Beller M** *CHEMCAT-CHEM*, **2017**, *9*, 542-546. Efficient and selective Palladium-catalyzed Telomerization of 1,3-Butadiene with Carbon Dioxide.

53. Shen C, Wei Z, **Jiao H**, and **Wu X-F** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, *23*, 13369-13378. Ligand- and Solvent-Tuned Chemoselective Carbonylation of Bromoaryl Triflates.

54. Strobel V, Schuster J J, Braeuer A S, Vogt L K, Junge H, and **Haumann M** *REACTION CHEMISTRY & ENGINEERING*, **2017**, *2*, 390-396. Shining light on low-temperature methanol aqueous-phase reforming using homogeneous Ru-pincer complexes – operando Raman-GC studies.

55. Tang C, Surkus A-E, Chen F, Pohl M–M, Agostini G, Schneider M, Junge H, and **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 16616-16620. A Stable Nanocobalt Catalyst with Highly Dispersed Co_{Nx} Active Sites for the Selective Dehydrogenation of Formic Acid.

56. Tian X, Wang T, and **Jiao H** *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS (PCCP)*, **2017**, *19*, 2186-2192. Mechanism of coverage dependent CO adsorption and dissociation on the Mo(100) surface.

57. Tian X, Wang T, Yang Y, Li Y-W, Wang J, and **Jiao H** *APPLIED CATALYSIS A: GENERAL*, **2017**, *530*, 83-92. About copper promotion in CH₄ formation from CO hydrogenation on Fe(100): A density functional theory study.

58. Tian X, Wang T, and **Jiao H** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2017**, *7*, 2789-2797. Oxidation of the hexagonal Mo₂C(101) surface by H₂O dissociative adsorption.

59. Uddin MT, Nicolas Y, Olivier C, Jaegermann W, Rockstroh N, Junge H, and **Toupance T** *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, **2017**, *19*, 19279-19288. Band alignment investigations of heterostructure NiO/TiO₂ nanomaterials used as efficient heterojunction earth-abundant metal oxide photocatalysts for hydrogen production.

60. van Putten R, Uslamin EA, Garbe M, Liu C, Gonzalez-de-Castro A, Lutz M, Junge K, Hensen EJM, Beller M, Lefort L, and **Pidko EA** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 7531-7534. Non-Pincer-Type Manganese Complexes as Efficient Catalysts for the Hydrogenation of Esters. **Open Access**

61. Wang L, Neumann H, Spannenberg A, and **Beller M** *CHEMICAL COMMUNICATIONS (CAMBRIDGE, U. K.)*, **2017**, *53*, 7469-7472. Practical *in situ*-generation of phosphinite ligands for palladium-catalyzed carbonylation of (hetero) aryl bromides forming esters.

62. Wawrzyniak P, Kindermann MK, Thede G, Thede R, **Jones PG**, Enthaler S, Junge K, **Beller M**, and **Heinicke JW** *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, *2017*, 2762-2773. 2-(1*S*)-Camphanyloxy-2'-phosphanylbiaryl Ligands – Synthesis, Structure, and Preliminary Tests in Transition-Metal Catalysis.

63. Wei Z, Junge K, Beller M, and **Jiao H** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2017**, *7*, 2298-2307. Hydrogenation of phenyl-substituted C≡N, C=N, C≡C, C=C and C=O functional groups by Cr, Mo and W PNP pincer complexes – a DFT study.

64. Wu L, Chitnis SS, Jiao H, Annibale VT, and **Manners I** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2017**, *139*, 16780-16790. Non-Metal-Catalyzed Heterodehydrocoupling of Phosphines and Hydrosilanes: Mechanistic Studies of B(C₂F₅)₃-Mediated Formation of P–Si Bonds.

65. Wu X-F, Neumann H, and Beller M in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS* edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Wiley-VCH, **2017**, 149-155. Transition Metal-Catalyzed Oxidative Carbonylations.

66. Xing B, Ma J, **Li R**, and **Jiao H** *CATAL. SCI. TECHNOL.*, **2017**, *7*, 5694-5708. Location, distribution and acidity of Al substitution in ZSM-5 with different Si/Al ratios – a periodic DFT computation.

67. Zhao S, Liu X-W, Huo C-F, Li Y-W, Wang J, and **Jiao H** *APPLIED CATALYSIS A: GENERAL*, **2017**, *534*, 22-29. Potassium promotion on CO hydrogenation on the X-Fe₃C₂(111) surface with carbon vacancy.

68. Zhao P, He Y, Liu S, Cao D-B, Wen X, Xiang H, Li Y-W, and **Jiao H** *APPLIED CATALYSIS A: GENERAL*, **2017**, *540*, 31-36. Adsorption and dissociation of H₂O and CO₂ on the clean and O-pre-covered Ru(0001) surface.

69. **Al-Fatash AS**, Arafat Y, **Atia H**, Ibrahim AA, Ha QLM, Schneider M, M-Pohl M, and Fakeeha A H *JOURNAL OF CO₂ UTILIZATION*, **2017**, *21*, 395-404. CO₂-reforming of methane to produce syngas over Co-Ni/SBA-15 catalyst: Effect of support modifiers (Mg, La and Sc) on catalytic stability.

70. Dragomirova R, Jorabchi MN, Paschek D, and **Wohlrab S** *CHEMIE INGENIEUR TECHNIK*, **2017**, *89*, 926-934. Operational Criteria for the Separation of Alkanes by Zeolite Membranes.

71. Ha Q, **Armbruster U**, Atia H, Schneider M, Lund H, Agostini G, Radnik J, Vuong H, and Martin A *CATALYSTS*, **2017**, *7*, 157. Development of Active and Stable Low Nickel Content Catalysts for Dry Reforming of Methane.

72. Mahmoud SA, Bendary SH, Atia H, and Martin A *JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY*, **2017**, *17*, 3719-3728. Effect of Different Electrolytes on the Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells for Solar Energy Conversion.

73. Naskar S, Freytag A, Deutsch J, Wendt N, Behrens P, Koeckritz A, and **Biggall NC** *CHEMISTRY OF MATERIALS*, **2017**, *29*, 9208-9217. Porous Aerogels from Shape-Controlled Metal Nanoparticles Directly from Nonpolar Colloidal Solution.

74. **Pasel J**, Wohlrab S, Rotov M, Loehken K, Peters R, and Stolten D *E3S WEB OF CONFERENCES*, **2017**, *23*, 03002. Hydrogen production from bio-fuels using precious metal catalysts.

75. Peppel T, Seeburg D, Fulda G, Kraus M, Trommler U, Roland U, and **Wohlrab S** *CHEMICAL ENGINEERING & TECHNOLOGY*, **2017**, *40*, 153-161. Methods for the Trace Oxygen Removal from Methane-Rich Gas Streams.

76. **Polyakov M**, Surkus A-E, Maljusch A, Hoch S, and Martin A *CHEMELECTROCHEM*, **2017**, *4*, 2109-2116. Impact of the Co:Cu Ratio in CoCu-Containing Oxidic Solids on their Activity for the Water-Splitting Reaction.

77. **Tien VD**, Vu VV, Koeckritz A, Nhung TT, Thao DT, and Vu TK *AIP Conference Proceedings*, **2017**, *1878*, 020010/1-020010/10. Novel (-)-gossypol derived hydrazones: Synthesis and biological evaluation.

78. Tuerks D, Mena H, **Armbruster U**, and Martin A *CATALYSTS*, **2017**, *7*, 152. Methanation of CO₂ on Ni/Al₂O₃ in a Structured Fixed-Bed Reactor—A Scale-Up Study.

79. Von Held Soares A, Atia H, Armbruster U, **Passos FB**, and Martin A *APPLIED CATALYSIS A: GENERAL*, **2017**, *548*, 179-190. Platinum, palladium and nickel supported on Fe₃O₄ as catalysts for glycerol aqueous-phase hydrogenolysis and reforming.

80. Vu Van V, Trinh Thi N, Nguyen Thi T, Luu Van C, Vu Dinh T, Vu Thu T, Do Thi T, Nguyen Hai N, Koeckritz A, and Tran Khac V *JOURNAL OF CHEMISTRY*, **2017**, Synthesis and Biological Evaluation of New (-)-Gossypol-Derived Schiff Bases and Hydrazones.

81. Wang J, Hao Z, and **Wohlrab S** *GREEN CHEMISTRY*, **2017**, 19, 3595-3600. Continuous CO₂ esterification to diethyl carbonate (DEC) at atmospheric pressure: application of porous membranes for *in situ* H₂O removal.

82. Buettner H, Steinbauer J, Wulf C, Dindaroglu M, Schmalz H-G, and **Werner T** *CHEMUSCHEM*, **2017**, 10, 1076-1079. Organocatalyzed Synthesis of Oleochemical Carbonates from CO₂ and Renewables.

83. Buettner H, Longwitz L, Steinbauer J, Wulf C, and **Werner T** *TOPICS IN CURRENT CHEMISTRY*, **2017**, 375, 50. Recent Developments in the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂.

84. Cettolin M, Puylaert P, **Pignataro L**, Hinze S, **Gennari C**, and **de Vries JG** *CHEMCATCHEM*, **2017**, 9, 3125-3130. Use of the Trost Ligand in the Ruthenium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Ketones.

85. **Deuss PJ**, Lancefield **CS**, Narani A, de Vries JG, Westwood NJ, and **Barta K** *GREEN CHEMISTRY*, **2017**, 19, 2774-2782. Phenolic acetals from lignins of varying compositions via iron(III) triflate

86. Deuss PJ, Barta K, Hinze S, and de Vries JG in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS* edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Wiley-VCH, **2017**, 1655-1688. The Role of Homogeneous Catalysis in the Conversion of Biomass and Biomass Derived Platform Chemicals.

87. **de Vries JG**, Deuss PJ, and Barta K, in *CONTEMPORARY CATALYSIS: SCIENCE, TECHNOLOGY AND APPLICATIONS*, edited by P. C. J. Kamer, D. Vogt and J. W. Thybaut, Royal Society of Chemistry Cambridge, **2017**, 29-73. Feedstocks and Renewable Resources.

88. **de Vries JG**, in *ADVANCES IN HETEROCYCLIC CHEMISTRY: HETEROCYCLIC CHEMISTRY IN THE 21ST CENTURY: A TRIBUTE TO ALAN KATRITZKY*, VOLUME 121, edited by E. F. V. Scriven and C. Ramsden, ELSEVIER, Cambridge, **2017**, 247-293. Chapter Eight – Green Syntheses of Heterocycles of Industrial Importance. 5-Hydroxymethylfurfural as a Platform Chemical.

89. Fernandez A and de Vries JG in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS* edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Wiley-VCH, **2017**, 413-434. Industrial Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions.

90. Gonzalez-de-Castro A, Cosimi E, Aguila MJB, Gajewski P, Schmitkamp M, de Vries JG, and **Lefort L** *GREEN CHEMISTRY*, **2017**, 19, 1678-1684. Long-chain α-ω diols from renewable fatty acids via tandem olefin metathesis-ester hydrogenation†.

91. Li W, and **Werner T** *ORGANIC LETTERS*, **2017**, 19, 2568-2571. B(C₆F₅)₃-Catalyzed Michael Reactions: Aromatic C–H as Nucleophiles.

92. Li W, Wang M-M, Hu Y, and **Werner T** *ORGANIC LETTERS*, **2017**, 19, 5768-5771. B(C₆F₅)₃-Catalyzed Regioselective Deuteration of Electron-Rich Aromatic and Heteroaromatic Compounds.

93. Mannathan S, Raoufomghaddam S, Reek JNH, **de Vries JG**, and **Minnaard AJ** *CHEMCATCHEM*, **2017**, 9, 551-554. Enantioselective Intramolecular Reductive Heck Reaction with a Palladium/Monodentate Phosphoramidate Catalyst.

94. Pinxterhuis EB, Gualtierotti JB, Heeres HJ, **de Vries JG**, and **Feringa BL** *CHEMICAL SCIENCE*, **2017**, 8, 6409-6418. Highly efficient enantioselective liquid-liquid extraction of 1,2-amino-alcohols using SPINOL based phosphoric acid hosts.

95. Puylaert P, van Heck R, Fan Y, Spannenberg A, Baumann W, Beller M, Medlock J, Bonrath W, Lefort L, Hinze S, and **de Vries JG** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, 23, 8473-8481. Selective Hydrogenation of α,β-Unsaturated Aldehydes and Ketones by Air-Stable Ruthenium NNS Complexes.

96. Steinbauer J, and **Werner T** *CHEMUSCHEM*, **2017**, 10, 3025-3029. Poly(ethylene glycol)s as Ligands in Calcium-Catalyzed Cyclic Carbonate Synthesis.

97. Steinbauer J, Spannenberg A, and **Werner T** *GREEN CHEMISTRY*, **2017**, 19, 3769-3779. An *in situ* formed Ca²⁺-crown ether complex and its use in CO₂-fixation reactions with terminal and internal epoxides.

98. Steinbauer J, Longwitz L, Frank M, Epping J, Kragl U, and **Werner T** *GREEN CHEMISTRY*, **2017**, 19, 4435-4445. Immobilized bifunctional phosphonium salts as recyclable organocatalysts in the cycloaddition of CO₂ and epoxides.

99. Susanti, Meinds TG, Pinxterhuis EB, Schuur B, de Vries JG, Feringa BL, Winkelman JGM, Yue J, and **Heeres HJ** *GREEN CHEMISTRY*, **2017**, 19, 4334-4343. Proof of concept for continuous enantioselective liquid-liquid extraction in capillary microreactors using 1-octanol as a sustainable solvent.

100. Adomeit S, Rabeah J, Surkus AE, Bentrup U, and **Brueckner A** *INORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 56, 684-691. Effects of Imidazole-Type Ligands in Cu/TEMPO-Mediated Aerobic Alcohol Oxidation.

101. Bauer M, Bentrup U, Priebe JB and Brueckner A in *CONTEMPORARY CATALYSIS: SCIENCE, TECHNOLOGY AND APPLICATIONS*, edited by Paul C.J. Kamer, Dieter Vogt and Joris W. Thybaut, Royal Society of Chemistry, **2017**, 551-583. Operando Techniques.

102. Helmdach K, Ludwig S, Villinger A, Hollmann D, Koesters J, and **Seidel WW** *CHEMICAL COMMUNICATION (CAMBRIDGE, U. K.)*, **2017**, 53, 5894-5897. Synthesis and activation potential of an open shell diphosphine.

103. Hollmann D, Rockstroh N, Grabow K, Bentrup U, Rabeah J, Polyakov M, Surkus A-E, Schuhmann W, Hoch S, and **Brueckner A** *CHEMELECTROCHEM*, **2017**, 4, 2117-2122. From the Precursor to the Active State: Monitoring Metamorphosis of Electrocatalysts During Water Oxidation by *In Situ* Spectroscopy.

104. Indra A, Achariya A, Menezes PW, Merschjann C, Hollmann D, Schwarze M, Aktas M, Friedrich A, Lochbrunner S, Thomas A, and **Driess M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, 56, 1653-1657. Boosting Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution with an Integrated Nickel Phosphide–Carbon Nitride System.

105. Kompio P G W A, Brueckner A, Hipler F, Manoylova O, Auer G, Mestl G, and **Gruenert W** *APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL*, **2017**, 217, 365-377. V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts under thermal stress: Responses of structure and catalytic behavior in the selective catalytic reduction of NO by NH₃.

106. Padmalekha K G, Huang H, Ellmers I, Pérez Vélez R, van Leusen J, Brueckner A, Gruenert W, and Schuenemann V *HYPERFINE INTERACTIONS*, **2017**, 238, 80. DeNO_x active iron sites in iron loaded ZSM-5 – a multitechnique analysis of a complex heterogeneous catalyst based on Mössbauer spectroscopy.

107. Priebe J, Radnik J, Kreyenschulte C, Lennox A, Junge H, Beller M, and **Brueckner A** *CHEMCATCHEM*, **2017**, 9, 1025-1031. H₂ Generation with (Mixed) Plasmonic Cu/Au-TiO₂ Photocatalysts: Structure-Reactivity Relationships Assessed by *in situ* Spectroscopy.

108. Sherborne GJ, Adomeit S, Menzel R, Rabeah J, Brueckner A, Fielding MR, Willans CE, and **Nguyen BN** *CHEMICAL SCIENCE*, **2017**, 8, 7203-7210. Origins of high catalyst loading in copper(I)-catalysed Ullmann-Goldberg C-N coupling reactions.

109. Vélez RP, Bentrup U, Gruenert W, and Brueckner A *TOPICS IN CATALYSIS*, **2017**, 60, 1641-1652. The Role of NO_x in the Fast NH₃-SCR of NO_x: A Combined *In Situ* FTIR and EPR Spectroscopic Study.

110. Vuong TH, Radnik J, Rabeah J, Bentrup U, Schneider M, Atia H, Armbruster U, Gruenert W, and **Brueckner A** *ACS CATALYSIS*, **2017**, 7, 1693-1705. Efficient VO_x/Ce_n-Ti₂O₃ Catalysts for Low-Temperature NH₃-SCR: Reaction Mechanism and Active Sites Assessed by *in Situ*/Operando Spectroscopy.

111. Xiao J, **Rabeah J**, Yang J, Xie Y, **Cao H**, and **Brueckner A** *ACS CATALYSIS*, **2017**, 7, 6198-6206. Fast Electron Transfer and ·OH Formation: Key Features for High Activity in Visible-Light-Driven Ozonation with C₃N₄ Catalysts.

112. Yang F, Xia W, Maljusch A, Masa J, Hollmann D, Sinev I, Cuenya BR, **Schuhmann W**, and **Muhler M** *CHEMELECTROCHEM*, **2017**, 4, 2091-2098. NH₃ Post-Treatment Induces High Activity of Co-Based Electrocatalysts Supported on Carbon Nanotubes for the Oxygen Evolution Reaction.

113. Ahmadova RH, Ibrahimov HJ, Babayeva FA, Rustamov MI, and **Kondratenko Evgenii V** *PROCESSES OF PETROCHEMISTRY AND OIL REFINING (PPOR)*, **2017**, 18, 171-187. The perspective of methanol to olefins process over nanostructured zeolite catalysts, mechanism and synthesized methods: a review.

114. Albrecht M, Rodemerck U, Schneider M, Broering M, Baabe D, and **Kondratenko EV** *APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL*, **2017**, 204, 119-126. Unexpectedly efficient CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons over non-doped Fe₂O₃.

115. Baudouin D, Margossian T, Rodemerck U, Webb PB, Veyre L, Krumeich F, Candy J-P, Thieuleux C, and **Copéret C** *CHEMCATCHEM*, **2017**, 9, 586-596. Origin of the Improved Performance in Lanthanum-doped Silica-supported Ni Catalysts.

116. **Bychkov VY**, Tulenin YP, Slinko MM, Sokolov S, and Korchak VN *CATALYSIS LETTERS*, **2017**, 147, 1019-1028. Self-Sustained Oscillations as a Method to Increase an Active Surface and Catalytic Activity of Ni and Pd.

117. Dropka N, and Holena M *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH*, **2017**, 471, 53-61. Optimization of magnetically driven directional solidification of silicon using artificial neural networks and Gaussian process models.

118. Dropka N, Holena M and Frank-Rotsch C. *PROCEEDING OF XVIII INTERNATIONAL UIE-CONGRESS ON ELECTROTECHNOLOGIES FOR MATERIAL PROCESSING*, **2017**, 203-208, TMF optimization in VGF crystal growth of GaAs by artificial neural networks and Gaussian process models.

119. **Kondratenko EV** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, 56, 13182-13182. Textbook on Catalysis: Modern Heterogeneous Catalysis. An Introduction by Rutger van Santen

120. **Kondratenko EV**, Peppel T, Seeburg D, Kondratenko VA, Kalevaru N, Martin A, and **Wohlrab S** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2017**, 7, 366-381. Methane conversion into different hydrocarbons or oxygenates: current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation.

121. **Morgan K**, Maguire N, Fushimi R, Gleaves J T, Goguet A, Harold MP, Kondratenko EV, Menon U, Schuurman Y, and Yablonsky GS *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2017**, 7, 2416-2439. Forty years of temporal analysis of products.

122. Otroshchenko T, Kondratenko VA, Rodemerck U, Linke D, and **Kondratenko EV** *JOURNAL OF CATALYSIS*, **2017**, 348, 282-290. ZrO₂-based unconventional catalysts for non-oxidative propane dehydrogenation: Factors determining catalytic activity.

123. Otroshchenko TP, Kondratenko VA, Rodemerck U, Linke D, and **Kondratenko EV** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2017**, 7, 4499-4510. Non-oxidative dehydrogenation of propane, n-butane, and 8naction8e over bulk ZrO₂-based catalysts: effect of dopant on the active site and pathways of product formation.

124. Otroshchenko TP, Rodemerck U, Linke D, and **Kondratenko EV** *JOURNAL OF CATALYSIS*, **2017**, 356, 197-205. Synergy effect between Zr and Cr active sites in binary CrZrO_x or supported CrO_x/LaZrO₂: Consequences for catalyst activity, selectivity and durability in non-oxidative propane dehydrogenation.

125. **Rodemerck U**, Stoyanova M, **Kondratenko EV**, and Linke D *JOURNAL OF CATALYSIS*, **2017**, 352, 256-263. Influence of the kind of VO_x structures in VO_x/MCM-41 on activity, selectivity and stability in dehydrogenation of propane stability in dehydrogenation of propane and 8naction8e.

126. **Rodemerck U**, Schneider M, and Linke D *CATALYSIS COMMUNICATIONS*, **2017**, 102, 98-102. Improved stability of Ni/SiO₂ catalysts in CO₂ and steam reforming of methane by preparation via a polymer-assisted route.

127. Sokolov S, Radnik J, Schneider M, and **Rodemerck U** *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*, **2017**, 42, 9831-9839. Low-temperature CO₂ reforming of methane over Ni supported on ZnAl mixed metal oxides.

128. Stoyanova M, Schneider M, Pohl M-M, and **Rodemerck U** *CATALYSIS COMMUNICATIONS*, **2017**, 92, 65-69. Direct conversion of ethylene to propene over Ni impregnated by incipient wetness on silica-alumina.

129. Wang H, Schmack R, Paul B, Albrecht M, Sokolov S, Ruemmler S, Kondratenko EV, and **Kraehnert R** *APPLIED CATALYSIS A: GENERAL*, **2017**, 537, 33-39. Porous silicon carbide as a support for Mn/Na/W/SiC catalyst in the oxidative coupling of methane.

130. Alex H, Loos P, Baramov T, Barry J, Godiawala T, Hassfeld J, and **Steinfeldt N** *CHEMCATCHEM*, **2017**, 9, 3210-3217. Polymer Encapsulated Cobalt-Based Catalysts (Co EnCat™) for Selective Continuous Hydrogenation of 1-Iodo-4-nitrobenzene.

131. Baramov T, Hassfeld J, Gottfried M, Bauer H, Herrmann T, Ben Said M, and **Roggan S** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 3921-3928. Continuous Platinum-Mediated Hydrogenation of Refametinib Iodo-nitroaniline Key Intermediate DIM-NA: The Combined Challenges of Selectivity and Catalyst Deactivation.

132. Boeck G, **Peppel T**, Selent D, and Schulz A *NACHRICHTEN AUS DER CHEMIE*, **2017**, 65, 1030-1033. Der Phosphorchemiker August Michaelis in Rostock.

133. **Boeck G**, and Peppel T *TRADITIO ET INNOVATIO*, **2017**, 1/2017, 16-17. Die Chemikerin Else Hirschberg (1892-1942).

134. Chang JS, Tan JK, Shah SN, Mateblowski A, Strunk J, Poh PE, and **Chong MN** *JOURNAL OF THE TAIWAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS*, **2017**, 81, 206-217. Morphological tunable three-dimensional flower-like zinc oxides with high photoactivity for targeted environmental Remediation: Degradation of emerging micropollutant and radicals trapping experiments.

135. Dilla M, Mateblowski A, Ristig S, and **Strunk J** *CHEMCATCHEM*, **2017**, 9, 4345-4352. Photocatalytic CO₂ Reduction under Continuous Flow High-Purity Conditions: Influence of Light Intensity and H₂O Concentration.

136. **Goicoechea S**, Kraveva E, and Ehrich H *FUEL PROCESSING TECHNOLOGY*, **2017**, 158, 247-254. Syngas production from steam reforming of acetic acid over Ni- and Co-based catalysts supported on La₂O₃ and AlLaO_x.

137. **Goicoechea S**, Kraveva E, and Ehrich H *CATALYSIS LETTERS*, **2017**, 147, 1403-1410. Effect of Al₂O₃/ZnO Ratio on Ni(Co)-AlZnO_x Catalysts for Syngas Production by Steam Reforming of Acetic Acid.

138. Kučerová G, Strunk J, Muhler M, and **Behm RJ** *JOURNAL OF CATALYSIS*, **2017**, 356, 214-228. Effect of titania surface modification of mesoporous silica SBA-15 supported Au catalysts: Activity and stability in the CO oxidation reaction.

139. Peppel T, Hinz A, Thiele P, Geppert-Rybczynska M, Lehmann JK, and Koeckerling M *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 885-893. Synthesis, Properties, and Structures of Low-Melting Tetraisocyanatocobaltate(II)-Based Ionic Liquids.

140. Pougín A, Lueken A, Klinkhammer C, Hilltop D, Kauer M, Toelle K, Havenith-Newen M, Morgenstern K, Gruenert W, Muhler M, and **Strunk J** *TOPICS IN CATALYSIS*, **2017**, 60, 1744-1753. Probing Oxide Reduction and Phase Transformations at the Au-TiO₂ Interface by Vibrational Spectroscopy.

141. Said MB, Baramov T, Herrmann T, Gottfried M, Hassfeld J, and **Roggan S** *ORGANIC PROCESS RESEARCH & DEVELOPMENT*, **2017**, 21, 705-714. Continuous Selective Hydrogenation of Refametinib Iodo-nitroaniline Key Intermediate DIM-NA over Raney Cobalt Catalyst at kg/day Scale with Online UV-Visible Conversion Control.

142. Sonneck M, Spannenberg A, Wohlrab S, and **Peppel T** *IUCRDATA*, **2017**, 2, x171685. 3-Ethylindan-1-one.

143. Strunk J, Bañares MA, and **Wachs IE** *TOPICS IN CATALYSIS*, **2017**, 60, 1577-1617. Vibrational Spectroscopy of Oxide Overlayers.

144. Becker L, and **Rosenthal U** *COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS*, **2017**, 345, 137-149. Five-membered all-C- and hetero-metallacycloallenooids of group 4 metallocenes.

145. Burlakov VV, Bogdanov VS, Sokolova OO, Arndt P, Spannenberg A, Kh. Minacheva M, Lyssenko KA, Anan'ev IA, Rosenthal U, and **Shur VB** *CHEMISTRYSELECT*, **2017**, 2, 399-404. Complexation of Titana- and Zirconadihydrofuran Metallacycles with Organoaluminium Compounds and Catalytic Activity of the Resulting Complexes in Polymerization of ε-Caprolactone.

146. Hoehne M, Joksch M, Konieczny K, Mueller BH, Spannenberg A, Peulecke N, and **Rosenthal U** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, 23, 4298-4309. Selective Reductions of N,N-Bis(chloro(aryl))phosphino]-amines Yielding Three-, Five-, Six-, and Eight-Membered Cyclic Azaphosphanes.

147. Hoehne M, Mueller BH, Peulecke N, Spannenberg A, Jiao H, and **Rosenthal U** *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 3008-3014. Highly Selective Chromium(0)-Mediated Insertion of Nitriles into a Non-polar P–P Bond of a Substituted Hexahydro-1,4-diaza-2,3,5,6-tetraphosphorine.

148. Hoehne M, Peulecke N, Konieczny K, Mueller BH, and **Rosenthal U** *CHEMCATCHEM*, **2017**, 9, 2467-2472. Chromium-Catalyzed Highly Selective Oligomerization of Ethene to 1-Hexene with N,N-Bis(chloro(aryl))phosphino]amine Ligands.

149. Hoehne M, Spannenberg A, Mueller BH, and **Rosenthal U** *IUCRDATA*, **2017**, 2, x170903. 1,1'-(Diphosphene-1,2-diy)bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine).

150. **Rosenthal U**, Mueller BH, Peulecke N, Peitz S, Woehl A, and Mueller W in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS* edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Wiley-VCH, **2017**, 307-327. Selective Production of 1-Hexene and 1-Octene.

151. Anke F, Han D, Klahn M, Spannenberg A, and **Beweries T** *DALTON TRANSACTIONS*, **2017**, 46, 6843-6847. Formation of high-molecular weight polyaminoborane by Fe hydride catalysed dehydrocoupling of methylamine borane.

152. Dura L, Waechter M, Kupfer S, Kuebel J, Ahrens J, Hoefler S, Broering M, **Dietzek B**, and **Beweries T** *INORGANICS*, **2017**, 5, 21. Photophysics of BODIPY Dyes as Readily-Designable Photosensitizers in Light-Driven Proton Reduction.

153. Han D, Andres B, Spannenberg A, and **Beweries T** *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION C*, **2017**, 73, 917-922. Synthesis and coordination chemistry of the PPN ligand 2-[bis(diisopropylphosphanyl)methyl]-6-methylpyridine.

154. Joksch M, Haak J, Spannenberg A, and **Beweries T** *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 3815-3822. Synthesis, Characterisation and Hydrogen Bonding of Isostructural Group 10 Metal Halido Complexes Bearing a POCOP Ligand.

155. Koenig A, **Fischer C**, Alberico E, Selle C, Drexler H-J, Baumann W, and **Heller D** *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 2040-2047. Oxidative Addition of Aryl Halides to Cationic Bis(phosphane)rhodium Complexes: Application in C–C Bond Formation.

156. Pribbenow C, Rueger J, **Drexler H-J**, and Heller D *IUCRDATA*, **2017**, 2, x171240. (η⁴-1,5-Cyclooctadiene)[(R)-(+)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-2,2'-bis(diph enylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl-κ²P,P']rhodium(II) tetrafluoroborate 0.72-pentane 0.56-methanol solvate.

157. Reiß F, Altenburger K, Hollmann D, Spannenberg A, Jiao H, Arndt P, Rosenthal U, and **Beweries T** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, 23, 7891-7895. Redox-Disproportionation of a Decamethyltitanocene(III) Isonitrile Alkynyl Complex.

158. Reiß F, Reiß M, Spannenberg A, Jiao H, Hollmann D, Arndt P, Rosenthal U, and **Beweries T** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, 23, 14158-14162. Titanocene Silylpropyne Complexes: Promising Intermediates en route to a Four-Membered 1-Metallacyclobuta-2,3-diene?

159. Ai H-J, Cai C-X, Qi X, Peng J-B, Zheng F, and **Wu X-F** *TETRAHEDRON LETTERS*, **2017**, 58, 3846-3850. Palladium-catalyzed Heck reaction of in-situ generated benzylic iodides and styrenes.

160. Ai H-J, Cai C-X, Qi X, Peng J-B, Ying J, Zheng F, and **Wu X-F** *TETRAHEDRON LETTERS*, **2017**, 58, 3751-3753. A metal-free three components procedure for the synthesis of perfluoroalkyl substituted amidines.

161. Boerner A, Franke R, and Zhang B in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS* edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Wiley-VCH, **2017**, 26-70. Rhodium-Based Processes.

162. Boerner A, and Jackstell R in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS* edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Wiley-VCH, **2017**, 828-845. Phosphorus Ligands in Homogeneous Catalysis.

163. Feng J-B, and **Wu X-F** *JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY*, **2017**, 54, 794-798. Oxidative Synthesis of Quinazolinones under Metal-free Conditions.

164. Dong K, and **Wu X-F** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, 56, 5399-5401. Carbonylations with CO₂ as the CO Source and Reactivity Modifier.

165. Holz J, Rumpel K, Spannenberg A, Paciello R, Jiao H, and **Boerner A** *ACS CATALYSIS*, **2017**, 7, 6162-6169. P-Chirogenic Xantphos Ligands and Related Ether Diphosphines: Synthesis and Application in Rhodium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation.

166. Holz J, Doerfelt S, and **Boerner A** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2017**, 359, 4379-4387. Manufacture of Citronellal by the Rhodium-Catalyzed Homogeneous Hydrogenation of Neral.

167. Jiang L-B, Li R, Zhou C, Qi X, Peng J-B, and **Wu X-F** *MOLECULAR CATALYSIS*, **2017**, 433, 8-11. A general and practical Lewis acids-catalyzed aryl

168. Li Ch-L, Zhang W-Q, Qi X, Peng J-B, and **Wu X-F** *JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY*, **2017**, 838, 9-11. Palladium-catalyzed carbonylative synthesis of alkynes from aryl iodides and phenylpropionic acid employing formic acid as the CO source.

169. Li H-P, Ai H-J, Qi X, Peng J-B, and **Wu X-F** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2017**, 15, 1343-1345. Palladium-catalyzed carbonylative synthesis of benzofuran-2(3H)-ones from 2-hydroxybenzyl alcohols using formic acid as the CO source.

170. Li Y, Wang C, Zhu F, Wang Z, Francois Soule J, Dixneuf PH, and **Wu X-F** *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2017**, 53, 142-144. An unexpected copper-catalyzed carbonylative acetylation of amines.

171. Li Y, Wang C, Zhu F, Wang Z, Dixneuf PH, and **Wu X-F** *CHEMSUSCHEM*, **2017**, 10, 1341-1345. Copper-Catalyzed Alkoxy-carbonylation of Alkanes with Alcohols.

172. Li Y, Zhu F, Wang Z, Rabeah J, Brueckner A, and **Wu X-F** *CHEMCATCHEM*, **2017**, 9, 915-919. Practical and General Manganese-Catalyzed Carbonylative Coupling of Alkyl Iodides with Amides.

173. Li R, Qi X, and **Wu X-F** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2017**, 15, 6905-6908. A general and convenient palladium-catalyzed synthesis of benzylideneindolin-3-ones with formic acid as the CO source.

174. Morales Torres G, Behrens S, Michalik D, Selent D, Spannenberg A, Luehr S, Dyballa KM, Franke R, and **Boerner A** *CHEMISTRYOPEN*, **2017**, 6, 247-253. Synthesis of C2-Symmetric Diphosphormonoamidites and Their Use as Ligands in Rh-Catalyzed Hydroformylation: Relationships between Activity and Hydrolysis Stability. **OpenAccess**

175. Peng J-B, Qi X, and **Wu X-F** *SYNLETT*, **2017**, 28, 175-194. Recent Achievements in Carbonylation Reactions: A Personal Account.

176. Peng J-B, Wu F-P, Li Ch-L, Qi X, and **Wu X-F** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 1434-1437. A Convenient and Efficient Palladium-Catalyzed Carbonylative Sonogashira Transformation with Formic Acid as the CO Source.

177. Qi X, Ai H-J, Cai C-X, Peng J-B, Zheng F, and **Wu X-F** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 2940-2943. Palladium-Catalyzed Selective Synthesis of Perfluoroalkylated Enynes from Perfluoroalkyl Iodides and Alkynes.

178. Qi X, Jiang L-B, Zhou C, Peng J-B, and **Wu X-F** *CHEMISTRYOPEN*, **2017**, 6, 345-349. Convenient and General Zinc-Catalyzed Borylation of Aryl Diazonium Salts and Aryltriazenes under Mild Conditions.

179. Qi X, Li H-P, Peng J-B, and **Wu X-F** *TETRAHEDRON LETTERS*, **2017**, 58, 3851-3853. Borylation of aryl diazonium salts at room temperature in an aqueous solution under catalyst-free conditions.

180. Qi X, Zhou C, Peng J-B, Ying J, and **Wu X-F** *TETRAHEDRON LETTERS*, **2017**, 58, 4153-4155. Facile benzofuran synthesis: Palladium-catalyzed carbonylative Suzuki coupling of methyl 2-(2-iodophenoxy)acetates under CO gas-free conditions.

181. Qi X, Ai H-J, Cai C-X, Peng J-B, Ying J, and **Wu X-F** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 7222-7225. A Convenient Palladium-Catalyzed Aminocarbonylation of Aryl Iodides to Primary Amides under Gas-Free Conditions.

182. Rodrigues C, Delolo FG, Norinder J, Boerner A, **Bogado AL**, and **Batista AA** *JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL*, **2017**, 426, Part B, 586-592. Hydroformylation-hydrogenation and hydroformylation-acetalization reactions catalyzed by ruthenium complexes.

183. Selent D and Drexler H-J *IUCRDATA*, **2017**, 2, x170205. Tetrakis(μ-benzoato-κ²O:O) bis[[piperidine-κN]rhodium].

184. Shen C and **Wu X-F** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, 23, 2973-2987. Palladium-Catalyzed Carbonylative Multicomponent Reactions.

185. Shen Ch, Spannenberg A, Auer M, and **Wu X-F** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2017**, 359, 941-946. Utilizing an Encapsulated Solution of Reagents to Achieve the Four-Component Synthesis of (Benzo)Thiophene Derivatives.

186. Shen C, Fink C, Laurency G, Dyson P J, and **Wu X-F** *CHEM. COMMUN. (CAMBRIDGE, U. K.)*, **2017**, 53, 12422-12425. Versatile palladium-catalyzed double carbonylation of aryl bromides.

187. Wang Z, Zhu F, Li Y, and **Wu X-F** *CHEMCATCHEM*, **2017**, 9, 94-98. Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of 3-Methyleneindolin-1-ones from Ketimines with Hexacarbonylmolybdenum(0) as the Carbon Monoxide Source.

188. Wang Z, Yin Z, and **Wu X-F** *ORGANIC LETTERS*, **2017**, 19, 4680-4683. 3-Acylindoles Synthesis: Ruthenium-Catalyzed Carbonylative Coupling of Indoles and Aryl Iodides.

189. Wang C-S, Wu X-F, Dixneuf P H, and **Soulé J-F** *CHEMSUSCHEM*, **2017**, 10, 3075-3082. Copper-Catalyzed Oxidative Dehydrogenative C(sp³)–H Bond Amination of (Cyclo)Alkanes using NH-Heterocycles as Amine Sources.

190. Wang Z, Yin Z, and **Wu X-F** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, 23, 15026-15029. Pd/C-Catalyzed Aminocarbonylation of Aryl Iodides with Anthranils in Water Using Mo(CO)₆ as the CO Source.

191. Wang Z, Yin Z, Zhu F, Li Y, and **Wu X-F** *CHEMCATCHEM*, **2017**, 9, 3637-3640. Palladium-Catalyzed Carbonylative Cyclization of Azoarenes.

192. **Wu X-F**, and Zheng F *TOPICS IN CURRENT CHEMISTRY*, **2017**, 375, 4. Synthesis of Carboxylic Acids and Esters from CO₂.

193. Wu F-P, **Peng J-B**, Qi X, and **Wu X-F** *THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 82, 9710-9714. Palladium-Catalyzed Carbonylative Transformation of Organic Halides with Formic Acid as the Coupling Partner and CO Source: Synthesis of Carboxylic Acids.

194. Wu F-P, **Peng J-B**, Meng L-S, Qi X, and **Wu X-F** *CHEMCATCHEM*, **2017**, 9, 3121-3124. Palladium-Catalyzed Ligand-Controlled Selective Synthesis of Aldehydes and Acids from Aryl Halides and Formic Acid.

195. Wu F-P, **Peng J-B**, Fu L-Y, Qi X, and **Wu X-F** *ORGANIC LETTERS*, **2017**, 19, 5474-5477. Direct Palladium-Catalyzed Carbonylative Transformation of Allylic Alcohols and Related Derivatives.

196. Wu F-P, **Peng J-B**, Qi X, and **Wu X-F** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2017**, 7, 4924-4928. Palladium-catalyzed carbonylative Sonogashira coupling of aryl diazonium salts with formic acid as the CO source: the effect of 1,3-butadiene.

197. Yin Z, Wang Z, Li W, and **Wu X-F** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 1769-1772. Copper-Catalyzed Carbonylative Cross-Coupling of Arylboronic Acids with N-Chloroamines for the Synthesis of Aryl Amides.

198. Yin Z, Wang Z, and **Wu X-F** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 3992-3995. Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Amides from Aryltriazenes under Additive-Free Conditions.

199. Yin Z, Wang Z, and **Wu X-F** *CHEMISTRYSELECT*, **2017**, 2, 6689-6692. Iron-Catalyzed Regioselective Synthesis of 3-Arylindoles.

200. Yin Z, Wang Z, and **Wu X-F** *ORGANIC LETTERS*, **2017**, 19, 6232-6235. Silver and Palladium Cocatalyzed Carbonylative Activation of Benzotriazoles to Benzoxazinones under Neutral Conditions.

201. Yin Z, and **Wu X-F** *ORGANIC PROCESS RESEARCH & DEVELOPMENT*, **2017**, 21, 1869-1871. The Design of an In-Ex Tube for Gas Related Organic Reactions.

202. Zhu F, Wang Z, Li Y, and **Wu X-F** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, 23, 3276-3279. Iridium-Catalyzed and Ligand-Controlled Carbonylative Synthesis of Flavones from Simple Phenols and Internal Alkynes.

203. Zhu F, Spannenberg A, and **Wu X-F** *CHEMICAL COMMUNICATIONS (CAMBRIDGE, U. K.)*, **2017**, 53, 13149-13152. Rhodium-catalyzed carbonylative synthesis of silyl-substituted indenones.

204. Jarvis **AG**, Obrecht L, Deuss PJ, Laan W, Gibson E K, Wells PP, and **Kamer PCJ** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, 56, 13596-13600. Enzyme Activity by Design: An Artificial Rhodium Hydroformylase for Linear Aldehydes.

205. Shi Y, Kamer PCJ, and **Cole-Hamilton DJ** *GREEN CHEMISTRY*, **2017**, 19, 5460-5466. A new route to α,ω-diamines from hydrogenation of dicarboxylic acids and their derivatives in the presence of amines.

206. Shi Y, Kamer PCJ, **Cole-Hamilton DJ**, Harvie M, Baxter EF, Lim KJC, and Pogorzelec P *CHEMICAL SCIENCE*, **2017**, 8, 6911-6917. A new route to N-aromatic heterocycles from the hydrogenation of diesters in the presence of anilines.

207. Brisar R, Hollmann D, and **Mejía E** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 5391-5398. Pyrazine Radical Cations as a Catalyst for the Aerobic Oxidation of Amines.

208. Ghosh S, Lund H, Jiao H, and **Mejía E** *MACROMOLECULES*, **2017**, 50, 1245-1250. Rediscovering the Isospecific Ring-Opening Polymerization of Racemic Propylene Oxide with Dibutylmagnesium.

209. Ghosh S, Spannenberg A, and **Mejía E** *HELVETICA CHIMICA ACTA*, **2017**, 100, e1700176-n/a. Cubane-Type Polynuclear Zinc Complexes Containing Tridentate Schiff Base Ligands: Synthesis, Characterization, and Ring-Opening Polymerization Studies of rac-Lactide and ε-Caprolactone.

210. Hoehne M, Gutacker A, Klein J, and **Mejía E** *ORGANOMETALLICS*, **2017**, 36, 2452-2459. Mono- and Binuclear Titanates Bearing Podand Diamido-amine Ligands and Their Use as Catalysts in Siloxane Cross-Linking.

211. Jost U, Andreeßen B, Michalik D, Steinbuechel A, and **Kragl U** *ENGINEERING IN LIFE SCIENCES*, **2017**, 17, 479-488. Downstream processing of serinol from a glycerol-based fermentation broth and transfer to other amine containing molecules.

212. Kottmann A, Mejía E, Hémary T, Klein J, and **Kragl U** *CHEMISTRY – AN ASIAN JOURNAL*, **2017**, 12, 1168-1179. Recent Developments in the Preparation of Silicones with Antimicrobial Properties.

213. Wang D, Klein J, and **Mejía E** *CHEMISTRY – AN ASIAN JOURNAL*, **2017**, 12, 1180-1197. Catalytic Systems for the Cross-Linking of Organosilicon Polymers.

214. Wang D, and **Mejía E** *CHEMISTRYSELECT*, **2017**, 2, 3381-3387. POSS-Based Nitrogen-Doped Hierarchically Porous Carbon as Metal-Free Oxidation Catalyst.

215. Boldt S, Parpart S, Villingner A, Ehlers P, and **Langer P** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, 56, 4575-4578. Synthesis and Properties of Aza-ullazines.

216. Huy Do H, Villingner A, Lochbrunner S, Ehlers P, and **Langer P** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 2238-2244. Palladium-Catalyzed Synthesis and Fluorescence Study of Ethynylated Naphthalene Derivatives.

217. Do HH, Hauptmann R, Villingner A, Surkus A-E, Lochbrunner S, Ehlers P, and **Langer P** *TETRAHEDRON*, **2017**, 73, 3407-3414. Palladium-catalyzed synthesis and fluorescence study of 2,3-diaryl-5-ethynylbenzo[e]indoles.

218. Flader A, Parpart S, Ehlers P, and **Langer P** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2017**, 15, 3216-3231. Synthesis of pyrrolo[1,2-a]naphthyridines by Lewis acid mediated cycloisomerization.

219. Ghochikyan TV, **Samvelyan MA**, Galstyan AS, Gevorgyan A, Vardanyan G, Grigoryan T, and Langer P *RUSSIAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 53, 1833-1839. Sonogashira reaction of 5-substituted 3-(prop-2-yn-1-yl)oxolan-2-ones.

220. Hassan Z, **Al-Harrasi A**, Rizvi T, Hussain J, and Langer P *SYNTHESIS*, **2017**, 49, 557-564. Selective Synthesis, Characterization of Isomerically Pure Arylated Benzo[1,2-b:6,5-b']dithiophenes by Regioselective Suzuki-Miyaura Reaction and Evaluation of the Catalytic Properties of Nickel versus Palladium Complexes.

221. Ivanov A, Ejaz SA, Shah SJA, Ehlers P, Villingner A, Frank E, Schneider G, Woelfling J, Rahman Q, Iqbal J, and **Langer P** *BIOORGANIC & MEDICINAL CHEMISTRY*, **2017**, 25, 949-962. Synthesis, functionalization and biological activity of arylated derivatives of (+)-estrone.

222. Jopp S, Liesegang M, Ehlers P, Frank E, Schneider G, Woelfling J, Villingner A, and **Langer P** *SYNLETT*, **2017**, 28, 2647-2649. Palladium-Catalysed Sonogashira Reactions of 16-(Hydroxymethylidene)-3-methoxy-α-estrone.

223. Jordán S, Pajtás D, Patonay T, **Langer P**, and **Kónya K** *SYNTHESIS*, **2017**, 49, 1983-1992. Synthesis of 6,7-Dibromoflavone and Its Regioselective Diversification via Suzuki-Miyaura Reactions.

224. **Kiamehr M**, Alipour B, Mohammadkhani L, Jafari B, and Langer P *TETRAHEDRON*, **2017**, 73, 3040-3047. ZnBr₂ catalyzed domino Knoevenagel-hetero-Diels-Alder reaction: An efficient route to polycyclic thiopyranoindol annulated [3,4-c]quinolone derivatives.

225. **Kiamehr M**, Khodabakhshi MR, Moghaddam FM, Villingner A, and Langer P *ARKIVOC (Gainesville, FL, U. S.)*, **2017**, 20-31. Ultrasound-assisted, ZnBr₂-catalyzed

226. Kuhrt D, Ejaz SA, Afzal S, Khan SU, Lecka J, Sévigny J, Ehlers P, Spannenberg A, Iqbal J, and **Langer P** *EUROPEAN JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY*, **2017**, 138, 816-829. Chemoselective synthesis and biological evaluation of arylated 2-(Trifluoromethyl)

227. Miliutina M, Ejaz SA, Khan SU, **Iaroshenko VO**, Villingner A, Iqbal J, and **Langer P** *EUROPEAN JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY*, **2017**, 126, 408-420. Synthesis, alkaline phosphatase inhibition studies and molecular docking of novel derivatives of 4-quinolones.

228. Ohlendorf L, Velandia JED, Kónya K, Ehlers P, Villingner A, and **Langer P** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2017**, 359, 1758-1769. Synthesis and properties of 5,7-disubstituted 5,7-dihydropyrido[2,3-b:6,5-b']indoles.

229. Petrosyan A, Ghochikyan TV, Ejaz SA, Mardiyani ZZ, Khan SU, Grigoryan T, Gevorgyan A, Samvelyan MA, Galstyan AS, Parpart S, Rahman Q, Iqbal J, and **Langer P** *CHEMISTRYSELECT*, **2017**, 2, 5677-5683. Synthesis of Alkynylated Dihydrofuran-2(3H)-ones as Potent and Selective Inhibitors of Tissue Non-Specific Alkaline Phosphatase.

230. Pham NN, Parpart S, Grigoryan S, Ngo TN, Dang TT, Ghochikyan TV, Saghyan AS, Ehlers P, and **Langer P** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 538-550. Convenient Synthesis of Thieno[3,2-b]indoles and Thieno[3,4-b]indoles by Sequential Site-Selective Suzuki and Double C–N Coupling Reactions.

231. Pham NN, Salman GA, Belattar N, Dang TT, Ehlers P, and **Langer P** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 989-995. Synthesis of Pyrimido[5',4':4,5]pyrrolo[1,2-f]phenanthridines by a One-Pot C–N Coupling/Hydroamination/C–H Arylation Sequence.

232. Pham NN, Salman G A, Ponce MB, Dang TT, Spannenberg A, Ehlers P, and **Langer P** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 3865-3873. Synthesis of Quinolino[3',4':4,5]pyrrolo[1,2-f]phenanthridines by Regioselective Sonogashira Reaction Followed by Domino C–N Coupling/Hydroamination/C–H Arylation.

233. Pham NN, Janke S, Salman G A, Dang TT, Le TS, Spannenberg A, Ehlers P, and **Langer P** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 5554-5565. Convenient Synthesis of 11-Substituted 11H-Indolo[3,2-c]

234. Reimann S, Ehlers P, Ohlendorf L, and **Langer P** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2017**, 15, 1510-1520. Sonogashira cross-coupling reactions of 3,5-dibromo-2,6-dichloropyridine.

235. Riebe S, Jopp S, Ehlers P, Frank E, Schneider G, Woelfling J, Villingner A, and **Langer P** *TETRAHEDRON LETTERS*, **2017**, 58, 2801-2803. Synthesis of 16-E-([aryl]idene)-3-methoxy-estrones by a palladium

236. Salman GA, Pham NN, Ngo TN, Ehlers P, Villingner A, and **Langer P** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2017**, 359, 1402-1406. Palladium(0)-catalyzed Domino C–N Coupling/ Hydroamination/ C–H Arylation: Efficient Synthesis of Benzothieno[2',3':4,5]pyrrolo[1,2-f]phenanthridines.

237. Savych I, Ejaz SA, Shah SJA, **Iaroshenko VO**, Villingner A, Sosnovskikh VY, Iqbal J, Abbasi A, and **Langer P** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2017**, 2017, 186-202. Reactions of 3-Acylchromones with Heterocyclic Ketene Animals: One-Pot Synthesis and Phosphatase Inhibitory Activity of Fused Pyridine Derivatives.

238. Sharif M, Shoaib K, Ahmed S, Reimann S, Iqbal J, Hashmi MA, Ayub K, Yelibayeva N, Ospanov M, Turmukhanova MZ, Abilov ZA, and **Langer P** *ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG, B: JOURNAL OF CHEMICAL SCIENCES*, **2017**, 72, 263-279. Synthesis of 15functionalized fluorinated pyridine derivatives by site-selective Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions of halogenated pyridines.

239. Bonsa AM, Paschek D, Zaitsau D H, Emelyanenko VN, Verevkin SP, and **Ludwig R** *CHEMPHYSICHEM*, **2017**, 18, 1242-1246. The Relation between Vaporization Enthalpies and Viscosities: Eyring's Theory Applied to Selected Ionic Liquids.

240. Kerle D, Namayandeh Jorabchi M, **Ludwig R**, Wohlrab S, and **Paschek D** *PHYSICAL CHEMISTRY PHYSICAL CHEMISTRY (PCCP)*, **2017**, 19, 1770-1780. A simple guiding principle for the temperature dependence of the solubility of light gases in imidazolium-based ionic liquids derived from molecular simulations.

241. Khudozhnikov AE, Stange P, Golub B, Paschek D, Stepanov AG, **Kolokolov DI**, and **Ludwig R** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 14310-14314. Characterization of Doubly Ionic Hydrogen Bonds in Protic Ionic Liquids by NMR Deuteron Quadrupole Coupling Constants: Differences to H-bonds in Amides, Peptides, and Proteins.

242. Maria, Iqbal J, Ludwig R, and **Ayub K** *MATERIALS RESEARCH BULLETIN*, **2017**, *92*, 113-122. Phosphides or nitrides for better NLO properties? A detailed comparative study of alkali metal doped nano-cages.

243. Schmode S, Petrosyan A, Fennel F, Villinger A, Lochbrunner S, and **Ludwig R** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 8564-8567. Large Stokes Shift Ionic-Liquid Dye.

244. Schmode S, and **Ludwig R** *CHEM. COMMUN.*, **2017**, *53*, 10761-10764. Utilization of the dye N-methyl-6-oxyquinolone as an optical acidometer in molecular solvents and protic ionic liquids.

245. Strate A, Niemann T, Michalik D, and **Ludwig R** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 496-500. When Like Charged Ions Attract in Ionic Liquids: Controlling the Formation of Cationic Clusters by the Interaction Strength of the Counterions.

246. Strate A, Niemann T, and **Ludwig R** *PHYS. CHEM. CHEM. PHYS.*, **2017**, *19*, 18854-18862. Controlling the kinetic and thermodynamic stability of cationic clusters by the addition of molecules or counterions.

247. Arlt S, Harloff J, **Schulz A**, Staffers A, and Villinger A *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, *23*, 12735-12738. Arsenic-Mediated C–C Coupling of Cyanides Leading to Cyanido Arsazolide [AsC4N4]–.

248. Bresien J, Hinz A, **Schulz A**, Suhrbier T, Thomas M, and Villinger A *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, *23*, 14738-14742. Dichloro-Cycloaza-triphosphane: The Missing Link between N₂P₂ and P₄ Ring Systems in the Systematic Development of NP Chemistry.

249. **Ibad MF**, Kosslick H, Tomm J W, Frank M, and **Schulz A** *MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS*, **2017**, *254*, 136-145. Impact of the crystallinity of mesoporous polymeric graphitic carbon nitride on the photocatalytic performance under UV and visible light.

250. **Schulz A**, Thomas M, and Villinger A *ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE*, **2017**, *643*, 1406-1414. Synthesis of Aminobismuthanes via Me₃SnCl Elimination.

251. Tran HTT, **Kosslick H**, Ibad MF, Fischer C, Bentrup U, Vuong TH, Nguyen LQ, and **Schulz A** *APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL*, **2017**, *200*, 647-658. Photocatalytic Performance of Highly Active Brookite in the Degradation of Hazardous Organic Compounds Compared to Anatase and Rutile.

252. Sawall M and **Neymeyr K** *ANALYTICA CHIMICA ACTA*, **2017**, *960*, 40-52. A ray casting method for the computation of the area of feasible solutions for multicomponent systems: Theory, applications and FACPACk-implementation.

253. Sawall M, Juerß A, Schroeder H, and **Neymeyr K** *JOURNAL OF CHEMOMETRICS*, **2017**, *31*, e2954-n/a. Simultaneous construction of dual Borgen plots. I: The case of noise-free data.

254. Schroeder H, Sawall M, Kubis C, Juerß A, Selent D, Braecher A, Boerner A, Franke R, and **Neymeyr K** *CHEMOMETRICS AND INTELLIGENT LABORATORY SYSTEMS*, **2017**, *163*, 55-63. Comparative multivariate curve resolution study in the area of feasible solutions.

255. Brenna D, Villa M, Gieshoff TN, Fischer F, Hapke M, and **Jacobi von Wangelin A** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2017**, *56*, 8451-8454. Iron-Catalyzed Cyclotrimerization of Terminal Alkynes by Dual Catalyst Activation in the Absence of Reductants.

256. Hapke M, Weding N, and Kral K in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS* edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, Wiley-VCH, **2017**, 375-391. Cyclotrimerization Reactions of Alkynes.

257. Thiel I, Horstmann M, Jungk P, Keller S, Fischer F, Drexler H-J, **Heller D**, and **Hapke M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2017**, *23*, 17048-17057. Insight into the Activation of In Situ Generated Chiral RhI Catalysts and Their Application in Cyclotrimerizations.

258. **Baumann K**, Glaser K, Mutz J-E, Karsten U, MacLennan A, Hu Y, Michalik D, Kruse J, Eckhardt K-U, Schall P, and Leinweber P *SOIL BIOLOGY AND BIOCHEMISTRY*, **2017**, *109*, 156-166. Biological soil crusts of temperate forests: Their role in P cycling.

259. Braglia L, Borfecchia E, Lomachenko KA, Bugaev A L, Guda AA, Soldatov AV, Bleken BTL, Oien-Odegaard S, Olsbye U, Lillerud KP, Bordiga S, Agostini G, Manzoli M, and **Lamberti C** *FARADAY DISCUSSIONS*, **2017**, *201*, 265-286. Tuning Pt and Cu sites population inside functionalized UiO-67 MOF by controlling activation conditions.

260. **Braglia L**, Borfecchia E, Martini A, Bugaev AL, Soldatov AV, Oeien-Odegaard S, Loenstad-Bleken BT, Olsbye U, Lillerud KP, Lomachenko KA, Agostini G, Manzoli M, and **Lamberti C** *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS (PCCP)*, **2017**, *19*, 27489-27507. The duality of UiO-67-Pt MOFs: connecting treatment conditions and encapsulated Pt species by operando XAS.

261. Fornasini P, Grisenti R, Dapiaggi M, Agostini G, and Miyanaga T *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, **2017**, *147*, 044503/1-044503/12. Nearest-neighbour distribution of distances in crystals from extended x-ray absorption fine structure.

262. Gatla S, Mathon O, Rogalev A, Pascarelli S, **Radnik J**, Pohl MM, and Brueckner A *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, **2017**, *121*, 3854-3861. Influence of Sb on the Structure and Performance of Pd-Based Catalysts: An X-ray Spectroscopic Study.

263. Louroubi A, Outouch R, Ait Ali M, Spannenberg A, and **El Firdoussi L** *IUCRDATA*, **2017**, *2*, x170895. 1-(1-Benzyl-2,5-dimethyl-4-phenyl-1H-pyrrrol-3-yl) ethanone.

264. **Manzoli M**, Vindigni F, Tabakova T, Lamberti C, Dimitrov D, Ivanov K, and Agostini G *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A*, **2017**, *5*, 2083-2094. Structure-reactivity relationship in Co₃O₄ promoted Au/CeO₂ catalysts for the CH₃OH oxidation reaction revealed by in situ FTIR and operando EXAFS studies.

265. Nam LTH, Vinh T Q, Hong NTB, Duc PM, Quyen NV, Hieu BQ, Nhiem NT, Lan LK, and **Radnik J** *JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY*, **2017**, *17*, 1813-1819. Synthesis and Performance of Nano Silver Coated ZSM-5/SBA-15.

266. Ouahine H, Ait Ali M, **El Firdoussi L**, and Spannenberg A *IUCRDATA*, **2017**, *2*, x170226. 5-Methylbenzo[d][2,1,3]selenadiazole.

Publikationen 2018

1. **Beller M**, Varela-Fernandez A, **de Vries JG**, Man Wong S, Ming So C, and Kwong FY, in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS: A COMPREHENSIVE HANDBOOK IN FOUR VOLUMES, THIRD EDITION*, edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller and R. Paciello, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, **2018**, 411-464. Cross Coupling Reactions.

2. **Beller M**, Steinhoff BA, Zoeller JR, Cole-Hamilton DJ, Drent E, Wu X-F, Neumann H, Ito S, and Nozaki K, in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS: A COMPREHENSIVE HANDBOOK IN FOUR VOLUMES, THIRD EDITION*, edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller and R. Paciello, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, Germany, **2018**, 91-190. Carbonylation.

3. Cabrero-Antonino JR, Adam R, Waerná J, **Murzin DY**, and Beller M *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, **2018**, *351*, 1129-1136. Reductive N-methylation of amines using dimethyl carbonate and molecular hydrogen: Mechanistic insights through kinetic modelling.

4. Chen F, Li W, Sahoo B, Kreyenschulte C, Agostini G, Lund H, Junge K, and **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2018**, *57*, 14488-14492. Hydrogenation of Pyridines Using a Nitrogen-Modified Titania-Supported Cobalt Catalyst.

5. Cui X, Li W, Ryabchuk P, Junge K, and **Beller M** *NATURE CATALYSIS*, **2018**, *1*, 385-397. Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis by heterogeneous single-metal-site catalysts.

6. Dong K, Sang R, Wei Z, Liu J, Duehren R, Spannenberg A, Jiao H, Neumann H, Jackstell R, Franke R, and **Beller M** *CHEMICAL SCIENCE*, **2018**, *9*, 2510-2516. Cooperative catalytic methoxycarbonylation of alkenes: uncovering the role of palladium complexes with hemilabile ligands.

7. Ferracioli R, Borovika D, Surkus A-E, Kreyenschulte C, **Topf C**, and **Beller M** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2018**, *8*, 499-507. Synthesis of cobalt nanoparticles by pyrolysis of vitamin B12: a non-noble-metal catalyst for efficient hydrogenation of nitriles.

8. Friedrich A, **Bokareva OS**, Luo S-P, Junge H, Beller M, Kuehn O, and **Lochbrunner S** *CHEMICAL PHYSICS*, **2018**, *515*, 557-563. Effective quenching and excited-state relaxation of a Cu(I) photosensitizer addressed by time-resolved spectroscopy and TDDFT calculations.

9. **Guo CH**, Zhao Y, Yang D, Wang Q, and **Jiao H** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2018**, *2018*, 1993-1999. Exploring the Chemoselective Dehydrogenative Silylation and Hydrogenation of Divinylsiloxane with Hydrosilane from DFT Computation.

10. Guo C-H, and Jiao H, in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS: A COMPREHENSIVE HANDBOOK IN FOUR VOLUMES, THIRD EDITION*, edited by Boy Cornils, Wolfgang A Herrmann, M. Beller and R. Paciello, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, Germany, **2018**, 951-982. Computational Investigations into the Heck Type Reaction Mechanisms.

11. Hancker S, Neumann H, and **Beller M** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2018**, *2018*, 5253-5259. Development of a Palladium-Catalyzed Process for the Synthesis of Z-Alkenes by Sequential Sonogashira–Hydrogenation Reaction.

12. Heller B, and Beller M *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY*, **2018**, *2018*, 4202-4205. Leibniz-Institute for Catalysis (LIKAT): From Basic Research to Practical Applications.

13. Hertrich M, and Beller M *TOPICS IN ORGANOMETALLIC CHEMISTRY*, **2018**, 1-16. Metal-Catalysed Hydrogenation of CO₂ into Methanol.

14. Hu X-M, Hval HH, Bjerglund ET, Dalgaard KJ, Madsen MR, Pohl M-M, Welter E, Lamagni P, Buhl KB, Bremholm M, Beller M, Pedersen SU, Skrydstrup T, and **Daasbjerg K** *ACS CATALYSIS*, **2018**, *8*, 6255-6264. Selective CO₂ Reduction to CO in Water using Earth-Abundant Metal and Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts.

15. Junge K, Wendt B, Cingolani A, Spannenberg A, Wei Z, Jiao H, and **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2018**, *24*, 1046-1052. Cobalt Pincer Complexes for Catalytic Reduction of Carboxylic Acid Esters.

16. **Junge K**, Cingolani A, Spannenberg A, and Beller M *IUCRDATA*, **2018**, *3*, x180471. {Bis[2-(diisopropylphosphanyl)ethyl]amine}carbonyl(tetrahydroborato) cobalt(I).

17. **Junge K**, Wienhoefer G, Beller M, Tlili A, Evano G, Taillefer M, Kempe R, Malbertz C, and Klankermayer J, in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS: A COMPREHENSIVE HANDBOOK IN FOUR VOLUMES, THIRD EDITION*, edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller and R. Paciello, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, **2018**, 691-808. New Trends in Organometallic Catalysts.

18. **Junge K**, and **Beller M** *GIT LABOR-FACHZEITSCHRIFT*, **2018**, 32-34. Kobalt-Pincer-Komplexe für die katalytische Hydrierung von Carbonsäureestern.

19. Leischner T, Spannenberg A, Junge K, and **Beller M** *ORGANOMETALLICS*, **2018**, *37*, 4402-4408. Molecular Defined Molybdenum–Pincer Complexes and Their Application in Catalytic Hydrogenations.

20. Li T, Wen X, Li Y-W, and **Jiao H** *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, **2018**, *122*, 15505-15519. Mechanisms of CO Activation, Surface Oxygen Removal, Surface Carbon Hydrogenation, and C–C Coupling on the Stepped Fe(710) Surface from Computation.

21. Li T, Wen X, Li Y-W, and **Jiao H** *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, **2018**, *122*, 28846-28855. Successive Dissociation of CO, CH₄, C₂H₄, and CH₃CHO on Fe(110): Retrosynthetic Understanding of FTS Mechanism.

22. Liu J, Wei Z, Jiao H, Jackstell R, and **Beller M** *ACS CENTRAL SCIENCE*, **2018**, *4*, 30-38. Toward Green Acylation of (Hetero)arenes: Palladium-Catalyzed Carbonylation of Olefins to Ketones.

23. Liu W, Sahoo B, Spannenberg A, Junge K, and **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2018**, *57*, 11673-11677. Tailored Cobalt-Catalysts for Reductive Alkylation of Anilines with Carboxylic Acids under Mild Conditions.

24. Liu W, Sahoo B, Junge K, and **Beller M** *ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH*, **2018**, *51*, 1858-1869. Cobalt Complexes as an Emerging Class of Catalysts for Homogeneous Hydrogenations.

25. Liu J, Dong K, Franke R, Neumann H, Jackstell R, and **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2018**, *140*, 10282-10288. Selective Palladium-Catalyzed Carbonylation of Alkynes: An Atom-Economic Synthesis of 1,4-Dicarboxylic Acid Diesters.

26. Liu Y, Dong K, Beller M, and **Mecking S** *ACS CATALYSIS*, **2018**, *8*, 9232-9237. Selective Long-Range Isomerization Carbonylation of a Complex Hyperbranched Polymer Substrate.

27. Liu J, Dong K, Franke R, Neumann H, Jackstell R, and **Beller M** *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2018**, *54*, 12238-12241. Development of efficient palladium catalysts for alkoxy-carbonylation of alkenes.

28. Mueller A, Peglow S, Karnahl M, Kruth A, Junge H, Brueser V, and **Scheu C** *NANOMATERIALS*, **2018**, *8*, 502. Morphology, Optical Properties and Photocatalytic Activity of Photo- and Plasma-Deposited Au and Au/Ag Core/Shell Nanoparticles on Titania Layers.

29. Murugesan K, Senthamarai T, Sohail M, Sharif M, Kalevaru NV, and **Jagadeesh RV** *GREEN CHEMISTRY*, **2018**, *20*, 266-273. Stable and reusable nanoscale Fe₂O₃-catalyzed aerobic oxidation process for the selective synthesis of nitriles and primary amides.

30. Murugesan K, Senthamarai T, Sohail M, Alshammari AS, Pohl M-M, **Beller M**, and **Jagadeesh RV** *CHEMICAL SCIENCE*, **2018**, *9*, 8553-8560. Cobalt-based nanoparticles prepared from MOF–carbon templates as efficient hydrogenation catalysts.

31. Onishi N, Laurency G, Beller M, and **Himeda Y** *COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS*, **2018**, *373*, 317-332. Recent progress for reversible homogeneous catalytic hydrogen storage in formic acid and in methanol.

32. Pritchatz C, Trincado M, Tan L, Casas F, Kammer A, Junge H, **Beller M**, and **Gruetzmacher H** *CHEMSUSCHEM*, **2018**, *11*, 3092-3095. Highly Efficient Base-Free Dehydrogenation of Formic Acid at Low Temperature.

33. Rodrigues FMS, Kucmierczyk PK, Pineiro M, Jackstell R, Franke R, **Pereira MM**, and **Beller M** *CHEMSUSCHEM*, **2018**, *11*, 2310-2314. Dual Rh–Ru Catalysts for Reductive Hydroformylation of Olefins to Alcohols.

34. Rosas-Hernández A, Steinlechner C, Junge H, and **Beller M** *TOPICS IN CURRENT CHEMISTRY*, **2018**, *376*, 1-25. Photo- and Electrochemical Valorization of Carbon Dioxide Using Earth-Abundant Molecular Catalysts.

35. Ryabchuk P, Junge K, and **Beller M** *SYNTHESIS*, **2018**, *50*, 4369-4376. Heterogeneous Iron-Catalyzed Hydrogenation of Nitroarenes under Water-Gas Shift Reaction Conditions.

36. Ryabchuk P, Agostini G, Pohl M-M, Lund H, Agapova A, Junge H, Junge K, and **Beller M** *SCIENCE ADVANCES*, **2018**, *4*, Intermetallic nickel silicide nanocatalyst—A non-noble metal-based general hydrogenation catalyst.

37. Sahoo B, Kreyenschulte C, Agostini G, Lund H, Bachmann S, Scalone M, Junge K, and **Beller M** *CHEMICAL SCIENCE*, **2018**, *9*, 8134-8141. A robust iron catalyst for the selective hydrogenation of substituted (iso)quinolones.

38. Sang R, Kucmierczyk P, Dong K, Franke R, Neumann H, Jackstell R, and **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2018**, *140*, 5217-5223. Palladium-Catalyzed Selective Generation of CO from Formic Acid for Carbonylation of Alkenes.

39. Scharnagl FK, Hertrich MF, Ferretti F, Kreyenschulte C, Lund H, Jackstell R, and **Beller M** *SCIENCE ADVANCES*, **2018**, *4*, Hydrogenation of terminal and internal olefins using a biowaste-derived heterogeneous cobalt catalyst.

40. Senthamarai T, Murugesan K, Natte K, Kalevaru NV, Neumann H, Kamer PCJ, and **Jagadeesh RV** *CHEMCATCHEM*, **2018**, *10*, 1235-1240. Expedient Synthesis of N-Methyl- and N-Alkylamines by Reductive Amination using Reusable Cobalt Oxide Nanoparticles.

41. Senthamarai T, Murugesan K, Schneidewind J, Kalevaru NV, Baumann W, Neumann H, Kamer PCJ, **Beller M**, and **Jagadeesh RV** *NATURE COMMUNICATIONS*, **2018**, *9*, 4123. Simple ruthenium-catalyzed reductive amination enables the synthesis of a broad range of primary amines.

42. Sordakis K, Tang C, Vogt LK, Junge H, Dyson PJ, **Beller M**, and **Laurency G** *CHEMICAL REVIEWS*, **2018**, *118*, 372-433. Homogeneous Catalysis for Sustainable Hydrogen Storage in Formic Acid and Alcohols.

43. Steinfeldt N, and Junge K, in *SCIENCE OF SYNTHESIS: CATALYTIC REDUCTION IN ORGANIC SYNTHESIS*, edited by J. G. de Vries, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, 2018, 7-46. Reduction of Aldehydes.

44. Steinlechner C, and **Junge H** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2018**, *57*, 44-45. Renewable Methane Generation from Carbon Dioxide and Sunlight.

45. Vivancos Á, Beller M, and **Albrecht M** *ACS CATALYSIS*, **2018**, *8*, 17-21. NHC-Based Iridium Catalysts for Hydrogenation and Dehydrogenation of N-Heteroarenes in Water under Mild Conditions.

46. Wang L, Neumann H, Spannenberg A, and **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2018**, *24*, 2164-2172. An Efficient Protocol to Synthesize N-Acyl-enamides and –Imines by Pd-Catalyzed Carbonylations.

47. Wang L, Neumann H, and **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2018**, *57*, 6910-6914. A General, Activator-Free Palladium-Catalyzed Synthesis of Arylacetic and Benzoic Acids from Formic Acid.

48. Wie Z, Junge K, Beller M, and **Jiao H** *COMPTEs RENDUS CHIMIE*, **2018**, *21*, 303-309. Exploring the activities of vanadium, niobium, and tantalum PNP pincer complexes in the hydrogenation of phenyl-substituted CN, CN, CC, CC, and CO functional groups.

49. Wei Z, de Aguirre A, Junge K, Beller M, and **Jiao H** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2018**, *8*, 3649-3665. Exploring the mechanisms of aqueous methanol dehydrogenation catalyzed by defined PNP Mn and Re pincer complexes under base-free as well as strong base conditions.

50. Wei Z, de Aguirre A, Junge K, Beller M, and **Jiao H** *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY*, **2018**, *2018*, 4643-4657. Benzyl Alcohol Dehydrogenative Coupling Catalyzed by Defined Mn and Re PNP Pincer Complexes – A Computational Mechanistic Study.

51. Xin Z, Zhang J, Sordakis K, Beller M, Du CX, **Laurency G**, and **Li Y** *CHEMSUSCHEM*, **2018**, *11*, 2077-2082. Towards Hydrogen Storage through an Efficient Ruthenium-Catalyzed Dehydrogenation of Formic Acid.

52. Yang J, Liu J, Jackstell R, and **Beller M** *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2018**, 54, 10710-10713. Palladium-catalyzed aerobic oxidative carbonylation of alkynes with amines: a general access to substituted maleimides.

53. Zhang S, Neumann H, and **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2018**, 24, 67-70. Pd-Catalyzed Cyanation of (Hetero)Aryl Halides by Using Biphosphine Ligands.

54. Zhang P, Guo Y-J, Chen J, Zhao Y-R, Chang J, Junge H, **Beller M**, and **Li Y** *NATURE CATALYSIS*, **2018**, 1, 332-338. Streamlined hydrogen production from biomass.

55. Zhang Y, Pang S, Wei Z, Jiao H, Dai X, Wang H, and **Shi F** *NATURE COMMUNICATIONS*, **2018**, 9, 1465. Synthesis of a molecularly defined single-active site heterogeneous catalyst for selective oxidation of N-heterocycles.

56. Al-Fatesh AS, **Fakeeha AH**, Ibrahim AA, Khan WU, Atia H, Eckelt R, Seshan K, and Chowdhury B *JOURNAL OF SAUDI CHEMICAL SOCIETY*, **2018**, 22, 239-247. Decomposition of methane over alumina supported Fe and Ni-Fe bimetallic catalyst: Effect of preparation procedure and calcination temperature.

57. **Al-Fatesh A**, Singh SK, Kanade GS, Atia H, Fakeeha AH, Ibrahim AA, El-Toni AM, and **Labhasetwar NK** *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY*, **2018**, 43, 12069-12080. Rh promoted and ZrO₂/Al₂O₃ supported Ni/Co based catalysts: High activity for CO₂ reforming, steam-CO₂ reforming and oxy-CO₂ reforming of CH₄.

58. **Al-Fatesh AS**, Arafat Y, Ibrahim AA, **Atia H**, Fakeeha AH, Armbruster U, Abasaeed AE, and Frusteri F *APPLIED CATALYSIS A: GENERAL*, **2018**, 567, 102-111. Evaluation of Co-Ni/Sc-SBA-15 as a novel coke resistant catalyst for syngas production via CO₂ reforming of methane.

59. **Dang TTH**, Seeburg D, Radnik J, Kreyenschulte C, Atia H, Vu TTH, and **Wohlrab S** *CATALYSIS COMMUNICATIONS*, **2018**, 103, 56-59. Influence of V-sources on the catalytic performance of VMCM-41 in the selective oxidation of methane to formaldehyde.

60. Fakeeha AH, Ibrahim AA, Arafat Y, Atia H, Abasaeed AE, and **Al-Fatesh AS** *THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*, **2018**, 96, 955-960. Iridium promoted Ni-Co/Al₂O₃-ZrO₂ catalyst for dry reforming of methane.

61. Ha QLM, Atia H, Armbruster U, and **Wohlrab S** *PETROVIETNAM JOURNAL*, **2018**, 6, 50-56. Development and Modification of low nickel content catalysts for dry reforming of methane.

62. Ibrahim AA, **Al-Fatesh AA**, **Atia H**, Fakeeha AH, Kasim SO, and Abasaeed AE *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH*, **2018**, 42, 4120-4130. Influence of promoted 5%Ni/MCM-41 catalysts on hydrogen yield in CO₂ reforming of CH₄.

63. **Koeckritz A**, Eckelt R, Koch O, Esser P, Panten J, Baumann W, and **Atia H** *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY*, **2018**, 2018, 2776-2784. Alkylation of Cyclododecanone with Allyl Acetate in the Presence of Solid Radical Initiators.

64. Mosrati J, Atia H, Eckelt R, Lund H, Agostini G, Bentrup U, Rockstroh N, Keller S, **Armbruster U**, and Mhamdi M *CATALYSTS*, **2018**, 8, 175. Nb-Modified Ce/Ti Oxide Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ at Low Temperature.

65. Ngo THA, Vo PNx, Stoehr M, and **Wohlrab S** *VIETNAM JOURNAL OF CATALYSIS AND ADSORPTION*, **2018**, 7, 48-51. Separation of Fischer-Tropsch alkanes from methane by mesoporous silica membranes.

66. Prymak I, Prymak O, Wang J, Kalevaru VN, Martin A, **Bentrup U**, and **Wohlrab S** *CHEMCATCHEM*, **2018**, 10, 391-394. Phosphate Functionalization of CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions for the Catalytic Formation of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide.

67. Seeburg D, Liu D, Radnik J, Atia H, Pohl M-M, Schneider M, Martin A, and **Wohlrab S** *CATALYSTS*, **2018**, 8, 42. Structural Changes of Highly Active Pd/MeO_x (Me = Fe, Co, Ni) during Catalytic Methane Combustion.

68. Seeburg D, Liu D, Dragomirova R, Atia H, Pohl M-M, Amani H, Georgi G, Krefst S, and **Wohlrab S** *PROCESSES*, **2018**, 6, 263. Low-Temperature Steam Reforming of Natural Gas after LPG-Enrichment with MFI Membranes.

69. Taeufer A, Vogt M, Schaeffner B, Baumann W, and **Koeckritz A** *EUROPEAN JOURNAL OF LIPID SCIENCE AND TECHNOLOGY*, **2018**, 120, 1800147. Fatty Ester-Based Hydroxy Carbamates – Synthesis and Investigation as Lubricant Additives.

70. Vu XH, Truong TT, **Armbruster U**, and Martin A *REACTION KINETICS, MECHANISMS AND CATALYSIS*, **2018**, 124, 437-452. Influence of post-synthetic treatments of aluminum-rich ZSM-5 on the catalytic cracking of bulky hydrocarbons at low temperature.

71. Vu XH, Hunger M, **Armbruster U**, and Martin A *JOURNAL OF POROUS MATERIALS*, **2018**, 25, 1035-1046. Influence of initial Si/Al ratios on the structu-

ral, acidic and catalytic properties of nanosized-ZSM-₅/SBA-₁₅ analog composites prepared from ZSM-₅ precursors.

72. Vu XH, and Armbruster U *REACTION KINETICS, MECHANISMS AND CATALYSIS*, **2018**, 125, 381-394. Catalytic cracking of triglycerides over micro/mesoporous zeolitic composites prepared from ZSM-5 precursors with varying aluminum contents.

73. Cettolin M, Puylaert P, and de Vries JG, in *RHODIUM CATALYSIS*, edited by C. Claver, Springer, Cham, Switzerland, **2018**, 231-261. Rhodium-Catalysed Hydrogenations Using Monodentate Ligands.

74. Deuss PJ, Barta K, Hinze S, and de Vries JG, in *APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS: A COMPREHENSIVE HANDBOOK IN THREE VOLUMES, THIRD EDITION*, edited by B. Cornils, W. A Herrmann, M. Beller and R. Paciello, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2018**, Vol. 4, 1615-1652. The Role of Homogeneous Catalysis in the Conversion of Biomass and Biomass Derived Platform Chemicals.

75. Farrar-Tobar RA, Wei Z, Jiao H, Hinze S, and **de Vries JG** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2018**, 24, 2725-2734. Selective Base-free Transfer Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds using *i*PrOH or EtOH as Hydrogen Source.

76. Farrar-Tobar RA, Tin S, and **de Vries JG** *TOPICS IN ORGANOMETALLIC CHEMISTRY*, **2018**, 1-32. Selective Transfer Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds.

77. Guo B, Zijlstra DS, **de Vries JG**, and **Otten E** *CHEMCATCHEM*, **2018**, 10, 2868-2872. Oxa-Michael Addition to α,β -Unsaturated Nitriles: An Expedient Route to γ -Amino Alcohols and Derivatives.

78. Longwitz L, Steinbauer J, Spannenberg A, and **Werner T** *ACS CATALYSIS*, **2018**, 8, 665-672. Calcium-Based Catalytic System for the Synthesis of Bio-Derived Cyclic Carbonates under Mild Conditions.

79. Puylaert P, Savini A, and Hinze S, in *SCIENCE OF SYNTHESIS: CATALYTIC REDUCTION IN ORGANIC SYNTHESIS*, edited by J. G. de Vries, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2018**, 331-353. Reduction of Nitro compounds to amines, azo compounds, hydroxylamines and oximes and reduction of N-oxides to amines.

80. Pinxterhuis EB, Gualtierotti J-B, Wezenberg SJ, **de Vries JG**, and **Ferri-ga BL** *CHEMSUSCHEM*, **2018**, 11, 178-184. Highly Efficient and Robust Enantioselective Liquid-Liquid Extraction of 1,2-Amino Alcohols utilizing VAPOL- and VANOL-based Phosphoric Acid Hosts.

81. Raoufoghaddam S, Mannathan S, Minnaard AJ, de Vries JG, de Bruin B, and **Reek JNH** *CHEMCATCHEM*, **2018**, 10, 266-272. Importance of the Reducing Agent in Direct Reductive Heck Reactions.

82. Stadler BM, Puylaert P, Diekamp J, van Heck R, Fan Y, Spannenberg A, Hinze S, and **de Vries JG** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2018**, 360, 1151-1158. Inexpensive ruthenium NNS-complexes as efficient ester hydrogenation catalysts with high C=O vs. C=C selectivities.

83. Steinbauer J, Kubis C, **Ludwig R**, and **Werner T** *ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING*, **2018**, 6, 10778-10788. Mechanistic Study on the Addition of CO₂ to Epoxides Catalyzed by Ammonium and Phosphonium Salts: A Combined Spectroscopic and Kinetic Approach.

84. Straub B, Andexer JN, Arenz C, Beifuss U, Beuerle F, Brasholz M, Breinbauer R, Ditrich K, Ernst M, Gulder TAM, Kordes M, Krueger A, Lehmann M, Lindel T, Lüdeke S, Luy B, Meier MAR, Mück-Lichtenfeld C, Muhle-Goll C, Narine A, Paradies J, Pfau R, Pietruszka J, Schaschke N, Senge MO, Werner T, Werz DB, Winter C, and Worgull D *NACHRICHTEN AUS DER CHEMIE*, **2018**, 66, 249-280. Trendbericht Organische Chemie 2017.

85. Tin S, and de Vries JG, in *CATALYTIC REDUCTION IN ORGANIC SYNTHESIS 1*, edited by J. G. de Vries, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2018**, 229-242. Catalytic Reduction of Phenols, Alcohols, and Diols.

86. Wozniak B, Spannenberg A, Li Y, Hinze S, and **de Vries JG** *CHEMSUS-CHEM*, **2018**, 11, 356-359. Cyclopentanone Derivatives from 5-Hydroxymethylfurfural via 1-Hydroxyhexane-2,5-dione as Intermediate.

87. Wozniak B, Li Y, Hinze S, Tin S, and **de Vries JG** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2018**, 2009-2012. Efficient Synthesis of Biomass-Derived N-Substituted 2-Hydroxymethyl-5-Methyl-Pyrroles in Two Steps from 5-Hydroxymethylfurfural.

88. Wozniak B, Li Y, Tin S, and **de Vries JG** *GREEN CHEMISTRY*, **2018**, 20, 4433-4437. Rhodium-catalyzed deoxydehydration of renewable triols derived from sugars.

89. Wulf C, Doering U, and **Werner T** *RSC ADVANCES*, **2018**, 8, 3673-3679. Copolymerization of CO₂ and epoxides mediated by zinc organyls.

90. Xia T, Wie Z, Spiegelberg B, Jiao H, Hinze S, and **de Vries JG** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2018**, 24, 4043-4049. Isomerization of Allylic Alcohols to Ketones Catalyzed by Well-Defined Iron PNP Pincer Catalysts.

91. Bellmann A, Atia H, **Bentrup U**, and Brueckner A *APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL*, **2018**, 230, 184-193. Mechanism of the selective reduction of NO_x by methane over Co-ZSM-5.

92. Heyl D, Bentrup U, Kondratenko EV, and **Brueckner A** *CHEMIE INGENIEUR TECHNIK*, **2018**, 90, 1142-1143. Alkoholsynthese aus CO₂, H₂ und Olefinen an Au-Katalysatoren: Eine katalytische und in-situ-FTIR-spektroskopische Studie.

93. **Minh NQ**, Tuy DQ, and Bentrup U *VIETNAM JOURNAL OF CATALYSIS AND ADSORPTION*, **2018**, 7, 80-86. FTIR Study of NO and NO+O₂ co-adsorption on Co-ZSM-5 synthesized by different methods.

94. Ngo AB, Nguyen HL, and **Hollmann D** *CATALYSTS*, **2018**, 8, 606. Critical Assessment of the Photocatalytic Reduction of Cr(VI) over Au/TiO₂.

95. Sivasankaran R, Rockstroh N, Hollmann D, Kreyenschulte C, Agostini G, Lund H, Achariya A, Rabeah J, Bentrup U, Junge H, Thomas A, and **Brueckner A** *CATALYSTS*, **2018**, 8, 52. Relations between Structure, Activity and Stability in C₃N₄ Based Photocatalysts Used for Solar Hydrogen Production.

96. Sudarsanam P, Hillary B, Amin MH, Rockstroh N, Bentrup U, Brueckner A, and **Bhargava SK** *LANGMUIR*, **2018**, 34, 2663-2673. Heterostructured Copper-Ceria and Iron-Ceria Nanorods: Role of Morphology, Redox, and Acid Properties in Catalytic Diesel Soot Combustion.

97. Tuan DA, Khang NN, Phong DLQ, Huyen VT, Thang LM, and **Huyen PT** *VIETNAM JOURNAL OF CATALYSIS AND ADSORPTION*, **2018**, 7, 87-91. Influence of organic structure directing agents on the formation of SAPOs structure.

98. Vuong TH, Bartling S, Bentrup U, Lund H, Rabeah J, Atia H, Armbruster U, and **Brueckner A** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2018**, 8, 6360-6374. Synergistic effect of VO_x and MnO_x surface species for improved performance of V₂O₅/Ce_{0.5}Ti_{0.5-x}Mn_xO_{2- δ} catalysts in low-temperature NH₃-SCR of NO.

99. Vuong TH, Doan AT, Pham TH, and **Brueckner A** *VIETNAM JOURNAL OF CATALYSIS AND ADSORPTION*, **2018**, 7, 2-11. Development of low-temperature catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: Review.

100. Yang J, Xiao J, Cao H, Guo Z, Rabeah J, Brueckner A, and **Xie Y** *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS*, **2018**, 360, 481-489. The role of ozone and influence of band structure in WO₃ photocatalysis and ozone integrated process for pharmaceutical wastewater treatment.

101. Ahmadova R, Ibragimov H, Kondratenko E, and **Rodemerck U** *APPLIED PETROCHEMICAL RESEARCH*, **2018**, 8, 13-20. Synthesis of SAPO-34 catalysts via sonochemically prepared method and its catalytic performance in methanol conversion to light olefins.

102. Albrecht M, Rodemerck U, **Linke D**, and **Kondratenko EV** *REACTION CHEMISTRY & ENGINEERING*, **2018**, 3, 151-154. Oxidative coupling of methane at elevated pressures: reactor concept and its validation.

103. **Kondratenko VA**, Hahn T, Bentrup U, Linke D, and Kondratenko EV *JOURNAL OF CATALYSIS*, **2018**, 360, 135-144. Metathesis of ethylene and 2-butene over MoO₃/Al₂O₃-SiO₂: Effect of MoO_x structure on formation of active sites and propene selectivity.

104. **Pushkar Y**, Pineda-Galvan Y, Ravari AK, Otroshchenko T, and Hartzler DA *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2018**, 140, 13538-13541. Mechanism for O–O Bond Formation via Radical Coupling of Metal and Ligand Based Radicals: A New Pathway.

105. Scharfe M, Capdevila-Cortada M, Kondratenko VA, Kondratenko EV, Colussi S, Trovarelli A, **López N**, and **Pérez-Ramírez J** *ACS CATALYSIS*, **2018**, 8, 2651-2663. Mechanism of Ethylene Oxychlorination on Ceria.

106. Stewart C, **Gibson EK**, **Morgan K**, Cibiru N, Dent AJ, Hardacre C, Kondratenko EV, Kondratenko VA, McManus C, Rogers S, Stere CE, Chansai S, Wang Y-C, Haigh SJ, Wells PP, and Goguet A *ACS CATALYSIS*, **2018**, 8255-8262. Unraveling the H₂ Promotional Effect on Palladium-Catalyzed CO Oxidation Using a Combination of Temporally and Spatially Resolved Investigations.

107. Zhang Y, Zhao Y, Otroshchenko T, Lund H, Pohl M-M, Rodemerck U, Linke D, Jiao H, **Jiang G**, and **Kondratenko EV** *NATURE COMMUNICATIONS*, **2018**, 9, 3794. Control of coordinatively unsaturated Zr sites in ZrO₂ for efficient C–H bond activation.

108. Boeck G, and **Peppel T** *NACHRICHTEN AUS DER CHEMIE*, **2018**, 66, 542-544. Die erste Rostocker Absolvantin der Chemie.

109. Kortewille B, Wachs IE, Cibura N, Pflingsten O, Bacher G, Muhler M, and **Strunk J** *CHEMCATCHEM*, **2018**, 10, 2360-2364. Proof of Equivalent Catalytic Functionality upon Photon-Induced and Thermal Activation of Supported Isolated Vanadia Species in Methanol Oxidation.

110. Kortewille B, Wachs IE, Cibura N, Pflingsten O, Bacher G, Muhler M, and **Strunk J** *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY*, **2018**, 2018, 3725-3735. Photocatalytic Methanol Oxidation by Supported Vanadium Oxide Species: Influence of Support and Degree of Oligomerization.

111. Moustakas NG, and **Strunk J** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2018**, 24, 12739-12746. Photocatalytic CO₂ Reduction on TiO₂-Based Materials under Controlled Reaction Conditions: Systematic Insights from a Literature Study.

112. **Peppel T**, and Spannenberg A *IUCRDATA*, **2018**, 3, x181212. 3,3'-Dimethyl-1,1'-methylenedimidazolium tetrabromidocobaltate(II).

113. **Peppel T** *KALENDERBLÄTTER / 600 JAHRE UNIVERSITÄT ROSTOCK / ARBEITSGRUPPE GESCHICHTE DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT, UNIVERSITÄT ROSTOCK*, **2018**, 3, 26-27. Karl Werner Posnansky (1908-1967): Zur Erinnerung an einen Chemiker zwischen den Welten.

114. **Peppel T**, and Boeck G *THE JOURNAL OF GENEALOGY AND FAMILY HISTORY*, **2018**, 2, 1-19. Else Hirschberg (1892–1942): the rediscovery of the private and professional life of the first female chemistry graduate at Rostock University in a digitised world.

115. Pougin A, Dodekatos G, Dilla M, **Tueysuez H**, and **Strunk J** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2018**, 24, 12416-12425. Au@TiO₂ Core-Shell Composites for the Photocatalytic Reduction of CO₂.

116. Shvydkiv O, Jaehnisch K, Steinfeldt N, Yavorskyy A, and **Oelgemoeller M** *CATALYSIS TODAY*, **2018**, 308, 102-118. Visible-light photooxygenation of α -terpinene in a falling film microreactor.

117. Siemer N, Lueken A, Zalibera M, Frenzel J, Muñoz-Santiburcio D, Savitsky A, Lubitz W, Muhler M, **Marx D**, and **Strunk J** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2018**, 140, 18082-18092. Atomic-Scale Explanation of O₂ Activation at the Au–TiO₂ Interface.

118. Sun Z, Talreja N, Tao H, Texter J, **Muhler M**, Strunk J, and **Chen J** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2018**, 57, 7610-7627. Catalysis of Carbon Dioxide Photoreduction on Nanosheets: Fundamentals and Challenges.

119. Thang VV, Steinfeldt N, and **Duc TH** *VIETNAM JOURNAL OF CATALYSIS AND ADSORPTION*, **2018**, 7, 92-96. Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride based material modified by oxidation step.

120. Burlakov VV, Bogdanov VS, Arndt P, Spannenberg A, Rosenthal U, **Beweries T**, and Shur VB *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E*, **2018**, 74, 566-568. Synthesis and crystallographic characterization of [2,2-bis([etan⁵⁻pentamethylcyclopentadienyl]-3,4-bis(trimethylsilyl))-2-zirconafuran-5-one- κ O]⁺ triisobutylaluminium.

121. Hasche P, Joksck M, Vlachopoulou G, Agarwala H, Spannenberg A, and **Beweries T** *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY*, **2018**, 2018, 676-680. Synthesis of Symmetric and Nonsymmetric Ni^{II} Thiophosphinito PECSF (E = S, O) Pincer Complexes and Their Applications in Kumada Coupling under Mild Conditions.

122. Joksck M, Agarwala H, Haak J, Spannenberg A, and **Beweries T** *POLY-HEDRON*, **2018**, 143, 118-125. Synthesis and Characterisation of ring-substituted POCOP halide complexes of group 10 metals.

123. Joksck M, Agarwala H, Spannenberg A, and **Beweries T** *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY*, **2018**, 3913-3921. Halogen Bonding in Ring-Substituted Group 10 POCOP Iodido Complexes with Iodine and Its Possible Role in Oxidative Addition.

124. **Mannu A**, Drexler H-J, Thede R, Ferro M, Baumann W, Rueger J, and **Heller D** *JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY*, **2018**, 871, 178-184. Oxidative addition of CH₂Cl₂ to neutral dimeric rhodium diphosphine complexes.

125. Mannu A, Petretto G, Garroni S, Sireus V, Vlahopoulou G, and Mulas G *NATURAL PRODUCT COMMUNICATIONS*, **2018**, 13, 613-616. Bentonite as a refining agent in waste cooking oils recycling: Flash point, density and color evaluation.

126. **Mannu A**, Ferro M, Moeller S, and Heller D *JOURNAL OF CHEMICAL RESEARCH*, **2018**, 42, 402-404. Monomerization of [Rh₂(1,3-bis-(diphenylphosphino)propane)₂(μ -2-Cl)₂] complex detected by Pulsed Gradient Spin Echo spectroscopy and ³¹P NMR monitoring of metathesis experiments.

127. **ReiB F**, Reiß M, Spannenberg A, Jiao H, Baumann W, Arndt P, Rosenthal U, and **Beweries T** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2018**, 24, 5667-5674. Visiting the Limits between a Highly Strained 1-Zirconacyclobuta-2,3-diene and Chemically Robust Dizirconacycloclootetraene.

128. **Reiß M**, Reiß F, Spannenberg A, Arndt P, and **Beweries T** *ORGANOMETALLICS*, **2018**, 37, 4415-4423. Group 4 Metallocene Mediated Homo- and Heterocoupling of Heteroaromatic Nitriles.

129. Rosenthal U ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, **2018**, 57, 14718-14735. Reactions of Group 4 Metallocene Bis(trimethylsilyl)acetylene Complexes with Nitriles and Isonitriles.

130. Trose M, Reiß M, **Reiß F**, Anke F, Spannenberg A, Boye S, Lederer A, Arndt P, and **Beweries T** DALTON TRANSACTIONS, **2018**, 47, 12858-12862. Dehydropolymerisation of methylamine borane using a dinuclear 1,3-allenediyl bridged zirconocene complex.

131. Vlahopoulou G, Moeller S, Haak J, Hasche P, Drexler HJ, **Heller D**, and **Beweries T** CHEMICAL COMMUNICATIONS, **2018**, 54, 6292-6295. Synthesis of Rh(III) thiophosphinito pincer hydrido complexes by base-free C–H bond activation at room temperature.

132. Ai H-J, Qi X, Peng J-B, Ying J, and **Wu X-F** ASIAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, **2018**, 7, 2045-2048. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Arylboronic Acid and Benzonitriles Using DMSO as the Methylene Source.

133. Chen B, **Peng J-B**, Ying J, Qi X, and **Wu X-F** ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS, **2018**, 360, 2820-2824. A Palladium-Catalyzed Domino Procedure for the Synthesis of Unsymmetrical Ureas.

134. Cornils B, Boerner A, Franke R, Zhang B, Wiebus E, and Schmid K, in APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS: A COMPREHENSIVE HANDBOOK IN THREE VOLUMES, THIRD EDITION, edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller and R. Paciello, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, Germany, **2018**, 23-90. Hydroformylation.

135. Holz J, Jiao H, Gandelman M, and **Boerner A** EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, **2018**, 2018, 2984-2994. About the Inversion Barriers of P-Chirogenic Triaryl-Substituted Phosphanes.

136. Hu Y, Yin Z, Werner T, Spannenberg A, and **Wu X-F** EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, **2018**, 2018, 1274-1276. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene-Catalyzed Carbonylative Cyclization of Propargylic Alcohols with Elemental Sulfur.

137. Li Y, Hu Y, and **Wu X-F** CHEM. SOC. REV., **2018**, 47, 172-194. Non-noble metal-catalyzed carbonylative transformations.

138. Li Y, Zhu F, Wang Z, and **Wu X-F** CHEMICAL COMMUNICATIONS (CAMBRIDGE, U. K.), **2018**, 54, 1984-1987. A copper-catalyzed carbonylative four-component reaction of

139. Li Y, Wang Z, and **Wu X-F** ACS CATALYSIS, **2018**, 8, 738-741. Palladium-Catalyzed Carbonylative Direct Transformation of Benzyl Amines under Additive-Free Conditions.

140. Li Y, Wang Z, and **Wu X-F** GREEN CHEMISTRY, **2018**, 20, 969-972. A sustainable procedure toward alkyl arylacetates: palladium-catalysed direct carbonylation of benzyl alcohols in organic carbonates.

141. Li C-L, **Peng J-B**, Qi X, Ying J, and **Wu X-F** NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, **2018**, 42, 12472-12475. Pd/C-catalyzed reductive carbonylation of nitroaromatics for the synthesis of unsymmetrical ureas: one-step synthesis of neburon.

142. Peng J-B, and **Wu X-F** ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, **2018**, 57, 1152-1160. Ligand- and Solvent-Controlled Regio- and Chemodivergent Carbonylative Reactions.

143. Peng J-B, Chen B, Qi X, Ying J, and **Wu X-F** ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY, **2018**, 16, 1632-1635. Palladium-catalyzed synthesis of quinolin-2(1H)-ones: the unexpected reactivity of azodicarboxylate.

144. Peng J-B, Geng H-Q, Wang W, Qi X, Ying J, and **Wu X-F** JOURNAL OF CATALYSIS, **2018**, 365, 10-13. Palladium-catalyzed four-component carbonylative synthesis of 2,3-disubstituted quinazolin-4(3H)-ones: Convenient methaqualone preparation.

145. Peng J-B, Wu F-P, Li D, Qi X, Ying J, and **Wu X-F** THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, **2018**, 83, 6788-6792. Nickel-Catalyzed Molybdenum-Promoted Carbonylative Synthesis of Benzophenones.

146. Peng J-B, Geng H-Q, Li D, Qi X, Ying J, and **Wu X-F** ORGANIC LETTERS, **2018**, 20, 4988-4993. Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of α,β -Unsaturated Amides from Styrenes and Nitroarenes.

147. Peng J-B, Wang W-F, Wu F-P, Ying J, Qi X, and **Wu X-F** JOURNAL OF CATALYSIS, **2018**, 368, 275-278. Palladium catalyzed carbonylation of benzyl chlorides: Additive-controlled divergent synthesis of benzyl arylacetates and aryl-acetic acids.

148. Peng J-B, Chen B, Qi X, Ying J, and **Wu X-F** ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS, **2018**, 360, 4153-4160. Palladium-Catalyzed Carbonylative Coupling of Aryl Iodides with Alkyl Bromides: Efficient Synthesis of Alkyl Aryl Ketones.

149. Qi X, Ai H-J, Zhang N, Peng J-B, Ying J, and **Wu X-F** JOURNAL OF CATALYSIS, **2018**, 362, 74-77. Palladium-catalyzed carbonylative bis(indolyl)methanes synthesis with TFBen as the CO source.

150. Qi X, Li R, Li H-P, Peng J-B, Ying J, and **Wu X-F** CHEMCATCHEM, **2018**, 10, 3415-3418. Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of N-Acetyl Benzoxazinones.

151. Xinxin Qi, Jin-Bao Peng, and **Wu X-F**, in SOLVENTS AS REAGENTS IN ORGANIC SYNTHESIS, edited by X.-F. Wu, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, Germany, **2018**, 377-402. The Applications of Nitromethane as Reagent and Solvent in Organic Synthesis.

152. Ramon RS, Nolan SP, Boerner A, Jackstell R, Hapiot F, Monflier E, Schwarze M, Schomacker R, Bergbreiter DE, Pilarski LT, Szabo KJ, Kourist R, and Bornscheuer UT, in APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS: A COMPREHENSIVE HANDBOOK IN THREE VOLUMES, THIRD EDITION, edited by Boy Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller and R. Paciello, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, Germany, **2018**, 809-950. New Ligands.

153. Shuklov IA, Shuklov Alexey D, Dubrovina Natalia V, Kuehlein K, and **Boerner A** PURE AND APPLIED CHEMISTRY, **2018**, 90, 285. Catalytic processes in the chemistry of lactic acid and PLLA: enzymatic stereoselective alcoholysis of rac-lactide.

154. Wang H, Ying J, Lai M, Qi X, Peng J-B, and **Wu X-F** ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS, **2018**, 360, 1693-1703. Base-Promoted Carbonylative Cyclization of Propargylic Amines with Selenium under CO Gas-free Conditions.

155. Wang Z, Yin Z, and **Wu X-F** CHEMICAL COMMUNICATIONS, **2018**, 54, 4798-4801. Copper-catalyzed carbonylative transformations of indoles with hexaketocyclohexane.

156. Wu F-P, **Peng J-B**, Qi X, and **Wu X-F** CHEMCATCHEM, **2018**, 10, 173-177. Palladium-Catalyzed Carbonylative Homocoupling of Aryl Iodides for the Synthesis of Symmetrical Diaryl Ketones with Formic Acid.

157. Wu X-F SCIENTIFIC REPORTS, **2018**, 8, 8389. Palladium-Catalyzed Synthesis of Aldehydes from Aryl Iodides and Formic acid with Propylphosphonic Anhydride as the Activator.

158. Wu F-P, **Peng J-B**, Qi X, Ying J, and **Wu X-F** ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS, **2018**, 360, 3412-3417. Palladium-Catalyzed Solvent-Dependent Divergent Synthesis of Benzylformamides

159. Xu J-X, Franke R, and **Wu X-F** ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY, **2018**, 16, 6180-6182. Phosphite-catalyzed alkoxy-carbonylation of aryl diazonium salts.

160. Xu J-X, and **Wu X-F** ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS, **2018**, 360, 3376-3380. Palladium-Catalyzed Carbonylative Cyclization of Terminal Alkynes and Anilines to 3-Substituted Maleimides.

161. Xu J-X, and **Wu X-F** ORGANIC LETTERS, **2018**, 20, 5938-5941. Palladium-Catalyzed Decarboxylative Carbonylative Transformation of Benzyl Aryl Carbonates: Direct Synthesis of Aryl 2-Arylacetates.

162. Yin Z, Wang Z, and **Wu X-F** ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY, **2018**, 16, 2643-2646. Carbonylative coupling of N-chloroamines with alcohols: synthesis of esterification reagents.

163. Yin Z, Wang Z, and **Wu X-F** ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY, **2018**, 16, 3707-3710. Selective nickel-catalyzed dehydrogenative-decarboxylative formylation of indoles with glyoxylic acid.

164. Yin Z, Power DJ, Wang Z, **Stewart SG**, and **Wu X-F** SYNTHESIS, **2018**, 50, 3238-3242. Synthesis of 1,3,4-Oxadiazoles via Annulation of Hydrazides and Benzene-1,3,5-triyl Triformate under Metal-Free Conditions.

165. Yin Z, Rabeah J, Brueckner A, and **Wu X-F** ACS CATALYSIS, **2018**, 8, 10926-10930. Gallic Acid-Promoted SET Process for Cyclobutanone Oximes Activation and (Carbonylative-)Alkylation of Olefins.

166. Ying J, Wang H, Qi X, Peng J-B, and **Wu X-F** EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, **2018**, 2018, 688-692. Base-Promoted Sulfur-Mediated Carbonylative Cyclization of Propargylic Amines.

167. Ying J, Zhou C, and **Wu X-F** ORGANIC BIOMOLECULAR CHEMISTRY, **2018**, 16, 1065-1067. DBU-promoted carbonylative synthesis of 1,3-oxathiolan-2-ones from propargylic alcohols with TFBen as the CO source.

168. Ying J, Fu LY, Zhou C, Qi X, Peng JB, and **Wu X-F** EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, **2018**, 2018, 2780-2783. Convenient Palladium-Catalyzed Reductive Carbonylation of Aryl Bromides Under Gas-Free Conditions.

169. Ying J, Wang H, Qi X, Peng J-B, and **Wu X-F** ORGANOMETALLICS, **2018**, 37, 2837-2841. Gold-Catalyzed Regiospecific Hydration of N-Tosyl Propargylic Amines.

170. Zhu F, and **Wu X-F** ORGANIC LETTERS, **2018**, 20, 3422-3425. Selectivity Controlled Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Propiolates and Chromenones from Phenols and Alkynes.

171. Zhu F, and **Wu X-F** NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, **2018**, 42, 10396-10399. Palladium-catalyzed construction of amidines from arylsilanes in the absence of a ligand under oxidative conditions.

172. Zhu F, and **Wu X-F** THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, **2018**, 83, 13612-13617. Carbonylative Synthesis of 3-Substituted Thiochromenones via Rhodium-Catalyzed [3 + 2 + 1] Cyclization of Different Aromatic Sulfides, Alkynes, and Carbon Monoxide.

173. Doble MV, **Jarvis AG**, Ward ACC, Colburn JD, Goetze JP, Buehl M, and Kamer PCJ ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING, **2018**, 6, 15100-15107. Artificial Metalloenzymes as Catalysts for Oxidative Lignin Degradation.

174. Hoehne M, Mueller BH, Peulecke N, Spannenberg A, Jiao H, and **Rosenthal U** ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, **2018**, 644, 813-815. A Mixed Valent Trinuclear Nickel Complex.

175. Hoehne M, Gongoll M, Spannenberg A, Mueller BH, Peulecke N, and **Rosenthal U** IUCRDATA, **2018**, 3, x180846. Tetracarboxyl[N-(diphenylphosphanyl-[κ]P)-N,N'-diisopropyl-P-phenylphosphorus diamide- κ P]molybdenum(0) with an unknown solvent.

176. Hoehne M, Aluri BR, Spannenberg A, Mueller BH, Peulecke N, and **Rosenthal U** IUCRDATA, **2018**, 3, x180679. 1,1-Bis(diphenylphosphoryl)hydrazine.

177. Hoehne M, Spannenberg A, Mueller BH, Peulecke N, and **Rosenthal U** IUCRDATA, **2018**, 3, x181149. Tetracarboxyl-2 κ^2 C-[μ -5-methyl-1,1,3-triphenyl-2-(propan-2-yl)-2,4-diaza-1,3-diphosphahexan-4-ido-1 κ N⁴:2 κ P,*P*](N,N,N',N'-tetramethylethane-1,2-diamine-1 κ^2 N,N')lithiummolybdenum.

178. Hoehne M, Aluri BR, Spannenberg A, Mueller BH, Peulecke N, and **Rosenthal U** IUCRDATA, **2018**, 3, x181784. 1-Diphenylphosphanyl-2-(diphenylphosphoryl)hydrazine.

179. Lahive CW, **Lancefield CS**, Codina A, Kamer PCJ, and **Westwood NJ** ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY, **2018**, 16, 1976-1982. Revealing the fate of the phenylcoumaran linkage during lignin oxidation reactions.

180. Makota O, Trach Y, Saldan I, Evers E, Kalevaru VN, and **Martin A** CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY, **2018**, 12, 154-157. Decomposition of tert-Butyl Hydroperoxide in the Presence of Selected Initiators and Catalysts.

181. Mueller BH, Konieczny K, Hoehne M, Spannenberg A, Peulecke N, Moritz J-O, Winterberg M, and **Rosenthal U** MONATSHEFTE FÜR CHEMIE – CHEMICAL MONTHLY, **2018**, 149, 765-771. Synthesis of 1,2,4-triazas-3,5-diphospholidines.

182. Neeli CKP, Kannapu HPR, Kalevaru VN, Kamaraju SRR, and **Burri DR** MOLECULAR CATALYSIS, **2018**, 453, 74-84. An efficient and selective benzylic oxidation of tetralin to 1-tetralone on Cu(II) immobilized γ -Fe₂O₃@SBA-15 magnetic nanocatalyst in green water medium without base or additives.

183. Rosenthal U, Mueller BH, Peulecke N, Peitz S, Woehl A, Mueller W, Olivier Bourbigou H, Magna L, Leeuwen PWNM, Tschan MJL, Hapke M, Weding N, and Kral K, in APPLIED HOMOGENEOUS CATALYSIS WITH ORGANOMETALLIC COMPOUNDS: A COMPREHENSIVE HANDBOOK IN THREE VOLUMES, THIRD EDITION, edited by B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller and R. Paciello, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, Germany, **2018**, 307-410. Oligomerization, Cyclooligomerization, Dimerization.

184. Shi Y, Cole-Hamilton DJ, and Kamer Paul CJ, in SCIENCE OF SYNTHESIS: CATALYTIC REDUCTION IN ORGANIC SYNTHESIS, edited by J. G. De Vries, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, 2018, 187-254. Homogeneous catalytic hydrogenation of carboxylic acids, anhydrides, esters, amides and acid chlorides.

185. van Leeuwen PWNM, and **Kamer PCJ** CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY, **2018**, 8, 26-113. Featuring Xantphos.

186. Vasko P, Zulkifly IA, Fuentes MÁ, Mo Z, Hicks J, **Kamer PCJ**, and **Al-dridge S** CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL, **2018**, 24, 10531-10540. Reversible C–H Activation, Facile C–B/B–H Metathesis and Apparent Hydroboration Catalysis by a Dimethylxanthene-Based Frustrated Lewis Pair.

187. Almasalma AA, and **Mejía E** EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, **2018**, 2018, 188-195. 1-Phenyl-1,2-benziodoxol-3-(1H)-one as Synthon for Phthalide Synthesis through Pd-Free, Base-Free, Sonogashira-Type Coupling Cyclization Reaction.

188. Almasalma AA, and **Mejía E** CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL, **2018**, 24, 12269-12273. Copper-Catalyzed Allylic C–H Alkynylation by Cross-Dehydrogenative Coupling.

189. Brišar R, Unglaube F, Hollmann D, Jiao H, and **Mejía E** THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, **2018**, 83, 13481-13490. Aerobic Oxidative Homo- and Cross-Coupling of Amines Catalyzed by Phenazine Radical Cations.

190. Ghosh S, Pahovnik D, Kragl U, and **Mejía E** MACROMOLECULES, **2018**, 51, 846-852. Isospecific Copolymerization of Cyclohexene Oxide and Carbon Dioxide Catalyzed by Dialkylmagnesium Compounds.

191. Ausekle E, **Ehlers P**, Villinger A, and Langer P THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, **2018**, 83, 14195-14202. One-Pot Synthesis of Dibenzol[b,d]oxepines via Olefinic C–F Bond Functionalization and Intramolecular Pd-Catalyzed C–H Arylation.

192. Haang HD, Janke J, Amirjanyan A, Ghochikyan T, Flader A, Villinger A, Ehlers P, Lochbrunner S, Surkus A-E, and **Langer P** ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY, **2018**, 16, 6543-6551. Synthesis of furo[3,2-b:4,5-b']diindoles and their optical and electrochemical properties.

193. Hung TQ, Dang TT, Pham NN, and **Langer P** TARGETS HETEROCYCLIC SYSTEMS, **2018**, 21, 389-401. Synthesis of fused aromatic N-heterocycles by domino site-selective palladium-catalyzed C-C and C-N coupling reactions.

194. Jafari B, Ospanov M, Ejaz SA, Yelibayeva N, Khan SU, Amjad ST, Safarov S, Abilov ZA, Turmukhanova MZ, Kalugin SN, Ehlers P, Lecka J, Sévigny J, Iqbal J, and **Langer P** EUROPEAN JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY, **2018**, 144, 116-127. 2-Substituted 7-trifluoromethyl-thiadiazolopyrimidones as alkaline phosphatase inhibitors. Synthesis, structure activity relationship and molecular docking study.

195. Jafari B, Rashid F, Safarov S, Ospanov M, Yelibayeva N, Abilov ZA, Turmukhanova MZ, Kalugin SN, Ehlers P, Umar MI, Zaib S, Iqbal J, and **Langer P** CHEMISTRYSELECT, **2018**, 3, 12213-12218. Synthesis of Novel Benzothiazolo[3,2-a]pyrimidin-4-ones with Potential Cytotoxic and Pro-Apoptotic Potential.

196. Javaid MA, Rizwan M, Khera RA, **Zia KM**, Saito K, Zuber M, Iqbal J, and Langer P INTERNATIONAL JOURNAL OF BIOLOGICAL MACROMOLECULES, **2018**, 117, 762-772. Thermal degradation behavior and X-ray diffraction studies of chitosan based polyurethane bio-nanocomposites using different diisocyanates.

197. Jopp S, Liesegang M, Ehlers P, Frank E, Schneider G, Woelfling J, and **Langer P** TETRAHEDRON LETTERS, **2018**, 59, 26-28. Synthesis of novel 16-E-(arylidene)-3-methoxy- α -estrone via a palladium

198. Jopp S, Wallaschkowski T, Ehlers P, Frank E, Schneider G, Wöfling J, Mernyák E, Villinger A, and **Langer P** TETRAHEDRON, **2018**, 74, 2825-2836. Chemoselective Suzuki-Miyaura reactions of 4-bromo-3-O-triflyl-estrone. Synthesis and atropisomerism of arylated estrones.

199. Khodabakhshi MR, **Kiamehr M**, Moghaddam FM, Villinger A, and **Langer P** CHEMISTRYSELECT, **2018**, 3, 11671-11676. PTSA-Catalyzed Cyclization of 6-Aminouracils with Diimines: Efficient Synthesis of Functionalized Tetrahydropyrimido[4,5-d]pyrimidine-2,4-diones.

200. Miliutina M, Janke J, Hassan S, Zaib S, Iqbal J, Lecka J, Sevigny J, Villinger A, Friedrich A, Lochbrunner S, and **Langer P** ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY, **2018**, 16, 717-732. A domino reaction of 3-chlorochromones with aminoheterocycles. Synthesis of pyrazolopyridines and benzofuropyridines and their optical and ecto-5'-nucleotidase inhibitory effects.

201. Parpart S, Boldt S, **Ehlers P**, and **Langer P** ORGANIC LETTERS, **2018**, 20, 122-125. Synthesis of Unsymmetrical Aza-Ullazines by Intramolecular Alkynyl-Carbonyl Metathesis.

202. Parpart S, Mardiyani ZZ, Ehlers P, Petrosyan A, Mkrtchyan AF, Saghyani AS, and **Langer P** SYNLETT, **2018**, 29, 793-798. Synthesis of Optically Pure (S,E)-2-Amino-5-arylpent-4-enoic Acids by Heck Reactions of Nickel Complexes.

203. Perdomo Rivera R, Ehlers P, Ohlendorf L, Torres Rodriguez E, Villinger A, and **Langer P** EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, **2018**, 2018, 990-1003. Chemoselective Synthesis of Arylpyridines through Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions.

204. Rivera RP, Hassan S, Ehlers P, Lecka J, Sévigny J, Rodriguez ET, Iqbal J, and **Langer P** CHEMISTRYSELECT, **2018**, 3, 8587-8592. Chemoselective Synthesis and Human Ecto-5'-nucleotidase Inhibitory Activity of 2-Trifluoromethyl-4,6-dia-rylquinolines.

205. Rivera RP, Ehlers P, Rodriguez ET, and **Langer P** CHEMISTRYSELECT, **2018**, 3, 11177-11179. Synthesis of 7H-Indolo[2,3-c]13luoride13s by Chemoselective Suzuki Reaction Followed by a Ring-Closing Two-Fold Buchwald-Hartwig Reaction of 3-Bromo-4-iodoquinoline.

206. Salman GA, Janke S, Pham NN, Ehlers P, and **Langer P** TETRAHEDRON, **2018**, 74, 1024-1032. Convenient synthesis of 10H-indolo[3,2-b]13luoride13s and 6H-indolo[2,3-b]13luoride13s by sequential chemoselective Suzuki reaction followed by double C-N coupling.

207. Supe L, Afzal S, Mahmood A, Ejaz Syeda A, Hein M, Iaroshenko VO, Villinger A, Lecka J, Sévigny J, Iqbal J, and **Langer P** EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, **2018**, 2018, 2629-2644. Deazapurine Analogues Bearing a 1H-Pyrazolo[3,4-b]pyridin-3(2H)-one Core: Synthesis and Biological Activity.

208. Fischer S, Roesel A, Kammer A, Barsch E, Schoch R, Junge H, Bauer M, Beller M, and **Ludwig R** CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL, **2018**, 24, 16052-16065. Diferrate [Fe₂(CO)₂(μ -CO)](μ -P(aryl)₂)][−] as Self-Assembling Iron/Phosphor-Based Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction in Photocatalytic Proton Reduction—Spectroscopic Insights.

209. Isaac IO, Munir I, al-Rashida M, Ali SA, Shafiq Z, Islam M, Ludwig R, **Ayub K**, Khan KM, and **Hameed A** ROYAL SOCIETY OPEN SCIENCE, **2018**, *5*, 180646. Novel acridine-based thiosemicarbazones as 'turn-on' chemosensors for selective recognition of fluoride anion: a spectroscopic and theoretical study.

210. Menges FS, Zeng HJ, Kelleher PJ, Gorlova O, **Johnson MA**, Niemann T, Strate A, and **Ludwig R** THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS, **2018**, *9*, 2979-2984. Structural Motifs in Cold Ternary Ion Complexes of Hydroxyl-Functionalized Ionic Liquids: Isolating the Role of Cation-Cation Interactions.

211. Niemann T, Strate A, **Ludwig R**, Zeng HJ, Menges FS, and **Johnson MA** ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, **2018**, *57*, 15364-15368. Spectroscopic Evidence for an Attractive Cation-Cation Interaction in Hydroxy-Functionalized Ionic Liquids: A Hydrogen-Bonded Chain-like Trimer.

212. Niemann T, Zaitsau D, Strate A, Villingner A, and **Ludwig R** SCIENTIFIC REPORTS, **2018**, *8*, 14753. Cationic clustering influences the phase

213. Islam M, Hameed A, Ayub K, Naseer MM, Hussain J, Alharthy RD, Asari A, Ludwig R, Rashida Ma, and **Shafiq Z** CHEMISTRYSELECT, **2018**, *3*, 7633-7642. Receptor-Spacer-Fluorophore Based Coumarin-Thiosemicarbazones as Anion Chemosensors with 'Turn on' Response: Spectroscopic and Computational (DFT) Studies.

214. Iqbal N, Ali SA, Munir I, Khan S, Ayub K, al-Rashida M, Islam M, Shafiq Z, Ludwig R, and **Hameed A** RSC ADVANCES, **2018**, *8*, 1993-2003. Acridinedione as selective

215. Khudozhnikov AE, Stange P, Bonsa A-M, Overbeck V, Appelhagen A, Stepanov AG, **Kokolov DI**, Paschek D, and **Ludwig R** CHEMICAL COMMUNICATIONS (CAMBRIDGE, U. K.), **2018**, *54*, 3098-3101. Dynamical heterogeneities in ionic liquids as revealed from deuterium NMR.

216. Munsif S, Maria, Khan S, Ali A, Gilani MA, Iqbal J, Ludwig R, and **Ayub K** JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS, **2018**, *271*, 51-64. Remarkable nonlinear optical response of alkali metal doped aluminum phosphide and boron phosphide nanoclusters.

217. Neumann J, Golub B, Odebrecht L-M, **Ludwig R**, and Paschek D JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, **2018**, *148*, 193828/1-193828/9. Revisiting imidazolium based ionic liquids: Effect of the conformation bias of the [NTf₂]⁻ anion studied by molecular dynamics simulations.

218. Niemann MST, Stange MSP, Strate A, and **Ludwig R** CHEMPHYSICEM, **2018**, *19*, 1691-1695. Like-likes-Like: Cooperative Hydrogen Bonding Overcomes Coulomb Repulsion in Cationic Clusters with Net Charges up to Q = +6e.

219. Overbeck V, and **Ludwig R**, in ANNUAL REPORTS ON NMR SPECTROSCOPY, edited by G. A. Webb, Academic Press, **2018**, 147-190. Chapter Three - NMR Studies of Protic Ionic Liquids.

220. Sajjad S, Mahmood T, Ludwig R, and **Ayub K** SOLID STATE SCIENCES, **2018**, *86*, 60-68. Theoretical insight into structural and electronic properties of cationic Sc_n⁺ (n=2-13): A benchmark study.

221. Strate A, Overbeck V, Lehde V, Neumann J, Bonsa A-M, Niemann T, Paschek D, Michalik D, and **Ludwig R** PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS (PCCP), **2018**, *20*, 5617-5625. The influence of like-charge attraction on the structure and dynamics of ionic liquids: NMR chemical shifts, quadrupole coupling constants, rotational correlation times and failure of Stokes-Einstein-Debye.

222. Strate A, Neumann J, Overbeck V, Bonsa A-M, Michalik D, Paschek D, and **Ludwig R** JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, **2018**, *148*, 193843/1-193843/9. Rotational and translational dynamics and their relation to hydrogen bond lifetimes in an ionic liquid by means of NMR relaxation time experiments and molecular dynamics simulation.

223. Bresien J, Hering-Junghans C, Kumm P, **Schulz A**, Thomas M, and Villingner A EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, **2018**, *2018*, 647-651. Dispersion Makes a Difference - The Solid-State Structure of Hg[N(SiMe₃)₂]₂.

224. Bresien J, Hinz A, **Schulz A**, and Villingner A DALTON TRANSACTIONS, **2018**, *47*, 4433-4436. Trapping of transient, heavy pnictogen-centred biradicals.

225. Bresien J, Hinz A, **Schulz A**, and Villingner A EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, **2018**, *2018*, 1679-1682. As-N and As-N-P Cage Compounds Generated by [2+2] Addition of Diazenes and Diphosphenes to Diarsadiazanediyls.

226. Bresien J, Hering-Junghans C, **Schulz A**, Thomas M, and Villingner A ORGANOMETALLICS, **2018**, *37*, 2571-2580. Reactivity of TerN(SiMe₃)BiCl₂-Synthesis of an Aminobismuthenium Cation and TerN(SiMe₃)Bi(N₃)₂.

227. Felgenhauer P, Labbow R, **Schulz A**, and Villingner A INORGANIC CHEMISTRY, **2018**, *57*, 9348-9353. Synthesis and Characterization of Silylated Phosphonium [P(OsiMe₃)₃]⁺ and Phosphate [O₂P(OsiMe₃)₂]⁻ Salts.

228. Hepp A, Labbow R, Reiss F, **Schulz A**, and Villingner A EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, **2018**, *2018*, 2905-2914. Carba-doso-dodecaborates - Synthesis, Structure, and Energetics.

229. Kuprat M, **Schulz A**, Thomas M, and Villingner A CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, **2018**, *96*, 502-512. Synthesis and characterization of a stable non-cyclic bis(amino)arsenium cation

230. Rosenstengel K, Schulz A, Niehaus O, Janka O, Poettgen R, and **Villingner A** EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, **2018**, *2018*, 778-790. Binary Polyazides of Cerium and Gadolinium.

231. **Schulz A** DALTON TRANSACTIONS, **2018**, *47*, 12827-12837. Group 15 biradicals: synthesis and reactivity of cyclobutane-1,3-diy and cyclopentane-1,3-diy analogues.

232. Trung HD, Kosslick H, Muhammad R, Otaibi RA, **Thanh SL**, and Schulz A VIETNAM JOURNAL OF CATALYSIS AND ADSORPTION, **2018**, *7*, 58-64. Acidic modifying of natural zeolite as catalyst for etherification in green chemistry.

233. Sawall M, Schmode S, Schroeder H, Ludwig R, and **Neymeyr K** RSC ADVANCES, **2018**, *8*, 9922-9932. A chemometric study in the area of feasible solution of an acid-base titration of N-methyl-6-oxyquinolone.

234. Sawall M, von Harbou E, Moog A, Behrens R, Schroeder H, Simoneau J, Steimers E, and **Neymeyr K** JOURNAL OF MAGNETIC RESONANCE, **2018**, *289*, 132-141. Multi-objective optimization for an automated and simultaneous phase and baseline correction of NMR spectral data.

235. Sawall M, Moog A, Kubis C, Schroeder H, Selent D, Franke R, Braeher A, Boerner A, and **Neymeyr K** JOURNAL OF CHEMOMETRICS, **2018**, *32*, Simultaneous construction of dual Borgen plots. II: Algorithmic enhancement for applications to noisy spectral data.

236. **Neymeyr K**, and Sawall M SIAM JOURNAL ON MATRIX ANALYSIS AND APPLICATIONS, **2018**, *39*, 1049-1069. On the Set of Solutions of the Non-negative Matrix Factorization Problem.

237. Fischer F, and **Hapke M** EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, **2018**, *2018*, 3193-3201. Air-Stable CpCol-Phosphite-Fumarate Precatalyst in Cyclization Reactions: Comparing Different Methods of Energy Supply.

238. Trommer V, Fischer F, and **Hapke M** MONATSCHEFTE FÜR CHEMIE - CHEMICAL MONTHLY, **2018**, *149*, 755-763. Novel naphthylpyridines from cobalt-catalyzed cyclotrimerization of a chiral diyne.

239. Hernandez LW, Kloeckner U, **Pospech J**, Hauss L, and Sarlah D JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, **2018**, *140*, 4503-4507. Nickel-Catalyzed Dearomative trans-1,2-Carboamination.

240. Petrosyan A, Hauptmann R, and **Pospech J** EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, **2018**, *2018*, 5237-5252. Heteroarene N-Oxides as Oxygen Source in Organic Reactions.

241. **Hering-Junghans C** ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, **2018**, *57*, 6738-6740. Metal-Free Nitrogen Fixation at Boron.

242. Schumann A, and **Hering-Junghans C** EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY, **2018**, *2018*, 2584-2588. NHO to aNHC Isomerization at a Pd⁰-Center.

243. Jost U, **Abronina PI**, Zinin AI, **Michalik D**, Kragl U, Kondakov NN, Chizov AO, Torgov VI, and **Kononov LO** RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN, INTERNATIONAL EDITION, **2018**, *67*, 2297-2306. New approaches to analogs of α-linked galactosylceramides based on functionalized serinol.

244. Lopes CW, Cerrillo JL, Palomares AE, Rey F, and **Agostini G** PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, **2018**, *20*, 12700-12709. An in situ XAS study of the activation of precursor-dependent Pd nanoparticles.

Leibniz-Institut für Katalyse

Leibniz-Institut für Katalyse
(LIKAT Rostock)
Albert-Einstein-Straße 29A
18059 Rostock

Wissenschaftlicher Beirat Vorsitz: Prof. Dr. Robert Franke / Evonik Industries	Kuratorium Vorsitz: Waldemar Venohr / BM-MV	Mitgliederversammlung Vorsitz: Prof. Dr. Ralf Ludwig / Universität Rostock
Direktor Prof. Dr. Matthias Beller	Prof. Dr. Angelika Brückner	Prof. Dr. Johannes de Vries
Vorstand	Prof. Dr. Jennifer Strunk	Dr. Barbara Heller
		Sekretariat und Stab

Angewandte nachhaltige Katalyseprozesse		Innovative Methoden und Technologien in der Katalyse		Spezielle (metall)organische Synthesen und Katalysen		Service	
01 Prof. Matthias Beller	Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen Dr. J. G. de Vries	02 Prof. Angelika Brückner	Katalysator-entwicklung & Reaktions-technik Dr. D. Linke	03 Prof. Uwe Rosenthal	Bioinspirier-te Homo- & Heterogene Katalyse Prof. P. Kamer	Analytik PD Dr. W. Baumann	Verwaltung Dr. B. Heller
<ul style="list-style-type: none"> Organische Großchemikalien Übergangsmetall-katalysierte Synthesen von Fein-chemikalien Katalyse für Energie-technologien Redoxreaktionen Theorie der Katalyse 	<ul style="list-style-type: none"> Flüssigphasenoxidation Technologieorientierte Verfahren Anorganische Funktionsmaterialien 	<ul style="list-style-type: none"> Optische Spektroskopie und Thermanalyse Magnetische Resonanz- und Röntgenmethoden 	<ul style="list-style-type: none"> Hochdurchsatztechnologie Reaktionstechnik Reaktionsmechanismen 	<ul style="list-style-type: none"> Koordinationschemische Katalyse Katalyse früher Übergangsmetalle Katalyse später Übergangsmetalle Mechanismen der homogenen Katalyse 	<ul style="list-style-type: none"> Gasphasenoxidationen Oligomerisierungen 	<ul style="list-style-type: none"> Chromatographie EA ESCA IR MS NMR TEM UV/VIS XRD 	<ul style="list-style-type: none"> Recht und Personal Finanzen und Projektmanagement Informationstechnik
„Uni in Leibniz“ (Arbeitsgruppen aus der Universität)		Materialdesign Prof. A. Schulz		Numerische Analyse Prof. K. Neymeyr		Technik Andreas Schupp	
Polymerchemie Prof. U. Kragl		Organische Synthesen Prof. P. Langer		Schwingungsspektroskopie Prof. R. Ludwig		Cycloaddition Prof. M. Hapke	
Universität Rostock		Universität Rostock		Universität Linz			

Nachwuchsgruppen	Aktivierung kleiner Moleküle Dr. C. Hering-Junghans	Polymerchemie und Katalyse Dr. E. Mejia	NN
Katalytische Funktionalisierungen Dr. J. Pospech	Gleichstellung Ute von Zweydford	Betriebsrat Claudia Ziehe	Datenschutz Dr. Thomas Schareina
Ombudsperson PD Wolfgang Baumann	Tel.: 0381 1281-0 · Fax: 0381 1281-5000 · E-Mail: info@catalysis.de · Berlin Büro: Volmerstrasse 7 B · 12489 Berlin · Tel.: 030 6392-4028		
	04 / 2019		



Leibniz-Institut für
Katalyse e.V.
(LIKAT Rostock)

Albert-Einstein-Straße 29 a
18059 Rostock

Tel.: +49 381 1281 0
Fax: +49 381 1281 5000
www.catalysis.de

