



Leibniz-Institut für Katalyse

LIKAT Rostock



IMPRESSUM:

HERAUSGEBER:

Leibniz-Institut für Katalyse e. V.
LIKAT Rostock
Albert-Einstein-Straße 29 A
18059 Rostock
www.catalysis.de
Tel.: +49 381 1281-279

REDAKTION:

Dr. Martha Höhne
Tel.: +49 381 1281-382
martha.hoehne@catalysis.de

FOTOS:

fotoagentur nordlicht, LIKAT Rostock

VORWORT

DIE GLOBALEN HERAUSFORDERUNGEN IM BLICK

Katalysatoren bringen chemische Reaktionspartner auf Trab: sie kontrollieren und beschleunigen so nahezu alle chemischen und biochemischen Prozesse. Katalysatoren erhöhen die Ausbeute und vermeiden Nebenprodukte, indem sie Ausgangsstoffen auf molekularer Ebene ermöglichen, spezifisch und selektiv zu reagieren. Kurz & gut: Katalyse kann in hohem Maße Ressourcen und Umwelt schonen. Und sie ist die Schlüsseltechnologie für die globale wirtschaftliche Umstellung auf nachwachsende Rohstoffe und erneuerbare Energie.

Das Leibniz-Institut für Katalyse in Rostock, LIKAT, erkundet die Phänomene der Katalyse seit fast 70 Jahren von den Grundlagen her und entwickelt gemeinsam mit der Industrie innovative Lösungen. Mit ihren Themen nehmen Forscherinnen und Forscher am LIKAT große Ziele der Weltgemeinschaft in den Blick: klimaneutrale Gesellschaft, sichere Ernährungslage, Bewahrung der natürlichen Umwelt, Schutz vor Pandemien. Unsere Projekte sind Teil internationaler und nationaler Vorhaben, wie der EU-Wasserstoffstrategie und der BMBF-Initiative „Wasserstoffrepublik Deutschland“. Und sie legen die Grundlagen für eine neue, eine „grüne“ Chemie.

So zählt zu den Forschungs-Highlights im Berichtszeitraum ein Verfahren für Polymere auf Bio-Basis zur Erzeugung des Kunststoffes PEF, einer nachhaltigen Alternative zum PET. Zu den Highlights zählen ebenso katalytische Lösungen für die ökologisch sinnvolle Erzeugung von Plattform-Chemikalien und Grundstoffen, z. B. aus nachwachsenden Rohstoffen und Bioabfällen oder mittels CO₂ aus der Luft sowie Sonnenlicht und Photokatalyse (PROPHECY UND PRODEGY). Zu nennen wären neue Katalysatoren und Bausteine im zukunftssträchtigen Bereich der Fluor-Chemie. Und auf dem Feld der künstlichen Metallo-Enzyme, einem Hotspot der Forschung, bauen wir derzeit unsere Expertise aus (COMBIOCAT).

Im anwendungsnahen Bereich sind es z. B. Verfahren für den Ersatz teurer Edelmetall-Katalysatoren in der Pharmaindustrie und für den Abbau von Schadstoffen im Abwasser. Mit einem neuen Verfahren aus unserem Hause im Rahmen des Verbundprojekts METHA-CYCLE gelingt erstmals die Kopplung von Windkraft, Elektrolyse und CO₂-basierter Methanolsynthese, was vor allem in ländli-



Dr. Barbara Heller, kaufmännische Direktorin,
und Prof. Dr. Matthias Beller, wissenschaftlicher Direktor.

chen Regionen die Speicherung von Wasserstoff für die bedarfsgerechte Stromerzeugung ermöglicht.

Unsere Forschung führte im Berichtszeitraum zu gut drei Dutzend Patenten. Etwa ein Drittel unseres Haushaltes erwirtschaften wir mit erfolgreicher Einwerbung von kompetitiven Drittmitteln, etwa durch Industriekooperation und aus öffentlichen Förderprogrammen.

Als Quellen seien zwei genannt: Unsere Expertise von sieben Jahrzehnten Katalysatorforschung am Standort Rostock und unsere fast 300 Instituts-Angehörigen – gleichviel ob in Forschung, Werkstatt und Verwaltung, ob als Fachkraft, Professorin oder Promovierender und gleichviel welcher Hautfarbe und Nation. Gerade in der schwierigen Zeit der Corona-Pandemie leisten sie Großartiges. Der Erfolg des LIKAT gründet sich auch auf unsere Bereitschaft, uns selbst „in Trab“ zu halten und Grenzen zu überwinden – zwischen Disziplinen, zwischen Theorie und Anwendung, zwischen heterogener und homogener Katalyse. Und schließlich zwischen den einzelnen Forschungsbereichen der bisherigen Institutsstruktur, die wir durch eine Matrixstruktur mit nunmehr sieben Themenfeldern ergänzt haben.

Barbara Heller 

Barbara Heller

Matthias Beller

BLICK INS HEFT

8

IM ÜBERBLICK

Das LIKAT durch die Jahre 2019|2020

12

FORSCHUNGSSTRUKTUR

Auf dem Weg zu einer Matrixstruktur

14

THEMENFELDER

Vorstellung der Themenfelder mit repräsentativen Projekten (Übersicht S. 8)

57

THEMENGRUPPEN

Alle Forschungsgruppen im Überblick (Übersicht S. 8)

100

ANALYTIK

Expertise & Methoden

105

AUS DER PRESSE

Highlights aus der Forschung

118

LIKAT IN ZAHLEN

119

GLEICHSTELLUNG





120

MATRIXSTRUKTUR

121

ORGANISATION

122

ABSCHLÜSSE

124

PUBLIKATIONEN

Alle Veröffentlichungen 2019 | 2020

THEMENFELDER & PROJEKTE



TF 01 Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen



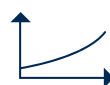
14

Einfluss von V und M auf die Funktionsweise von $\text{VO}_x/\text{Ce}_{1-x}\text{MxO}_{2-6}$ -
Katalysatoren in der NH_3 -SCR von NO_x bei niedriger Temperatur
Eisen-basierte Katalysatoren für die Umwandlung von CO_2 in höhere
Kohlenwasserstoffe unter dynamischen Bedingungen

16

18

TF 02 Kinetik, Theorie & Mechanismen



20

Entwicklung alternativer Katalysatoren für die nichtoxidative
Dehydrierung von Propan zu Propen
Theorie der Katalyse

22

24

TF 03 Reaktionstechnik & Implementierung



26

Untersuchung des Reaktionsschemas der Reaktion von Ethylen zu Propen
mittels isotoopenmarkierter Reaktanden
Hydrogenolyse von Tetrahydrofurfurylalkohol zu 1,5-Pentandiol
in einem kontinuierlichen Mikroreaktor

28

30



TF 04 Erneuerbare Rohstoffe



32

Klebstoff aus Holz
Nachhaltige Lösungen für grüne Polymere: der Fall des PEF

34

36

TF 05 Energie & Umwelt



38

Emission von HCN aus Formaldehyd während der selektiven katalytischen Reduktion
von NO_x mit NH_3 an verschiedenen V_2O_5 - WO_3 - TiO_2 -Katalysatoren
PROPHÉCY und PRODIGY: Prozesskonzepte und Prozessentwicklung in der
Gas-Feststoff Photokatalyse für die Reduktion von CO_2

40

42

TF 06 Effizientere Prozesse



44

Effiziente Palladium-katalysierte Carbonylierung von 1,3-Dienen:
Selektive Synthese von Adipaten und anderen aliphatischen Diestern
Entwicklung eines katalytischen Membranreaktors zur effizienten Produktion von
Methanol durch die Hydrierung von CO_2 mit regenerativem Wasserstoff in der Gasphase
an einem Heterogenkatalysator (Hythanol eCO_2)

46

48

TF 07 Neue Produkte & Verfahren



50

P(III)/P(V) Redox-Katalyse
Phosphordreiringe als Vorstufen für neuartige Liganden in Titanocen-Komplexen

52

54

THEMENGRUPPEN

Katalyse für Energietechnologien H. Junge	58	Organokatalyse T. Werner	77
Angewandte Carbonylierungen R. Jackstell	59	Reaktionsmechanismen E. Kondratenko	79
Theorie der Katalyse H. Jiao	60	Reaktionstechnik D. Linke	80
Nachhaltige Redoxreaktionen K. Junge	61	Hochdurchsatztechnologien U. Rodemerck	81
Homogene Katalyse für Life Sciences H. Neumann	62	Mikroverfahrenstechnik N. Steinfeldt	82
Synergie zwischen homogener & heterogener Katalyse J. Rajenahally	63	Photokatalytische Kohlendioxid-Reduktion J. Strunk, P. Peppel	83
Katalyse später Übergangsmetalle T. Beweries	65	Technologie-orientierte Verfahren U. Armbruster	84
Mechanismen der homogenen Katalyse D. Heller, H.-J. Drexler	66	Flüssigphasenoxidationen A. Köckritz	85
Katalyse früher Übergangsmetalle F. Reiß	67	Anorganische Funktionsmaterialien S. Wohlrab	86
Asymmetrische Hydrierung J. Holz	69	Aktivierung kleiner Moleküle C. Hering-Junghans	88
Katalyse zu Heterocyclen X.-F. Wu	70	Polymerchemie & Katalyse E. Mejía	89
Neue Hydroformylierungskatalysatoren D. Selent	71	Katalytische Funktionalisierungen J. Pospesch	90
Optische Spektroskopie & Thermoanalytische Methoden C. Kubis	72	Polymerchemie & Katalyse U. Kragl - Universität Rostock	93
Magnetische Resonanz- & Röntgenmethoden J. Rabeah	73	Organische Synthese P. Langer - Universität Rostock	94
Bioinspirierte Katalyse – „de novo“-Design von Übergangsmetallenzymen P. Kamer	74	Materialdesign A. Schulz - Universität Rostock	95
Oligomerisierungen – Rationales Design von Diphosphinliganden: ein Weg zu besseren Katalysatoren B. H. Müller	75	Schwingungsspektroskopie R. Ludwig - Universität Rostock	96
Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen & Plattformchemikalien S. Tin	76	Numerische Analyse K. Neymeyr - Universität Rostock	97
		Katalytische Cycloadditionen M. Hapke - Johannes Kepler Universität Linz	98

Februar

Thieme Chemistry Journal Award 2019 für Jola Pospesch

Dr. Jola Pospesch wurde mit dem "Thieme Chemistry Journal Award 2019" ausgezeichnet. Der Georg Thieme Verlag ehrt damit alljährlich „vielversprechende Juniorprofessoren am Beginn ihrer Karriere“. Aus Deutschland zählten 2019 sieben junge Forscher:innen zu den weltweit ermittelten Preisträgern.

Jola Pospesch ist die erste, die diesen Preis des Thieme-Verlages an das Leibniz-Institut für Katalyse nach Rostock holt.

April

Spiers Memorial Award für Matthias Beller

Prof. Matthias Beller wurde bei der „Artificial Photosynthesis Faraday Discussion“ vom 25.-27. März 2019 in Cambridge mit dem Spiers Memorial Award 2019 für die Entwicklung angewandter homogener und heterogener Katalysatoren für nachhaltige chemische Umsetzungen geehrt. Der Spiers Memorial Award wird an Personen verliehen, die sich auf dem Gebiet der Faraday Discussion besonders verdient gemacht hat. Dabei handelt es sich um einzigartige internationale Diskussionsveranstaltungen, die sich mit aktuellen und sich schnell entwickelnden Bereichen der Chemie sowie deren Schnittstellen zu anderen wissenschaftlichen Disziplinen befassen.

Mai

3D-Druck für die ISS: Rostocker beim weltweit größten Jugend-Wissenschaftswettbewerb in Arizona

Die Bundessieger des Wettbewerbs „Jugend forscht“ 2018 kommen aus Rostock und nahmen vom 12. bis 17. Mai mit ihrem Projekt am weltweit größten vorakademischen Wissenschaftswettbewerb, der 70. Intel ISEF, in Arizona (USA) teil. Am Leibniz-Institut für Katalyse haben sich Lara Neubert und Adrian Schorowsky darauf vorbereitet. Sie untersuchten dort im Labor die Herstellung eines Rohstoffs aus Verpackungsmüll für den 3D-Druck an Bord der Internationalen Raumstation ISS. Bei der Versorgung der ISS fällt jede Menge Verpackungsmüll an Bord an. Bisher lässt man diesen Kunststoff in der Erdatmosphäre verglühen, wobei er sich nach ihren Erkenntnissen nutzen lässt.

Mai

Rui Sang erhält "Chinese Government Award for Outstanding Self-financed Students Abroad"

Rui Sang, Doktorand in der Themengruppe „Angewandte Carbonylierungen“ (geleitet von Dr. Ralf Jackstell) im Bereich Angewandte Homogenkatalyse (Prof. Matthias Beller) wurde mit dem „2018 Chinese Government Award for Outstanding Self-financed Students Abroad“ ausgezeichnet. Die Auszeichnung wird jährlich an Chinesische Doktoranden für ihre außerordentlichen Leistungen vergeben. Der Award zählt zu den höchsten Auszeichnungen der Chinesischen Regierung für Doktorand:innen, die außerhalb Chinas studieren und nicht durch ein Stipendium der Chinesischen Regierung gefördert werden.



März

LIKAT im mitteldeutschen Netzwerk „4chiral“

Das Leibniz-Institut für Katalyse konnte sein Netzwerk um einen wichtigen Kooperationspartner ausbauen und ist nun Mitglied im mitteldeutschen Netzwerk „4chiral“. „Das primäre Ziel der Netzwerkpartner ist, gemeinsam das stark expandierende Gebiet der organischen Feinsynthese zu bearbeiten und hier präsent zu sein.“ Ein Forschungsfokus am LIKAT liegt in der Entwicklung katalysierter Prozesse zur Synthese von Feinchemikalien.

April

1,1 Mio EURO für neuen Wissenschaftscampus in Rostock und Greifswald

Anfang April 2019 entschied die Leibniz-Gemeinschaft, deutschlandweit sechs neue Leibniz-WissenschaftsCampi zu fördern. Dem Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT) gelang es, gemeinsam mit dem Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. (INP) in Greifswald und den Universitäten Greifswald und Rostock, den Wissenschaftscampus ComBioCat nach Mecklenburg-Vorpommern zu holen. Die beteiligten Forscher:innen werden nach Lösungen für eine der großen gesellschaftlichen Herausforderungen suchen: dem Wandel von fossilen Ressourcen zu nachwachsenden Rohstoffen für die Herstellung von Chemikalien und Energieträgern. Schlüsseltechnologie ist dabei die Katalyse.

Mai

Esteban Mejia erhielt Stipendium für die Teilnahme an der „Bürgenstock Konferenz“

Dr. Esteban Mejia, Nachwuchswissenschaftler am LIKAT, ist einer von 15 jungen Wissenschaftler:innen, die mit dem begehrten Stipendium ausgezeichnet wurden. Die Stipendien werden durch führende Forscher:innen für wissenschaftliche Exzellenz und Vielfalt vergeben.

Die „SCS Conference on Stereochemistry“ oder auch „Bürgenstock Konferenz“ findet jährlich in Brunnen (Schweiz) statt und bringt junge und etablierte Wissenschaftler zum interdisziplinären Austausch zusammen.

Juni

Drittes Alumni-Treffen am LIKAT

Am 27. und 28. Juni fand das dritte Alumni-Treffen statt, zu dem ein gutes Dutzend LIKAT-Absolventen begrüßt werden konnten. Nach kurzen Berichten über ihre aktuelle Position und Aufgaben berichteten Sie kurz über ihren Werdegang nach Verlassen des LIKAT. Das Interesse war nicht nur auf Seiten der Absolventen sehr groß. Auch die Doktorand:innen und Postdoktorand:innen nahmen die Chance zahlreich wahr, um sich mit den Alumni auszutauschen und von ihren Erfahrungen zu profitieren. Zusätzlich unterstützen einige Alumni potenzielle LIKAT-Absolventen im Rahmen eines Mentoring-Programms beim Start in das Berufsleben.

Juni

Rostocks Eleven

Jacob Schneidewind, Doktorand in der Themengruppe „Katalyse für Energietechnologien“, vertrat das LIKAT beim alljährlichen Wettbewerb „Rostock's 11“. Unter dem Aspekt der Wissenschaftskommunikation bietet er elf Nachwuchswissenschaftler:innen aus den elf Wissenschaftseinrichtungen Rostocks die Chance, ihre Forschungsprojekte einem nichtwissenschaftlichen Publikum von elf Journalist:innen vorzustellen.

Oktober

Baubeginn des „Zero Carbon“ Transfer-Technikums

Im Oktober ist Baubeginn für das Transfer-Technikum „ZeroCarbon-Catalysis“ am LIKAT. Das institutseigene Technikum soll durch die hauseigene Pilotierung der Forschungsergebnisse den Transfer von innovativen Laboregebnissen aus der Katalyseforschung für KMU's und nicht-chemiespezifische Anwenderindustrien vereinfachen, die selbst keine entsprechenden Möglichkeiten besitzen.

November

„Wippengespräch“ mit Matthias Beller

Kluge Köpfe diskutieren über Klimawandel: Unter dem Motto „Globale Probleme auch global lösen“ lud die Universität Rostock, zum „Wippengespräch“ ins Konrad-Zuse-Haus. Verschiedene Experten aus Wissenschaft, Wirtschaft und Politik führen eine „ausgewogene“ Diskussion zum kontroversen aber aktuellen Thema „Wie und zu welchem Preis können wir die anthropogenen Einflüsse auf das Klima stoppen?“. Unter den Repräsentanten der Wissenschaft nahm Herr Prof. Matthias Beller an dieser Veranstaltung teil.

November

Highly Cited Researchers

Mit Dr. Kathrin Junge und Prof. Dr. Matthias Beller sind zwei Forscher des LIKAT auf der Highly Cited Researcher-Liste 2019, die seit 2002 jährlich von der Web of Science Group, einem Unternehmen von Clarivate Analytics veröffentlicht wird. Die Liste würdigt Wissenschaftler, die mehrere wissenschaftliche Arbeiten produziert haben und deren Veröffentlichungen unter den ersten 1 % der veröffentlichten Zitate in ihrem Fachbereich sind, was einen signifikanten Forschungseinfluss nachweist. 2019 werden insgesamt 327 deutsche Forscher gelistet, 16 davon im Bereich der Chemie. Unter ihnen ist Frau Dr. Kathrin Junge die einzige Frau.



August

S1-Labor nimmt seinen Betrieb auf

Im Rahmen des LeibnizCampus ComBioCat wurde am LIKAT ein S1-Sicherheitslabor aufgebaut. Die Wissenschaftler:innen im Bereich „Bioinspirierte Homogenkatalyse“ von Prof. Paul Kamer können nun ihre Forschungsarbeiten, die das Anlegen von Zellkulturen für die Produktion der Proteine sowie deren Ernte, gentechnische Veränderung und Reinigung, das sterile Arbeiten nach den gesetzlichen Vorgaben der gentechnischen Schutzverordnung erfordern, aufnehmen.

Oktober

Startschuss für den neuen Leibniz Campus „ComBioCat“

Als eine der vier Partnerinstitutionen des ComBioCat nehmen die Beteiligten am LIKAT offiziell ihre Forschungsarbeiten auf. Durch die Zusammenarbeit aller Katalysedisziplinen hat die Katalyse als Schlüsseltechnologie das Potenzial, Lösungen für die Herausforderungen des 21. Jahrhunderts zu liefern: Der Wandel von fossilen Ressourcen zu nachwachsenden Rohstoffen für die Herstellung von Chemikalien und Energieträgern. Bisher unzugängliche Biomasse soll nutzbar gemacht und Katalysatorsysteme für die nachhaltige Chemikalien- und Energieerzeugung zu entwickelt werden.



November

Auszeichnungen für Lars Longwitz und Fabian Reiß

P-Campus-Publikationspreis für Lars Longwitz

Im Rahmen des P-Campus Symposiums am 12./13.11.2019 am IOW in Warnemünde erhielt Lars Longwitz, aus der Gruppe von PD Dr. Thomas Werner, einen der P-Campus-Publikationspreise. Voraussetzung für die mit 300 € dotierte Auszeichnung ist die Interdisziplinarität des Projekts innerhalb des P-Campus. Die Publikation muss demzufolge von mindestens zwei Autoren aus unterschiedlichen Institutionen des P-Campus stammen.

Posterpreis für Fabian Reiß

Dr. Fabian Reiß, Themenleiter „Katalyse früher Übergangsmetalle“ wurde auf der Tagung „Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers 2019“ (INEOS, 18. - 22. November) in Moskau mit dem „Best Poster Award“ ausgezeichnet.

Januar

Ehrenmitgliedschaft der „Chinese Chemical Society“ für Prof. Matthias Beller

Die „Chinese Chemical Society“ (CCS) nimmt Prof. Matthias Beller als Ehrenmitglied auf. Diese höchste Auszeichnung der CCS wird ausschließlich an die 100 angesehensten Chemiker der Welt verliehen. Voraussetzung für eine Ehrenmitgliedschaft seien „bedeutende Beiträge zur Förderung der Chemie und der Entwicklung der chinesischen Chemie und Gesellschaft“, so im Brief der CCS.

Angelika Brückner in der GDCh Vorstand gewählt

Für die Amtsperiode 2020 – 2023 wurde Frau Prof. Angelika Brückner in den Vorstand der „Gesellschaft Deutscher Chemiker“ (GDCh) gewählt.

April

Klaus Tschira Boost Fund für Christian Hering-Junghans

Die Klaus Tschira Stiftung und die German Scholars Organization e.V. wählte erstmals junge Forschende aus, die mit dem Klaus Tschira Boost Fund unterstützt werden. In den folgenden zwei Jahren erhalten, neben Dr. Christian Hering-Junghans, zehn weitere Nachwuchswissenschaftler Fördermittel für ihre Projekte. Das Programm richtet sich an exzellente Wissenschaftler:innen der Naturwissenschaften, Mathematik und Informatik.

Juni

Drittmittelerfolge und Digitalisierung: NFDI4Cat - Forschungsdatenschätze werden verfügbar, Digitalisierung der Wissenschaft

In der ersten von drei Auszeichnungsrunden profitiert das Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT) in Rostock und die Universitäten Rostock und Greifswald als bedeutender Teil der katalyserelevanten Wissenschaften von dem 90 Mio Euro-Projekt des BMBF zur Digitalisierung der Wissenschaft. Das neue Projekt fördert die Digitalisierung in zentralen Wissenschaftsbereichen mit dem Ziel, wichtige Forschungsdaten der beteiligten Partner zu vernetzen und breiter verfügbar zu machen. Neben dem LIKAT werden die Universitäten in Rostock und Greifswald als Teil des NFDI4Cat mit etwa 2 Mio Euro für die nächsten 5 Jahre unterstützt.

Juli

Virtuelles Poster-Event via Twitter: Preis für Master Student am Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT)

Alternativen sind gefragt: Aufgrund von COVID-19 fielen so gut wie alle Veranstaltungen aus, in denen Menschen direkt aufeinander treffen. Um auch in der Wissenschaft den wichtigen Austausch unter Forschenden zu erhalten, veranstaltete das Canadian Institute of Chemistry (CIC) auf Twitter ein 48stündiges Posterevent, an dem insgesamt 166 Wissenschaftler aus über 20 Nationen teilnahmen. Auch Jan-Erik Siewert, Masterstudent in der Nachwuchsgruppe „Aktivierung kleiner Moleküle“ von Dr. Christian Hering-Junghans, nahm mit seinen Arbeiten aus Methoden- und Forschungspraktikum am GiDW (Global Inorganic Discussion Weekdays) Posterevent teil.



März/April

„Forschung geht weiter“ – Signal aus dem Chemielabor

Das Rostocker Leibniz-Institut für Katalyse in Rostock hielt seinen Forschungsbetrieb trotz Lockdowns aufrecht. Auch wenn die durch das neue Coronavirus verursachte Erkrankung Covid-19 Vorstand und Belegschaft logistisch herausforderte, liefen in den Labors die Experimente weiter. Strenge Hygienevorschriften und größtmögliche Flexibilität in Hinblick auf Arbeitszeiten und Mobiles Arbeiten ermöglichten die Aufrechterhaltung der Forschungsarbeiten. Zudem wurden junge Eltern individuell unterstützt, um daheim ihre Kinder betreuen zu können.



Mai

Transfer in Politik und Gesellschaft - Leibniz im Bundestag

Im Rahmen dieses Leibniz-Formats fanden Prof. Dr. Jennifer Strunk (Bereichsleiterin „Heterogene Photokatalyse“) und Norbert Altenkamp (CDU, Direktmandat Main-Taunus-Kreis) zueinander – in diesem Jahr virtuell. Sie sprachen über das Thema „Recyclen statt Emittieren: Kohlendioxid mit Hilfe erneuerbarer Energien in die chemische Produktion rückführen“. Das Leibniz-Format ist ein gutes Beispiel für gelungene Wissenschaftskommunikation an der Schnittstelle von Politik und Forschung. Neben neuen Impulsen für beide Seiten wächst durch den Dialog auch Verständnis füreinander.

Juni

P-Campus startet in zweite Förderphase

Die P-Forschung im Netzwerk des LeibnizForschungscampus „P-Campus“ ist bis Jahr 2023 gesichert. Die zweite Förderphase wurde in einem Kooperationsvertrag zwischen Leibniz-Gemeinschaft, dem Land Mecklenburg-Vorpommern und der Universität Rostock sichergestellt.



September

Angelika Brückner in Beirat der Karl-Ziegler-Stiftung berufen

Frau Prof. Angelika Brückner, LIKAT-Vorstandsmitglied und Bereichsleiterin „Katalytische in situ-Studien“, wurde vom Vorstand der GDCh in den Beirat der Karl-Ziegler-Stiftung berufen. Ihre Amtszeit beginnt am 1. Januar 2021. Der Beirat der Stiftung wird den nächsten Preisträger oder die nächste Preisträgerin im Frühjahr 2021 auswählen.

September

Green Talents am LIKAT

Junge wissenschaftliche Visionäre, die 25 Gewinner:innen des Green Talents-Wettbewerbs des BMBF, machten virtuell Station im LIKAT. Ausgezeichnet wurden sie für ihre herausragende Forschung auf dem Thema Nachhaltigkeit. Ihre Themen reichen von Klimawandel bis zu neuen Energiesystemen, die auch am LIKAT das Forschungsprogramm bestimmen.

Wenn auch 2020 nur online: die Stationen des *Science Forums* bieten den Nachwuchsforschenden gute Gelegenheit, Kontakte für Kooperationen und für einen künftigen Forschungsaufenthalt in Deutschland zu knüpfen. Diese Aufenthalte der Green Talents werden vom BMBF für ein drei Monate gefördert

Oktober

Evgenii Kondratenko erhält außerplanmäßige Professur

PD Dr. Evgenii Kondratenko, Themenleiter der Forschungsgruppe „Reaktionsmechanismen“, erhält von der Universität Rostock eine außerplanmäßige Professur. In seiner Forschung widmet er sich seit vielen Jahren der detaillierten Analyse chemischer Prozesse.



November

Ehrung - Highly Cited Researchers 2020

Im Jahr 2020 schafften es Dr. Kathrin Junge und Prof. Dr. Matthias Beller erneut auf der Highly Cited Researcher-Liste 2020. Sie würdigt Wissenschaftler:innen, deren Veröffentlichungen unter den ersten 1 % der veröffentlichten Zitate in ihrem Fachbereich sind. Insgesamt wurden in diesem Jahr nur 14 deutsche Chemiker ausgezeichnet, darunter Frau Dr. Junge als einzige Frau im Fachgebiet Chemie.

Dezember

Bester Masterabsolvent im Fach Chemie: Fakultätspreis der MNF geht an Jan-Erik Siewert

M.Sc. Jan-Erik wurde mit dem Fakultätspreis der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock (MNF) als bester Masterabsolvent des Instituts für Chemie 2020 ausgezeichnet. Seine Masterarbeit verfasste er zum Thema „DFT-Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktionen von Phosphor-Witig-Reagenzien mit N-Heterozyklischen Carbenen und N-Heterozyklischen Olefinen“ unter Betreuung von Nachwuchsgruppenleiter Dr. Christian Hering-Junhans und Prof. Johannes de Vries.



Oktober

Kick-Off-Symposium für LeibnizCampus ComBioCat

Am 13. Oktober fand in Rostock das erste „ComBioCat Symposium“ statt. Trotz strenger Corona-Vorschriften hatten alle Doktorand:innen die Chance, sich zu vernetzen sowie erste Forschungsergebnisse zu präsentieren und diskutieren.

Gleichstellung und Chancengleichheit – LIKAT erhält TEQ-Prädikat zum 4ten Mal in Folge

Das LIKAT ist zum vierten Mal in Folge mit dem „Total E-Quality“-Prädikat ausgezeichnet worden. In der Jurybegründung wurde hervorgehoben, dass die Gleichstellungspolitik am Leibniz-Institut für Katalyse seit vielen Jahren fest integriert und institutionalisiert ist.



November

Matthias Beller erneut Vizepräsident und Vorstandsmitglied der Leibniz-Gemeinschaft

Prof. Dr. Matthias Beller wurde auf der Leibniz-Jahrestagung am 26.11.2020 erneut in den Vorstand und als Vizepräsident der Leibniz-Gemeinschaft gewählt.

Prof. Paul C. J. Kamer

Das LIKAT trauert um Paul Kamer, einen exzellenten Forscher und Hochschullehrer, einen Vordenker seines Fachs. Sein Tod erschütterte uns, seine Kolleginnen und Kollegen, zutiefst. Paul Kamers außerordentlich ertragreiche Forschung schlug sich in rund 250 vielzitierten Publikationen und einer Reihe von Patenten nieder. Er war Mitherausgeber von CATALYSIS SCIENCE AND TECHNOLOGY und Gastprofessor an Universitäten in Mailand, Eindhoven, Tarragona, Amsterdam und am Caltech.

November

Erfolgreiche Auditierung am LIKAT

Als Beratungsgremium bewertet der Wissenschaftlicher Beirat die wissenschaftlichen Leistungen der Leibniz-Einrichtungen. Von großer Bedeutung sind die Audits, in deren Rahmen wissenschaftliche Qualität sowie Fragen der weiteren strukturellen Entwicklung und Ausrichtung eine Rolle spielen. Das für den Sommer 2020 angesetzte Audit für das LIKAT wurde coronabedingt auf den 30. November verschoben und virtuell durchgeführt. Der wissenschaftliche Beirat bewertet das Audit in allen Belangen als herausragend.

Dezember

Erfolgreiche Habilitation von Esteban Mejia

Am 16.12. verteidigte Esteban Mejia, Nachwuchsgruppenleiter „Polymerchemie & Katalyse“ erfolgreich seine Habilitation. In der Arbeitsgruppe von Prof. Udo Kragl behauptete er sich als erfolgreicher und kreativer Nachwuchsforscher und Gruppenleiter.

Forschungsstruktur

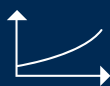
THEMENFELDER



TF 01

Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen

Angelika Brückner, Wolfgang Baumann (stellv.)



TF 02

Kinetik, Theorie & Mechanismen

Evgenii Kondratenko, Haijun Jiao (stellv.)



TF 03

Reaktionstechnik & Implementierung

David Linke, Udo Armbruster (stellv.)



TF 04

Erneuerbare Rohstoffe

Johannes de Vries, Thomas Werner (stellv.)



TF 05

Energie & Umwelt

Jennifer Strunk, Henrik Junge (stellv.)



TF 06

Effizientere Prozesse

Sebastian Wohlrab, Bernd Müller (stellv.)



TF 07

Neue Produkte & Verfahren

Torsten Beweries, Christian Hering-Junghans (stellv.)

Auf dem Weg zu einer Matrixstruktur

Bisher war das LIKAT in drei Programmschwerpunkten organisiert, die aus mehreren Forschungsbereichen bestanden. Die operativen Forschungsarbeiten sind im Leibniz-Institut für Katalyse allerdings bereits seit vielen Jahren in Form einer Projektmatrixstruktur organisiert, in der Projekte mehreren Forschungsbereichen zugeordnet wurden.

Nicht die Auftrennung in die klassischen Bereiche der Katalyse – homogen und heterogen – sondern die Beantwortung wichtiger Forschungsfragen stehen im Vordergrund unseres Forschungsansatzes. Um diese operativen Forschungsarbeiten besser abbilden zu können, wird die ehemalige Programmbereichs-Struktur durch die sogenannte Matrixstruktur abgelöst und die Forschungsarbeiten bereichsübergreifend sogenannten *Themenfeldern (TF)* zugeordnet.

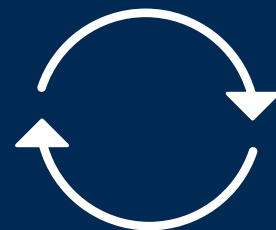
Ein bedeutendes Ziel dabei sind stärkere Synergieeffekte. Wenn alle Gruppen mit ihrer Expertise für alle sichtbar sind, finden sich schneller Möglichkeiten zur Zusammenarbeit. Grundsätzlich wird eine ganzheitliche Betrachtung des Phänomens Katalyse angestrebt. Das Institut wird so besser in die Lage versetzt, mit seinen Forschungsergebnissen wesentliche Beiträge zur Lösung der globalen „Grand Challenges“ des 21. Jahrhunderts, wie Gesundheit, Nachhaltigkeit, Energieversorgung oder Klimawandel beizutragen.

Insgesamt wurden sieben Themenfelder als zukunftsweisende Forschungsgebiete identifiziert, die von den bestehen Forschungsbereichen mit ihren einzelnen Arbeitsgruppen bearbeitet werden. Davon sind drei (*TF 01 – 03*) methodisch und vier (*TF 04 – 07*) stofflich ausgerichtet. Alle Themenfelder werden durch einen Sprecher und dessen Stellvertretung koordiniert.

Die Neuorganisation der einzelnen Themengruppen zu bereichsübergreifenden Themenfeldern fördert Transparenz und intensive Kommunikation zwischen allen Forschungsbereichen und Themengruppen. Ziel ist es, eine Informationskultur zu entwickeln, die einen effektiven Informationsaustausch auf allen Ebenen fördert: fachlich, organisatorisch, bei gemeinsamen Projekten und neuen gemeinsamen Antragsstellungen. Davon unangetastet bleibt die Gewährung von Forschungsfreiräumen für alle wissenschaftlichen Mitarbeiter:innen. Forscher:innen sind aufgefordert eigenständig Lösungen für existierende Projekte zu entwickeln bzw. neue Projektthemen vorzuschlagen. In eigens dafür eingerichteten *Explorativen Themen* besteht die Möglichkeit, Forschungsideen zu erkunden und flexibel auf aktuelle Probleme und Herausforderungen zu reagieren.

THEMENFELD 01

Prof. Angelika Brückner
PD Dr. Wolfgang Baumann



STRUKTUR-REAKTIVITÄTS- BEZIEHUNGEN

Im TF 01 werden moderne experimentelle Methoden als wesentliche Grundlage für ein wissenschaftsbasiertes Katalysatordesign etabliert und kombiniert. Dies umfasst die Entwicklung, Optimierung und Anwendung innovativer Methoden, Verfahren und Aufbauten zur Durchführung katalytischer Reaktionen und Katalysatorsynthesen. Ziel ist es, die Entwicklung neuer katalytischer Verfahren zu beschleunigen und bestehende Verfahren effizienter zu gestalten.

Ein Schwerpunkt liegt auf der Entwicklung neuer spektroskopischer Reaktionszellen, in denen verschiedene *in situ*- und *operando*-Methoden simultan gekoppelt werden können. Hervorzuheben ist die 5-in-1-Kopplung von FTIR-ATR/UV-Vis/EPR/EXAFS/XANES an einer Messstelle des Synchrotron Soleil bei Paris, die beispielsweise die Aufklärung komplexer Reaktionsmechanismen ermöglicht. Darüber hinaus wurde eine Niedertemperatur-FTIR-Zelle entwickelt, um exponierte Metallzentren auf der Oberfläche von Feststoffkatalysatoren durch Adsorption von Sondenmolekülen (NO, CO) zu analysieren.

Für die *operando*-Spektroskopie bei erhöhtem Druck bis zu 20 bar wurden neue experimentelle Lösungen entwickelt. Erwähnenswert sind hier die FTIR-spektroskopische Untersuchung der Fischer-Tropsch-Synthese mit CO₂ sowie die Kombination aus EPR-Spektroskopie und EXAFS/XANES für mechanistische Untersuchungen der homogenen Chrom-katalysierten Tetramерisierung von Ethylen.

Weitere Meilensteine auf dem Weg zu relevanten Reaktionsbedingungen bei *in situ*-Untersuchungen von Katalysatoren sind (i) die Installation eines neuen NAP-XPS Spektrometers (Near Ambient Pressure) am LIKAT und (ii) ein innovativer TEM-Aufbau mit speziellen Probenhaltern für *in situ*-Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen und Drücken an der interdisziplinären Fakultät „Life, Light & Matter“ der Universität Rostock (Mit-

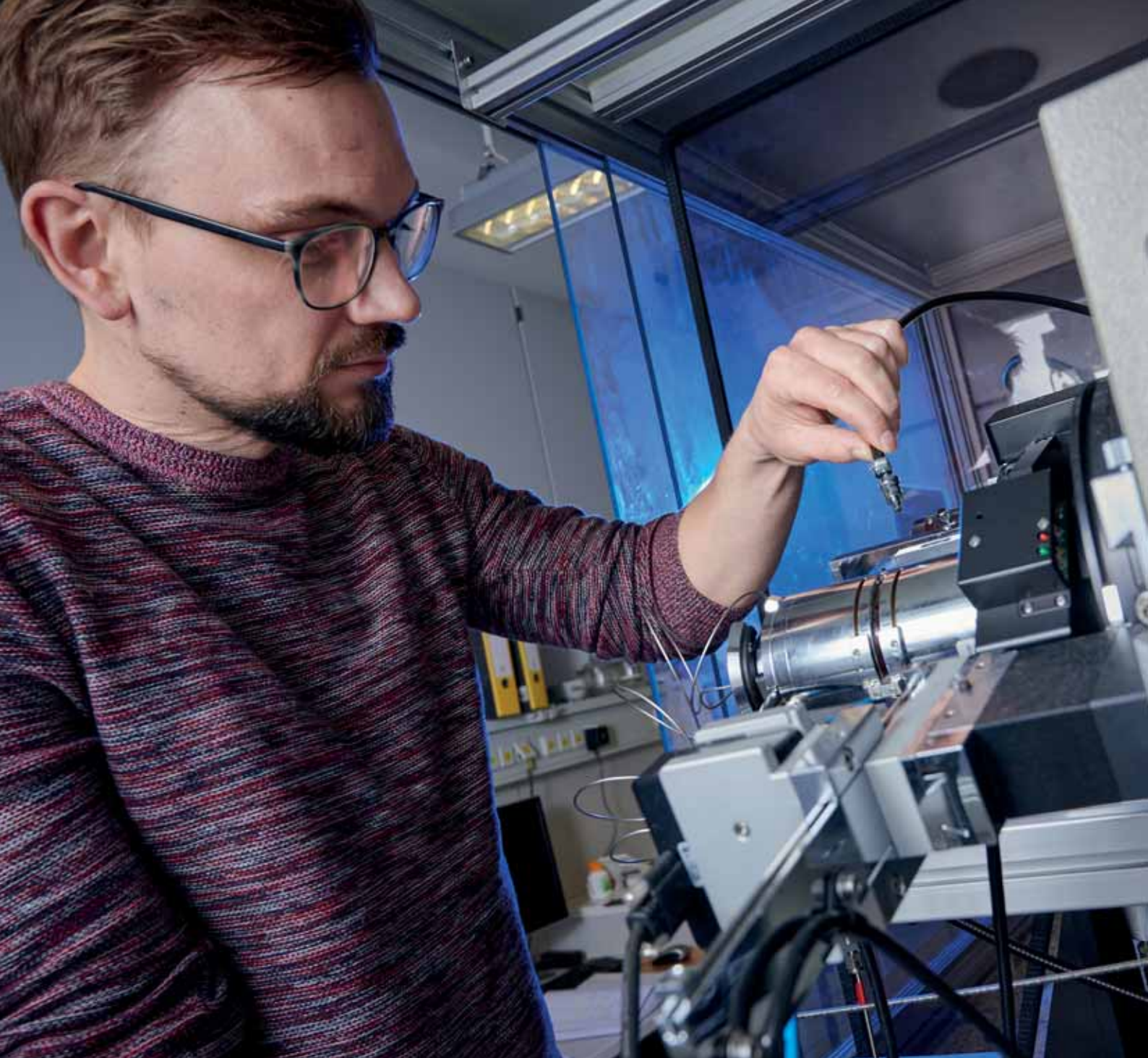
tel dafür wurden gemeinsam eingeworben). Die Messungen unter annähernd realen Bedingungen ermöglichen z. B. Rückschlüsse auf anzupassende Reaktionsbedingungen oder auch Katalysatorbeschaffenheit.

Das umfangreiche Instrumentarium von *operando*-Techniken wurde für das Monitoring von selektiven Oxidationen, Hydrierungen, photokatalytischen sowie umweltrelevanten Reaktionen wie der selektiven katalytischen Reduktion von NO_x (NH₃-SCR) und der photokatalytischen Ozonierung von organischen Verunreinigungen im Abwasser eingesetzt.

Ein sehr anschauliches Beispiel für die Zusammenarbeit verschiedener Gruppen in TF 01 ist die Entwicklung eines speziellen „Spin-Trapping“-Verfahrens in der TG „Magnetische Resonanz- und Röntgenmethoden“, das selektiv verschiedene Radikale unterscheiden kann. Mit Hilfe dieses Verfahrens können vorwiegend präparativ arbeitende Gruppen nachweisen, ob Reaktionen durch radikalische Mechanismen angetrieben werden.

Bei der Untersuchung struktureller und elektronischer Eigenschaften heterogener und homogener Photo- und Elektrokatalysatorsysteme in der CO₂-Reduktion, Wasserspaltung und Methanoxidation zeigte sich, dass bekannte aktive Zentren aus der thermischen Katalyse vergleichbare Aktivitäten in den neuartigen Reaktionsführungen besitzen können. Die Zusammenarbeit im TF 01 ermöglichte die genauere Untersuchung dieser Erkenntnisse in temperaturabhängigen UV-Vis- und Raman-Messungen und die Entschlüsselung der Zusammenhänge zwischen optischen, elektronischen und katalytischen Eigenschaften des Materials.

Künftig soll mit der Kombination von *operando*-FTIR-Spektroskopie und Kinetik sowie Chemo-metrie ein neuer experimenteller Vorstoß im Themenfeld gewagt werden.



THEMENGРУППEN

Nachhaltige Redoxreaktionen

Dr. Kathrin Junge

Optische Spektroskopie & Thermoanalyse

Dr. Christoph Kubis

Magnetische Resonanz- & Röntgenmethoden

Dr. Jabor Rabeah

Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen & Plattformchemikalien

Dr. Sergey Tin

Struktur-Wirk-Beziehungen

Prof. Jennifer Strunk

Reaktionsmechanismen

Prof. Evgenii Kondratenko

Katalyse später Übergangsmetalle

PD Dr. Torsten Beweries

Katalyse früher Übergangsmetalle

Dr. Fabian Reiß

Bioinspirierte Katalyse

Prof. Paul Kamer

Anorganische Funktionsmaterialien

Dr. Sebastian Wohlrab

Katalytische Funktionalisierungen

Dr. Jola Pospech

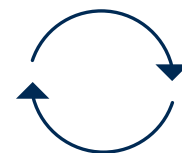
Aktivierung kleiner Moleküle

Dr. Christian Hering-Junghans

Katalytische Cycloadditionen

Prof. Marko Hapke - Johannes Kepler Univ. Linz

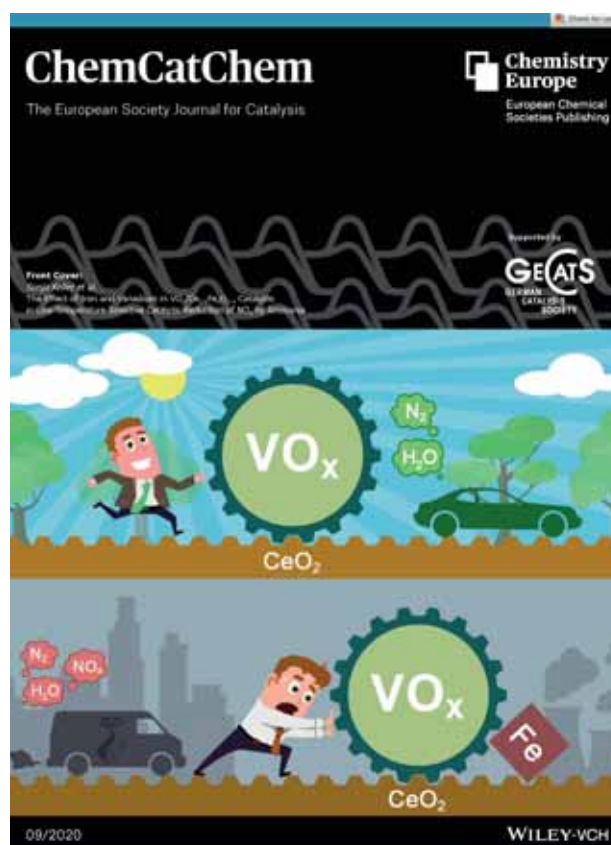
EINFLUSS VON V UND M AUF DIE FUNKTIONSWEISE VON $\text{VO}_y/\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ -KATALYSATOREN IN DER NH_3 -SCR VON NO_x BEI NIEDRIGER TEMPERATUR



ZUSAMMENFASSUNG: Die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO_x durch NH_3 ist von großer Bedeutung für die Abgasreinigung, doch gängige Katalysatoren wie V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 und Fe- oder Cu-haltige Zeolithe arbeiten effektiv nur zwischen 300 und 500 °C, was für die Anwendung in Diesel- und Magerverbrennungsmotoren zu hoch ist. Vielversprechende Kandidaten sind CeO_2 -basierte Katalysatoren, die aufgrund ihrer hohen Sauerstoffmobilität und interessanter Redox-Eigenschaften bereits weit unter 200 °C eine hohe Aktivität zeigen. Daher haben wir versucht, geträgerte $\text{VO}_y/\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ -Katalysatoren durch Dotierung mit Metallionen mit unterschiedlicher Wertigkeit und Redoxpotential zu verbessern. Diese Arbeit wurde in enger Kooperation zwischen den Arbeitsgruppen von U. Armbruster und J. Rabenau durchgeführt.

ZIELSETZUNG: Ziel war es, den Effekt des Ersatzes von Ce^{4+} -Gitterionen durch isovalente M^{4+} - (Zr, Ti, Mn) oder niedervalente M^{3+} -Ionen (Fe, Sb, Bi) mit unterschiedlichem Redoxpotential zu untersuchen. Während M^{4+} die Sauerstoffmobilität aufgrund der Gitterverzerrung, die durch den Radienunterschied von Ce^{4+} und M^{4+} verursacht wird, modifizieren sollten, wurde erwartet, dass der Einbau von M^{3+} Sauerstoffstellen erzeugt. Verschiedene Techniken wie DRIFTS-, EPR-, UV-vis- und XANES/EXAFS-Spektroskopie wurden im *operando*- oder *in situ*-Modus zusammen mit katalytischen Tests zur Aufklärung von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen und Mechanismen eingesetzt.

ERGEBNISSE: Nahezu vollständiger NO_x -Umsatz und N_2 -Selektivität wurden bei $T < 200^\circ\text{C}$ und hohen Durchflussraten mit $\text{VO}_y/\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M}^{4+} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Mn}$) erzielt^[1, 2]. Die hohe Aktivität resultiert aus der erhöhten Sauerstofftransportfähigkeit fester Lösungen des Typs $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$, von der gezeigt wurde, dass sie die Redoxaktivität der geträgerten VO_y -Spezies bestimmt. In festen $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ -Lösungen mit $\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Bi}, \text{Sb}$ folgt die katalytische Aktivität der V-freien Träger der Reihenfolge $\text{CeSb} > \text{CeFe} > \text{CeO}_2 > \text{CeBi}$ und korreliert mit der Bildung von Ce-O-Oberflächenspezies, die die in-



itiale NO-Oxidation fördern. $\text{VO}_y/\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ -Katalysatoren sind aktiver als entsprechende V-freie Träger, doch die Reihenfolge des NO_x -Umsatzes ($\text{VSbCe} > \text{VCe} > \text{VFeCe} > \text{VBiCe}$) wird durch die Effizienz des $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ -Redox-Shuttles bestimmt, die in $\text{VO}_y/\text{Ce}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{2-\delta}$ schneller ist als in VO_y/CeO_2 , aber niedriger, wenn $\text{M} = \text{Fe}$ und Bi .

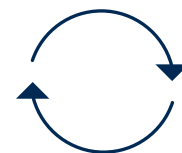
Die Aktivität der V-freien Träger wird durch eine Erhöhung der Brønsted-Azidität nach Behandlung mit $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_2$ -haltigem Feed erhöht, während für $\text{VO}_y/\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ kein positiver Effekt beobachtet wurde, da die Redox-Eigenschaften von VO_y gegenüber dem Einfluss der Oberflächenazidität dominieren.

AUSBLICK: Die gewonnenen Erkenntnisse über die Redoxeigenschaften von festen Lösungen des Typs $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ werden wir nun nutzen, um diese Materialien im Rahmen eines neuen, von der Leibniz-Gemeinschaft im „Pakt für Forschung“ geförderten Kooperationsprojektes für die gleichzeitige Absorption von CO_2 aus Luft und dessen selektive Umwandlung zu Methanol zu optimieren.

LITERATUR:

- [1] T. H. Vuong, J. Radnik, J. Rabeah, U. Bentrup, M. Schneider, H. Atia, U. Armbruster, W. Grünert, A. Brückner, *ACS Catal.* **2017**, 7, 1693-1705. Efficient $\text{VO}_x/\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ Catalysts for Low-Temperature NH_3 -SCR: Reaction Mechanism and Active Sites Assessed by in Situ/Operando Spectroscopy.
- [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. Synergistic effect of VO_x and MnO_x surface species for improved performance of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ catalysts in low-temperature NH_3 -SCR of NO.
- [3] S. Keller, G. Agostini, H. Antoni, C. R. Kreyenschulte, H. Atia, J. Rabeah, U. Bentrup, A. Brückner, *ChemCatChem* **2020**, 12, 2440-2451. The Effect of Iron and Vanadium in $\text{VO}_y/\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ Catalysts in Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia.

EISEN-BASIERTE KATALYSATOREN FÜR DIE UMWANDLUNG VON CO₂ IN HÖHERE KOHLENWASSERSTOFFE UNTER DYNAMISCHEN BEDINGUNGEN

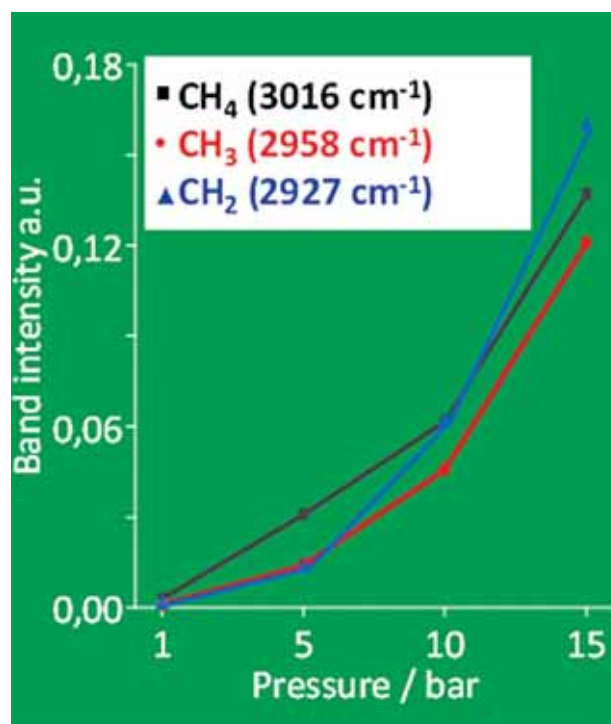


ZUSAMMENFASSUNG: Die Hydrierung von CO₂ zu höheren Kohlenwasserstoffen bietet einen nachhaltigen Weg zu wertvollen Chemikalien, wenn H₂ mit erneuerbarer Energie erzeugt wird. Da diese Energie nicht kontinuierlich zur Verfügung gestellt wird, sollten die eingesetzten Katalysatoren robust gegenüber Änderungen der Reaktionstemperatur und/oder der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches sein, ohne ihre gewünschte Leistung zu verlieren. Um diese Herausforderungen zu meistern, entwickeln wir Katalysatoren für den dynamischen Betrieb.

ZIELSETZUNG: Das Hauptziel dieses Projektes im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms SPP 2080 ist es, Grundlagen für die gezielte Entwicklung von Fe-basierten Katalysatoren für die Hydrierung von CO₂ zu höheren Kohlenwasserstoffen (CO₂-FT) mit geringer Selektivität zu CH₄ unter dynamischen Bedingungen zu erarbeiten. Insbesondere geht es um mechanistische und kinetische Aspekte in Bezug auf reaktionsbedingte Änderungen der Katalysatorstruktur/-zusammensetzung und auf die Hydrierungsreaktion selbst.

ERGEBNISSE: In diesem Projekt arbeiten die Themengruppen Bentrup/Kubis und Kondratenko des LIKAT und mit der Gruppe Kraehnert der TU Berlin in komplementärer Weise zusammen. Sie verfügen über eine breite Expertise in *operando*-Studien, transients und stationärer kinetischer/mechanistischer Analyse sowie in der kontrollierten Materialsynthese.

Als erster Schritt in Richtung eines zielgerichteten Katalysatordesigns wurden Literaturdaten über CO₂-FT mit verschiedenen statistischen Methoden analysiert.¹ Die Pauling-Elektronegativität des Metalldotierstoffs für Fe₂O₃ wurde als geeigneter Deskriptor identifiziert, der die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflusst. Darüber hinaus werden die Selektivität zu höheren Kohlenwasserstoffen und das Olefin/Paraffin-Verhältnis verbessert, wenn Promotoren auf Basis von Oxiden der Alkali- und Übergangsmetalle kombiniert werden. Auf dieser Basis entwickelten wir einen



Einfluss des Gesamtdrucks auf die Bildung verschiedener Adsorbate.

K-Mn/Fe₂O₃-Katalysator mit einer Selektivität für höhere Kohlenwasserstoffe von 83,1 % bei einem CO₂-Umsatz von 42 %.

Wir wiesen auch nach, dass sich die Katalysatorzusammensetzung entlang der Katalysatorbettlänge unter den Bedingungen der CO₂-FT ändert. Es wurde eine Korrelation zwischen der Produktselektivität und der Steady-State-Zusammensetzung festgestellt. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass eine reduktive Vorbehandlung der Katalysatoren die Dynamik von deren Restrukturierung sowie die Produktverteilung in der CO₂-FT-Reaktion beeinflusst.

Es wurde eine Zelle zur Untersuchung der Katalysatoren mittels *operando*-FTIR-Spektroskopie unter Druck entwickelt und erfolgreich für CO₂-FT bis zu 15 bar validiert (Abbildung rechts). Es ist möglich, sowohl Oberflächenadsorbate als auch die Gasphase unter realen Reaktionsbedingungen



Am LIKAT entwickelte Zelle zur Untersuchung von Katalysatoren mittels *operando*-FTIR-Spektroskopie unter Druck.

zu beobachten. Eine solche Analyse ist hilfreich, um molekulare Einblicke in die Produktbildung bei CO_2 -FT im dynamischen und stationären Betrieb zu erzielen.

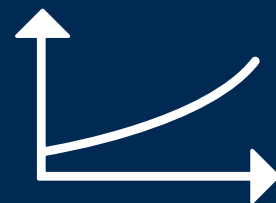
AUSBLICK: Unsere Aktivitäten konzentrieren sich weiterhin auf (i) die Etablierung der Regeln, die die Struktur/Zusammensetzung des Katalysators unter dynamischen und stationären CO_2 -FT-Bedingungen bestimmen, und (ii) die Identifizierung von Struktur-Reaktivitätsbeziehungen unter realen Reaktionsbedingungen. Diese Erkenntnisse sollen ein rationales Design von verbesserten Katalysatoren ermöglichen und als allgemeine Richtlinien für einen effizienten Katalysatorbetrieb dienen.

LITERATUR:

[1] Q. Yang, A. Skrypnik, A. Matvienko, H. Lund, M. Holena, E. V. Kondratenko, *Appl. Catal. B* **2021**, 282, 119554. Revealing property-performance relationships for efficient CO_2 hydrogenation to higher hydrocarbons over Fe-based catalysts: Statistical analysis of literature data and its experimental validation.

THEMENFELD 02

Prof. Evgenii Kondratenko
Prof. Haijun Jiao



KINETIK, THEORIE & MECHANISMEN

Im Fokus von TF 02 stehen mechanistische und kinetische Aspekte der heterogenen, homogenen, Elektro- und Photokatalyse.

Gegenstand der laufenden Untersuchungen sind verschiedene großtechnische, zukunftsorientierte und nachhaltige katalytische Prozesse. Das Hauptziel ist es, Zusammenhänge zwischen makroskopischen Beobachtungen in Reaktoren mit der mikroskopischen Struktur der katalytisch aktiven Zentren/Phasen und der Reaktionsmikrokinetik auf möglichst elementarer Ebene abzuleiten.

Zur Erreichung dieses Ziels arbeiten mehrere Themengruppen aus komplementären Bereichen zusammen.

Transiente (zeitaufgelöste) Experimente mit isoto-
penmarkierten Molekülen, stationäre kinetische und mechanistische Messungen sowie spektroskopische Katalysatorcharakterisierung dienen dazu, einzelne Reaktionsschritte zu identifizieren und deren kinetische Parameter zu ermitteln. Mit mathematischen Modellierungen und numerischen Analysen von zeitaufgelösten Experimenten und Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen ist es möglich, nahezu elementare kinetische und mechanistische Informationen zu erhalten. Die Kombination ermöglicht einen sehr detaillierten Blick auf die Wirkungsweise verschiedenster Katalysatoren.

Ein Schwerpunkt liegt in der durch mechanistische und kinetische Untersuchungen unterstützten Katalysatorentwicklung sowie Optimierung des Reaktorbetriebs, um katalysierte Reaktionen möglichst effizient durchführen zu können.

Zu diesen Zweck werden verschiedene Techniken und Methoden angewendet und kombiniert.

Chemometrische Methoden ermöglichen die Extraktion von Reinkomponentenspektren und Konzentrationsprofilen von Substraten und Produkten sowie Katalysatorkomplexen und Zwischenprodukten aus zeitaufgelösten FTIR-Spektren. Diese dienen der qualitativen Beschreibung des Reaktionsnetzwerks.

Fester Bestandteil der Forschungsarbeiten des TF ist die Kombination kinetischer Messungen (*in situ/operando* NMR-, UV-Vis-Spektroskopie, katalytische Untersuchungen) koordinationschemischer Untersuchungen (NMR, UV-Vis, Röntgen), zeitaufgelöste Produktanalyse, Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis und DFT-Berechnungen zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen und zur Gewinnung der Reaktionskinetik.

Die Etablierung der Schwingungsspektroskopie (wie der Hochdruck-*in-situ*-Spektroskopie) unterstützt durch DFT-Berechnungen bietet das Potenzial, katalytisch aktive Spezies zu identifizieren und Kinetiken zur Komplex- und Clusterbildung zu entwickeln. Eine gleichzeitige Kombination mit der Elektrochemie (zur Spektrochemie) liefert Informationen über strukturelle Veränderungen und Ladungstransfer der Reaktanden.

Die Zusammenarbeit in TF 02 fördert die Rationalisierung der experimentellen Ergebnisse, auf deren Basis Vorschläge zur Optimierung von Reaktionsbedingungen, Verbesserung von Reaktionsabläufen und Planung neuer Experimente gemacht werden können.



THEMENGRUPPEN

Theorie der Katalyse

Prof. Haijun Jiao

Optische Spektroskopie &
Thermoanalytische Methoden

Dr. Christoph Kubis

Magnetische Resonanz- & Röntgenmethoden

Dr. Jabor Rabeah

Reaktionsmechanismen

Prof. Evgenii Kondratenko

Mechanismen der homogenen Katalyse

Prof. Detlef Heller

Aktivierung kleiner Moleküle

Dr. Christian Hering-Junghans

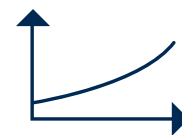
Schwingungsspektroskopie

Prof. Ralf Ludwig - Univ. Rostock

Numerische Analyse

Prof. Klaus Neymeyr - Univ. Rostock

ENTWICKLUNG ALTERNATIVER KATALYSATOREN FÜR DIE NICHTOXIDATIVE DEHYDRIERUNG VON PROPAN ZU PROPEN



ZUSAMMENFASSUNG: Wegen der starken Nachfrage nach Propen hat die nichtoxidative Propandehydrierung (PDH) große Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Kommerzielle Katalysatoren leiden jedoch unter den Kosten von Pt oder der Toxizität von Cr(VI). Um diese Mängel zu überwinden, haben wir ein Konzept zur Herstellung von alternativen Katalysatoren auf der Basis von ZrO_2 entwickelt und experimentell validiert.

ZIELSETZUNG: Im Gegensatz zu den meisten Literaturstudien, die sich mit Trägerkatalysatoren beschäftigen, entwickeln wir Bulk-Katalysatoren. Unsere Idee dahinter ist, dass Oberflächendefekte der nicht-reduzierbaren Metalloxide C-H-Bindungen aktivieren können. Dieses Konzept wurde in unseren früheren Studien mit ZrO_2 -basierten Katalysatoren für PDH bewiesen. Die Hauptziele unserer jüngsten Studien im Rahmen eines DFG-Projekts (E. Kondratenko und H. Jiao, 2017-2020) waren die Identifizierung der aktiven Zentren und der Faktoren für ihre gezielte Herstellung sowie die Überprüfung der Anwendbarkeit der entwickelten Katalysatoren.

ERGEBNISSE: Die durchgeführten Arbeiten umfassen die Synthese von definiert-strukturierten Katalysatoren, deren detaillierte Charakterisierung, mechanistische Untersuchungen und DFT-Berechnungen in Zusammenarbeit mit den TGs Rabeah, Bentrup/Kubis, Rodemerck, der Analytik des LIKAT, Prof. Grunwaldt (Karlsruhe) und Prof. Jiang (Peking). Zwei koordinativ ungesättigte Zr-Kationen (Zr_{cus}) in tetragonalem oder monoklinem ZrO_2 bilden das aktive Zentrum für PDH.^[1] Ihre Konzentration hängt von der ZrO_2 -Fähigkeit ab, Gittersauerstoff abzugeben. Diese Eigenschaft kann durch Verwendung eines Metalloxidpromotors für ZrO_2 oder/und eines geträgerten Metalls (Ru, Rh, Ir oder Pt)^[2] oder ZnOx eingestellt werden.^[3] Zusätzlich erhöhen sowohl die Promotoren als auch die Metalle die intrinsische Aktivität von Zr_{cus} .^[4, 5] Außerdem verringern die geträgerten Ir- oder Pt-Metalle die Koksbildung.

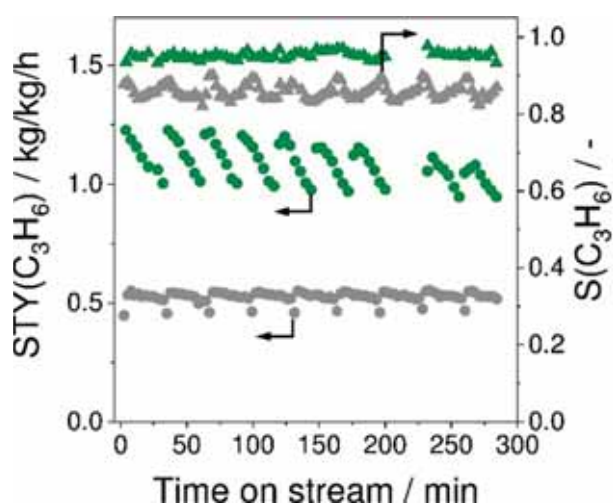
Die gewonnenen Erkenntnisse über die PDH an ZrO_2 -basierten Katalysatoren wurden erfolgreich für die Entwicklung neuer Katalysatoren auf der Basis von Gd_2O_3 oder Eu_2O_3 ^[6] eingesetzt. Daher ist unser Ansatz von allgemeinem Charakter und kann zur Synthese anderer Metalloxid-Katalysatoren verwendet werden.

Schließlich übertreffen unsere besten Materialien ein Analogon des kommerziellen $\text{K-CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators bezüglich der Aktivität und der Selektivität (Abb. 1) und haben bereits das Interesse einiger Unternehmen geweckt.

AUSBLICK: Wir werden das Anwendungspotential unserer Katalysatoren weiter analysieren. Außerdem wird das entwickelte Konzept auf andere Metalloxide übertragen, um allgemeine Deskriptoren zu identifizieren, die die Bildung und die katalytischen Eigenschaften von Defekten in Metalloxiden bei der Alkan-Dehydrierung beeinflussen.

LITERATUR:

- [1] Y. Zhang, Y. Zhao, T. Otroshchenko, S. Han, H. Lund, U. Rodemerck, D. Linke, H. Jiao, G. Jiang, E. V. Kondratenko, *J. Catal.* **2019**, 371, 313-324. The effect of phase composition and crystallite size on activity and selectivity of ZrO_2 in non-oxidative propane dehydrogenation.
- [2] A. Perechodjuk, Y. Zhang, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, D. Linke, S. Bartling, C. R. Kreyenschulte, G. Jiang, E. V. Kondratenko, *Appl. Catal. A* **2020**, 602, 117731. The effect of supported Rh, Ru, Pt or Ir nanoparticles on activity and selectivity of ZrO_2 -based catalysts in non-oxidative dehydrogenation of propane.
- [3] S. Han, D. Zhao, T. Otroshchenko, H. Lund, U. Bentrup, V. A. Kondratenko, N. Rockstroh, S. Bartling, D. E. Doronkin, J.-D. Grunwaldt, U. Rodemerck, D. Linke, M. Gao, G. Jiang, E. V. Kondratenko, *ACS Catal.* **2020**, 10, 8933-8949. Elucidating the Nature of Active Sites and Fundamentals for their Creation in Zn-Containing ZrO_2 -Based Catalysts for Nonoxidative Propane Dehydrogenation.



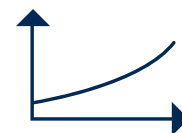
Raumzeitausbeute der C_3H_6 -Bildung ($STY(C_3H_6)$) und C_3H_6 -Selektivität ($S(C_3H_6)$) an $ZnO_x/TiZrO_x$ (grün) und $K-CrO_x/Al_2O_3$ (grau) in 10 PDH- und Regenerierungs-Zyklen.

[4] S. Han, Y. Zhao, T. Otroshchenko, Y. Zhang, D. Zhao, H. Lund, T. H. Vuong, J. Rabeah, U. Bentrup, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, D. Linke, M. Gao, H. Jiao, G. Jiang, E. V. Kondratenko, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 1575-1590. Unravelling the Origins of the Synergy Effect between ZrO_2 and CrO_x in Supported $CrZrO_x$ for Propene Formation in Non-oxidative Propane Dehydrogenation.

[5] Y. Zhang, Y. Zhao, T. Otroshchenko, A. Perechodjuk, V. A. Kondratenko, S. Bartling, U. Rodemerck, D. Linke, H. Jiao, G. Jiang, E. V. Kondratenko, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6377-6388. Structure–Activity–Selectivity Relationships in Propane Dehydrogenation over Rh/ZrO_2 Catalysts.

[6] A. Perechodjuk, V. A. Kondratenko, H. Lund, N. Rockstroh, E. V. Kondratenko, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 13021-13024. Oxide of lanthanoids can catalyse non-oxidative propane dehydrogenation: mechanistic concept and application potential of Eu_2O_3 - or Gd_2O_3 -based catalysts.

THEORIE DER KATALYSE



ZUSAMMENFASSUNG: Verschiedene Kooperationen in TF 02 widmen sich dem Verständnis von der katalytischen Hydrierung^[1, 2], Dehydrierung^[3, 4], Transferhydrierung^[5] und Dehydrokopplung^[6, 7, 8] Reaktionen unter Verwendung von nicht-edlen Mn-, Fe-, Co- und Ni-basierten Katalysatoren.

ZIELSETZUNG: Das Hauptziel ist die synergistische Zusammenarbeit zwischen Experiment und Theorie, um die experimentellen Ergebnisse zu verstehen und rationale Vorschläge zur Optimierung der Reaktionsbedingungen, zur Verbesserung der Reaktionsverfahren und zur Planung neuer Experimente zu machen.

ERGEBNISSE: Bei der Reaktion der Mangan-katalysierten Isomerisierung von Allylalkoholen zu Ketonen (Abb. 1) wurde der folgende mechanistische Aspekt gefunden: (a) Die Dehydrierung von Allylalkohol (1) weist die höchste Barriere auf und ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dies erklärt die Notwendigkeit einer hohen Temperatur. (b) Die Katalysatorumwandlung weist eine niedrigere Barriere als die Dehydrierung des Allylalkohols auf. Daher ist hoher Druck notwendig, um die Stabilität der Katalysatoren aufrechtzuerhalten. (c) Die anschließende 1,4-Hydrierung des α,β -ungesättigten Ketons (4) ist kinetisch bevorzugter als die 1,2-Addition. Dies wurde durch die Isolierung

des α,β -ungesättigten Ketons als Zwischenstufe- und Deuteriummarkierungsexperiment verifiziert. (d) Experimentell wurde gefunden, dass Keton (2) Hauptprodukt der Isomerisierung von Allylalkohol (1) ist. (e) Die direkte Hydrierung von Allylalkohol (1) zu gesättigtem Alkohol (3) ist aufgrund der sehr hohen Barriere nicht wettbewerbsfähig. (f) Der gesättigte Alkohol kann aufgrund der engen Barriere gegen die Dehydrierung von Allylalkohol aus der Ketonhydrierung gebildet werden. Daher ist eine kurze Reaktionszeit für eine hohe Ausbeute des gewünschten Produkts erforderlich. (g) Dies liefert auch eine Begründung für die beobachtete Selektivität und die höhere Effizienz von Phenyl- gegenüber der Isopropylsubstitution am Phosphor. Bei der chemoselektiven Halbhydrierung von Alkinen, die durch Mangan(I)-PNP-Pincerkomplexe katalysiert werden (Abb. 2), wurde festgestellt, dass (a) der Katalysator eine hohe Stabilität gegenüber CO-Dissoziation aufweist und auch für die Halbhydrierung stabil ist und (b) ein Outer-Sphere-Mechanismus vorliegt. (c) Die hohe Selektivität des Z-Produkts (2a) ist auf die niedrige Barriere zurückzuführen. (d) Niedriger H_2 -Druck (5 bar), niedrige Temperatur (30 °C) und kurze Reaktionszeit (4 h) führen zu einer hohen Ausbeute (99 %) und Z-Selektivität (99 %). (e) Eine zu hohe Temperatur senkt die H_2 -Konzentration in der Lösung und unterdrückt die Reaktion.

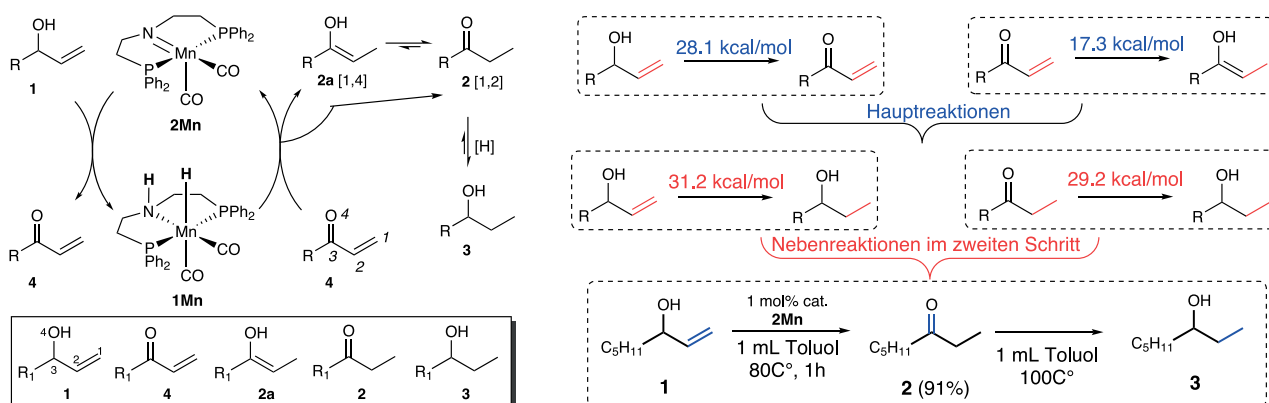


Abb. 1. Vorgeschlagene Reaktionsmechanismen der Dehydrierung und Isomerisierung von Allylalkohol (1) zu Keton (4) (links) und berechnetes Gibbs-Profil für freie Energie für die Isomerisierung von (1) zu (2) (rechts)⁵

AUSBLICK: Durch unsere sehr kooperative und produktive Arbeit werden wir unsere Zusammenarbeit nicht nur bei den Reaktionen mit H_2 fortsetzen, sondern auch bei Reaktionen im Zusammenhang mit praktischen Anwendungen. Wir

möchten Katalysatoren der neuen Generation unter Berücksichtigung von Ökonomie, Ökologie sowie umweltfreundlicher und nachhaltiger Chemie entwickeln.

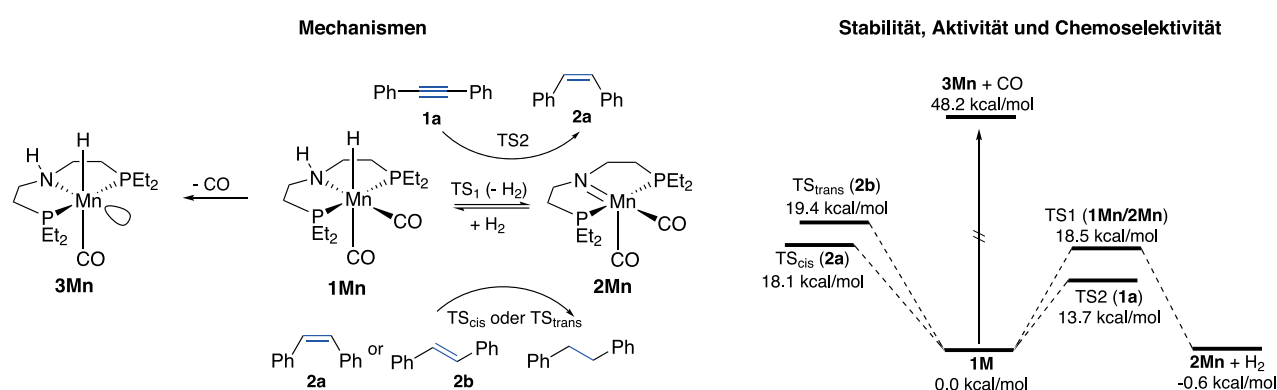


Abb. 2. Vorgeschlagener bifunktionaler Outer-Sphere-Mechanismus für die Mn-katalysierte Hydrierung von Alkin **1a** und den Alkenen **2a** und **2b** (links) sowie den berechneten Gibbs-Oberflächen mit freier Energie (rechts)^[2].

LITERATUR:

- [1] Z. Wei, H. Jiao, *Adv. Inorg. Chem.* **2019**, 73, 323-384. Bifunctional Aliphatic PNP Pincer Catalysts for Hydrogenation - Mechanisms and Scope
- [2] M. Garbe, S. Budweg, V. Papa, Z. Wei, H. Hornke, S. Bachmann, M. Scalone, A. Spannenberg, H. Jiao, K. Junge, M. Beller, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10, 3994-4001. Chemoselective Semihydrogenation of Alkynes catalyzed by Manganese(II)-PNP Pincer Complexes.
- [3] S. Budweg, Z. Wei, H. Jiao, K. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2019**, 12, 2988-2993. Fe-catalyzed Transfer-Dehydrogenation of Secondary Alcohols.
- [4] W. Zhou, Z. Wei, A. Spannenberg, H. Jiao, K. Junge, H. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 8459-8464. Cobalt Catalyzed Aqueous Dehydrogenation of Formic Acid.
- [5] T. Xia, B. Spiegelberg, Z. Wei, H. Jiao, S. Tin, S. Hinze, J. G. de Vries, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 6327-6334. Manganese Catalyzed Isomerization

of Allylic/Homo-allylic Alcohols to Ketones – Activity, Selectivity and Efficiency.

- [6] R. Knitsch, D. Han, F. Anke, L. Ibing, H. Jiao, M. R. Hansen, T. Beveries, *Organometallics* **2019**, 38, 2714-2723. Fe(II) Hydride Complexes for the Homogeneous Dehydrocoupling of Hydrazine Borane: Catalytic Mechanism via DFT Calculations and Detailed Spectroscopic Characterization.

- [7] K. Murugesan, Z. Wei, V. G. Chandrashekar, H. Neumann, A. Spannenberg, H. Jiao, M. Beller, R. J. Jagadeesh, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 5443. Homogeneous cobalt-catalyzed reductive amination for synthesis of functionalized primary amines.

- [8] K. Murugesan, Z. Wei, V. G. Chandrashekar, M. Beller, H. Jiao, R. J. Jagadeesh, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 4332-4339. General and selective synthesis of primary amines using Ni-based homogeneous catalysts.

THEMENFELD 03

Dr. David Linke
Dr. Udo Armbruster



REAKTIONSTECHNIK & IMPLEMENTIERUNG

TF 03 gehört neben den TFs 01 und 02 zu den methodisch und technologisch ausgerichteten Themenfeldern am LIKAT.

Hinsichtlich der Reaktionstechnik ist die Kernaufgabe des Themenfelds 03 die Entwicklung des bestmöglichen Designs und das Ermitteln einer optimalen Betriebsweise für Reaktoren zur Durchführung homogen und heterogen katalysierter chemischer Reaktionen. Dabei können verschiedene Reaktorkonzepte evaluiert, aber auch Reaktor- und Verfahrenskonzepte gemeinsam entwickelt werden. Kernelemente sind die Reaktionskinetik, die Fluidodynamik sowie der Stoff- und Wärmetransport, die die Grundlage für die Modellierung und Optimierung der Reaktorleistung bilden. Neben der katalytischen Reaktion werden auch verfahrenstechnische Aspekte der Katalysatorsynthese behandelt.

Zu den Kernaufgaben der Implementierung zählen (i) der Transfer katalytischer Reaktionen vom Labormaßstab in den Pilot- oder technischen Maßstab und (ii) die Übertragung von Methoden aus Nachbardisziplinen und der Informationstechnologie auf die Katalyse, die das Potenzial haben, den Transfer von der Forschung in die technische Anwendung zu beschleunigen.

Im Herbst 2019 wurde mit dem Bau des *Transfer-Technikums* am LIKAT begonnen. Da KMUs und nicht-chemiespezifische Anwenderindustrien i.d.R. nicht über Möglichkeiten für den Transfer innovativer Laborergebnisse in den Pilotmaßstab verfügen, ist es sinnvoll, am LIKAT das Know-How für Pilotierungen vorzuhalten, um diese Anwender beim Transfer zu unterstützen.

Um diese Vision zu verwirklichen, arbeiten Themengruppen aus verschiedenen Forschungsbereichen zusammen. Für die Industrie ist TF 03 ein kompetenter Partner für den Transfer der Neuentwicklungen in der Katalyse von der Grundlagenforschung in die Anwendung. Sowohl in der heterogenen als auch in der homogenen Katalyse zielen mehrere Projekte mit der Industrie auf reaktionstechnische oder Upscaling-Aspekte. Zur Unterstützung dieser Aktivitäten betreibt und (teilweise) entwickelt TF 03 Versuchsanlagen unterschiedlichen Maßstabs (vom Mikroreaktor bis zum Miniplant-Maßstab), die Daten von hoher Qualität liefern.

Um eine kontrollierte Synthese von Katalysatoren zu garantieren, ist es wichtig, alle Teile der Synthese, wie Dosierung von Lösungen oder Fällungsmittel, Mischen, Kontrolle des pH-Wertes etc. zu überwachen. Das beinhaltet die Kombination verschiedener Reaktortechniken und analytischer Methoden. Ein detaillierteres Wissen über die Rolle der verschiedenen Parameter auf die Synthese minimiert auch das Risiko von Fehlschlägen beim Upscaling einer Katalysatorsynthese.

Zurzeit werden im TF 03 verschiedene moderne und nachhaltige katalytische Prozesse für die Fein- und Bulkchemie entwickelt. Das beinhaltet u. a. Untersuchungen zur Katalysatoraktivierung und -desaktivierung sowie An- und Abfahrverhalten. Auch das Scale-up der Katalysatorsynthese gewinnt zunehmend an Bedeutung.

Künftig wird mit 'Data Science' im Rahmen des NFDI4Cat ein weiterer Schwerpunkt auf das Management von Forschungsdaten gelegt.



THEMENGRUPPEN

Angewandte Carbonylierungen

Dr. Ralf Jackstell

Homogene Katalyse für Life Sciences

Dr. Helfried Neumann

Synergie zwischen homo- & heterogener Katalyse

Dr. Jagadeesh Rajenahally

Mikroverfahrenstechnik

Dr. Norbert Steinfeldt

Reaktionstechnik

Dr. David Linke

Hochdurchsatztechnologien

Dr. Uwe Rodemerck

Mechanismen der homogenen Katalyse

Prof. Detlef Heller

Neue Hydroformylierungskatalysatoren

Dr. Detlef Selent

Technologieorientierte Verfahren

Dr. Udo Armbruster

Flüssigphasenoxidationen

Dr. Angela Köckritz

Anorganische Funktionsmaterialien

Dr. Sebastian Wohlrab

Polymerchemie & Katalyse

Prof. Udo Kragl - Univ. Rostock

Dr. habil. Esteban Mejia

UNTERSUCHUNG DES REAKTIONSSCHEMAS DER REAKTION VON ETHYLEN ZU PROPEN MITTELS ISOTOPENMARKIERTER REAKTANDEN



ZUSAMMENFASSUNG: Das Reaktionsschema der direkten Umwandlung von Ethylen zu Propen (EtP) ist nicht völlig geklärt. Durch Reaktion von ^{13}C - und ^{12}C -isotopenmarkierten Ausgangsverbindungen konnte gezeigt werden, dass der kontrovers diskutierte Metatheseschritt des Reaktionsnetzwerks keine entscheidende Rolle spielt. Stattdessen verläuft die Reaktion nach einem komplexen Schema aus C-C-Kopplungs- und Crack-Reaktionen.^[1]

ZIELSETZUNG: Ethylen kann an Ni-Katalysatoren direkt zu Propen umgesetzt werden; die bisher höchsten Propenausbeuten wurden an Ni/Al-MCM-41, hergestellt nach einer Templat-Ionen-Austausch-Reaktion,^[2] und an leicht durch Imprägnierung zu erhaltenem Ni/SiAlO_x^[3] beobachtet. Folgendes Reaktionsnetzwerk aus drei Schritten wurde vorgeschlagen: (1) Ethyldimerisierung zu 1-Buten an Ni-Zentren, (2) 1-Buten-Isomerisierung zu 2-Buten an sauren Zentren des Katalysatorträgers, (3) Metathese von 2-Buten mit Ethylen zu Propen.^[2, 4] Der dritte Reaktionsschritt wird angezweifelt, da bisher keine heterogen durch Nickel katalysierte Metathesereaktion beschrieben wurde. Alternativ wurde eine Polymerisationsreaktion vorgeschlagen, die ein kompliziertes Gemisch aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen erzeugt.^[5]

Im Folgenden sollte der Reaktionsmechanismus der dritten Reaktionsstufe von 2-Buten mit Ethylen erfolgen. Besonders relevant war, ob Propen durch Metathese dieser beiden Moleküle oder durch andere Reaktionen gebildet wird. Daher wurde die

Reaktion von ^{13}C -isotopenmarkiertem Ethylen mit trans-2-Buten untersucht, das nur ^{12}C -Atome enthielt. Im Falle einer Metathese, müsste das gebildete Propen ein ^{13}C - und zwei ^{12}C -Atome enthalten. Zudem wurden alle anderen Reaktionsprodukte auf ihren Gehalt an ^{13}C - und ^{12}C -Atomen untersucht.

ERGEBNISSE: Die Untersuchung der Reaktion von ^{13}C -markiertem Ethylen mit nur ^{12}C enthaltendem trans-2-Buten erfolgte an zwei Katalysatoren, Ni/Al-MCM-41 und Ni/SiAlO_x. Die Reaktionsprodukte wurden durch Gaschromatographie getrennt und ihr Isotopengehalt mittels Massenspektrometrie bestimmt. Eine reine Metathesereaktion sollte Propen mit einem ^{13}C - und zwei ^{12}C -Atomen ergeben. Allerdings wurden verschiedene Isotopologe des Propens beobachtet. Die größte Fraktion enthielt nur ^{12}C -Atome, was zeigt, dass es aus dem eingesetzten 2-Buten gebildet wurde (Abb. 1). Propen, das ein ^{13}C - und zwei ^{12}C -Atome enthält, wurde nur in Spuren gefunden. Die Metathese spielt demzufolge keine nennenswerte Rolle im Reaktionsablauf.

Neben Propen wurden auch andere Olefine mit bis zu 6 C-Atomen im Produktgemisch identifiziert und ihre Isotopenzusammensetzung analysiert. Beispielhaft ist der Anteil der einzelnen Isotopologe von 1-Buten in Abb. 1 gezeigt. 1-Buten kann leicht durch Isomerisierung von 2-Buten an sauren Zentren des Katalysators gebildet werden und macht daher den Hauptteil der 1-Buten-Isotopologe aus (in Abb. 1 nicht gezeigt). Jedoch wurden

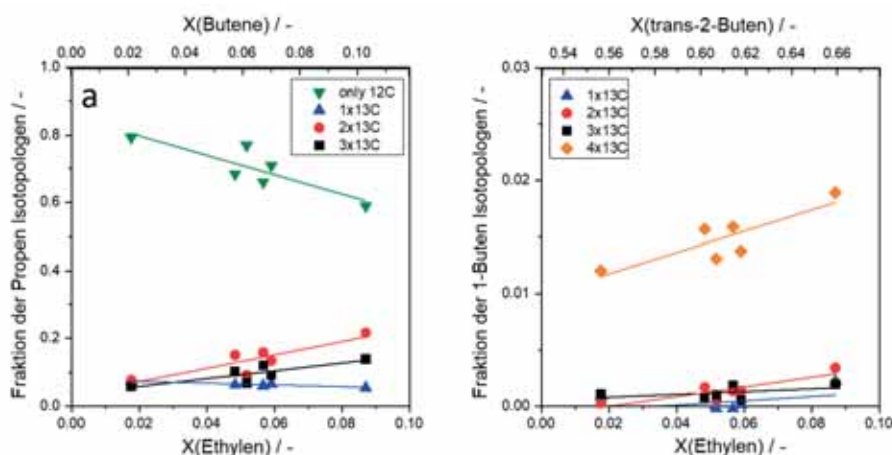
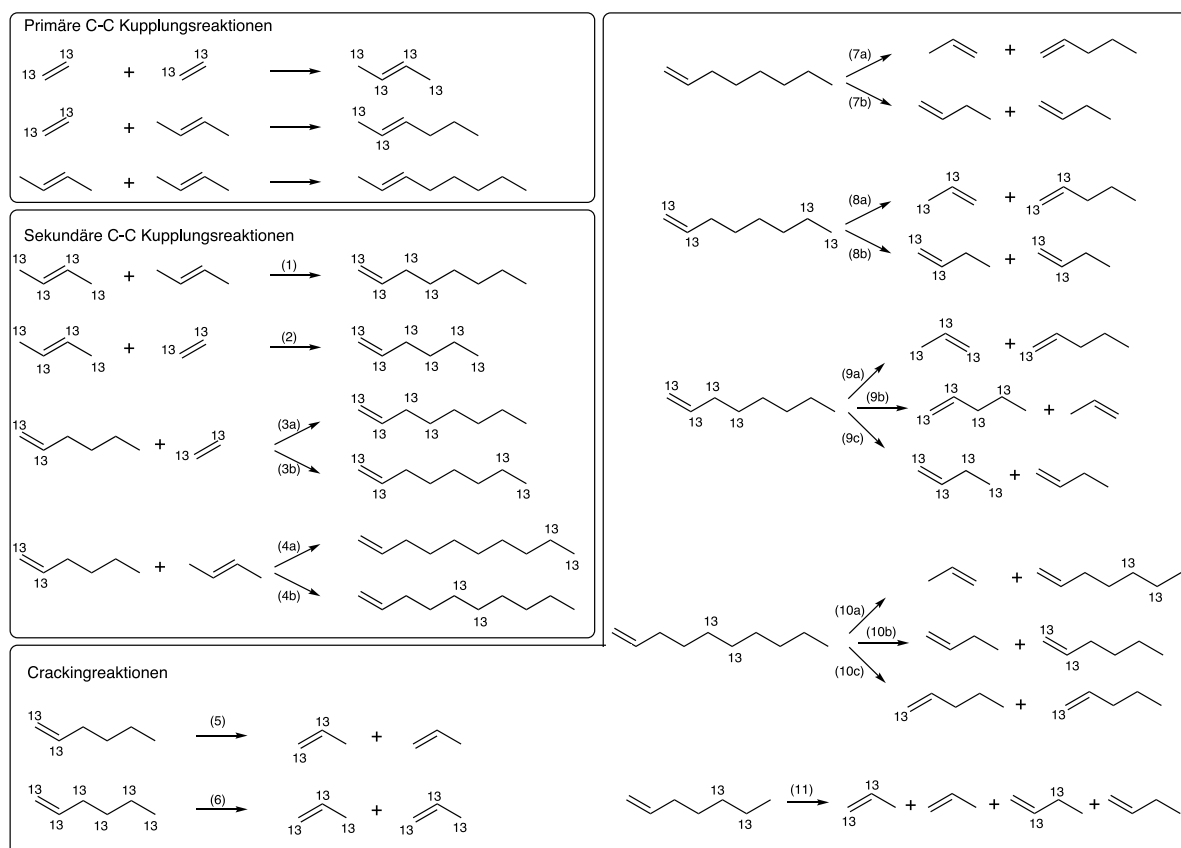


Abbildung 1. Reaktion von ^{13}C -Ethylen mit ^{12}C -trans-2-Buten an Ni/SiAlO_x. Anteil der ^{12}C - und ^{13}C -Atome in den Reaktionsprodukten Propen und 1-Buten in Abhängigkeit vom Umsatz. Buten mit vier ^{12}C -Atomen ist nicht gezeigt. Adaptiert aus [1].

Abbildung 2. Reaktion von ^{13}C -Ethylen mit ^{12}C -trans-2-Buten.Bildung verschiedener Zwischen- und Endprodukte mit ^{12}C - und ^{13}C -Isotopen im Molekül. Adaptiert aus [1].

neben dem ^{12}C -1-Buten auch die anderen Isotopologe mit ein bis vier ^{13}C -Atomen gefunden. Unter ihnen überwiegt dasjenige mit vier ^{13}C -Atomen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es durch Dimerisierung des ^{13}C -Ethylens entstanden ist.

Auch die anderen Olefine Ethylen, Penten und Hexen enthielten unterschiedliche Zahlen an ^{12}C und ^{13}C -Atomen im Molekül. Aus dem Auftreten und dem Anteil der C-Isotope in den Reaktionsprodukten wurde ein Reaktionschema abgeleitet, das aus einer Vielzahl von C-C-Kopplungs- und Crackreaktionen besteht (Abb. 2). Die Kopplungsreaktionen können sowohl durch Ni als auch durch azide Zentren katalysiert werden, während für die Crackreaktionen saure Zentren notwendig sind.

Die zwei untersuchten Katalysatoren, Ni/Al-MCM-41 und Ni/SiAlO_x, unterscheiden sich durch die Stärke und Anzahl der sauren Zentren auf ihrer Oberfläche, wobei der Letztere stärker azid ist. Daher wurde an den beiden Katalysatoren ein unterschiedliches Produktspektrum mit unterschiedlicher Verteilung von ^{12}C - und ^{13}C -Atomen in den gebildeten Olefinen gefunden.

AUSBLICK: Es konnte ausgeschlossen werden, dass die Metathese ein entscheidender Schritt im Reaktionsnetzwerk der EtP-Reaktion ist. Stattdessen besteht das Reaktionsschema aus einem komplexen Netzwerk von C-C-Kopplungs- und Crackreaktionen, das das Auftreten aller Reakti-

onsprodukte und die Verteilung der C-Isotopen in ihnen erklären kann. Neben den Ni-Zentren spielen azide Zentren auf der Katalysatoroberfläche eine entscheidende Rolle. Daher wird erwartet, dass durch gezielte Einstellung der Katalysatorazidität die Selektivität der Katalysatoren verbessert werden kann.

LITERATUR:

- [1] U. Rodemerck, E.V. Kondratenko, M. Stoyanova, D. Linke, *J. Catal.* **2020**, 389, 317-327. Study of reaction network of the ethylene-to-propene reaction by means of isotopically labelled reactants.
- [2] T. Lehmann, T. Wolff, V.M. Zahn, P. Veit, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, *Catal. Commun.* **2011**, 12, 368-374. Preparation of Ni-MCM-41 by equilibrium adsorption — Catalytic evaluation for the direct conversion of ethene to propene.
- [3] M. Stoyanova, M. Schneider, M.M. Pohl, U. Rodemerck, *Catal. Commun.* **2017**, 92, 65-69. Direct conversion of ethylene to propene over Ni impregnated by incipient wetness on silica-alumina.
- [4] M. Iwamoto, Y. Kosugi, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 13-15. Highly Selective Conversion of Ethene to Propene and Butenes on Nickel Ion-Loaded Mesoporous Silica Catalysts.
- [5] L. A. Perea, M. Felischak, T. Wolff, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, *Chem.-Ing.-Tech.* **2017**, 89, 903-914.

HYDROGENOLYSE VON TETRAHYDROFURFURYLALKOHOL ZU 1,5-PENTANDIOL IN EINEM KONTINUIERLICHEN MIKROREAKTOR



ZUSAMMENFASSUNG: Ni auf verschiedenen Lanthanoxiden ist ein sehr selektiver, aktiver und langzeitstabiler Katalysator für die Hydrogenolyse von biobasiertem Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA) zu 1,5-Pentandiol (1,5-PeD) für den Einsatz in der Flüssigphase. In Isopropanol konnten Ausbeuten an 1,5-PeD von 87 % im Batchreaktor und 72 % im kontinuierlichen Mikroreaktor erzielt werden.

ZIELSETZUNG: Terminale Dirole aus nachwachsenden Rohstoffen sind gesuchte Bausteine für biobasierte Polyester und Polyurethane. C5-Bausteine wie 1,5-PeD sind von besonderem Interesse, da sie aus petrochemischen Rohstoffen in größeren Mengen nicht erhältlich sind. In Polymeren trägt 1,5-PeD zu einem guten Gleichgewicht zwischen Härte und Flexibilität bei, die Materialien besitzen eine niedrige Viskosität und eine niedrige Glasübergangstemperatur.^[1] Aus Cellulose zugängliche Furan-stämmige Verbindungen wurden als Ausgangsmaterial untersucht. Für technische Anwendungen sind kontinuierliche Verfahren günstig. Durch Einstellen einer optimalen Verweilzeit sind oft sehr gute Selektivitäten zu den gewünschten Produkten möglich. Deshalb sollte für die Hydrogenolyse eine kontinuierliche Prozessführung untersucht werden.

Bisher sind die besten Umsätze und Selektivitäten zu 1,5-PeD mit teuren Edelmetallträgerkatalysatoren (z. B. Rh/ReO_x/SiO₂)^[2] erzielt worden. Alternativ werden nun preiswertere Katalysatoren gesucht, die ähnlich aktiv und selektiv arbeiten.

ERGEBNISSE: Im umfangreichen Katalysator-screening im Batchreaktor erwiesen sich Nickel-Katalysatoren auf Lanthanidoxiden, wie La₂O₃, Pr₂O₃, Sm₂O₃ und Nd₂O₃, als besonders aktiv und vor allem selektiv zu 1,5-PeD. Ni/Pr₂O₃ führte zur besten Ausbeute (87 %) an 1,5-PeD bei 88 % Selektivität. Die vier Ni-Katalysatortypen wurden in einem kommerziellen modularen Mikroreaktorsystem (Abb. 1, Ehrfeld Mikrotechnik BTS) unter kontinuierlichen Bedingungen in der Flüssigphase eingesetzt und die Katalysatorsynthesemethoden sowie Reaktionsbedingungen (Temperatur, H₂-Druck, Konzentration, Lösungsmittel) optimiert. Es zeigte sich, dass die Reaktion hauptsächlich als Transferhydrierung abläuft. Isopropanol erwies sich als bestgeeignetes Lösungsmittel und gleichzeitiger H-Spender. Die Anwesenheit von molekularem Wasserstoff erhöhte jedoch die Katalysatoraktivität und Selektivität teils deutlich. Mit Ni/La₂O₃ wurden bis zu 82 % Umsatz von THFA bei 88 % Selektivität zu 1,5-PeD, mit Ni/Sm₂O₃ bis zu 70 % Umsatz von

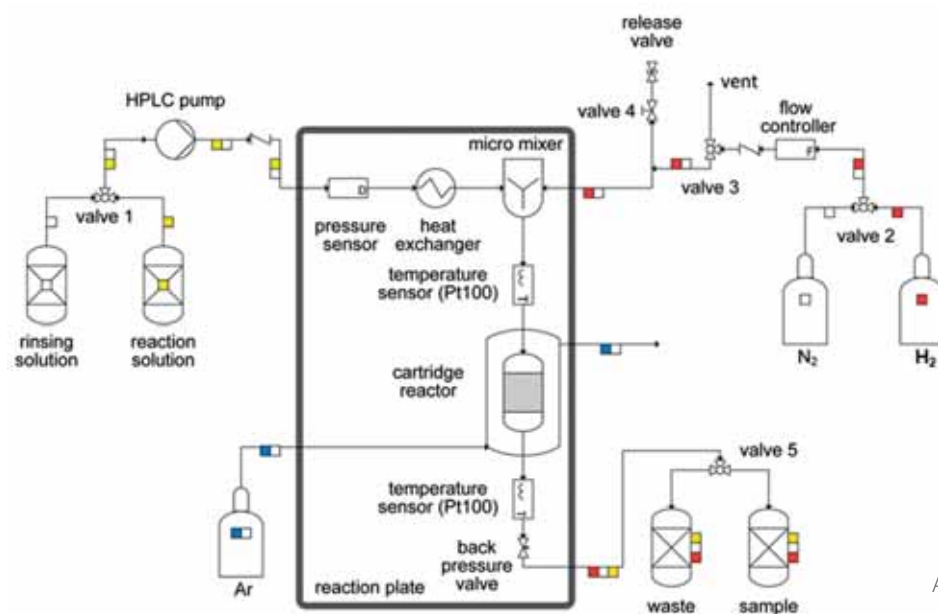


Abb. 1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage.^[3]

THFA bei 72 % Selektivität zu 1,5-PeD erreicht. In einem Langzeitversuch unter Transferhydrierungsbedingungen (Abb. 2), bei gleichzeitiger Variation der Reaktionstemperatur zwischen 135 und 150 °C, war ein Ni/La₂O₃-Katalysator nach 384 h immer noch so aktiv wie zu Beginn des Experiments. Optimierte Bedingungen ermöglichten eine Selektivität zu 1,5-PeD 94 % bei einem THFA-Umsatz von 72 %.

Damit steht ein sehr aktives, selektives und langzeitstabilen Katalysatorsystem für die kontinuierliche Herstellung von 1,5-PeD aus biobasierten Rohstoffen zur Verfügung.^[4]

AUSBLICK: Weitere geeignete, nach Möglichkeit biobasierte Substrate werden in die Untersuchungen zur Erzeugung von Diolen verschiedener Kettenlänge einbezogen. Außerdem erfolgt die Fortführung der Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion.

LITERATUR:

- [1] J. Y. He, K. F. Huang, K. J. Barnett, S. H. Krishna, D. M. Alonso, Z. J. Brentzel, S. P. Burt, T. Walker, W. F. Banholzer, C. T. Maravelias, I. Hermans, J. A. Dumesic, G. W. Huber, *Faraday Discuss.* **2017**, *202*, 247-267. New catalytic strategies for α,ω -diols production from lignocellulosic biomass.
- [2] S. Koso, N. Ueda, Y. Shinmi, K. Okumura, T. Kizuka, K. Tomishige, *J. Catal.* **2009**, *267*, 89-92. Promoting effect of Mo on the hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol over Rh/SiO₂.
- [3] P. Loos, H. Alex, J. Hassfeld, K. Lovis, J. Platzek, N. Steinfeldt, S. Hübner, *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 452-464. Selective Hydrogenation of Halogenated Nitroaromatics to Haloanilines in Batch and Flow.
- [4] M. Al-Yusufi, M. Sebek, N. Steinfeldt, R. Eckelt, H. Atia, H. Lund, S. Bartling, N. Rockstroh, A. Köckritz, *Appl. Catal. B*, submitted.

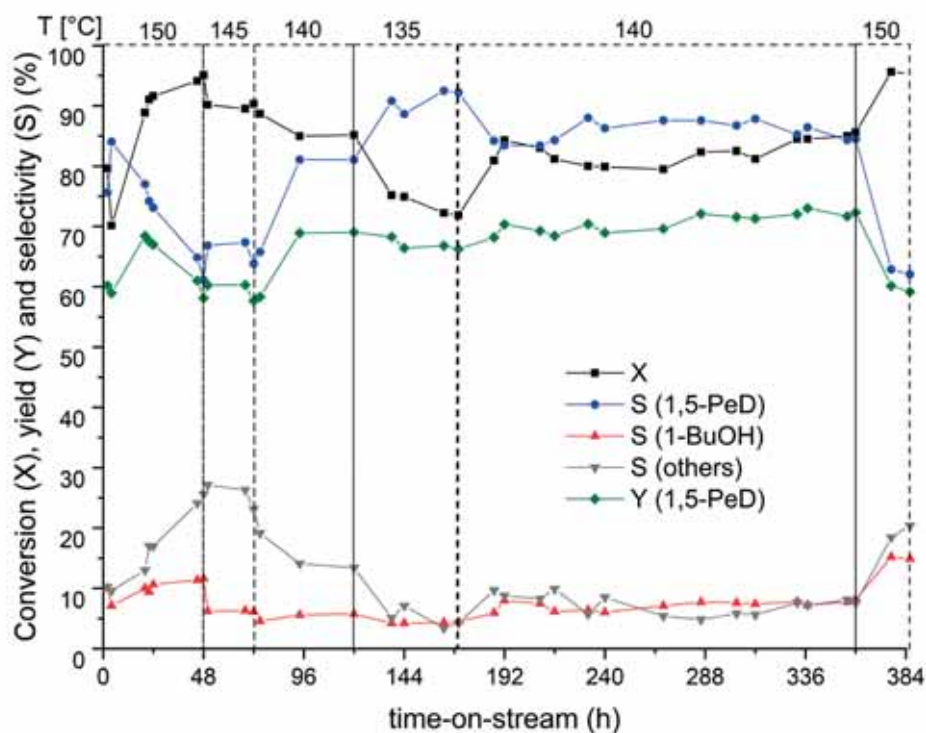


Abb. 2: Einfluss der Reaktionstemperatur auf Umsatz, Ausbeute an 1,5-PeD und Produktselektivitäten in der Hydrogenolyse von THFA im kontinuierlichen Mikroreaktor mit Ni/La₂O₃ ($m_{\text{cat}} = 3,0 \text{ g}$, $\dot{n}_{\text{THFA}} = 0,024 \text{ mmol/min}$, $Q_{\text{liquid}} = 0,25 \text{ mL/min}$, $P = 30 \text{ bar}$).

THEMENFELD 04

Prof. Johannes G. de Vries
PD Dr. Thomas Werner



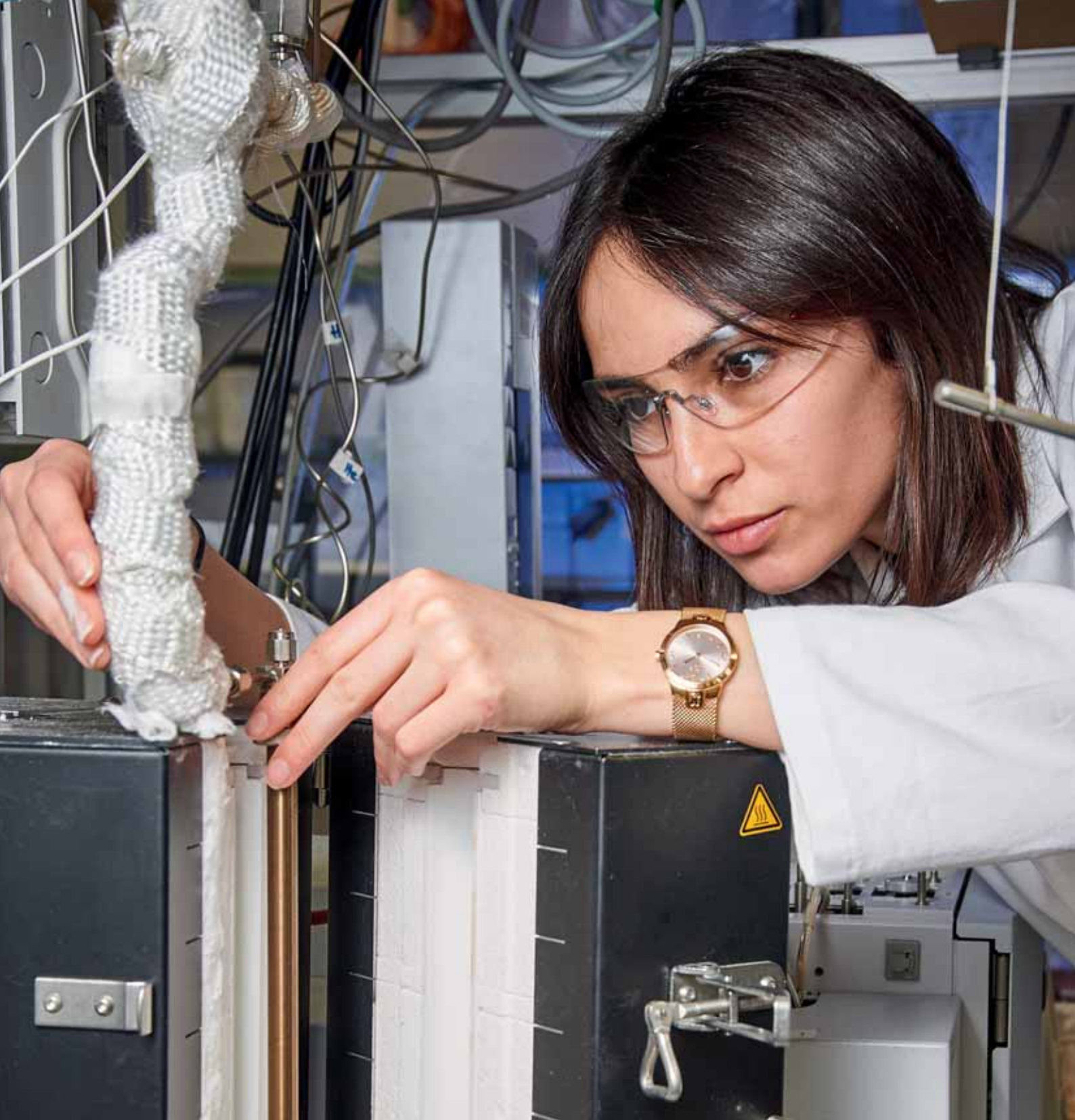
ERNEUERBARE ROHSTOFFE

Themenfeld 04 bündelt Expertisen auf dem Gebiet der erneuerbaren Rohstoffe. Schwerpunkt liegt dabei auf der Erforschung katalytischer Umwandlungen nachwachsender Rohstoffe in Basischemikalien für Produkte unseres täglichen Lebens. Beispielsweise lassen sich aus Holzabfällen gewonnene Lignocellulose sowie deren Bestandteile oder Fettsäure und Terpene nutzen, um diverse Polymere, Agrochemikalien, Lösungsmittel oder Aromastoffe herzustellen.

In einem ersten Schritt erfolgt dabei die Konvertierung der Biomasse in sogenannte Plattformchemikalien. Diese sind in der Regel in einfachen und ertragreichen Reaktionen in großen Mengen herzustellen und eignen sich als Synthesebausteine für zahlreiche andere Verbindungen. Anschließend werden diese Plattformchemikalien, wie Glycerin, Lävulin- oder Milchsäure, HMF oder Furfural, in weiteren katalysierten Schritten in die erwünschten bestehenden oder neuen Chemikalien mit den gewünschten Eigenschaften umgewandelt.

Auch Kohlenstoffdioxid wird als Rohstoff genutzt. Die Herausforderung liegt dabei in der Aktivierung der thermodynamisch extrem stabilen Verbindung. Bislang kamen vorwiegend homo- und heterogene Katalysatoren zum Einsatz. Durch unsere Mitarbeit in neuen Leibniz-Wissenschaftscampus *ComBioCat* können nun auch Biokatalyse (in Zusammenarbeit mit der Universität Greifswald) und Niedertemperaturplasma-Technologien (mit dem INP Greifswald) genutzt werden.

TF 04 ermöglicht in vielen Projekten hervorragende Zusammenarbeit mit der Industrie: Gemeinsam mit der Firma Henkel werden erneuerbare Monomere für den Einsatz in Klebstoffen entwickelt. Langjährige Kooperationen mit der Symrise AG widmen sich der Herstellung von Duft- und Aromastoffen auf Basis von Biomasse. Auch Chitin, Abfall von Schalentieren, oder Überreste aus Reischalen werden als Katalysatorbasis oder Träger für heterogene Katalysatoren genutzt.



THEMENGRUPPEN

Nachhaltige Redoxreaktionen

Dr. Kathrin Junge

Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen & Plattformchemikalien

Dr. Sergey Tin

Organokatalyse

Dr. PD Thomas Werner

Bioinspirierte Katalyse

Prof. Paul Kamer

Flüssigphasenoxidationen

Dr. Angela Köckritz

Anorganische Funktionsmaterialien

Dr. Sebastian Wohlrab

Polymerchemie & Katalyse

Prof. Udo Kragl - Univ. Rostock

Dr. habil. Esteban Mejia

KLEBSTOFF AUS HOLZ



ZUSAMMENFASSUNG: Levulinsäure ist eine Chemikalie, die in ausgezeichneter Ausbeute aus Holz hergestellt werden kann. In einem großen europäischen Projekt mit mehreren industriellen und akademischen Partnern wurde dieses Verfahren erweitert und Prozesse zur weiteren Umwandlung in Lösungsmittel und Harze entwickelt, die als Komponenten in Klebstoffen verwendet werden.

ZIELSETZUNG: Ein Hauptziel der TG Tin ist die Herstellung von Chemikalien aus erneuerbaren Rohstoffen auf katalytischen Wegen. Gemeinsam mit Industriepartnern (GFBiochemicals, BASF, Lenzing, Henkel) sowie anderen akademischen Gruppen und Forschungseinrichtungen ist die Themengruppe „Nachwachsende Rohstoffe“ Partner in einem großen europäischen Projekt namens „GreenSolRes“ (<https://greensolres.eu>), das vom Bio-Based Industry Joint Undertaking (BBI-JU) finanziert wird. Die Zielstellung des Projekts ist die Herstellung von Levulinsäure aus Holz im Demonstrationsmaßstab, die Hydrierung von Levulinsäure zu drei verschiedenen Produkten (GVL, 2-MeTHF und 1,4-Pentandiol), sowie die Anwendung der drei Hydrierungsprodukte als Lösungsmittel und als Bestandteil von Klebstoffen.

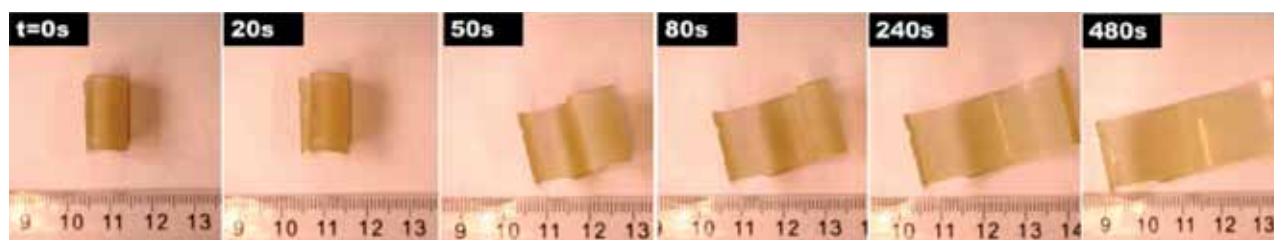
ERGEBNISSE: Unsere Aufgabe im Projekt war es, Komponenten für Klebstoffe aus diesen von Levulinsäure abgeleiteten Verbindungen zu entwickeln. Am Ende wurden erfolgreiche Oligomere für Klebstoffe aus 2-MeTHF und 1,4-Pentandiol hergestellt.^[1, 2] Die Untersuchung der Anwendbarkeit des eher unreaktiven GVL ist noch nicht abgeschlossen. Diese Polymere werden von der Firma Henkel, einem der Projektpartner, als Komponenten für Klebstoffe verwendet. Eine Reihe von Patenten wurde angemeldet. Als Bonus zeigte eines

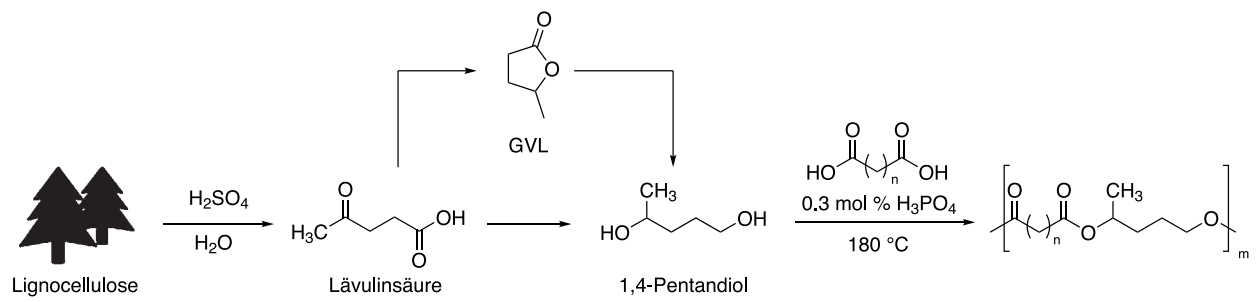
der Polymere auf Basis von 1,4-Pentandiol einen sehr interessanten Memory-Effekt. Ein auf diesem Material basierender Klebstoff hätte beispielsweise ein großes Potenzial für die Verwendung auf Etiketten für pharmazeutische Flaschen, die bei niedrigen Temperaturen aufbewahrt werden müssen. Wenn die Flasche irgendwann höheren Temperaturen ausgesetzt wird, wird dies sofort auf dem Etikett deutlich, das sich ablösen würde.

AUSBLICK: Ein weiteres Ziel des Projekts ist das Recycling von Polyestern. Unsere moderne Gesellschaft verwendet große Mengen an Plastikgegenständen, die am Ende ihres Lebens entweder deponiert werden oder in der Umwelt herumliegen. Um dieses Problem zu lösen, müssen wir wirtschaftliche Recyclingmethoden entwickeln. Wir haben eine Upcycling Methode (Upcycling = Umwandlung in ein höherwertiges Produkt) entwickelt, um häufig verwendete Polyester wie PET zu Polyethern, die als Komponenten in Klebstoffen verwendet werden können, umzuwandeln.^[3]

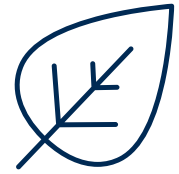
LITERATUR:

- [1] B. M. Stadler, S. Tin, A. Kux, R. Grauke, C. Koy, T. D. Tiemersma-Wegman, S. Hinze, H. Beck, M. O. Glocker, A. Brandt, J. G. de Vries, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 13467-13480. Co-Oligomers of Renewable and 'Inert' 2-MeTHF and Propylene Oxide for Use in Bio-Based Adhesives.
- [2] B. M. Stadler, A. Brandt, A. Kux, H. Beck, J. G. de Vries, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 556-563. Properties of Novel Polyesters Made from Renewable 1,4-Pentandiol.
- [3] B. M. Stadler, S. Hinze, S. Tin, J. G. de Vries, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 4082-4087. Hydrogenation of Polyesters to Polyether Polyols.





NACHHALTIGE LÖSUNGEN FÜR GRÜNE POLYMERE: DER FALL DES PEF



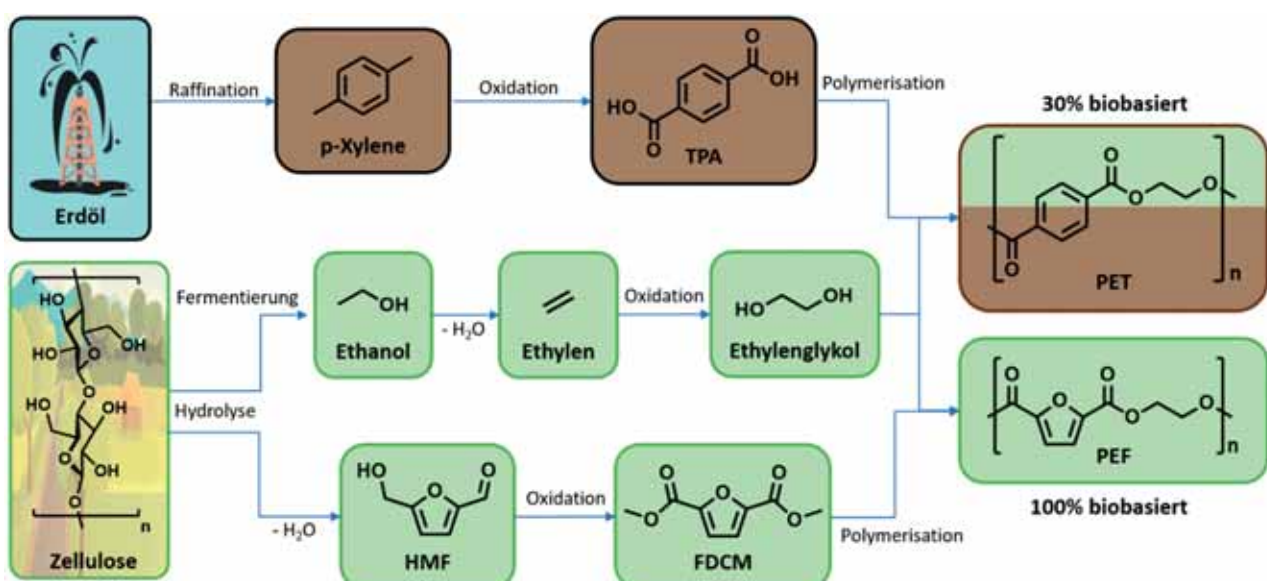
ZUSAMMENFASSUNG: Die großtechnische Produktion von 100 % biobasiertem PEF, dem „grünen Bruder“ von PET, ist durch die schlechte Verarbeitbarkeit seiner Bausteine behindert worden. Hier beschreiben wir einen alternativen Prozess für die nachhaltige aerobe Synthese von PEF-Monomeren unter Batch - und Strömungsbedingungen.

ZIELSETZUNG: Polyethylenterephthalat (PET) ist ein Allzweck-Thermoplast, der in vielen Bereichen kommerzielle Anwendung findet. Beispielsweise in Getränkeflaschen und Lebensmittelverpackungen, Textilien, Folien, Teile für die Automobilindustrie und Elektronik, um nur einige zu nennen. PET ist ein Polyester, der traditionell aus von Erdöl abgeleiteter Terephthalsäure (TPA) und Ethylenglykol hergestellt wird.

Der „grüne Bruder“ von PET ist Polyethylenfuranoat (PEF), das aus pflanzlicher Furandicarbonsäure (FDCA) und Ethylenglykol hergestellt wird und somit ein zu 100 % biobasiertes Polymer ist. PEF kann PET in vielen Anwendungen ersetzen und manchmal sogar seine Leistung übertreffen. Die nachhaltige Produktion von PEF kann vollständig

aus Zellulosebasis durchgeführt werden, die z.B. aus landwirtschaftlichen Bioabfällen gewonnen wird. Das Problem dieser sogenannten „Traumreaktion“ liegt in den physikalischen und chemischen Eigenschaften des FDCA. Synthese, Reinigung und Weiterverarbeitung stellen eine Herausforderung dar. Daher haben wir die Synthese eines stabileren, leichter zu handhabenden FDCA-Stellvertreters, Dimethyl-2,5-furandicarboxylat (FDCM), in Betracht gezogen. Dieser Diester lässt sich leichter reinigen und ist im Polymerisationsprozess zur Herstellung von PEF stabiler. Daher eignet er sich als Ausgangsmaterial wirtschaftlich wesentlich besser als FDCA.

ERGEBNISSE: Wir entwickelten einen nachhaltigen Batch-Prozess für die quantitative und selektive oxidative Veresterung von Hydroxymethylfurfural (HMF) zu FDCM.^[1] Die Reaktion konnte mit einem bimetalischen heterogenen Katalysatorsystem umgesetzt werden, das aus Ruthenium und Kobaltoxid über stickstoffdotierten Kohlenstoff besteht. Diese arbeiten synergetisch zusammen: Jeder Katalysator hat seinen eigenen Wirkungsmechanismus, die Summe beider Mechanismen



führt zu einer verbesserten Synthese von FDCM. Das Verfahren funktioniert bei milden Temperaturen (50 °C), kann Sauerstoff aus der Luft als Oxidationsmittel nutzen und benötigt keine zusätzlichen Lösungsmittel.

Mit dieser Technologie in unseren Händen übertragen wir unser Batch-Verfahren auf Mikroströmungsbedingungen.^[2] Für diese musste ein neuer Satz von Katalysatoren entwickelt werden, um bestimmte technische Beschränkungen wie die Partikelgröße des Katalysators zu umgehen. Die Produkte werden kontinuierlich mit einem HMF-Umwandlungsgrad von 98 % und einer Selektivität gegenüber FDCM von bis zu 57 % gesammelt. Die Verwendung und Anpassung der Strömungschemie an diese herausfordernde Reaktion führte zu einer >15-fachen Steigerung der Produktion von FDCM aus HMF im Vergleich zu den Batch-Bedingungen.

AUSBLICK: Mit dieser Arbeit an der Synthese von FDCM setzen wir den Ausgangspunkt für den Einsatz der Strömungschemie für die Synthese dieses wichtigen Moleküls und hoffen, das Interesse der Industrie wieder zu erwecken, da FDCM der Baustein für biobasierte Furanpolymere ist, was die Möglichkeiten erweitert, die Verwendung eines zu 100 % biobasierten Polymers wie PEF in unserem täglichen Leben zu etablieren.

LITERATUR:

- [1] A. Salazar, P. Hünemörder, J. Rabeah, A. Quade, R. V. Jagadeesh, E. Mejia, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 12061-12068. Synergetic Bimetallic Oxidative Esterification of 5-Hydroxymethylfurfural under Mild Conditions
- [2] A. Salazar, A. Linke, R. Eckelt, A. Quade, U. Kragl, E. Mejía, *ChemCatChem* **2020**, 12, 3504-3511. Oxidative Esterification of 5-Hydroxymethylfurfural under Flow Conditions Using a Bimetallic Co/Ru Catalyst.

THEMENFELD 05

Prof. Jennifer Strunk
Dr. Henrik Junge

ENERGIE & UMWELT



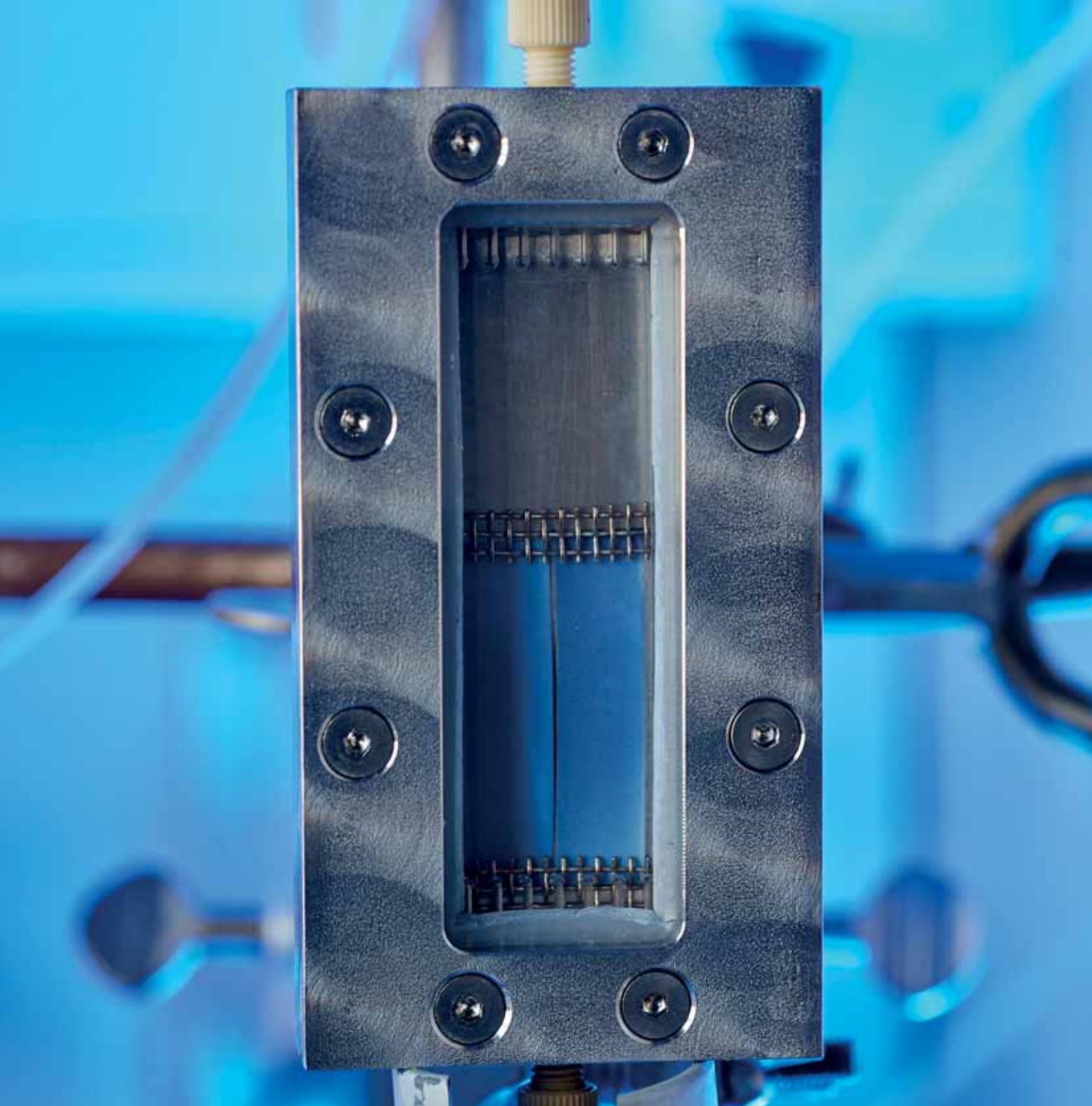
Themenfeld 05 befasst sich mit Grundlagen- und angewandter Forschung, die darauf abzielt, eine Kreislaufwirtschaft zu ermöglichen und saubere Ressourcen für zukünftige Generationen zu sichern. Dafür fokussieren sich die Forschungsarbeiten auf drei Hauptforschungslinien.

Die „Nutzung erneuerbarer Energien für die chemische Produktion“, z. B. in elektrochemischen oder photokatalytischen Prozessen, bündelt Forschungsbestrebungen zur Wasserstoffherzeugung, dessen Speicherung und Rückwandlung in elektrische Energie. Dazu zählt die H_2 -Gewinnung aus erneuerbaren Ressourcen sowie dessen Speicherung in kleinen energiereichen Molekülen wie Methanol und Ameisensäure bei milden Bedingungen ebenso wie die photo- und elektrokatalytische Spaltung von Wasser und Reduktion von CO_2 .

Ein weiterer Schwerpunkt liegt in der „Wiedereinführung von Treibhausgasen in die chemische Produktion“. Verschiedene Forschungsansätze des TF 05 widmen sich dem als Klimagas geltenden, thermodynamisch stabilen CO_2 als potenziellem Rohstoff. Unter Einsatz geeigneter Katalysatoren und Reaktionsbedingungen kann es zu Methanol umgesetzt werden, das wiederum als CO_2 -neutraler Kraftstoff oder Energiespeichermedium Ver-

wendung findet. Auch die Reaktion von CO_2 mit dem Treibhausgas Methan CH_4 in der Trockenreformierung ist Gegenstand intensiver Forschung. Das dabei erzeugte Synthesegas (H_2/CO) ist für zahlreiche industrielle Prozessen relevant.

Auf der „Reinigung von Abgasströmen“, z. B. von NO_x und „Abwässern“, z. B. von schwer abbaubaren organischen Stoffen liegt ein weiterer Fokus des TF 05. Die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden (NO_x) mit Ammoniak bei niedrigen Temperaturen (NH_3 -SCR) ist eine vielversprechende Methode, die giftigen Gase aus Abgasen zu entfernen. Gleichzeitig werden auch Einflüsse anderer Bestandteile, wie Formaldehyd, auf die Wirkungsweise des Katalysators untersucht. Die enge Zusammenarbeit verschiedener Themengruppen mit Expertise in katalytischer Testung, *in situ/operando* FTIR und EPR-Spektroskopie sowie transienten Studien mit zeitlicher Auflösung ermöglicht dabei detaillierte Erkenntnisse, die die Basis für ein wissensbasiertes Katalysatordesign bilden. Schwer abbaubare anorganische und organische Verbindungen in Abwässern, die z. B. aus Medikamenten stammen, lassen sich z. B. heterogen photokatalytisch unter Einsatz von UV- und sichtbarem Licht abbauen.



THEMENGRUPPEN

Katalyse für Energietechnologien
Dr. Henrik Junge

Optische Spektroskopie
Dr. Christoph Kubis

Magnetische Resonanz- & Röntgenmethoden
Dr. Jabor Rabeah

Photokatalytische CO₂-Reduktion
Prof. Jennifer Strunk

Reaktionsmechanismen
Prof. Evgenii Kondratenko

Hochdurchsatztechnologien
Dr. Uwe Rodemerck

Reaktionstechnik
Dr. David Linke

Technologieorientierte Verfahren
Dr. Udo Armbruster

Numerische Analyse
Prof. Klaus Neymeyr - Univ. Rostock

EMISSION VON HCN AUS FORMALDEHYD WÄHREND DER SELEKTIVEN KATALYTISCHEN REDUKTION VON NO_x MIT NH₃ AN VERSCHIEDENEN V₂O₅-WO₃/TiO₂-KATALYSATOREN



ZUSAMMENFASSUNG: Die selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden (NO_x) durch Ammoniak (NH₃-SCR) ist eine wichtige Technologie zum Abbau dieser Schadstoffe.^[1-3] Jüngste Untersuchungen zeigten, dass sich durch katalytische Reaktionen aus Formaldehyd, der aus der unvollständigen Verbrennung von Brennstoff stammt, mit NH₃ giftige Blausäure (HCN) bilden kann.^[4] Wir haben diesen weithin vernachlässigten Effekt an kommerziellen Katalysatoren untersucht, um dieses Problem zu verstehen und zu lösen.

ZIELSETZUNG: Hauptziel dieser Arbeit im Rahmen des ROHAN-Projekts zwischen der Hanoi University of Science and Technology (Vietnam) und dem LIKAT (J. Rabeah, U. Armbruster und E. Kondratenko) war die Untersuchung des Einflusses von Formaldehyd auf die HCN-Bildung während der NH₃-SCR von NO_x an kommerziellem V₂O₅-WO₃/TiO₂ und eigenen Katalysatoren mit unterschiedlichen Redox- und Säureeigenschaften. Diese Nebenreaktion führt zu Emissionsproblemen beim Betrieb von Blockheizkraftwerken. Hierzu wurde die Wechselwirkung von HCHO mit einzelnen Feed-Komponenten sowie dem gesamten SCR-Feed untersucht.

ERGEBNISSE: Die Wirkung von HCHO auf die NH₃-SCR wurde an einem kommerziellen V₂O₅-WO₃/TiO₂-Katalysator durch katalytische Tests, *in situ* EPR- und FTIR-Experimente sowie Transienten-Studien mit Hilfe der zeitlich aufgelösten Analyse der Produkte (TAP) analysiert. Um den Einfluss der verschiedenen Katalysatorkomponenten auf die Reaktion von HCHO zu erforschen, wurden auch die Modellkatalysatoren WO₃/TiO₂ und V₂O₅/TiO₂ untersucht. Signifikante Mengen an HCN entstanden bei der NH₃-SCR in Gegenwart von Formaldehyd über dem aktivsten Katalysator V₂O₅-WO₃/TiO₂, während an den weniger aktiven Katalysatoren WO₃/TiO₂ und V₂O₅/TiO₂ der Effekt von HCHO vernachlässigbar war.

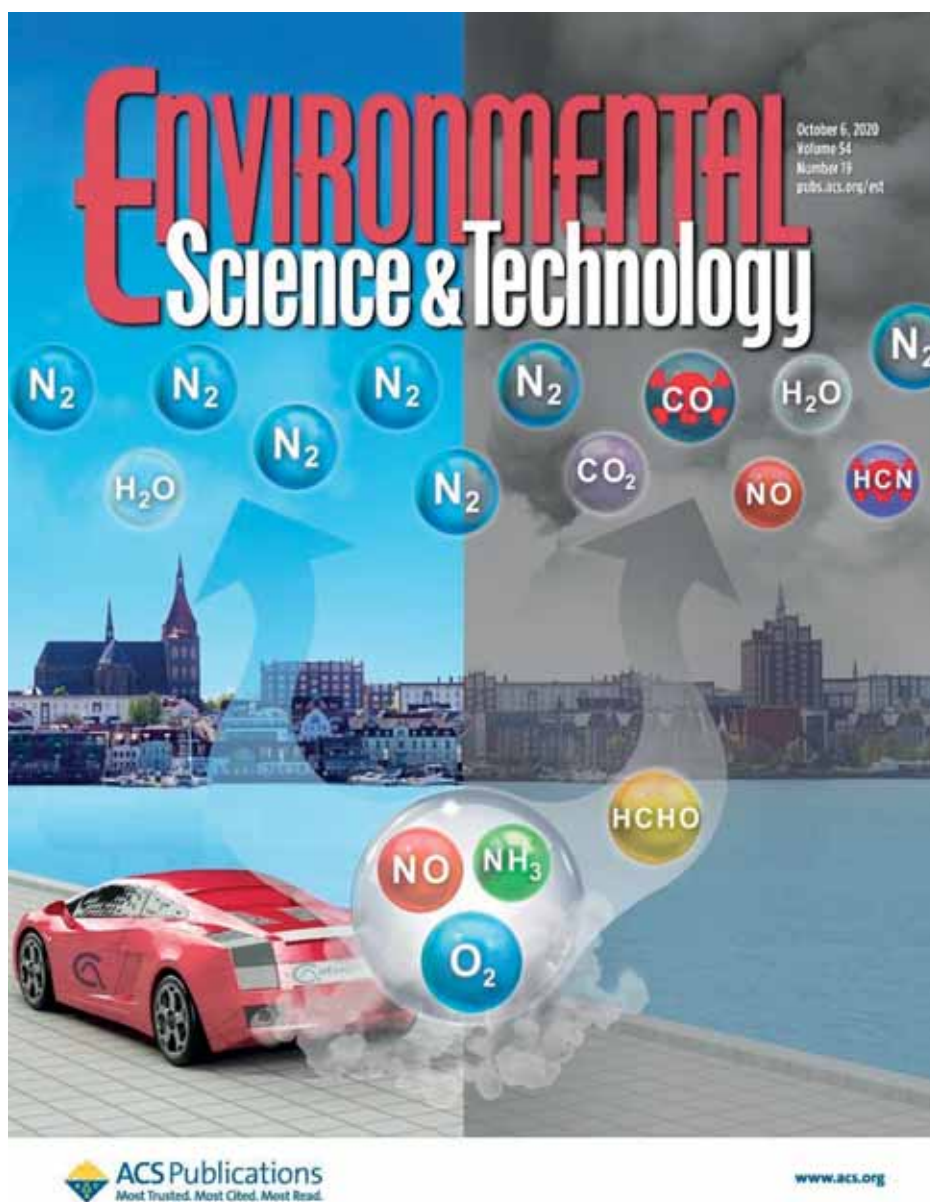
Zunächst wird HCHO zu adsorbiertem Formiat oxidiert, das mit adsorbierten Nitraten um NH₃ konkurriert. Ersteres führt zu Formamid und letzteres

zu N₂. Die sauren und redoxaktiven Zentren der V₂O₅-WO₃/TiO₂-Katalysatoren spielen eine wesentliche Rolle auf den nachfolgenden Reaktionswegen zu Formamid als Vorstufe für HCN. Oberhalb von 450 °C wurde Formamid zu CO₂ und NO_x oxidiert, während es im Bereich von 250 bis 400 °C hauptsächlich zu HCN dehydratisiert und daneben in geringen Mengen zu CO decarbonyliert wurde. Diese Reaktionsfolge führt somit nicht nur zu der Emission einer hochtoxischen Substanz, sondern verbraucht auch NH₃ und senkt die SCR-Aktivität und N₂-Selektivität.

AUSBLICK: Diese Arbeit liefert Belege für HCN-Emissionen aufgrund der direkten Reaktion zwischen Formaldehyd und NH₃ und soll eine Grundlage für die Entwicklung hochaktiver und selektiver Katalysatoren bieten, um HCN-Emissionen entweder zu verhindern oder in nicht-toxische Gase umzuwandeln. Zusätzliche Anstrengungen sind erforderlich, um die Rolle von Wasser und SO₂, die im Abgas vorhanden sind, für die HCN-Bildung zu verstehen. Derartige Untersuchungen sind für die praktische Anwendung unerlässlich. Daher planen die beteiligten Themengruppen, ihre Zusammenarbeit im Rahmen des ROHAN-Projekts fortzusetzen, um Erkenntnisse für die Verbesserung von Katalysatoren zur Minimierung der HCN-Bildung zu gewinnen.

LITERATUR:

- [1] T. H. Vuong, J. Radnik, J. Rabeah, U. Bentrup, M. Schneider, H. Atia, U. Armbruster, W. Grünert, A. Brückner, *ACS Catal.* **2017**, 7, 1693-1705. Efficient VO_x/Ce_{1-x}Ti_xO₂ Catalysts for Low-Temperature NH₃-SCR: Reaction Mechanism and Active Sites Assessed by *in Situ/Operando* Spectroscopy.
- [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. 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.
- [3] J. Mosrati, H. Atia, R. Eckelt, T. Huyen Vuong, J. Rabeah, M. Mhamdi, U. Armbruster, *J. Catal.* **2021**,



395, 325-339. Ta and Mo oxides supported on $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperature

[4] A. B. Ngo, T. H. Vuong, H. Atia, U. Bentrup, V. A. Kondratenko, E. V. Kondratenko, J. Rabeah, U. Ambruster, A. Brückner, *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 11753-11761. Effect of Formaldehyde in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia ($\text{NH}_3\text{-SCR}$) on a Commercial $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ Catalyst under Model Conditions.

PROPHECY UND PRODIGY: PROZESS-KONZEPTE UND PROZESSENTWICKLUNG IN DER GAS-FESTSTOFF PHOTOKATALYSE FÜR DIE REDUKTION VON CO₂



ZUSAMMENFASSUNG: In den Projekten PROPHECY (10/2016 bis 01/2020) und PRODIGY (seit 02/2020), koordiniert vom Bereich Heterogene Photokatalyse am LIKAT, stellen die fünf wissenschaftlichen Partnerinnen und Partner (aus Berlin, Oldenburg, Karlsruhe) Nanomaterialien her, und testen verschiedene Reaktionsbedingungen, zur Anwendung in einem photokatalytischen Prozess, in dem CO₂ in wertvolle Produkte umgewandelt wird. Ziel ist die Verwendung des Sonnenlichtes in einem künstlichen Photosyntheseprozess. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten ist der Reaktionspartner hier nicht primär Wasser, sondern biogene Ressourcen (z. B. Methan aus Biogas).

ZIELSETZUNG: Damit solche photokatalytischen Prozesse auch bei geringer Ausbeute wirtschaftlich rentabel werden, müssen Produkte von hohem Wert erhalten werden, wie zum Beispiel niedere Alkohole, Aldehyde, Carbonsäuren oder Synthesegas. Dazu sind drei Teilziele zu erreichen: (i) das strategische Design von Materialien, die edelmetallfrei sind, sichtbares Licht absorbieren und die Reaktanden adsorbieren, (ii) der verlässliche Nachweis der Produktbildung aus CO₂ sowie die Optimierung der Reaktionsbedingungen für die neuen Reaktionspartner, und (iii) eine Lebenszyklus-Bewertung der Umwelteigenschaften und Kosten. Das LIKAT ist insbesondere involviert in Teilziel (ii).

ERGEBNISSE: Im Jahr 2019 und 2020 wurden am LIKAT die Voraussetzungen geschaffen, Adsorptionseigenschaften der entwickelten Katalysatoren zu studieren (BelCat II) und Studien mit ¹³C-Isotopenmarkierung zu realisieren. Materialeitig wurde der Fokus auf (geordnet) mesoporöses Titanoxid gelegt, wobei sowohl ein Einbringen von Zinkoxid, als auch das Aufbringen einer kohlenstoffbasierten Schicht die Gesamtproduktausbeute steigern konnte. Im Fall des Zinkoxids konnte insbesondere die Ausbeute an Ethan gesteigert werden. Für SrTiO₃-basierte Photokatalysatoren wurde zwar mit einem Pt-Kokatalysator die höchste Produktkonzentration erzielt, jedoch konnte mit Pt-Cu als Kokatalysator die konkurrierende H₂-Entwicklung unterdrückt werden. Des Weiteren wurde

ein molekulares Photokatalysatorsystem in einer ionischen Flüssigkeit für die Bildung von CO untersucht, und die Produktbildung aus CO₂ verifiziert.^[1]

AUSBLICK: Die weiteren Studien beschäftigen sich insbesondere mit kohlenstoffbasierten Schicht- und Gerüstmaterialien als metallfreie und sichtbares Licht absorbierende alternative Photokatalysatoren. Zudem werden die Arbeiten in der photokatalytischen Trockenreformierung von Methan mit Kohlendioxid ausgeweitet. Studien mit Isotopenmarkierung zur Verfolgung von Reaktionspfaden sind geplant.

LITERATUR:

[1] P. A. Forero Cortés, M. Marx, N. G. Moustakas, F. Brunner, C. E. Housecroft, E. C. Constable, H. Junge, M. Beller, J. Strunk, *Green Chem.* **2020**, *22*, 4541-4549. Transferring photocatalytic CO₂ reduction mediated by Cu(N[^]N)(P[^]P)⁺ complexes from organic solvents into ionic liquid media.



THEMENFELD 06

Dr. Sebastian Wohlrab
Dr. Bernd Müller



EFFIZIENTERE PROZESSE

Die Forschung innerhalb des TF 06 ist auf neue Kooperationen und Konzepte ausgerichtet, die zukünftigen Herausforderungen erfolgreich begegnen können. Wirtschaftliche Synthesewege, vielversprechende neue Ausgangsstoffe sowie neuartige attraktive Prozesse für industrielle Anwendungen sind das Ziel.

Die Gestaltung effizienterer Prozesse umfasst vier verschiedene Säulen:

(i) *Effizientere Katalysatoren*: Ein gezieltes Ligandendesign und deren Synthese spielen in der homogenen Katalyse eine herausragende Rolle. Denn bereits kleinste strukturelle Änderungen können drastische Auswirkung auf die katalytische Wirksamkeit des Katalysators haben. Neben der Synthese von Liganden und Komplexen für die Homogenkatalyse widmet sich TF 06 der Forschung an heterogenen Katalysatoren. Ein Fokus liegt auf der Entwicklung kostengünstiger und umweltfreundlicher Alternativen zu kommerziell eingesetzten Katalysatorsystemen. Priorität hat die Regenerierbarkeit der entwickelten Katalysatoren, ohne dabei Aktivität, Selektivität und On-Stream-Stabilität einzubüßen.

(ii) *Effizientere Prozesskontrolle*: Gegenstand der Untersuchungen sind u. a. Transfers vom Batch- in den kontinuierlichen Betrieb, mit dem Ziel verschiedene Faktoren wie thermisches Management, Verweilzeitverteilung, Produkttrennung und damit letztendlich Selektivität und Ausbeute zu verbessern. Ein weiteres Werkzeug, um thermodynamisch und kinetisch anspruchsvolle Reaktionen

effizienter zu gestalten, ist der Einsatz von katalytischen Membranreaktoren. Durch den Einsatz von Membranen lassen sich thermodynamische Gleichgewichte verschieben oder die Selektivität sowie die Produktivität erhöhen.

(iii) *Effizientere Synthesewege*: Sogenannte „Dream Reactions“ sind attraktive Reaktionen, die oftmals nur auf dem Papier existieren, beispielsweise die Herstellung einer komplexen Verbindung in nur einem Reaktionsschritt. Die Katalyse eröffnet jedoch die Möglichkeit, ganz neue Synthesewege zu gehen. Ein solcher „Durchbruch“ ist die einstufige Dicarboxylierung von Butadien. Nach über 60 Jahren weltweiter intensiver Forschung konnte die Reaktion am LIKAT realisiert und in die Anwendung überführt werden. Die gezielte Einstellung des H_2 :CO-Verhältnisses von Synthesegas bei der katalysierten Reformierung von Methan ist eine weitere solcher Traumreaktionen, die Gegenstand intensiver Untersuchungen sind.

(iv) *Effizientere Nutzung von Ressourcen*: Das große Interesse der Industrie, ihre Prozesse in Hinblick auf Umsatz, Selektivität und Produktivität zu verbessern – selbst um nur wenige Prozentpunkte – begründet den vierten Schwerpunkt von TF 06. Hinter den primären Zielen verbirgt sich eine effizientere Nutzung von Rohstoffen und Energie, die von großer gesellschaftlicher Bedeutung für die Schonung unserer Ressourcen ist. Von großer Bedeutung sind Forschungsarbeiten zur Kohlenstoffgewinnung aus der Luft und die Weiterverarbeitung von Luft-CO₂ unter milden Bedingungen.



THEMENGRUPPEN

Angewandte Carbonylierungen

Dr. Ralf Jackstell

Homogene Katalyse für Life Sciences

Dr. Helfried Neumann

Mikroverfahrenstechnik

Dr. Norbert Steinfeldt

Hochdurchsatztechnologien

Dr. Uwe Rodemerck

Reaktionsmechanismen

Prof. Evgenii Kondratenko

Reaktionstechnik

Dr. David Linke

Neue Hydroformylierungskatalysatoren

Dr. Detlef Selent

Oligomerisierungen

Dr. Bernd Müller

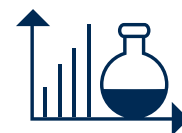
Technologieorientierte Verfahren

Dr. Udo Armbruster

Anorganische Funktionsmaterialien

Dr. Sebastian Wohlrab

EFFIZIENTE PALLADIUM-KATALYSIERTE CARBONYLIERUNG VON 1,3-DIENEN: SELEKTIVE SYNTHESE VON ADIPATEN UND ANDEREN ALIPHATISCHEN DIESTERN



ZUSAMMENFASSUNG: Wir berichten über einen Palladium-katalysierten Prozess in Gegenwart von 1,2-Bis-di-tert-butylphosphin-oxylen (dtbpx)-Liganden, der die Bildung von Adipinsäureestern aus 1,3-Butadien, Kohlenmonoxid und Methanol mit 97% n-Selektivität und 100% Atomökonomie unter skalierbaren Bedingungen ermöglicht. Unter optimalen Bedingungen kann eine Vielzahl von Di- und Triestern aus 1,2- und 1,3-Dienen in guten bis exzellenten Ausbeuten und n-Selektivitäten erhalten werden.

ZIELSETZUNG: Die Dicarbonylierung von 1,3-Butadien zu Adipinsäurederivaten bietet das Potenzial für einen kosteneffizienten und umweltfreundlichen industriellen Prozess. Allerdings erschwerte bisher das komplexe Reaktionsnetzwerk aus regioisomeren Carbonylierungs- und Isomerisierungswegen eine selektive und direkte Umwandlung. Wir beschrieben diese effiziente und hochselektive „Traumreaktion für die Industrie“ zum ersten Mal im Jahr 2019.^[1] Im weiteren Verlauf haben wir diese Methodik auf ein industriell umsetzbares Niveau verbessert.^[2,3]

ERGEBNISSE: Neuere Ergebnisse zeigten, dass ein bestimmter zweizähniger Phosphinligand (HeMaRaPhos) L1 die Palladium-katalysierte Dicarbonylierung von 1,3-Butadien ermöglicht. Dies konnte auch in anderen Palladium-katalysierten Alkoxy-carbonylierungsreaktionen mit hoher Aktivität erwiesen werden.^[2] Um die unterschiedliche Reaktivität von HeMaRaPhos und 1,2-Bis-di-tert-butylphosphinoxylen (L2, dtbpx) zu verstehen, wurde die Reaktivität des letzteren Systems genauer untersucht. Es ist wichtig zu wissen, dass L2 kommerziell für die Alkoxy-carbonylierung von Ethylen (Lucite α -Prozess)^[4] verwendet wird und als Referenzligand für solche Reaktionen angesehen werden kann. Unserer Studie zeigte einen besonderen Lösungsmittelleffekt, der die Grundlage für ein neues Protokoll zur direkten Dicarbonylierung von 1,3-Butadien und verwandten Dienen in Gegenwart verschiedener Palladium-Katalysatorsysteme bildete.

Der Vergleich des kinetischen Verhaltens beider Katalysatorsysteme verdeutlicht einige hervorzuhebende Unterschiede (Abb. 1). Das dtbpx L2 enthaltende System zeigt eine verlängerte Induktionszeit (6-8 h). Im Gegensatz dazu wird in Gegenwart von L1 in den ersten zwei Stunden hauptsächlich ein Intermediat gebildet, das danach schnell in das gewünschte Adipat übergeht.

AUSBLICK: Es handelt sich um die erste Pd/dtbpx-katalysierte direkte Dimethoxycarbonylierung von 1,3-Butadien. Überraschenderweise ist die Durchführbarkeit dieses industriell relevanten Prozesses nicht nur in hohem Maße vom Liganden und Lösungsmittel abhängig, sondern auch von der Art des Katalysators. Diese Erkenntnisse sind eine Motivation für die Herstellung von Zwischenprodukten für Polyamide und Polyester, die im Multi-Millionen-Tonnen-Maßstab hergestellt werden.

LITERATUR:

- [1] J. Yang, J. Liu, H. Neumann, R. Jackstell, R. Franke, M. Beller, *Science* **2019**, 366, 1514-1517. Direct synthesis of adipic acid esters via palladium-catalyzed carbonylation of 1,3-dienes.
- [2] J. Yang, J. Liu, Y. Ge, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 20394-20398. Direct and Selective Synthesis of Adipic and Other Dicarboxylic Acids by Palladium-Catalyzed Carbonylation of Allylic Alcohols.
- [3] J. Yang, J. Liu, Y. Ge, W. Huang, F. Ferretti, H. Neumann, H. Jiao, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**. <https://doi.org/10.1002/anie.202015329>. Efficient Palladium-Catalyzed Carbonylation of 1,3-Dienes: Selective Synthesis of Adipates and Other Aliphatic Diesters.
- [4] W. Clegg, M. R. J. Elsegood, G. R. Eastham, R. P. Tooze, X. Lan Wang, K. Whiston, *Chem. Commun.* **1999**, 1877-1878. Highly active and selective catalysts for the production of methyl propanoate via the methoxycarbonylation of ethene.

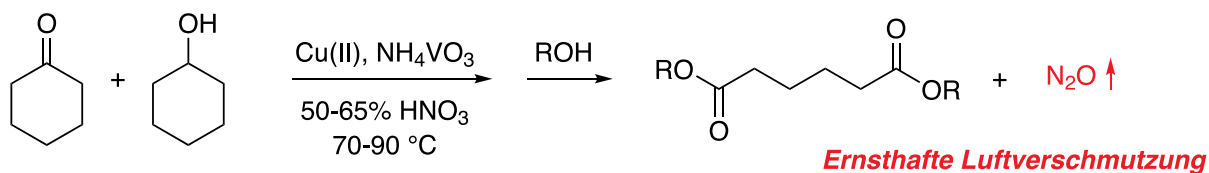
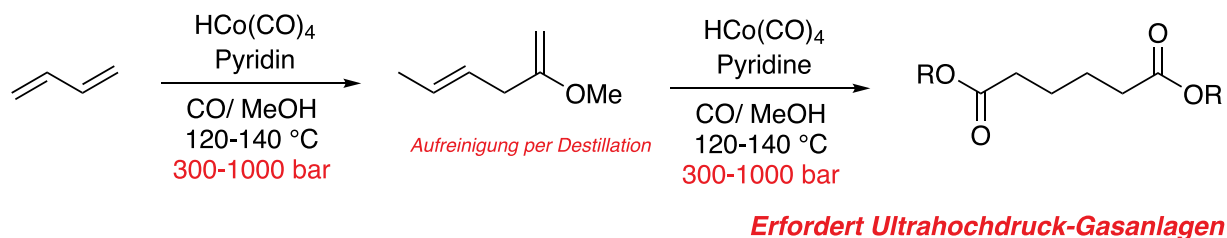
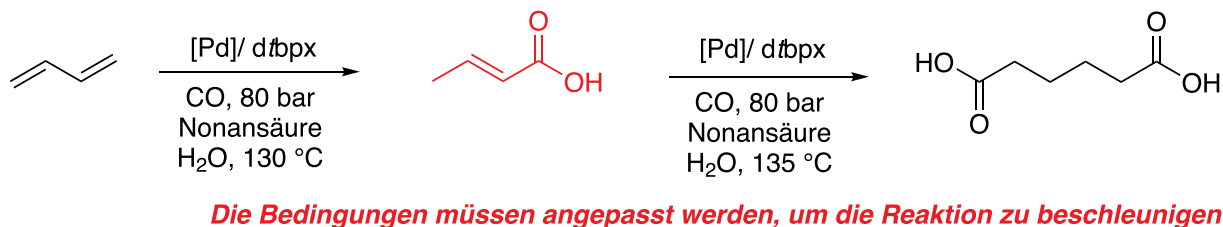
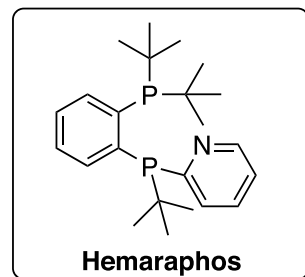
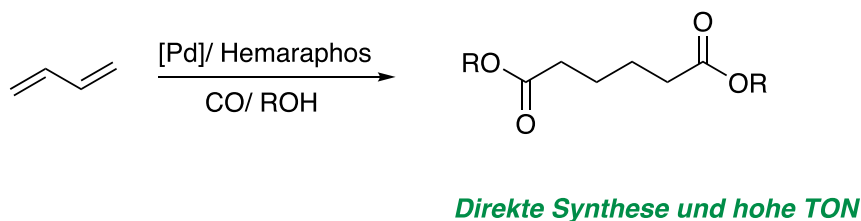
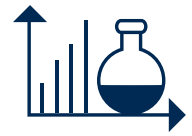
1a: Hauptroute der industriellen Produktion**1b: Pilotroute der BASF****1c: Route von Shell****1d: Direktes Verfahren zur Herstellung von Adipat**

Abbildung 1: Ausgewählte Verfahren zur Herstellung von Alkyladipaten.

ENTWICKLUNG EINES KATALYTISCHEN MEMBRANREAKTORS ZUR EFFIZIENTEN PRODUKTION VON METHANOL DURCH DIE HYDRIERUNG VON CO₂ MIT REGENERATIVEM WASSERSTOFF IN DER GASPHASE AN EINEM HETEROGENKATALYSATOR (HYTHANOL ECO₂)



ZUSAMMENFASSUNG: Hintergrund ist das Konzept zur Wasserstoffnutzung durch einen erweiterten Anwenderkreis mittels Veredelung des Wasserstoffs im Rahmen der Power-to-X-Strategien. Das perspektivische Ziel des Vorhabens liegt in der Entwicklung eines katalytischen Membranreaktors zur effizienten Produktion von Methanol durch die Hydrierung von CO₂, z. B. aus Rauchgas, mit regenerativem Wasserstoff in der Gasphase an einem Heterogenkatalysator.

ZIELSETZUNG: Kerngedanke des Projektes ist die Verschiebung des Gleichgewichtes der Methanolsynthese durch Abtrennung eines Produktes, um die Ausbeute des Wunschproduktes zu erhöhen. Dadurch kann die Reaktion auch mit teuren Ausgangsprodukten wie Grünem Wasserstoff wirtschaftlich durchgeführt werden. Konkret wird ein katalytischer Doppelmembranreaktor entwickelt, der die selektive Dosierung eines Eduktes (H₂ oder CO₂), die katalytische Umsetzung und die selektive Entfernung eines Produktes (H₂O, Methanol) zur Steigerung der Ausbeute der gleichgewichtslimitierten Methanolsynthese erlaubt. Dadurch erhöht sich die Herstellungseffizienz dieser vielseitig einsetzbaren Grundchemikalie über den CO₂-Weg. Um eine möglichst effiziente Synthese zu verwirklichen, kommen zwei stoffselektive Membranen zum Einsatz, die mit einem aktiven Katalysator in einem Reaktor gekoppelt werden.

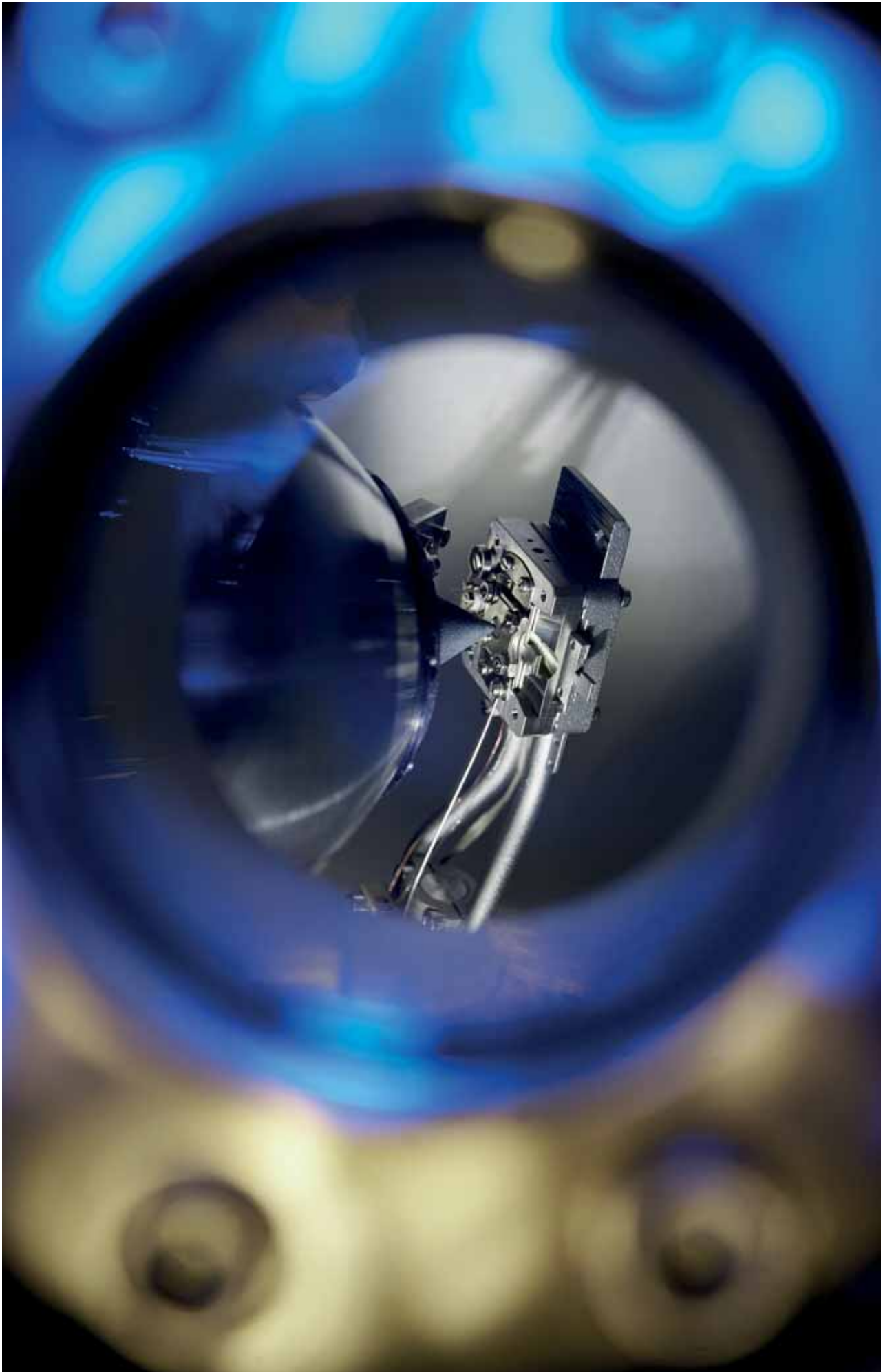
ERGEBNISSE: Im Projekt werden aktuell Membranen und Membran-Katalysator-Kombinationen entwickelt, verfahrenstechnisch gekoppelt, unter Realbedingungen getestet und auf Praxistauglichkeit geprüft. Das Gesamtverfahrenskonzept soll die Einbindung einer breiten Palette von CO₂-Quellen erlauben.

Zielparame-ter des innovativen Konzeptes sind:

- Entwicklung neuer Katalysatoren und Membranen;
- Deutliche Erhöhung der Methanolausbeute im Vergleich zur CO₂-Hydrierung im Festbettreaktor;
- Erhöhung des Reaktordurchsatzes und gleichzeitiger Energieeinsparung;
- Realisierung von min. 3 Prozessschritten in einem Reaktor (Prozessintensivierung) und
- Einbindung eines Wärmemanagements zur Abwärmenutzung für beigestellte Prozesse (z. B. Aminwäschen).

AUSBLICK: Zielstellung ist die Erreichung eines wirtschaftlichen Verfahrens der Methanolsynthese auf Basis der Nutzung von CO₂ und regenerativem Wasserstoff. Das Projekt ermöglicht eine variablere und intensivere H₂-Nutzung und öffnet neue Nutzungswege sowie die Möglichkeit der H₂-Speicherung in Form von flüssigem Methanol. Methanol ist ein höherwertiges Produkt und wird konventionell aus Erdgas oder Kohle über Synthesegas hergestellt. Durch das Projekt soll die Methanolsynthese aus regenerativen Quellen und CO₂ ökonomisch attraktiv werden. Darüber hinaus besteht für Akteure mit intensivem CO₂-Ausstoß ein enormes Einsparungspotenzial vor dem Hintergrund zukünftig steigender Preise für CO₂-Zertifikate und könnte ein wesentlicher Aspekt zum Bestand CO₂-intensiver Schwerindustrie in Deutschland und deren gesellschaftlicher Akzeptanz werden.

In Zusammenarbeit mit Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS), MUW Screentec GmbH (MUW), DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH (DBI-GUT)



THEMENFELD 07

PD Dr. Torsten Beweries
Dr. Christian Hering-Junghans



NEUE PRODUKTE & VERFAHREN

THEMENFELD 07

Prof. Udo Kragl - Universität Rostock
Dr. habil. Esteban Mejia

Die Forschung im TF 07 basiert auf der langjährigen Expertise des LIKATs in grundlegenden und angewandten Bereichen der homogenen und heterogenen Katalyse, ergänzt durch neue Aspekte, Nachwuchsgruppen und assoziierte Gruppen.

Dies beinhaltet Aspekte der klassischen homogenen Katalyse, metallorganische und Koordinationschemie, Hauptgruppenchemie, Photokatalyse sowie Organokatalyse. Ergänzt wird dieses Wissen durch Aspekte der heterogenen Katalyse.

Ein anschauliches Beispiel sind Übergangsmetall-katalysierte Synthesen von Feinchemikalien, die oft Anwendung in der Pharmaindustrie finden. Eine zentrale Rolle spielt die Entwicklung von Übergangsmetallkomplexen mit mehrzähligen P-haltigen Liganden. Oft ermöglicht eine neue Generation von Liganden ungewöhnliche Umsetzungen und eine signifikante Steigerung der Aktivität.

Eine Schlüsselrolle trägt die Katalyse bei der Aufwertung nachwachsender Rohstoffe und der CO₂-Chemie. Die Herstellung von Plattformchemikalien auf pflanzlicher Basis oder die Nutzung von CO₂ bergen hinsichtlich des Klima- und Ressourcenschutzes großes Potenzial. Anschließend werden katalytische Verfahren benötigt, um die nachhaltigen Plattformchemikalien in neue Verbindungen und Materialien zu überführen.

Neben industrienahen Forschungsprojekten nimmt im TF 07 die Grundlagenforschung einen großen Teil der Aktivitäten ein. Die Relevanz dieser Arbeiten liegt u. a. in der Untersuchung von Reaktivitäten und der Ergründung neuer Methoden, was

Rückschlüsse auf katalysebezogene Fragestellungen erlaubt.

Exemplarisch werden im Folgenden nur einige der vielseitigen Themen genannt.

Intensive Forschungsbestrebungen gibt es auf dem Gebiet der Phosphor-Chemie, auch an der Grenze zwischen homo- und heterogener Katalyse. Dies beinhaltet u. a. die Entwicklung neuer (stereogener) P-haltiger Liganden, P(III)/P(V)-redox-basierte Organokatalyse oder die Synthese gespannter P-haltiger Ringsysteme.

Desweiteren wird untersucht, wie preiswerte metallbasierte und metallfreie Katalysatoren für carbonylative Kupplungsreaktionen zur Synthese von Heterocyclen verwendet werden können oder wie sich kleine bioaktive Moleküle mit etablierten und neuen Methoden herstellen lassen.

Die Verbindungsklasse der Amin-Borane birgt Potenzial zur Verwendung als Vorstufe für neue B-N-Materialien und ist daher von großem Interesse. Deren Dehydrokupplung mit frühen und späten Übergangsmetallkomplexen bzw. die Herstellung linearer Polyaminoborane sind Gegenstand intensiver Untersuchungen.

Hochgespannte Metallacyclen, wie ungesättigte und viergliedrige Ti-haltige Ringsysteme, sind anspruchsvoll herzustellende Verbindungen mit interessanten Bindungssituationen. Anhand der Synthese und Untersuchungen dieser Verbindungen lassen sich Rückschlüsse auf einzelne Teilschritte von Katalysemechanismen ziehen.



THEMENGRUPPEN

Homogene Katalyse für Life Sciences
Dr. Helfried Neumann

Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen & Plattformchemikalien
Dr. Sergey Tin

Organokatalyse
PD Dr. Thomas Werner

Hochdurchsatztechnologien
Dr. Uwe Rodemerck

Reaktionsmechanismen
Prof. Evgenii Kondratenko

Reaktionstechnik
Dr. David Linke

Katalyse später Übergangsmetalle
PD Dr. Torsten Beweries

Katalyse früher Übergangsmetalle
Dr. Fabian Reiß

Katalyse zu Heterozyklen
Prof. Xiao-Feng Wu

Asymmetrische Hydrierungen
Dr. Jens Holz

Bioinspirierte Katalyse
Prof. Paul Kamer

Katalytische Funktionalisierungen
Dr. Jola Pospech

Aktivierung kleiner Moleküle
Dr. Christian Hering-Junghans

Polymerchemie & Katalyse
Prof. Udo Kragl - Univ. Rostock
Dr. habil. Esteban Mejia

Materialdesign
Prof. Axel Schulz - Univ. Rostock

Katalytische Cycloadditionen
Prof. Marko Hapke - Johannes Kepler Univ. Linz

P(III)/P(V) REDOX-KATALYSE



ZUSAMMENFASSUNG: In dieser Arbeit wird die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung von α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen leicht durch einen Phosphetanoxid-Katalysator reduziert. Bemerkenswerterweise dient Wasser als Wasserstoffquelle, während der P(III)/P(V)-Redoxcyclus unter Verwendung eines einfachen Organosilans (PhSiH_3) oder sogar durch das schwache Reduktionsmittel Polymethylhydrosiloxan als terminales Reduktionsmittel realisiert wird.

HINTERGRUND: Wir beschäftigen uns seit längerem mit der Entwicklung neuer katalytischer Methoden basierend auf P(III)/P(V) Redoxkatalyse. In diesem Zusammenhang berichteten wir vor kurzem über den Einsatz eines Phosphetanoxids als Katalysator in Wittig Reaktionen (Abb. 1a).^[1] In Gegenwart geringer Mengen dieses Katalysators (1–2 mol %) kann diese Reaktion schon bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Bemerkenswert ist, dass in einigen Fällen eine Hydrierung der Doppelbindung unter den Reaktionsbedingungen beobachtet wurde, wobei erste Untersuchungen darauf hinwiesen, dass Wasser als Wasserstoffquelle dient. Basierend auf diesen Beobachtungen sollte eine neue Methode zur organokatalysierten Reduktion von α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen entwickelt werden.

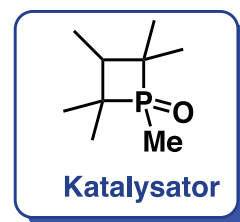
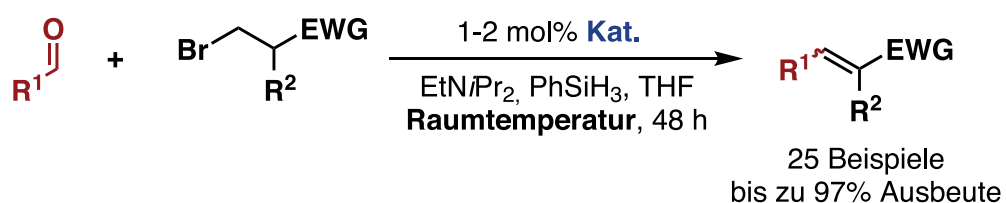
ERGEBNISSE: Nach einem Katalysator-Screening und Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte ein Protokoll für die effiziente organokatalytische Reduktion von aktivierten Alkenen unter Verwendung von Wasser als Wasserstoffquelle identifiziert werden (Abb. 1b).^[2] Der Mechanismus der Reaktion wurde untersucht. Es zeigte sich, dass das Phosphetanoxid zunächst zum entsprechenden Phosphetan reduziert wird. Dieses geht anschließend eine Michael-Reaktion mit dem Substrat ein und bildet ein Ylid, welches unter den Reaktionsbedingungen zum Alkan hydrolysiert wird. Dadurch bildet sich auch das Phosphetanoxid erneut. Der Phosphetanoxid-Katalysator ermöglicht somit die selektive Reduktion von elektronenarmen Alkenen durch P(III)/P(V) Redoxkatalyse in Gegenwart von Wasser. Unter den optimierten Be-

dingungen wurden insgesamt 25 Alkene und zwei Alkine in exzellenten Ausbeuten von bis zu 99 % zu den entsprechenden Alkanen hydriert. Eine Vielzahl von leicht reduzierbaren funktionellen Gruppen wurde dabei toleriert. Darüber hinaus war es möglich, das kostengünstigere Polymethylhydrosiloxan als terminales Reduktionsmittel anstelle von PhSiH_3 zu verwenden und Toluol durch das erneuerbare Lösungsmittel BuOAc zu ersetzen.

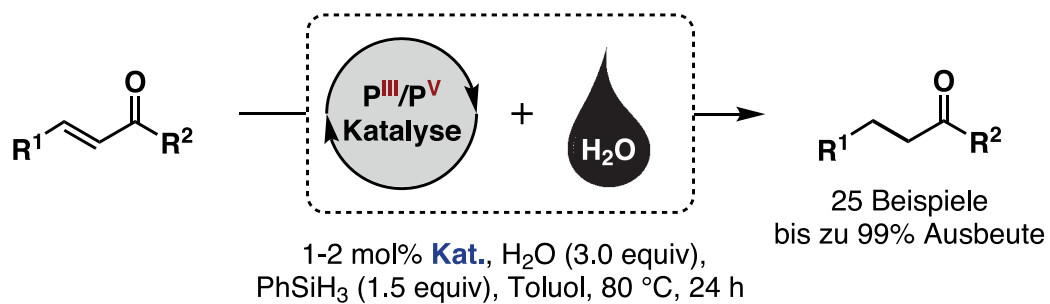
LITERATUR:

- [1] L. Longwitz, A. Spannenberg, T. Werner, *ACS Catal.* **2019**, 9, 9237–9244. Phosphetane Oxides as Redox Cycling Catalysts in the Catalytic Wittig Reaction at Room Temperature.
- [2] L. Longwitz, T. Werner, *Angew. Chem.* **2020**, 132, 2782–2785; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 2760–2763. Reduction of Activated Alkenes by P^{III}/P^V Redox Cycling Catalysis.

a) Katalytische Wittig Reaktion bei Raumtemperatur



b) Reduktion von aktivierten Alkenen mit P(III)/P(V) Redoxkatalyse

Abbildung 1. a) Katalytische Wittig-Reaktion bei Raumtemperatur.^[1]b) Reduktion aktivierter Alkene mittels P(III)/P(V) Redox-Katalyse.^[2]

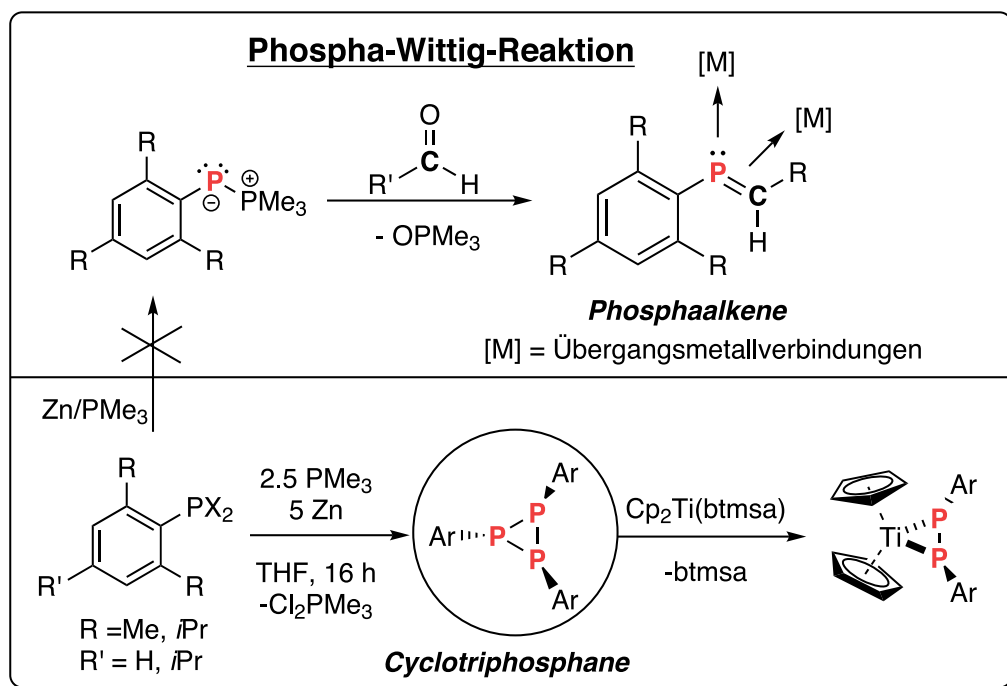
PHOSPHORDREIRINGE ALS VORSTUFEN FÜR NEUARTIGE LIGANDEN IN TITANOCEN-KOMPLEXEN



ZUSAMMENFASSUNG: Phosphaalkene, Systeme mit einer P=C-Doppelbindung, bieten vielfältige Anbindungsmöglichkeiten an Übergangsmetalle. Auf der Suche nach neuen Syntheserouten für Phosphaalkene mit kleinen Arylgruppen am Phosphor haben wir eine selektive Syntheseroute für gespannte Dreiringsysteme des Phosphors, (PAr)₃, sogenannte Cyclotriphosphane entdeckt.

ZIELSETZUNG: Phosphaalkene können in der sogenannten Phospha-Wittig-Reaktion erhalten werden. Dabei reagieren Phospha-Wittig-Reagenzien, ArPPMe₃ (Ar = sterisch anspruchsvolle Gruppe), mit Aldehyden unter Abspaltung von OPMe₃ zu den gewünschten Phosphaalkenen, ArP=C(H)R. Diese können Metalle in vielfältiger Weise koordinieren, so zum Beispiel über ein freies Elektronenpaar am Phosphor oder über die Elektronendichte in der P=C-Doppelbindung. Wir wollten nun das Konzept der Phospha-Wittig Reaktion auf kleinere Arylgruppen, wie zum Beispiel die Diisopropylphenylgruppen (Dip), übertragen.

ERGEBNISSE: Dabei fanden wir einen selektiven und skalierbaren Zugang zu Cyclotriphosphanen, (PAr)₃ mit Arylsubstituenten (Schema 1, unten), welche bisher in der Literatur nur als Nebenprodukte beschrieben wurden.^[1] Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen zeigte, dass gemischte Halogenide des Typs ArPX₂ (Ar = Tip, Dip, Mes; X = Cl, Br) ideale und einfach zugängliche Startmaterialien darstellen. Die anschließende Umsetzung mit Zn und PMe₃ liefert dann in exzellenten Ausbeuten die Phosphordreiringe. Diese sind thermisch stabil und können in einer inerten Atmosphäre unbegrenzt gelagert werden. In Zusammenarbeit mit Dr. Fabian Reiß, einem Experten auf dem Gebiet der Chemie der Titanocene, sollten die Dreiringe mit dem Komplex Cp₂Ti(btmsa) umgesetzt werden, um sog. Phosphiniden-Komplexe zu erhalten. Dabei würde der P₃-Ring in einzelne PAr-Einheiten gespalten und auf das Titanzentrum übertragen werden. Systeme des Typs Cp₂Ti=PAr sind bisher unbekannt. Werden nun (PAr)₃ und Cp₂Ti(btmsa) in einem Verhältnis von 1:3 umgesetzt, so fanden



Schema 1. Phospha-Wittig Reaktion zur Darstellung von Phosphaalkenen (oben). Selektive Route zu Cyclotriphosphanen und sich daraus ergebende Titanocen-Diphosphinkomplexe.

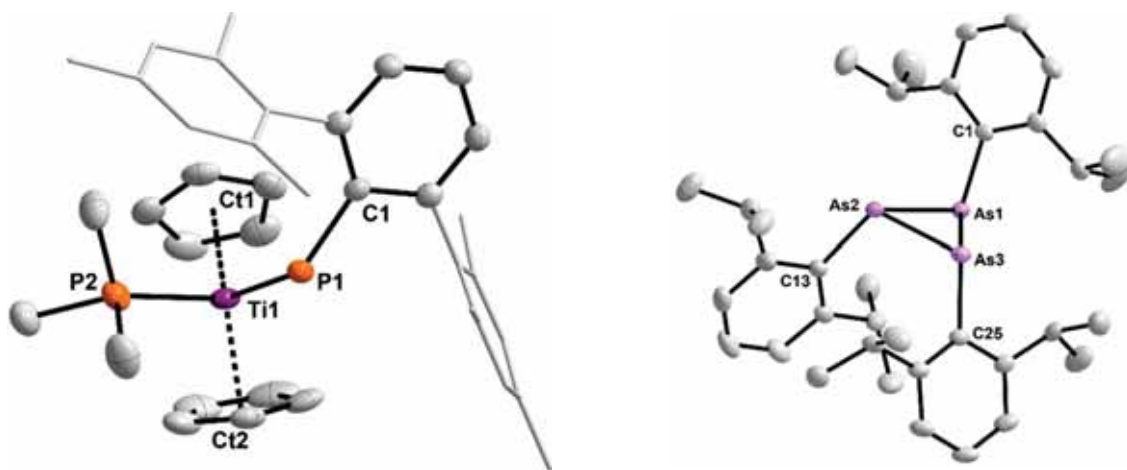


Abbildung 1. Molekülstruktur des ersten Titanocenphosphinidenkomplexes (links) und ein Cyclotriarsan mit Dip-Substituenten.

wir nicht wie erwartet die Bildung der Phosphiniden-Komplexe. Vielmehr wurden Komplexe des Typs $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{Ar}_2)$ erhalten (Schema 1), welche nach Optimierung in guten isolierten Ausbeuten erhalten wurden. Durch die enge Zusammenarbeit mit Dr. Hajjun Jiao konnten wir mit Hilfe von DFT-Studien zeigen, dass Elektronen schrittweise vom Titan auf den P_3 -Ring übertragen werden, wobei sich am Titan ein Phosphorradikal, eine Spezies mit ungepaartem Elektron, bildet. In Zusammenarbeit mit Dr. Jabor Rabeah konnten diese Radikale dann im EPR nachgewiesen werden.

AUSBLICK: In Zusammenarbeit mit der Themengruppe Reiß arbeiten wir im Moment an der Synthese von Titanocenphosphinidenen,^[2] und konnten diese erstmals strukturell charakterisieren. Darüber hinaus konnte die Syntheseroute zu den Triphosphiranen auf die analogen Arsensysteme übertragen werden.^[3] Zukünftig soll die Chemie

dieser gespannten Gruppe 15 Ringsysteme in Bezug auf katalytische Phosphinidentransfer-Reaktionen und die Synthese von funktionellen Materialien erweitert werden.

LITERATUR:

- [1] A. Schumann, F. Reiß, J.-E. Siewert, H. Jiao, J. Rabeah, I. Krummenacher, H. Braunschweig, C. Hering-Junghans, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7859-7867. A selective route to aryl-triphosphiranes and their titanocene-induced fragmentation.
- [2] M. Fischer, F. Reiß, C. Hering-Junghans, **2021**, Manuscript in preparation.
- [3] A. Schumann, M. Fischer, J. Bresien, C. Hering-Junghans, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 1014-1017. Aryl-substituted triarsiranes: synthesis and reactivity.



THEMENGRUPPEN

KATALYSE FÜR ENERGIETECHNOLOGIEN

Dr. Henrik Junge
henrik.junge@catalysisis.de

Forciert durch politische Entscheidungen wird derzeit in Deutschland intensiv an der Entwicklung von Wasserstofftechnologien gearbeitet. Die Gruppe „Katalyse für Energietechnologien“ beschäftigt sich bereits seit 2003 mit der Erzeugung von Wasserstoff aus erneuerbaren Energien und Rohstoffen, der chemischen Speicherung von Wasserstoff und der Nutzung von grünem Wasserstoff zur Kohlendioxidverwertung durch Synthese von Energieträgern sowie industriell relevanten Produkten (z.B. Kohlenmonoxid, Ameisensäure, Methanol). Dafür finden sowohl klassische Hydrierungs-/Dehydrierungsreaktionen als auch photokatalytische Reaktionen Anwendung. Zur Verbesserung dieser Umsetzungen kombinieren wir unsere methodischen Kompetenzen zur Reaktionsführung und Produktanalytik mit unseren Erfahrungen bei der Entwicklung aktiver und selektiv arbeitender Katalysatoren und Photosensibilisatoren. Als Katalysatoren kommen sowohl Organometallkomplexe als auch heterogene Katalysatoren, z.B. geträgerte Nanopartikel und „single atoms“, zum Einsatz. In beiden Fällen spielen auch Nichtedelmetalle eine entscheidende Rolle.

Highlights waren zuletzt der erfolgreiche Einsatz eines unserer Katalysatorsysteme in der kontinuierlichen Niedertemperatur-Wasserstofferzeugung aus Methanol/Wasser über 450 h in einer der Demonstrationsanlage der FAU Erlangen-Nürnberg (Projekt Metha-Cycle, gefördert vom BMWi) sowie der Start eines vom Land Mecklenburg-Vorpommern und der EU geförderten Projekts zur Wasserstoffspeicherung in Ameisensäure.

Literatur:

- [1] X. Li, A.-E. Surkus, J. Rabeah, M. Anwar, S. Dastagir, H. Junge, A. Brückner, M. Beller, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 15983-15988, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15849-15854. Co-based Single Atom Site Catalysts with High Stability for Selective Dehydrogenation of Formic Acid.
- [2] A. Léval, A. Agapova, C. Steinlechner, E. Alberico, H. Junge, M. Beller, *Green Chem.* **2020**, *22*, 913-920. Hydrogen Production From Formic Acid Catalyzed by a Phosphine Free Manganese Complex: Investigation and Mechanistic Insights.
- [3] C. Steinlechner, A. F. Rösel, E. Oberem, A. Pöpcke, N. Rockstroh, F. Gloaguen, S. Lochbrunner, R. Ludwig, A. Spannenberg, H. Junge, R. Francke, M. Beller, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2091-2100. Selective Earth-Abundant System for CO₂ Reduction: Comparing Photo- and Electrocatalytic Processes.



ANGEWANDTE CARBONYLIERUNGEN

Dr. Ralf Jackstell

ralf.jackstell@catalysis.de

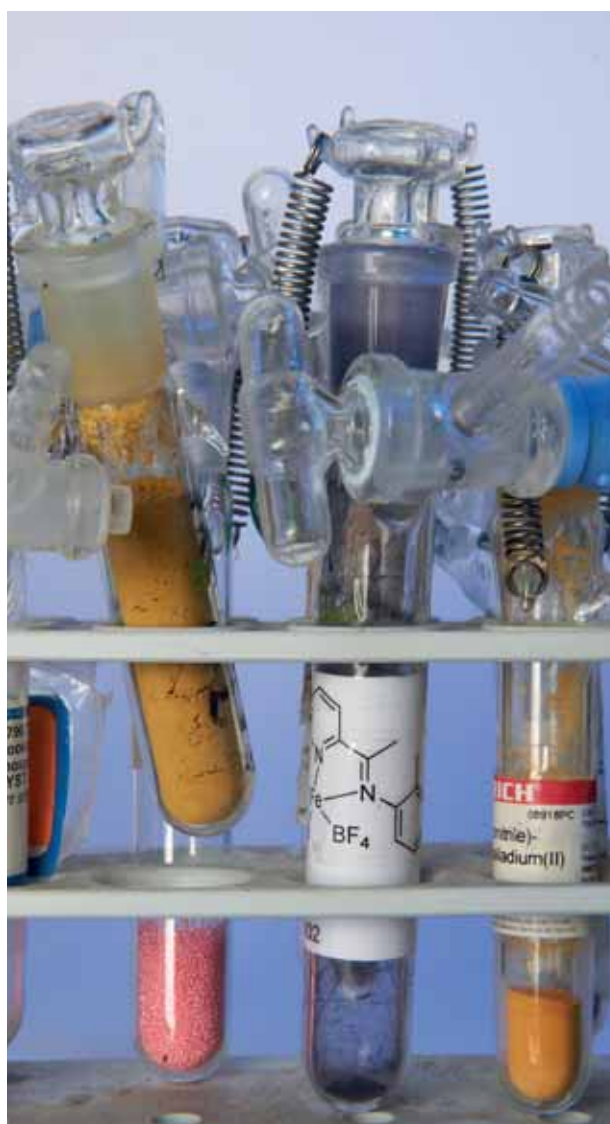
Die Themengruppe „Angewandte Carbonylierungen“ widmet sich gleichermaßen Grundlagenforschung (z.B. im Rahmen von BMBF- und EU-Projekten sowie in Zusammenarbeit mit anderen universitären Einrichtungen und der Industrie) und anwendungsorientierter Forschung (Kooperationen mit der Industrie, z.B. Evonik, BASF, Creative Quantum etc.).

Schwerpunkte liegen dabei auf Hydroformlierungen, Alkoxy-carbonylierungen, Hydroxycarbonylierungen und Hydroaminomethylierungen mit industriell relevanten Rohstoffen (wie Olefinen, Alkinen, Kohlendioxid) zu industriell relevanten Produkten (wie Aldehyden, Carbonsäuren, Ester, Amine, Alkohole) für Anwendungen in der Polymerchemie (Monomere, Weichmacher etc.).

Um zur Übertragung in industrielle Anwendungen beizutragen, gehört prozessbeleitende Forschung zu unseren Aufgaben. Dies beinhaltet z. B. die Untersuchung von Aktivitäts- Stabilitäts- und Selektivitätsverhalten neuer Katalysatoren in neuen Reaktionen zu bekannten und neuen Produkten von industrieller Bedeutsamkeit.

Ein weiterer Fokus liegt auf der Entwicklung und Testung neuer homogener und heterogener Katalysatoren für Carbonylierungsreaktionen und CO₂-Hydrierungen mit bekannten Edelmetallen und alternativen Katalysatormetallen wie Eisen, Cobalt, Mangan, Ruthenium oder Iridium.

Auch die direkte Mitentwicklung und Testläufe von kleinen Demonstrationsanlagen in Kooperation mit Industriepartnern und universitären Einrichtungen gehören zu den Forschungsaktivitäten. Sie dienen der Validierung wichtiger Prozessparameter in Hydrierreaktionen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.

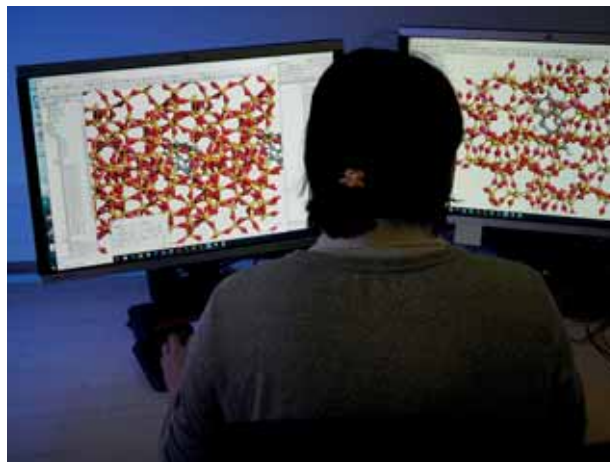


THEORIE DER KATALYSE

Dr. Habil. Haijun Jiao
haijun.jiao@catalysis.de

Der Schwerpunkt der Forschungsgruppe „Theorie der Katalyse“ liegt auf der Computer-gestützten Untersuchung der physikalisch organischen Chemie, der metallorganischen und homogenen Katalyse sowie der Oberflächenforschung und der heterogenen Katalyse in Zusammenarbeit mit Kolleg:innen in unserem Institut.

In der physikalisch organischen und metallorganischen Chemie sind die Struktur und Stabilität sowie die spektroskopischen Eigenschaften organischer und metallorganischer Moleküle von großem Interesse.^[1, 2] Im Bereich der homogenen Katalyse werden vorrangig für die katalytische Aktivität von Übergangsmetallkomplexen bei Hydrierungs-,



Dehydrierungs- und Transferhydrierungsreaktionen ungesättigter Verbindungen,^[3-7] sowie Carbonylierung von Alkenen und Alkinen^[8, 9] untersucht. Bei heterogenen Katalysatoren erfolgen derzeit Untersuchungen zu Aktivierungsmechanismen von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen.^[10-13]

Literatur:

- [1] F. Reiß, M. Reiß, J. Bresien, A. Spannenberg, H. Jiao, P. Arndt, U. Rosenthal, T. Beweries, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5319-5325. 1-Titanacyclobuta-2,3-diene – an elusive four-membered cyclic allene.
- [2] A. Schumann, F. Reiß, H. Jiao, J. Rabeah, I. Krummenacher, H. Braunschweig, C. Hering-Junghans, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7859-7867. A selective route to aryl-triphosphiranes and their titanocene-induced fragmentation.
- [3] Z. Wei, H. Jiao, *Adv. Inorg. Chem.* **2019**, *73*, 323-384. Bi-functional aliphatic PNP pincer catalysts for hydrogenation: mechanisms and scope.
- [4] K. Murugesan, Z. Wei, V. G. Chandrashekhar, H. Neumann, A. Spannenberg, H. Jiao, M. Beller, J. Rajenahally, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5443. Homogeneous cobalt-catalyzed reductive amination for synthesis of functionalized primary amines.
- [5] T. Xia, B. Spiegelberg, Z. Wei, H. Jiao, S. Tin, S. Hinze, J. G. de Vries, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 6327-6334. Manganese PNP-pincer catalyzed isomerization of allylic/homo-allylic alcohols to ketones – activity, selectivity, efficiency.
- [6] K. Murugesan, Z. Wei, V. G. Chandrashekhar, M. Beller, H. Jiao, J. Rajenahally *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4332-4339. General and selective synthesis of primary amines using Ni-based homogeneous catalysts.
- [7] M. Garbe, S. Budweg, V. Papa, Z. Wei, H. Hornke, S. Bachmann, M. Scalone, A. Spannenberg, H. Jiao, K. Junge, M. Beller, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3994-4001. Chemoselective semihydrogenation of alkynes catalyzed by manganese(i)-PNP pincer complexes.
- [8] J. Liu, Z. Wei, J. Yang, Y. Ge, D. Wei, R. Jackstell, H. Jiao,

- M. Beller, *M. ACS Catal.* **2020**, *10*, 12167-12181. Tuning the Selectivity of Palladium Catalysts for Hydroformylation and Semihydrogenation of Alkynes: Experimental and Mechanistic Studies.
- [9] J. Liu, C. Schneider, J. Yang, Z. Wei, H. Jiao, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 371-379. A General and Highly Selective Palladium-Catalyzed Hydroamidation of 1,3-Dienes.
- [10] Y. Zhang, Y. Zhao, T. Otroshchenko, S. Han, H. Lund, U. Rodemerck, D. Linke, H. Jiao, G. Jiang, E. V. Kondratenko, *J. Catal.* **2019**, *371*, 313-324. The effect of phase composition and crystallite size on activity and selectivity of ZrO₂ in non-oxidative propane dehydrogenation.
- [11] Y. Zhang, Y. Zhao, T. Otroshchenko, A. Perechodjuk, V. A. Kondratenko, S. Bartling, U. Rodemerck, D. Linke, H. Jiao, G. Jiang, E. V. Kondratenko, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6377-6388. Structure–Activity–Selectivity Relationships in Propane Dehydrogenation over Rh/ZrO₂ Catalysts.
- [12] S. Han, Y. Zhao, T. Otroshchenko, Y. Zhang, D. Zhao, H. Lund, H. V. Thanh, J. Rabeah, U. Bentrup, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, D. Linke, M. Gao, H. Jiao, G. Jiang, E. V. Kondratenko, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 1575-1590. Unraveling the Origins of the Synergy Effect between ZrO₂ and CrO_x in Supported CrZrO_x for Propene Formation in Nonoxidative Propane Dehydrogenation.
- [13] Y. Jiao, H. Ma, H. Wang, Y.-W. Li, X.-D. Wen, H. Jiao, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 191-210. Interactive network of the dehydrogenation of alkanes, alkenes and alkynes – surface carbon hydrogenative coupling on Ru(111).

NACHHALTIGE REDOXREAKTIONEN

Dr. Kathrin Junge

kathrin.junge@catalysis.de

In der Thematik „Nachhaltige Redoxreaktionen“ werden Katalysatoren für verschiedene Modellreaktionen auf dem Gebiet der Oxidations- und Reduktionsreaktionen (Hydrierung von Carbonsäurederivaten) entwickelt. Hierbei liegt der Schwerpunkt besonders auf den Nichtedelmetallen Eisen, Cobalt, Mangan, Nickel und in letzterer Zeit auch auf Molybdän (Abb. 1-2).[1, 2] Während die Hauptexpertise der Forschungsgruppe ursprünglich aus der homogenen Katalyse stammt, werden seit über 10 Jahren auch heterogene Systeme bearbeitet.[3] Eine wichtige Rolle spielt der Aspekt der Nachhaltigkeit, der sich in der Wahl gut verfügbarer und preiswerter Katalysatormetalle, aber auch in der Etablierung neuartiger Katalysatorträgermaterialien aus Industrieabfällen (z. B. Chitosan, Chitin) bemerkbar macht. Die Testung der Katalysatoren erfolgt mittels Autoklaventechnik, wobei sowohl ein Parallelscreening im mL-Maßstab sowie auch Upscaling-Versuche bis zum 2-Liter-Maßstab realisiert werden können. Für die Synthese homogener Katalysatoren wird mit Schlenk- und Gloveboxtechnik gearbeitet. Als besonders wirkungsvoll hat sich hierbei das Prinzip der Pincerkomplexe erwiesen, dass eine gezielte Steuerung der Katalysatoreigenschaften erlaubt. Die heterogenen Materialien werden mittels Pyrolyse hergestellt.

Im Zuge der aktuellen, gesellschaftlichen Diskussion um Nachhaltigkeit und Verknappung der Ressourcen besteht von Seiten der Industriepartner ein verstärktes Interesse an der Nutzung umwelt-

freundlicher, nichtedelmetall-basierter Katalysatoren. Die Forschungsgruppe verfügt über langjährige Erfahrungen mit Industriekooperationen aus verschiedenen Bereichen (Pharma, Life Science, Agrochemicals). Hier können anwendungsorientierte Fragestellungen auf dem Gebiet der Oxidations- und Reduktionsreaktionen mit hoher Flexibilität bearbeitet werden.

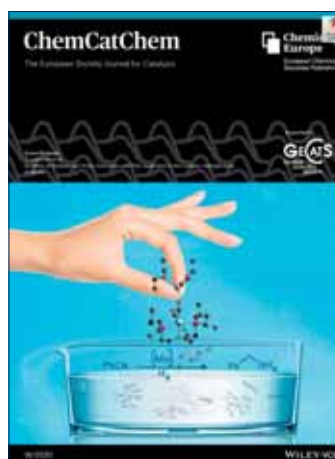


Abbildung 1.
Cover zur Molybdänkatalysierten Nitrilhydrierung.



Abbildung 2.
Cover zur Kobaltkatalysierten Amidereduktion.



Literatur:

- [1] V. Papa, Y. Cao, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *Nat. Catal.* **2020**, 3, 135-142. Development of a Practical Non-Noble Metal Catalyst for Hydrogenation of N-Heteroarenes.
- [2] P. Ryabchuk, K. Stier, K. Junge, M. P. Chechinski, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 16923–16929. A Molecular-defined Manganese Catalyst for Low Temperature Hydrogenation of Carbon Monoxide to Methanol.
- [3] W. Li, W. Liu, J. Rabeah, D. K. Leonard, K. Junge, A. Brückner, M. Beller, *Angew. Chem.* **2019**, 131, 10893-10897. Practical Catalytic Cleavage of C(sp³)-C(sp³) Bonds in Amines (hot paper).

HOMOGENE KATALYSE FÜR LIFE SCIENCES

Dr. Helfried Neumann
helfried.neumann@catalysis.de

In zahlreichen Industriekooperationen liegt der Fokus der Katalysatorentwicklung und -optimierung auf Aktivität, Wiederverwendbarkeit, Stabilität und Syntheseaufwand.

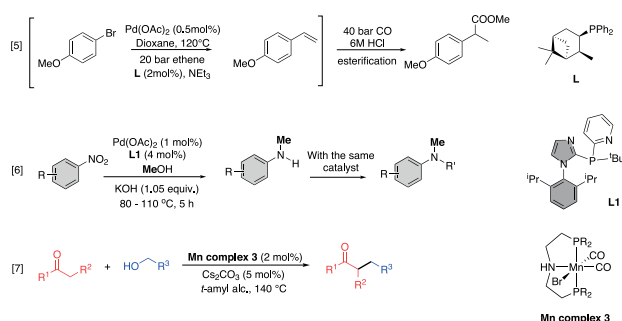
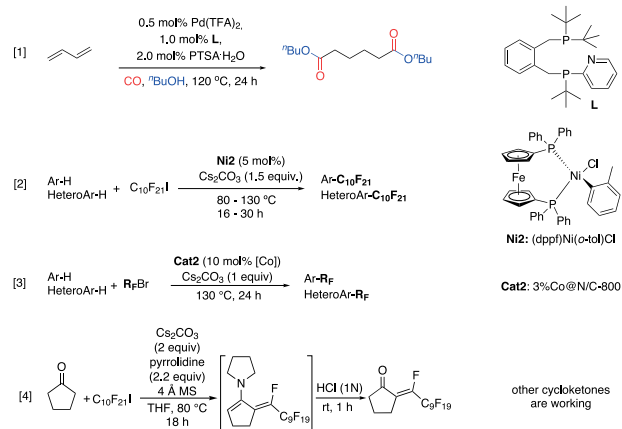
In Zusammenarbeit mit Evonik werden homogene Palladium-Katalysatoren für die Methoxycarbonylierung von Oktenmischungen zu terminalen Estern entwickelt. Darauf basierend konnte mit der Dicarboxylierung von schwer zu carbonylierenden 1,3-Butadienen zu Adipinsäureestern eine „Traumreaktion“ in der Chemie verwirklicht werden.^[1] Die Produkte werden in Tonnenmaßstab zur Herstellung von Polymeren verwendet.

Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Synthese per- und trifluoralkylierter Aromaten, die als wichtige Synthesebausteine in der Arzneimittelentwicklung und Agrochemie dienen. Gemeinsam mit LONZA wurden in diesem Zusammenhang

verschiedene Nickel^[2]- und Cobalt-basierte^[3] Katalysatoren entwickelt, die insbesondere für elektronenreiche Aromaten oder methoxysubstituierte Arene geeignet sind. Elektronenreiche Enamine lassen sich sogar ohne Katalysator perfluoralkylieren.^[4]

Des Weiteren werden klassische Kupplungsreaktionen untersucht. Zur Darstellung von Naproxen[®] und anderen Profenen konnte eine Zweistufen-Einpotf-Synthese entwickelt werden, die aus einer Heckreaktion mit anschließender Hydroxycarbonylierung besteht.^[5]

Auch Methylierungen von Nitrobenzolderivaten zu den entsprechenden Methylanilinen unter Verwendung bestimmter Katalysatoren^[6] und Aldolkondensationen ausgehend von Ketonen und Alkoholen unter Verwendung von Pincerkomplexen wurden durchgeführt.^[7]



Literatur:

- [1] J. Yang, J. Liu, H. Neumann, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *Science* (Washington, DC, U. S.), **2019**, 366, 1514-1517. Direct synthesis of adipic acid esters via palladium-catalyzed carbonylation of 1,3-dienes.
- [2] S. Zhang, N. Rotta-Loria, F. Weniger, J. Rabeah, H. Neumann, C. Taeschler, M. Beller, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 6723-6726. A general and practical Ni-catalyzed C-H perfluoroalkylation of (hetero)arenes.
- [3] S. Zhang, F. Weniger, C.R. Kreyenschulte, H. Lund, S. Bartling, H. Neumann, S. Ellinger, C. Taeschler, M. Beller, *Cata. Sci. Technol.* **2020**, 10, 1731-1738. Towards a practical perfluoroalkylation of (hetero)arenes with perfluoroalkyl bromides using cobalt nanocatalysts.
- [4] F. Ye, S. Zhang, Z. Wei, F. Weniger, A. Spannenberg, C. Tae-

- schler, S. Ellinger, H. Jiao, H. Neumann, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 70-81. Versatile Fluorinated Building Blocks by Stereoselective (Per)fluoroalkenylation of Ketones.
- [5] H. Neumann, A.G. Sergeev, A. Spannenberg, M. Beller, *Molecules* **2020**, 25, 3421. Efficient Palladium-Catalyzed Synthesis of 2-Aryl Propionic Acids.
- [6] L. Wang, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 5417-5421. Palladium-Catalyzed Methylation of Nitroarenes with Methanol.
- [7] P. Piehl, R. Amuso, E. Alberico, H. Junge, B. Gabriele, H. Neumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 6050-6055. Cyclometalated Ruthenium Pincer Complexes as Catalysts for the α-Alkylation of Ketones with Alcohols.

SYNERGIE ZWISCHEN HOMOGENER & HETEROGENER KATALYSE

Dr. Jagadeesh Rajenahally

jagadeesh.rajenahally@catalysis.de

Die Forschung der Themengruppe konzentriert sich auf (1) die Entwicklung kostengünstiger Katalysatoren, die Aktivität und Selektivität homogener Katalysatoren sowie Stabilität und Recyclingfähigkeit heterogener Katalysatoren kombinieren und (2) die Entwicklung nachhaltigerer Verfahren für Fein- und Schüttgut Chemikalien sowie Life-Science-Moleküle.

Im Allgemeinen sind homogene Katalysatoren sehr selektiv, aber nicht stabil, während heterogene Katalysatoren stabil, aber nicht selektiv sind. Wir haben es uns zur Aufgabe gemacht, homogene und heterogene Katalyse zu kombinieren, um „ideale“ Katalysatoren zu entwickeln. Wir konzentrieren uns dabei auf die Herstellung von Katalysatoren auf Basis von Nanopartikeln (NPs) und Einzelatomen (SACs) durch Immobilisierung und Pyrolyse homogener Metallkomplexe oder metallorganischer Gerüste auf anorganischen Trägern.^[2, 3, 4, 5, 9] Diese Materialien stellen hochaktive und selektive sowie stabile und wiederverwendbare Katalysatoren

für Aminierungs- und Hydrierungsreaktionen dar. Und ermöglichen Zugang zu essenziellen Chemikalien.^[2, 3, 4, 5, 9]

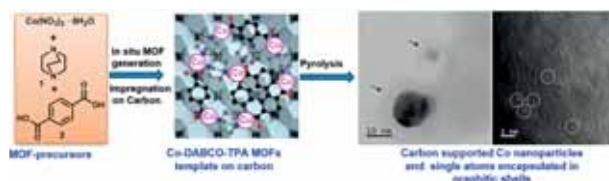


Abb. 1 zeigt ein Beispiel für die Immobilisierung von Co-MOF auf Kohlenstoff sowie graphitische, eingekapselte Co-NPs und SACs, die in anschließender Pyrolyse unter Argon erzeugt wurden. Sie sind ausgezeichnete Katalysatoren für die reduktive Aminierung.^[9] Diese Art von Katalysatoren wird auch zur Hydrierung von (Hetero)arenen^[3, 5] sowie zur Verwertung erneuerbarer Rohstoffe verwendet.^[4] Darüber hinaus entwickeln wir molekular definierte Komplexe^[1, 8] und in situ erzeugte NPs^[7] für die organische Synthese.

Literatur:

- [1] K. Murugesan, Z. Wei, V. Chandrashekhar, H. Neumann, A. Spannenberg, H. Jiao, M. Beller, R. V. Jagadeesh, *Nature Commun.* **2019**, *10*, 1-9. Homogeneous cobalt-catalyzed reductive amination for synthesis of functionalized primary amines
- [2] K. Murugesan, M. Beller, R. V. Jagadeesh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5064-5068. Reusable Nickel Nanoparticles-Catalyzed Reductive Amination for Selective Synthesis of Primary Amines.
- [3] K. Murugesan, T. Senthamarai, A. S. Alshammari, R. M. Altamimi, C. Kreyenschulte, M.-M. Pohl, H. Lund, R. V. Jagadeesh, M. Beller, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8581-8591. Cobalt-Nanoparticles Catalyzed Efficient and Selective Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons.
- [4] K. Murugesan, A. S. Alshammari, M. Sohail, R. V. Jagadeesh, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 14756-14764. Levulinic Acid Derived Reusable Cobalt-Nanoparticles-Catalyzed Sustainable Synthesis of γ -Valerolactone.
- [5] K. Murugesan, V.G. Chandrashekhar, C. Kreyenschulte, M. Beller, R. V. Jagadeesh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17408-17412. A General Catalyst Based on Cobalt Core-Shell Nanoparticles for the Hydrogenation of N-Heteroarenes Including Pyridines.
- [6] K. Murugesan, T. Senthamarai, V. G. Chandrashekhar, K. Natte, P. C. J. Kamer, M. Beller, R. V. Jagadeesh, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6273-6328. Catalytic reductive aminations using molecular hydrogen for synthesis of different kinds of amines.
- [7] T. Senthamarai, V. G. Chandrashekhar, M. B. Gawande, N. V. Kalevaru, R. Zbořil, P. C. J. Kamer, R. V. Jagadeesh, M. Beller, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2973-2981. Ultra-small cobalt nanoparticles from molecularly-defined Co-salen complexes for catalytic synthesis of amines.
- [8] K. Murugesan, Z. Wei, V. G. Chandrashekhar, H. Jiao, M. Beller, R. V. Jagadeesh, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4332-4339. General and selective synthesis of primary amines using Ni-based homogeneous catalysts.
- [9] K. Murugesan, V. G. Chandrashekhar, T. Senthamarai, R. V. Jagadeesh, M. Beller, *Nature Protoc.* **2020**, *15*, 1313-1337. Reductive amination using cobalt-based nanoparticles for synthesis of amines.
- [10] A. S. Alshammari, K. Natte, N. V. Kalevaru, A. Bagabas, R. V. Jagadeesh, *J. Catal.* **2020**, *382*, 141-149. Scalable preparation of stable and reusable silica supported palladium nanoparticles as catalysts for N-alkylation of amines with alcohols.



KATALYSE SPÄTER ÜBERGANGSMETALLE

PD Dr. Torsten Beweries
torsten.beweries@catalysis.de

Die Themengruppe „Katalyse später Übergangsmetalle“ befasst sich mit den Grundlagen von Katalysen später Übergangsmetallkomplexe auf der Basis präparativer und mechanistischer metallorganischer Chemie. Ziel ist es, über das Studium von Struktur-Wirkungsbeziehungen Erkenntnisse zur Optimierung katalytischer Prozesse zu gewinnen. Im Fokus stehen dabei verschiedene Aspekte der Aktivierung und Transformation kleiner, teilweise reaktionsträger Moleküle wie H_2O , N_2 , CO_2 , oder H_2 .

Die katalytische Knüpfung von Bindungen zwischen Hauptgruppenelementen wurde in den vergangenen Jahren vielfach z.B. vor dem Hintergrund der Wasserstoffspeicherung in Amin-Boran-Addukten oder im Zusammenhang mit der Entwicklung neuer anorganischer Materialien untersucht. Verglichen mit der Knüpfung der isovalenzelektronischen C-C-Bindung ist das synthetische Potential der Bildung von B-N-Bindungen sowie B-N-Verbindungen selbst dennoch vergleichsweise wenig erforscht. Amin-Boran-Addukte eignen sich als Vorstufen für die Synthese neuer B-N-Materialien. In unserer Gruppe bearbeiten wir die Übergangsmetallkomplex-katalysierte Dehydrokupplung von Amin-Boran-Addukten wie Ammoniak-Boran und dessen substituierten und funktionalisierten Analoga für die Synthese neuer oligomerer und polymerer B-N-Materialien.^[1] Dabei verwenden wir Katalysatoren mit PCP- und PNP-Pincer-Liganden, welche in der Gruppe entwickelt und systematisch hinsichtlich ihrer Koordinationschemie und Ligandeffekte untersucht werden.^[2, 3]



Literatur:

- [1] F. Anke, S. Boye, A. Spannenberg, A. Lederer, D. Heller, T. Beweries, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 7889-7899. Dehydropolymerisation of Methylamine Borane and an N-Substituted Primary Amine Borane Using a PNP Fe Catalyst.
- [2] S. Kaur-Ghumaan, P. Hasche, A. Spannenberg, T. Beweries, *Dalton Trans* **2019**, 48, 16322-16329. Nickel(II) $\text{PE}^i\text{CE}^2\text{P}$ pincer complexes ($E = \text{O}, \text{S}$) for electrocatalytic proton reduction.
- [3] P. Hasche, A. Spannenberg, T. Beweries, *Organometallics* **2019**, 38, 4508-4515. Study of the Reactivity of the $[(\text{PE}^i\text{CE}^2\text{P})\text{Ni}(\text{II})]$ ($E^1, E^2 = \text{O}, \text{S}$) Pincer System with Acetonitrile and Base: Formation of Cyanomethyl and Amidocrotononitrile Complexes versus Ligand Decomposition by P-S Bond Activation.

MECHANISMEN DER HOMOGENEN KATALYSE

Prof. Detlef Heller
detlef.heller@catalysis.de

Dr. Hans-Joachim Drexler
hans-joachim.drexler@catalysis.de

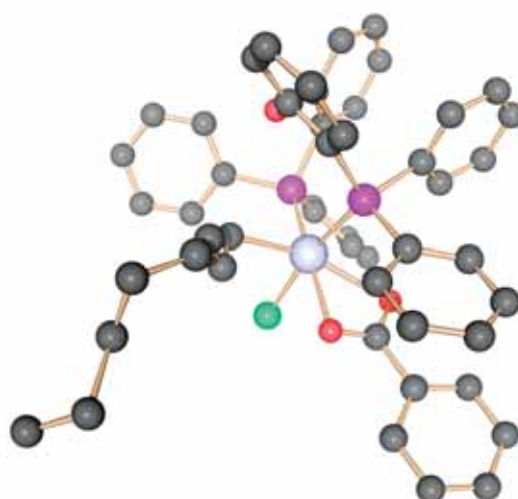
Die Themengruppe widmet sich Untersuchungen zur Katalysatoraktivierung und -desaktivierung sowie deren Einfluss auf Mechanismen von homogenen Katalysen. Neue Erkenntnisse sollen genutzt werden, um die betrachteten Reaktionen effizienter und nachhaltiger zu gestalten. Neben der von uns entwickelten Methode zur Online-Registrierung von Gasverbräuchen unter isobaren Bedingungen,^[1] wird für kinetischen Untersuchungen von schnellen Reaktionen die stopped-flow UV/Vis-Spektroskopie unter anaeroben Bedingungen angewendet. Als weitere Methode wird die UV/Vis *in-situ* Spektroskopie genutzt und weiterentwickelt. Kürzlich wurde dies durch ein 80 MHz ³¹P/¹H-NMR Tischgerät mit einer Durchflusszelle (Magritek) erweitert, welches in Zukunft mit den bereits etablierten Methoden gekoppelt werden soll.

Ein Schwerpunkt unserer Arbeiten im Bereich der Grundlagenforschung sind Untersuchungen zur Komplexchemie von Rhodium-Bis(phosphan)-Komplexen in homogenen Katalysen.



Als Beispiele sind hier die Aktivierung von Ammoniak mit Komplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-OMe})_2]$ (PP z. B. DIOP), die Hydrierung prochiraler Olefine, z. B. mit dem Amminokomplex $[\text{Rh}(\text{binap})(\text{NH}_3)_2]$,^[2] sowie Untersuchungen zur Katalysatordesaktivierung in der propargyischen C-H-Aktivierung zu nennen. Letztere Arbeiten werden im Rahmen eines DFG-Projekts in Kooperation mit der Gruppe Breit (Freiburg) durchgeführt.^[3]

In Kooperation mit der Industrie (z.B. Hansen & Rosenthal, DSM) werden neben der Hydrierung auch Systeme zum Ersatz toxischer Lösungsmittel, z.B. bei der Extraktion untersucht. Hier gelang kürzlich die Überführung eines Verfahrens in den Pilotmaßstab.



Literatur:

- [1] D. Heller, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, Kinetics of Homogeneous Hydrogenations: Measurement and Interpretation in *Handbook of Homogeneous Hydrogenation* ed. by . H. G. de Vries and C. Elsevier, **2007**, 257-293.
[2] M. Horstmann, H. J. Drexler, N. Jannsen, W. Baumann, D. Heller, *J. Organomet. Chem.* **2020**, 922, 121342. Ammine and

amido complexes of rhodium: Synthesis, application and contributions to analytics.

- [3] S. Möller, N. Jannsen, J. Rüger, H.-J. Drexler, M. Horstmann, F. Bauer, B. Breit, D. Heller, **2020**, *submitted*. Catalyst deactivation during rhodium complex catalyzed propargylic C-H activation.

KATALYSE FRÜHER ÜBERGANGSMETALLE

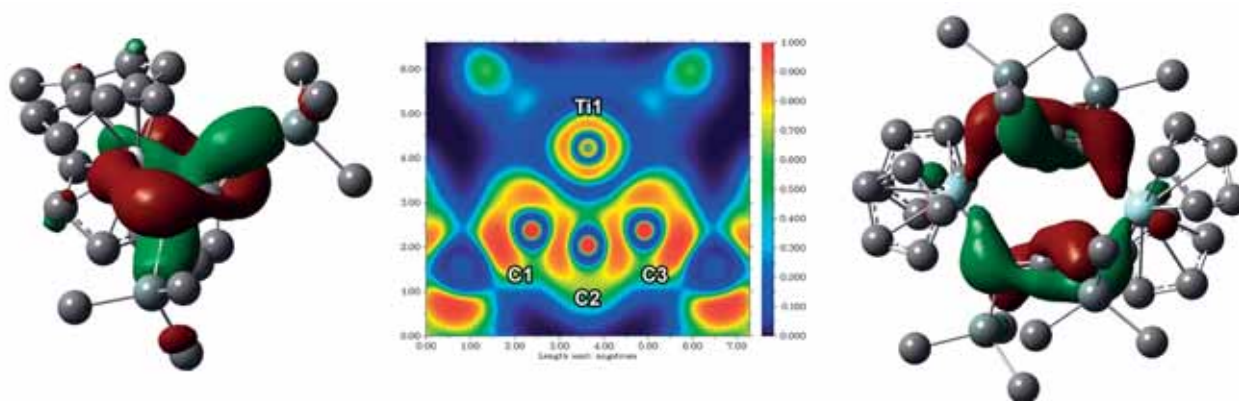
Dr. Fabian Reiß

fabian.reiss@catalysis.de

Die Themengruppe „Katalyse früher Übergangsmetalle“ erforscht die Grundlagen von katalytischen Prozessen, die an frühen Übergangsmetallkomplexen ablaufen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der reichhaltigen Chemie der Sandwich-Komplexe des Titans, Zirkoniums und Hafniums, sogenannte Metallocene. Dieser Verbindungstypus erlaubt es, an die Grenzen experimentell realisierbarer Bindungsverhältnisse zu gelangen und hoch gespannte ungesättigte viergliedrige Ringsysteme zu stabilisieren. Durch Synthese eines geeigneten Organodilithium-Synthons gelang die erstmalige Darstellung eines Titanacyclobuta-2,3-diens, was formal einem metallorganischen Analogon des hochgespannten und nicht existenten Cyclobuta-1,2-diens entspricht. Diese hoch reaktiven Moleküle können als Intermediate in katalytischen C-C-Kupplungsprozessen interpretiert werden. Die gezielte Synthese und analytische

Charakterisierung (NMR, SC-XRD, IR, RAMAN, UV/Vis) solcher empfindlichen Verbindungen gepaart mit quantenmechanischen bindungstheoretischen Analysen (DFT, NBO, ELF, CAS) gibt uns Einblicke in die Struktur-Wirkungsbeziehungen dieser Verbindungsklasse.

Wir konnten in den vergangenen zwei Jahren quantenmechanische bindungstheoretische Analysen sowie mechanistische Untersuchungen von Metallocen-katalysierten Prozessen etablieren. Die daraus abgeleiteten Erkenntnisse geben uns ein tiefgreifenderes Verständnis der Aktivierung und Transformation von kleinen Molekülen wie H_2 und CO_2 sowie von ungesättigten Molekülen wie Nitrilen $R-C\equiv N$, Isonitrilen $R-N\equiv C$ und Alkinen $R-C\equiv C-R$. Diese sollen in Zukunft für die Entwicklung neuer Gruppe 4-basierter bimetallischer Katalysatorsysteme genutzt werden.



Literatur:

[1] F. Reiss, M. Reiss, J. Bresien, A. Spannenberg, H. Jiao, W. Baumann, P. Arndt, T. Beweries, *Chem Sci* **2019**, *10*, 5319-5325. 1-Titanacyclobuta-2,3-diene – an elusive four-membered cyclic allene.

[2] P. Arndt, M. Reiss, A. Spannenberg, C. Schünemann, F. Reiss, T. Beweries, *Dalton Trans* **2019**, *48*, 16525-16533. A general benzylic C–H activation and C–C coupling reaction of zirconocenes mediated by C–N bond cleavage in tert-butyliisocyanide – unusual formation of iminoacyl complexes.



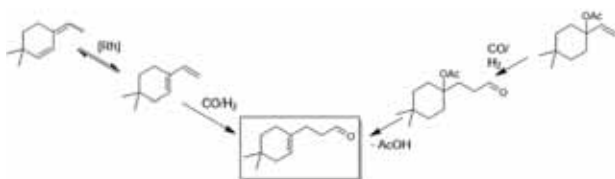
ASYMMETRISCHE HYDRIERUNG

Dr. Jens Holz
jens.holz@catalysis.de

Die asymmetrische Hydrierung von Olefinen, Ketonen, Iminen oder anderen prochiralen Verbindungen ist eine wichtige Methode bei der Herstellung von biologisch aktiven Wirkstoffen bzw. Intermediaten in Pharmazie, Agrochemie und Duftstoffchemie.

Die TG widmet sich in verschiedenen Kooperationen neben der Entwicklung neuer Hydrier-Katalysatoren und der Suche nach effektiveren Reaktionswegen auch der Untersuchung von Carbonylierungen.

Mit FIRMENICH SA (Schweiz) wurden neuartige Pincer-Verbindungen für die katalysierte Synthese von Aromen und Geruchsstoffen entwickelt. Gleichzeitig wurde mit demselben Vertragspartner ein Projekt zur regioselektiven Carbonylierung bearbeitet und bis zum Pilotmaßstab gebracht. Die Rhodium-basierten Katalysatoren erwiesen sich als erfolgreich in der regioselektiven Hydroformylierung von zyklischen Olefinen und Dienen in Richtung der gewünschten n-Aldehyde.^[1]

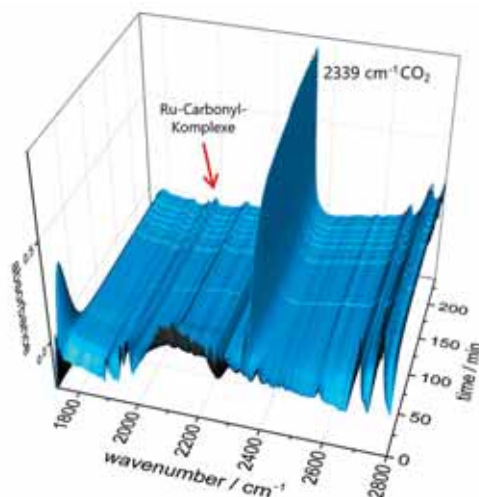


Exemplarische Darstellung für die untersuchten Rh-katalysierte Hydroformylierungen zyklischer Olefine

Mit der BASF SE fanden Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Ru-katalysierten desaminierenden Hydrierung eines industrierelevanten Nitrils zum primären Alkohol statt. Dabei leisteten die im Bereich vorhandenen hochentwickelten Methoden zur HP-NMR und die *in-situ* FTIR-Spektroskopie grundlegende Beiträge. Nach Abschluss der Synthese von P-stereogenen Xantphos-Liganden und deren Anwendung in asymmetrischen Reaktionen^[2, 3] erfolgt aktuell eine

Implementierung dieser P-Chiralität in SpanPhos/SpiroPhos-Verbindungen.

Eine erfolgreiche Zusammenarbeit wurde mit einer Arbeitsgruppe an der Universität von Chile (Santiago de Chile) auf dem Gebiet der Hydrazin-induzierten Reduktion von Carbonylverbindungen gestaltet.^[4]



in-situ-FTIR-Spektrum während einer desaminierenden Hydrierung

Literatur:

- [1] European Patent Application n° /Patent n°: **20193779.4 /1109** (1st September 2020): Process for Preparing 3-(Cyclohex-1-en-1-yl)propanal Derivatives.
- [2] J. Holz, G. Wenzel, A. Spannenberg, M. Gandelmann, A. Börner, *Tetrahedron* **2020**, 76, 131142. New P-chirogenic tert.-butyl-xantphos ligands and their application in asymmetric hydrogenation and alkylation.
- [3] Y. Yuan, F.-P. Wu, C. Schünemann, J. Holz, P. C. J. Kamer, X.-F. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 22441-22445. Copper-Catalyzed Carbonylative Hydroamidation of Styrenes to Branched Amides.
- [4] M. Vilches-Herrera, S. Gallardo-Fuentes, M. Aravena-Opitz, M. Yáñez-Sánchez, H. Jiao, J. Holz, A. Börner, S. Lühr, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 9213-9218. Reduction Over Condensation of Carbonyl Compounds Through a Transient Hemiaminal Intermediate Using Hydrazine.

KATALYSE ZU HETEROCYCLEN

Prof. Xiao-Feng Wu

xiao-feng.wu@catalysis.de

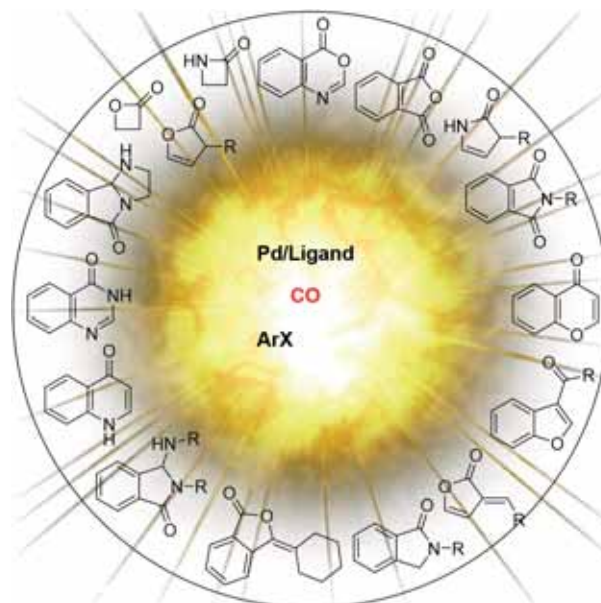
Heterocyclen sind ringförmige Verbindungen, die neben Kohlenstoff mindestens ein Heteroatom besitzen. Es handelt sich um eine sehr umfangreiche Verbindungsklassen, da sie sich nach Art und Anzahl der Heteroatome, ihrem Sättigungsgrad, ihrer Ringgröße und hinsichtlich der Substituenten unterscheiden können.

So basieren ungefähr 90 % aller Naturstoffe auf Heterocyclen. Zusätzlich finden sie eine sehr breite Anwendung in Pharmaka, Agrochemikalien, Farben und vielem mehr.

Aufgrund dieser Vielfältigkeit und Komplexität ist die Synthese von Heterozyklen eine der bedeutendsten Disziplinen in der organischen Chemie.

Die Themengruppe „Katalyse zu Heterocyclen“ widmet sich der Einführung von C1-Bausteinen über Carbonylierungsreaktionen.

Unser Interesse besteht in der Entwicklung neuartiger Carbonylierungsreaktionen für die Synthese von Heterocyclen unter Einsatz von CO (Schema 1).^[1] In diesem Zusammenhang wurden beispielhaft Flavone, Furanone, Benzoxazine etc. synthetisiert. Dabei fanden vorzugsweise Palladiumkomplexe als Katalysatoren Anwendung.



Schema 1. Carbonylierende Synthese von Heterozyklen

Darüber hinaus werden in der Themengruppe neuartige carbonylierende Transformationen mit Nichtedelmetallen untersucht.^[2] Insbesondere 3d Übergangsmetalle wie Fe, Cu, Co, etc. spielen dabei eine bedeutende Rolle.



Literatur:

[1] a) X.-F. Wu, H. Neumann, M. Beller, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 1-35. Synthesis of Heterocycles via Palladium-Catalyzed Carbonylations.

b) J.-B. Peng, H.-Q. Geng, X.-F. Wu, *Chem* **2019**, 5, 526-552. The Chemistry of CO: Carbonylation.

[2] a) J.-B. Peng, F.-P. Wu, X.-F. Wu, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 2090-2127. First-Row Transition-Metal-Catalyzed Carbonylative Transformations of Carbon Electrophiles.

b) Y. Li, Y. Hu, X.-F. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 172-194. Non-noble metal-catalysed carbonylative transformations.

NEUE HYDROFORMYLIERUNGS-KATALYSATOREN

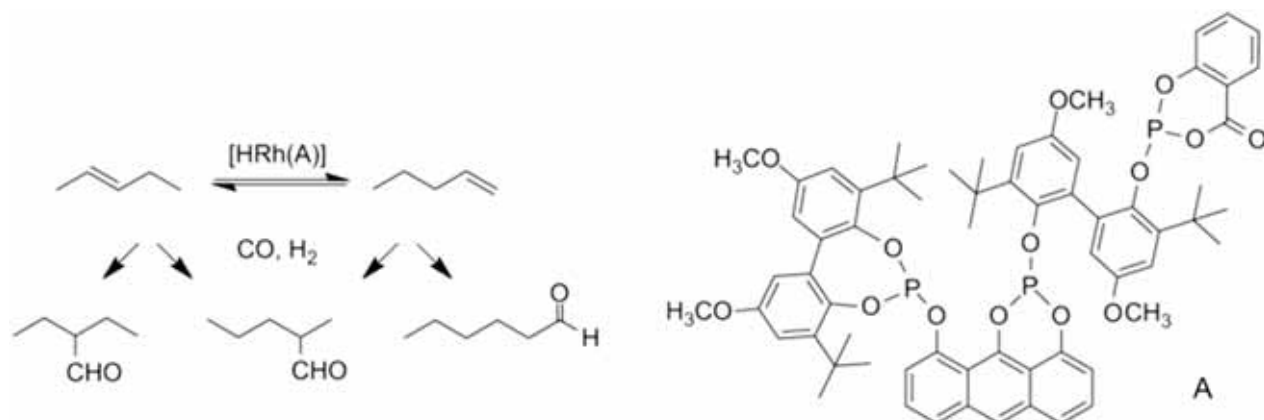
Dr. Detlef Selent

detlef.selent@catalysis.de

Unsere Arbeiten konzentrieren sich auf die *n*-regioselektive, rhodiumkatalysierte Hydroformylierung technisch verfügbarer interner doppelbindungsisomerer Olefine. Dies schließt die Synthese, vorzugsweise patentfreier, Phosphorliganden und deren Testung unter industriell relevanten Bedingungen ein. Zu ausgewählten und bezüglich der Eigenschaften vielversprechenden Katalysatoren erfolgen Untersuchungen zur Katalysatorstabilität, und spektroskopische *in situ* Studien zu mechanistischen Details.

Es wird versucht, möglichst umfassend die für die katalytische Reaktion relevanten Bereiche der Rhodium- und Phosphorchemie sowie der physikalischen Chemie zu berücksichtigen. Eine dem Stand der Technik entsprechende Führung der

Druckversuche mit hocheffektivem Gaseintrag und zeitabhängiger Gasverbrauchserfassung wird routinemäßig angewendet. Bezüglich der *in situ* Analytik bauen wir auf der von uns in den letzten Jahren entwickelten Methodik für HP-Infrarot- und NMR-spektroskopische Messungen auf. Mittels Isotopenmarkierung und chemometrischer Analyse von Infrarotspektren können Detailinformationen zur Katalysatorstruktur, zur Reaktionskinetik und zur Massenbilanz katalytisch relevanter Intermediate zugänglich gemacht werden. Für die Nutzung und Weiterentwicklung dieses know how's bestehen sowohl institutsinterne Kooperationen mit Dr. C. Kubis und PD Dr. W. Baumann, als auch zum Arbeitskreis von Prof. K. Neymeyr vom Institut für Mathematik der Universität Rostock.



OPTISCHE SPEKTROSKOPIE & THERMOANALYTISCHE METHODEN

Dr. Christoph Kubis
christoph.kubis@catalysis.de

Aufgabenschwerpunkt der Forschungsgruppe sind mechanistische und kinetische Studien an homogen- und heterogen-katalysierten Reaktionen unter realen Reaktionsbedingungen mit *in-situ/operando* spektroskopischen Methoden. Dabei sollen insbesondere Korrelationen zwischen den strukturellen Eigenschaften des Katalysators und seiner Leistung im katalytischen Prozess aufgedeckt werden. Hierfür wird eine Reihe von analytischen Messtechniken wie FTIR-, UV/Vis- und



Raman-Spektroskopie sowie thermische Analyse (TG-DSC-MS) eingesetzt. Simultankopplungen komplementärer analytischer Werkzeuge erlauben es, die katalytischen Reaktionen umfassend und zeitgleich zu studieren. Hochspezielle Apparate wie spektroskopische Hochdruckzellen werden ebenfalls in unserer Gruppe entwickelt. Unser wissenschaftliches Interesse konzentriert sich derzeit auf die CO₂-Valorisierung, Alken-Oligomerisierung und Carbonylierungen. Momentan arbeiten wir an einer neuen Kopplung eines Raman-Profilreaktors mit einem online-GC System für orts aufgelöste operando-Studien. Innerhalb eines neuen BMBF-Projekts ist geplant, gemeinsam mit dem INP Greifswald, FTIR-Zellen für das Monitoring Plasma-assistierter katalytischer CO₂ Umwandlungen zu entwickeln. Im Rahmen eines neuen Promotionsprogramms möchten wir mit der Gruppe „Numerische Analyse“ untersuchen, wie genau sich das Design von in situ-spektroskopischen Perturbationsexperimenten kombiniert mit automatisierter chemometrischer Analyse für die Komponentenbestimmung eignet.

Literatur:

- [1] M. de Oliveira, D. Seeburg, J. Weiß, S. Wohlrab, G. Buntkowsky, U. Bentrup, T. Gutmann, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 6180-6190. Structural characterization of vanadium environments in MCM-41 molecular sieve catalysts by solid state ⁵¹V NMR.
- [2] A. Mannu, G. Vlahopoulou, C. Kubis, H.-J. Drexler, *J. Organomet. Chem.* **2019**, 885, 59-64. Synthesis and characterization of [Rh(PP)(PP)]X complexes (PP = DPPE or DPPP, X = Cl⁻ or BF₄⁻). Phosphine exchange and reactivity in transfer hydrogenation conditions.
- [3] S. Möller, C. Kubis, H.-J. Drexler, E. Alberico, D. Heller, *J. Organomet. Chem.* **2019**, 904, 121002. Investigations into the mechanism of the in situ formation of neutral dinuclear rhodium complexes.
- [4] B. N. Leidecker, C. Kubis, A. Spannenberg, R. Franke, A. Börner, *IUCrData* **2019**, 4, x191636. 6,6'-[(3,3'-Di-tert-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)bis(oxy)]bis(dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphine) benzene monosolvate
- [5] D. Heyl, C. Kreyenschulte, V. A. Kondratenko, U. Bentrup, E. V. Kondratenko, A. Brückner, *ChemSusChem* **2019**, 12, 651-660. Alcohol Synthesis from CO₂, H₂, and Olefins over Alkali-Promoted Au Catalysts-A Catalytic and In situ FTIR Spectroscopic Study.
- [6] H. Schröder, C. Ruckebusch, A. Brächer, M. Sawall, D. Meinhardt, C. Kubis, S. Mostafapour, A. Börner, R. Franke, K. Neymeyr, *Anal. Chim. Acta* **2020**, 1137, 170-180. Reaction rate ambiguities for perturbed spectroscopic data: Theory and implementation.
- [7] M. Sawall, C. Kubis, H. Schröder, D. Meinhardt, D. Selent, R. Franke, A. Brächer, A. Börner, K. Neymeyr, *J. Chemometrics* **2020**, 34:e3759. Multivariate curve resolution methods and the design of experiments.
- [8] A. Bellmann, C. Rautenberg, U. Bentrup, A. Brückner, *Catalysts* **2020**, 10, 123. Determining the Location of Co²⁺ in Zeolites by UV-Vis Diffuse Reflection Spectroscopy: A Critical View.
- [9] C. Cerdá-Moreno, A. Chica, S. Keller, C. Rautenberg, U. Bentrup, *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, 264, 118546. Ni-sepiolite and Ni-todorokite as efficient CO₂ methanation catalysts: Mechanistic insight by operando DRIFTS.

MAGNETISCHE RESONANZ- & RÖNTGENMETHODEN

Dr. Jabor Rabeah

jabor.rabeah@catalysis.de

Das zentrale Ziel unserer Forschungsaktivitäten ist es, Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen aufzuklären und mechanistische Einblicke in die Katalyse zu erhalten, um eine solide Grundlage für ein rationales Design hochaktiver, selektiver und stabiler Katalysatoren zu schaffen und um bestehende katalytische Prozesse über Trial-and-Error-Ansätze hinaus zu verbessern. Dies erfordert das Verständnis komplexer Reaktionswege durch die Überwachung katalytischer Reaktionen unter realistischen Bedingungen, normalerweise bei erhöhtem Druck und Temperatur, mit Echtzeit-Online-Produktanalyse. Zu diesem Zweck verwendet unsere Gruppe bevorzugt die EPR-Spektroskopie, auch gekoppelt mit anderen Techniken wie RAMAN, ATR-IR, UV/Vis und Synchrotron-basierter Röntgenabsorptionsspektroskopie, um den Umfang der erreichbaren Informationen über strukturelle Veränderungen und aktive Zentren unter identischen Reaktionsbedingungen zu erweitern.

Derzeit untersuchen wir verschiedene katalytische Reaktionen, die hauptsächlich (aber nicht nur) mit Energie- und Umweltsanwendungen in Verbindung stehen, wie z. B. die präferentielle CO-Oxidation, CO₂-Hydrierung und Olefin-Oligomerisierung an geträgerten Metall- und Metalloxid-Katalysatoren sowie die Niedertemperatur-NH₃-SCR von NO_x. Ermöglicht durch die kürzlich erfolgte Installation von High-End-Geräten am LIKAT und in Zu-

sammenarbeit mit dem Department Life, Light & Matter der Universität Rostock treiben wir unsere *in situ/operando*-Studien in Richtung TEM- und XPS-Untersuchungen unter Umgebungsdruck voran.



Literatur:

- [1] X. Dai, S. Adomeit, J. Rabeah, C. Kreyenschulte, A. Brückner, H. Wang, F. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5251-5255. Sustainable Co-Synthesis of Glycolic Acid, Formamides and Formates from 1,3-Dihydroxyacetone by a Cu/Al₂O₃ Catalyst with a Single Active Sites.
- [2] J. Xiao, Y. Xie, J. Rabeah, A. Brückner, H. Cao, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 1024-1033. Visible-Light Photocatalytic Ozonation Using Graphitic C₃N₄ Catalysts: A Hydroxyl Radical Manufacturer for Wastewater Treatment.
- [3] J. Rabeah, V. Briois, S. Adomeit, C. La Fontaine, U. Bentrup,

- A. Brückner, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 7395-7404. Multivariate Analysis of Coupled Operando EPR/XANES/EXAFS/UV-Vis/ATR-IR Spectroscopy: A New Dimension for Mechanistic Studies of Catalytic Gas-Liquid Phase Reactions.
- [4] A. B. Ngo, T. H. Vuong, H. Atia, U. Bentrup, V. A. Kondratenko, E. V. Kondratenko, J. Rabeah, U. Ambruster, A. Brückner, *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 11753-11761. Effect of Formaldehyde in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia (NH₃-SCR) on a Commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalyst under Model Conditions.

BIOINSPIRIERTE KATALYSE - „DE NOVO-DESIGN“ VON ÜBERGANGSMETALLENZYMEN

Prof. Dr. Paul Kamer
1960-2020

Ein gentechnisches Labor wurde aufgebaut, das die Herstellung von maßgeschneiderten Proteinen ermöglicht. Durch die Kombination von biologischen Konzepten der selektiven Erkennung mit denen der Übergangsmetallkatalyse entwickeln wir neue, hochselektive Katalysatoren für wichtige (asymmetrische) katalytische C-C-Bindungsknüpfungen. Vergleichbar mit biologischen Systemen könnte die hohe Substratspezifität die Möglichkeit eröffnen ein einzelnes Substrat als Bestandteil einer Substratmischung selektiv umzusetzen. Wir haben Methoden zur Funktionalisierung von Proteinen mit Phosphinliganden entwickelt, die es ermöglichen nicht-natürliche Übergangsmetallkomplexe in Proteine einzuschließen. Durch Änderung der Aminosäuresequenz und der Struktur des katalytisch wirksamen Metallkomplexes gelingt die Optimierung effizienter und selektiver Reaktionen.

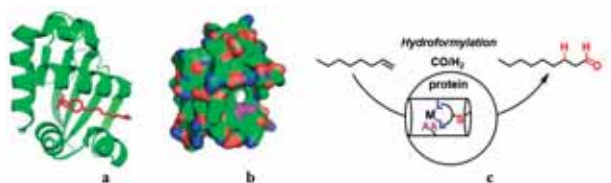


Abb. 1. Bändermodell (a) und raumfüllendes Modell (b) des Proteins SCP-2L, das für die Hydroformylierung eingesetzt wird (c)

Untersucht wurden Proteinstrukturen wie die von Photoactive Yellow Protein und dem Steroid Carrier Protein -2L. Die Auswahl dieser Proteine erfolgte nach ihren Substratbindungseigenschaften und sie fanden Anwendung in verschiedenen C-C und C-X- Bindungsknüpfungsreaktionen^[1, 2] und in der katalytischen Hydrierung.^[3]

SCP-2L enthält einen großen unpolaren Tunnel, dessen Bindungsstellen mit passenden Übergangsmetallkomplexen funktionalisiert werden können. Durch Mutagenese wurde das Protein so modifiziert, dass ein einzelnes Cystein an der gewünschten Position eingebaut wird. Das Protein kann darüber effizient und selektiv mit Phosphinen, bzw. Phosphin-Metallkomplexen

funktionalisiert werden. Die entsprechenden Rhodium-Phosphin-SCP-2L sind effiziente, linearselektive Katalysatoren für die Hydroformylierung langkettiger Alkene in Wasser.^[4]

Literatur:

- [1] W. Laan, B. K. Muñoz, R. den Heeten, P. C. J. Kamer, *Chem-BioChem* **2010**, 11, 1236-1239. Artificial metalloenzymes via cysteine-selective conjugation of phosphines to Photoactive Yellow Protein.
- [2] P. J. Deuss, G. Popa, A. M. Z. Slawin, W. Laan, P. C. J. Kamer, *ChemCatChem* **2013**, 5, 1184-1191. Artificial copper-enzymes for asymmetric Diels Alder reactions.
- [3] R. den Heeten, B. K. Muñoz, G. Popa, W. Laan, P. C. J. Kamer, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8477-8483. Photoactive Yellow Protein as scaffold for the synthesis of artificial metalloenzymes.
- [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. Enzyme activity by design: An artificial Rhodium Hydroformylase for linear aldehydes.



OLIGOMERISIERUNGEN & RATIONALES DESIGN VON DIPHOSPHINLIGANDEN – EIN WEG ZU BESSEREN KATALYSATOREN

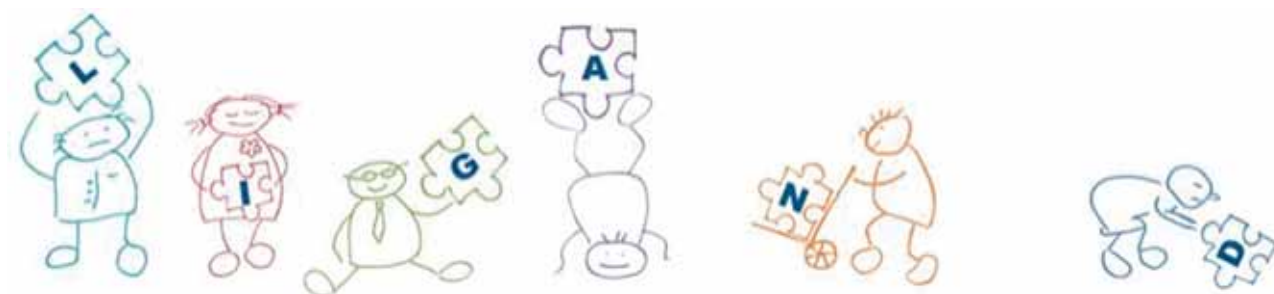
Dr. Bernd Müller

bernd.mueller@catalysis.de

Die Liganden eines Übergangmetallkomplexes bestimmen seine homogenkatalytischen Eigenschaften. Durch Modulation des Liganden lassen sich sowohl Verlauf als auch die Geschwindigkeit katalytischer Reaktionen gezielt beeinflussen. Unerlässliche Kernkompetenzen zur Verbesserung und Neuentwicklung homogener Katalysen sind das Verständnis von Struktur-Wirkungsbeziehungen und die Fertigkeit die designten Liganden im Labor zu synthetisieren. Es wurden asymmetrische Rhodium-Katalysatoren mit P-chirogene Phosphin-Liganden synthetisiert^[1] und derartige Liganden nachfolgend für die Synthese zahlreicher neuer Übergangsmetallkatalysatoren verwendet, wobei die Reaktionskinetik und die Einflüsse der verwendeten Liganden darauf im Mittelpunkt stehen.



Innovatives Ligandendesign steht auch in Bezug auf die Selektivligomerisierung von Ethylen im Fokus der Forschung. Der Synthese maßgeschneiderter Liganden kommt daher eine zentrale Bedeutung zu.^[2]



Literatur:

- [1] J.-O. Moritz, S. Chakraborty, B. H. Müller, A. Spannenberg, P. C. J. Kamer, *J. Org. Chem.* **2020**, 85 (22), 14537-14544. P-Chirogenic Diphosphazanes with Axially Chiral Substituents and Their Use in Rh-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation.
- [2] M. J. Andrews, P. M. D. A. Ewing, M. C. Henry, M. Reeves,

P. C. J. Kamer, B. H. Müller, R. D. McIntosh, S. M. Mansell, *Organometallics*, **2020**, 29, 1751-1761. Neutral Ni(II) Catalysts Based on Maple-Lactone Derived [N,O] Ligands for the Polymerization of Ethylene.

KATALYSE MIT ERNEUERBAREN ROHSTOFFEN & PLATTFORM-CHEMIKALIEN

Dr. Sergey Tin
sergey.tin@catalysisis.de

Angesichts der zunehmenden Verknappung fossiler Ressourcen gewinnt die Forschung zur Umwandlung erneuerbarer Rohstoffe in Grund- und Feinchemikalien zunehmend an Bedeutung. Eine große Rolle spielt die (homogen)katalytische Umwandlung nicht essbaren Pflanzenmaterials wie Cellulose, Lignin oder Lignocellulose in eine Reihe von Plattformchemikalien wie Ethanol, 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) oder Lävulinsäure.

Die Herstellung wertvoller Chemikalien geht allerdings oft mit der Bildung unerwünschter Nebenprodukte einher. Diese Plattformchemikalien und Nebenprodukte sollen aus Abfallströmen für verschiedene Anwendungen in der chemischen Industrie zugänglich gemacht werden.

(1) Methyllävulinat (ML), ein Abfallprodukt, das bei der Herstellung von 2,5-Furandicarbonsäure anfällt soll in nur zwei Schritten in zwei industriell wertvolle Moleküle, Methylacrylat und Essigsäure, umgesetzt werden. Der erste Schritt ist bekannt.^[1] Im zweiten, von uns entwickelten Schritt gelang die nahezu vollständige Umsetzung des ML (99 %) mit Selektivitäten von 98 % für Methylacrylat und 97 % für Essigsäure.^[2] Beide Verbindungen sind durch Destillation leicht trennbar.^[3]

(2) Spaltbare Klebstoffe: Polyurethane werden zur Herstellung von Klebefilmen verwendet. Acetale, die als Additive (5 - 10 %) biobasierten Polyurethanen zugesetzt werden, wurden in nur einem einzigen Schritt aus den Plattformchemikalien Glycerol und 5-HMF synthetisiert.^[4] In Abhängigkeit vom Gehalt der Acetale ist die Spaltbarkeit (und damit Abbaubarkeit) der Klebstoffe im sauren Milieu einstellbar. Das ermöglicht viele Anwendungen, bei denen die Komponenten am Ende ihrer Lebensdauer recycelt werden sollen. Ein Beispiel sind elektronische Geräte, in denen viele unterschiedliche und zugleich teure Materialien miteinander verklebt sind.

Literatur:

- [1] M. J. Fink, M. D. Mihovilovic, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2874-2877. Non-hazardous Baeyer–Villiger oxidation of levulinic acid derivatives: alternative renewable access to 3-hydroxypropionates.
- [2] F. El Ouahabi, M. Polyakov, G. P. M. van Klink, S. Wohlrab, S. Tin, J. G. de Vries, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, 8, 1705-1708. Highly Efficient and Atom Economic Route for the Production of Methyl Acrylate and Acetic Acid from a Biorefinery Side Stream.
- [3] W. P. Ratchford, C. H. Fisher, *Ind. Eng. Chem.* **1945**, 37, 382-387. Methyl Acrylate by Pyrolysis of Methyl Acetoxypropionate.
- [4] S. Kirchhecker, A. Dell'Aquila, A. Astrid, A. Spannenberg, K. Ito, S. Tin, A. Taden, J. G. de Vries, *Green Chem.* **2021**, 23, 957-965. HMF-glycerol acetals as additives for the debonding of polyurethane adhesives.

(1) HUGS (HUMine als nachhaltige Vorläufer umweltfreundlicher Materialien und Biokraftstoffe), gefördert durch Marie Skłodowska-Curie – Stipendium, initiiert durch Firma Avantium



ORGANOKATALYSE

Prof. Dr. Thomas Werner
thomas.werner@catalysis.de

Wir beschäftigen uns mit der Entwicklung und Anwendung von nachhaltigen katalytischen Prozessen. Ein Aspekt unserer Arbeit ist die Entwicklung und Implementierung von phosphorbasierten Organokatalysatoren und Synthesemethoden, wie z. B. Halogenierungen, Olefinierungen und Reduktionen unter Verwendung der P^{III}/P^V -Redoxkatalyse. Dies ermöglicht es, die Menge an Phosphor zu reduzieren, die für wichtige organische Transformationen benötigt wird. Darüber hinaus sind wir an der Verwendung von häufig vorkommenden Metallen, sogenannten „earth abundant metals“, wie z. B. Fe, Ca, Mn in der Katalyse interessiert.

Ergänzt werden unsere methodischen Arbeiten durch den Fokus auf die Umwandlung von erneuerbaren Rohstoffen. In diesem Zusammenhang arbeiten wir an der Nutzung von CO_2 als C1-Baustein, z. B. für die Herstellung von biobasierten Carbonaten. Darüber hinaus verwenden wir die gewonnenen Produkte als Synthesebausteine, Lösungsmittel und Monomere z. B. für isocyanat-freie Polyurethane oder als Linker für Hybridmaterialien. Neben CO_2 nutzen wir auch andere erneuerbare Rohstoffe, wie Fette und deren Derivate, sowie Zucker und Terpene.

Ein weiterer Aspekt unserer Forschung ist die Evaluierung von Recyclingkonzepten für homogene Katalysatoren, z. B. deren Immobilisierung auf anorganischen Trägern unter Verwendung neuartiger Immobilisierungsmethoden, wie Plasmatechniken. Unterstützt wird unsere Arbeit durch



mechanistische Untersuchungen (experimentell, spektroskopisch und theoretisch), die in Kooperation mit Kollegen am LIKAT und der Universität Rostock durchgeführt werden.

Literatur:

- [1] X. Liu, L. Longwitz, B. Spiegelberg, J. Tönjes, T. Beweries, T. Werner, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13659–13667. Erbium-Catalyzed Regioselective Isomerization–Cobalt-Catalyzed Transfer Hydrogenation Sequence for the Synthesis of Anti-Markovnikov Alcohols from Epoxides under Mild Conditions.
- [2] L. Longwitz, T. Werner, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 2782–2785; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2760–2763. Reduction of activated alkenes by P^{III}/P^V redox cycling catalysis.
- [3] Y. Hu, S. Peglow, L. Longwitz, M. Frank, J. D. Epping, V. Brüser, T. Werner, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 1825–1833. Plasma-assisted immobilization of a phosphonium salt and its use as a catalyst in the valorization of CO_2 .



PhCOOH

45.0 45.0 45.0

NO₂POOH

53.8

klar

PPA

45.0

Sonne T

CaOTf₂

46.0

trüb

~~Mg~~ MgOTf₂

62.7

Ervi

PhCOOH + TBAF

49.4

Wu Cat

83.6 (-49.4?)

PivOH

44.2

PMHS + PhCOOH

47.5

PBu₃

51.8

Start

PLPO

53.6

15:45

C3PO

52.0

REAKTIONSMECHANIEN

Prof. Dr. Evgenii Kondratenko
evgenii.kondratenko@catalysis.de

Änderungen in der Rohstoffbasis und erweiterte gesetzliche Vorschriften zur Reduzierung des Energieverbrauchs und unerwünschter Emissionen stellen neue Anforderungen an die chemische Industrie für eine nachhaltige Entwicklung. Vor diesem Hintergrund konzentrieren sich unsere Forschungsaktivitäten auf das Design heterogener Katalysatoren sowie auf die Erarbeitung von Reaktorkonzepten für effizientere Prozesse.

Die Herstellung von Katalysatoren mit der gewünschten Leistung erfordert ein umfassendes Verständnis von (i) allgemeingültigen Beziehungen zwischen der Aktivität/Selektivität und der Katalysatorarchitektur, vorzugsweise der Struktur der aktiven Zentren und (ii) Grundlagen für die gezielte Herstellung solcher Zentren. Zu diesem Zweck kombinieren wir die Synthese von definierten Bulk- und Trägermaterialien mit mechanistischen und kinetischen Studien mittels zeitlicher Produktanalyse mit isotoenmarkierten Molekülen, zeitlich-/räumlich-aufgelöster Operando-UV-Vis-Spektroskopie und katalytischen Tests unter industriell relevanten Bedingungen.

Wir untersuchen sowohl herausfordernde Reaktionen mit alternativen Rohstoffen als auch etablierte kommerzielle Verfahren. Dazu gehören die Umsetzung von Erdgas, z.B. Methanoxidation zu C_2 -Kohlenwasserstoffen (Ethylen und Ethan), die oxidative/nicht-oxidative Dehydrierung von C_2 - C_4 -Alkanen zu den entsprechenden Olefinen, die CO_2 -Hydrierung zu Kraftstoffen, niedrigeren Olefinen oder Methanol und die Umsetzung von NH_3 zu NO oder HCN.

Anlagen für mechanistische Untersuchungen heterogenkatalysierter Reaktionen mit Mikrosekundauflösung (links, Mitte) sowie für industrierelevante Versuche zur Umsetzung von NH_3 zu NO oder HCN (rechts).

Literatur:

- [1] Y. Zhang, Y. Zhao, T. Otroshchenko, H. Lund, M.-M. Pohl, U. Rodemerck, D. Linke, H. Jiao, G. Jiang, E. V. Kondratenko, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 3794. Control of coordinatively unsaturated Zr sites in ZrO_2 for efficient C-H bond activation.
- [2] V. A. Kondratenko, T. Hahn, U. Bentrup, D. Linke, E. V. Kondratenko, *J. Catal.* **2018**, 360, 135-144. Metathesis of ethylene and 2-butene over $MoO_x/Al_2O_3-SiO_2$: Effect of MoO_x structure on formation of active sites and propene selectivity.
- [3] T. Otroshchenko, O. Reinsdorf, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Cat. Sci. & Technol.* **2019**, 9, 5660-5667. A chemical titration method for quantification of carbenes in Mo- or W-containing catalysts for metathesis of ethylene with 2-butenes: verification and application potential.
- [4] S. Han, Y. Zhao, T. Otroshchenko, Y. Zhang, D. Zhao, H. Lund, T. H. Vuong, J. Rabeah, U. Bentrup, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, D. Linke, M. Gao, H. Jiao, G. Jiang, E. V. Kondratenko, *ACS Catal.* **2020**, 10, 1575-1590. Unravelling the Origins of the Synergy Effect between ZrO_2 and CrO_x in Supported $CrZrO_x$ for Propene Formation in Non-oxidative Propane Dehydrogenation.
- [5] Y. Zhang, Y. Zhao, T. Otroshchenko, A. Perechodjuk, V. A. Kondratenko, S. Bartling, U. Rodemerck, D. Linke, H. Jiao, G. Jiang, E. V. Kondratenko, *ACS Catal.* **2020**, 10, 6377-6388. Structure-Activity-Selectivity Relationships in Propane Dehydrogenation over Rh/ ZrO_2 Catalysts.
- [6] Z. Aydin, V. A. Kondratenko, H. Lund, S. Bartling, C. R. Kreyenschulte, D. Linke, E. V. Kondratenko, *ACS Catal.* **2020**, 10, 8751-8764. Revisiting Activity- and Selectivity-Enhancing Effects of Water in the Oxidative Coupling of Methane over $MnO_xNa_2WO_4/SiO_2$ and Proving for Other Materials.
- [7] T. Otroshchenko, G. Jiang, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, E. V. Kondratenko, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 473-527. Current status and perspectives in oxidative, non-oxidative and CO_2 -mediated dehydrogenation of propane and isobutane over metal oxide catalysts.



REAKTIONSTECHNIK

Dr. David Linke

david.linke@catalysis.de

Die Gruppe arbeitet an der Schnittstelle zwischen Chemie, Reaktionstechnik und Datenwissenschaften und konzentriert sich auf die Entwicklung von katalytischen Gasphasenprozessen. Das Ziel ist die Unterstützung der Entwicklung neuer Prozesse durch Daten und Modelle. Ein weiterer Arbeitsschwerpunkt ist das Datenmanagement und die Informations- und Wissensgewinnung aus Daten. Als datenaffine Gruppe wünschen wir uns seit geraumer Zeit, dass Daten in der Katalyse inklusiver aller relevanten Metadaten in maschinenlesbarer Form dokumentiert werden. Wir haben uns daher stark in die NFDI4Cat-Initiative eingebracht (Koordination der Antragserstellung).^[1] Seit Oktober 2020 widmet sich NFDI4Cat der Erzeugung maschinenlesbaren Forschungsdaten nach Prinzipien, die unter dem Kürzel „FAIR“ (Findable, Accessible, Interoperable, Reusable)^[2] zusammengefasst werden. Im LIKAT wird ein lokales System entwickelt, das den Wissenschaftler bei der Erzeugung FAIRer Daten unterstützt.

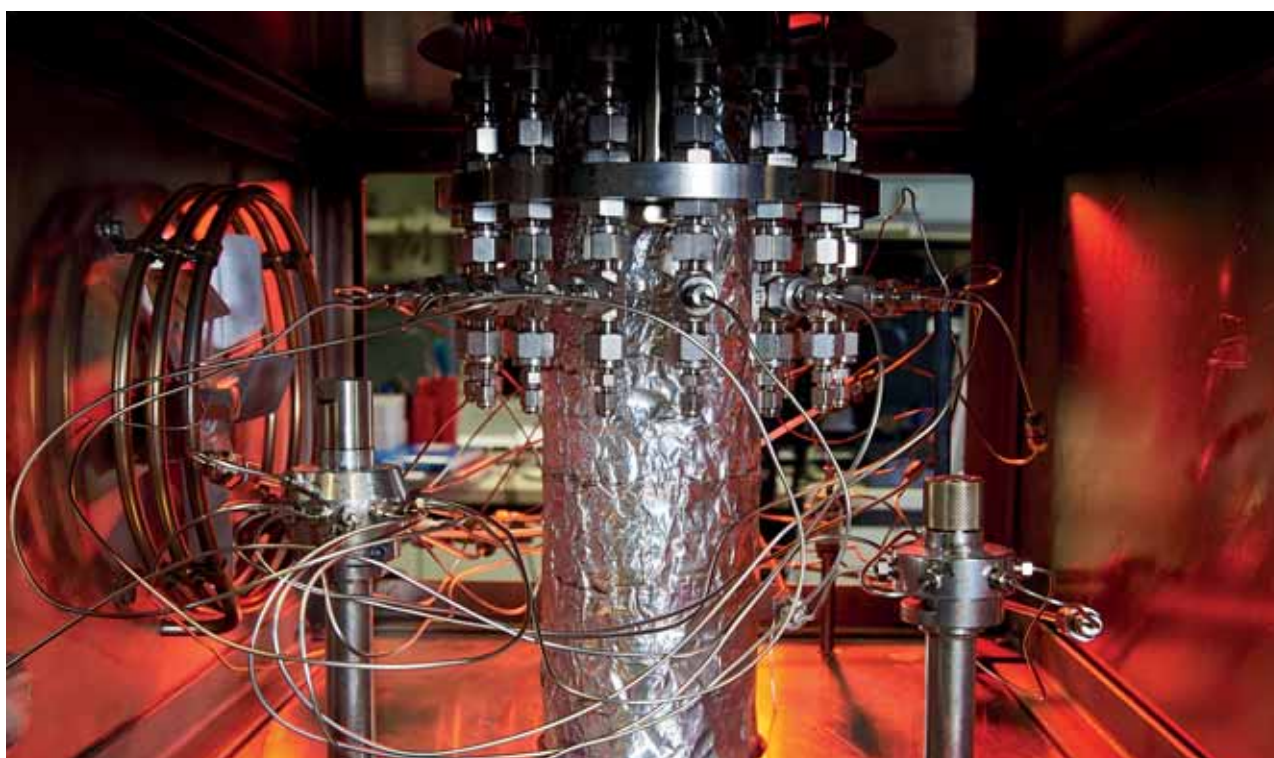
Einen erheblichen Anteil an den Arbeiten machen experimentelle Untersuchungen aus. Zur Katalysatorentwicklung und für kinetische Untersuchungen werden Parallelreaktoren eingesetzt. Thema der Arbeiten sind Reaktionen, die alternative Rohstoffe (z. B. Bioethanol) einsetzen oder die alternative Reaktionswege darstellen (z. B. CO₂-basierte Kraftstoffe). Die Miniplant der Gruppe wurde mit einem industriellen Kooperationspartner für die Entwicklung eines neuen Festbettreaktor-Prozesses eingesetzt (Abschluss 2019). Versuchszeiten bis 4500 h wurden bei sehr hoher Zuverlässigkeit trotz anspruchsvoller Bedingungen (70 bar) realisiert.

Literatur:

[1] NFDI for Catalysis-Related Sciences - NFDI4Cat, <http://www.nfdi4cat.org/>

[2] M. Wilkinson, M. Dumontier, I. Aalbersberg, et al. *Sci Data* **2016**, 3, 160018. The FAIR Guiding Principles for scientific data management and stewardship.

NFDI4Cat



HOCHDURCHSATZTECHNOLOGIEN

Dr. Uwe Rodemerck

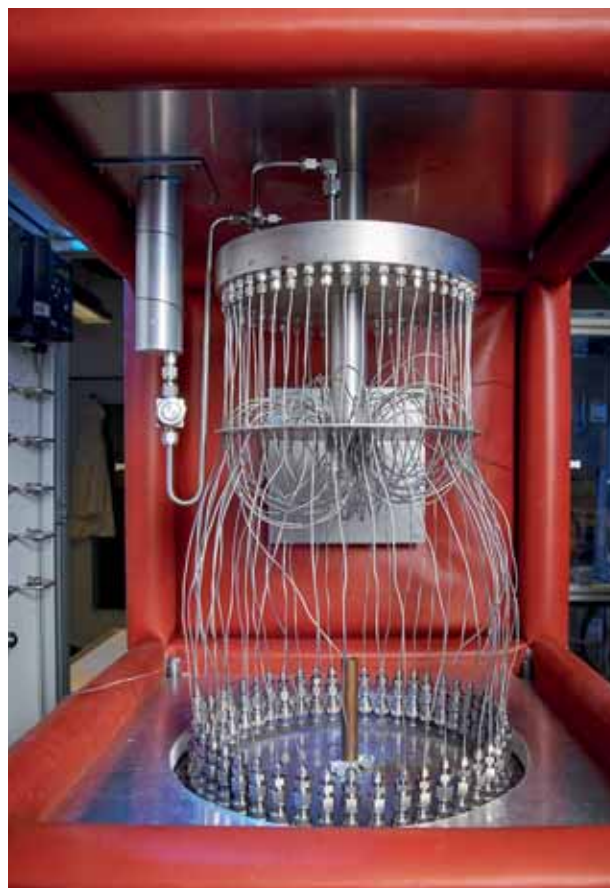
uwe.rodemerck@catalysis.de

Hochdurchsatztechnologien steigern die Effektivität von Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Katalyse, da in kurzer Zeit sehr viele Katalysatormaterialien automatisiert hergestellt, charakterisiert und auf ihre katalytische Wirksamkeit getestet werden können. In der Themengruppe werden Hochdurchsatztechnologien entwickelt und für die Suche nach neuen, effizienteren heterogenen Katalysatoren für verbesserte katalytische Verfahren eingesetzt.

Das zurzeit eingesetzte Instrumentarium umfasst:

- Effektive Suchstrategien für neue Katalysatoren (Statistische Versuchsplanung, evolutionäre Optimierung mit genetischen Algorithmen; Kooperation mit TG Linke)
- 2 Syntheseroboter, Automatisierte Kalzinierapparatur mit 64 Reaktoren (Kalzinieren in verschiedenen Gasatmosphären)
- Mehrere automatisierte Testapparaturen mit je 15 oder 50 Reaktoren mit schneller GC-Analytik (bis 750 °C, bis 20 bar)
- Automatisierte Parallelapparatur mit 8 Reaktoren und Massenspektrometer für temperaturprogrammierte Experimente (TPO, TPR, TPD)

Gegenwärtig arbeiten wir daran, Katalysatorsynthesen durch *in-situ*-Monitoring besser zu verstehen (Automatisierung, Steuerung und Datenerfassung von Dosierpumpen, pH, Temperatur, UV/vis-Spektroskopie).



Das vorhandene Instrumentarium wurde bisher erfolgreich für die Katalysatorentwicklung für viele unterschiedliche Reaktionstypen, wie Dehydrierung, Oxidation, Kondensation, Isomerisierung, Methan-Reformierung, CO₂-Fischer-Tropsch-Synthese u.a. erfolgreich eingesetzt.

Literatur:

- [1] U. Rodemerck, E. V. Kondratenko, M. Stoyanova, D. Linke, *J. Catal.* **2020**, *389*, 317-327. Study of reaction network of the ethylene-to-propene reaction by means of isotopically labeled reactants.
- [2] M. Stoyanova, U. Bentrup, H. Atia, E. V. Kondratenko, D. Linke, U. Rodemerck, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 3137-48. The role of speciation of Ni²⁺ and its interaction with support for selectivity and stability in conversion of ethylene to propene.
- [3] U. Rodemerck, M. Stoyanova, E. V. Kondratenko, D. Linke, *J. Catal.* **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 and isobutane.

[4] S. Sokolov, J. Radnik, M. Schneider, U. Rodemerck, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 9831-9839. Low-temperature CO₂ reforming of methane over Ni supported on ZnAl mixed metal oxides.

[5] M. Stoyanova, M. Schneider, M.-M. Pohl, U. Rodemerck, *Catal. Commun.* **2017**, *92*, 65-69. Direct conversion of ethylene to propene over Ni impregnated by incipient wetness on silica-alumina.

MIKROVERFAHRENSTECHNIK

Dr. Norbert Steinfeldt
norbert.steinfeldt@catalysis.de

Ein Schwerpunkt der Themengruppe liegt in der Entwicklung von photokatalytisch aktiven Materialien. Mit Hilfe dieser Materialien und Sonnenlicht lassen sich Feinchemikalien synthetisieren und in Wasser gelöste Schadstoffe gezielt eliminieren. Die photokatalytische Effektivität dieser Materialien hängt dabei von ihrer Zusammensetzung, ihrer Morphologie sowie von ihren elektronischen Eigenschaften ab. Zu den hergestellten Photokatalysatoren gehören z. B. unterschiedlich zusammengesetzte Titandioxide, Kohlenstoffnitride und Metallsulfide. Die Austestung der Photokatalysatoren erfolgt überwiegend im Suspensionsreaktor unter Bestrahlung mit Licht. Ziel dieser Untersuchungen ist es aktive und selektive Materialien zu identifizieren und Korrelationen zwischen Material- und photokatalytischen Eigenschaften abzuleiten. Außerdem befasst sich die Themengruppe mit der Entwicklung von kontinuierlich geführten Prozessen mehrphasiger Reaktionen (gas/flüssig, gas/flüssig/fest) zur Synthese von Feinchemikalien unter Verwendung mikrostrukturierter Reaktoren einschließlich der Entwicklung dafür geeigneter Katalysatoren. Die Gruppe verfügt über ein modular aufgebautes, PC gestütztes Ehrfeld-System ausgestattet mit einem Kartuschenreaktor 240. Dieses System erlaubt es, das Katalysatorverhalten

über einen langen Zeitraum ohne Unterbrechung der Reaktion zu verfolgen, wodurch sowohl die Katalysatoraktivierung als auch die Deaktivierung gezielt untersucht werden kann.

Literatur:

- [1] P. Parnicka, T. Grzyb, A. Mikolajczyk, K. Wang, E. Kowalska, N. Steinfeldt, M. Klein, P. Mazierski, A. Zaleska-Medynska, J. Nadolna, *J. Colloid. Interface Sci.* **2019**, 549, 212-224. Experimental and theoretical investigations of the influence of carbon on a Ho^{3+} - TiO_2 photocatalyst with Vis response.
- [2] A. M. Mohammed, M. Sebek, C. Kreyenschulte, H. Lund, J. Rabeah, P. Langer, J. Strunk, N. Steinfeldt, *J. Sol-Gel Sci. & Technol.* **2019**, 91, 539-551. Effect of metal ion addition on structural characteristics and photocatalytic activity of ordered mesoporous titania.
- [3] V. T. Vu, S. Bartling, T. Peppel, H. Lund, C. Kreyenschulte, J. Rabeah, N. G. Moustakas, A.-E. Surkus, H. D. Ta, N. Steinfeldt, *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, 589, 124383. Enhanced photocatalytic performance of polymeric carbon nitride through combination of iron loading and hydrogen peroxide treatment.
- [4] R. Konrath, F. J. L. Heutz, N. Steinfeldt, N. Rockstroh, P. C. J. Kamer, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 8195-8201. Facile Synthesis of Supported Ru-Triphos Catalysts for Continuous Flow Application in Selective Nitrile Reduction.



PHOTOKATALYTISCHE KOHLENDIOXID-REDUKTION

Prof. Dr. Jennifer Strunk
jennifer.strunk@catalysis.de

Dr. Tim Peppel
tim.peppel@catalysis.de

Studien der photokatalytischen Reduktion von Kohlendioxid stehen vor der Herausforderung, dass die derzeit erzielbaren Umsätze sehr gering sind, so dass anspruchsvolle Spurengasanalytik zur verlässlichen Charakterisierung der Produktverteilung erforderlich ist. Des Weiteren muss die Anwesenheit von Verunreinigungen ausgeschlossen werden, da schon geringe Mengen insbesondere kohlenstoffhaltiger Komponenten die eigentliche Aktivität des Katalysators vollständig überlagern können.

Kernkompetenz der Themengruppe ist deswegen die photokatalytische Reaktionsführung unter Bedingungen höchstmöglicher Reinheit und Genauigkeit. Dies wird durch den Einsatz von hochvakuumgeeigneten Bauteilen erreicht. Die Gasanalytik basiert sowohl auf Gaschromatographie als auch auf Massenspektrometrie. So konnten im Jahr 2019 quantitative Aussagen getroffen werden über die Nutzbarkeit von Titandioxid für photokatalytische Energiespeicherreaktionen. Auch plasmonische Systeme wurden untersucht. Zudem lag der Schwerpunkt auf einer Verbreiterung der möglichen Reaktionsbedingungen. Während in den Jahren zuvor ausschließlich bei Raumtemperatur und mit heterogenen Katalysatoren gearbeitet wurde, sind inzwischen auch Experimente bei bis

zu 180° C und mit molekularen Photokatalysatoren möglich. Auch wurde die Voraussetzung geschaffen, andere Reaktionspartner als Wasser zu verwenden, bspw. Wasserstoff oder Methan, um weitere interessante photokatalytische Prozesse zu erschließen.

Die Themengruppe „Struktur-Wirk-Beziehungen“ befindet sich seit 2019 im Aufbau. Der Forschungsschwerpunkt wird auf der Identifikation aktiver Zentren für photokatalytische Reaktionen liegen. Derzeit werden *in situ* Studien an „single site“- und „single atom“-Katalysatoren durchgeführt, die zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

Literatur:

[1] P. A. Forero Cortés, M. Marx, N.G. Moustakas, F. Brunner, C.E. Housecroft, E.C. Constable, H. Junge, M. Beller, J. Strunk, *Green Chem.* **2020**, 22, 4541-4549. Transferring photocatalytic CO₂ reduction mediated by Cu(N[^]N)(P[^]P)+ complexes from organic solvents into ionic liquid media.

[2] M. Dilla, N. G. Moustakas, A. E. Becerikli, T. Peppel, A. Springer, R. Schlögl, J. Strunk, S. Ristig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 13144-13150. Judging the feasibility of TiO₂ as photocatalyst for chemical energy conversion by quantitative reactivity determinants.



TECHNOLOGIE-ORIENTIERTE VERFAHREN

Dr.-Ing. Udo Armbruster
 udo.armbruster@catalysis.de

Die Themengruppe „Technologie-orientierte Verfahren“ entwickelt heterogene Katalysatoren und Synthesewege für die stoffliche oder energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe und Plattformchemikalien sowie von CO₂. Solche Prozesse erfordern oft hohen Druck. Die langjährige Erfahrung der Themengruppe zu Hochdruckreaktionen (überkritische Fluide, Hydrierung) wird hier ideal genutzt. Wir streben an, solche Umsetzungen bevorzugt in kontinuierlichen Prozessen zu gestalten und frühzeitig auch Erkenntnisse für die technische Anwendung zu gewinnen.

Die flexible Ausstattung ermöglicht Katalysator-tests unter verschiedenen Reaktionsbedingungen auch in größeren Reaktoren und mit geformten Katalysatoren (Tabletten). Zudem besteht die Möglichkeit, feste Katalysatoren zur Aufklärung ihrer Wirkungsweise zu charakterisieren. Hierzu betreibt die Themengruppe ein Sorptionslabor, in dem verschiedene Methoden (BET, TPX-MS-Kopplung), zusammengeführt sind. Diese Expertise steht auch anderen Themengruppen im Institut zur Verfügung.

Aktuelle Schwerpunktthemen (BMWi-, BMBF-Projekte) sind die Umwandlung von zuckerstämmigen Plattformchemikalien wie Lävulinsäure und die Nutzung von CO₂. Besonders zu nennen sind hier die Methanolsynthese, die Fischer-Tropsch-Synthese und das trockene Reformieren von CO₂ mit Methan. Hierfür können auch Erfahrungen aus aktuellen Industriekooperationen zur Ammoniak-



und Methanolsynthese und aus der Umweltkatalyse (Entstickung und Entschwefelung) genutzt werden.

Literatur:

- [1] Q. L. M. Ha, U. Armbruster, C. Kreyenschulte, H. Atia, H. Lund, H. T. Vuong and S. Wohlrab, *Catal. Today* **2019**, 334, 203-214. Stabilization of low nickel content catalysts with lanthanum and by citric acid assisted preparation to suppress deactivation in dry reforming of methane.
- [2] Q. L. M. Ha, H. Lund, C. Kreyenschulte, S. Bartling, H. Atia, H. T. Vuong, S. Wohlrab, U. Armbruster, *ChemCatChem* **2020**,

72, 1562-1568. Development of highly stable low Ni content catalyst for dry reforming of CH₄-rich feedstocks

- [3] J. Mosrati, H. Atia, R. Eckelt, H. T. Vuong, J. Rabeah, M. Mhamdi, U. Armbruster, *J. Catal.* **2021**, 395, 325-339. Metal oxides supported on Ceria-Titania for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ at low temperature.

FLÜSSIGPHASENOXIDATIONEN

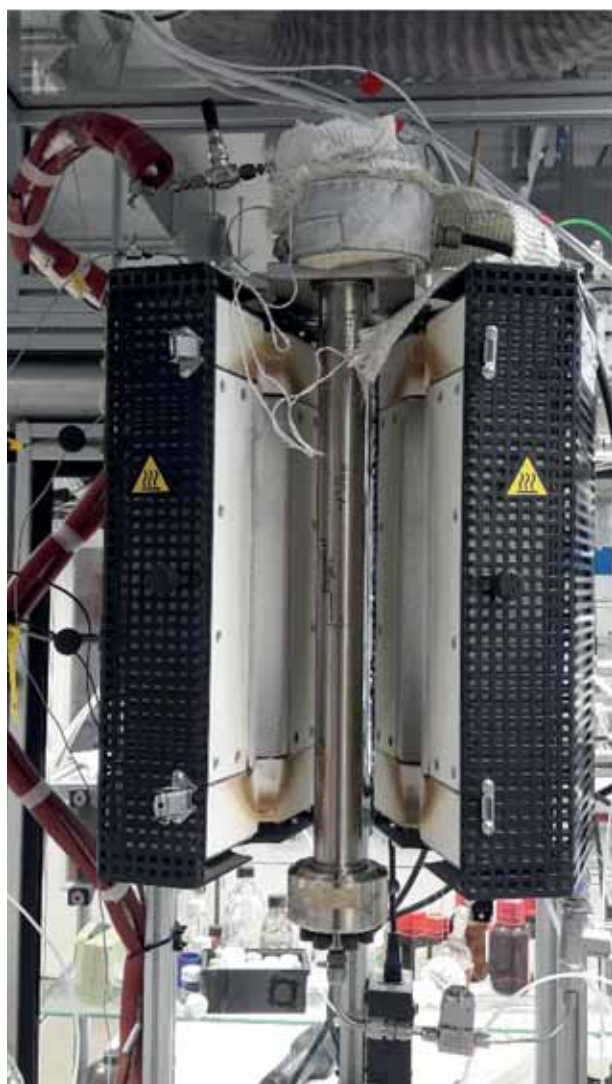
Dr. Angela Köckritz

angela.koeckritz@catalysis.de

In der Themengruppe werden innovative Stoffwandlungen, hauptsächlich katalytische Oxidationen mit „grünen“ Oxidationsmitteln, aber auch Hydrierungen oder Isomerisierungen an nachwachsenden Rohstoffen zu Feinchemikalien bearbeitet. Als Substrate werden Terpene, Fettsäure- und Zuckerderivate verwendet, Zielprodukte sind beispielsweise Duftstoffe oder Bausteine für biobasierte Polymere. Als Katalysatoren werden überwiegend heterogene Metallträgerkatalysatoren oder oxidische Katalysatoren eingesetzt, für deren maßgeschneiderte Synthese bestehen umfangreiche Erfahrungen. Für jede Reaktion wird die bestmögliche Prozessführung ermittelt.

Statt die Reaktionen wie in der Feinchemie bisher üblich fast ausschließlich im Rührkessel oder Autoklaven durchzuführen, wurde gezeigt, dass kontinuierliche bzw. halbkontinuierliche Verfahren häufig die bessere Wahl in Bezug auf Ausbeute und Selektivität des gewünschten Produktes sind. So konnten erstmalig Synthesen in der Gasphase für die Herstellung von Terpenen und Diolen erfolgreich eingesetzt werden.

Die Themengruppe hat langjährige Erfahrungen mit Kooperationen zu verschiedenen Industriepartnern, die Resultate gemeinsamer Forschung konnten in zahlreichen Patenten und in technischen Überführungen verwertet werden.



Literatur:

- [1] J. Deutsch, A. Köckritz, *Food Sci Nutr.* **2020**, *8*, 3081-3088. Synthesis of novel chemicals from cardanol as a product of cashew nutshell processing.
- [2] A. Gottuso, A. Köckritz, M. L. Saladino, F. Armetta, C. De Pasquale, G. Nasillo, **F. Parrino**, *J. Catal.* **2020**, *391*, 202-211. Catalytic and photocatalytic epoxidation of limonene: Using mesoporous silica nanoparticles as functional support for a Janus-like approach.
- [3] A. Täufer, D. Michalik, V. Dinh Tien, T. Khac Vu, M. Vogt, A. Köckritz, *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152630. Hydrogenation of gossypol catalyzed by supported noble metals.

1-Zoll-Titan-Rohrreaktor mit Zweistufenheizmantel in einer Anlage für kontinuierliche Reaktionen in der Flüssigphase mit Detektion durch einen online-Gaschromatographen.

ANORGANISCHE FUNKTIONSMATERIALIEN

Dr. Sebastian Wohlrab

sebastian.wohrlab@catalysis.de

Die Themengruppe „Anorganische Funktionsmaterialien“ setzt den Forschungsschwerpunkt auf die Entwicklung neuer Materialien für die katalytische Veredelung von C1-Bausteinen. Ein besonderer Fokus liegt dabei in der Konzeptionierung und Realisierung von porösen Festkörpern. Diese werden eingesetzt i) zur Stofftrennung,^[1] ii) zur Entkopplung von klassischen Mehrkomponentenkatalysatoren^[2] oder iii) zur Oberflächenanbindung molekularer Katalysatorspezies.^[3, 4] Angewandt werden die Materialien zum Beispiel in der Direktoxidation von Methan zu Oxygenaten, für die Aromatisierung von Methan oder zur katalytischen Entfernung von Methanspuren aus Abgasen. Daneben sind Funktionalisierungen von Kohlendioxid zu Carbonaten, Methanol oder höheren Kohlenwasserstoffen fester Bestandteil der Forschungsarbeiten. Neben diesen eigenen Themen ist die Gruppe mit anderen Forschern im Institut vernetzt, so dass zum Beispiel neue Photokatalysatoren für die Wasserspaltung^[5] oder auch hocheffiziente Katalysatoren für die Erzeugung von Nylon-Vorstufen^[6] realisiert werden konnten. Zukünftig werden solche Kooperationen durch Zusammenarbeiten auf dem Gebiet der Ammoniak- oder Ameisensäuresynthese gestärkt, bei denen neue katalytische Materialien oder auch Verfahren entwickelt werden sollen. Weiterhin erfolgt die Planung von Katalysatorsynthesen im Technikumsmaßstab. Dies ist für zukünftige Projekte mit direktem Bezug zur Maßstabsvergrößerung zwingend, um Überfüh-

rungen von Laborergebnissen in die Anwendung zu ermöglichen.

Literatur:

- [1] P. N. X. Vo, P. D. Phan, P. T. Ngo, N. Le-Phuc, T. V. Tran, T. N. Luong, A. Wotzka, D. Seeburg, S. Wohlrab, *Microporous and Mesoporous Mat.* **2019**, 279, 142-152. Memory effect in DDR zeolite powder and membrane synthesis.
- [2] D. Liu, D. Seeburg, S. Kreft, R. Bindig, I. Hartmann, D. Schneider, D. Enke, S. Wohlrab, *Catalysts* **2019**, 9, 26. Rice Husk Derived Porous Silica as Support for Pd and CeO₂ for Low Temperature Catalytic Methane Combustion.
- [3] M. de Oliveira, D. Seeburg, J. Weiß, S. Wohlrab, G. Buntkowsky, U. Bentrup, T. Gutmann, *Cata. Sci. Technol.* **2019**, 9, 6180-6190. Structural characterization of vanadium environments in MCM-41 molecular sieve catalysts by solid state ⁵¹V NMR.
- [4] D. Seeburg, U. Bentrup, B. Kunkel, T. T. Ha Vu, T. T. H. Dang, S. Wohlrab, *Microporous and Mesoporous Mat.* **2019**, 288, 109581. Influence of hydrothermal ageing time on the performance of in situ prepared VMCM-41 catalysts in the selective oxidation of methane to formaldehyde.
- [5] S. Kreft, R. Schoch, J. Schneidewind, J. Rabeah, E. V. Kondratenko, V. A. Kondratenko, H. Junge, M. Bauer, S. Wohlrab, M. Beller, *Chem.* **2019**, 5, 1818-1833. Improving Selectivity and Activity of CO₂ Reduction Photocatalysts with Oxygen.
- [6] A. Marckwordt, F. El Ouahabi, H. Amani, S. Tin, V. N. Kalevaru, P. C. J. Kamer, S. Wohlrab, J. G. de Vries, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 3486-3490. Nylon Intermediates from Bio-Based Levulinic Acid.





19-5

Tens. Prof. L

Tens. Prof. L

Tens. Prof. L

Tens. Prof. L

Tens. Prof. L

Tens. Prof. L

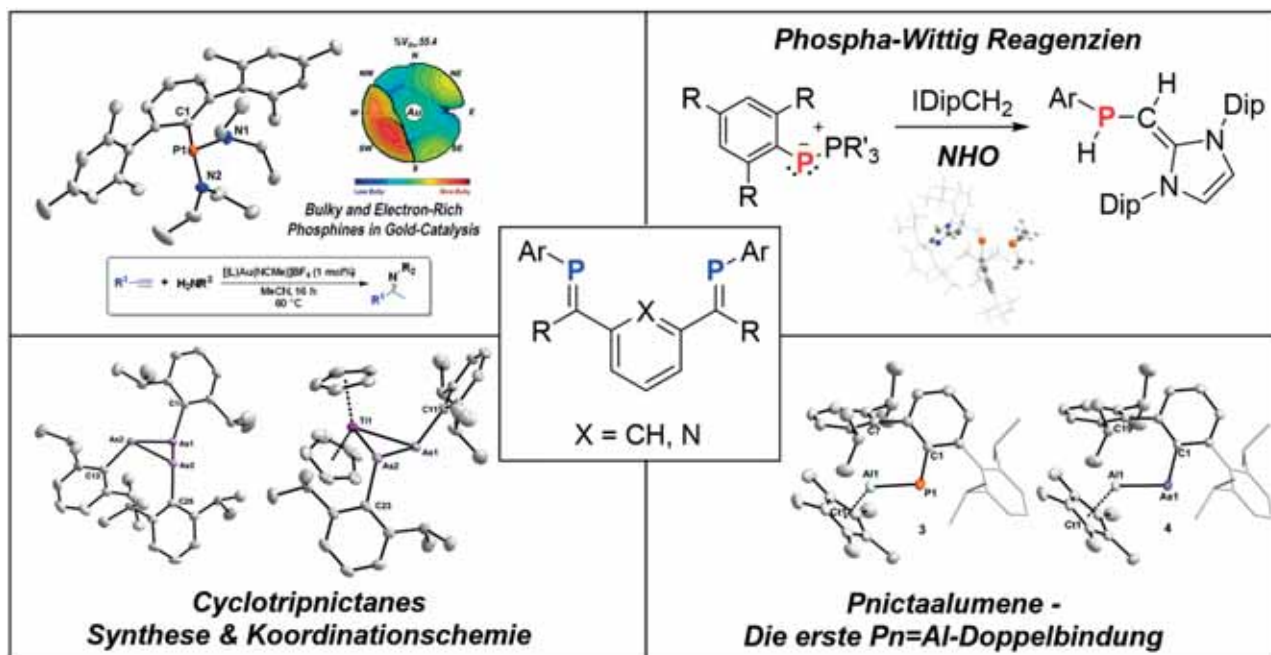
AKTIVIERUNG KLEINER MOLEKÜLE

Dr. Christian Hering-Junghans

christian.hering-junghans@catalysis.de

In unserer Gruppe beschäftigen wir uns mit dem Design neuartiger Liganden-Architekturen auf der Basis von Phosphaalkenen. Phosphaalkene (PAs) besitzen eine P=C-Doppelbindung und bieten für Übergangsmetalle (ÜM) vielfältige Anbindungsmöglichkeiten und sind prädestiniert elektronenreiche Metalle zu stabilisieren. Für die Knüpfung der P=C-Bindung nutzen wir die sogenannte Phospha-Wittig-Reaktion, bei der Phospha-Wittig-Reagenzien ArPPMe_3 mit Aldehyden unter Abspaltung von OPMe_3 zu den PAs reagieren. Bei der Darstellung von $\text{Mes}_3\text{TerPPMe}_3$ wird $\text{Mes}_3\text{TerP}(\text{NEt}_2)_2$ benötigt, welches erfolgreich als Ligand in der Gold-katalysierten Hydroaminierung von Acetylenen angewandt wurde.^[1]

Bei dem Versuch, kleine Aryl-Gruppen am Phosphor in der Phospha-Wittig Reaktion einzusetzen, wurde eine selektive Route zu Aryl-substituierten Triphosphiranen (ArP_3) gefunden.^[2] Außerdem konnten wir die analogen Arsendreiringe darstellen.^[3] Isolierbare Phospha-Wittig-Reagenzien ArPPMe_3 können als Phosphiniden-Quellen eingesetzt werden und wir haben gezeigt, dass mit NHCs NHC-Phosphinidenaddukte gebildet werden.^[4] NHOs reagieren dagegen (NHO = N-Heterozyklische Olefine) unter $\text{C}(\text{sp}^2)$ -H-Aktivierung. Außerdem gelang in der Reaktion von $\text{Dip}_2\text{TerPnPPMe}_3$ mit $(\text{AlCp}^*)_4$ die Darstellung der ersten Basen-freien Pnictaalumene mit einer $\text{Pn}=\text{Al}$ -Doppelbindung ($\text{Pn} = \text{P, As}$).^[5]



Forschungsaktivitäten der Hering-Junghans-Gruppe.

Literatur:

- [1] J.-E. Siewert, A. Schumann, M. Fischer, C. Schmidt, T. Täufer, C. Hering-Junghans, *Dalton Trans.* **2020**, 49, 12354-12364. Terphenyl(bisamino)phosphines: electron-rich ligands for gold-catalysis.
- [2] A. Schumann, F. Reiß, J.-E. Siewert, H. Jiao, J. Rabeah, I. Krummenacher, H. Braunschweig, C. Hering-Junghans, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 7859-7867. A selective route to aryl-triphosphiranes and their titanocene-induced fragmentation.
- [3] A. Schumann, J. Bresien, M. Fischer, C. Hering-Junghans,

Chem. Commun. **2021**, 57, 1014-1017. Aryl-substituted triar-siranes: synthesis and reactivity.

[4] P. Gupta, J.-E. Siewert, T. Wellnitz, M. Fischer, W. Baumann, T. Beweries, C. Hering-Junghans, *Dalton Trans.* **2021**, 50, 1838-1844. Reactivity of phospha-Wittig reagents towards NHCs and NHOs.

[5] M. Fischer, S. Nees, T. Kupfer, J. T. Goettel, H. Braunschweig, C. Hering-Junghans, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 4106-4111. Isolable Phospha- and Arsaalumenes.

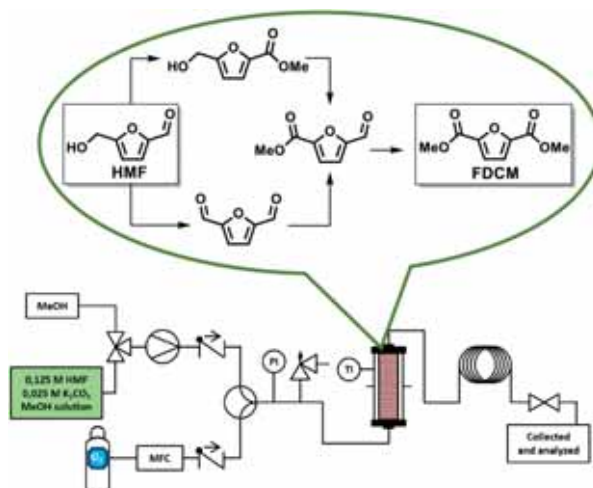
POLYMERCHEMIE & KATALYSE

Dr. habil. Esteban Mejía
esteban.mejia@catalysis.de

Die Chemie, einer der Hauptakteure des Fortschritts und (wohl) Verursacher der meisten seiner Übel, wurde aufgerufen, diese Probleme frontal anzugehen! Dafür war eine „komplette Umstellung“ der Art und Weise, wie Chemiker ihre Prozesse gestalten und ihre Ergebnisse verwalten, notwendig. Der Paradigmenwechsel kam mit der Entwicklung des Konzepts der „grünen Chemie“ und ihrer zwölf Prinzipien, in deren Zentrum die Katalyse steht.

Geleitet von den Prinzipien der Grünen Chemie, ist die Anwendung katalytischer Technologien zur Entwicklung nachhaltiger Prozesse und Produkte die zentrale Forschungsmotivation der Gruppe „Polymerchemie & Katalyse“. Unsere Hauptforschungsaktivitäten umfassen die Entwicklung von sicheren Polymerisationskatalysatoren für Verbraucherprodukte (wie Silikonen), zusammen mit neuartigen Base-Metal-Systemen zur Herstellung biologisch abbaubarer Polymere und die nachhaltige Synthese von CO₂-Epoxid-Copolymeren.

Außerdem werden neuartige katalytische Systeme auf Kupferbasis für die Synthese von Enynen und Heterocyclen entwickelt, die eine Verbesserung gegenüber bestehenden Technologien darstellen und auf die Verwendung von Edelmetallen und vorfunktionalisierten Substraten verzichten. Diese Systeme umfassen molekulare Koordinationsverbindungen und künstliche Metalloenzyme.



Weitere Forschungsschwerpunkte sind die Entwicklung von metalfreien Katalysatoren für aerobe Oxidationsreaktionen, einschließlich heterogener Carbokatalysatoren und persistenter Radikalkationen. Sowie die Synthese und Anwendung heterogener Katalysatoren, die aus Abfall-Reishülsen abgeleitet sind. Hier konnte ein alternativer Weg für die Valorisierung von landwirtschaftlichen Reis-Bioabfällen etabliert werden, was zu Produkten mit hohem Mehrwert (den Katalysatoren) und potenziellen unmittelbaren Auswirkungen in der chemischen Industrie führt.

Literatur:

- [1] Catalytic Aerobic Oxidations, 1st ed. (Ed: Esteban Mejía), *Catalysis Series No. 39*, Print ISBN: 978-1-78801-720-6, Royal Society of Chemistry, **2020**.
- [2] F. Unglaube, P. Hünemörder, X. Guo, Z. Chen, D. Wang, E. Mejía, *Helv. Chim. Acta* **2020**, *103*, e2000184. Phenazine Radical Cations as efficient Homogeneous and Heterogeneous Catalysts for the Cross-Dehydrogenative Aza-Henry Reaction.

- [3] A. Salazar, A. Linke, R. Eckelt, A. Quade, U. Kragl, E. Mejía, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 3504-3511. Oxidative Esterification of 5-Hydroxymethylfurfural under Flow Conditions Using a Bi-metallic Co/Ru Catalyst.
- [4] A. A. Almasalma, E. Mejía, *Synthesis* **2020**, *52*, 529-536. Allylic C-H Alkynylation via Copper-Photocatalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling.

KATALYTISCHE FUNKTIONALISIERUNGEN

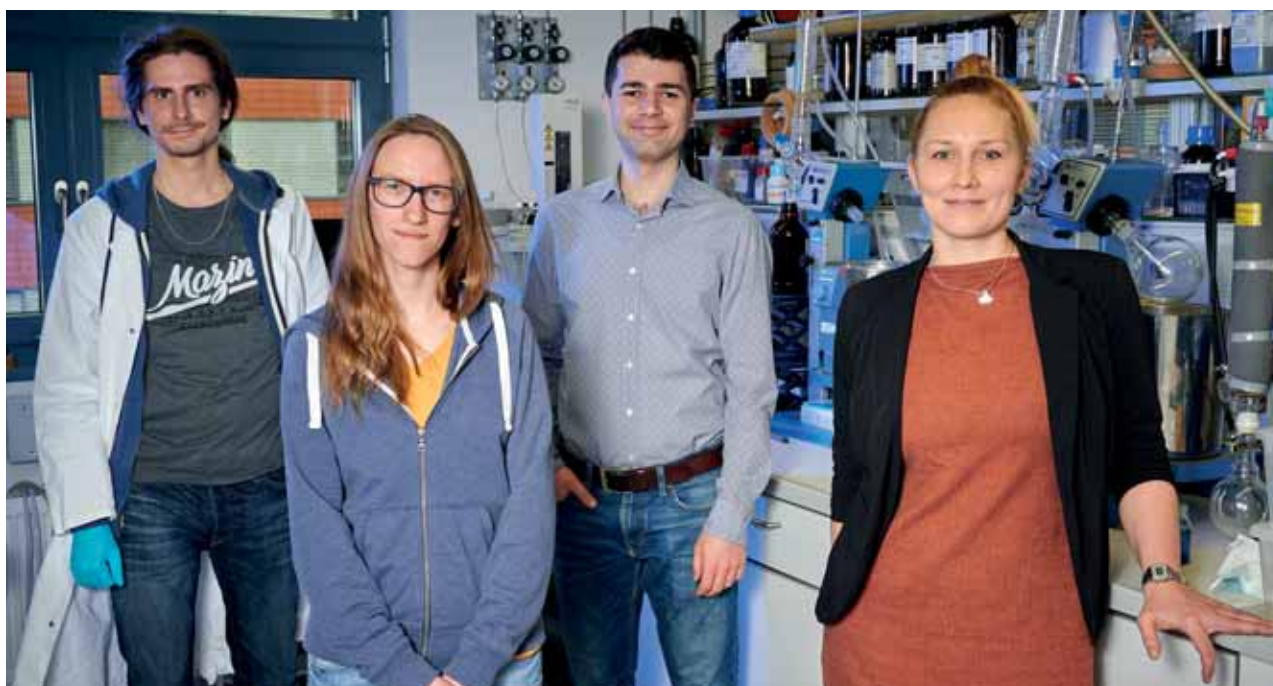
Dr. Jola Pospech

jola.pospech@catalysie.de

Ein Schwerpunkt der Nachwuchsgruppe liegt auf der Entwicklung photochemischer, elektrochemischer und Übergangsmetall-katalysierter Verfahren zur zielgerichteten Synthese bioaktiver Moleküle. In den vergangenen Jahren wurde im Rahmen eines landesweiten Forschungsclusters (PePPP) in Zusammenarbeit mit Forschergruppen der Universitäten Greifswald und Rostock daran gearbeitet, eine therapeutische Plattform für die Behandlung einer erblichen, monogenetischen Kupferspeicherkrankheit zu entwickeln.^[1] Besonders die Etablierung und Anwendung neuer Photoredoxkatalysatoren ermöglichten eine Vielzahl an Verbindungen zur Testung zur Verfügung zu stellen.^[2, 3] Im Rahmen eines weiteren, von der DFG geförderten Projekts, befasst der Themenbereich sich mit der zielgerichteten Synthese von Wirkstoffmetaboliten durch photoinduzierten Sauerstoffatomtransfer im Sinne eines chemischen Äquivalents zu Oxygenaseenzymen.^[4] In enger Kollaboration mit Arbeitskreisen im Bereich der Spektroskopie und theoretischen Chemie gelangen mechanistische Untersuchungen, die eine unumgängliche Basis der zielgerichteten Optimierung der entwickelten Prozesse bis zur Translation in die Verfahrenstechnik ermöglichen.

Literatur:

- [1] J. Lukas, J. Pospech, C. Oppermann, C. Hund, K. Iwanov, S. Pantoom, J. Petters, M. Frech, S. Seemann, F.-G. Thiel, J.-M. Modenbach, R. Bolsmann, L. de Freitas Chama, F. Kraatz, F. El-Hage, M. Gronbach, A. Klein, R. Müller, S. Salloch, F.-U. Weiss, P. Simon, P. Wagh, A. Klemenz, E. Krüger, J. Mayerle, M. Delcea, U. Kragl, M. Beller, A. Rolfs, M. M. Lerch, M. Sendler, *Adv. Med. Sci.* **2019**, *64*, 315–323. Role of endoplasmic reticulum stress and protein misfolding in disorders of the liver and pancreas.
- [2] F. El-Hage, C. Schöll, J. Pospech, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 13853–13867. Photo-Mediated Decarboxylative Giese-Type Reaction Using Organic Pyrimidopteridine Photoredox Catalysts.
- [3] T. Täufer, J. Pospech, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 7097–7111. Palladium-Catalyzed Synthesis of N,N-Dimethylanilines via Buchwald–Hartwig Amination of (Hetero)aryl Triflates.
- [4] R. Hauptmann, A. Petrosyan, F. Fennel, M. A. Argueello Cordero, A.-E. Surkus, J. Pospech, *Chemistry A European Journal*, **2019**, *25*, 4325–4329. Pyrimidopteridine N-Oxide Organic Photoredox Catalysts: Characterization, Application and Non-Covalent Interaction in Solid State.



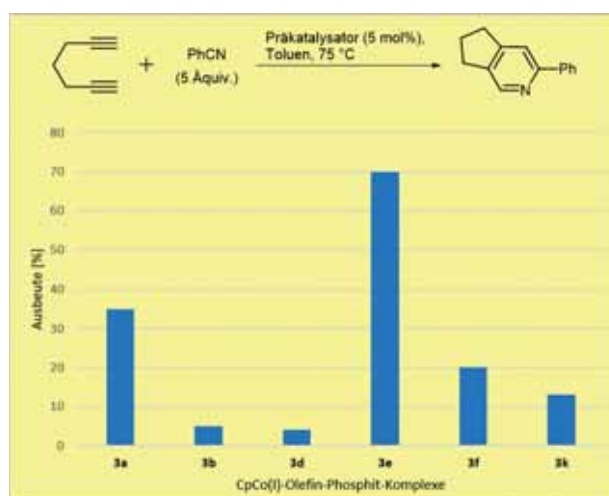
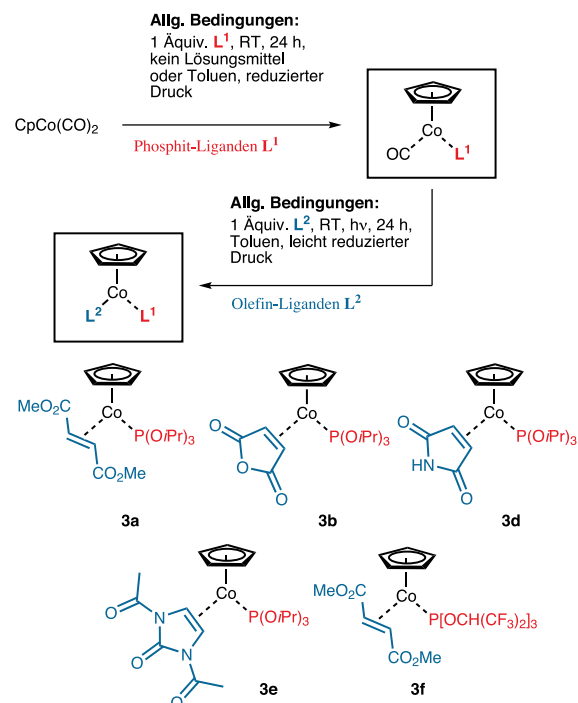




KATALYTISCHE CYCLOADDITIONEN

Prof. Dr. Marko Hapke
Johannes Kepler Universität Linz
Institut für Katalyse (INCA)
marko.hapke@jku.at

Molekulare Funktionen mit ungesättigten Funktionen wie C-C- oder C-N-Doppel- und Dreifachbindungen können sowohl „statische“ als auch „dynamische“ Wechselwirkungen mit Übergangsmetallen eingehen. Im Fall „dynamischer“ Wechselwirkungen zwischen Übergangsmetallen und Dreifachbindungen von Alkinen und Nitrilen, kann das Übergangsmetall als Katalysator für eine Vielzahl interessanter und atomökonomischer Reaktionen agieren, unter denen Cycloadditionen prominent hervortreten. Der systematische Aufbau von Molekülen mit hoher Funktionalität und Komplexität durch metallkatalysierte Cycloadditionsreaktionen ausgehend von Alkinen und heteroatomhaltigen Analoga stellt eine interessante Herausforderung dar. Dabei liefert die gezielte Darstellung und Charakterisierung von Präkatalysatoren die Blaupause für die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme und erleichtert das Verständnis von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen.^[1] Unser Augenmerk liegt dabei auf Metallen der Gruppe 9, insbesondere auf Cobalt,^[2] und benachbarter 3d-Metalle. Sowohl die Synthese und Charakterisierung als auch die Testung der zum Teil hochreaktiven Katalysatoren in Cyclootrimerisierungen von neuen Substraten unter inerten Bedingungen gehört zu unseren Kernkompetenzen.^[3-5] Für die Reaktionen nutzen wir neben klassischen Bedingungen auch Mikrowellentechnik, photochemische Reaktoren und zunehmend Flow Chemistry (in Kooperation mit der JKU Linz).



Literatur:

- [1] (a) I. Thiel, M. Hapke, *Rev. Inorg. Chem.* **2014**, *34*, 217-245. The broad diversity of CpCo(I) complexes; (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. Cyclootrimerization Reactions of Alkynes.
- [2] T. Gläsel, M. Hapke, in *Cobalt in Catalysis and Synthesis* (Eds.: M. Hapke, G. Hilt), Chapter 9, Wiley-VCH, Weinheim, **2020**, pp. 287-335. Cobalt-Catalysed [2+2+2] Cycloadditions.
- [3] F. Fischer, T. Pientka, H. Jiao, A. Spannenberg, M. Hapke,

- Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 8005-8014. CpCo(I) precatalysts for [2 + 2 + 2] cycloaddition reactions: synthesis and reactivity.
- [4] I. Thiel, M. Horstmann, P. Jungk, S. Keller, F. Fischer, H.-J. Drexler, D. Heller, M. Hapke, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17048-17057. Insight into the Activation of In Situ Generated Chiral RhI Catalysts and Their Application in Cyclootrimerizations.
- [5] F. Fischer, M. Hapke, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 3193-3201. Air-Stable CpCoI-Phosphite-Fumarate Precatalyst in Cyclization Reactions: Comparing Different Methods of Energy Supply.

POLYMERCHEMIE & KATALYSE

Prof. Dr. Udo Kragl
Universität Rostock
Technische Chemie
udo.kragl@uni-rostock.de

Wir beschäftigen uns mit der Verfahrensentwicklung für chemo- und biokatalytische Prozesse. Dies umfasst sowohl die Entwicklung neuer Verfahren, insbesondere im Bereich der Aufarbeitung z. B. mit Membranverfahren, als auch neue Katalysatoren und Materialien. Auch Untersuchungen zur Maßstabsvergrößerung und der Optimierung bestehender Prozesse und Verfahren im Hinblick auf ökonomische und ökologische Aspekte sind Gegenstand der Arbeiten. Im Bereich der Biokatalyse hat sich Dr. Jan von Langermann mit dem Konzept der *in-situ* Produktabtrennung habilitiert, Dr. Robert Francke im Bereich der Elektrokatalyse mit dem Konzept der Membranabtrennung polymergebundener Mediatoren. Die Forschungsaktivitäten am LIKAT werden durch die am Institut lokalisierte Nachwuchsgruppe Dr. Esteban Mejia geprägt, der sich im Dezember 2020 erfolgreich habilitiert hat. Zu den Forschungsschwerpunkten gehören u.a. Silikon-basierte Polymere und Polyether-basierte Funktionelle Materialien.

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 harschen Bedingungen, sind UV-, Ozon- und Feuchtigkeitsbeständig 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.

Literatur:

- [1] F. O. Sommer, J.-S. Appelt, I. Barke, S. Speller, S. U. Kragl, *Membranes* **2020**, *10*, 308. UV-Polymerized Vinylimidazolium Ionic Liquids for Permselective Membranes.
- [2] J. Claus, A. Brietzke, C. Lehnert, S. Oschatz, N. Grabow, U. Kragl, *PLoS ONE* **2020**, *15*, e0231421. Swelling characteristics and biocompatibility of ionic liquid-based hydrogels for biomedical applications.
- [3] L.-E. Meyer, A. Gummesson, U. Kragl, J. von Langermann, *Biotech. J.* **2019**, *14*, 1900215. Development of Ionic Liquid-Water-Based Thermomorphic Solvent (TMS)-Systems for Biocatalytic Reactions.

ORGANISCHE SYNTHESE

Prof. Dr. Peter Langer
Universität Rostock
Organische Chemie
 peter.langer@uni-rostock.de

Im Mittelpunkt der Forschungsarbeit stehen Synthese und Funktionalisierung neuer heterozyklischer Verbindungen und verschiedener Naturstoffanaloga. Dabei werden innovative katalytische Reaktionen mit konventioneller organischer Synthesechemie verknüpft. Im Fokus der Anstrengungen steht die Synthese von Verbindungen, die pharmakologisch und/oder materialwissenschaftlich interessant sind. Alle neu hergestellten Verbindungen werden daher umfassend auf ihre pharmakologischen und physikochemischen Eigenschaften untersucht.

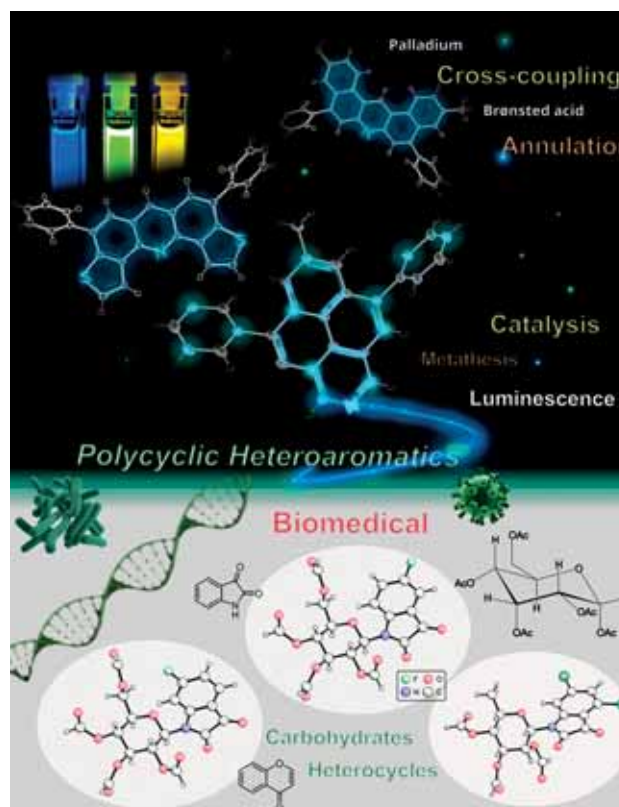
Besondere Forschungsschwerpunkte der Arbeitsgruppe sind u.a. Untersuchungen zur Selektivität Palladium-katalysierter Kupplungsreaktionen, die Entwicklung von neuen Zyklisierungsreaktionen zur Synthese verschiedener Carbazolderivate und anderer polyzyklischer Heterozyklen, als auch die Erforschung moderner Dominoreaktionen, die einen effektiven Zugang zu entsprechenden Zielprodukten erlauben.

Innerhalb der letzten zwei Jahre haben wir daher neue Methoden zur Synthese von Azapyrenen, Ulazinen und Acridinen entwickelt, welche zukünftig die Darstellung weiterer polyzyklischer Heteroaromaten zulassen und die Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ermöglichen.

Ein weiterer Schwerpunkt war die Synthese von funktionalisierten Thiadiazolderivaten und Chromonen sowie glykolysierter Oxindolderivate, welche hohe Aktivitäten gegenüber verschiedenen Krebszelllinien zeigen.

Literatur:

- [1] A. Flader, L. Ohlendorf, E. Ammon, P. Ehlers, A. Villinger, P. Langer, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *12*, 2981-2991. Brønsted acid mediated synthesis and properties of bisaryl acridine derivatives.
- [2] S. Abida Ejaz, M. Miliutina, P. Langer, A. Saeed, J. Iqbal, *Med. Chem.* **2019**, *15*, 883-891. Anti-proliferative Effects of Chromones: Potent Derivatives Affecting Cell growth and Apoptosis in Breast, Bone-marrow and Cervical Cancer Cells.
- [3] S. Afzal, S. Zaib, B. Jafari, P. Langer, J. Lecka, J. Sévigny, J. Iqbal, *Med. Chem.* **2020**, *16*, 689-702. Highly potent and



selective ectonucleoside triphosphate diphosphohydrolases (ENTPDase1, 2, 3 and 8) inhibitors having 2-substituted-7-trifluoromethyl-thiadiazolopyrimidones scaffold.

- [4] M. Blanco Ponce, E. Torres Rodríguez, A. Flader, P. Ehlers, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 6531-6536. Synthesis of Thienoquinoline and Thienoacridine Derivatives by Brønsted Acid mediated Cycloisomerisation.

- [5] R. Molenda, S. Boldt, A. Villinger, P. Ehlers, P. Langer, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 12823-12842. Synthesis of 2-Azapyrenes and their Photophysical and Electrochemical Properties.

SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPIE

Prof. Dr. Ralf Ludwig
Universität Rostock
Physikalische & Theoretische Chemie
ralf.ludwig@uni-rostock.de

Die Forschungsaktivitäten der Gruppe Ludwig am LIKAT konzentrieren sich auf den Einsatz der Schwingungsspektroskopie zur Untersuchung von Mechanismen katalytischer Reaktionen. Dazu gehören Hochdruck *in situ*-IR-Spektroskopie, Entwicklung und Anwendung von Programmen zur Spektrenzerlegung sowie quantenchemische Berechnungen spektroskopischer Eigenschaften. 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.

Darüber hinaus beschäftigen wir uns mit der Untersuchung von Clustern, Flüssigkeiten und Grenzflächen und schlagen mit einem geeigneten Methodenspektrum eine Brücke zwischen Experiment und Theorie. IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie werden durch quantenchemische Rechnungen, und klassische Molekulardynamische Simulationen ergänzt. Dieses Methodenspektrum möchten wir auch für das mechanistische Verständnis von Prozessen in der Katalyse einsetzen.

Zu den Projekten der Jahre 2019/2020 gehören Untersuchungen von photo- und elektrochemischen Prozessen bei der CO₂-Reduktion sowie die Charakterisierung von Metallkomplexen und Wasserstoffbrücken in ionischen und molekularen Clustern.

Literatur:

- [1] S. Ludwig, K. Helmdach, M. Hüttenschmidt, E. Oberem, J. Rabeah, A. Villinger, R. Ludwig, W. W. Seidel, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16811–16817. Metal/Metal Redox Isomerism Governed by Configuration.
- [2] A. E. Khudozhnikov, J. Neumann, T. Niemann, D. Zaitsau, P. Stange, D. Paschek, A. G. Stepanov, D. I. Kolokolov, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17863–17871; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 18027–18035. Hydrogen Bonding Between Ions of Like Charge in Ionic Liquids Characterized by NMR Deuteron Quadrupole Coupling Constants - Comparison with Salt Bridges and Molecular Systems
- [3] T. Niemann, J. Neumann, P. Stange, S. Gärtner, T. G. A. Youngs, D. Paschek, G. G. Warr, R. Atkin, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12887–12892; *Angew. Chem.* **2019**,

- 131*, 13019–13024. The Double-Faced Nature of Hydrogen Bonding in Hydroxy-Functionalized Ionic Liquids Shown by Neutron Diffraction and Molecular Dynamics Simulations.
- [4] E. Oberem, A. F. Roesel, A. Rosas-Hernández, T. Kull, S. Fischer, A. Spannenberg, H. Junge, M. Beller, R. Ludwig, M. Roemelt, R. Francke, *Organometallics* **2019**, *38*, 1236–1247. Mechanistic Insights Into the Electrochemical Reduction of CO₂ Catalyzed by Iron Cyclopentadienine Complexes.
- [5] C. Steinlechner, A. F. Roesel, E. Oberem, A. Pöpcke, N. Rockstroh, F. Gloaguen, S. Lochbrunner, R. Ludwig, A. Spannenberg, H. Junge, R. Francke, M. Beller, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2091–2100. Selective Earth-Abundant System for CO₂ Reduction: Comparing Photo- and Electrocatalytic Processes.

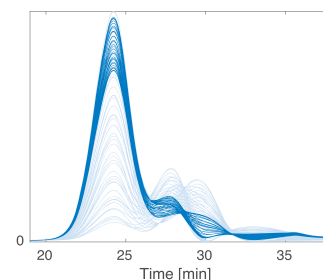
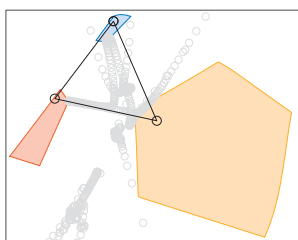
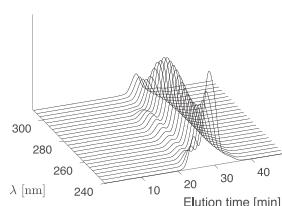
NUMERISCHE ANALYSE

Prof. Dr. Klaus Neymeyr
Universität Rostock
Institut für Mathematik
 klaus.neymeyr@uni-rostock.de

PD Dr. Mathias Sawall
Universität Rostock
Institut für Mathematik
 mathias.sawall@uni-rostock.de

„Data Science“ ist ein interdisziplinäres wissenschaftliches Gebiet, das Methoden zur Informationsextraktion aus Daten entwickelt. Die Komplexität chemischer Reaktionssysteme zusammen mit datengenerierenden spektroskopischen Methoden bieten ideale Anwendungsfelder. Wir entwickeln faktoranalytische Methoden der Chemometrie für hochaufgelöste Spektrenserien moderner computerbasierter Spektrometer. Diese schließen aus hochdimensionalen Messdaten chemischer Reaktionssysteme auf die Zahl der beteiligten Reinkomponenten, die Reinspektren und die Konzentrationsprofile. Die numerische Verfahrensentwicklung für die chemometrische Faktoranalyse wird ergänzt durch Programmimplementierungen. Die Arbeiten mit Fokus auf die homogene Katalyse erfolgen am LIKAT vorrangig in Kooperation mit den Gruppen von Prof. Brückner (Börner/Kubis) sowie Profs. Francke und Ludwig. Faktoranalytische Methoden nutzen oft eine bilineare Relation im Sinne des Lambert-Beerschen

Gesetzes und starten mit einer Singulärwertzerlegung einer Matrix von etwa IR- oder UV/Vis-Messdaten.^[2,5] Routinen zur Kurvenanpassung und Modellierung ergänzen dies.^[1,3,4] Reinkomponentenzerlegungen sind im Regelfall nicht eindeutig. Eine korrekte Faktorisierung kann oft aus der Menge möglicher Faktorisierungen (Area of feasible solutions, AFS^[1,2]) gewonnen werden. Ein Arbeitsschwerpunkt ist die Identifizierung von „relevanten“ und damit besonders strukturbestimmenden Bereichen in den Spektrenserien.^[2,5] Diese sollen zukünftig eine Basis automatisierter Zerlegungsroutinen sein. Für NMR-Daten ist der bilineare Zusammenhang gebrochen. Wir entwickeln splinebasierte Peakverfolgungstechniken für Zeitreihenanalysen. Die Peaks werden mit Lorenz- und Gaußkurven modelliert und deren Parameter in Zeitrichtung mittels Splinefunktionen dargestellt. Die Anwendung auf Niederfelddaten erschließt neue Anwendungsfelder für Benchtop-NMR Geräte.



Folge von Chromatogrammen und Reinkomponenteninformation.

References:

[1] M. Sawall, M. Rüdert, J. Hubbuch, K. Neymeyr, *J. Chromatogr. A* **2020**, 1627, 461420. On the analysis of chromatographic biopharmaceutical data by curve resolution techniques in the framework of the area of feasible solutions.
 [2] M. Sawall, C. Kubis, H. Schröder, D. Meinhardt, D. Selent, R. Franke, A. Brächer, A. Börner, K. Neymeyr, *J. Chemom.* **2019**, 32, e3012. Multivariate curve resolutions methods and the design of experiments.
 [3] H. Schröder, C. Ruckebusch, O. Devos, R. Metivier, M. Sawall, D. Meinhardt, K. Neymeyr, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2019**, 189, 88-95. Analysis of the ambiguity in the determination of quantum yields from spectral data on a photoinduced isomerization.

[4] V. Overbeck, B. Golub, H. Schröder, A. Appelhagen, D. Paschek, K. Neymeyr, R. Ludwig, *J. Mol. Liq.* **2020**, 319, 114207. Probing relaxation models by means of fast field-cycling relaxometry, NMR spectroscopy and molecular dynamics simulations: Detailed insight in the translational and rotational dynamics of a protic ionic liquid.
 [5] B.J. Elvers, M. Sawall, E. Oberem, K. Heckenberger, R. Ludwig, K. Neymeyr, C. Schulzke, V. Krewald, C. Fischer, *Chemistry-Methods* **2020**, 1, 22-35. Towards operando IR- and UV-vis-spectroelectrochemistry: a comprehensive matrix factorisation study on sensitive and transient molybdenum and tungsten mono-dithiolene complexes.

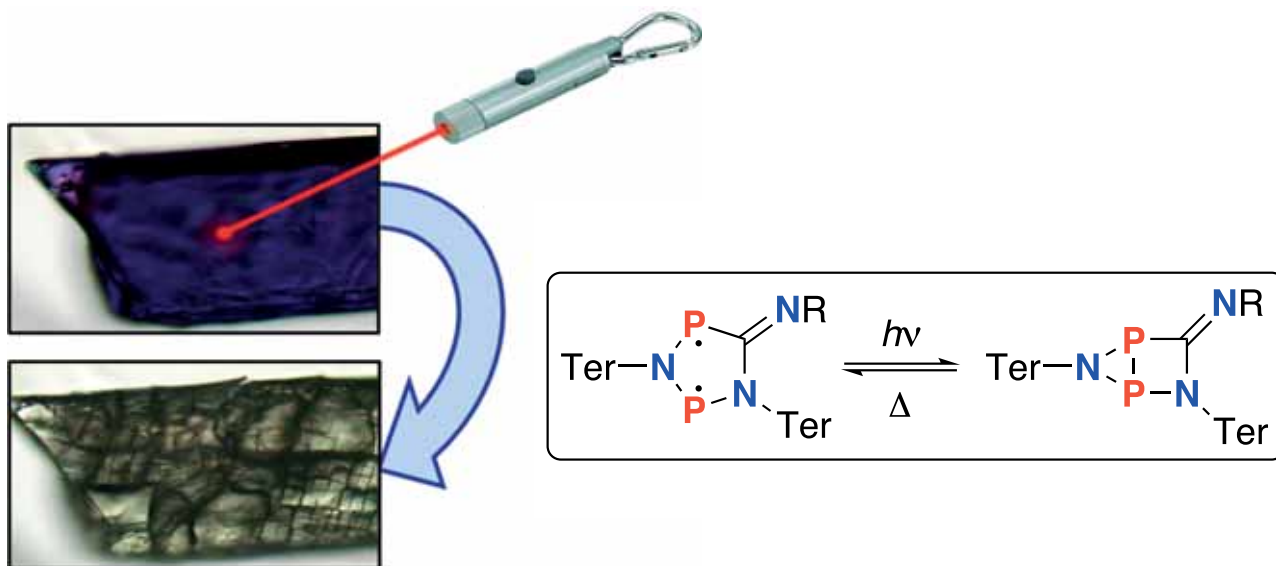
MATERIALDESIGN

Prof. Dr. Axel Schulz
Universität Rostock
Anorganische & Elementorganische Chemie
 axel.schulz@uni-rostock.de

Wir befassen uns mit dem Design und der Anwendung neuer Materialien vor allem basierend auf Hauptgruppenelementverbindungen,^[1-5] wie z. B. Silikonen für den 3D-Druck oder neue Pniktogen-Materialien (C/N, E/N-Materialien, E = Element der Gruppe 15) für molekulare Schalter. Darüber hinaus untersuchen wir die Synthese in ungewöhnlichen Reaktionsmedien (Ionische Flüssigkeiten, SO₂, reiner HCN).

Im Rahmen der Forschungsarbeiten zu neuen Pniktogen-Materialien wurden neue molekulare Schalter auf der Basis von zyklischen biradikalischen Verbindungen entwickelt.^[1] Molekulare Schalter sind Moleküle, die reversibel zwischen mindestens zwei stabilen Zuständen mit unterschiedlichen physikali-

schen und chemischen Eigenschaften umgeschaltet werden können, was sie für den Einsatz als chemische Sensoren oder molekulare Maschinen prädestiniert. Die fünfgliedrigen, zyklischen Biradikale auf Basis von Elementen der Gruppe 15 erwiesen sich als effiziente und robuste photochemische Schalter, die durch rotes Licht aktiviert werden können (Abbildung). Der vollständig reversible Prozess wurde sowohl experimentell mittels *in situ*-NMR-Techniken und Femtosekundspektroskopie als auch durch hochentwickelte *ab initio*-Techniken untersucht. Derartige Materialien bieten die Möglichkeit, die stöchiometrische und katalytische Aktivierung kleiner Moleküle durch Bestrahlung zu starten und zu stoppen.^[1]



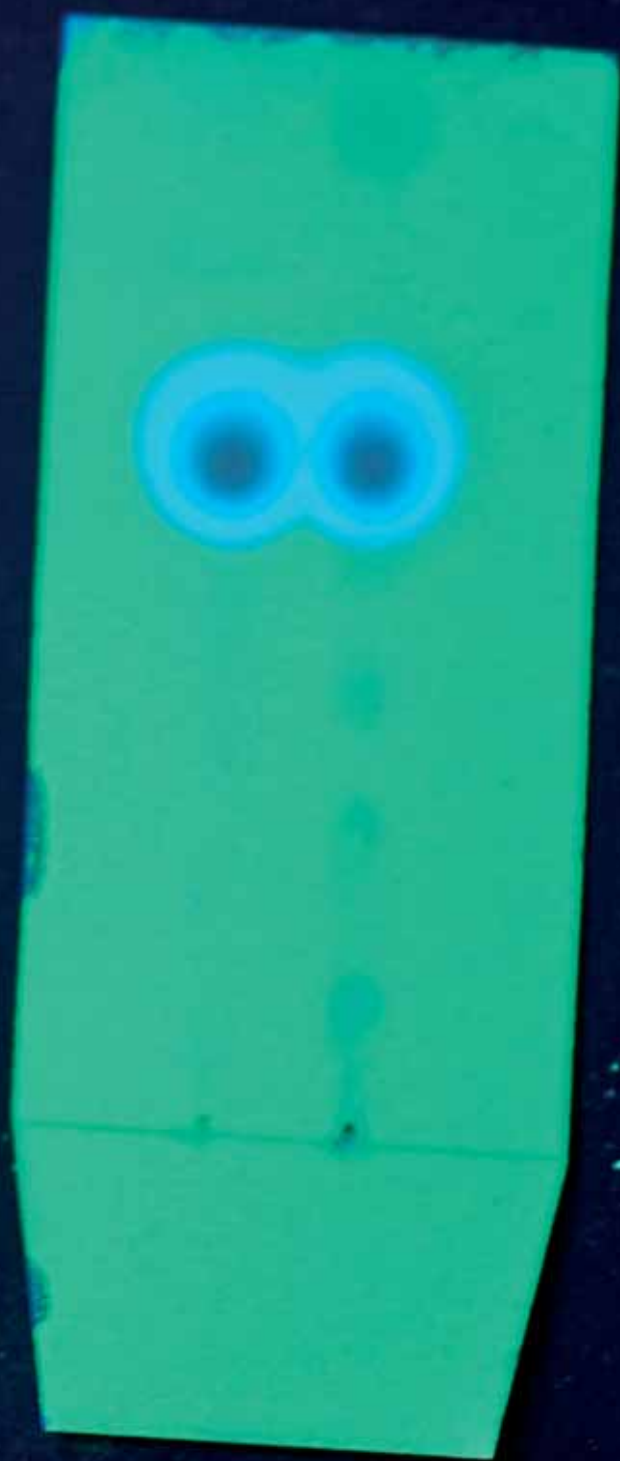
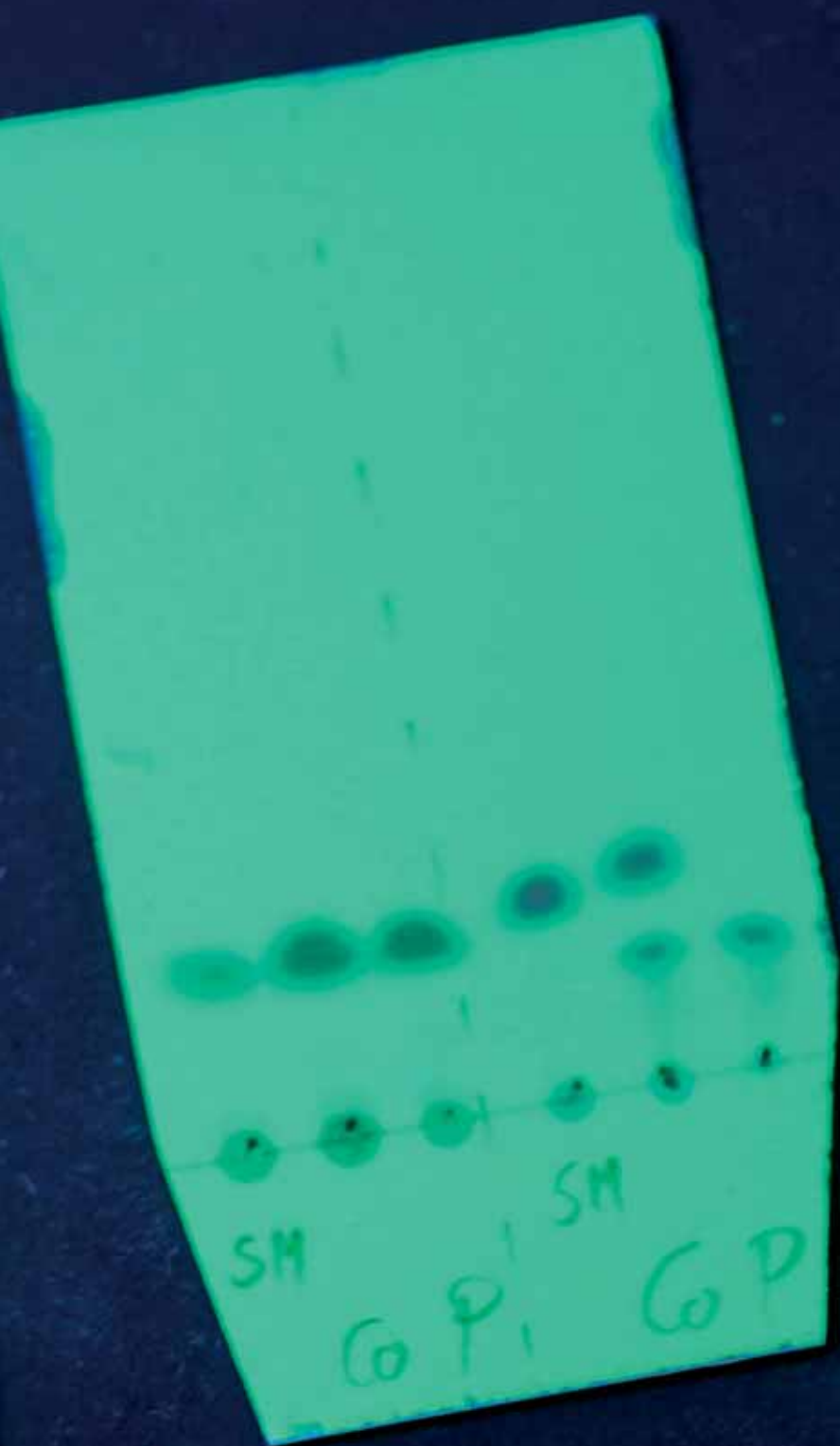
Literatur:

- [1] J. Bresien, T. Kroeger-Badge, S. Lochbrunner, D. Michalik, H. Müller, A. Schulz, E. Zander, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3486-3493. A chemical reaction controlled by light-activated molecular switches based on heterocyclopentenediyls.
- [2] K. Bläsing, J. Bresien, R. Labbow, D. Michalik, A. Schulz, M. Thomas, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6540-6544. Borane Adducts of Hydrazoic Acid and Organic Azides: Intermediates for the Formation of Aminoboranes.
- [3] J. Harloff, D. Michalik, S. Nier, A. Schulz, P. Stoer, A. Villinger,

Angew. Chem. Int. Ed. **2019**, *58*, 5452- 5456. Cyanidosilicates - Synthesis and Structure.

[4] K. Bläsing, J. Harloff, A. Schulz, P. Stoer, A. Stoffers, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10508-10513. Salts of HCN-Cyanide-Aggregates: [CN(HCN)_n]⁻ (n = 2 - 3).

[5] K. Bläsing, R. Labbow, D. Michalik, F. Reiss, A. Schulz, A. Villinger, S. Walker, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 1640-1652. On Silylated Oxonium and Sulfonium Ions and Their Interaction with Weakly Coordinating Borate Anions.



SERVICE-BEREICH ANALYTIK

PD Dr. Wolfgang Baumann
wolfgang.baumann@catalysis.de

Der Service-Bereich Analytik unterstützt die Forschungsgruppen 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 molekülerchemischer Syntheselabors als auch denen der Festkörper- und Oberflächencharakterisierung gerecht werden. Wir bemühen uns, den aktuellen technischen Stand zu halten (und gegebenenfalls auch unkonventionelle Lösungen zu finden). So wurden im Berichtszeitraum einige Geräte (Gaschromatographen, Röntgenfluoreszenz-Analysator) durch Modelle der neuesten Generation ersetzt. Im Bereich der Festkörper- und Oberflächenanalytik wurden neue Möglichkeiten geschaffen:

Die Universität Rostock hat zusammen mit dem LIKAT erfolgreich Mittel für ein neues Hochleistungselektronenmikroskops im Rahmen des Großgeräteprogramms der DFG eingeworben. Dieses Mikroskop ist im Berichtszeitraum in der Interdisziplinären Fakultät installiert und in Betrieb gesetzt worden. Aus Mitteln der Europäischen Union wurde die Anschaffung eines Nah-Umgebungsdruck Photoelektronenspektrometers (NAP-XPS – Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy) für das LIKAT realisiert. Dieses ermöglicht die Untersuchung von Katalysatoroberflächen unter realitätsnahen Reaktionsbedingungen bis zu Drücken von 25 mbar und Temperaturen von bis zu 1000 °C.

Beiden Geräten ist gemeinsam, dass sie nicht nur die bisher übliche Untersuchung von Substanzproben im Hochvakuum gestatten. Es ist möglich, Katalysatorproben unter einer Gasatmosphäre, sozusagen „bei der Arbeit“ zu beobachten.

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 analytische Dienstleistungen für externe Auftraggeber, sowohl für Einrichtungen der Universität Rostock als auch gelegentlich für andere Institutionen und Firmen.

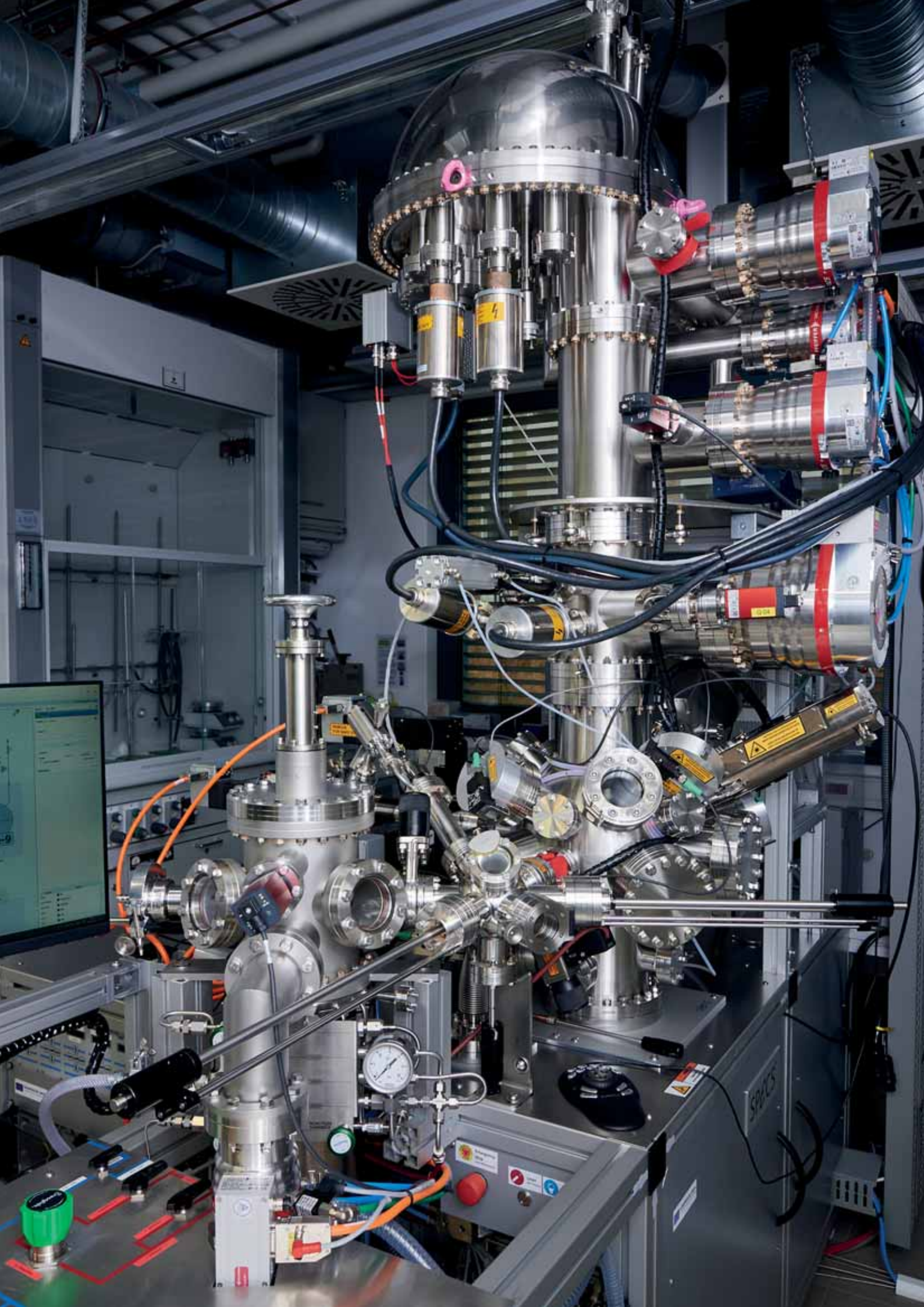
Spektroskopische *in situ*-Untersuchungen (an reagierenden Systemen) zur Aufklärung der Katalysator-Wirkungsweise werden in enger Kooperation mit den jeweiligen Themengruppen durchgeführt.

Im Forschungsbereich „Katalytische *in-situ*-Studien“ werden weitere Techniken eingesetzt, neue Messmethoden entwickelt und Methodenkopplungen realisiert, die speziell für den Einsatz in der Katalysatorforschung zur Aufklärung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen und von Reaktionsmechanismen genutzt werden.

Einige Großgeräte werden gemeinsam mit dem Institut für Chemie der Universität Rostock betrieben, um sie optimal auszunutzen.

in-situ-Methoden

sind für die Katalysatorforschung besonders wertvoll, weil sie es ermöglichen, reagierende Systeme unmittelbar (ohne Probenahme) zu beobachten. Probenahme mit nachfolgender Analytik kann oftmals nicht gewährleisten, den Zustand unter realistischen Reaktionsbedingungen zu beschreiben. Daher befassen sich sowohl der Forschungsbereich „Katalytische *in-situ*-Studien“ als auch der Servicebereich Analytik intensiv mit diesen Methoden.



ANALYTIK – LEISTUNGEN

CHROMATOGRAPHIE (GC UND HPLC)

Chromatographische Verfahren erlauben die Trennung und Analyse von Stoffgemischen, wie sie beispielsweise bei chemischen Reaktionen anfallen, und Identifizierung der einzelnen Bestandteile, die auch quantitativ erfasst werden können. Gerade auf dem Gebiet der Analyse chiraler Verbindungen (Enantiomerenanalytik) sind langjährige Erfahrungen vorhanden. Für neuartige Trennprobleme werden Analysemethoden entwickelt.

ELEMENT-ANALYTIK (AAS, ICP-OES, RFA, VERBRENNUNGSANALYSE, TITRATION UND PHOTOMETRIE EINSCHL. AUFSCHLUSSMETHODEN)

Sowohl organische als auch anorganische Materialien können auf ihre elementare Zusammensetzung untersucht werden. Feststoffe werden dazu, wenn erforderlich, durch Schmelz- oder Säureaufschlüsse, letztere mit Mikrowellenunterstützung, in Lösung gebracht.

MASSENSPEKTROMETRIE, z. T. MIT CHROMATOGRAPHIE-KOPPLUNG (GC-MS UND LC-MS)

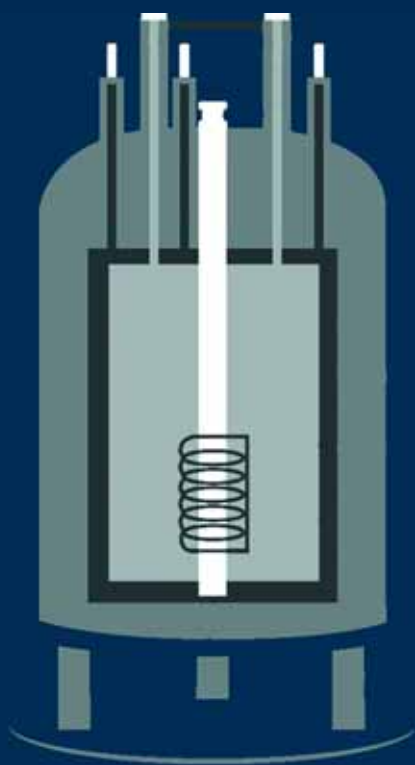
Die Massenspektrometrie (MS) ist eine Methode, die zur Strukturaufklärung organischer und anorganischer Verbindungen, zur Spurenanalyse, zur Bestimmung von Atommassen und Isotopenhäufigkeiten, zur Ermittlung von Ionisierungs-, Bildungs- und Dissoziationsenergien, zur Bestimmung der Elementarzusammensetzung organischer Verbindungen, u. v. m. genutzt werden kann.

Im Service-Bereich Analytik werden Massenspektrometer in Kopplung mit Chromatographie-Geräten („hyphenated techniques“, GC-MS und LC-MS) und „stand-alone“ (mit Direkteinlass) betrieben.

HOCHAUFLÖSENDE KERNRESONANZ-SPEKTROSKOPIE (NMR)

Die hochauflösende Kernresonanzspektroskopie (NMR, nuclear magnetic resonance) an Flüssigkeiten und Lösungen gehört in der Synthesechemie zu den wichtigsten Methoden der Strukturaufklärung. Neben diesem qualitativen Aspekt bietet die Kernresonanz vielfältige Möglichkeiten zu quantitativen Bestimmungen und zur Erforschung molekularer Dynamik.

Auf dem Gebiet der Kernresonanz besteht eine enge Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemie der Universität Rostock.



KAPILLAR-ELEKTROPHORESE (CE)

Die Kapillar-Elektrophorese ist eine Trennmethode, die auf der Wanderung von geladenen Teilchen durch ein (flüssiges) Medium im elektrischen Feld beruht. Ladung, Form und effektive Größe der Ionen sowie Lösungsmittel und Stärke des elektrischen Feldes sind entscheidend für die Wanderungsgeschwindigkeit und die Trennung. Die CE kommt dabei mit sehr kleinen Volumina von nur 10 Nanoliter aus.

RÖNTGENBEUGUNG AN PULVERN UND EINKRISTALLEN (XRD)

Die Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter von Einkristallen ermöglicht die Aufklärung von Kristallstrukturen. Neben Informationen über die Konstitution und Konformation sind auch Aussagen über die dreidimensionale Packung im Festkörper möglich.

Ein Schwerpunkt liegt in der Untersuchung von Katalysatoren unter Arbeitsbedingungen z. B. bei erhöhter Temperatur und der Anwesenheit verschiedener Reaktivgase (non-ambient, *in-situ*). Die Charakterisierungsmöglichkeiten einer Probe werden stetig weiterentwickelt. Eine Möglichkeit besteht in der Methodenkopplung (*in-operando*).

ANALYTISCHE ELEKTRONENMIKROSKOPIE (CS-KORRIGIERTES STEM) MIT EELS UND EDX

Mit der Elektronenmikroskopie können Strukturen von Proben im Nanometer- und Subnanometer-Bereich visualisiert werden.

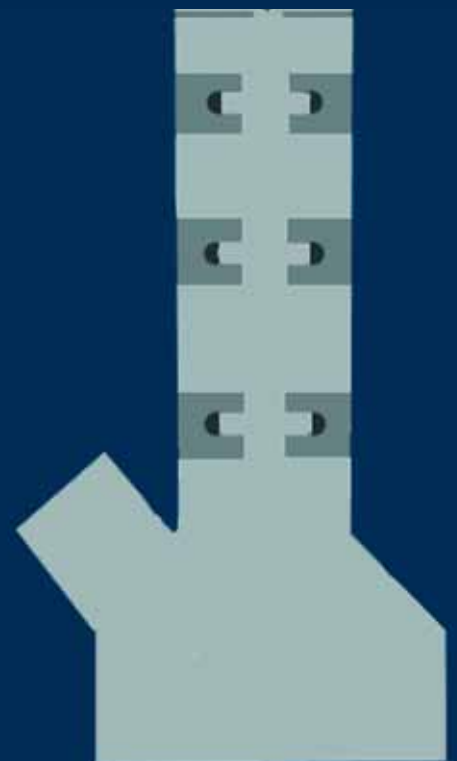
Der Elektronenstrahl kann auf einen sehr kleinen Kreisdurchmesser fokussiert werden, so dass im Rastertransmissionsmodus (STEM) atomare Auflösung in der Abbildung erzielt werden können. Durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) ist die hochaufgelöste Bestimmung der Elementzusammensetzung möglich (ortsaufgelöste chemische Analyse).

PHOTOELEKTRONEN-SPEKTROSKOPIE (ESCA, XPS)

Die Photoelektronenspektroskopie (XPS - X-ray Photoelektron Spectroscopy) gehört seit Jahrzehnten zu den Standardmethoden der Oberflächenanalytik und basiert auf dem photoelektrischen Effekt. Durch energetische Strahlung werden Elektronen aus den Atomen der Oberfläche herausgeschlagen. Ihre Energie ist charakteristisch für die Atome und deren Bindungszustand an oder nahe der Probenoberfläche. In den vergangenen Jahren wurde die Methode von der reinen Anwendung unter Ultrahochvakuumbedingungen hin zu Nahumgebungsdrücken weiterentwickelt.

OPTISCHE SPEKTROSKOPIE-METHODEN (IR, UV-VIS UND CD/ORD)

Diese Methoden arbeiten mit elektromagnetischen Wellen, deren Ausbreitung im Wesentlichen nach den Gesetzen der klassischen Optik erfolgt. Spektroskopisch genutzt werden vor allem der infrarote (Wärmestrahlung), der sichtbare und der nahe Ultraviolett-Wellenlängenbereich.





AUS DER PRESSE

„DREAM REACTION“ – LIKAT/EVONIK GELINGT DURCHBRUCH

Gemeinsam mit Partnern der Evonik gelang dem LIKAT der Durchbruch in der Herstellung von Adipaten. Adipate werden jährlich im Millionen-Tonnen-Maßstab produziert. Sie dienen als Ausgangsstoffe für Produkte wie Weichmacher, Parfüms, Schmierstoffe, pharmazeutische Wirkstoffe und vor allem Nylon. Seit nunmehr 60 Jahren wird versucht, Adipate direkt aus 1,3-Butadien in einem Schritt mittels doppelter Carbonylierung herzustellen. Genau das ist den Partnern nun im Labor gelungen und sie legen damit den Grundstein für eine umweltfreundlichere und kostengünstigere Syntheseroute in großem Maßstab. Aufgrund der besonderen Bedeutung dieser Innovation publizierte die renommierte Fachzeitschrift Science die Ergebnisse.^[1] Eine gemeinsame Pressemitteilung der Partner, herausgegeben vom LIKAT, erschien bundesweit in Tageszeitungen und der NDR produzierte einen dreiminütigen Fernsehbeitrag, der im Nordmagazin ausgestrahlt wurde.

Die Schwierigkeit liegt in der Komplexität der Dicarboxylierungsreaktion. In der Regel neigt sie zur Bildung zahlreicher Nebenprodukte (Abbildung 1). Aus der gleichzeitigen Einführung zweier CO-Gruppen ergeben sich in diesem katalytischen Prozess mehrere Herausforderungen:

- die parallele Förderung zwei verschiedener Carbonylierungsreaktionen an einem Dien-Substrat (was zuvor keiner anderen Arbeitsgruppe gelang);
- die selektive Bildung des linearen Dicarboxylierungsprodukts, obwohl die Isomerisierung des ursprünglich gebildeten monocarbonylierten Zwischenprodukts zum terminalen Olefin thermodynamisch besonders ungünstig ist;
- die Unterdrückung anderer Nebenreaktionen wie Telomerisierung, Hydroalkoxylierung und (Co-)polymerisation.

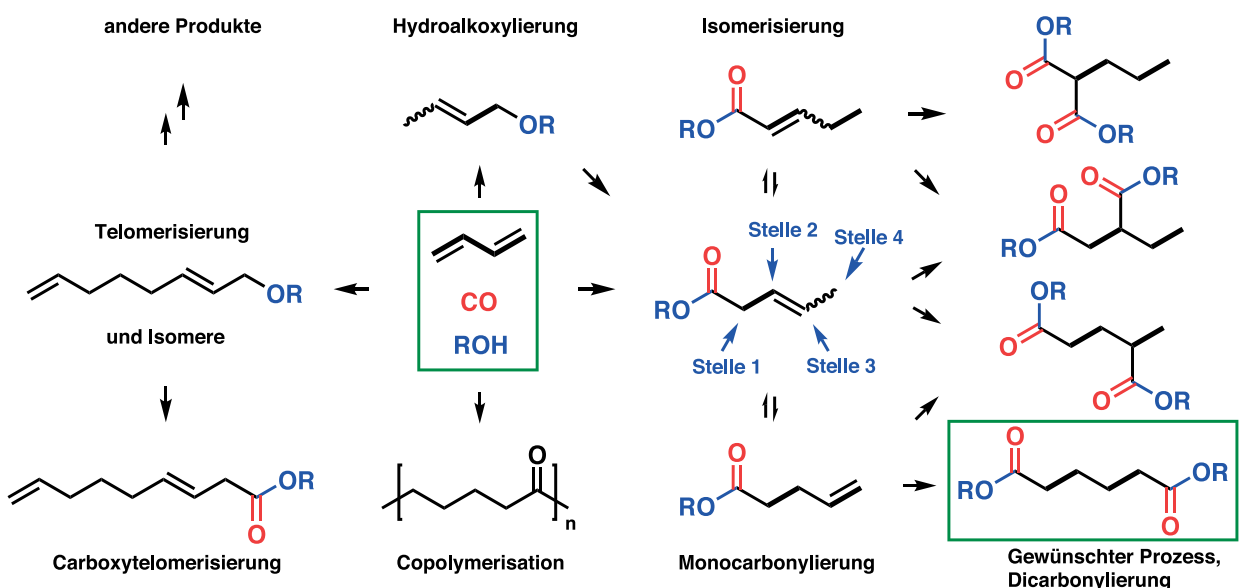


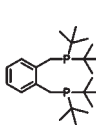
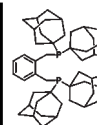
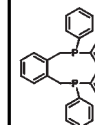
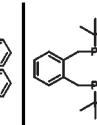
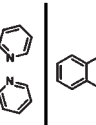
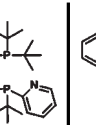
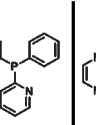
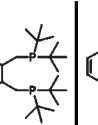
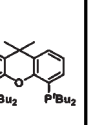
Abbildung 1. Komplexes Netzwerk an Reaktionen, die bei der Synthese von Adipatdiestern aus 1,3-Butadien, Kohlenmonoxid und Alkohol beteiligt sind.

Bei der Entwicklung eines geeigneten Katalysators fiel die Wahl auf Palladium-Komplexe mit basenmodifizierten Derivaten des 1,2-Bis[(di-tert-butylphosphino)methyl]benzol-Liganden (L1, dtbpx), der für die Massenproduktion von Methylmethacrylat verwendet wird. Erste Optimierungsstudien mit diesem Liganden zeigten zwar geringe Aktivität, aber eine gute Selektivität (Tabelle 1). Der Einbau geeigneter basischer Gruppen führt zu einer deutlichen Aktivitätserhöhung. Wie der direkte Vergleich zwischen L1 und dem zweifach basenmodifizierten L4 zeigt, geht dies allerdings auf Kosten der Selektivität. Die Lösung war die Kombination beider Strukturelemente. Der speziell entwickelte Ligand L5 (HeMaRaphos) vereint die hervorragende Selektivität von L1 und die hohe Reaktivität von L4.

Durch ergänzende Studien zur Leistungsfähigkeit und Optimierung des Katalysatorsystems ist nun die direkte zweifache Carbonylierung von 1,3-Butadien zu Adipatdiestern mit hoher katalytischer Produktivität (Turnover Number TON >60.000), großen Ausbeuten (bis 95 %) und herausragender Selektivität (>97 %) möglich. Das Katalysatorsystem lässt sich außerdem auf weitere Diene übertragen und ebnet auf diese Weise den Weg für eine revolutionäre Syntheseroute für viele feinchemische Produkte.

Literatur:

[1] J. Yang, J. Liu, H. Neumann, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *Science* **2019**, 366, 1514–1517. Direct synthesis of adipic acid esters via palladiumcatalyzed carbonylation of 1,3-dienes.

Ligand																		
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9									
Reaktivität	 18%	 13%	 0%	 77%	 85%	 0%	 0%	 0%	 0%									
Selektivität	 97%	 95%	 0%	 48%	 97%	 0%	 0%	 0%	 0%									

 >80%

 40-80%

 <40%

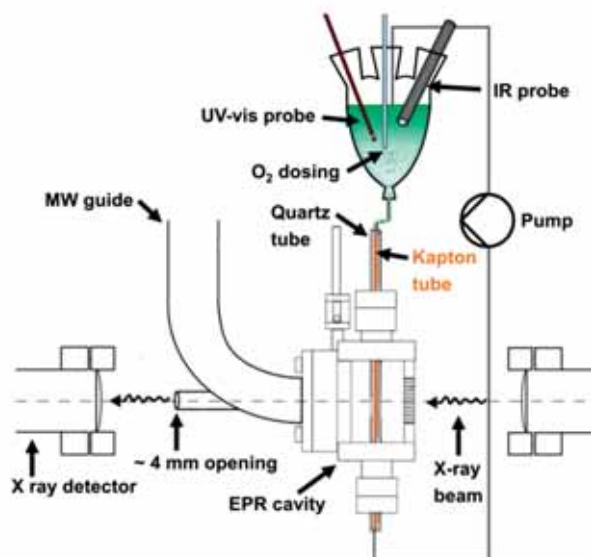
Tabelle 1. Vergleich der unterschiedlichen Phosphinliganden hinsichtlich Reaktivität und Selektivität.

RADIKAL IN DER BLACKBOX

„Vier Augen sehen mehr als eines“: LIKAT-Chemiker und Chemikerinnen lüften Betriebsgeheimnis eines Katalysators

Forschende am Rostocker Leibniz-Institut für Katalyse konnten bei einer Redoxreaktion die molekulare Arbeitsweise des Katalysators beobachten und wichtige Zwischenschritte aufklären. Zu diesem Zweck koppelten sie, erstmals weltweit, vier hochmoderne Messmethoden miteinander, die in unterschiedlichen Bereichen von Wellenlängen arbeiten: mit Infrarot-, UV- und Röntgenstrahlen sowie mit Mikrowellen im magnetischen Feld. Sie deckten auf diese Weise den kompletten katalytischen Mechanismus für die selektive Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd auf. Als Grundchemikalie wird Benzaldehyd, das intensiv nach Bittermandel riecht, vor allem für Parfums und Kosmetik gebraucht.

Wie so oft in der Chemie läuft auch diese Reaktion quasi in einer Blackbox ab. Ausgangsstoffe, Katalysator und Lösungsmittel kommen in ein Reaktionsgefäß und reagieren dort zum gewünschten Produkt, dem Benzaldehyd. So viel ist klar: Der Katalysator ermöglicht durch seine Anwesenheit diesen Prozess oder beschleunigt ihn zumindest. Doch welche seiner Komponenten in welcher Reihenfolge die Ausgangsstoffe aktivieren, welche reaktiven Zwischenprodukte dabei entstehen und in welcher Weise sie die Reaktion beeinflussen – das bleibt im Dunkel.



Umweltfreundliches Oxidationsmittel

Diese Informationen sind jedoch für ein gezieltes Katalysatordesign essenziell. Für die Oxidation zu Benzaldehyd verwendet die Industrie üblicherweise Oxidationsmittel, wie Chromat oder Hypochlorid, die für die Umwelt problematisch und aufwendig zu entsorgen sind. Im Labor experimentieren Forscher deshalb weltweit mit Sauerstoff, O_2 , als eleganterem Oxidationsmittel, bekommen allerdings, was etwa die Ausbeute betrifft, nur unzureichende Resultate. Ziel ist es also, den Katalysator zu verbessern, wozu es am besten ist, ihn sozusagen bei der Arbeit genauestens zu beobachten. Das ist die Spezialität von Prof. Dr. Angelika Brückner, Leiterin des Forschungsbereichs „Katalytische In-situ-Studien“ und ihres Themenleiters Dr. Jabor Rabeah. Sie regen dazu Proben mit Strahlung unterschiedlicher Energie und Wellenlänge an. Durch spezifische Absorptionen aller beteiligten Spezies lassen sich Rückschlüsse auf ihre Eigenschaften, wie Oxidationsstufen oder Bindungssituationen, und somit auch auf ihre Funktion und Rolle im chemischen Prozess ziehen.

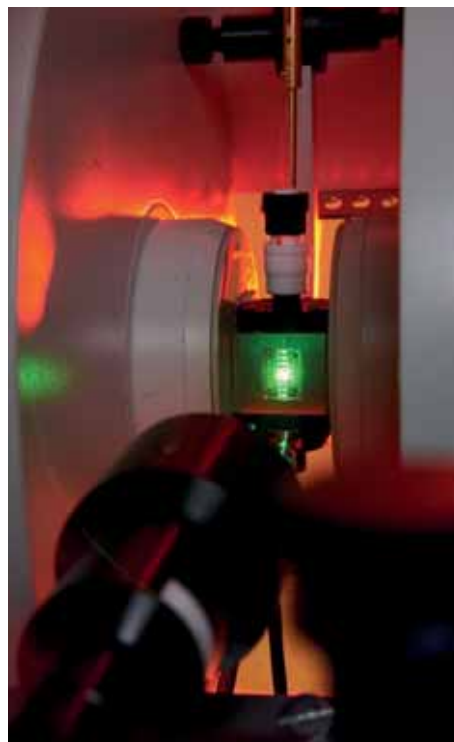


Abb. 1:
Blick in ein
EPR-Spek-
troskop im
Forschungs-
bereich
„Katalytische
In situ-Stu-
dien“ von
Prof. Angelika
Brückner.

Hochkomplex und simultan

Herzstück der untersuchten Redoxreaktion ist ein Kupferkomplex, der von einem organischen Liganden, gewissermaßen der Rüstung des Katalysators, stabilisiert wird. Zum Katalysator gehört ebenfalls ein Hilfsstoff, in diesem Falle ein Radikal namens **Tempo**, eine Bezeichnung, die sich aus dem Akronym seiner chemischen Struktur ableitet: **Tetra-methylpiperidinyloxy**.

Der Katalysator besteht also aus drei Komponenten, hinzu kommen der Ausgangsstoff und das Oxidationsmittel O_2 . Solch einem „komplexen System“, wie Brückner und Rabeah sagen, nähern sie sich am besten mit mehreren unterschiedlichen Methoden. Die Hürde dabei war, dass diese Messungen im selben Reaktionsgefäß, im selben Experiment, d.h. simultan, erfolgen müssen. Angelika Brückner: „Nur so können wir identische Versuchsbedingungen garantieren. Die Analysen einzeln und nacheinander vorzunehmen, ist immer mit gewissen Unterschieden in den Reaktionsbedingungen verbunden, was die Vergleichbarkeit der Ergebnisse erschweren würde.“

Die Forschenden wählten für die parallelen Messungen zunächst Infrarot- und etwas energiereichere UV-Strahlen sowie die Elektronen-Paramagnetische-Resonanz (EPR-Spektroskopie), die ungepaarte Elektronen erfasst. Zu klären war zum Beispiel die Rolle des Hilfsstoffs TEMPO, der solch ein ungepaartes Elektron aufweist – was ihn zum einen hochreaktiv macht und zum anderen die Bezeichnung als „Radikal“ einbringt.

Kooperation mit SOLEIL, Paris

Tatsächlich konnten die Wissenschaftler und Wissenschaftlerinnen bei ihren ersten Messungen erkennen, dass Tempo in die Reaktion eingreift. Doch auf welche Weise? Wenn die Reaktion startet, verändert ein Teil der Kupferpartikel seine Wertigkeit von Cu-I in Cu-II. Bisher ging die Fachwelt zumeist davon aus, dass die Cu-II-Spezies während der Reaktion eine Verbindung als sogenanntes Dimer eingeht und dass Tempo vor allem für Oxidation des Cu-I zu Cu-II verantwortlich ist.

Um diese Vermutungen aufzuklären, benötigten die Rostocker Chemiker und Chemikerinnen einen präziseren Blick auf die Kupfer-Komponenten, und zwar mit einem hochenergetischen Röntgenstrahl. Dazu kooperierten sie mit dem Synchrotron SOLEIL in Paris. Zunächst erwarben sie ein kompaktes EPR-Spektrometer, das sie durch geschickte Modifizierung der Messzelle mit einer IR- und einer UV-Sonde komplettierten. Zudem passten sie es konstruktiv für die Versuchsanordnung am Synchrotron an.

Mit vier derart ultrascharfen Sehhilfen bewaffnet konnten die LIKAT-Forscher und Forscherinnen am SOLEIL in Paris erstmals ein und denselben Prozess aus mehreren Perspektiven simultan beobachten. „Und wir konnten endlich aufklären, was in der Fachliteratur bisher kontrovers diskutiert wurde“, sagt Dr. Rabeah.



Abb. 2: Laurent Barthe am Synchrotron SOLEIL; der gesamte Versuchsaufbau wurde so modifiziert, dass er in den Röntgenstrahl am Synchrotron in Saint-Aubin (Frankreich) eingebracht werden konnte.

Modellreaktion für künftige Analysen

Sie entdeckten, dass TEMPO dabei gar nicht selbst oxidiert wird, wie bisher angenommen. Stattdessen aktiviert es das Oxidationsmittel Sauerstoff. Außerdem konnten sie zwar das viel diskutierte Dimer tatsächlich nachweisen. Sie fanden aber, dass es sich im Laufe der Reaktion wieder in Monomere spaltet. Prof. Brückner: „Das aber hat keinerlei Einfluss auf die Reaktivität des Systems. Demzufolge spielt dieses Dimer für die Reaktion keine Rolle.“ Mit den Erkenntnissen kann die Fachwelt nun die Oxidation von Benzylalkohol mittels Sauerstoff weitertreiben und vor allem optimieren. Langfristig laufen diese Arbeiten darauf hinaus, den industriellen Prozess durch einen umweltfreundlichen zu ersetzen. Und wie Jabor Rabeah betont, lässt sich die neue Kopplungstechnik auch für mechanistische Analysen anderer Reaktionen nutzen – bis hin zu Stoffwechselvorgängen in lebenden Organismen.

Literatur:

J. Rabeah, V. Briois, S. Adomeit, C. La Fontaine, U. Bentrup, A. Brückner, *Chem Eur. J.* **2020**, 26, 7395–7404. Multivariate Analysis of Coupled Operando EPR/XANES/EXAFS/UV-Vis/ATR-IR Spectroscopy: A New Dimension for Mechanistic Studies of Catalytic Gas-Liquid Phase Reactions.
doi.org/10.1002/chem.202000436

KASKADE VON METHANOL ZU WASSERSTOFF

METHA-CYCLE entkoppelt Windkraft vom Strombedarf

Erstmals wurden zur Speicherung von Wasserstoff in Methanol verschiedene Sektoren erfolgreich gekoppelt: Wasserstoffgenerierung (Elektrolyse mit Hilfe regenerativer Energien), Wasserstoffspeicherung (CO_2 aus Biogasanlagen und der grüne Wasserstoff werden katalysiert zu Methanol um- und wieder freigesetzt) sowie die Gewinnung von Wärme und Elektrizität aus Wasserstoff. Die Pilotanlage wurde erfolgreich getestet - das Folgeprojekt zum Upscaling ist in Planung.

Elektrolyse und CO_2 -basierte Methanolsynthese sowie die Rückverwandlung des Methanols in Wasserstoff direkt miteinander verbunden und auf diesem Wege „das Aufkommen regenerativer Energie von ihrem Verbrauch zeitlich zu entkoppeln“.

Es erlaubt Unternehmen und Kommunen sich vom Windkraftaufkommen unabhängig mit „grünem“ Strom zu versorgen. Denn Elektroenergie aus

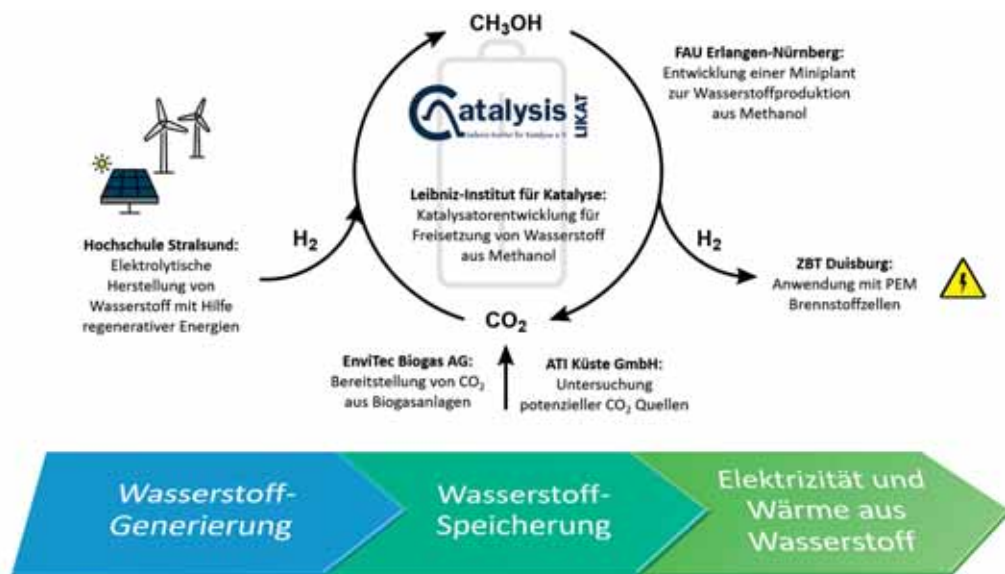


Abb. 1: Sektorkopplung im Projekt METHA-CYCLE: Ein interdisziplinäres Konsortium verbindet zum ersten Mal Stromerzeugung aus regenerativen Energien, Elektrolyse, katalytische Bindung von Wasserstoff in Methanol und anschließende Freisetzung und Verstromung des Wasserstoffs in Brennstoffzellen.

Forschende um Dr. Henrik Junge, Themenleiter „Katalyse für Energietechnologien“, und Prof. Matthias Beller können unter milden Bedingungen aus Methanol Wasserstoff erzeugen. Ausbeute und Reinheit genügen der Anwendung in Brennstoffzellen.

Dafür optimierten sie ein eigenes Verfahren, das sie seinerzeit in NATURE veröffentlicht hatten. Die katalytische Reaktion ist Herzstück des Projektes METHA-CYCLE, eines vom Bundeswirtschaftsministerium mit 1,8 Mio. Euro geförderten Forschungsvorhabens zur Speicherung und Nutzung regenerativer Energien. Erstmals wurden dabei Windkraft,

Windkraft fällt bekanntermaßen nicht immer dann an, wenn sie am nötigsten gebraucht wird.

Hier greift das Konzept METHA-CYCLE: Strom aus regenerativen Energien wie Wind und Sonne wird genutzt, um aus Wasser elektrolytisch Wasserstoff zu erzeugen. Dieser wird mit CO_2 in Methanol umgewandelt wird, welches als Speicher für Wasserstoff fungiert. „Methanol lässt sich im Unterschied zu Wasserstoff gut handhaben und auch über weite Strecken transportieren“, so Henrik Junge. Bei Bedarf wird Methanol in Wasserstoff rückverwandelt und direkt im Anschluss in einer Brennstoffzelle zur Stromerzeugung genutzt.

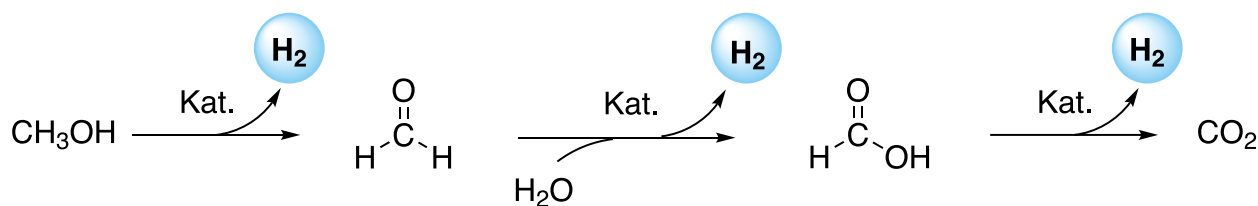


Abb. 2: Kaskadenreaktion – Die katalysierte Freisetzung des Wasserstoffs aus einer wässrigen Methanollösung erfolgt in mehreren Schritten und durchläuft verschiedene Intermediate.

Da die katalytische Freisetzung von Wasserstoff aus Methanol üblicherweise hohen Druck und Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius erfordert, war eine allgemeine Anwendung im Rahmen von Energiekonzepten bisher wenig attraktiv.

Bereits 2013 beschrieb die Gruppe um Henrik Junge und Matthias Beller im Magazin *Nature*, wie sich mithilfe eines Ruthenium-Katalysators bei milden Bedingungen unter hundert Grad Celsius aus einer wässrigen Methanollösung Wasserstoff und CO_2 erzeugen lässt. Um eine Brennstoffzelle jedoch dauerhaft befeuern zu können, bedarf es eines konstanten Wasserstoffzustroms. Der chemische Prozess muss ausreichend Wasserstoff pro Zeiteinheit in einer gewissen Reinheit zur Verfügung stellen.

„Mechanistische“ Analysen

Die Arbeitsweise des entsprechenden Ruthenium-Katalysators in der Methanollösung, wurde unter mechanistischen Aspekten erneut intensiv untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Freisetzung des Wasserstoffs aus Methanol in drei kaskadenartig verbundenen Schritten geschieht. Nach jedem der ersten beiden Schritte entsteht jeweils schon ein Teil Wasserstoff und ein weiteres Intermediat. Zunächst wird ein Äquivalent Wasserstoff und Formaldehyd gebildet. Dieses wird im Beisein des Katalysators weiter umgesetzt, wobei ein weiteres Äquivalent Wasserstoff entsteht.

Außerdem fällt im zweiten Schritt der Kaskade Ameisensäure an. Die Freisetzung von Wasserstoff aus Ameisensäure wird am LIKAT seit mehreren

Jahrzehnten intensiv untersucht – vor 20 Jahren gelang es sogar, aus Ameisensäure bei Raumtemperatur H_2 zu gewinnen. Umso erstaunlicher war die Erkenntnis, dass ausgerechnet der dritte Schritt, die Freisetzung des Wasserstoffs aus Ameisensäure, sich als der langsamste erwies und „das gesamte System bremste.“ Die Wasserstoffproduktion kommt zum Erliegen, das System wird für die Befeuerung von Brennstoffzellen unbrauchbar.

Lösung war die Umstellung auf ein bi-katalytisches System. Durch die Ergänzung eines zweiten, nur leicht modifizierten Ruthenium-Katalysators, konnte auch der geschwindigkeitsbestimmende letzte Schritt beschleunigt werden, so dass ein kontinuierlicher Wasserstoffstrom erzeugt werden kann.

Hinzu kam ein synergetischer Effekt des Systems. Die Kombination beider Katalysatoren erzielt eine bessere Ausbeute, als die Summe ihrer Einzelleistungen.

Dieses Ergebnis wurde im Forschungskonsortium METHACycle in einen kontinuierlichen Prozess in die Testanlage integriert, was auf diese Weise die Funktionstüchtigkeit des Konzepts letztlich unter Beweis stellen konnte.

Literatur:

C. H. Schwarz, A. Agapova, H. Junge, M. Haumann, *Catalysis Today* **2020**, 342, 178-186. Immobilization of a selective Ru-pincer complex for low temperature methanol reforming – material and process improvements.

DOI: 10.1016/j.cattod.2018.12.005

DA LIEGT WAS IN DER LUFT

„Carbon Mining“: Wie Chemiker am LIKAT Kohlenstoff aus der Luft abbauen

Erstmals ist es gelungen, unter normalen Druckverhältnissen und moderaten Temperaturen CO₂ aus der Luft an einem katalytischen Material anzureichern und dort zu einer Reaktion zu bewegen. Bei der Reaktion mit Methanol entsteht Dimethylcarbonat, ein Ester der Kohlensäure, das u.a. als Kraftstoff diskutiert wird und in der Industrie giftige Chemikalien ersetzen kann.

Die Arbeiten unter Leitung von Dr. Sebastian Wohlrab, Bereichsleiter „Heterogen-katalytische Verfahren“, ebnen den Weg zu gleich zwei großen Zielen der Chemie: zum einen Kohlendioxid direkt aus der Luft zu „ernten“ und so den Anteil des Klimagases in der Atmosphäre zu mindern. Zum anderen geht es um die Bereitstellung von Kohlenstoff für chemische Grundprozesse. Und zwar durch „Carbon Mining“, wenn einst nicht mehr in ausreichendem Maße über fossile Kohlenstoffträger – Erdöl, Erdgas und Kohle – verfügt werde.“

Essenzielles Element

Kohlenstoff ist ein essenzielles Element, sowohl für die Biosphäre – in Form von Proteinen, Fetten und Kohlenhydraten – als auch für die industrielle Produktion. Mit einem Anteil in der Erdkruste von 0,027 Prozent zählt Kohlenstoff allerdings zu den knappen Ressourcen. Der Zugang zu Kohlenstoff muss auch nach Versiegen der fossilen Rohstoffquellen gesichert sein.

Vielversprechend sind alternative Verfahren auf Basis nachwachsender Rohstoffe wie Holz oder Abfälle aus der Landwirtschaft.

Vision und Illusion

„Es ist jedoch eine große Illusion anzunehmen, die Weltwirtschaft würde ihren Bedarf an Kohlenstoff allein aus nachwachsenden Rohstoffen decken können“, sagt Sebastian Wohlrab und zitiert repräsentative Statistiken.¹ Demnach bin-

det das weltweite Pflanzenwachstum 56.400 Mio Tonnen elementaren Kohlenstoffs im Jahr. Und nur 14 Prozent davon, also knapp 7.900 Mio Tonnen/Jahr, werden durch Pflanzenanbau erreicht, mithin die Nahrungsgrundlage der Erdbevölkerung. Das heißt, nur diese Menge stünde für eine nachhaltige Gewinnung von Rohstoffen zur Verfügung – wenn man den Regenwald nicht vollends vernichten möchte.

Fast die gleiche Menge an Kohlenstoff, nämlich knapp 7.000 Mio Tonnen/Jahr, verarbeitet die Petrochemie derzeit weltweit zu Produkten. „Wenn wir also Erdöl und -gas durch grüne Chemie ersetzen wollen, ohne der Menschheit die Nahrungsgrundlage zu entziehen, müsste die Weltwirtschaft zu extremen Maßnahmen fähig sein“, sagt Dr. Wohlrab: Entweder den Kohlenstoffverbrauch, also die Produktion von Gütern, dramatisch zu drosseln. Oder die Fläche für den Pflanzenanbau zu verdoppeln, was ökologisch verheerend wäre. „Das verdeutlicht, wie dringend wir andere Kohlenstoff-Quellen erschließen müssen.“ Eine Quelle davon ist das CO₂ in der Atmosphäre.

Allerdings ist der CO₂-Anteil in der Luft mit 400 ppm für eine chemische Reaktion mit effektiven Resultaten viel zu gering. Bisherige Verfahren zur Umsetzung von Kohlendioxid, wie die Harnstoffsynthese, nutzen hochkonzentrierte CO₂-Ströme. Auch die Veresterung von CO₂ funktioniert im Labor bisher nur unter hohem Druck.

Tatsächlich gelang im Bereich von Sebastian Wohlrab 2017 die Esterbildung bei Atmosphärendruck – mit hochkonzentriertem Kohlendioxid.

Die Herausforderung, CO₂ extrem niedrig konzentriert auch aus normaler Raumluft nutzen zu können, konnten die Wissenschaftler:innen erfolgreich meistern: Luft unter Atmosphärendruck

[1] a) C.B. Field, M. J. Behrenfeld, J. T. Randerson, P. Falkowski, *Science* **1998**, 281, 237-240. b) BP Statistical Review of World Energy, 2019, 68th edition. c) FAOSTAT data on land use, 2015.

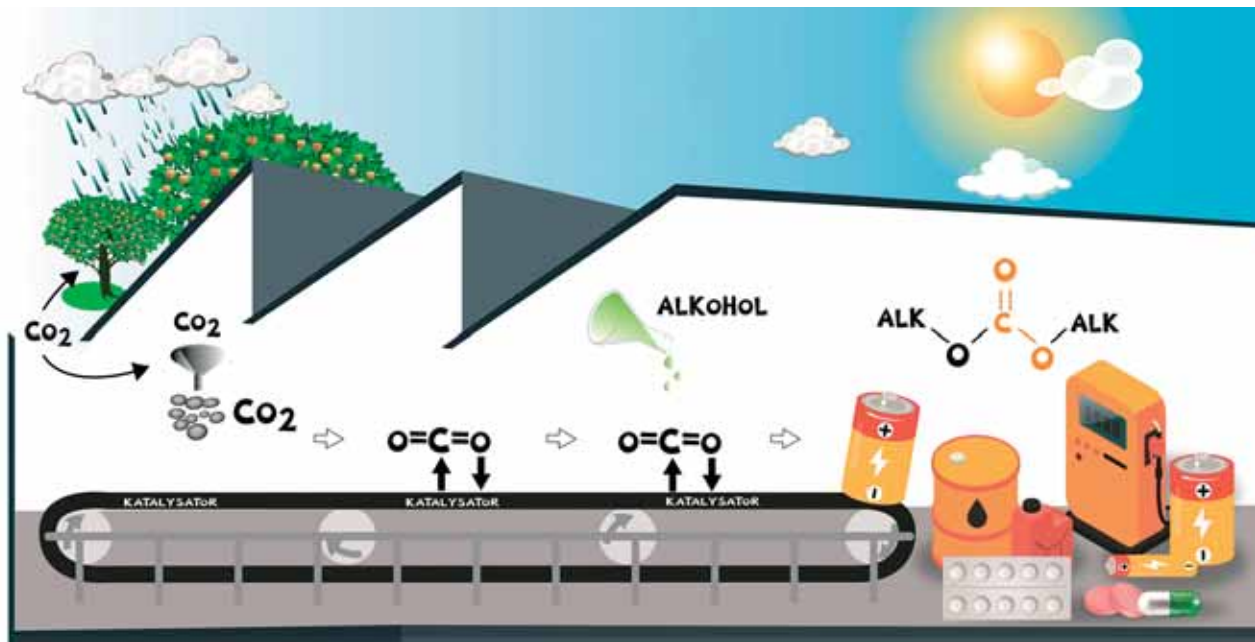


Abb. 1: „CO₂-Ernte“ aus der Luft: An einem geeigneten Katalysator erfolgt die Anreicherung des Kohlenstoffdioxids aus der Luft und die Aktivierung des reaktionsträgen Gases. Auf diese Weise kann es direkt mit Alkoholen zu neuen Produkten umgesetzt werden.

wird solange über ein katalytisch aktives Material geleitet, bis es mit CO₂ gesättigt ist.

Der Katalysator, ein pulverförmiges Mischoxid, enthält basische Zentren, an denen sich das saure CO₂ anreichert. Die CO₂-freie Abluft wird abgeführt. Anschließend wird dem gesättigten Katalysator-Material Methanol zugesetzt, woraufhin es bei moderaten 90 Grad Celsius mit dem katalytisch aktivierten CO₂ zu Dimethylcarbonat reagiert.

Noch ist die über dreieinhalb-stündige CO₂-Anreicherung und Umsetzung mit Methanol entschieden zu lange für ein technisches Verfahren. Die Produkt-Ausbeute ist aber bereits jetzt richtungsweisend: Drei von vier der adsorbierten CO₂ Moleküle werden erfolgreich umgesetzt.

Die Forscher:innen um Wohlrab konnten zeigen, dass das Prinzip funktioniert. Sie können Kohlenstoff aus der Luft gewinnen und ein Klimagas als Rohstoff nutzen. Nun gilt es, diese Ergebnisse weiter zu optimieren. Aber auch andere Reaktionen mit atmosphärischem CO₂ werden mit diesem Prinzip möglich werden.

BAU DES „ZERO CARBON“ TRANSFER-TECHNIKUMS

Im Oktober 2020 begannen die Bauarbeiten das Transfer-Technikum „Zero Carbon-Catalysis“ am LIKAT. Erkenntnisse aus der Grundlagenforschung sollen künftig unter eigenem Dach bis zur Praxisreife geführt werden können. Mit dem Technikum baut das LIKAT sein Alleinstellungsmerkmal aus: Schon jetzt werden jedes Jahr mehrere neue Laborprozesse, d. h. chemische Reaktionen im 1 bis 100 g-Maßstab, vom LIKAT in die Industrie übertragen, die dort im Pilotmaßstab (kg-Maßstab) umgesetzt werden. Erfolgreiche Pilotierungen können zu neuen industriellen Produktionsanlagen im Tonnen-Maßstab (1 – 10.000 t) führen.

Kleine und mittlere Unternehmen (KMU) und nicht-chemiespezifische Anwenderindustrien verfügen i.d.R. nicht über die technischen und finanziellen Mittel für solche Maßstabsvergrößerungen. Deshalb bietet das Technikum mit der Pilotierung direkt am LIKAT das Potential, mehr Prozesse vom Labor in die Anwendung zu bringen als bisher.

„Zero Carbon“ – lautet der Titel des neuen Technikums, das mit 10 Millionen Euro hälftig aus Bundes- und Landesmitteln gefördert wird. Im Technikum soll Kohlenstoff auf klimaneutrale Weise für die chemische Industrie nutzbar gemacht werden. Für die chemische Nutzung nachwachsender Rohstoffe sind große Mengen Wasserstoff erforderlich, da Pflanzen (Öle und Zellulose z. B.) aber im Vergleich zu fossilen Rohstoffen sehr viel Sauerstoff enthalten, muss dieser für die Weiterverarbeitung durch Zugabe von Wasserstoff entfernt werden. Kohlenstoff, essenzielles Element für die Produktion von Medikamenten, Kraftstoffen, Farbe und Reinigungsmitteln, Textilfasern, Kunststoff, Dünger, stammt meist aus fossilen Rohstoffen.

Mit vielen Beispielen lässt sich belegen, dass es Alternativen gibt: Synthesegas, ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, entsteht konventionell durch Kohlevergasung oder aus Rohöldestillaten. Ebenso gut ließe es sich durch die Reaktion von Methan mit Kohlendioxid herstellen

– beides fällt in Biogasanlagen an. Auch die Nutzung von Biomasse analog zur Kohlevergasung wäre eine nachhaltige Variante. Das nachhaltig erzeugte Synthesegas könnte anschließend effizient zu Methanol umgewandelt oder zu langkettigen Kohlenwasserstoffen, etwa für die Produktion von Kerosin, umgesetzt werden.

Diese „grüne Chemie“ erfordert völlig neue Prozesse und Technologien, für die das LIKAT an geeigneten Katalysatoren arbeitet. Jeder Reaktionsschritt innerhalb dieser Prozesse erfordert einen maßgeschneiderten Katalysator. Im Labor werden die Forschungsarbeiten zumeist in sehr kleinen Maßstab von wenigen Milligramm durchgeführt. Die Vergrößerung des Prozesses bis zum Tonnen-Maßstab in der Industrie mit tausenden Rohrreaktoren und bis zu 20 Meter hohen Reaktorkolonnen ist ein riesiger Schritt. Genau diesen soll das neue Technikum, das bereits im Kilogramm-Bereich arbeiten wird, vereinfachen. Wenn ein Verfahren in den Pilotanlagen seine Praxis-tauglichkeit unter Beweis gestellt hat, hat es bereits 90 Prozent des Weges bis zum fertigen Industrieprodukt geschafft.

Das Transfer Technikum soll künftig viel mehr Ideen als bisher aus der Grundlagenforschung bis zur Praxisreife führen.



Das Transfer-Technikum im Bau.

FORSCHUNGSDATENSCHÄTZE WERDEN VERFÜGBAR

Das BMBF fördert die Digitalisierung am Leibniz-Institut für Katalyse und den Universitäten in Rostock und Greifswald (NFDI4Cat)

Im Juni 2020 entschied die Gemeinsame Wissenschaftskonferenz (GWK) von Bund und Ländern, welche Disziplinen im Rahmen des Projektes „Nationale Forschungsdateninfrastruktur“ (NFDI) ab Herbst gefördert werden. In dieser ersten von drei Ausschreibungsrunden profitiert das Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT) in Rostock und die Universitäten Rostock und Greifswald als bedeutender Teil der katalyserelevanten Wissenschaften.

Das neue Projekt fördert die Digitalisierung in zentralen Wissenschaftsbereichen mit dem Ziel, wichtige Forschungsdaten der beteiligten Partner zu vernetzen und breiter verfügbar zu machen. Die aktuelle Coronakrise führt deutlich vor Augen, wie essenziell dies ist. Die in der Forschung Tätigen können auf diese Weise z.B. effektiver von den Erfahrungen, aber auch den Irrtümern, der Kolleg:innen aus anderen Einrichtungen lernen und so deren Expertisen besser nutzen. Anstatt wie bisher üblich nach Projektende die gewonnenen Forschungsdaten in die Schublade zu legen, sollen nun national, und wo es sich anbietet auch international, Forschungsdaten gebündelt, vernetzt und weiter genutzt werden.

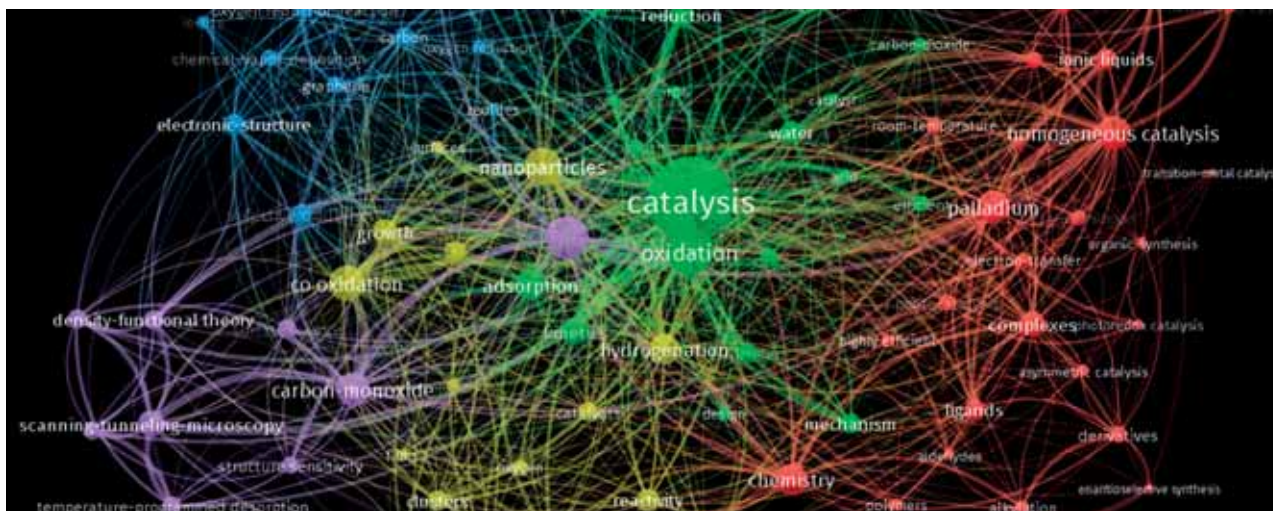
So entsteht ein umfangreicher „Wissensspeicher und Datenschatz“, der auch für Dritte leicht und übersichtlich auffindbar und zugänglich sein soll. Der Aufbau dieser nationalen Infrastruktur für Forschungsdaten wird durch das BMBF mit bis zu 90

Mio Euro gefördert. Um das zunächst auf ein Jahrzehnt angelegte Großprojekt strukturiert anzugehen, bewarben sich Zusammenschlüsse passender Disziplinen in sogenannten Konsortien.

Neben acht weiteren Konsortien wird auch der Verbund *NFDI4Cat*, in dem sich deutschlandweit Universitäten und Forschungseinrichtungen der katalyserelevanten Wissenschaften zusammengeschlossen haben, gefördert und nahm seine Tätigkeit zum 1. Oktober 2020 auf. Neben dem LIKAT, als europaweit führendes Forschungsinstitut für angewandte Katalyse, werden die Universitäten in Rostock und Greifswald als Teil des *NFDI4Cat* mit etwa 2 Mio. Euro für die nächsten 5 Jahre unterstützt.

Christoph Wulf und Dr. David Linke vom Leibniz-Institut für Katalyse, die den Forschungsantrag mitkonzipiert haben, sagen dazu: „Die Digitalisierung unserer Forschungsdaten hilft uns nicht zuletzt, effizienter von der Grundlagenforschung zur (industriellen) Anwendungen zu kommen.“

Katalyse gilt bei der Eindämmung drängender Probleme, wie dem Klimawandel oder der Verknappung fossiler Ressourcen, als Schlüsseltechnologie. Um CO₂ und Plastik in die Produktion rückzuführen oder Wasserstofftechnologien zur Speicherung von erneuerbaren Energien zu etablieren, erfordert es eine enge Vernetzung verschiedener Katalysedisziplinen und Verfahrenstechnik.



BEREIT FÜR DEN ROUTINEBETRIEB

Ein Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer namens NAP-XPS analysiert am LIKAT den Lebenszyklus von Katalysatoren.

Sie beschleunigen chemische Prozesse, ohne sich selbst zu verbrauchen, heißt es landläufig über Katalysatoren. Und doch kann ihre Wirkung mit der Zeit nachlassen. Was sich dabei an ihrer Oberfläche auf atomarer Ebene abspielt, erkundet in Rostock ein hochmodernes Gerät: das neue X-ray (Röntgen)-Photoelektronen-Spektrometer (XPS) am Leibniz-Institut für Katalyse. Es beschießt Atome an der Oberfläche einer Probe mit Röntgenstrahlen und löst Elektronen heraus. „An der Energie, die dazu erforderlich ist, erkennen wir Charakter und Zustand des Atoms, von dem sie stammen“, erläutert Dr. Stephan Bartling. Er hat die Beschaffung des NAP-XPS geleitet und das Gerät für den Routinebetrieb vorbereitet.

Neue Möglichkeiten für Highend-Analytik

Konventionelle Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer arbeiten nur im Ultrahochvakuum von 10^{-9} Millibar, das ist der millionstel Teil des normalen Atmosphärendrucks. Nur so lässt sich die Energie der vom Röntgenstrahl herausgelösten Photoelektronen exakt ermitteln, denn sie dürfen auf ihrem Weg nicht mit anderen Teilchen in der Luft kollidieren.

Auch das LIKAT forschte bisher mit so einem XPS im Hochvakuum. Doch das ist nicht die übliche Reaktionsumgebung für Katalysatoren. „Für bestimmte Messungen braucht es einfach realistische Analyse-Bedingungen“, sagt Bereichsleiterin Prof. Dr. Angelika Brückner. Analysen in der Messkammer des neuen Geräts erfolgen in Gegenwart von (reaktiven) Gasen, daher der Name **NAP: Near Ambient Pressure**. Mit diesem Hightech-Instrument lässt sich u. a. die Funktion von Katalysatoren künftig *in situ* – d. h. unter reaktionsnahen Bedingungen – analysieren und optimieren.

1,1 Mio Euro aus EFRE-Mitteln

Katalyse ist, wie Angelika Brückner erläutert, „im weitesten Sinne ein Oberflächenphänomen“. Ein Gas- oder Flüssigkeitsgemisch strömt z. B. an einem porösen, oft metallischen Katalysator entlang,

und allein dieser oberflächliche Kontakt sorgt für die gewünschte Reaktion. Die Atome an der Oberfläche des Katalysators spielen in diesem Prozess mit und können dabei mitunter ihre Aktivität einbüßen, z. B. durch irreversible Änderungen ihres Oxidationszustandes oder durch Ablagerungen.

Stephan Bartling: „Indem wir mit dem NAP-XPS Photoelektronen der äußeren Atomlagen eines Materials untersuchen, können wir präzise erkennen, was mit den Atomen an der Katalysatoroberfläche während einer Reaktion passiert.“ Mit den Messungen lässt sich gewissermaßen der Lebenszyklus eines Katalysators abbilden.

Während die meisten NAP-XP-Spektrometer an Synchrotronquellen installiert und nur eingeschränkt verfügbar sind, ist die neue Generation dieser Geräte auch im normalen Laborbetrieb einsetzbar. Im Norden Deutschlands ist das NAP-XPS am LIKAT das einzige Laborgerät, bundesweit steht knapp ein Dutzend dieser Geräte bereit und weltweit befinden sich vielleicht 60 Maschinen im Laboreinsatz. Für die Rostocker Anschaffung flossen 1,1 Mio Euro aus dem Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE), der vor allem dem Ausbau der interdisziplinären Zusammenarbeit zwischen Wissenschaft und Unternehmen dienen soll.

Oxidation von CO in Brennstoffzellen

Eine der ersten Analyse-Anfragen betraf denn auch einen regional wie international immer stärker favorisierten Bereich, die Wasserstofftechnologie, genauer: Lebensdauer und Effizienz von Brennstoffzellen. Angelika Brückner erläutert das Problem: Wasserstoff, der eigentliche Brennstoff für diese Zellen, enthält technologiebedingt stets Spuren von Kohlenmonoxid, CO. CO aber ist Gift für diese Technik, es schädigt die Edelmetall-Elektroden. „Als Chemiker entfernen wir das CO durch Oxidation zu CO₂. Dazu setzen wir Sauerstoff ein. Und die Hürde besteht darin, den Sauerstoff daran zu hindern, dass er den Wasserstoff gleich mit oxi-

diert.“ Den braucht die Brennstoffzelle ja als Treibstoff.

Um das Problem zu lösen, wird in Labors weltweit mit unterschiedlichen Katalysatoren experimentiert. Am LIKAT ist es u.a. ein kupferhaltiger Katalysator auf Basis von Ceroxid, eines Seltenerd-Metall-Oxids, das für seine starke Oxidationskraft bekannt ist. Vereinfacht gesagt spendiert in diesem Falle das Ceroxid den Sauerstoff für die Oxidation von CO, wodurch es selbst reduziert und damit inaktiv wird. Um das zu verhindern, muss es zugleich gasförmigen Sauerstoff wieder einfangen, bevor der sich am Wasserstoff zu schaffen macht.

Das bedeutet, die Oberflächenatome eines guten Katalysators (in diesem Fall Cer) müssen schnell und reversibel ihre Oxidationsstufe wechseln. „Mit unserem neuen Gerät“, sagt Dr. Bartling, „konnten wir sehr schön beobachten, wie diese ‚Redoxschaukel‘ bei verschiedenen Temperaturen und Gaszusammensetzungen funktioniert.“

Literatur:

Elucidating the Nature of Active Sites and Fundamentals for their Creation in Zn-Containing ZrO_2 -Based Catalysts for Non-oxidative Propane Dehydrogenation

S. Han, D. Zhao, T. Otroshchenko, H. Lund, U. Bentrup, V. A. Kondratenko, N. Rockstroh, S. Bartling, D. E. Doronkin, J.-D. Grunwaldt, U. Rodemerck, D. Linke, M. Gao, G. Jiang, E. V. Kondratenko, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8933-8949.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01580>

Weitere Paper zur Veröffentlichung der neuen Erkenntnisse, unter anderem in *Nature Chemistry*, sind in Arbeit.

Wissenschaftliche Ansprechpartner:

Prof. Dr. Angelika Brückner
Bereichsleiterin „Katalytische in situ-Studien“
angelika.brueckner@catalysis.de

Dr. Stephan Bartling
Methodenverantwortlicher
„Photoelektronenspektroskopie“ (XPS)
stephan.bartling@catalysis.de



Dr. Stephan Bartling bereitet das neue NAP-XPS für eine Messung vor.

DAS LIKAT IN ZAHLEN



in Mio. €

20,2 | 24,6

2019 | 2020

Haushalt

12,8 | 13,06

Grundfinanzierung

7,11 | 6,99

Drittmittel

3,17 | 2,95

davon Industrie

3,94 | 4,04

davon Öffentliche Mittel

0,3 | 4,5

Bauinvestitionen



129 | 135

2019 | 2020

Wissenschaftler:innen

102 | 90

Doktorand:innen



83 | 84

Wissenschaft unterstützendes Personal



16 | 21

2019 | 2020

Patente



284 | 240

2019 | 2020

Publikationen

54 | 68

davon OA

128 | 119

davon IP > 5

1 | 1

Bücher

11 | 3

Buchkapitel



4 | 6

Bachelor

8 | 7

Master

37 | 24

Promotionen

1 | 1

Habilitationen



CHANCENGLEICHHEIT & GESCHLECHTERGLEICHSTELLUNG AM LIKAT

Das LIKAT bekennt sich ausdrücklich zu seiner Verantwortung, Chancengleichheit und Geschlechtergleichstellung aktiv zu fördern und hat dies im Jahr 2012 in seiner Satzung verankert. Gleichstellung meint dabei nicht nur die Ermöglichung gleicher Chancen der Geschlechter, sondern darüber hinaus die Herbeiführung von ausgewogenen Geschlechteranteilen durch bindende Maßnahmen.

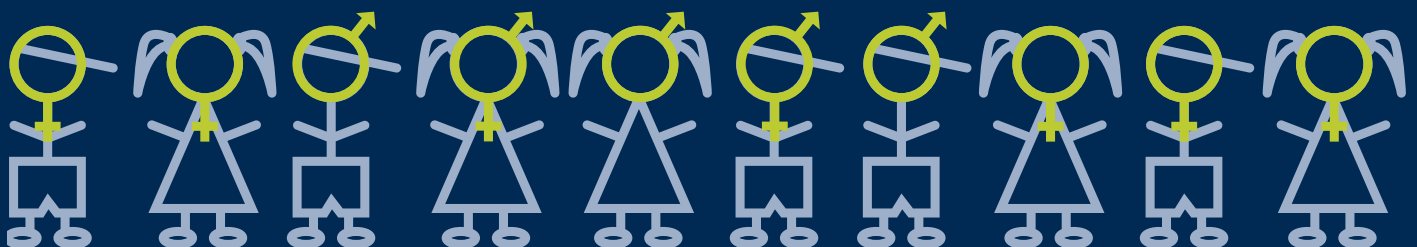
Die Gleichstellungsbeauftragte des LIKAT und ihre Stellvertreterin werden seit 2006 im Vierjahresrhythmus gewählt. Maßnahmen zur Vereinbarkeit von Beruf und Familie, wie die Betriebsvereinbarung zur Gleitzeit oder Dual-Career-Maßnahmen, sind wesentliche gelebte Bestandteile des Arbeitslebens am Institut. In der Corona-Pandemie mit ihren Schul- und Kita-Schließungen waren in den Jahren 2019 und 2020 vor allem junge Eltern herausgefordert. Mit seiner Forschungsarbeit ist das Institut in wichtige Projekte eingebunden und seinen Partnern verpflichtet. Seinen Laborbetrieb hält das LIKAT deshalb weitestgehend aufrecht, natürlich bei Einhaltung der erforderlichen Maßnahmen für den Gesundheitsschutz. Der Vorstand räumte von Anfang an zusätzlich zur betrieblich vereinbarten Gleitarbeitszeit allen Beschäftigten größtmögliche Flexibilität ein, damit sie ihren familiären Fürsorgepflichten nachkommen können. Soweit gewünscht und möglich, arbeiten die Beschäftigten mobil.

Ebenfalls zur Vereinbarkeit von Beruf und Familie richtete das LIKAT einen sogenannten Come-Back-

Fonds ein. Er entstand eigens zur Absicherung von Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern in befristeten Arbeitsverhältnissen während einer Schwangerschaft, Elternzeit oder Pflegezeit und ist mittlerweile fester Bestandteil des Institutshaushaltes. Der Fonds bietet den Beschäftigten Planungssicherheit und bindet sie enger als bisher an das Institut.

Aktuell sind etwa ein Drittel aller Mitarbeitenden am LIKAT Frauen. Seit 2019 ist die Verwaltungsleitung durch eine kaufmännische Direktorin besetzt, die als Teil des Vorstandes gemeinsam mit dem wissenschaftlichen Direktor des Instituts eine Doppelspitze bildet. Der Vorstand besteht nun zu 60% aus Frauen, ein Anteil, den das LIKAT bewahren möchte. In der Leitung der Forschungsbereiche und Themengruppen sind Frauen hingegen deutlich unterrepräsentiert. Das wollen wir nachhaltig ändern, z.B. durch aktive Rekrutierung neuer Mitarbeiterinnen.

Der Erfolg der Gleichstellungsarbeit am LIKAT wird stetig überprüft. Mindestens einmal im Jahr geben wir geschlechterspezifische Statistiken bekannt. In den regelmäßigen Evaluierungen durch die Leibniz-Gemeinschaft entscheidet u. a. der Stand unserer Gleichstellungsmaßnahmen wesentlich über den Verbleib in der Gemeinschaft und damit über die weitere Förderung. Regelmäßig stellt sich das LIKAT zudem einer Kontrolle im Rahmen eines externen Audits durch das TEQ-Zertifikat. 2020 wurde uns das Zertifikat zum vierten Mal in Folge verliehen.



Themenfelder	01 	02 	03 	04 	05 	06 	07 
Forschungsbereiche	Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen	Kinetik, Theorie & Mechanismen	Reaktionstechnik & Implementierung	Erneuerbare Rohstoffe	Energie & Umwelt	Effizientere Prozesse	Neue Produkte & Verfahren
Angewandte Homogenkatalyse Matthias Beller	Angelika Brückner Wolfgang Baumann	Evgenii Kondratenko Haijun Jiao	David Linke Udo Armbruster	Johannes de Vries Thomas Werner	Jennifer Strunk Henrik Junge	Sebastian Wohlrab Bernd Müller	Torsten Beweries Christian Hering-Junghans
Biokatalyse & Erneuerbare Rohstoffe Johannes de Vries	Redoxreaktionen Kathrin Junge	Theorie der Katalyse Haijun Jiao	Angew. Carbonylierungen Ralf Jackstell Katalyse für Life Sciences Helfried Neumann	Redoxreaktionen Kathrin Junge Syn. hom. & heterog. Katalyse Jagadeesh Rajenahally	Katalyse für Energietechnologien Henrik Junge	Angew. Carbonylierungen Ralf Jackstell Katalyse für Life Sciences Helfried Neumann	Katalyse für Life Sciences Helfried Neumann
Heterogenkatalytische Verfahren Sebastian Wohlrab	Katal. mit erneuerbaren Rohstoffen Sergey Tin Bioinspirierte Katalyse komm. Johannes G. de Vries		Syn. hom. & heterog. Katalyse Jagadeesh Rajenahally	Katal. mit erneuerbaren Rohstoffen Sergey Tin Bioinspirierte Katalyse komm. Johannes G. de Vries		Rationales Ligandendesign Bernd Müller	Katal. mit erneuerbaren Rohstoffen Sergey Tin Bioinspirierte Katalyse komm. Johannes G. de Vries
	Anorg. Funktionsmaterialien Sebastian Wohlrab Technologieorientierte Verf. Udo Armbruster		Flüssigphasenoxidation Angela Köckritz Technologieorientierte Verf. Udo Armbruster Anorg. Funktionsmaterialien Sebastian Wohlrab	Flüssigphasenoxidation Angela Köckritz Anorg. Funktionsmaterialien Sebastian Wohlrab	Technologieorientierte Verf. Udo Armbruster	Technologieorientierte Verf. Anorg. Funktionsmaterialien Sebastian Wohlrab	
Katalytische in situ-Studien Angelika Brückner	Optische Spektroskopie Christoph Kubis Magnetische Resonanz- & Röntgenmethoden Jabor Rabeah	Optische Spektroskopie Christoph Kubis Magnetische Resonanz- & Röntgenmethoden Jabor Rabeah			Magnetische Resonanz- & Röntgenmethoden Jabor Rabeah	Optische Spektroskopie Christoph Kubis	
Katalysatorentwicklung & Reaktionstechnik David Linke	Reaktionsmechanismen Evgenii Kondratenko	Reaktionsmechanismen Evgenii Kondratenko	Reaktionstechnik David Linke Hochdurchsatztechnologien Uwe Rodemerck		Reaktionstechnik David Linke Reaktionsmechanismen Evgenii Kondratenko	Reaktionstechnik David Linke Hochdurchsatztechnologien Uwe Rodemerck Reaktionsmechanismen Evgenii Kondratenko	Reaktionstechnik David Linke Hochdurchsatztechnologien Uwe Rodemerck Reaktionsmechanismen Evgenii Kondratenko
Heterogene Photokatalyse Jennifer Strunk	Struktur-Wirk-Beziehungen Jennifer Strunk				Photokat. CO ₂ -Reduktion Tim Peppel Mikroverfahrenstechnik Norbert Steinfeldt	Mikroverfahrenstechnik Norbert Steinfeldt	
Koordinationschemische Katalyse Torsten Beweries	Katal. früher Übergangsmetalle Fabian Reiß Katal. später Übergangsmetalle Torsten Beweries	Mech. d. homog. Katalyse Hans-Joachim Drexler					Katal. früher Übergangsmetalle Fabian Reiß Katal. später Übergangsmetalle Torsten Beweries
Hydrierungen & Hydroformylierungen Amin Bömer		Hydroformylierungen Jens Holz	Hydroformylierungen Jens Holz			Hydroformylierungen Jens Holz	Hydroformylierungen Jens Holz Katalyse zu Heterocyclen Xiao-Feng Wu
Elektrochemie & Katalyse Robert Francke					Kat.design für Elektrosynthese Bernd Müller Molekulare Elektrochemie Robert Francke		
Nachwuchsgruppen	Katal. Funktionalisierungen Jola Pospesch	Aktivierung kleiner Moleküle Christian Hering-Junghans					Katal. Funktionalisierungen Jola Pospesch Aktivierung kleiner Moleküle Christian Hering-Junghans
Ass. Hochschulforschungsgruppen	Björn Corzilius • Univ. Rostock Marko Hapke • Univ. Linz	Klaus Neymeyr • Univ. Rostock Ralf Ludwig • Univ. Rostock	Udo Kragl • Univ. Rostock Esteban Mejia	Thomas Werner • Univ. Paderborn Udo Kragl • Univ. Rostock Esteban Mejia	Wolfram Seidel • Univ. Rostock Klaus Neymeyr • Univ. Rostock Malte Brasholz • Univ. Rostock		Axel Schulz • Univ. Rostock Marko Hapke • Univ. Linz Thomas Werner • Univ. Paderborn Esteban Mejia
Analytik Wolfgang Baumann							

GREMIEN, ORGANE, SERVICES & VERTRETUNGEN

Das Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT Rostock) ist Mitglied der Leibniz-Gemeinschaft und hat die Rechtsform eines eingetragenen Vereins (e.V.). Es ist ein „An-Institut“ der Universität Rostock, was bedeutet, dass das LIKAT zwar mit der Universität verbunden, aber organisatorisch und rechtlich unabhängig von ihr ist. Die Gremien des LIKAT sind *Mitgliederversammlung*, *Kuratorium* und *Wissenschaftlicher Beirat*. Die Finanzierung wird paritätisch durch Bund und Land getragen. Die fachliche Zuständigkeit liegt auf Landesebene beim Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur Mecklenburg-Vorpommern (BM MV) und auf Bundesebene beim Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF).

MITGLIEDERVERSAMMLUNG:

Prof. Ralf Ludwig, Vorsitz, *Univ. Rostock*
 Prof. Norbert Stoll, Stellv., *Univ. Rostock*
 Prof. Ulrich Bathmann, *IOW Rostock*
 Prof. Uwe Bornscheuer,
Universität Greifswald
 Prof. Karlheinz Drauz, *KhD Solutions*
 Dr. Thomas Heidemann, *BASF*
 Prof. Manfred Hennecke
 Liane Horst, *BMBF*
 Prof. Klaus Peske
 Prof. Wolfgang Schareck,
Universität Rostock
 Prof. Reinhard Schomäcker, *TU Berlin*
 Woldemar Venohr, *BM MV*

KURATORIUM:

Woldemar Venohr, Vorsitz, *BM MV*
 Liane Horst, Stellv., *BMBF*
 Prof. Wolfgang Schareck,
Vertretung der Univ. Rostock
 Prof. Barbara Albert, *TU Darmstadt*
 Prof. Michael Dröschner
 Prof. Manfred Hennecke
 Dr. Ulrich Küsthardt, *Evonik Ind. AG*
 Dr. Norbert Richter, *Symrise AG*
 Dr. Hans Jürgen Wernicke

WISSENSCHAFTLICHER BEIRAT:

Prof. Robert Franke, Vorsitz, *Evonik Ind. AG*
 Prof. Regina Palkovits, Stellv.,
RWTH Aachen
 Prof. Rüdiger Beckhaus,
Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg
 Prof. Holger Braunschweig,
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
 Prof. Richard Fischer, *TU München*
 Prof. Ivana Fleischer, *Universität Tübingen*
 Prof. Frank Glorius, *Westfälische*
Wilhelms-Universität Münster
 Prof. Hansjörg Grützmacher, *ETH Zürich*
 Dr. Johann Klein, *PolyU GmbH*
 Prof. Elias Klemm, *Universität Stuttgart*
 Prof. Johannes Lercher, *TU München*
 Prof. Martin Muhler,
Ruhr-Universität Bochum

VORSTAND:

Prof. Matthias Beller, Wissenschaftlicher Direktor · Dr. Barbara Heller, Kaufmännische Direktorin · Prof. Angelika Brückner, stellvertretende Direktorin · Prof. Jennifer Strunk · Prof. Johannes G. de Vries

THEMENFELDSPRECHER:INNEN:

TF 01 Prof. Prof. Angelika Brückner & PD Wolfgang Baumann
 TF 02 Prof. Evgenii Kondratenko & Prof. Haijun Jiao
 TF 03 Dr. David Linke & Dr. Udo Armbruster
 TF 04 Prof. Johannes G. de Vries & Dr. Thomas Werner
 TF 05 Prof. Jennifer Strunk & Dr. Henrik Junge
 TF 06 Dr. Sebastian Wohlrab & Dr. Bernd Müller
 TF 07 PD Dr. Torsten Beweries & Dr. Christian Hering-Junghans

UNI IN LEIBNIZ – ASSOZIIERTE HOCHSCHULFORSCHUNGSGRUPPEN:

Prof. Marko Hapke, *Johannes Kepler Universität Linz (Österreich)*
 Prof. Udo Kragl, *Universität Rostock*
 Prof. Prof. Peter Langer, *Universität Rostock*
 Prof. Ralf Ludwig, *Universität Rostock*
 Prof. Klaus Neymeyr, *Universität Rostock*
 Prof. Axel Schulz, *Universität Rostock*

FORSCHUNGSBEREICHSLEITUNG:

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

SERVICEBEREICHS- & STABSLEITUNG:

PD Dr. Wolfgang Baumann, Analytik
 Dr. Barbara Heller, Verwaltung
 Andreas Schupp, Technik
 Dr. Sandra Hinze, Stab

PERSONALVERTRETUNGEN:

Dr. Jens Holz, Betriebsrat · Dr. Thomas Schareina, Datenschutz · Anja Kammer, Gleichstellung · PD Dr. Wolfgang Baumann, Ombudsperson · Anja Simmola, Schwerbehindertenvertretung · Lea Graefe, Ricarda Dühren, Felix Unglaube, Doktorand:innen- & PostDoc-Vertretung

ABSCHLÜSSE

2019

Habilitationen

Sawall, Mathias (Neymeyr)

Promotionen

Adomeit, Sven (Brückner), Al Barakat Almasalma, Ahmad (Kragl), Anke, Felix (Beweries), Cibura, Niklas (extern) (Strunk), Dietrich, Annika (Kragl), Dilla, Martin (extern) (Strunk), El Ouahabi, Fatima (de Vries), Farrar Tobar, Ronald Alvaro (de Vries), Flader, Anika (Langer), Garbe, Marcel (Beller), Ha, Quan (Kragl), Hancker, Sören (Beller), Hertrich, Max (Beller), Janke, Julia (Langer), Janke, Sophie (Langer), Konrath, Robert (extern) (Kamer), Kortewille, Bianca (extern) (Strunk), Kreft, Steffi (Beller), Murugesan, Kathiravan (Beller), Ohlendorf, Lars (Langer), Oubaassine, Saadia (extern) (Wohlrab), Petrosyan, Andranik (NG Pospech), Prymak, Iuliia (Wohlrab), Rumpel, Katharina (Börner), Sang, Rui (Beller), Scharnagl, Florian (Beller), Schröder, Henning (Neymeyr), Seeburg, Dominik (Wohlrab), Sivasankaran, Ramesh Poonchi (Brückner), Steinlechner, Christoph (Beller), Täufer, Amely (Börner), Wei, Zhihong (Beller), Wozniak, Bartosz (de Vries), Yin, Zhiping (Börner), Zhang, Shaoke (Beller), Zhang, Yaoyuan (extern) (Linke), Zhou, Wei (Beller)

Master

Hünemörder, Paul (Kragl), Jannsen, Nora (extern) (Beweries), Khsara, Bahaa Eddin (Brückner), Lindenau, Kevin (Beweries), Moritz, Jan-Ole (Kamer), Schmidt, Christoph (Wohlrab), Schöll, Christopher (NG Pospech), Zander, Edgar (Schulz)

Bachelor

Lambrecht, Sina (Strunk), Leidecker, Benedict (Börner), Romischke, Johanna (de Vries), Wellnitz, Tim (NG Hering-Junghans),

2020

Habilitationen

Mejia, Esteban (Kragl)

Promotionen

Agapova, Anastasiya (Beller), Behrens, Stephan (Börner), Brunzel, Tom (Wohlrab), Chen, Bo (Börner), Grauke, Reni (Brückner), Han, Shanlei (extern) (Linke), Hasche, Patrick (Beweries), Hu, Yuya (de Vries), Keller, Sonja (Brückner), Kloß, Svenja (Börner), Leischner, Thomas (Beller), Leval, Alexander (Beller), Longwitz, Lars (de Vries), Papa, Veronica (Beller), Piehl, Patrick (Beller), Salazar, Abel (Kragl), Schneekönig, Jacob (Beller), Schumann, André (NG Hering-Junghans), Senthamarai, Thirusangumurugan (Beller), Stadler, Bernhard (de Vries), Wang, Hai (Börner), Xu, Jianxing (Börner), Yang, Ji (Beller), Zhao, Dan (extern) (Linke)

Master

Kell, Lukas (de Vries), Mayer, Thea (NG Pospech), Neitzel, Gordon (Beller), Schafhausen, Niklas (Kragl), Siwert, Jan-Erik (NG Hering-Junghans), Singer, Christian (Strunk), Zahednia, Mathab (Brückner)

Bachelor

Brandt, Sina (de Vries), Fokken, Wilko (Kragl), Knuth, Cornelius Leonardt (Kragl), Rippke, Mirko (Beweries), Schlapp, Janina (Kragl), Seifert, Jenny (Beller),



PUBLIKATIONEN 2019

- [1] S. Abbas, K. Ayub, M. Sohail, **S. Ali**, R. Ludwig, **M. A. Nadeem**, S. Muhammad, *J. Mol. Struct.* **2019**, *1175*, 439-444, Synthesis, X-ray crystal structure and spin polarized DFT study of high spin Mn based metal-organic framework.
- [2] **M. Abbaspour**, M. Namayandeh Jorabchi, H. Akbarzadeh, S. Salemi, R. Ebrahimi, *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 2179-2190, Molecular dynamics simulation of anticancer drug delivery from carbon nanotube using metal nanowires.
- [3] **M. Abbaspour**, Z. Valizadeh, M. N. Jorabchi, *J. Mol. Liq.* **2019**, *274*, 434-446, Nucleation, coalescence, thermal evolution, and statistical probability of formation of Au/Ir/Pd nanoalloys in gas-phase condensation process.
- [4] R. Abe, Catherine M. Aitchison, V. Andrei, M. Beller, D. Cheung, C. E. Creissen, V. A. de la Peña O'Shea, J. R. Durrant, M. Graetzel, L. Hammarstroem, S. Haussener, S.-I. In, E. Kalamaras, A. Kudo, M. F. Kuehnell, P. P. Kunturu, Y.-H. Lai, C.-Y. Lee, M. Maneiro, E. E. Moore, H. C. Nguyen, A. R. Paris, C. Pornrungroj, J. N. H. Reek, E. Reisner, M. Schreck, W. A. Smith, H. S. Soo, R. S. Sprick, A. Venugopal, Q. Wang, D. Wielend, M. A. Zwiijnenburg, *Faraday Discuss.* **2019**, *215*, 345-363, Demonstrator devices for artificial photosynthesis: general discussion.
- [5] R. Abe, M. Bajada, M. Beller, A. B. Bocarsly, Julea N. Butt, F. Cassiola, W. Domcke, J. R. Durrant, S. Gavrielides, M. Grätzel, L. Hammarström, M. C. Hatzell, B. Koenig, A. Kudo, M. F. Kuehnell, A. Lage, C.-Y. Lee, M. Maneiro, S. D. Minter, A. R. Paris, N. Plumeré, J. N. H. Reek, E. Reisner, S. Roy, C. Schnerdmann, R. Shankar, S. I. Shylin, W. A. Smith, H. S. Soo, A. Wagner, D. Wielend, *Faraday Discuss.* **2019**, *215*, 422-438, Beyond artificial photosynthesis: general discussion.
- [6] A. Agapova, E. Alberico, A. Kammer, H. Junge, **M. Beller**, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 1910-1914, Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid with Ruthenium-PNP-Pincer Complexes: Comparing N-Methylated and NH-Ligands.
- [7] A. Agapova, H. Junge, **M. Beller**, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9345-9349, Developing Bicatlytic Cascade Reactions: Ruthenium-catalyzed Hydrogen Generation From Methanol.
- [8] C. M. Aitchison, V. Andrei, D. Antón-García, U.-P. Apfel, V. Badiani, M. Beller, A. B. Bocarsly, S. Bonnet, P. Brueggeller, C. A. Caputo, F. Cassiola, S. T. Clausing, A. I. Cooper, C. E. Creissen, V. A. de la Peña O'Shea, W. Domcke, J. R. Durrant, M. Grätzel, L. Hammarström, A. Hankin, M. C. Hatzell, F. Karadas, B. König, M. F. Kuehnell, S. Lamaison, C.-Y. Lin, M. Maneiro, S. D. Minter, A. R. Paris, E. Pastor, C. Pornrungroj, J. N. H. Reek, E. Reisner, S. Roy, C. Sahm, R. Shankar, W. J. Shaw, S. I. Shylin, W. A. Smith, K. Sokol, H. S. Soo, R. S. Sprick, W. Viertl, A. Vogel, A. Wagner, D. Wakerley, Q. Wang, D. Wielend, M. A. Zwiijnenburg, *Faraday Discuss.* **2019**, *215*, 242-281, Synthetic approaches to artificial photosynthesis: general discussion.
- [9] E. Alberico, S. Moeller, M. Horstmann, H.-J. Drexler, **D. Heller**, *Catalysts* **2019**, *9*, 582, Activation, Deactivation and Reversibility Phenomena in Homogeneous Catalysis: A Showcase Based on the Chemistry of Rhodium/Phosphine Catalysts.
- [10] E. Alberico, L. K. Vogt, N. Rockstroh, H. Junge, in *Non-Noble Metal Catalysis: Molecular Approaches and Reactions* (Eds.: R. J. M. Klein Gebbink, M.-E. Moret), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2019**, pp. 453-488.
- [11] C. D. Alcívar León, L. A. Ramos Guerrero, P. M. Bonilla Valladares, G. A. Echeverría, O. E. Piro, **S. E. Ulic, J. L. Jios**, P. Langer, *Monatsh. Chem.* **2019**, *150*, 1929-1940, Synthesis and structural study of 2-(haloalkyl)-3-methylchromones.
- [12] **A. S. Al-Fatesh**, J. K. Abu-Dahrieh, H. Atia, U. Armbruster, A. A. Ibrahim, W. U. Khan, A. E. Abasaeed, A. H. Fakeeha, *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44*, 21546-21558, Effect of pre-treatment and calcination temperature on Al₂O₃-ZrO₂ supported Ni-Co catalysts for dry reforming of methane.
- [13] **A. S. Al-Fatesh**, H. Atia, J. K. Abu-Dahrieh, A. A. Ibrahim, R. Eckelt, U. Armbruster, A. E. Abasaeed, A. H. Fakeeha, *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44*, 20770-20781, Hydrogen production from CH₄ dry reforming over Sc promoted Ni / MCM-41.
- [14] **A. S. Al-Fatesh**, a. Hanan, A. A. Ibrahim, A. H. Fakeeha, **S. K. Singh, N. K. Labhsetwar**, H. Shaikh, S. O. Qasim, *Renew. Energy* **2019**, *140*, 658-667, CO₂ reforming of CH₄: Effect of Gd as promoter for Ni supported over MCM-41 as catalyst.
- [15] A. A. Almasalma, E. Mejía, in *Heterocycles via Cross Dehydrogenative Coupling: Synthesis and Functionalization* (Eds.: A. Srivastava, C. K. Jana), Springer Singapore, Singapore, **2019**, pp. 329-356.
- [16] J. N. Andexer, U. Beifuss, F. Beuerle, M. Brasholz, R. Breinbauer, M. Ernst, T. A. M. Gulder, S. Kath-Schorr, M. Kordes, M. Lehmann, T. Lindel, S. Lüdeke, B. Luy, M. Mantel, C. Mück-Lichtenfeld, C. Muhle-Goll, A. Narine, J. Niemeyer,

R. Pfau, J. Pietruszka, N. Schaschke, M. O. Senge, B. F. Straub, T. Werner, D. B. Werz, C. Winter, *Nachr. Chem.* **2019**, *67*, 46-78, Trendbericht Organische Chemie.

[17] S. Arlt, J. Harloff, **A. Schulz**, A. Stoffers, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5305-5313, Heavy Neutral and Anionic Pnictogen Thiocyanates.

[18] P. Arndt, M. Reiß, A. Spannenberg, C. Schünemann, **F. Reiß**, **T. Beweries**, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16525-16533, A general benzylic C-H activation and C-C coupling reaction of zirconocenes mediated by C-N bond cleavage in tert-butylisocyanide – unusual formation of iminoacyl complexes.

[19] J. Arras, T. Kruczyński, J. Bresien, A. Schulz, **H. Schnoeckel**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 716-721, Magnesium(I) Halide versus Magnesium Metal: Differences in Reaction Energy and Reactivity Monitored in Reduction Processes of P-Cl Bonds.

[20] V. Badiani, M. Bajada, M. Beller, A. B. Bocarsly, S. Bonnet, C. Bozal-Ginesta, P. Brueggeller, Julea N. Butt, F. Cassiola, M. Grätzel, L. Hammarström, M. C. Hatzell, L. J. C. Jeuken, B. König, M. F. Kuehnle, J. Lawrence, C.-Y. Lee, M. Maneiro, S. D. Minter, E. E. Moore, S. E. H. Piper, N. Plumeré, J. N. H. Reek, E. Reisner, S. Roy, J. Shears, S. I. Shylin, H. S. Soo, A. Wagner, D. Wielend, J. Zhang, M. Zwiijnenburg, *Faraday Discuss.* **2019**, *275*, 66-83, Biological approaches to artificial photosynthesis: general discussion.

[21] C. Bai, J. Bi, J. Wu, Y. Xu, S. Wohrlab, **Y. Han**, X. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, *44*, 21397-21405, In-situ solid-phase fabrication of Ag/AgX (X=Cl, Br, I)/g-C₃N₄ composites for enhanced visible-light hydrogen evolution.

[22] **E. Baráth**, **E. Mejía**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17107-17113, A Celebration of Science amidst Nature: The 54th Bürgenstock Conference.

[23] **K. Baumann**, M. Siebers, J. Kruse, K.-U. Eckhardt, Y. Hu, D. Michalik, N.

Siebers, G. Kar, U. Karsten, P. Leinweber, *Geoderma* **2019**, *338*, 145-158, Biological soil crusts as key player in biogeochemical P cycling during pedogenesis of sandy substrate.

[24] A. Becht, C. Schollmayer, J. Wiest, D. Heller, W. Baumann, H. Buschmann, **U. Holzgrabe**, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2019**, *162*, 41-46, Diffusion ordered NMR spectroscopy measurements as screening method of potential reactions of API and excipients in drug formulations.

[25] J.-N. Beller, **M. Beller**, *Faraday Discuss.* **2019**, *275*, 9-14, Spiers Memorial Lecture Artificial photosynthesis: An introduction.

[26] **M. Beller**, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2089-2089, Introduction: First Row Metals and Catalysis.

[27] **M. Beller**, **F. Shi**, **S. S. Stahl**, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 2834-2834, Preface to Special Issue of *ChemSusChem*: Sustainable Organic Synthesis.

[28] T. Beweries, **F. Reiß**, J. Rothe, **A. Schulz**, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 1993-1998, Triazenido Complexes of Titanocene(III).

[29] K. Blaesing, J. Bresien, R. Labbow, D. Michalik, **A. Schulz**, M. Thomas, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6540-6544, Borane Adducts of Hydrazoic Acid and Organic Azides: Intermediates for the Formation of Amino-boranes.

[30] G. Boeck, T. Peppel, in *Die medizinische Fakultät der Universität Rostock - 600 Jahre im Dienst der Menschen (1419-2019)* (Eds.: K. Haack, E. C. Reisinger), Böhlau Verlag, **2019**, pp. 244-261.

[31] G. Boeck, **T. Peppel**, in *Kaleidoskop der Mathematik und Naturwissenschaften : 600 Jahre Universität Rostock* (Eds.: G. Boeck, R. Damerius, S. Dittmer, S. Fulda, R. Mahnke, R. Nareyka, A. Straßburg), Universität Rostock, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Rostock, **2019**, p. 150.

[32] **A. Boerner**, *Chemie Verbindungen fürs Leben*, wbg Theiss, Darmstadt, **2019**.

[33] **J. Bresien**, L. Eickhoff, **A. Schulz**, T. Suhrbier, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 16311-16319, A Systematic Survey of the Reactivity of Chlorinated N₂P₂, NP₃ and P₄ Ring Systems.

[34] J. Bresien, J. M. Goicoechea, A. Hinz, M. T. Scharnhöelz, **A. Schulz**, T. Suhrbier, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 10753-10753, Correction: Increasing steric demand through flexible bulk – primary phosphanes with 2,6-bis(benzhydryl)phenyl backbones.

[35] J. Bresien, J. M. Goicoechea, A. Hinz, M. T. Scharnhöelz, **A. Schulz**, T. Suhrbier, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 3786-3794, Increasing steric demand through flexible bulk – primary phosphanes with 2,6-bis(benzhydryl)phenyl backbones.

[36] **J. Bresien**, T. Kroeger-Badge, S. Lochbrunner, D. Michalik, H. Mueller, **A. Schulz**, E. Zander, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3486-3493, A chemical reaction controlled by light-activated molecular switches based on hetero-cyclopentenediyls.

[37] J. Bresien, **A. Schulz**, L. S. Szych, A. Villinger, R. Wustrack, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11103-11111, [E(μ-NBbp)]₂ (E = P, As) – group 15 biradicals synthesized from acyclic precursors.

[38] J. Bresien, **A. Schulz**, M. Thomas, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 1279-1287, A Bismuth-Arene σ-Complex – On the Edge of Menshutkin-Type Complexes.

[39] **T. Brunzel**, J. Heppekaussen, J. Panten, A. Koeckritz, *RSC Advances* **2019**, *9*, 27865-27873, Selective Wacker type oxidation of a macrocyclic diene to the corresponding monounsaturated ketone used as fragrance.

[40] S. Budweg, K. Junge, **M. Beller**, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14143-14146, Transfer-dehydrogenation of secondary alcohols catalyzed by man-

ganese NNN-pincer complexes.

[41] S. Budweg, Z. Wei, H. Jiao, K. Junge, **M. Beller**, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 2988-2993, Iron-PNP-Pincer-Catalyzed Transfer Dehydrogenation of Secondary Alcohols.

[42] H. Buettner, C. Kohrt, C. Wulf, B. Schaeffner, K. Groenke, Y. Hu, D. Kru-se, **T. Werner**, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 2701-2707, Life Cycle Assessment for the Organocatalytic Synthesis of Glycerol Carbonate Methacrylate.

[43] **J. R. Cabrero-Antonino**, R. Adam, **M. Beller**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12820-12838, Catalytic Reductive N-Alkylations Using CO₂ and Carboxylic Acid Derivatives: Recent Progress and Developments.

[44] B. Chen, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2899-2902, Rhodium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Benzosilones.

[45] B. Chen, **X.-F. Wu**, *Synlett* **2019**, *30*, 1592-1596, Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Benzogermi-nones.

[46] B. Chen, **X.-F. Wu**, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 3441-3445, Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Benzosilones from (2-Iodophenyl) Hydrosilanes and Terminal Alkynes.

[47] B. Chen, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7624-7629, Palladium-Catalyzed Carbonylative Coupling of Aryl Iodides with Alkenylaluminum Reagents.

[48] S. Chen, **W. Lu**, H. Shen, S. Xu, X. Chen, T. Xu, Y. Wang, Y. Chen, Y. Gu, C. Wang, X.-F. Wu, M. Beller, **W. Chen**, *Appl. Catal., B* **2019**, *254*, 500-509, The development of new pigments: Colorful g-C₃N₄-based catalysts for nicotine removal.

[49] X. Cui, X. Dai, A.-E. Surkus, K. Junge, C. Kreyenschulte, G. Agostini, N. Rockstroh, **M. Beller**, *Chinese J Catal* **2019**, *40*, 1679-1685, Zinc single atoms on N-doped carbon: An efficient and stable catalyst for CO₂ fixation and conversion.

[50] X. Cui, W. Li, P. Ryabchuk, K. Junge, **M. Beller**, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 277-277, Publisher Correction: Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis by heterogeneous single-metal-site catalysts.

[51] C. F. Czauderna, A. M. Z. Slawin, D. B. Cordes, J. I. van der Vlugt, **P. C. J. Kamer**, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 47-56, P-stereogenic wide bite angle diphosphine ligands.

[52] X. Dai, S. Adomeit, J. Rabeah, C. Kreyenschulte, **A. Brueckner**, H. Wang, **F. Shi**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5251-5255, Sustainable Co-Synthesis of Glycolic Acid, Formamides and Formates from 1,3-Dihydroxyacetone by a Cu/Al₂O₃ Catalyst with a Single Active Sites.

[53] M. de Oliveira, D. Seeburg, J. Weiß, S. Wohlrab, **G. Buntkowsky**, **U. Bentrup**, **T. Gutmann**, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 6180-6190, Structural characterization of vanadium environments in MCM-41 molecular sieve catalysts by solid state ⁵¹V NMR.

[54] W. Desens, H. Jiao, P. Langer, **D. Michalik**, *J. Mol. Struct.* **2019**, *1196*, 215-221, NMR spectroscopic and theoretical studies on the isomerism of 1,5-benzodiazepin-2-one derivatives containing a perfluorinated side chain.

[55] O. Devos, H. Schroeder, M. Sliwa, J. P. Placial, K. Neymeyr, R. Métivier, **C. Ruckebusch**, *Anal. Chim. Acta* **2019**, *1053*, 32-42, Photochemical multivariate curve resolution models for the investigation of photochromic systems under continuous irradiation.

[56] **N. Diehl**, D. Michalik, G. C. Zuccarello, U. Karsten, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **2019**, *510*, 23-30, Stress metabolite pattern in the eulittoral red alga *Pyropia plicata* (Bangiales) in New Zealand – mycosporine-like amino acids and heterosides.

[57] M. Dilla, A. Jakubowski, **S. Ristig**, **J. Strunk**, R. Schloegl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 15949-15957, The fate of O₂ in photocatalytic CO₂ reduction on

TiO₂ under conditions of highest purity.

[58] M. Dilla, N. G. Moustakas, A. E. Becerikli, T. Peppel, A. Springer, R. Schlögl, **J. Strunk**, **S. Ristig**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 13144-13150, Judging the feasibility of TiO₂ as photocatalyst for chemical energy conversion by quantitative reactivity determinants.

[59] H. H. Do, S. Ullah, A. Villinger, J. Lecka, J. Sévigny, P. Ehlers, J. Iqbal, **P. Langer**, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 2830-2839, Palladium-catalyzed synthesis and nucleotide pyrophosphatase inhibition of benzo[4,5]furo[3,2-*b*]indoles.

[60] **N. Dropka**, M. Holena, S. Ecklebe, C. Frank-Rotsch, J. Winkler, *J. Cryst. Growth* **2019**, *521*, 9-14, Fast forecasting of VGF crystal growth process by dynamic neural networks.

[61] S. A. Ejaz, M. Miliutina, P. Langer, A. Saeed, **J. Iqbal**, *Med Chem* **2019**, *15*, 883-891, Anti-proliferative Effects of Chromones: Potent Derivatives Affecting Cell Growth and Apoptosis in Breast, Bone-marrow and Cervical Cancer Cells.

[62] A. R. Fahami, T. Guenter, D. E. Doronkin, M. Casapu, D. Zengel, T. H. Vuong, M. Simon, F. Breher, A. V. Kucharov, A. Brueckner, **J. D. Grunwaldt**, *React. Chem. Eng* **2019**, *4*, 1000-1018, The dynamic nature of Cu sites in Cu-SSZ-13 and the origin of the seagull NO_x conversion profile during NH₃-SCR

[63] M. J. G. Fait, A. Ricci, M. Holena, J. Rabeah, M. M. Pohl, D. Linke, **E. V. Kondratenko**, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 5111-5121, Understanding trends in methane oxidation to formaldehyde: statistical analysis of literature data and based hereon experiments.

[64] A. H. Fakeeha, Y. Arafat, A. A. Ibrahim, H. Shaikh, **H. Atia**, A. E. Abasaheed, U. Armbruster, **A. S. Al-Fatesh**, *Processes* **2019**, *7*, 141, Highly Selective Syn-gas/H₂ Production via Partial Oxidation of CH₄ Using (Ni, Co and Ni-Co)/ZrO₂-Al₂O₃ Catalysts: Influence of Calcination

Temperature.

- [65] R. A. Farrar-Tobar, S. Tin, J. G. de Vries, in *Organometallics for Green Catalysis* (Eds.: P. H. Dixneuf, J.-F. Soule), Springer International Publishing, Cham, **2019**, pp. 193–224.
- [66] R. A. Farrar-Tobar, B. Wozniak, A. Savini, S. Hinze, S. Tin, **J. G. de Vries**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1129–1133, Base-Free Iron Catalyzed Transfer Hydrogenation of Esters Using EtOH as Hydrogen Source.
- [67] F. Ferretti, F. K. Scharnagl, A. Dall'Anese, R. Jackstell, S. Dastgir, **M. Beller**, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 3548–3553, Additive-free cobalt-catalysed hydrogenation of carbonates to methanol and alcohols.
- [68] A. Flader, L. Ohlendorf, P. Ehlers, E. Ammon, A. Villinger, **P. Langer**, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 2981–2991, Brønsted Acid Mediated Synthesis and Properties of Dibenzoacridine Derivatives.
- [69] D. Formenti, F. Ferretti, F. K. Scharnagl, **M. Beller**, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2611–2680, Reduction of Nitro Compounds Using 3d-Non-Noble Metal Catalysts.
- [70] L.-Y. Fu, **J. Ying**, X. Qi, J.-B. Peng, **X.-F. Wu**, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 1421–1429, Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Isoindolinones from Benzylamines with TFBen as the CO Source.
- [71] L.-Y. Fu, **J. Ying**, **X.-F. Wu**, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 12648–12655, Cobalt-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Phthalimides from N-(Pyridin-2-ylmethyl)benzamides with TFBen as the CO Source.
- [72] M. Garbe, Z. Wei, B. Tannert, A. Spannenberg, H. Jiao, S. Bachmann, M. Scalone, **K. Junge**, **M. Beller**, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 1913–1920, Enantioselective Hydrogenation of Ketones using Different Metal Complexes with a Chiral PNP Pincer Ligand.
- [73] H.-Q. Geng, J.-B. Peng, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8215–8218, Palladium-Catalyzed Oxidative Carbonylative Coupling of Aryllallenes, Arylboronic Acids, and Nitroarenes.
- [74] S. Ghosh, T. N. Nguyen, T. T. Thi, **E. Mejía**, *Eur. Polym. J.* **2019**, *112*, 45–50, Re-evaluation of the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone catalyzed by dialkylmagnesium reagents.
- [75] R. Giereth, I. Reim, W. Frey, H. Junge, **S. Tschierlei**, **M. Karnahl**, *Sustain. Energy Fuels* **2019**, *3*, 692–700, Remarkably long-lived excited states of copper photosensitizers containing an extended π -system based on an anthracene moiety.
- [76] A. Grandane, L. Longwitz, C. Roolf, A. Spannenberg, H. Murua Escobar, C. Hering-Junghans, E. Suna, **T. Werner**, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 1320–1329, Intramolecular Base-Free Catalytic Wittig Reaction: Synthesis of Benzoxepinones.
- [77] B. Guo, J. G. de Vries, **E. Otten**, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10647–10652, Hydration of nitriles using a metal-ligand cooperative ruthenium pincer catalyst.
- [78] **C.-H. Guo**, D. Yang, X. Liu, X. Zhang, **H. Jiao**, *J. Mol. Model.* **2019**, *25*, 1–11, Exploring the mechanism of alkene hydrogenation catalyzed by defined iron complex from DFT computation.
- [79] Q. L. M. Ha, **U. Armbruster**, C. Kreyenschulte, H. Atia, H. Lund, H. T. Vuong, S. Wohlrab, *Catal. Today* **2019**, *334*, 203–214, Stabilization of low nickel content catalysts with lanthanum and by citric acid assisted preparation to suppress deactivation in dry reforming of methane.
- [80] D. Han, F. Anke, M. Trose, **T. Beweries**, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 260–286, Recent advances in transition metal catalysed dehydropolymerisation of amine boranes and phosphine boranes.
- [81] C. T. Handoko, N. G. Moustakas, **T. Peppel**, A. Springer, F. E. Oropeza, A. Huda, M. D. Bustan, B. Yudono, F. Gulo, J. Strunk, *Catalysts* **2019**, *9*, 323, Characterization and Effect of Ag(0) vs. Ag(I) Species and Their Localized Plasmon Resonance on Photochemically Inactive TiO₂.
- [82] J. Harloff, D. Michalik, S. Nier, **A. Schulz**, P. Stoer, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5506–5511, Cyanidosilikate – Synthese und Struktur.
- [83] J. Harloff, **A. Schulz**, P. Stoer, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2019**, *645*, 835–839, Pseudo Halide Chemistry in Ionic Liquids with Decomposable Anions.
- [84] P. Hasche, A. Spannenberg, **T. Beweries**, *Organometallics* **2019**, *38*, 4508–4515, Study of the Reactivity of the [(PE¹CE²P)Ni(II)] (E¹, E² = O, S) Pincer System with Acetonitrile and Base: Formation of Cyanomethyl and Amidocrotononitrile Complexes versus Ligand Decomposition by P–S Bond Activation.
- [85] Z. Hassan, **P. Langer**, *Synlett* **2019**, *30*, 665–673, Synthesis of Chlorinated Arenes and Hetarenes by One-Pot Cyclizations of 1,3-Bis-silyl Enol Ethers.
- [86] R. Hauptmann, A. Petrosyan, F. Fennel, M. A. Arguello Cordero, A.-E. Surkus, **J. Pospech**, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4325–4329, Pyrimidopteridine N-Oxide Organic Photoredox Catalysts: Characterization, Application and Non-Covalent Interaction in Solid State.
- [87] C. Hering-Junghans, C. Sindlinger, *Nachr. Chem.* **2019**, *67*, 46–64, Trendbericht Anorganische Chemie: Hauptgruppenelemente.
- [88] M. F. Hertrich, M. Beller, in *Organometallics for Green Catalysis. Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 63 (Eds.: P. H. Dixneuf, J.-F. Soule), Springer GmbH, **2019**, pp. 1–16.
- [89] M. F. Hertrich, F. K. Scharnagl, A. Pews-Davtyan, C. R. Kreyenschulte, H. Lund, S. Bartling, R. Jackstell, **M. Beller**, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 5534–5538, Supported Cobalt Nanoparticles for Hydroformylation Reactions.

- [90] D. Heyl, C. Kreyenschulte, V. A. Kondratenko, **U. Bentrup**, E. V. Kondratenko, A. Brueckner, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 651-660, Alcohol Synthesis from CO₂, H₂, and Olefins over Alkali-Promoted Au Catalysts – A Catalytic and In situ FTIR Spectroscopic Study.
- [91] M. Hoehne, B. R. Aluri, A. Spannenberg, B. H. Mueller, N. Peulecke, **U. Rosenthal**, *IUCrData* **2019**, *4*, x181803, Dichlorido[1,1-(diphenylphosphino)hydrazide]palladium(II) dichloromethane monosolvate.
- [92] S. Hu, Z. Yang, **Z. Chen, X.-F. Wu**, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 4949-4954, Metal-Free Synthesis of 5-Trifluoromethyl-1,2,4-Triazoles from Iodine-Mediated Annulation of Trifluoroacetimidoyl Chlorides and Hydrazones.
- [93] Y. Hu, J. Steinbauer, V. Stefanow, A. Spannenberg, **T. Werner**, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 13257-13269, Polyethers as Complexing Agents in Calcium-Catalyzed Cyclic Carbonate Synthesis.
- [94] **T. Q. Hung**, D. T. Hieu, D. Van Tinh, H. N. Do, T. A. Nguyen Tien, D. Van Do, L. T. Son, N. H. Tran, N. Van Tuyen, V. M. Tan, P. Ehlers, **T. T. Dang, P. Langer**, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 130569, Efficient access to β - and γ -carbolines from a common starting material by sequential site-selective Pd-catalyzed C–C, C–N coupling reactions.
- [95] H. Huy Do, S. A. Ejaz, R. Molenda, L. Ohlendorf, A. Villinger, S. U. Khan, J. Lecka, J. Sévigny, J. Iqbal, P. Ehlers, **P. Langer**, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 2545-2550, Benzo[b]carbazolediones Synthesis and Inhibitory Effects on Nucleotide Pyrophosphatases/Phosphodiesterases.
- [96] M. F. Ibad, **A. Schulz**, A. Villinger, *Organometallics* **2019**, *38*, 1445-1458, Facile Route to Silver Triarene Borate Salts, [Ag(arene)₃][B(C₆F₅)₄]: Thermodynamics, Structure, and Bonding.
- [97] **A. Iftikhar**, F. Abiodun, S. Baraa, K. J. J. Bankeu, H. Hidayat, P. Langer, *Trop. J. Nat. Prod. Res.* **2019**, *3*, 95-98, Isolation of Phytochemical Constituents from *Hunteria umbellata* K. Schum.
- [98] H. T. Imam, **A. G. Jarvis**, V. Celorio, I. Baig, C. C. R. Allen, **A. C. Marr, P. C. J. Kamer**, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 6428-6437, Catalytic and biophysical investigation of rhodium hydroformylation.
- [99] B. Jafari, S. Jalil, S. Zaib, J. Iqbal, S. Safarov, M. Khalikova, M. Isobaev, A. Munshi, Q. Rahman, M. Ospanov, N. Yelibayeva, N. Kelzhanova, Z. A. Abilov, M. Z. Turmukhanova, S. N. Kalugin, P. Ehlers, **P. Langer**, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 11071-11076, Synthesis of 2-Aryl-12H-benzothiazolo[2,3-*b*]quinazolin-12-ones and Their Activity Against Monoamine Oxidases.
- [100] B. Jafari, S. Jalil, S. Zaib, S. Safarov, M. Khalikova, D. Khalikov, M. Ospanov, N. Yelibayeva, S. Zhumagalieva, Z. A. Abilov, M. Z. Turmukhanova, S. N. Kalugin, G. A. Salman, P. Ehlers, A. Hameed, J. Iqbal, **P. Langer**, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 13760-13767, Synthesis of 2-Alkynyl- and 2-Amino-12H-benzothiazolo[2,3-*b*]quinazolin-12-ones and Their Inhibitory Potential against Monoamine Oxidase A and B.
- [101] B. Jafari, S. Jalil, S. Zaib, S. Safarov, M. Khalikova, M. Ospanov, N. Yelibayeva, Z. A. Abilov, M. Z. Turmukhanova, S. N. Kalugin, P. Ehlers, J. Iqbal, **P. Langer**, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 7284-7291, Synthesis and Inhibitory Activity towards Monoamine Oxidase A and B of 8-Functionalized 3-Fluoro-2-methyl-benzo[4,5]thiazolo[3,2-*a*]pyrimidin-4-ones.
- [102] B. Jafari, S. Safarov, M. Khalikova, P. Ehlers, **P. Langer**, *Synlett* **2019**, *30*, 1791-1794, Synthesis of 1,3,4-Thiadiazolo[2',3':2,3]imidazo[4,5-*b*]indoles.
- [103] J. Janke, P. Ehlers, A. Villinger, **P. Langer**, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 7255-7263, Regioselective Synthesis of Thieno[3,2-*b*]quinolones by Acylation/Two-Fold Buchwald–Hartwig Reactions.
- [104] J. Janke, A. Villinger, P. Ehlers, **P. Langer**, *Synlett* **2019**, *30*, 817-820, Synthesis of Acridones by Palladium-Catalyzed Buchwald–Hartwig Amination.
- [105] S. Janke, S. Boldt, K. Ghazargan, P. Ehlers, A. Villinger, **P. Langer**, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 6177-6197, Synthesis of Benzoacridines and Benzophenanthridines by Regioselective Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reactions Followed by Acid-Mediated Cycloisomerizations.
- [106] H. Jiao, **W. Bauer**, *J. Mol. Model.* **2019**, *25*, 196, Solid state NMR and computational studies on cyclopentadienyl lithium.
- [107] M. Joksche, A. Spannenberg, **T. Beweries**, *Acta Cryst. E* **2019**, *75*, 1011-1014, Intermolecular hydrogen bonding in isostructural pincer complexes [OH-(^t-Bu₃POCOP^t-Bu)MCl] (*M* = Pd and Pt).
- [108] S. Jopp, P. Ehlers, E. Frank, E. Mernyák, G. Schneider, J. Wölfling, **A. Villinger, P. Langer**, *Synlett* **2019**, *30*, 600-604, Site-Selective Synthesis of 3,17-Diaryl-1,3,5,16-estratetraenes.
- [109] S. Jopp, R. Molenda, E. R. D. Seiler, M. F. Maitz, A. Villinger, P. Ehlers, **P. Langer**, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 13802-13805, Total Synthesis of Dabigatran Revisited; Synthesis of Amidine-Tosylated Dabigatran.
- [110] **K. S. Joya, M. A. Ehsan**, N.-U.-A. Babar, M. Sohail, Z. H. Yamani, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 9137-9144, Nanoscale palladium as a new benchmark electrocatalyst for water oxidation at low overpotential.
- [111] K. Junge, V. Papa, **M. Beller**, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 122-143, Cobalt–Pincer Complexes in Catalysis.
- [112] S. K. Kaiser, R. Lin, S. Mitchell, E. Fako, F. Krumeich, R. Hauert, O. V. Safoanova, V. A. Kondratenko, E. V. Kondratenko, S. M. Collins, P. A. Midgley, N. López, **J. Pérez-Ramírez**, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 359-369, Controlling the speciation and reactivity of carbon-supported gold nanostructures for catalyzed acetylene hydrochlorination.

- [113] S. Kaskel, **M. Beller**, G. Erker, Q. Xu, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 389, 189, Coordination chemistry in Germany.
- [114] **S. Kaur-Ghumaan**, P. Hasche, A. Spannenberg, **T. Beweries**, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 16322–16329, Nickel(ii) PE'CE²P pincer complexes (E = O, S) for electrocatalytic proton reduction.
- [115] K. Keerthi Krishnan, S. M. Ujwaldev, S. Saranya, **G. Anilkumar**, **M. Beller**, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 382–404, Recent Advances and Perspectives in the Synthesis of Heterocycles via Zinc Catalysis.
- [116] **S. A. Khan**, A. Adhikari, K. Ayub, A. Farooq, S. Mahar, M. N. Qureshi, A. Rauf, S. B. Khan, R. Ludwig, T. Mahmood, *Spectrochim. Acta A* **2019**, 277, 113–121, Isolation, characterization and DFT studies of epoxy ring containing new withanolides from *Withania coagulans* Dunal.
- [117] A. E. Khudozhitkov, J. Neumann, T. Niemann, D. Zaitsau, P. Stange, D. Paschek, A. G. Stepanov, **D. I. Kolokolov**, **R. Ludwig**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 17863–17871, Hydrogen Bonding Between Ions of Like Charge in Ionic Liquids Characterized by NMR Deuteron Quadrupole Coupling Constants—Comparison with Salt Bridges and Molecular Systems.
- [118] A. E. Khudozhitkov, V. Overbeck, P. Stange, A. Strate, D. Zaitsau, A. Appelhagen, D. Michalik, A. G. Stepanov, **D. I. Kolokolov**, D. Paschek, **R. Ludwig**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 25597–25605, Simultaneous determination of deuteron quadrupole coupling constants and rotational correlation times: the model case of hydrogen bonded ionic liquids.
- [119] **M. Kiamehr**, L. Mohammadkhani, M. R. Khodabakhshi, B. Jafari, **P. Langger**, *Synlett* **2019**, 30, 1782–1786, Synthesis of Tetrahydropyrazolo[4',3':5,6]pyrano[3,4-c]quinolones by Domino Knoevenagel/Hetero Diels–Alder Reactions.
- [120] S. Kloth, D. Selent, A. Spannenberg, R. Franke, **A. Boerner**, M. Sharif, *Catalysts* **2019**, 9, 1036, Effects of Substitution Pattern in Phosphite Ligands Used in Rhodium-Catalyzed Hydroformylation on Reactivity and Hydrolysis Stability.
- [121] R. Knitsch, D. Han, F. Anke, L. Ibing, H. Jiao, **M. R. Hansen**, **T. Beweries**, *Organometallics* **2019**, 38, 2714–2723, Fe(II) Hydride Complexes for the Homogeneous Dehydrocoupling of Hydrazine Borane: Catalytic Mechanism via DFT Calculations and Detailed Spectroscopic Characterization.
- [122] R. Konrath, F. J. L. Heutz, N. Steinfeldt, N. Rockstroh, **P. C. J. Kamer**, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 8195–8201, Facile synthesis of supported Ru–Triphos catalysts for continuous flow application in selective nitrile reduction.
- [123] R. Konrath, A. Spannenberg, **P. C. J. Kamer**, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 15341–15350, Preparation of a Series of Supported Nonsymmetrical PNP–Pincer Ligands and the Application in Ester Hydrogenation.
- [124] E. F. Krake, **W. Baumann**, *ChemistrySelect* **2019**, 4, 13479–13484, Unprecedented Formation of 2-Chloro-5-(2-chlorobenzyl)-4,5,6,7-tetrahydrothieno[3,2-c]pyridine 5-oxide via Oxidation-Chlorination Reaction Using Oxone: A Combination of Synthesis and 1D–2D NMR Studies.
- [125] **E. Kraveva**, H. Atia, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2019**, 126, 103–117, Keggin-type heteropolyacids supported on sol-gel oxides as catalysts for the dehydration of glycerol to acrolein.
- [126] **E. Kraveva**, C. P. Rodrigues, M.-M. Pohl, H. Ehrich, F. B. Noronha, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 634–645, Syngas production by partial oxidation of ethanol on PtNi/SiO₂–CeO₂ catalysts.
- [127] S. Kreft, J. Radnik, J. Rabeah, G. Agostini, M.-M. Pohl, E. Gericke, A. Hoell, M. Beller, **H. Junge**, **S. Wohlrab**, *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, 44, 28409–28420, Dye activation of heterogeneous Copper(II)-Species for visible light driven hydrogen generation.
- [128] S. Kreft, R. Schoch, J. Schneidewind, J. Rabeah, **E. V. Kondratenko**, V. A. Kondratenko, H. Junge, M. Bauer, S. Wohlrab, **M. Beller**, *Chem* **2019**, 5, 1818–1833, Improving Selectivity and Activity of CO₂ Reduction Photocatalysts with Oxygen.
- [129] S. Kreft, M. Sonneck, H. Junge, A. Pöpcke, A. Kammer, C. Kreyenschulte, S. Lochbrunner, **S. Wohlrab**, **M. Beller**, *Int. J. Hydrog. Energy* **2019**, 44, 31892–31901, Light-driven proton reduction with in situ supported copper nanoparticles.
- [130] A. Kulik, K. Neubauer, R. Eckelt, S. Bartling, J. Panten, **A. Koeckritz**, *ChemistryOpen* **2019**, 8, 1066–1075, Heterogeneously Catalysed Oxidative Dehydrogenation of Menthol in a Fixed-Bed Reactor in the Gas Phase.
- [131] B. Kunkel, D. Seeburg, T. Peppel, M. Stier, **S. Wohlrab**, *Appl. Sci.* **2019**, 9, 2798, Combination of Chemo- and Biocatalysis: Conversion of Biomethane to Methanol and Formic Acid.
- [132] M. Lai, X. Qi, **X.-F. Wu**, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2019, 3776–3778, Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Benzyl Benzoates Employing Benzyl Formates as Both CO Surrogates and Benzyl Alcohol Sources.
- [133] **E. Lanfranchi**, M. Trajković, K. Barta, J. G. de Vries, D. B. Janssen, *ChemBioChem* **2019**, 20, 118–125, Exploring the Selective Demethylation of Aryl Methyl Ethers with a Pseudomonas Rieske Monooxygenase.
- [134] M. Lang, M. Klahn, **J. Strunk**, *Catal. Lett.* **2019**, 149, 2291–2306, Photophysical and Catalytic Properties of Silica Supported Early Transition Metal Oxides Relevant for Photocatalytic Applications.
- [135] S. Lange, D. Formenti, H. Lund, C. Kreyenschulte, G. Agostini, S. Bartling, S. Bachmann, M. Scalone, K. Junge, **M. Beller**, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, 7, 17107–17113, Additive-Free

Nickel-Catalyzed Debenzylation Reactions via Hydrogenative C–O and C–N Bond Cleavage.

[136] Z. Le, **J. Ying**, **X.-F. Wu**, *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 3158–3161, More than a CO source: palladium-catalyzed carbonylative synthesis of butenolides from propargyl alcohols and TFBen.

[137] B. N. Leidecker, **C. Kubis**, A. Spannenberg, **R. Franke**, A. Boerner, *IUCrData* **2019**, 4, x191636, 6,6'-[(3,3'-Di-*tert*-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)bis(oxy)]bis(dibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphepine) benzene monosolvate.

[138] T. Leischner, L. Artús Suarez, A. Spannenberg, K. Junge, **A. Nova**, **M. Beller**, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 10566–10576, Highly selective hydrogenation of amides catalysed by a molybdenum pincer complex: scope and mechanism.

[139] D. K. Leonard, W. Li, K. Junge, **M. Beller**, *ACS Catal.* **2019**, 9, 11125–11129, Improved Bimetallic Cobalt–Manganese Catalysts for Selective Oxidative Cleavage of Morpholine Derivatives.

[140] H. Levy Vahav, A. Pogoreltsev, Y. Tulchinsky, N. Fridman, A. Boerner, **M. Gandelman**, *Organometallics* **2019**, 38, 2494–2501, Synthesis and Characteristics of Iridium Complexes Bearing N-Heterocyclic Nitrenium Cationic Ligands.

[141] C.-L. Li, X. Jiang, **L.-Q. Lu**, W.-J. Xiao, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2019**, 21, 6919–6923, Cobalt(II)-Catalyzed Alkoxycarbonylation of Aliphatic Amines via C–N Bond Activation.

[142] T. Li, X. Wen, Y.-W. Li, **H. Jiao**, *Surf. Sci.* **2019**, 689, 121456, Mechanistic insight into CO activation, methanation and C–C bond formation from coverage dependent CO hydrogenation on Fe(110).

[143] T. Li, X. Wen, Y.-W. Li, **H. Jiao**, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 25657–25667, Surface Carbon Hydrogenation on Pre-covered Fe(110) with Spectator-Coverage-Dependent Chain Initiation and Propagation.

[144] W. Li, J. Artz, C. Broicher, K. Junge, H. Hartmann, A. Besmehn, **R. Pal-kovits**, **M. Beller**, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 157–162, Superior activity and selectivity of heterogenized cobalt catalysts for hydrogenation of nitroarenes.

[145] W. Li, X. Cui, K. Junge, A.-E. Surkus, C. Kreyenschulte, S. Bartling, **M. Beller**, *ACS Catal.* **2019**, 9, 4302–4307, General and Chemoselective Copper Oxide Catalysts for Hydrogenation Reactions.

[146] W. Li, W. Liu, D. K. Leonard, J. Ra-beah, K. Junge, A. Brueckner, **M. Beller**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 10693–10697, Practical Catalytic Cleavage of C(sp³)–C(sp³) Bonds in Amines.

[147] C. Liu, L. Zhu, P. Ren, X. Wen, Y.-W. Li, **H. Jiao**, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 6487–6495, High-Coverage CO Adsorption and Dissociation on Ir(111), Ir(100), and Ir(110) from Computations.

[148] D. Liu, D. Seeburg, S. Kreft, R. Bindig, I. Hartmann, D. Schneider, D. Enke, **S. Wohlrab**, *Catalysts* **2019**, 9, 26, Rice Husk Derived Porous Silica as Support for Pd and CeO₂ for Low Temperature Catalytic Methane Combustion.

[149] J. Liu, A. Xu, Y. Meng, Y. He, P. Ren, W.-P. Guo, Q. Peng, Y. Yang, H. Jiao, Y. Li, **X.-D. Wen**, *Comput. Mater. Sci.* **2019**, 164, 99–107, From predicting to correlating the bonding properties of iron sulfide phases.

[150] J. Liu, J. Yang, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 10378–10378, Inside Cover: Stereoselective Synthesis of Highly Substituted Conjugated Dienes via Pd-Catalyzed Carbonylation of 1,3-Dienes (Angew. Chem. Int. Ed. 31/2019).

[151] J. Liu, J. Yang, W. Baumann, R. Jackstell, **M. Beller**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 10683–10687, Stereoselective Synthesis of Highly Substituted Conjugated Dienes via Pd-Catalyzed Carbonylation of 1,3-Dienes.

[152] J. Liu, J. Yang, F. Ferretti, R. Jack-

stell, **M. Beller**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 4690–4694, Pd-Catalyzed Selective Carbonylation of gem-Difluoroalkenes: A Practical Synthesis of Difluoromethylated Esters.

[153] J. Liu, T. Yang, A. Xu, R. L. Martin, Y. Yang, H. Jiao, Y. Li, **X.-D. Wen**, *J. Alloys Compd.* **2019**, 808, 151707, Predication of screened hybrid functional on transition metal monoxides: From Mott insulator to charge transfer insulator.

[154] W. Liu, W. Li, A. Spannenberg, K. Junge, **M. Beller**, *Nat. Catal.* **2019**, 2, 523–528, Iron-catalysed regioselective hydrogenation of terminal epoxides to alcohols under mild conditions.

[155] X. Liu, J. G. de Vries, **T. Werner**, *Green Chem.* **2019**, 21, 5248–5255, Transfer hydrogenation of cyclic carbonates and polycarbonate to methanol and diols by iron pincer catalysts.

[156] L. Longwitz, S. Jopp, **T. Werner**, *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 7863–7870, Organocatalytic Chlorination of Alcohols by P(III)/P(V) Redox Cycling.

[157] L. Longwitz, A. Spannenberg, **T. Werner**, *ACS Catal.* **2019**, 9, 9237–9244, Phosphetane Oxides as Redox Cycling Catalysts in the Catalytic Wittig Reaction at Room Temperature.

[158] L. Longwitz, **T. Werner**, *Pure Appl. Chem.* **2019**, 91, 95–102, Recent advances in catalytic Wittig-type reactions based on P(III)/P(V) redox cycling.

[159] L. Longwitz, **T. Werner**, *Science* **2019**, 365, 866, The Mitsunobu reaction, reimaged.

[160] J. Lukas, **J. Pospech**, C. Oppermann, C. Hund, K. Iwanov, S. Pantoom, J. Petters, M. Frech, S. Seemann, F.-G. Thiel, J.-M. Modenbach, R. Bolsmann, L. d. F. Chama, F. Kraatz, F. El-Hage, M. Gronbach, A. Klein, R. Mueller, S. Salloch, F.-U. Weiss, P. Simon, P. Wagh, A. Klemenz, E. Krueger, J. Mayerle, M. Delcea, U. Kragl, M. Beller, A. Rolfs, M. M. Lerch, M. Sendler, *Adv. Med. Sci.* **2019**, 64, 315–323, Role of Endoplasmic Reticulum Stress and Protein Misfolding in

Disorders of the Liver and Pancreas.

- [161] **A. Mannu**, G. Vlahopoulou, C. Kubis, H.-J. Drexler, *J. Organomet. Chem.* **2019**, *885*, 59-64, Synthesis and characterization of $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{PP})]\text{X}$ complexes ($\text{PP} = \text{DPPE}$ or DPPP ; $\text{X} = \text{Cl}^-$ or BF_4^-). Phosphine exchange and reactivity in transfer hydrogenation conditions.
- [162] **A. Mannu**, G. Vlahopoulou, P. Urgoghe, M. Ferro, A. Del Caro, A. Taras, S. Garroni, J. P. Rourke, R. Cabizza, **G. L. Petretto**, *Resources* **2019**, *8*, 108, Variation of the Chemical Composition of Waste Cooking Oils upon Bentonite Filtration.
- [163] A. Marckwordt, F. El Ouahabi, H. Amani, S. Tin, **V. N. Kalevaru**, P. C. J. Kamer, S. Wohlrab, **J. G. de Vries**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3486-3490, Nylon Intermediates from Bio-Based Levulinic Acid.
- [164] T. Meyer, Z. Yin, **X.-F. Wu**, *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 864-867, Manganese-catalyzed ring-opening carbonylation of cyclobutanol derivatives.
- [165] M. Miliutina, Y. Ivon, E. Y. Slobodanyuk, S. A. Ejaz, J. Iqbal, A. Villinger, V. O. Iaroshenko, **P. Langer**, *Chem Heterocycl Compd* **2019**, *55*, 465-468, Synthesis of chromeno[2,3-c]pyrrol-9(2H)-ones by domino reactions of amino acids with ynones.
- [166] S. Moeller, **H.-J. Drexler**, D. Heller, *Acta Cryst. C* **2019**, *75*, 1434-1438, Two precatalysts for application in propargylic CH activation.
- [167] S. Moeller, C. Kubis, H.-J. Drexler, E. Alberico, **D. Heller**, *J. Organomet. Chem.* **2019**, *904*, 121002, Investigations into the mechanism of the *in situ* formation of neutral dinuclear rhodium complexes.
- [168] A. Mudhafar Mohammed, M. Sebek, C. Kreyenschulte, H. Lund, J. Rabeah, P. Langer, J. Strunk, **N. Steinfeldt**, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2019**, *91*, 539-551, Effect of metal ion addition on structural characteristics and photocatalytic activity of ordered mesoporous titania.
- [169] K. Murugesan, A. S. Alshammari, M. Sohail, **M. Beller**, **R. V. Jagadeesh**, *J. Catal.* **2019**, *370*, 372-377, Monodisperse nickel-nanoparticles for stereo- and chemoselective hydrogenation of alkynes to alkenes.
- [170] K. Murugesan, A. S. Alshammari, M. Sohail, **R. V. Jagadeesh**, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 14756-14764, Levulinic Acid Derived Reusable Cobalt-Nanoparticles-Catalyzed Sustainable Synthesis of γ -Valerolactone.
- [171] K. Murugesan, **M. Beller**, **R. V. Jagadeesh**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5064-5068, Reusable Nickel Nanoparticles-Catalyzed Reductive Amination for Selective Synthesis of Primary Amines.
- [172] K. Murugesan, C. B. Bheeter, P. R. Linnebank, A. Spannenberg, J. N. **H. Reek**, **R. V. Jagadeesh**, **M. Beller**, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3363-3369, Nickel-Catalyzed Stereodivergent Synthesis of *E*- and *Z*-Alkenes by Hydrogenation of Alkynes.
- [173] K. Murugesan, T. Senthamarai, A. S. Alshammari, R. M. Altamimi, C. Kreyenschulte, M.-M. Pohl, H. Lund, **R. V. Jagadeesh**, **M. Beller**, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8581-8591, Cobalt-Nanoparticles Catalyzed Efficient and Selective Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons.
- [174] K. Murugesan, Z. Wei, V. G. Chandrashekhar, H. Neumann, A. Spannenberg, H. Jiao, **M. Beller**, **R. V. Jagadeesh**, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1-9, Homogeneous cobalt-catalyzed reductive amination for synthesis of functionalized primary amines.
- [175] M. N. Nguyen, U. Kragl, D. Michalik, R. Ludwig, **D. Hollmann**, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3458-3462, The Effect of Additives on the Viscosity and Dissolution of Cellulose in Tetrabutylphosphonium Hydroxide.
- [176] T. Niemann, H. Li, G. G. Warr, R. Ludwig, **R. Atkin**, *Nat. J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 7368-7373, Influence of Hydrogen Bonding between Ions of Like Charge on the Ionic Liquid Interfacial Structure at a Mica Surface.
- [177] T. Niemann, J. Neumann, P. Stange, S. Gärtner, T. G. A. Youngs, D. Paschek, G. G. Warr, R. Atkin, **R. Ludwig**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12887-12892, The Double-Faced Nature of Hydrogen Bonding in Hydroxy-Functionalized Ionic Liquids Shown by Neutron Diffraction and Molecular Dynamics Simulations.
- [178] T. Niemann, P. Stange, A. Strate, **R. Ludwig**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 8215-8220, When hydrogen bonding overcomes Coulomb repulsion: from kinetic to thermodynamic stability of cationic dimers.
- [179] T. Niemann, A. Strate, **R. Ludwig**, H. J. Zeng, F. S. Menges, **M. A. Johnson**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 18092-18098, Cooperatively enhanced hydrogen bonds in ionic liquids: closing the loop with molecular mimics of hydroxy-functionalized cations.
- [180] E. Oberem, A. F. Roesel, A. Rosas-Hernández, T. Kull, S. Fischer, A. Spannenberg, H. Junge, **M. Beller**, **R. Ludwig**, **M. Roemelt**, **R. Francke**, *Organometallics* **2019**, *38*, 1236-1247, Mechanistic Insights into the Electrochemical Reduction of CO_2 Catalyzed by Iron Cyclopentadienone Complexes.
- [181] K. Oldenburg, H. Hartmann, J. Lermé, M.-M. Pohl, K.-H. Meiwes-Broer, **I. Barke**, S. Speller, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 1379-1388, Virtual Plasmonic Dimers for Ultrasensitive Inspection of Cluster-Surface Coupling.
- [182] **T. Otroshchenko**, O. Bulavchenko, H. V. Thanh, J. Rabeah, U. Bentrup, A. Matvienko, U. Rodemerck, B. Paul, R. Kraehnert, D. Linke, **E. V. Kondratenko**, *Appl. Catal., A* **2019**, *585*, 117189, Controlling activity and selectivity of bare ZrO_2 in non-oxidative propane dehydrogenation.
- [183] **T. Otroshchenko**, O. Reinsdorf, D. Linke, **E. V. Kondratenko**, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 5660-5667, A chemical titration method for quantification of carbenes in Mo- or W-containing

catalysts for metathesis of ethylene with 2-butenes: verification and application potential.

[184] S. Oubaassine, A. Koeckritz, R. Eckelt, A. Martin, M. A. Ali, **L. El Firdoussi**, *J. Chem.* **2019**, 9268567, Catalytic β -bromohydroxylation of natural terpenes: useful intermediates for the synthesis of terpenic epoxides.

[185] **P. Pachfule**, A. Acharjya, J. Roeser, R. P. Sivasankaran, M.-Y. Ye, A. Brueckner, J. Schmidt, **A. Thomas**, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 8316-8322, Donor-acceptor covalent organic frameworks for visible light induced free radical polymerization.

[186] V. Papa, A. Spannenberg, M. Beller, **K. Junge**, *IUCrData* **2019**, 4, x191231, Bis(quinolinium) tetrabromidomanganate(II).

[187] P. Parnicka, T. Grzyb, A. Mikolajczyk, K. Wang, E. Kowalska, N. Steinfeldt, M. Klein, P. Mazierski, A. Zaleska-Medynska, **J. Nadolna**, *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, 549, 212-224, Experimental and theoretical investigations of the influence of carbon on a Ho^{3+} - TiO_2 photocatalyst with Vis response.

[188] J.-B. Peng, H.-Q. Geng, F.-P. Wu, D. Li, **X.-F. Wu**, *J. Catal.* **2019**, 375, 519-523, Selectivity controllable divergent synthesis of α,β -unsaturated amides and maleimides from alkynes and nitroarenes via palladium-catalyzed carbonylation.

[189] J.-B. Peng, H.-Q. Geng, **X.-F. Wu**, *Chem* **2019**, 5, 526-552, The Chemistry of CO: Carbonylation.

[190] J.-B. Peng, D. Li, H.-Q. Geng, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2019**, 21, 4878-4881, Palladium-Catalyzed Amide Synthesis via Aminocarbonylation of Arylboronic Acids with Nitroarenes.

[191] J.-B. Peng, L.-C. Wang, **X.-F. Wu**, *Tetrahedron Lett.* **2019**, 60, 150991, Palladium-catalyzed carbonylative/decarbonylative cross-coupling of α -bromo-ketones with allylic alcohols to γ,δ -unsaturated ketones.

[192] J.-B. Peng, W.-F. Wang, **X.-F. Wu**, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 5882-5885, Palladium-catalyzed carbonylative synthesis of substituted cyclopentenones from aryl iodides and internal alkynes.

[193] J.-B. Peng, F.-P. Wu, D. Li, H.-Q. Geng, X. Qi, J. Ying, **X.-F. Wu**, *ACS Catal.* **2019**, 9, 2977-2983, Palladium-Catalyzed Regioselective Carbonylative Coupling/Amination of Aryl Iodides with Unactivated Alkenes: Efficient Synthesis of β -Aminoketones.

[194] J.-B. Peng, **F.-P. Wu**, A. Spannenberg, X.-F. Wu, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 8696-8700, Palladium-Catalyzed Tunable Carbonylative Synthesis of Enones and Benzofulvenes.

[195] J.-B. Peng, F.-P. Wu, **X.-F. Wu**, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 2090-2127, First-Row Transition-Metal-Catalyzed Carbonylative Transformations of Carbon Electrophiles.

[196] **T. Peppel**, in *Kaleidoskop der Mathematik und Naturwissenschaften : 600 Jahre Universität Rostock* (Eds.: G. Boeck, R. Damerius, S. Dittmer, S. Fulda, R. Mahnke, R. Nareyka, A. Straßburg), Universität Rostock, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Rostock, **2019**, pp. 232-233.

[197] **T. Peppel**, in *Kaleidoskop der Mathematik und Naturwissenschaften : 600 Jahre Universität Rostock* (Eds.: G. Boeck, R. Damerius, S. Dittmer, S. Fulda, R. Mahnke, R. Nareyka, A. Straßburg), Universität Rostock, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Rostock, **2019**, pp. 176-177.

[198] **T. Peppel**, in *Kaleidoskop der Mathematik und Naturwissenschaften : 600 Jahre Universität Rostock* (Eds.: G. Boeck, R. Damerius, S. Dittmer, S. Fulda, R. Mahnke, R. Nareyka, A. Straßburg), Universität Rostock, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Rostock, **2019**, pp. 170-171.

[199] **T. Peppel**, in *Kaleidoskop der Mathematik und Naturwissenschaften : 600 Jahre Universität Rostock* (Eds.: G.

Boeck, R. Damerius, S. Dittmer, S. Fulda, R. Mahnke, R. Nareyka, A. Straßburg), Universität Rostock, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Rostock, **2019**, pp. 160-161.

[200] T. Peppel, S. M. L. Detert, C. Vogel, **M. Koeckerling**, *IUCrData* **2019**, Ahead of Print, Crystal structure of a salt with a protonated sugar cation and a cobalt(II) complex anion: (GlcN-H, K) $[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

[201] **T. Peppel**, M. Geppert-Rybczyńska, C. Neise, U. Kragl, **M. Koeckerling**, *Materials* **2019**, 12, 3764, Low-Melting Manganese (II)-Based Ionic Liquids: Syntheses, Structures, Properties and Influence of Trace Impurities.

[202] **T. Peppel**, M. Koeckerling, *IUCrData* **2019**, 4, x191659, Poly[1-ethyl-3-methylimidazolium [tri- μ -isothiocyanato-manganate(II)]].

[203] N. Peulecke, D. G. Yakhvarov, **J. W. Heinicke**, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019, 1507-1518, Chemistry of α -Phosphanyl α -Amino Acids.

[204] A. Pews-Davtyan, F. K. Scharnagl, M. F. Hertrich, C. Kreyenschulte, S. Bartling, H. Lund, R. Jackstell, **M. Beller**, *Green Chem.* **2019**, 21, 5104-5112, Biomolecule-derived supported cobalt nanoparticles for hydrogenation of industrial olefins, natural oils and more in water.

[205] 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, Phosphine-free cobalt catalyst precursors for the selective hydrogenation of olefins.

[206] X. Qi, M. Lai, **X.-F. Wu**, *Org. Chem. Front.* **2019**, 6, 3397-3400, Carbonylative transformation of benzyl formates into alkyl 2-arylacetates in organic carbonates.

[207] X. Qi, M. Lai, M.-J. Zhu, J.-B. Peng, J. Ying, **X.-F. Wu**, *ChemCatChem* **2019**, 11, 5252-5255, 1-Arylvinyl formates: A New CO Source and Ketone Source in

Carbonylative Synthesis of Chalcone Derivatives.

[208] X. Qi, R. Zhou, J.-B. Peng, J. Ying, **X.-F. Wu**, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2019, 5161-5164, Selenium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of 2-Benzimidazolones from 2-Nitroanilines with TFBen as the CO Source.

[209] Q. Qin, Y. Zhao, M. Schmallegger, T. Heil, J. Schmidt, R. Walczak, G. Gesscheidt-Demner, H. Jiao, **M. Oschatz**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 13101-13106, Enhanced Electrocatalytic N₂ Reduction via Partial Anion Substitution in Titanium Oxide–Carbon Composites.

[210] **F. Reiß**, M. Reiß, J. Bresien, A. Spannenberg, H. Jiao, W. Baumann, P. Arndt, **T. Beweries**, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 5319-5325, 1-Titanacyclobuta-2,3-diene – an elusive four-membered cyclic allene.

[211] R. P. Rivera, P. Ehlers, L. Ohlendorf, M. B. Ponce, E. T. Rodríguez, **P. Langer**, *Tetrahedron* **2019**, 75, 130559, Synthesis of non-symmetrical alkynylpyridines by chemoselective Sonogashira cross-coupling reactions.

[212] C. Roelf, J.-N. Salewski, A. Stein, A. Richter, C. Maletzki, A. Sekora, H. M. Escobar, X.-F. Wu, M. Beller, **C. Hering-Junghans**, *Biomol Ther* **2019**, 27, 492-501, Novel Isoquinolinamine and Isoindoloquinazolinone Compounds Exhibit Antiproliferative Activity in Acute Lymphoblastic Leukemia Cells.

[213] **U. Rosenthal**, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019, 895-919, Recent Synthetic and Catalytic Applications of Group 4 Metallocene Bis(trimethylsilyl)acetylene Complexes.

[214] **U. Rosenthal**, *ChemistryOpen* **2019**, 8, 1036-1047, Advantages of Group 4 Metallocene Bis(trimethylsilyl)acetylene Complexes as Metallocene Sources Towards Other Synthetically used Systems.

[215] **U. Rosenthal**, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019, 3456-3461, A Ghost Trapped: Realization of the 1-Titanacyclo-

buta-2,3-diene as the First Four-Membered Group 4 Metallocycloallene.

[216] P. Ryabchuk, A. Agapova, C. Kreyenschulte, H. Lund, H. Junge, K. Junge, **M. Beller**, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 4969-4972, Heterogeneous nickel-catalysed reversible, acceptorless dehydrogenation of N-heterocycles for hydrogen storage.

[217] P. Ryabchuk, K. Stier, K. Junge, M. **P. Chęcinski**, **M. Beller**, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 16923-16929, Molecularly Defined Manganese Catalyst for Low-Temperature Hydrogenation of Carbon Monoxide to Methanol.

[218] A. S. Saghyian, **A. F. Mkrtchyan**, Z. Z. Mardiyani, L. A. Hayriyan, A. J. Karapetyan, Y. N. Belokon, P. Ehlers, **P. Langer**, *ChemistrySelect* **2019**, 4, 13806-13809, Synthesis of Enantiomerically Enriched Alkynylaryl-Substituted α -Amino Acids through Sonogashira Reactions.

[219] B. Saima, N. Khan, Y. S. S. Al-Faiyz, R. Ludwig, W. Rehman, M. Habib-ur-Rehman, **N. S. Sheikh**, **K. Ayub**, *J. Mol. Graph. Model.* **2019**, 88, 261-272, Photo-tunable linear and nonlinear optical response of cyclophanedienedihydropyrene photoswitches.

[220] A. Salazar, P. Huenemoerder, J. Rabeah, A. Quade, R. V. Jagadeesh, **E. Mejia**, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, Synergetic Bimetallic Oxidative Esterification of 5-Hydroxymethylfurfural under Mild Conditions.

[221] R. Sang, P. Kucmierczyk, R. Duehren, R. Razzaq, K. Dong, J. Liu, **R. Franke**, R. Jackstell, **M. Beller**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 14365-14373, Synthesis of Carboxylic Acids by Palladium-Catalyzed Hydroxycarbonylation.

[222] M. Sawall, C. Kubis, H. Schroeder, D. Meinhardt, D. Selent, R. Franke, A. Braeher, A. Boerner, **K. Neymeyr**, *J. Chemom.* **2019**, 0, e3159, Multivariate curve resolution methods and the design of experiments.

[223] M. Scharfe, G. Zichittella, V. A. Kondratenko, E. V. Kondratenko, **N.**

López, **J. Pérez-Ramírez**, *J. Catal.* **2019**, 377, 233-244, Mechanistic origin of the diverging selectivity patterns in catalyzed ethane and ethene oxychlorination.

[224] F. K. Scharnagl, M. F. Hertrich, G. Neitzel, R. Jackstell, **M. Beller**, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 374-379, Homogeneous Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol – Improvements with Tailored Ligands.

[225] J. T. Schille, **I. Nolte**, E.-M. Packeiser, L. Wiesner, J. I. Hein, F. Weiner, X.-F. Wu, M. Beller, C. Hering-Junghans, **H. Murua Escobar**, *Int. J. Mol. Sci.* **2019**, 20, 5567, Isoquinolinamine FX-9 Exhibits Anti-Mitotic Activity in Human and Canine Prostate Carcinoma Cell Lines.

[226] R. Schmack, A. Friedrich, E. V. Kondratenko, J. Polte, A. Werwatz, **R. Kraehnert**, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 441, A meta-analysis of catalytic literature data reveals property-performance correlations for the OCM reaction.

[227] M. Schmidt, S. Schreiber, L. Franz, H. Langhoff, A. Farhang, M. Horstmann, H.-J. Drexler, D. Heller, **M. Schwarze**, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58, 2445-2453, Hydrogenation of Itaconic Acid in Micellar Solutions: Catalyst Recycling with Cloud Point Extraction?

[228] J. Schneekoenig, K. Junge, **M. Beller**, *Synlett* **2019**, 30, 503-507, Manganese Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones Using Chiral Oxamide Ligands.

[229] J. Schneekoenig, B. Tannert, H. Hornke, **M. Beller**, **K. Junge**, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 1779-1783, Cobalt pincer complexes for catalytic reduction of nitriles to primary amines.

[230] **H. Schroeder**, C. Ruckebusch, O. Devos, R. Métivier, M. Sawall, D. Meinhardt, K. Neymeyr, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2019**, 189, 88-95, Analysis of the ambiguity in the determination of quantum yields from spectral data on a photoinduced isomerization.

[231] **A. Schulz**, M. Thomas, A. Villinger,

Dalton Trans. **2019**, 48, 125-132, Tetrazastannoles versus distannadiazanes – a question of the tin(ii) source.

[232] A. Schumann, F. Reiß, H. Jiao, J. Rabeah, J.-E. Siewert, I. Krummenacher, H. Braunschweig, **C. Hering-Jung-hans**, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 7859-7867, A selective route to aryl-tri-phosphiranes and their titanocene-induced fragmentation.

[233] D. Seeburg, U. Bentrup, B. Kunkel, T. T. Ha Vu, T. T. H. Dang, **S. Wohlrab**, *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, 288, 109581, Influence of hydrothermal ageing time on the performance of *in situ* prepared VMCM-41 catalysts in the selective oxidation of methane to formaldehyde.

[234] **D. Selent**, A. Spannenberg, C. Kubis, A. Boerner, *Acta Cryst. C* **2019**, 75, 398-401, A dinuclear phosphite rhodium(I) complex obtained by syngas treatment of a Rh/hydroxy phosphonite olefin hydroformylation precatalyst.

[235] **M. Sharif**, R. Razzaq, R. Jackstell, A. Spannenberg, *IUCrData* **2019**, 4, x191369, 4-Amino-5-[(cyclohexyl(methyl)amino)methyl]isophthalonitrile.

[236] **M. Sharif**, R. Razzaq, R. Jackstell, A. Spannenberg, *IUCrData* **2019**, 4, x191326, 3-Bromopyridine-2-carbonitrile.

[237] Y. Shi, P. C. J. Kamer, **D. J. Cole-Hamilton**, *Green Chem.* **2019**, 21, 1043-1053, Synthesis of pharmaceutical drugs from cardanol derived from cashew nut shell liquid.

[238] R. P. Sivasankaran, N. Rockstroh, C. R. Kreyenschulte, S. Bartling, H. Lund, A. Acharjya, H. Junge, A. Thomas, **A. Brueckner**, *Catalysts* **2019**, 9, 695, Influence of MoS₂ on Activity and Stability of Carbon Nitride in Photocatalytic Hydrogen Production.

[239] **A. V.-H. Soares**, S. S. Kale, U. Armbruster, F. B. Passos, S. B. Umbarkar, M. K. Dongare, A. Martin, *Int. J. Chem. Kinet.* **2019**, 51, 634-640, Glycerol acetylation considering competing dimerization.

[240] S. Sokolov, D. Seeburg, S. Wohlrab, M. Friedel, J. Nitzsche, **E. V. Kondratenko**, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58, 2454-2459, An Approach Using Oxidative Coupling of Methane for Converting Biogas and Acid Natural Gas into High-Calorific Fuels.

[241] R. Sole, M. Bortoluzzi, A. Spannenberg, S. Tin, **V. Beghetto**, **J. G. de Vries**, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 13580-13588, Synthesis, characterization and catalytic activity of novel ruthenium complexes bearing NNN click based ligands.

[242] M. Y. Soltan, U. Sumarni, C. Assaf, P. Langer, U. Reidel, **J. Eberle**, *Int. J. Mol. Sci.* **2019**, 20, 1158, Key Role of Reactive Oxygen Species (ROS) in Indirubin Derivative-Induced Cell Death in Cutaneous T-Cell Lymphoma Cells.

[243] B. Spiegelberg, A. Dell'Acqua, T. Xia, A. Spannenberg, S. Tin, S. Hinze, **J. G. de Vries**, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 7820-7825, Additive-Free Isomerization of Allylic Alcohols to Ketones with a Cobalt PNP Pincer Catalyst.

[244] B. M. Stadler, S. Hinze, S. Tin, **J. G. de Vries**, *ChemSusChem* **2019**, 12, 4082-4087, Hydrogenation of Polyesters to Polyether Polyols.

[245] B. M. Stadler, C. Wulf, T. Werner, S. Tin, **J. G. de Vries**, *ACS Catal.* **2019**, 9, 8012-8067, Catalytic Approaches to Monomers for Polymers Based on Renewables.

[246] C. Steinlechner, A. F. Roesel, E. Oberem, A. Paepcke, N. Rockstroh, F. Gloaguen, S. Lochbrunner, R. Ludwig, A. Spannenberg, H. Junge, **R. Francke**, **M. Beller**, *ACS Catal.* **2019**, 2091-2100, Selective Earth-Abundant System for CO₂ Reduction: Comparing Photo- and Electrocatalytic Processes.

[247] C. Steinlechner, A. Spannenberg, H. Junge, **M. Beller**, *IUCrData* **2019**, 4, x190283, Tetracarbonyl[4,4-dimethyl-2-(pyridin-2-yl)-2-oxazoline-[κ ppa]²N,N']molybdenum(0).

[248] M. Stoyanova, U. Bentrup, H.

Atia, E. V. Kondratenko, D. Linke, **U. Rodemerck**, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 3137-3148, The role of speciation of Ni²⁺ and its interaction with the support for selectivity and stability in the conversion of ethylene to propene.

[249] **A. Taeufer**, A. Koeckritz, S. Quint, A. Spannenberg, *IUCrData* **2019**, 4, x191018, 8,13-Diisopropyl-10,11-dimethyl-bis([1,3]dioxolo[4',5':6,7]naphtho)[1,2-d;2,1-f][1,3]dioxepine.

[250] N. T. Thao, L. T. K. Huyen, **A. Koeckritz**, *Catal. Lett.* **2019**, 149, 3370-3383, Catalytic Role of Pd(II) Ions in Mg-Al Hydrotalcites for the Oxidation of Styrene.

[251] S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, D. H. Zaitsau, A. O. Surov, V. Andrushko, A. A. Pimerzin, *J. Chem. Thermodyn.* **2019**, 132, 439-450, Phenyl substituted ureas: Evaluation of thermochemical data with complementary experimental and computational methods.

[252] **P. N. X. Vo**, P. D. Phan, P. T. Ngo, N. Le-Phuc, T. V. Tran, T. N. Luong, A. Wotzka, D. Seeburg, **S. Wohlrab**, *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, 279, 142-152, Memory effect in DDR zeolite powder and membrane synthesis.

[253] **X. H. Vu**, U. Armbruster, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2019**, 3198421, Designing hierarchical ZSM-5 materials for improved production of LPG olefins in the catalytic cracking of triglycerides.

[254] **X. H. Vu**, T. T. Truong, U. Armbruster, *J. Porous Mater.* **2019**, 26, 175-184, Enhanced cracking of bulky hydrocarbons over hierarchical ZSM-5 materials: a comparative study.

[255] F. Wang, T. Li, **H. Jiao**, *Surf. Sci.* **2019**, 689, 121466, Nitridation of the metallic Mo₂C(001) surface from NH₃ dissociative adsorption—A DFT study.

[256] H. Wang, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2019**, 21, 5264-5268, Palladium-Catalyzed Carbonylative Dearomatization of Indoles.

- [257] H. Wang, J. Ying, H.-J. Ai, **X.-F. Wu**, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2019, 1553-1556, Convenient Carbonylative Synthesis of Selenium-Substituted Vinyl Iodides: (*E*)-5-(Iodomethylene)-1,3-selenazolidin-2-ones.
- [258] L. Wang, H. Neumann, **M. Beller**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 5417-5421, Palladium-Catalyzed Methylation of Nitroarenes with Methanol.
- [259] Q. Wang, **C.-H. Guo**, X. Zhang, M. Zhu, **H. Jiao**, H.-S. Wu, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2019, 3929-3936, Mechanisms and Activity of 1-Phenylethanol Dehydrogenation Catalyzed by Bifunctional NHC-IrIII Complex.
- [260] W.-F. Wang, **J.-B. Peng**, X. Qi, J. Ying, **X.-F. Wu**, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 3521-3524, A Convenient Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of (*E*)-3-Benzylidenechroman-4-ones.
- [261] I. C. Watson, A. Schumann, H. Yu, E. C. Davy, R. McDonald, M. J. Ferguson, **C. Hering-Junghans**, **E. Rivard**, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 9678-9690, N-Heterocyclic Olefin-Ligated Palladium(II) Complexes as Pre-Catalysts for Buchwald-Hartwig Aminations.
- [262] Z. Wei, **H. Jiao**, in *Adv. Inorg. Chem.*, Vol. 73 (Eds.: R. van Eldik, R. Puchta), Academic Press, **2019**, pp. 323-384.
- [263] B. Wozniak, S. Tin, **J. G. de Vries**, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 6024-6034, Bio-based building blocks from 5-hydroxymethylfurfural via 1-hydroxyhexane-2,5-dione as intermediate.
- [264] F.-P. Wu, D. Li, J.-B. Peng, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2019**, 21, 5699-5703, Carbonylative Transformation of Allylarenes with CO Surrogates: Tunable Synthesis of 4-Arylbutanoic Acids, 2-Arylbutanoic Acids, and 4-Arylbutanals.
- [265] L. Wu, V. T. Annibale, H. Jiao, A. Brookfield, D. Collison, **I. Mannes**, *Nat. Commun.* **2019**, 10, 2786, Homo- and heterodehydrocoupling of phosphines mediated by alkali metal catalysts.
- [266] T. Xia, B. Spiegelberg, Z. Wei, H. Jiao, S. Tin, S. Hinze, **J. G. de Vries**, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 6327-6334, Manganese PNP-pincer catalyzed isomerization of allylic/homo-allylic alcohols to ketones – activity, selectivity, efficiency.
- [267] J. Xiao, Q. Han, H. Cao, **J. Rabeah**, J. Yang, Z. Guo, L. Zhou, **Y. Xie**, **A. Brueckner**, *ACS Catal.* **2019**, 9, 8852-8861, Number of Reactive Charge Carriers – A Hidden Linker between Band Structure and Catalytic Performance in Photocatalysts.
- [268] J.-X. Xu, **X.-F. Wu**, *J. Org. Chem.* **2019**, Cobalt-Catalyzed Alkoxy-carbonylation of Epoxides to β -Hydroxyesters.
- [269] T. Xu, **W. Lu**, X.-F. Wu, **W. Chen**, *J. Catal.* **2019**, 378, 63-67, Solar-driven conversion of arylboronic acids to phenols using metal-free heterogeneous photocatalysts.
- [270] J. Yang, J. Liu, H. Neumann, R. Franke, R. Jackstell, **M. Beller**, *Science (Washington, DC, United States)* **2019**, 366, 1514-1517, Direct synthesis of adipic acid esters via palladium-catalyzed carbonylation of 1,3-dienes.
- [271] J. Yin, Y. He, X. Liu, X. Zhou, C.-F. Huo, W. Guo, Q. Peng, Y. Yang, H. Jiao, Y.-W. Li, **X.-D. Wen**, *J. Catal.* **2019**, 372, 217-225, Visiting CH_4 formation and $\text{C}_1 + \text{C}_1$ couplings to tune CH_4 selectivity on Fe surfaces.
- [272] Z. Yin, J. Rabeah, A. Brueckner, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2019**, 1766-1769, Vinylboron Self-Promoted Carbonylative Coupling with Cyclobutanone Oxime Esters.
- [273] Z. Yin, Y. Zhang, S. Zhang, **X.-F. Wu**, *J. Catal.* **2019**, 377, 507-510, Copper-catalyzed intra- and intermolecular carbonylative transformation of remote $\text{C}(\text{sp}^3)\text{H}$ bonds in *N*-fluoro-sulfonamides.
- [274] Z. Yin, Y. Zhang, S. Zhang, **X.-F. Wu**, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 5478-5482, Copper-Catalyzed Alkynylation of $\text{C}(\text{sp}^3)\text{H}$ Bonds in *N*-Fluoro-sulfonamides.
- [275] Z. Yin, Z. Zhang, J.-F. Soulé, P. H. Dixneuf, **X.-F. Wu**, *J. Catal.* **2019**, 372, 272-276, Iron-catalyzed carbonylative alkyl-acylation of heteroarenes.
- [276] Z. Yin, Z. Zhang, Y. Zhang, P. H. Dixneuf, **X.-F. Wu**, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 4655-4658, Carbonylation of tertiary carbon radicals: synthesis of lactams.
- [277] J. Ying, L.-Y. Fu, G. Zhong, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2019**, 21, 5694-5698, Cobalt-Catalyzed Direct Carbonylative Synthesis of Free (*NH*)-Benzo[*cd*]indol-2(1*H*)-ones from Naphthylamides.
- [278] J. Ying, Q. Gao, **X.-F. Wu**, *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 14297-14305, Site-Selective Carbonylative Synthesis of Structurally Diverse Lactams from Heterocyclic Amines with TFBen as the CO Source.
- [279] Z.-J. Yu, W.-Y. Lou, H. Junge, A. Pöpcke, H. Chen, L.-M. Xia, B. Xu, M.-M. Wang, X.-J. Wang, Q.-A. Wu, B.-Y. Lou, **S. Lochbrunner**, **M. Beller**, **S.-P. Luo**, *Catal. Commun.* **2019**, 119, 11-15, Thermally activated delayed fluorescence (TADF) dyes as efficient organic photosensitizers for photocatalytic water reduction.
- [280] Y. Yuan, **X.-F. Wu**, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2019, 2172-2175, Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of *N*-Heterocycles from 1-Chloro-2-fluorobenzenes.
- [281] Y. Yuan, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2019**, 21, 5310-5314, Direct Access to 1,1-Dicarbonyl Sulfoxonium Ylides from Aryl Halides or Triflates: Palladium-Catalyzed Carbonylation.
- [282] Y. Yuan, **X.-F. Wu**, *Synlett* **2019**, 30, 1820-1824, Synthesis of Esters from Stable and Convenient Sulfoxonium Precursors under Catalyst- and Additive-Free Conditions.
- [283] S. V. Zade, M. Sawall, K. Neymeyr, **H. Abdollahi**, *Chemom. Intell. Lab.*

Syst. **2019**, *190*, 22-32, Introducing the monotonicity constraint as an effective chemistry-based condition in self-modeling curve resolution.

[284] D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, P. Stange, **S. P. Verevkin, R. Ludwig**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8589-8592, Dissecting the Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids by Exclusively Experimental Methods: Coulomb Interaction, Hydrogen Bonding, and Dispersion Forces.

[285] D. H. Zaitsau, J. Neumann, T. Niemann, A. Strate, **D. Paschek, S. P. Verevkin, R. Ludwig**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 20308-20314, Isolating the role of hydrogen bonding in hydroxyl-functionalized ionic liquids by means of vaporization enthalpies, infrared spectroscopy and molecular dynamics simulations.

[286] N. Zhang, C. Liu, J. Ma, R. Li, **H. Jiao**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 18758-18768, Determining the structures, acidity and adsorption properties of Al substituted HZSM-5.

[287] P. Zhang, Y.-J. Guo, J. Chen, Y.-R. Zhao, J. Chang, H. Junge, **M. Beller, Y. Li**, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 828-828, Author Correction: Streamlined hydrogen production from biomass.

[288] S. Zhang, H. Neumann, **M. Beller**, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3528-3532, Pd-Catalyzed Carbonylation of Vinyl Triflates To Afford α,β -Unsaturated Aldehydes, Esters, and Amides under Mild Conditions.

[289] S. Zhang, H. Neumann, **M. Beller**, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5938-5941, Pd-catalyzed synthesis of α,β -unsaturated ketones by carbonylation of vinyl triflates and nonaflates.

[290] S. Zhang, N. Rotta-Loria, F. Weniger, J. Rabeah, H. Neumann, C. Taeschler, **M. Beller**, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6723-6726, A general and practical Ni-catalyzed C-H perfluoroalkylation of (hetero)arenes.

[291] Y. Zhang, S. Xia, L. Mikesell, N.

Whisman, M. Fang, T. E. Steenwinkel, K. Chen, R. L. Luck, T. Werner, H. Liu, *ACS Appl. Bio Mater.* **2019**, *2*, 4986-4997, Near-Infrared Hybrid Rhodol Dyes with Spiropyran Switches for Sensitive Ratiometric Sensing of pH Changes in Mitochondria and Drosophila melanogaster First-Instar Larvae.

[292] Y. Zhang, Z. Yin, H. Wang, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3242-3246, Pd/C-Catalyzed Carbonylative Synthesis of 2-Aminobenzoxazinones from 2-Iodoaryl Azides and Amines.

[293] Y. Zhang, Z. Yin, **X.-F. Wu**, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 3223-3227, Iron-Catalyzed Synthesis of Dihydro-naphthalenones from Aromatic Oxime Esters.

[294] Y. Zhang, Y. Zhao, T. Otroshchenko, S. Han, H. Lund, U. Rodemerck, D. Linke, H. Jiao, **G. Jiang, E. V. Kondratenko**, *J. Catal.* **2019**, *371*, 313-324, The effect of phase composition and crystallite size on activity and selectivity of ZrO_2 in non-oxidative propane dehydrogenation.

[295] D. Zhao, Y. Li, S. Han, Y. Zhang, **G. Jiang**, Y. Wang, K. Guo, Z. Zhao, C. Xu, R. Li, C. Yu, J. Zhang, **B. Ge, E. V. Kondratenko**, *iScience* **2019**, *13*, 269-276, ZnO Nanoparticles Encapsulated in Nitrogen-Doped Carbon Material and Silicalite-1 Composites for Efficient Propane Dehydrogenation.

[296] P. Zhao, **Z. Cao, X. Liu**, P. Ren, D.-B. Cao, H. Xiang, H. Jiao, Y. Yang, Y.-W. Li, X.-D. Wen, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2768-2776, Morphology and Reactivity Evolution of HCP and FCC Ru Nanoparticles under CO Atmosphere.

[297] P. Zhao, Y. He, D.-B. Cao, H. Xiang, H. Jiao, Y. Yang, Y.-W. Li, **X.-D. Wen**, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 6508-6515, CO Self-Promoting Hydrogenation on CO-Saturated Ru(0001): A New Theoretical Insight into How H_2 Participates in CO Activation.

[298] Y. Zhiping, W. Zechao, **W. Xiao-Feng**, *Chinese J. Org. Chem.* **2019**, *39*, 573-590, Transition-Metal-Cataly-

zed Carbonylative Synthesis and Functionalization of Heterocycles.

[299] V. Zhivkova, F. Kiecker, P. Langer, **J. Eberle**, *Mol. Carcinog.* **2019**, *58*, 258-269, Crucial role of reactive oxygen species (ROS) for the proapoptotic effects of indirubin derivative DKP-073 in melanoma cells.

[300] **V. V. Zhivonitko**, J. Bresien, A. Schulz, I. V. Koptug, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 5890-5893, Parahydrogen-induced polarization with a metal-free P-P biradicaloid.

[301] C. Zhou, Y. Liu, **J. Ying**, X. Qi, J.-B. Peng, **X.-F. Wu**, *Asian J. Org. Chem.* **2019**, *8*, 238-241, Cobalt-Catalyzed Carbonylative Cyclization of Allyl Propargyl Ethers with Benzene-1,3,5-triyl Triflate as the CO Source.

[302] R. Zhou, **X. Qi, X.-F. Wu**, *ACS Comb. Sci.* **2019**, *21*, 573-577, Selenium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of 3,4-Dihydroquinazolin-2(1H)-one Derivatives with TFBen as the CO Source.

[303] W. Zhou, Z. Wei, A. Spannenberg, H. Jiao, K. Junge, H. Junge, **M. Beller**, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8459-8464, Cobalt-Catalyzed Aqueous Dehydrogenation of Formic Acid.

[304] L. Zhu, C. Liu, X. Wen, Y.-W. Li, **H. Jiao**, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 199-212, Molecular or dissociative adsorption of water on clean and oxygen pre-covered Ni(111) surfaces.

[305] L. Zhu, C. Liu, X. Wen, Y.-W. Li, **H. Jiao**, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 4725-4743, Coverage dependent structure and energy of water dissociative adsorption on clean and O-pre-covered Ni (100) and Ni(110).

[306] D. S. Zijlstra, A. de Santi, B. Oldenburger, J. de Vries, K. Barta, **P. J. Deuss**, *J. Vis. Exp.* **2019**, e58575, Extraction of lignin with high β -O-4 content by mild ethanol extraction and its effect on the depolymerization yield.

PUBLIKATIONEN 2020

- [1] A. M. Abdel-Mageed, K. Wiese, M. Parlinska-Wojtan, J. Rabeah, A. Brueckner, **R. J. Behm**, *Appl. Catal., B* **2020**, 270, 118846, Encapsulation of Ru nanoparticles: Modifying the reactivity toward CO and CO₂ methanation on highly active Ru/TiO₂ catalysts.
- [2] H.-J. Ai, R. Franke, **X.-F. Wu**, *Mol. Catal.* **2020**, 493, 111043, Pd/C-Catalyzed methoxycarbonylation of aryl chlorides.
- [3] H.-J. Ai, H. Wang, C.-L. Li, **X.-F. Wu**, *ACS Catal.* **2020**, 10, 5147-5152, Rhodium-Catalyzed Carbonylative Coupling of Alkyl Halides with Phenols under Low CO Pressure.
- [4] H.-J. Ai, Y. Zhang, F. Zhao, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2020**, 22, 6050-6054, Rhodium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Aryl Salicylates from Unactivated Phenols.
- [5] A. A. Almasalma, **E. Mejía**, *Synthesis* **2020**, 52, 529-536, Allylic C–H Alkylation via Copper-Photocatalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling.
- [6] A. A. Almasalma, **E. Mejía**, *Synthesis* **2020**, 52, 2613-2622, Recent Advances on Copper-Catalyzed C–C Bond Formation via C–H Functionalization.
- [7] A. A. Almasalma, E. Mejía, in *Copper Catalysis in Organic Synthesis* (Eds.: G. Anilkumar, S. Saranya), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2020**, pp. 349-366.
- [8] A. S. Alshammari, K. Natte, N. V. Kallevaru, A. Bagabas, **R. V. Jagadeesh**, *J. Catal.* **2020**, 382, 141-149, Scalable preparation of stable and reusable silica supported palladium nanoparticles as catalysts for N-alkylation of amines with alcohols.
- [9] E. Ammon, L. Ohlendorf, A. Villinger, P. Ehlers, **P. Langer**, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020, 5867-5875, Synthesis and Properties of Dibenzo[*a,j*]acridines.
- [10] J. N. Andexer, U. Beifuss, F. Beuerle, M. Brasholz, R. Breinbauer, M. Ernst, J. Greb, T. Gulder, W. Hüttel, S. Kath-Schorr, M. Kordes, M. Lehmann, T. Lindel, B. Luy, C. Mück-Lichtenfeld, C. Muhle, A. Narine, J. Niemeyer, J. Paradies, R. Pfau, J. Pietruszka, N. Schaschke, M. Senge, B. F. Straub, T. Werner, D. B. Werz, C. Winter, *Nachr. Chem.* **2020**, 68, 42-72, Organische Chemie.
- [11] M. J. Andrews, P. M. D. A. Ewing, M. C. Henry, M. Reeves, P. C. J. Kamer, B. H. Mueller, **R. D. McIntosh**, **S. M. Mansell**, *Organometallics* **2020**, 39, 1751-1761, Neutral Ni(II) Catalysts Based on Maple-Lactone Derived [N,O] Ligands for the Polymerization of Ethylene.
- [12] F. Anke, S. Boye, A. Spannenberg, A. Lederer, D. Heller, **T. Beweries**, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 7889-7899, Dehydropolymerisation of Methylamine Borane and an *N*-Substituted Primary Amine Borane Using a PNP Fe Catalyst.
- [13] Z. Aydin, V. A. Kondratenko, H. Lund, S. Bartling, C. R. Kreyenschulte, D. Linke, **E. V. Kondratenko**, *ACS Catal.* **2020**, 10, 8751-8764, Revisiting Activity- and Selectivity-Enhancing Effects of Water in the Oxidative Coupling of Methane over MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂ and Proving for Other Materials.
- [14] H. Beer, K. Blaesing, J. Bresien, L. Chojetzki, **A. Schulz**, P. Stoer, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2020**, 49, 13655-13662, Trapping of Brønsted acids with a phosphorus-centered biradicaloid – synthesis of hydrogen pseudohalide addition products.
- [15] H. Beer, **J. Bresien**, D. Michalik, A.-K. Roelke, **A. Schulz**, A. Villinger, R. Wustrack, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 14435-14445, Heterocyclopentanediylys vs Heterocyclopentadienes: A Question of Silyl Group Migration.
- [16] H. Beer, **J. Bresien**, D. Michalik, **A. Schulz**, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2020**, 49, 13986-13992, Reversible switching between housane and cyclopentanediy isomers: an isonitrile-catalysed thermal reverse reaction.
- [17] M. Beller, K. Junge, in *Cobalt Catalysis in Organic Synthesis - Methods and Reactions* (Eds.: H. Marko, G. Hilt), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2020**, pp. 25-61.
- [18] A. Bellmann, C. Rautenberg, **U. Bentrup**, **A. Brueckner**, *Catalysts* **2020**, 10, 123, Determining the Location of Co²⁺ in Zeolites by UV-Vis Diffuse Reflection Spectroscopy: A Critical View.
- [19] T. Beweries, H. Helten, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, **2020**, pp. 1-25.
- [20] K. Blaesing, J. Harloff, **A. Schulz**, A. Stoffers, P. Stoer, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 10508-10513, Salts of HCN-Cyanide Aggregates: [CN(HCN)₂][–] and [CN(HCN)₃][–].
- [21] K. Blaesing, R. Labbow, D. Michalik, F. Reiß, **A. Schulz**, A. Villinger, S. Walcker, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 1640-1652, On Silylated Oxonium and Sulfonium Ions and Their Interaction with Weakly Coordinating Borate Anions.
- [22] J. Bootsma, B. Guo, **J. G. de Vries**, **E. Otten**, *Organometallics* **2020**, 39, 544-555, Ruthenium Complexes with PNN Pincer Ligands Based on (Chiral) Pyrrolidines: Synthesis, Structure, and Dynamic Stereochemistry.
- [23] J. Bresien, Y. Pilopp, **A. Schulz**, L. S. Szych, A. Villinger, R. Wustrack, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 13561-13571, Synthe-

sis of Sterically Demanding Secondary Phosphides and Diphosphanes and Their Utilization in Small-Molecule Activation.

[24] S. Budweg, K. Junge, **M. Beller**, *Cata. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3825-3842, Catalytic oxidations by dehydrogenation of alkanes, alcohols and amines with defined (non)-noble metal pincer complexes.

[25] V. V. Burlakov, M. V. Andreev, V. S. Bogdanov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, **V. B. Shur**, *Organometallics* **2020**, *39*, 2365-2374, Protolysis of Seven-Membered Zirconacyclocumulene Complexes of Zirconocene.

[26] J. R. Cabrero-Antonino, R. Adam, V. Papa, **M. Beller**, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3893, Homogeneous and heterogeneous catalytic reduction of amides and related compounds using molecular hydrogen.

[27] C. Cerdá-Moreno, A. Chica, S. Keller, C. Rautenberg, **U. Bentrup**, *Appl. Catal., B* **2020**, *264*, 118546, Ni-sepiolite and Ni-todorokite as efficient CO₂ methanation catalysts: Mechanistic insight by *operando* DRIFTS.

[28] J. S. Chang, J. Strunk, **M. N. Chong**, P. E. Poh, J. D. Ocon, *J. Hazard. Mater.* **2020**, *381*, 120958, Multi-dimensional zinc oxide (ZnO) nanoarchitectures as efficient photocatalysts: What is the fundamental factor that determines photoactivity in ZnO?

[29] B. Chen, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 636-641, Palladium-Catalyzed Synthesis of 1,2-Diketones from Aryl Halides and Organoaluminum Reagents Using tert-Butyl Isocyanide as the CO Source.

[30] B. Chen, **X.-F. Wu**, *J. Catal.* **2020**, *383*, 160-163, Palladium-catalyzed carbonylative synthesis of α,β -unsaturated amides from aryl azides and alkenyl-aluminum reagent.

[31] B. Chen, **X.-F. Wu**, *Synlett* **2020**, *31*, 788-792, Synthesis of Linear α,β -Unsaturated Amides from Isocyanates and

Alkenylaluminum Reagents.

[32] B. Chen, Y. Yuan, J.-X. Xu, R. Franke, **X.-F. Wu**, *J. Organomet. Chem.* **2020**, *923*, 121351, Palladium-catalyzed carbonylative synthesis of acylstannanes from aryl iodides and hexamethyldis-tannane.

[33] Z. Chen, S. Hu, **X.-F. Wu**, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 223-254, Trifluoroacetimidoyl halides: a potent synthetic origin.

[34] Z. Chen, L.-C. Wang, **X.-F. Wu**, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 6016-6030, Carbonylative synthesis of heterocycles involving diverse CO surrogates.

[35] Z. Chen, L.-C. Wang, J. Zhang, **X.-F. Wu**, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2499-2504, Palladium-catalyzed three-component carbonylative synthesis of 2-(trifluoromethyl)quinazolin-4(3H)-ones from trifluoroacetimidoyl chlorides and amines.

[36] Z. Chen, W.-F. Wang, H. Yang, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1980-1984, Palladium-Catalyzed Four-Component Carbonylative Cyclization Reaction of Trifluoroacetimidoyl Chlorides, Propargyl Amines, and Diaryliodonium Salts: Access to Trifluoromethyl-Containing Trisubstituted Imidazoles.

[37] L. Chojetzki, **A. Schulz**, A. Villinger, R. Wustrack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 614-624, Cycloaddition of Alkenes and Alkynes to the P-centered Singlet Biradical [P(μ -N π Ter)]₂.

[38] X. Cui, W. Li, K. Junge, Z. Fei, **M. Beller**, **P. J. Dyson**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7501-7507, Selective Acceptorless Dehydrogenation of Primary Amines to Imines by Core-Shell Cobalt Nanoparticles.

[39] R. De, S. Gonglach, S. Paul, M. Haas, S. S. Sreejith, P. Gerschel, U.-P. Apfel, T. H. Vuong, J. Rabeah, **S. Roy**, **W. Schoefberger**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10527-10534, Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Acetic Acid by a Molecular Manganese Corrole Complex.

[40] D. Decker, H.-J. Drexler, **D. Heller**, **T. Beweries**, *Cata. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 6449-6463, Homogeneous catalytic transfer semihydrogenation of alkynes – an overview of hydrogen sources, catalysts and reaction mechanisms.

[41] A. Dell'Acqua, B. M. Stadler, S. Kirchhecker, S. Tin, **J. G. de Vries**, *Green Chem.* **2020**, *22*, 5267-5273, Scalable synthesis and polymerisation of a β -angelica lactone derived monomer.

[42] W. Desens, H. Jiao, P. Langer, **D. Michalik**, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 4221-4230, NMR Spectroscopic and Theoretical Studies on Tautomerism and Isomerism of Perfluoroalkyl-Substituted 1,5-Benzodiazepines.

[43] **J. Deutsch**, A. Koeckritz, *Food Sci. Nutr.* **2020**, *8*, 3081-3088, Synthesis of novel chemicals from cardanol as a product of cashew nutshell processing.

[44] A. Dietrich, **E. Mejía**, *Eur. Polym. J.* **2020**, *122*, 109377, Investigations on the hydrosilylation of allyl cyanide: Synthesis and characterization of cyano-propyl-functionalized silicones.

[45] T. Doan, P. Dam, K. Nguyen, **T. H. Vuong**, M. T. Le, **T. H. Pham**, *Catalysts* **2020**, *10*, 321, Copper-Iron Bimetal Ion-Exchanged SAPO-34 for NH₃-SCR of NO_x.

[46] T. Doan, K. Nguyen, P. Dam, N. Pham, Q. Vu, T. H. Vuong, T. H. Pham, **M. T. Le**, *Chem. Eng. Technol.* **2020**, *43*, 731-741, Zeotype SAPO-34 Synthesized by Combination of Templates for the Gasification of Biomass.

[47] **N. Dropka**, M. Holena, *Crystals* **2020**, *10*, 663, Application of Artificial Neural Networks in Crystal Growth of Electronic and Opto-Electronic Materials.

[48] F. El Ouahabi, M. Polyakov, G. P. M. van Klink, S. Wohlrab, S. Tin, **J. G. de Vries**, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 1705-1708, Highly Efficient and Atom Economic Route for the Production of Methyl Acrylate and Acetic Acid from a Biorefinery Side Stream.

[49] F. El-Hage, J. Pospech, in *Copper*

Catalysis in Organic Synthesis (Eds.: G. Anilkumar, S. Saranya), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2020**, pp. 309-328.

[50] F. El-Hage, C. Schöll, **J. Pospech**, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 13853-13867, Photo-Mediated Decarboxylative Giese-Type Reaction Using Organic Pyrimidopteridine Photoredox Catalysts.

[51] V. N. Emel'yanenko, P. Stange, J. Feder-Kubis, **S. P. Verevkin**, **R. Ludwig**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 4896-4904, Dissecting intermolecular interactions in the condensed phase of ibuprofen and related compounds: the specific role and quantification of hydrogen bonding and dispersion forces.

[52] R. A. Farrar-Tobar, A. Dell'Acqua, **S. Tin**, **J. G. de Vries**, *Green Chem.* **2020**, *22*, 3323-3357, Metal-catalysed selective transfer hydrogenation of α,β -unsaturated carbonyl compounds to allylic alcohols.

[53] H. Faujdar, A. Spannenberg, **S. Kaur-Ghumaan**, *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *501*, 119227, Structural and HER studies of diphosphine-monothiolate complexes $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-naphthalene-2-thiolate})_2(\mu\text{-dppe})]$ and $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-naphthalene-2-thiolate})_2(\mu\text{-DPEPhos})]$.

[54] F. Fischer, T. Pientka, H. Jiao, A. Spannenberg, **M. Hapke**, *Cata. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 8005-8014, $\text{CpCo}(\text{i})$ precatalysts for $[2 + 2 + 2]$ cycloaddition reactions: synthesis and reactivity.

[55] P. A. Forero-Cortés, M. Marx, N. G. Moustakas, F. Brunner, C. E. Housecroft, E. C. Constable, H. Junge, M. Beller, **J. Strunk**, *Green Chem.* **2020**, *22*, 4541-4549, Transferring photocatalytic CO_2 reduction mediated by $\text{Cu}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{P}^{\wedge}\text{P})^+$ complexes from organic solvents into ionic liquid media.

[56] D. Formenti, R. Mocci, H. Atia, S. Dastgir, M. Anwar, S. Bachmann, M. Scalone, K. Junge, **M. Beller**, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 15589-15595, A State-of-the-Art Heterogeneous Catalyst for Efficient and General Nitrile Hydrogenation.

[57] M. Garbe, S. Budweg, V. Papa, Z. Wei, H. Hornke, S. Bachmann, M. Scalone, A. Spannenberg, H. Jiao, **K. Junge**, **M. Beller**, *Cata. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3994-4001, Chemoselective semihydrogenation of alkynes catalyzed by manganese(i)-PNP pincer complexes.

[58] Y. Ge, F. Ye, J. Liu, J. Yang, A. Spannenberg, H. Jiao, R. Jackstell, **M. Beller**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 21585-21590, Ligand-Controlled Palladium-Catalyzed Carbonylation of Alkynols: Highly Selective Synthesis of α -Methylene- β -Lactones.

[59] H.-Q. Geng, C.-Y. Hou, L.-C. Wang, J.-B. Peng, **X.-F. Wu**, *J. Catal.* **2020**, *381*, 271-274, Palladium-catalyzed four-component carbonylation of allenenes, alcohols and nitroarenes.

[60] H.-Q. Geng, L.-C. Wang, C.-Y. Hou, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1160-1163, Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of α -Branched Enones from Aryl Iodides and Arylallenes.

[61] A. Gottuso, A. Koeckritz, M. L. Saladino, F. Armetta, C. De Pasquale, G. Nasillo, **F. Parrino**, *J. Catal.* **2020**, *391*, 202-211, Catalytic and photocatalytic epoxidation of limonene: Using mesoporous silica nanoparticles as functional support for a Janus-like approach.

[62] **A. Grandane**, A. Nocentini, **T. Werner**, R. Zalubovskis, **C. T. Supuran**, *Bioorg. Med. Chem.* **2020**, *28*, 115496, Benzoxepinones: A new isoform-selective class of tumor associated carbonic anhydrase inhibitors.

[63] R. Grauke, R. Schepper, J. Rabeah, R. Schoch, U. Bentrup, **M. Bauer**, **A. Brueckner**, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 1025-1035, Impact of Al Activators on Structure and Catalytic Performance of Cr Catalysts in Homogeneous Ethylene Oligomerization – A Multitechnique *in situ/operando* Study.

[64] **W. Gruenert**, P. Kydala Ganesha, I. Ellmers, R. Pérez Vélez, H. Huang, U. Bentrup, V. Schuenemann, A. Brueckner, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3119-3130, Active Sites of the Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 over Fe-ZSM-5:

Combining Reaction Kinetics with Post-catalytic Mössbauer Spectroscopy at Cryogenic Temperatures.

[65] **C.-H. Guo**, D. Yang, M. Liang, X. Zhang, **H. Jiao**, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 3890-3899, Mechanistic Insights into the Chemo-Selective Dehydrogenative Silylation of Alkenes Catalyzed by Bis(imino)pyridine Cobalt Complex from DFT Computations.

[66] P. Gupta, J.-E. Siewert, T. Wellnitz, M. Fischer, W. Baumann, **T. Beweries**, **C. Hering-Junghans**, *ChemRxiv. Preprint* **2020**, Phospha-Wittig Reagents Rediscovered.

[67] Q. L. M. Ha, H. Lund, C. Kreyenschulte, S. Bartling, H. Atia, T. H. Vuong, S. Wohlrab, **U. Armbruster**, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 1562-1568, Development of Highly Stable Low Ni Content Catalyst for Dry Reforming of CH_4 -Rich Feedstocks.

[68] S. Han, T. Otroshchenko, D. Zhao, H. Lund, N. Rockstroh, T. H. Vuong, J. Rabeah, U. Rodemerck, D. Linke, M. Gao, G. Jiang, **E. V. Kondratenko**, *Appl. Catal., A* **2020**, *590*, 117350, The effect of ZrO_2 crystallinity in $\text{CrZrO}_x/\text{SiO}_2$ on non-oxidative propane dehydrogenation.

[69] S. Han, T. Otroshchenko, D. Zhao, H. Lund, U. Rodemerck, D. Linke, M. Gao, **G. Jiang**, **E. V. Kondratenko**, *Catal. Commun.* **2020**, *138*, 105956, Catalytic non-oxidative propane dehydrogenation over promoted Cr-Zr-O_x : Effect of promoter on propene selectivity and stability.

[70] S. Han, D. Zhao, H. Lund, N. Rockstroh, S. Bartling, D. E. Doronkin, J.-D. Grunwaldt, M. Gao, **G. Jiang**, **E. V. Kondratenko**, *Cata. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 7046-7055, TiO_2 -Supported catalysts with ZnO and ZrO_2 for non-oxidative dehydrogenation of propane: mechanistic analysis and application potential.

[71] S. Han, D. Zhao, T. Otroshchenko, H. Lund, U. Bentrup, V. A. Kondratenko, N. Rockstroh, S. Bartling, D. E. Doronkin, J.-D. Grunwaldt, U. Rodemerck, D.

Linke, M. Gao, **G. Jiang, E. V. Kondratenko**, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 8933–8949, Elucidating the Nature of Active Sites and Fundamentals for their Creation in Zn-Containing ZrO_2 -Based Catalysts for Nonoxidative Propane Dehydrogenation.

[72] S. Han, Y. Zhao, T. Otroshchenko, Y. Zhang, D. Zhao, H. Lund, T. H. Vuong, J. Rabeah, U. Bentrup, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, D. Linke, M. Gao, **H. Jiao, G. Jiang, E. V. Kondratenko**, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 1575–1590, Unraveling the Origins of the Synergy Effect between ZrO_2 and CrO_x in Supported CrZrO_x for Propene Formation in Nonoxidative Propane Dehydrogenation.

[73] M. Hapke, T. Glaesel, in *Cobalt Catalysis in Organic Synthesis – Methods and Reactions* (Eds.: H. Marko, G. Hilt), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2020**, pp. 287–330.

[74] **M. Hapke, G. Hilt**, *Cobalt Catalysis in Organic Synthesis: Methods and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2020**.

[75] M. Hapke, G. Hilt, in *Cobalt Catalysis in Organic Synthesis*, **2020**, pp. 1–23.

[76] J. Harloff, K. C. Laatz, S. Lerch, **A. Schulz**, P. Stoer, **T. Strassner**, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 2457–2464, Hexacyanosilicates with Functionalized Imidazolium Counterions.

[77] J. Harloff, A. Schulz, P. Stoer, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 13345–13351, Pseudohalide HCN aggregate ions: $[\text{N}_3(\text{HCN})_3]^-$, $[\text{OCN}(\text{HCN})_3]^-$, $[\text{SCN}(\text{HCN})_2]^-$ and $[\text{P}(\text{CN}\cdot\text{HCN})_2]^-$

[78] N. A. Harry, R. V. Jagadeesh, in *Copper Catalysis in Organic Synthesis* (Eds.: G. Anilkumar, S. Saranya), **2020**, pp. 239–259.

[79] C. Hering-Junghans, C. Sindlinger, *Nachr. Chem.* **2020**, *68*, 50–64, Trendbericht Anorganische Chemie: Hauptgruppen.

[80] **Y. Hermans**, A. Klein, H. P. Sarker,

M. N. Huda, H. Junge, T. Toupance, **W. Jaegermann**, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1910432, Pinning of the Fermi Level in CuFeO_2 by Polaron Formation Limiting the Photovoltage for Photochemical Water Splitting.

[81] Y. Hermans, C. Olivier, H. Junge, A. Klein, W. Jaegermann, **T. Toupance**, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 53910–53920, Sunlight Selective Photodeposition of $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$ and $\text{NiO}_x(\text{OH})_y$ on Truncated Bipyramidal BiVO_4 for Highly Efficient Photocatalysis.

[82] J. Hervochon, V. Dorcet, K. Junge, M. Beller, **C. Fischmeister**, *Cata. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 4820–4826, Convenient synthesis of cobalt nanoparticles for the hydrogenation of quinolines in water.

[83] M. T. Hoang, T. D. Pham, **T. T. Pham**, M. K. Nguyen, D. T. T. Nu, T. H. Nguyen, S. Bartling, B. Van der Bruggen, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, Esterification of sugarcane bagasse by citric acid for Pb^{2+} adsorption: effect of different chemical pretreatment methods.

[84] **J. Holz**, G. Wenzel, A. Spannenberg, M. Gandelman, **A. Boerner**, *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131142, New *P*-chirogenic *tert*-butyl-xantphos ligands and their application in asymmetric hydrogenation and alkylation.

[85] P. Honegger, V. Overbeck, A. Strate, A. Appellagen, M. Sappl, E. Heid, C. Schroeder, **R. Ludwig, O. Steinhäuser**, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 2165–2170, Understanding the Nature of Nuclear Magnetic Resonance Relaxation by Means of Fast-Field-Cycling Relaxometry and Molecular Dynamics Simulations-The Validity of Relaxation Models.

[86] M. Horstmann, H. J. Drexler, N. Jannsen, **W. Baumann, D. Heller**, *J. Organomet. Chem.* **2020**, *922*, 121342, Ammine and amido complexes of rhodium: Synthesis, application and contributions to analytics.

[87] S. Hu, H. Yang, Z. Chen, **X.-F. Wu**, *Tetrahedron* **2020**, *76*, 131168, Base-mediated [3+2] annulation of trifluoroa-

cetimidoyl chlorides and isocyanides: An improved approach for regioselective synthesis of 5-trifluoromethyl-imidazoles.

[88] Y. Hu, S. Peglow, L. Longwitz, M. Frank, J. D. Epping, V. Brueser, **T. Werner**, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 1825–1833, Plasma-Assisted Immobilization of a Phosphonium Salt and Its Use as a Catalyst in the Valorization of CO_2 .

[89] P. Hünemörder, **E. Mejía**, *Cata. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 6754–6768, Photocatalyzed allylic derivatization reactions.

[90] K. Ifflaender, R. Eckelt, H. Lund, C. Kreyenschulte, S. Bartling, A. Wotzka, **N. Steinfeldt**, *Appl. Catal., A* **2020**, *602*, 117648, Dehydrogenation of 1-butene with CO_2 over VO_x supported catalysts.

[91] R. V. Jagadeesh, in *Recent Advances in Nanoparticle Catalysis* (Eds.: P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver), Springer International Publishing, Cham, **2020**, pp. 199–219.

[92] M. Jokschi, H. Agarwala, M. Ferro, D. Michalik, A. Spannenberg, **T. Beweries**, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3571–3577, A Comparative Study on the Thermodynamics of Halogen Bonding of Group 10 Pincer Fluoride Complexes.

[93] S. Keller, G. Agostini, H. Antoni, C. R. Kreyenschulte, H. Atia, J. Rabeah, U. Bentrup, **A. Brueckner**, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 2440–2451, The Effect of Iron and Vanadium in $\text{VO}_y/\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ Catalysts in Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia.

[94] A. E. Khudozhnikov, T. Niemann, P. Stange, M. Donoshita, A. G. Stepanov, H. Kitagawa, **D. I. Kolokolov, R. Ludwig**, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 6000–6006, Freezing the Motion in Hydroxy-Functionalized Ionic Liquids—Temperature Dependent NMR Deuteron Quadrupole Coupling Constants for Two Types of Hydrogen Bonds Far below the Glass Transition.

[95] M. Kiamehr, F. Khademi, B. Jafari, **P. Langer**, *Chem Heterocycl. Compd.* **2020**, *56*, 392–398, Efficient synthesis of pentacyclic benzosultam-annulated

thiopyranoindoles *via* domino Knoevenagel / intramolecular hetero-Diels–Alder reactions in water.

[96] T. Koehler, A. Gutacker, **E. Mejía**, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 4108–4120, Industrial synthesis of reactive silicones: reaction mechanisms and processes.

[97] S. Kreft, D. Wei, H. Junge, **M. Beller**, *EnergyChem* **2020**, *2*, 100044, Recent advances on TiO₂-based photocatalytic CO₂ reduction.

[98] **Y. K. Krisnandi**, R. Eckelt, H. Atia, M. Adam, I. R. Saragi, *Makara J. Sci.* **2020**, *24*, 40–49, ZnO/SiO₂ Composite as Catalyst for the Transformation of Glycerol to Glycerol Carbonate.

[99] D. Kuhrt, P. Ehlers, A. Spannenberg, **P. Langer**, *Synlett* **2020**, *31*, 1277–1281, Site-Selective Suzuki–Miyaura Reaction of 6,8-Dichloro-1,2,4-triazolo[4,3-*a*]pyridines.

[100] **B. Kunkel**, A. Kabelitz, A. G. Buzanich, **S. Wohlrab**, *Catalysts* **2020**, *10*, 1411, Increasing the Efficiency of Optimized V-SBA-15 Catalysts in the Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde by Artificial Neural Network Modelling.

[101] C. W. Lahive, P. C. J. Kamer, C. S. Lancefield, **P. J. Deuss**, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 4238–4265, An Introduction to Model Compounds of Lignin Linking Motifs; Synthesis and Selection Considerations for Reactivity Studies.

[102] M. Lai, Z.-P. Bao, X. Qi, **X.-F. Wu**, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 3406–3410, Palladium-catalyzed carbonylative synthesis of arylacetamides from benzyl formates and tertiary amines.

[103] H. Lange, H. Schröder, E. Oberem, A. Villinger, J. Rabeah, R. Ludwig, K. Neymeyr, **W. W. Seidel**, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 11492–11502, Facile Synthesis of a Stable Side-on Phosphinyne Complex by Redox Driven Intramolecular Cyclisation.

[104] T. Leischner, A. Spannenberg, K. Junge, **M. Beller**, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 4543–4549, Synthesis of Molybden-

um Pincer Complexes and Their Application in the Catalytic Hydrogenation of Nitriles.

[105] A. Léval, A. Agapova, C. Steinlechner, E. Alberico, H. Junge, **M. Beller**, *Green Chem.* **2020**, *22*, 913–920, Hydrogen production from formic acid catalyzed by a phosphine free manganese complex: investigation and mechanistic insights.

[106] A. Léval, H. Junge, **M. Beller**, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 1293–1299, Formic Acid Dehydrogenation by a Cyclometalated κ^3 -CNN Ruthenium Complex.

[107] A. Léval, H. Junge, **M. Beller**, *Cata. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3931–3937, Manganese(I) κ^2 -NN complex-catalyzed formic acid dehydrogenation.

[108] C. Li, R. Dickson, N. Rockstroh, J. Rabeah, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, P. Huenemoerder, A. Spannenberg, M. Buehl, **E. Mejía**, **E. Zysman-Colman**, **P. C. J. Kamer**, *Cata. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 7745–7756, Ligand electronic fine-tuning and its repercussion on the photocatalytic activity and mechanistic pathways of the copper-photocatalysed aza-Henry reaction.

[109] **H. Li**, T. Niemann, R. Ludwig, R. Atkin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 3905–3910, Effect of Hydrogen Bonding between Ions of Like Charge on the Boundary Layer Friction of Hydroxy-Functionalized Ionic Liquids.

[110] T. Li, X. Wen, Y. Yang, Y.-W. Li, **H. Jiao**, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 877–890, Mechanistic Aspects of CO Activation and C–C Bond Formation on the Fe/C- and Fe-Terminated Fe₃C(010) Surfaces.

[111] X. Li, A.-E. Surkus, J. Rabeah, M. Anwar, S. Dastagir, H. Junge, A. Brueckner, **M. Beller**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15849–15854, Cobalt Single-Atom Catalysts with High Stability for Selective Dehydrogenation of Formic Acid.

[112] **Y. Li**, G. Bao, **X.-F. Wu**, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2187–2192, Palladium-catalyzed intermolecular transthioetherifica-

tion of aryl halides with thioethers and thioesters.

[113] Y. Li, H. Neumann, **M. Beller**, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 6784–6788, Ruthenium-Catalyzed Site-Selective Trifluoromethylations and (Per)Fluoroalkylations of Anilines and Indoles.

[114] Y. Li, **X.-F. Wu**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1770–1774, Direct C–H Bond Borylation of (Hetero)Arenes: Evolution from Noble Metal to Metal Free.

[115] C. Liu, L. Zhu, X. Wen, Y. Yang, Y.-W. Li, **H. Jiao**, *Surf. Sci.* **2020**, *692*, 121514, Hydrogen Adsorption on Ir(111), Ir(100) and Ir(110)-Surface and Coverage Dependence.

[116] C. Liu, L. Zhu, X. Wen, Y. Yang, Y.-W. Li, **H. Jiao**, *Cata. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 4424–4435, Exploring direct and hydrogen-assisted CO activation on iridium surfaces – surface dependent activity.

[117] J. Liu, Z. Wei, J. Yang, Y. Ge, D. Wei, R. Jackstell, **H. Jiao**, **M. Beller**, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 12167–12181, Tuning the Selectivity of Palladium Catalysts for Hydroformylation and Semihydrogenation of Alkynes: Experimental and Mechanistic Studies.

[118] J. Liu, J. Yang, C. Schneider, R. Franke, R. Jackstell, **M. Beller**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9032–9040, Tailored Palladium Catalysts for Selective Synthesis of Conjugated Enynes by Monocarbonylation of 1,3-Diynes.

[119] W. Liu, T. Leischner, W. Li, K. Junge, **M. Beller**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11321–11324, A General Regioselective Synthesis of Alcohols by Cobalt-Catalyzed Hydrogenation of Epoxides.

[120] X. Liu, L. Longwitz, B. Spiegelberg, J. Tönjes, T. Beweries, **T. Werner**, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13659–13667, Erbium-Catalyzed Regioselective Isomerization–Cobalt-Catalyzed Transfer Hydrogenation Sequence for the Synthesis of Anti-Markovnikov Alcohols from Epoxides under Mild Conditions.

- [121] L. Longwitz, **T. Werner**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2760-2763, Reduction of Activated Alkenes by P^{III}/P^V Redox Cycling Catalysis.
- [122] S. Ludwig, K. Helmdach, M. Huetenschmidt, E. Oberem, J. Rabeah, A. Villinger, R. Ludwig, **W. W. Seidel**, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16811-16817, Metal/Metal Redox Isomerism Governed by Configuration.
- [123] G. A. Martino, A. Piovano, C. Barzan, J. Rabeah, G. Agostini, A. Brueckner, G. Leone, G. Zanchin, T. Monoi, **E. Groppo**, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2694-2706, Rationalizing the Effect of Triethylaluminum on the Cr/SiO_2 Phillips Catalysts.
- [124] M. Marx, A. Mele, A. Spannenberg, C. Steinlechner, H. Junge, P. Schollhammer, **M. Beller**, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 1603-1608, Addressing the Reproducibility of Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction.
- [125] **E. Mejía**, *Catalytic Aerobic Oxidations*, Royal Society of Chemistry, **2020**.
- [126] **E. Mejía**, in *Catalytic Aerobic Oxidations* (Ed.: E. Mejía), The Royal Society of Chemistry, 2020, pp. 1-15.
- [127] T. Meyer, J.-X. Xu, J. Rabeah, A. Brueckner, **X.-F. Wu**, *ChemPhotoChem* **2020**, *4*, 713-720, Photocatalytic Synthesis of Stilbenes via Cross-Coupling of Alkenyl Boronic Acids and Arenediazonium Tetrafluoroborate Salts.
- [128] R. Molenda, S. Boldt, A. Villinger, P. Ehlers, **P. Langer**, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 12823-12842, Synthesis of 2-Azapyrenes and Their Photophysical and Electrochemical Properties.
- [129] D. Moock, M. P. Wiesenfeldt, M. Freitag, S. Muratsugu, S. Ikemoto, R. Knitsch, J. Schneidewind, W. Baumann, A. H. Schaefer, A. Timmer, M. Tada, M. R. Hansen, **F. Glorius**, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6309-6317, Mechanistic Understanding of the Heterogeneous, Rhodium-Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbene-Catalyzed (Fluoro-)Arene Hydrogenation.
- [130] J.-O. Moritz, S. Chakraborty, B. H. Müller, A. Spannenberg, **P. C. J. Kamer**, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 14537-14544, P-Chirogenic Diphosphazanes with Axially Chiral Substituents and Their Use in Rh-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation.
- [131] K. Murugesan, V. G. Chandrashekhhar, C. Kreyenschulte, **M. Beller**, **R. V. Jagadeesh**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17408-17412, A General Catalyst Based on Cobalt Core-Shell Nanoparticles for the Hydrogenation of N-Heteroarenes Including Pyridines.
- [132] K. Murugesan, V. G. Chandrashekhhar, T. Senthamarai, **R. V. Jagadeesh**, **M. Beller**, *Nat. Protoc.* **2020**, *15*, 1313-1337, Reductive amination using cobalt-based nanoparticles for synthesis of amines.
- [133] K. Murugesan, T. Senthamarai, V. G. Chandrashekhhar, K. Natte, P. C. J. Kamer, **M. Beller**, **R. V. Jagadeesh**, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6273-6328, Catalytic reductive aminations using molecular hydrogen for synthesis of different kinds of amines.
- [134] K. Murugesan, Z. Wei, V. G. Chandrashekhhar, **H. Jiao**, **M. Beller**, **R. V. Jagadeesh**, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4332-4339, General and selective synthesis of primary amines using Ni-based homogeneous catalysts.
- [135] **K. Natte**, **A. Narani**, V. Goyal, N. Sarki, **R. V. Jagadeesh**, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 5143-5169, Synthesis of Functional Chemicals from Lignin-derived Monomers by Selective Organic Transformations.
- [136] **W. Negassa**, D. Michalik, W. Klysubun, P. Leinweber, *Soil Systems* **2020**, *4*, 11, Phosphorus Speciation in Long-Term Drained and Rewetted Peatlands of Northern Germany.
- [137] H. Neumann, A. G. Sergeev, A. Spannenberg, **M. Beller**, *Molecules* **2020**, *25*, 3421, Efficient Palladium-Catalyzed Synthesis of 2-Aryl Propionic Acids.
- [138] **K. Neymeyr**, A. Golshan, K. Engel, R. Tauler, M. Sawall, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2020**, *196*, 103887, Does the signal contribution function attain its extrema on the boundary of the area of feasible solutions?
- [139] **K. Neymeyr**, M. Sawall, Z. Rasouli, M. Maeder, *J. Chemom.* **2020**, *34*, e3217, On the avoidance of crossing of singular values in the evolving factor analysis.
- [140] A. B. Ngo, T. H. Vuong, H. Atia, U. Bentrup, V. A. Kondratenko, E. V. Kondratenko, J. Rabeah, U. Ambruster, **A. Brueckner**, *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 11753-11761, Effect of Formaldehyde in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia (NH_3 -SCR) on a Commercial $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ Catalyst under Model Conditions.
- [141] M. N. Nguyen, U. Kragl, I. Barke, R. Lange, H. Lund, M. Frank, A. Springer, V. Aladin, B. Corzilius, **D. Hollmann**, *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 116, Coagulation using organic carbonates opens up a sustainable route towards regenerated cellulose films.
- [142] T. Niemann, D. H. Zaitsau, A. Strate, P. Stange, **R. Ludwig**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 2763-2774, Controlling "like-likes-like" charge attraction in hydroxy-functionalized ionic liquids by polarizability of the cations, interaction strength of the anions and varying alkyl chain length.
- [143] **T. Otroshchenko**, **E. V. Kondratenko**, *Catal. Commun.* **2020**, *144*, 106068, Effect of hydrogen and supported metal on selectivity and on-stream stability of ZrO_2 -based catalysts in non-oxidative propane dehydrogenation.
- [144] V. Overbeck, B. Golub, H. Schroeder, A. Appenhagen, D. Paschek, K. Neymeyr, **R. Ludwig**, *J. Mol. Liq.* **2020**, *319*, 114207, Probing relaxation models by means of Fast Field-Cycling relaxometry, NMR spectroscopy and molecular dynamics simulations: Detailed insight into the translational and rotational dynamics of a protic ionic liquid.
- [145] V. Papa, **J. R. Cabrero-Antonino**, A. Spannenberg, K. Junge, **M. Beller**, *Cata. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 6116-6128, Homogeneous cobalt-catalyzed deoxy-

genative hydrogenation of amides to amines.

- [146] V. Papa, Y. Cao, A. Spannenberg, K. Junge, **M. Beller**, *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 135-142, Development of a practical non-noble metal catalyst for hydrogenation of N-heteroarenes.
- [147] V. Papa, A. Spannenberg, M. Beller, **K. Junge**, *IUCrData* **2020**, *5*, x201570, Bis(benzo[h]quinolin-10-olato- κ^2 N,O) bromidomanganese(III).
- [148] **T. Peppel**, C. Wulf, A. Spannenberg, *IUCrData* **2020**, *5*, x200768, 1-Benzyl-3-methylimidazolium bromide.
- [149] A. Perechodjuk, **E. V. Kondratenko**, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 21729-21735, Nonoxidative Dehydrogenation of Isobutane over $MZrO_x$ ($M = La$ or Y) with Supported Ir, Pt, Rh, or Ru: Effects of Promoters and Supported Metals.
- [150] A. Perechodjuk, V. A. Kondratenko, H. Lund, N. Rockstroh, **E. V. Kondratenko**, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 13021-13024, Oxide of lanthanoids can catalyse non-oxidative propane dehydrogenation: mechanistic concept and application potential of Eu_2O_3 - or Gd_2O_3 -based catalysts.
- [151] A. Perechodjuk, Y. Zhang, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, D. Linke, S. Bartling, C. R. Kreyenschulte, G. Jiang, **E. V. Kondratenko**, *Appl. Catal., A* **2020**, *602*, 117731, The effect of supported Rh, Ru, Pt or Ir nanoparticles on activity and selectivity of ZrO_2 -based catalysts in non-oxidative dehydrogenation of propane.
- [152] J. K. Philipp, S. Fritsch, **R. Ludwig**, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 2411-2416, Cyclic Octamer of Hydroxyl-functionalized Cations with Net Charge $Q=+8e$ Kinetically Stabilized by a 'Molecular Island' of Cooperative Hydrogen Bonds.
- [153] J. K. Philipp, **R. Ludwig**, *Molecules* **2020**, *25*, 4972, Clusters of Hydroxyl-Functionalized Cations Stabilized by Cooperative Hydrogen Bonds: The Role of Polarizability and Alkyl Chain Length.
- [154] P. Piehl, R. Amuso, E. Alberico, H. Junge, B. Gabriele, H. Neumann, **M. Beller**, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 6050-6055, Cyclometalated Ruthenium Pincer Complexes as Catalysts for the α -Alkylation of Ketones with Alcohols.
- [155] **C. Polley**, T. Distler, R. Detsch, H. Lund, A. Springer, A. R. Boccaccini, H. Seitz, *Materials* **2020**, *13*, 1773, 3D Printing of Piezoelectric Barium Titanate-Hydroxyapatite Scaffolds with Interconnected Porosity for Bone Tissue Engineering.
- [156] M. B. Ponce, E. T. Rodríguez, A. Flader, P. Ehlers, **P. Langer**, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 6531-6536, Synthesis of thieno[2,3-*h*]/[3,2-*h*]quinolines and thieno[2,3-*f*] quinolines by Brønsted acid mediated cycloisomerisation.
- [157] J. Prueter, T. Leipe, D. Michalik, W. Klysubun, **P. Leinweber**, *J. Soils Sediments* **2020**, *20*, 1676-1691, Phosphorus speciation in sediments from the Baltic Sea, evaluated by a multi-method approach.
- [158] X. Qi, Z.-P. Bao, C.-Y. Hou, W.-F. Wang, X.-F. Wu, *J. Organomet. Chem.* **2020**, *910*, 121114, Palladium/aluminum-cocatalyzed carbonylative synthesis of 2-chloroethyl benzoates from epoxides and aryl iodides.
- [159] X. Qi, Z.-P. Bao, **X.-F. Wu**, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 885-889, Palladium-catalyzed carbonylative transformation of aryl iodides and sulfonyl chlorides: convenient access to thioesters.
- [160] X. Qi, Z.-P. Bao, X.-T. Yao, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 6671-6676, Nickel-Catalyzed Thiocarbonylation of Arylboronic Acids with Sulfonyl Chlorides for the Synthesis of Thioesters.
- [161] X. Qi, R. Zhou, H.-J. Ai, **X.-F. Wu**, *J. Catal.* **2020**, *381*, 215-221, HMF and furfural: Promising platform molecules in rhodium-catalyzed carbonylation reactions for the synthesis of furfuryl esters and tertiary amides.
- [162] **J. Rabeah**, **V. Briois**, S. Adomeit, C. La Fontaine, U. Bentrup, **A. Brueckner**, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 7395-7404, Multivariate Analysis of Coupled Operating EPR/XANES/EXAFS/UV-Vis/ATR-IR Spectroscopy: A New Dimension for Mechanistic Studies of Catalytic Gas-Liquid Phase Reactions.
- [163] **U. Rodemerck**, E. V. Kondratenko, M. Stoyanova, D. Linke, *J. Catal.* **2020**, *389*, 317-327, Study of reaction network of the ethylene-to-propene reaction by means of isotopically labelled reactants.
- [164] **S. J. Roeters**, M. Sawall, C. E. Eskildsen, M. R. Panman, G. Tordai, M. Koeman, K. Neymeyr, J. Jansen, A. K. Smilde, S. Woutersen, *Biophys. J.* **2020**, *119*, 87-98, Unraveling VEALYL Amyloid Formation Using Advanced Vibrational Spectroscopy and Microscopy.
- [165] **U. Rosenthal**, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 41-52, PNPN-H in Comparison to other PNP, PNPN and NPNPN Ligands for the Chromium Catalyzed Selective Ethylene Oligomerization.
- [166] **U. Rosenthal**, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2119-2139, Equilibria and mesomerism/valence tautomerism of group 4 metallocene complexes.
- [167] **U. Rosenthal**, *J. Organomet. Chem.* **2020**, *907*, 121071, Serendipity in unexpected reactions of group 4 metallocene Bis(trimethylsilyl)acetylene complexes and its consequences for selected applications.
- [168] **U. Rosenthal**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19756-19761, Vivid Wording for the Chemistry of Group 4 Metallocene Complexes.
- [169] **U. Rosenthal**, *Organometallics* **2020**, *39*, 4403-4414, Update for Reactions of Group 4 Metallocene Bis(trimethylsilyl)acetylene Complexes: A Never-Ending Story?
- [170] **U. Rosenthal**, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 14507-14511, Carbon Monoxide Coupling Reactions: A New Concept for the Formation of Hexahydroxybenzene.
- [171] C. Rowolt, **B. Milkereit**, A. Springer, C. Kreyenschulte, O. Kessler, *J. Mater. Sci.* **2020**, *55*, 13244-13257, Disso-

lution and precipitation of copper-rich phases during heating and cooling of precipitation-hardening steel X5CrNi-CuNb16-4 (17-4 PH).

[172] P. Ryabchuk, T. Leischner, C. Kreyenschulte, A. Spannenberg, K. Junge, **M. Beller**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18679-18685, Cascade Synthesis of Pyrroles from Nitroarenes with Benign Reductants Using a Heterogeneous Cobalt Catalyst.

[173] M. Sadeghinia, M. Rezaei, **A. Nemati Kharat**, M. Namayandeh Jorabchi, B. Nematollahi, F. Zareiekordshouli, *Mol. Catal.* **2020**, *484*, 110776, Effect of In_2O_3 on the structural properties and catalytic performance of the $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in CO_2 and CO hydrogenation to methanol.

[174] A. Salazar, A. Linke, R. Eckelt, A. Quade, U. Kragl, **E. Mejía**, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 3504-3511, Oxidative Esterification of 5-Hydroxymethylfurfural under Flow Conditions Using a Bimetallic Co/Ru Catalyst.

[175] R. Sang, C. Schneider, R. Razaq, H. Neumann, R. Jackstell, **M. Beller**, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 3681-3685, Palladium-catalyzed carbonylations of highly substituted olefins using CO-surrogates.

[176] A. Sarkar, D. Formenti, F. Ferretti, C. Kreyenschulte, S. Bartling, K. Junge, **M. Beller**, **F. Ragaini**, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6217-6221, Iron/N-doped graphene nano-structured catalysts for general cyclopropanation of olefins.

[177] M. Sawall, M. Ruedt, J. Hubbuch, **K. Neymeyr**, *J. Chromatogr. A* **2020**, *1627*, 461420, On the analysis of chromatographic biopharmaceutical data by curve resolution techniques in the framework of the area of feasible solutions.

[178] M. Sawall, S. V. Zade, C. Kubis, H. Schröder, D. Meinhardt, A. Brächer, R. Franke, A. Börner, H. Abdollahi, **K. Neymeyr**, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2020**, *199*, 103942, On the restrictiveness of equality constraints in multivariate curve resolution.

[179] J. Schneekoenig, W. Liu, T. Leischner, K. Junge, C. Schotes, C. Beier, **M. Beller**, *Org. Process Res. Dev.* **2020**, *24*, 443-447, Application of Crabtree/Pfaltz-Type Iridium Complexes for the Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of an Agrochemical Building Block.

[180] C. Schneider, R. Jackstell, B. U. W. Maes, **M. Beller**, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 932-936, Palladium-Catalyzed Alkoxyacylation of sec-Benzylic Ethers.

[181] **G. Schnell**, C. Polley, S. Bartling, H. Seitz, *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1241, Effect of Chemical Solvents on the Wetting Behavior over Time of Femto-second Laser Structured Ti6Al4V Surfaces.

[182] H. Schroeder, C. Ruckebusch, A. Braeher, M. Sawall, D. Meinhardt, C. Kubis, S. Mostafapour, A. Boerner, R. Franke, **K. Neymeyr**, *Anal. Chim. Acta* **2020**, *1137*, 170-180, Reaction rate ambiguities for perturbed spectroscopic data: Theory and implementation.

[183] **A. Schulz**, M. Thomas, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 3344-3352, Synthesis and Structure of Bismuth-Nitrogen Cage Compounds and Heterocubanes: $[\text{Cl-Bi}(\mu_3\text{-N-TMP})]_4$: A Dimer of a 1,3-Dichloro-cyclo-dibismadiazane.

[184] A. Schumann, J. Bresien, M. Fischer, **C. Hering-Junghans**, *ChemRxiv. Preprint* **2020**, Aryl-substituted Triariranes: Synthesis and Reactivity.

[185] C. H. Schwarz, A. Agapova, H. Junge, **M. Haumann**, *Catal. Today* **2020**, *342*, 178-186, Immobilization of a selective Ru-pincer complex for low temperature methanol reforming-Material and process improvements.

[186] T. Senthamarai, V. G. Chandrasekhar, M. B. Gawande, N. V. Kalevaru, R. Zbořil, P. C. J. Kamer, **R. V. Jagadeesh**, **M. Beller**, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2973-2981, Ultra-small cobalt nanoparticles from molecularly-defined Co-salen complexes for catalytic synthesis of amines.

[187] **M. Sharif**, J. Opalach, R. Jackstell, A. Pews-Davtyan, M. Beller, *Arab. J. Sci. Eng.* **2020**, *45*, 4717-4725, Synthesis of Pharmacologically Relevant New Derivatives of Maleimides via Ligand-Free Pd-Catalyzed Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions.

[188] E. A. Shelepova, **D. Paschek**, R. Ludwig, **N. N. Medvedev**, *J. Mol. Liq.* **2020**, *299*, 112121, Comparing the void space and long-range structure of an ionic liquid with a neutral mixture of similar sized molecules.

[189] H. Shen, **T. Peppel**, J. Strunk, **Z. Sun**, *Solar RRL* **2020**, *n/a*, 1900546, Photocatalytic Reduction of CO_2 by Metal-Free-Based Materials: Recent Advances and Future Perspective.

[190] J.-E. Siewert, A. Schumann, **M. Fischer**, C. Schmidt, **C. Hering-Junghans**, *ChemRxiv* **2020**, 1-12, Terphenyl(bisamino)phosphines: electron-rich ligands for gold-catalysis.

[191] M. Sohail, N. Tahir, A. Rubab, M. Beller, **M. Sharif**, *Catalysts* **2020**, *10*, 871, Facile Synthesis of Iron-Titanate Nanocomposite as a Sustainable Material for Selective Amination of Substituted Nitro-Arenes.

[192] N. T. Son, T. A. N. Tien, M. B. Ponce, P. Ehlers, N. T. Thuan, **T. T. Dang**, **P. Langer**, *Synlett* **2020**, *31*, 1308-1312, Synthesis of 5- and 6-Azaindoles by Sequential Site-Selective Palladium-Catalyzed C-C and C-N Coupling Reactions.

[193] B. M. Stadler, **A. Brandt**, A. Kux, H. Beck, **J. G. de Vries**, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 556-563, Properties of Novel Polyesters Made from Renewable 1,4-Pentanediol.

[194] B. M. Stadler, S. Tin, A. Kux, R. Grauke, C. Koy, T. D. Tiemersma-Wegman, S. Hinze, H. Beck, M. O. Glocker, A. Brandt, **J. G. de Vries**, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 13467-13480, Co-Oligomers of Renewable and "Inert" 2-MeTHF and Propylene Oxide for Use in Bio-Based Adhesives.

[195] E. Steimers, M. Sawall, R. Behrens,

D. Meinhardt, J. Simoneau, K. Münne-
mann, K. Neymeyr, **E. von Harbou**,
Magn Reson Chem. **2020**, *58*, 260-270,
Application of a new method for simul-
taneous phase and baseline correction
of NMR signals (SINC).

[196] **N. Steinfeldt**, N. Kockmann, *Ind.*
Eng. Chem. Res. **2020**, *59*, 4033-4047,
Experimental and Numerical Character-
ization of Transport Phenomena in a
Falling Film Microreactor with Gas-Li-
quid Reaction.

[197] A. Strate, J. Neumann, T. Nie-
mann, P. Stange, A. E. Khudozhnikov,
A. G. Stepanov, D. Paschek, **D. I. Kolo-
kolov**, **R. Ludwig**, *Phys. Chem. Chem.*
Phys. **2020**, *22*, 6861-6867, Counting
cations involved in cationic clusters of
hydroxy-functionalized ionic liquids by
means of infrared and solid-state NMR
spectroscopy.

[198] L. Supe, M. Hein, V. O. Iaroshenko,
A. Villinger, **P. Langer**, *Tetrahedron* **2020**,
76, 131522, Synthesis of glycosides of
1*H*-Pyrazolo[3,4-*b*]pyridin-3(2*H*)-ones.

[199] A. Taeufer, D. Michalik, V. Dinh
Tien, T. Khac Vu, M. Vogt, **A. Koeckritz**,
Tetrahedron Lett. **2020**, *61*, 152630, Hy-
drogenation of gossypol catalyzed by
supported noble metals.

[200] T. Taeufer, **J. Pospech**, *J. Org.*
Chem. **2020**, *85*, 7097-7111, Palladi-
um-Catalyzed Synthesis of *N,N*-Di-
methylanilines via Buchwald-Hartwig
Amination of (Hetero)aryl Triflates.

[201] L. Tan, F. Wang, P. Zhang, Y. Suzu-
ki, Y. Wu, J. Chen, **G. Yang**, **N. Tsubaki**,
Chem. Sci. **2020**, *11*, 4097-4105, Design
of a core-shell catalyst: an effective
strategy for suppressing side reactions
in syngas for direct selective conversion
to light olefins.

[202] F. Unglaube, P. Huenemoerder,
X. Guo, Z. Chen, D. Wang, **E. Mejía**,
Helv. Chim. Acta **2020**, *103*, e2000184,
Phenazine Radical Cations as Efficient
Homogeneous and Heterogeneous
Catalysts for the Cross-Dehydrogena-
tive Aza-Henry Reaction.

[203] F. Unglaube, **E. Mejía**, in *Catalytic*

Aerobic Oxidations, The Royal Society
of Chemistry, **2020**, pp. 104-130.

[204] **V. K. Velisoju**, D. Jampaiah, N. Gut-
ta, **U. Bentrup**, A. Brückner, S. K. Bhar-
gava, **V. Akula**, *ChemCatChem* **2020**, *12*,
1341-1349, Conversion of γ -Valerolactone
to Ethyl Valerate over Metal Promoted
Ni/ZSM-5 Catalysts: Influence of Ni⁰/
Ni²⁺ Heterojunctions on Activity and
Product Selectivity.

[205] M. Vilches-Herrera, S. Gallar-
do-Fuentes, M. Aravena-Opitz, M.
Yáñez-Sánchez, H. Jiao, J. Holz, A.
Boerner, **S. Luehr**, *J. Org. Chem.* **2020**,
85, 9213-9218, Reduction Over Con-
densation of Carbonyl Compounds
Through a Transient Hemiaminal Inter-
mediate Using Hydrazine.

[206] V. T. Vu, S. Bartling, T. Peppel, H.
Lund, C. Kreyenschulte, J. Rabeah, N.
G. Moustakas, A.-E. Surkus, H. D. Ta, **N.**
Steinfeldt, *Colloids Surf, A Physicochem*
Eng Asp **2020**, *589*, 124383, Enhanced
photocatalytic performance of polyme-
ric carbon nitride through combination
of iron loading and hydrogen peroxide
treatment.

[207] **X. H. Vu**, S. Nguyen, T. T. Dang,
U. Armbruster, *Biomass Convers. Bio-*
refin. **2020**, Improved biofuel quality
in catalytic cracking of triglyceride-rich
biomass over nanocrystalline and hier-
archical ZSM-5 catalysts.

[208] F. Wang, T. Li, Y. Shi, **H. Jiao**,
Cata. Sci. Technol. **2020**, *10*, 3029-
3046, Molybdenum carbide supported
metal catalysts (M_n/Mo_xC; M = Co, Ni,
Cu, Pd, Pt) – metal and surface depen-
dent structure and stability.

[209] H. Wang, **X.-F. Wu**, *J. Organomet.*
Chem. **2020**, *910*, 121134, Rhodium-ca-
talyzed carbonylative dimerization of
butyl acrylate: A model study.

[210] H. Wang, Y. Yuan, Y. Zhang, R. Fran-
ke, **X.-F. Wu**, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**,
2020, 2842-2845, Ruthenium-Catalyzed
ortho-Alkenylation of Arylgermanes.

[211] H. Wang, Y. Zhang, C.-L. Li, **X.-F.**
Wu, *J. Catal.* **2020**, *389*, 502-505, Pal-
ladium-catalyzed carbonylative trans-

formation of phenols via in-situ triflyl
exchange.

[212] L.-C. Wang, S. Du, **Z. Chen**, **X.-**
F. Wu, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5567-5571,
FeCl₃-Mediated Synthesis of 2-(Trifluo-
romethyl)quinazolin-4(3*H*)-ones from
Isatins and Trifluoroacetimidoyl Chlori-
des.

[213] L.-C. Wang, H.-Q. Geng, J.-B. Peng,
X.-F. Wu, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*,
2605-2616, Iron-Catalyzed Synthesis
of 2-Aminofurans from 2-Haloketones
and Tertiary Amines or Enamines.

[214] W.-F. Wang, **X.-F. Wu**, *Catal.*
Commun. **2020**, *133*, 105835, Palladi-
um-catalyzed methylation of terminal
alkynes.

[215] X. Wang, X. Cui, S. Li, Y. Wang,
C. Xia, **H. Jiao**, **L. Wu**, *Angew. Chem.*
Int. Ed. **2020**, *59*, 13608-13612, Zircon-
ium-Catalyzed Atom-Economical Syn-
thesis of 1,1-Diborylalkanes from Termi-
nal and Internal Alkenes.

[216] A. Wotzka, R. Dühren, T. Suhrbier,
M. Polyakov, **S. Wohlrab**, *ACS Sustain-*
able Chem. Eng. **2020**, *8*, 5013-5017,
Adsorptive Capture of CO₂ from Air
and Subsequent Direct Esterification
under Mild Conditions.

[217] F.-P. Wu, X. Luo, U. Radius, **T. B.**
Marder, **X.-F. Wu**, *J. Am. Chem. Soc.*
2020, *142*, 14074-14079, Copper-Ca-
talyzed Synthesis of Stereodefined Cy-
clopropyl Bis(boronates) from Alkenes
with CO as the C1 Source.

[218] F.-P. Wu, Y. Yuan, C. Schünemann,
P. C. J. Kamer, **X.-F. Wu**, *Angew. Chem.*
Int. Ed. **2020**, *59*, 10451-10455, Cop-
per-Catalyzed Regioselective Borocar-
bonylative Coupling of Unactivated
Alkenes with Alkyl Halides: Synthesis of
 β -Boryl Ketones.

[219] C. Wulf, M. Reckers, A. Perechod-
juk, **T. Werner**, *ACS Sustainable Chem.*
Eng. **2020**, *8*, 1651-1658, Catalytic Sys-
tems for the Synthesis of Biscarbona-
tes and Their Impact on the Sequential
Preparation of Non-Isocyanate Polyu-
rethanes.

- [220] J. Xiao, Y. Xie, J. Rabeah, **A. Brueckner**, **H. Cao**, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 1024-1033, Visible-Light Photocatalytic Ozonation Using Graphitic C₃N₄ Catalysts: A Hydroxyl Radical Manufacturer for Wastewater Treatment.
- [221] J.-X. Xu, F. Zhao, R. Franke, **X.-F. Wu**, *Catal. Commun.* **2020**, *140*, 106009, Ruthenium-catalyzed Suzuki coupling of anilines with alkenyl borates via selective aryl CN bond cleavage.
- [222] J.-X. Xu, F. Zhao, Y. Yuan, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2756-2760, Ruthenium-Catalyzed Carbonylative Coupling of Anilines with Organoboranes by the Cleavage of Neutral Aryl C–N Bond.
- [223] H. Yang, L.-C. Wang, W.-F. Wang, **Z. Chen**, **X.-F. Wu**, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 11072-11076, Palladium-Catalyzed Cascade Carbonylative Cyclization Reaction of Trifluoroacetimidoyl Chlorides and 2-Iodoanilines: Toward 2-(Trifluoromethyl)quinazolin-4(3H)-ones Synthesis.
- [224] J. Yang, J. Liu, Y. Ge, W. Huang, H. Neumann, R. Jackstell, **M. Beller**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 20394-20398, Direct and Selective Synthesis of Adipic and Other Dicarboxylic Acids by Palladium-Catalyzed Carbonylation of Allylic Alcohols.
- [225] J. Yang, J. Liu, Y. Ge, W. Huang, C. Schneider, R. Dühren, R. Franke, H. Neumann, R. Jackstell, **M. Beller**, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 5235-5238, A general platinum-catalyzed alkoxy-carbonylation of olefins.
- [226] J. Yang, **S. Ren**, Y. Zhou, Z. Su, L. Yao, J. Cao, L. Jiang, G. Hu, M. Kong, J. Yang, Q. Liu, *Chem. Eng. J.* **2020**, *397*, 125446, *In situ* IR comparative study on N₂O formation pathways over different valence states manganese oxides catalysts during NH₃-SCR of NO.
- [227] F. Ye, Y. Ge, A. Spannenberg, H. Neumann, **M. Beller**, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 5383, The role of allyl ammonium salts in palladium-catalyzed cascade reactions towards the synthesis of spiro-fused heterocycles.
- [228] F. Ye, S. Zhang, Z. Wei, F. Weniger, A. Spannenberg, C. Taeschler, S. Ellinger, H. Jiao, H. Neumann, **M. Beller**, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 70-81, Versatile Fluorinated Building Blocks by Stereoselective (Per)fluoroalkenylation of Ketones.
- [229] Z. Yin, J.-X. Xu, **X.-F. Wu**, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6510-6531, No Making Without Breaking: Nitrogen-Centered Carbonylation Reactions.
- [230] J. Ying, Q. Gao, **X.-F. Wu**, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 1540-1543, Zinc-catalyzed transformation of diarylphosphoryl azides to diarylphosphate esters and amides.
- [231] J. Ying, Z. Le, Z.-P. Bao, **X.-F. Wu**, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1006-1010, Palladium-catalyzed double carbonylation of propargyl amines and aryl halides to access 1-aryl-3-aryl-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-ones.
- [232] J. Ying, Z. Le, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 194-198, Benzene-1,3,5-triyl Triformate (TFBen)-Promoted Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of 2-Oxo-2,5-dihydropyrroles from Propargyl Amines.
- [233] J. Ying, Z. Le, **X.-F. Wu**, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2757-2760, Palladium-catalyzed double-carbonylative cyclization of propargyl alcohols and aryl triflates to expedite construction of 4-aryl-furan-2(5H)-ones.
- [234] Y. Yuan, B. Chen, Y. Zhang, **X.-F. Wu**, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5733-5740, Pd/C-Catalyzed Carbonylative Synthesis of α -Carbonyl- α' -Amide Sulfoxonium Ylides from Azides.
- [235] Y. Yuan, F.-P. Wu, C. Schuene-mann, J. Holz, P. C. J. Kamer, **X.-F. Wu**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 22441-22445, Copper-Catalyzed Carbonylative Hydroamidation of Styrenes to Branched Amides.
- [236] Y. Yuan, F.-P. Wu, J.-X. Xu, **X.-F. Wu**, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17055-17061, Four-Component Boro-carbonylation of Vinylarenes Enabled by Cooperative Cu/Pd Catalysis: Access to β -Boryl Ketones and β -Boryl Vinyl Esters.
- [237] Y. Yuan, Y. Zhang, B. Chen, **X.-F. Wu**, *iScience* **2020**, *23*, 100771, The Exploration of Aroyltrimethylgermane as Potent Synthetic Origins and Their Preparation.
- [238] H. J. Zeng, F. S. Menges, T. Nie-mann, A. Strate, **R. Ludwig**, **M. A. Johnson**, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 683-688, Chain Length Dependence of Hydrogen Bond Linkages between Cationic Constituents in Hydroxy-Functionalized Ionic Liquids: Tracking Bulk Behavior to the Molecular Level with Cold Cluster Ion Spectroscopy.
- [239] N. Zhang, J. Ma, **R. Li**, **H. Jiao**, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 9215-9226, Hydrocracking of Fused Aromatic Hydrocarbons Catalyzed by Al-Substituted HZSM-5—A Case Study of 9,10-Dihydroanthracene.
- [240] S. Zhang, H. Neumann, **M. Beller**, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3187-3210, Synthesis of α,β -unsaturated carbonyl compounds by carbonylation reactions.
- [241] S. Zhang, F. Weniger, C. R. Kreyenschulte, H. Lund, S. Bartling, H. Neumann, S. Ellinger, C. Taeschler, **M. Beller**, *Cata. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 1731-1738, Towards a practical perfluoroalkylation of (hetero)arenes with perfluoroalkyl bromides using cobalt nanocatalysts.
- [242] S. Zhang, F. Weniger, F. Ye, J. Rabeah, S. Ellinger, F. Zaragoza, C. Taeschler, H. Neumann, A. Brueckner, **M. Beller**, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 15157-15160, Selective nickel-catalyzed fluoroalkylations of olefins.
- [243] Y. Zhang, H.-J. Ai, **X.-F. Wu**, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2986-2990, Copper-catalyzed carbonylative synthesis of pyrrolidine-containing amides from γ,δ -unsaturated aromatic oxime esters.
- [244] Y. Zhang, **X.-F. Wu**, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 3382-3386, Copper-catalyzed borylative cyclization of γ,δ -unsaturated aromatic oxime esters to (borylmethyl)pyrrolidines.

[245] Y. Zhang, Z. Yin, H. Wang, **X.-F. Wu**, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 7045-7048, Iron-catalyzed carbonylative cyclization of γ,δ -unsaturated aromatic oxime esters to functionalized pyrrolines.

[246] Y. Zhang, Z. Yin, **X.-F. Wu**, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020, 213-216, Carbonylative Acetylation of Heterocycles.

[247] Y. Zhang, Z. Yin, **X.-F. Wu**, *Org. Lett.* **2020**, 22, 1889-1893, Copper-Catalyzed Carbonylative Synthesis of β -Homoprolines from *N*-Fluoro-sulfonamides.

[248] Y. Zhang, Y. Zhao, T. Otroshchenko, A. Perechodjuk, V. A. Kondratenko, S. Bartling, U. Rodemerck, D. Linke, **H. Jiao, G. Jiang, E. V. Kondratenko**, *ACS Catal.* **2020**, 10, 6377-6388, Structure-Activity-Selectivity Relationships in Propane Dehydrogenation over Rh/ZrO₂ Catalysts.

[249] F. Zhao, C.-L. Li, **X.-F. Wu**, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 9182-9185, Deaminative carbonylative coupling of alkylamines with styrenes under transition-metal-free conditions.

[250] J. Zhao, Y. He, **F. Wang**, W. Zheng, C. Huo, X. Liu, H. Jiao, Y. Yang, Y. Li, **X. Wen**, *ACS Catal.* **2020**, 10, 914-920, Suppressing Metal Leaching in a Supported Co/SiO₂ Catalyst with Effective Protectants in the Hydroformylation Reaction.

[251] L. Zhu, C. Liu, **X. Wen**, Y.-W. Li, **H. Jiao**, *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 25835-25845, Coverage-Dependent Water Dissociative Adsorption Properties on Nickel Surfaces.

LAGEPLAN

ANFAHRT:

MIT DEM AUTO

Von der A 20 kommend, fahren Sie die Abfahrt Nr. 15 SÜDSTADT Richtung Zentrum und gelangen auf die NOBELSTRASSE.

Von der NOBELSTRASSE biegen Sie rechts auf den Südring ein, Sie folgen weiter den Hinweisen Richtung ZENTRUM. An der nächsten großen Kreuzung fahren Sie links in die ERICH-SCHLESINGER-STRASSE. Am Kreisverkehr nehmen Sie die zweite Ausfahrt in die ALBERT-EINSTEIN-STRASSE. Folgen Sie dieser ca. 150 Meter und biegen dann die erste Querstraße rechts ein. Nach ca. 50 Metern sehen Sie links das LIKAT.

MIT ÖFFENTLICHEN VERKEHRSMITTELN

Vom Hauptbahnhof fahren Sie mit der Straßenbahn Linie 5 in Richtung SÜDBLICK oder Linie 6 in Richtung CAMPUS SÜDSTADT zwei Stationen bis zur Haltestelle Erich-Schlesinger-Straße.

Überqueren Sie die Straße, über die ERICH-SCHLESINGER-STRASSE gelangen Sie zu Fuß zum LIKAT.

Folgen Sie der ERICH-SCHLESINGER-STRASSE und biegen Sie am Kreisverkehr links in die ALBERT-EINSTEIN-STRASSE. Nach ca. 150 Metern gehen Sie in die erste Querstraße rechts. Nach ca. 50 Metern sehen Sie links das LIKAT.

