



Leibniz-Institut für
Katalyse e.V.
(LIKAT Rostock)

Albert-Einstein-Straße 29 a
18059 Rostock

Tel.: +49 381 1281 0
Fax: +49 381 1281 5000
www.catalysis.de



LIKAT Rostock 2015 | 2016

Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
LIKAT Rostock

Zweijahresbericht
biennial report

2015 | 2016



Zweijahresbericht
biennial report

2015 | 2016

Inhaltsverzeichnis – Contents

Vorwort – Foreword	6
Forschungsprofil – Research Profile	9
Historie – History	11

Forschungsbereiche – Research Areas

01. 1 Angewandte Homogenkatalyse – Applied Homogeneous Catalysis	12
Organische Großchemikalien – Organic Bulk Chemicals	16
Übergangsmetallkatalysierte Synthesen von Feinchemikalien – Transition Metal-Catalyzed Syntheses of Fine Chemicals	18
Katalyse für Energietechnologien – Catalysis for Energy	20
Nachhaltige Redoxreaktionen – Sustainable Redox Reactions	22
Theorie der Katalyse – Theory of Catalysis	24
Organokatalyse – Organocatalysis	26
01. 2 Heterogen-katalytische Verfahren – Heterogeneous Catalytic Processes	28
Flüssigphasenoxidationen – Liquid Phase Oxidations	32
Technologieorientierte Verfahren – Technology Oriented Processes	34
Gasphasenoxidation – Gas Phase Oxidations	36

02. 1 Katalytische in situ-Studien – Catalytic in situ Studies	38
Optische Spektroskopie und Thermoanalytische Methoden – Optical Spectroscopy and Thermoanalytical Methods	42
Magnetische Resonanz- und Röntgenmethoden – Magnetic Resonance and X-Ray Methods	44
02. 2 Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen – Catalysis with Renewable Resources	46
Mikroverfahrenstechnik – Micro Reaction Engineering	50
Anorganische Funktionsmaterialien – Inorganic Functional Materials	52
Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen & Plattformchemikalien – Catalysis with renewables & platform chemicals	54
02. 3 Katalysatorentwicklung und Reaktionstechnik – Catalyst Discovery and Reaction Engineering	56
Hochdurchsatztechnologie – High-Throughput Technologies	60
Reaktionstechnik – Reaction Engineering	62
Reaktionsmechanismen – Reaction Mechanisms	64

03. 1 Koordinationschemische Katalyse – Coordination Chemistry and Catalysis	66
Katalyse früher Übergangsmetalle – Catalysis of Early Transition Metals	70
Selektive Oligomerisierungen – Selective Oligomerizations	72
Koordinationschemische Wasserspaltung – Organometallic Water Splitting	74
03. 2 Asymmetrische Katalyse – Asymmetric Catalysis	76
Kinetik und Mechanismen der asymmetrischen Katalyse – Kinetics and mechanisms of asymmetric catalysis	80
Asymmetrische Hydrierungen – Asymmetric Hydrogenations	82
Hydroformylierungen – Hydroformylations	84
Polymerchemie und Katalyse – Polymer Chemistry and Catalysis	86
Organische Synthese – Organic Synthesis	90
Materialdesign – Material Design	94
Schwingungsspektroskopie – Vibrational Spectroscopy	98
Numerische Analyse – Numeric Analysis	102
Katalytische Cycloadditionen – Catalytic Cycloadditions	106

Servicebereich Analytik – Analytical Services	110
LIKAT im Überblick	114
Haushalt / Personalentwicklung	118
Personalia	120
News	122
Publikationen 2015	128
Publikationen 2016	134
Organigramm	143

01

Angewandte nachhaltige Katalyseprozesse *Applied Sustainable Catalytic Processes*

02

Innovative Methoden und Technologien in der Katalyse *Innovative Methods and Technologies in Catalysis*

03

Spezielle (metall)organische Synthesen und Katalysen *Special (metal)organic Syntheses and Catalyses*

„Uni in Leibniz“ *Group from the University*

Vorwort

Das Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock (LIKAT Rostock) ist eines der größten öffentlich geförderten und von seinem Forschungsprofil her eines der am umfassendsten aufgestellten Katalyseinstitute in Europa. Gegenwärtig bietet das Institut ca. 300 Mitarbeiter/-innen und Gästen Forschungsmöglichkeiten. Das im Nachkriegsdeutschland in Rostock gegründete Institut hat im Laufe seiner Entwicklung vielfältige und weitreichende Umbrüche, so auch die besonderen Herausforderungen infolge der Deutschen Wiedervereinigung erfolgreich bewältigt. Dies führt seit 1990 zu einer kontinuierlichen Verbesserung aller anerkannten wissenschaftlichen Leistungsindikatoren. Deutliche Hinweise dieser anhaltend positiven Entwicklung, in der es dem LIKAT gelingt, sein exzellentes Potential auszuschöpfen und bereits erreichte hohe Standards weiter substantiell und nachhaltig anzuheben, finden sich zusammengefasst in den Ergebnissen der turnusmäßigen externen Evaluierung¹ vom Februar 2016. In einem umfangreichen Bewertungsbericht bescheinigt eine unabhängige Expertenkommission aus internationalen Gutachtern dem Institut unter anderem folgendes: „Das LIKAT überzeugt durch ein ausgewogenes Verhältnis von grundlagenorientierter Vorlaufforschung und angewandten Projekten und zählt mit seinen hervorragenden Forschungsergebnissen zu den national und international wegweisenden Einrichtungen der Katalyseforschung.“

Um die Aktualität und gesellschaftliche Relevanz der LIKAT-Forschung zu gewährleisten und dem Leitgedanken der LIKAT-Forschung der Ressourceneffizienz und Nachhaltigkeit gerecht zu werden, wird im Institut die Auswahl der zu bearbeitenden Forschungsthemen kontinuierlich nachjustiert. Die klassischen Grenzen zwischen homogener und heterogener Katalyse werden am Institut zugunsten einer übergreifenden, stofflich und methodisch orientierten Wissenschaft konsequent abgebaut. Die fortlaufende Aktualisierung der Themenauswahl etwa auf energierelevante Fragestellungen oder die Substitution seltener (und teurer) oder giftiger chemischer Elemente in der Katalyse, machte in jüngster Zeit auch strukturelle Anpassungen innerhalb des Instituts notwendig. Die bewährte Einordnung der verschiedenen Forschungsbereiche in die drei übergeordneten Programmbereiche bleibt bestehen. Die drei Programmbereiche (PB 01 bis 03: siehe aktuelle Forschungsstruktur auf der hinteren Coverinnenseite des vorliegenden Zweijahresberichtes) kennzeichnen mit unterschiedlichen Schwerpunkten (Anwendung, Methoden und Grundlagen) das gegenwärtige strategische Forschungsprofil des Institutes und stehen neben dem institutsübergreifenden Servicebereich Analytik für die internationale Sichtbarkeit und ein langfristiges Innovationspotential des Instituts.

Foreword

The Leibniz Institute of Catalysis (LIKAT Rostock) is one of Europe's largest publicly-funded catalysis institutes and one of its most extensive in terms of the research profile. The institute currently provides research opportunities to around 300 staff members and guest personnel. Founded in Rostock shortly after World War Two, the institute has undergone numerous and radical changes in the course of its development; this also included successfully mastering the challenges that followed German reunification. Since 1990 this has led to a continuing improvement in all acknowledged scientific performance indicators. There is clear evidence of this sustained positive development, in which the Leibniz Institute of Catalysis (LIKAT Rostock) effectively capitalises on its excellent potential, as it further raises, substantially and sustainably, the high standards already attained. This evidence is summarised in the results of the external assessment², scheduled at regular intervals; the latest assessment took place in February 2016. In an extensive Assessment Report, an independent commission consisting of international expert evaluators attests to the institute's accomplishment as follows (among other observations): The Leibniz Institute of Catalysis (LIKAT Rostock) also makes a convincing case for itself through the well-balanced relationship between basic preliminary research and applied projects; with its outstanding research results, it ranks among the pioneering institutions for catalysis research, both nationally and internationally.'

The Leibniz Institute of Catalysis is always striving to safeguard the topicality and societal relevance of the research that it undertakes, and also to do justice to the institute's guiding principle of resource efficiency and sustainability. To do this the institute undertakes ongoing fine-tuning as it selects the research topics to be studied. The classic boundaries that separate homogeneous and heterogeneous catalysis are being consistently set aside at the institute; this is done in favour of scientific practice that spans across boundaries and is oriented towards the selected materials and methods. Recently, structural adjustments within the institute were also necessitated by the ongoing update of the topics selected, to take on energy-relevant issues, for instance, or by the substitution of rare (and expensive) or toxic chemical elements in catalysis. The tried and tested arrangement of the various research areas, forming three superordinate programme areas, is retained. The three programme areas (PB 01 to 03: check the current research structure on the back inside-cover page of this two-year report) characterise, with different points of emphasis (application, methods and basics), the institute's current strategic research profile. Alongside the Analytics service area, spanning the whole institute, these three stand for the institute's international visibility and its potential for innovation.



Das LIKAT nimmt einen Platz an der Schnittstelle von Grundlagen und Anwendungen ein. In Ergänzung zu Universitäten und der Max-Planck-Gesellschaft definiert das Institut seinen Aufgabenschwerpunkt somit im Umfeld anwendungsnahe Grundlagenforschung und befördert industrielle Umsetzungen. Strategisch sollen die Entwicklung einer relevanten Katalyseforschung für zukunftsorientierte Wirtschaftsbereiche mitbestimmt und neue Katalyse-Anwendungen in diesen Bereichen gefördert werden. In diesem Kontext sind speziell neue Erkenntnisse und Verfahren im Life-Science-Bereich, in nachhaltigen chemischen Produktionsprozessen, im Materialien- und Energiesektor von Interesse. Ein konkretes Ziel der Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler des Instituts ist es, jedes Jahr den Transfer von mindestens zwei Katalysatoren bzw. katalytischen Prozessen in den industriellen Pilotmaßstab zu realisieren. Zur Vermeidung von Einseitigkeiten und zur Erhöhung von Chancen bei der Verwirklichung dieser hochgesteckten Ziele existieren im Institut neben wichtigen längerfristigen Rahmenverträgen mit mehreren industriellen Partnern auch jährlich 30-40 Kooperationsprojekte mit Unternehmen aus unterschiedlichsten Bereichen der Privatwirtschaft.

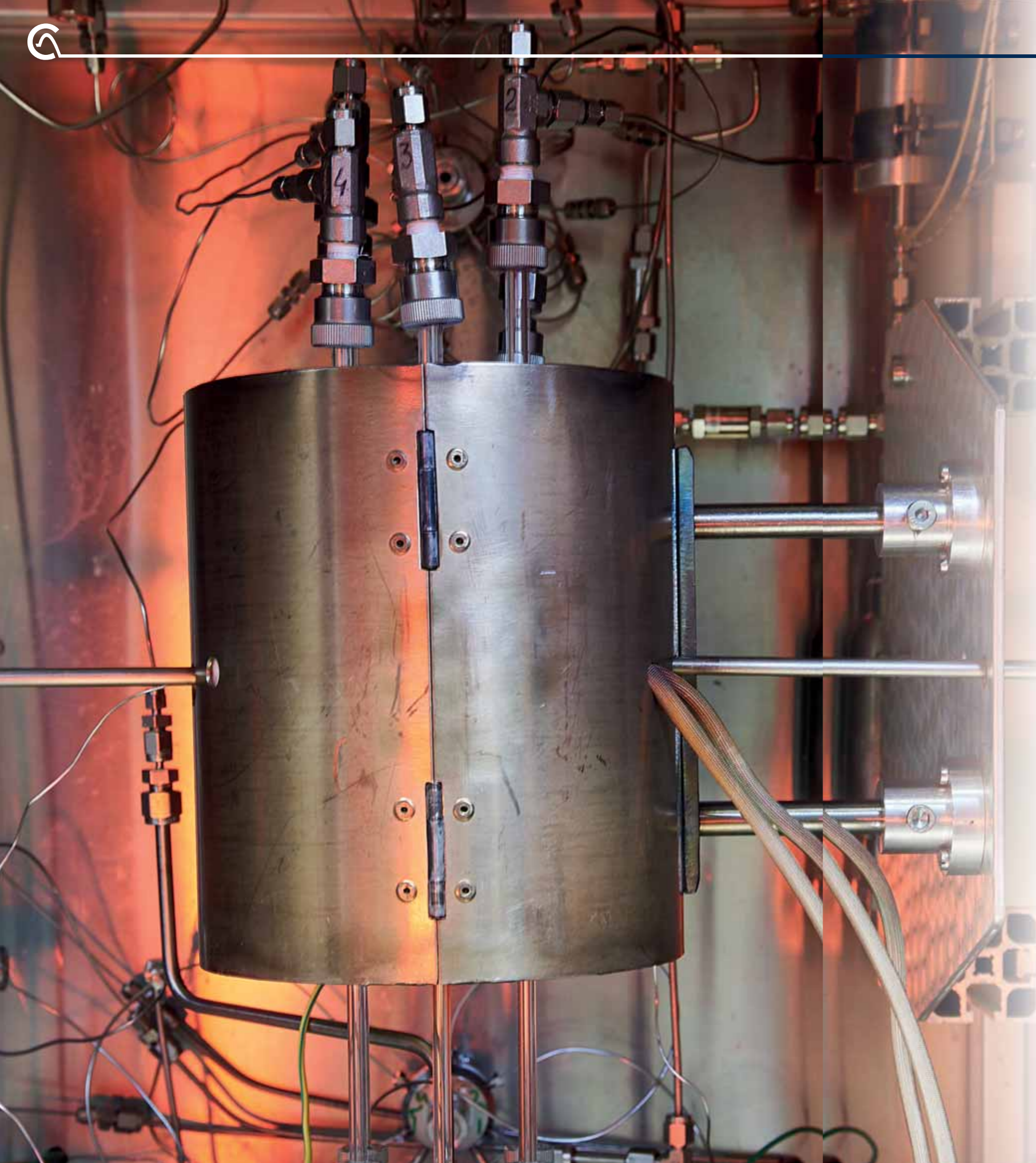
Für die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Leibniz-Instituts für Katalyse steht als übergreifendes Ziel die Beantwortung anspruchsvoller wissenschaftlicher Fragen und gesellschaftlich relevanter Probleme im Vordergrund ihrer Forschungstätigkeit.

¹Die Einrichtungen, die sich in der Leibniz-Gemeinschaft zusammengeschlossen haben, werden von Bund und Ländern wegen ihrer überregionalen Bedeutung und eines gesamtstaatlichen wissenschaftspolitischen Interesses gemeinsam gefördert. Turnusmäßig, spätestens alle sieben Jahre, überprüfen Bund und Länder, ob die Voraussetzungen für die gemeinsame Förderung einer Leibniz-Einrichtung noch erfüllt sind. Wesentliche Grundlage für die Überprüfung in der Gemeinsamen Wissenschaftskonferenz (GWK) ist eine unabhängige Evaluierung. Für die Bewertung einer Einrichtung setzt der Ausschuss Bewertungsgruppen mit unabhängigen, fachlich einschlägigen Sachverständigen ein. Vor diesem Hintergrund besuchte eine Bewertungsgruppe am 1. und 2. Februar 2016 das LIKAT. Der Bewertungsbericht liegt seit November 2016 vor:
https://www.leibniz-gemeinschaft.de/fileadmin/user_upload/downloads/Evaluierung/Senatsstellungennahmen/23.11.16/LIKAT_-_Senatsstellungnahme_23-11-2016_mit_Anlagen.pdf

LIKAT is positioned at the interface where basic research meets applications. Supplementing the work of universities and of the Max Planck Society, the institute defines the point of emphasis in its assignments as being the basic-research environment close to specific applications, fostering industrial conversions that put the knowledge gained into practical use. In strategic terms, the aim is, firstly, to contribute in co-determining the path of development taken by relevant catalysis research for business areas with future growth prospects, and secondly it is to promote catalysis applications in these areas. In this context, new insights and procedures are of interest in the life sciences, in sustainable chemical-based production processes and in the sectors of materials and energy. Each year, it is a specific goal of the institute's scientists to achieve the transfer of at least two catalysts, or respectively of two catalytic processes, to the industrial pilot-production stage. The institute aims both to avoid a one-sidedness of focus and also to increase the chances of attaining its stated ambitious goals - this is why, alongside important longer-term framework agreements with several industrial partners, there are also 30-40 cooperation projects in progress annually at the institute, with companies from the most diverse areas of private business.

The overarching goal at the forefront of the research work by the employees of the Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock) is to find answers, both to challenging scientific questions and also to problems relevant to society.

²The institutions that came together to form the Leibniz Society are jointly funded by the individual Länder (German states) and by Germany's federal government. This is due both to their trans-regional significance and their interest value for science policy at nationwide level. At intervals of no more than seven years, the federal government and the individual Länder conduct a check that the preconditions remain fulfilled for a Leibniz institution to be jointly funded. An essential basis for this process of scrutiny in the Joint Science Conference is an independent evaluation. For an institute to be assessed, the committee uses the services of evaluation groups, with independent specialists that have suitable subject-area expertise. It was against this background that an assessment group visited the Leibniz Institute of Catalysis at the University of Rostock (LIKAT Rostock) on 1 and 2 February 2016. The Assessment Report has been available since November 2016:
https://www.leibniz-gemeinschaft.de/fileadmin/user_upload/downloads/Evaluierung/Senatsstellungennahmen/23.11.16/LIKAT_-_Senatsstellungnahme_23-11-2016_mit_Anlagen.pdf



Forschungsprofil

Katalyse ist die Wissenschaft von der Beschleunigung chemischer Elementarprozesse. Durch die Anwendung leistungsfähiger Katalysatoren laufen chemische Reaktionen unter Erhöhung der Ausbeute, Vermeidung von Nebenprodukten und Senkung des spezifischen Energiebedarfs ressourcenschonend ab. Die globale Forderung nach einer effizienten Nutzung aller Ressourcen ist nur mit einer effizienten Katalysatorforschung möglich. Schon gegenwärtig durchlaufen vier von fünf chemischen Produkten bei ihrer Herstellung einen Katalysezyklus. So stellt die Katalyse eine Querschnittswissenschaft dar, die dazu beiträgt, Lösungen für die wesentlichen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts zu finden. Zu ihrer Weiterentwicklung ist das interdisziplinäre Zusammenwirken der Anorganischen, Organischen und Technischen Chemie, der Nanowissenschaften, der Physikalischen Chemie und der Verfahrenstechnik notwendig. In zunehmendem Maße findet man katalytische Anwendungen neben dem Einsatz in der Chemie auch in den Lebenswissenschaften und zur Energieversorgung sowie beim Klima- und Umweltschutz. Hauptziele der wissenschaftlichen Arbeiten des LIKAT sind die Gewinnung neuer Erkenntnisse in der Katalysatorforschung und deren Anwendung bis hin zu technischen Umsetzungen. Die Entwicklung einer relevanten Katalysatorforschung für zukunftsorientierte Wirtschaftsbereiche zu bestimmen und neue Katalyse-Anwendungen in diesen Bereichen zu realisieren, sind die strategischen Ziele des LIKAT. Das Leibniz-Institut für Katalyse eines der größten öffentlich geförderten europäischen Forschungsinstitute im Bereich der angewandten Katalyse. Seine Expertisen sind sowohl methodisch als auch stofflich ausgerichtet. Folgende Programmschwerpunkte bestimmen die Forschungstätigkeit am Institut:

- Angewandte nachhaltige Katalyseprozesse
- Innovative Methoden und Technologien der Katalyse
- Spezielle (metall)organische Synthesen und Katalysen

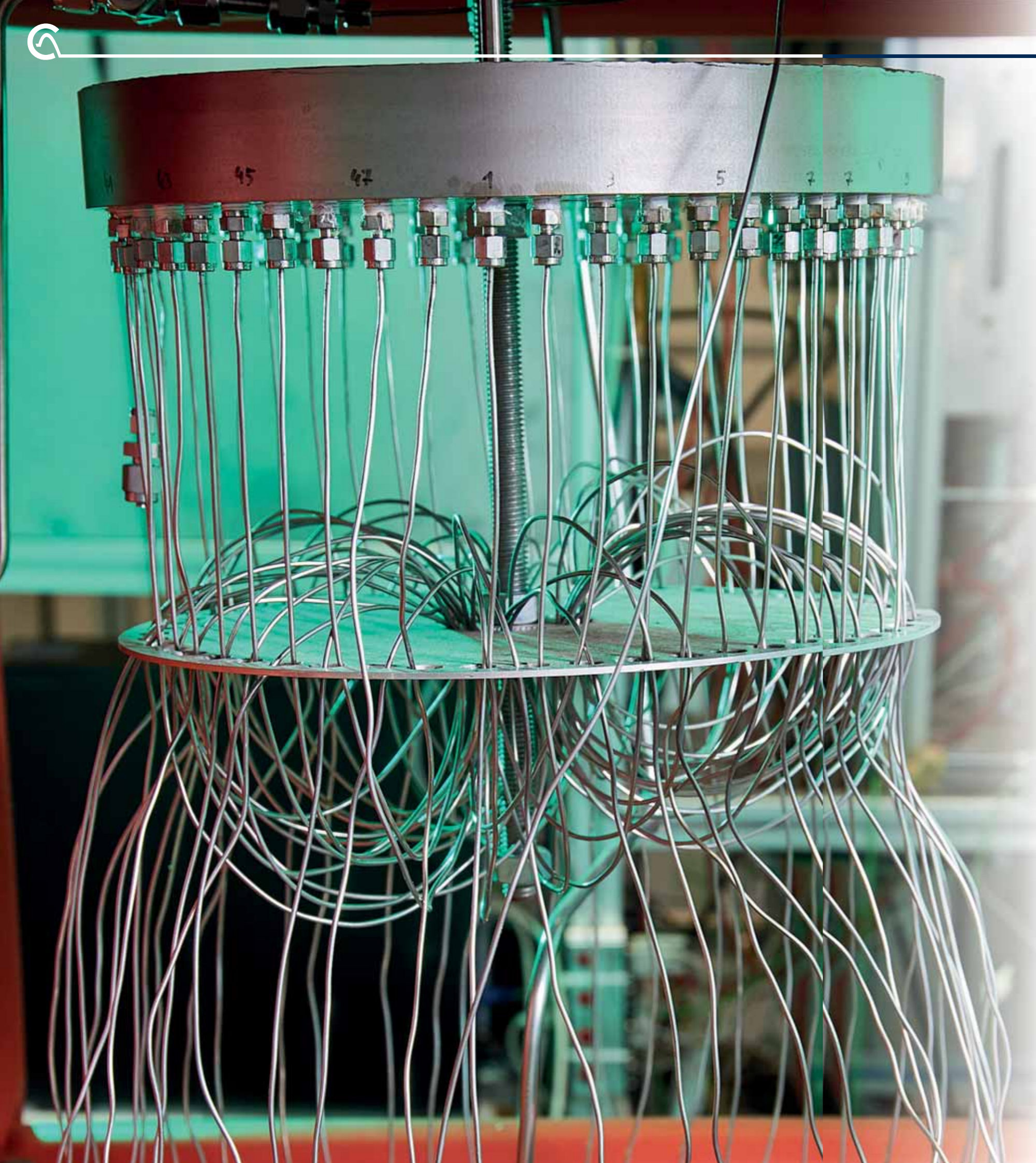
Research Profile

Catalysis is the science of the acceleration of chemical elementary processes. By using high-performance catalysts, chemical reactions take place in a way which spares resources, increasing the yield, avoiding by-products and reducing the specific energy requirement. It is only possible to meet the global demand for an efficient use of all resources by making use of efficient catalysis research. Already, four out of five chemical products undergo a cycle of catalysis during their manufacture. Thus catalysis acts as a science spanning across a range of disciplines, contributing to the process of finding solutions for the fundamental challenges of the 21st century. For this science to develop further, there is a need for an interdisciplinary collaboration between inorganic, organic and technical chemistry, the nanosciences, physical chemistry and process technology. To an increasing degree, applications of catalysis – apart from their use in chemistry – are also to be found in the life sciences and in the sourcing of energy, as well as in the protection of the environment.

The main objectives of LIKAT's scientific projects range from the acquisition of new knowledge in catalysis research (and its applications) to technical utilisation of such new knowledge. The strategic goals of LIKAT are to define and shape the development of relevant catalysis research for areas of economic activity which hold potential for the future, and also to put into effect new catalysis-based applications in these areas.

The Leibniz Institute for Catalysis is one of the largest publicly-funded research institutes in Europe in the area of applied catalysis. Its areas of expertise are arranged both according to the various methods employed and according to the materials being studied. The following points of emphasis in the programme define the institute's research activity:

- Applied sustainable processes of catalysis
- Innovative methods and technologies for catalysis
- Special (metal)organic syntheses and catalyses



Historie

65 Jahre Katalyse-„Know How“ bildet die Basis des Leibniz-Instituts für Katalyse e.V. an der Universität Rostock (LIKAT). Im Jahr 1952 gründeten die Rostocker Professoren Günther Rienäcker (Anorganische Chemie) und Wolfgang Langenbeck (Organische Chemie) mit dem Institut für Katalysenforschung in Rostock das erste ausschließlich der Katalyse gewidmete Forschungsinstitut in Europa. 1959 trennten sich die Wege der verschiedenen Bereiche der Katalysenforschung für annähernd 50 Jahre. Die homogene – metallorganisch geprägte - Katalyse verblieb mit Wolfgang Langenbeck in Rostock und bildete das Institut für Organische Katalysenforschung. Die heterogene Katalyse mit Günther Rienäcker zog nach Berlin um und wurde zum Institut für Anorganische Katalysenforschung. Beide Institute wurden später Teil der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (AdW), die 1991 als Folge der Wiedervereinigung aufgelöst wurde. Mit der Schaffung des Zentrums für Heterogene Katalyse wurde die Katalysenforschung 1992 in Berlin neu institutionalisiert. Zwei Jahre später ging aus diesem Zentrum und drei weiteren Chemiezentren das Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof (ACA) hervor. Das Rostocker Katalyseinstitut wurde nach Schließung der AdW ein Landesforschungsinstitut von Mecklenburg-Vorpommern. Von 1992 – 1997 trug die Max-Planck-Gesellschaft durch die Einrichtung zweier Arbeitsgruppen – „Komplekatalyse“ und „Asymmetrische Katalyse“ – im Rostocker Institut erheblich zur Stabilisierung und Modernisierung der Einrichtung bei. Seit Mitte 1998 leitet Professor Matthias Beller das Rostocker Katalyseinstitut. Nach einer sehr positiven Evaluierung der Forschungsarbeiten durch den Wissenschaftsrat war die Aufnahme des Instituts für Organische Katalysenforschung (IFOK) in die Leibniz-Gemeinschaft zum 01. Januar 2003 Ausdruck einer erfolgreichen Entwicklung. Am 06. Dezember 2005 erfolgte die Eintragung des Leibniz-Instituts für Katalyse e. V. an der Universität Rostock (LIKAT Rostock) beim Amtsgericht Rostock, die Fusion von IfOK und ACA wurde (rückwirkend ab 01. Juli 2005) rechtskräftig. Als An-Institut der Universität Rostock hat das LIKAT die Rechtsform eines eingetragenen Vereins mit den Organen Mitgliederversammlung, Kuratorium und Wissenschaftlicher Beirat. Obwohl das Institut seit der Gründung im Jahre 1952 durch Langenbeck und Rienäcker vielfältige institutionelle Veränderungen durchlaufen hat, besteht der Hauptanspruch der beiden Gründer bis heute, den Transfer von Ergebnissen der Grundlagenforschung zu chemischen Produkten oder Prozessen mit Anwendungsrelevanz zu betreiben.

History

65 years of catalysis 'know how' forms the basis of the Leibniz Institute for Catalysis at the University of Rostock (LIKAT). In 1952, the Rostock Professors Günther Rienäcker (Inorganic Chemistry) and Wolfgang Langenbeck (Organic Chemistry) founded the Research Institute for Catalysis in Rostock, the first institute in Europe devoted exclusively to catalysis research. In 1959, these two areas of catalysis research parted ways for what would be nearly 50 years. Homogeneous, i.e., organometallic, catalysis remained with Wolfgang Langenbeck in Rostock and led to the creation of the Institute for Organic Catalysis Research. Heterogeneous catalysis moved with Günther Rienäcker to Berlin and became the focus of the Institute of Inorganic Catalysis Research. Both institutes were later part of the German Academy of Sciences in Berlin (AdW: Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin), which was dissolved in 1991 as a result of the country's reunification. With the creation of the Center for Heterogeneous Catalysis in 1992 in Berlin, catalysis research was once again institutionalized. Two years later this center joined with three other chemistry centers as the Institute for Applied Chemistry Berlin-Adlershof (ACA). The Rostock Catalysis Institute became a national research institute of Mecklenburg-Western Pomerania after the closure of the Academy of Sciences. From 1992 to 1997, the Max Planck Society, through the establishment of two working groups, 'Complex Catalysis' and 'Asymmetric Catalysis', contributed significantly to the stabilization and modernization of the Rostock Institute. Since mid-1998, Professor Matthias Beller has directed the Institute of Catalysis in Rostock. After a very positive evaluation of the institute's research by the German Council of Science and Humanities (WR - Wissenschaftsrat), its acceptance as a member of the Leibniz Association, as the Institute of Organic Catalysis Research (IfOK), on 01 January 2003, was successfully completed. On 06 December 2005, with the registration of the Leibniz Institute for Catalysis at the University of Rostock (LIKAT Rostock) at the District Court of Rostock, the merger of the IfOK and the ACA (retroactively from July 01, 2005) was legally recognized. As an affiliated institute of the University of Rostock, LIKAT has the legal form of a registered association and as such includes a general membership meeting, a Board of Trustees, and a Scientific Advisory Council. Although LIKAT has gone through many institutional changes since its founding in 1952 by Langenbeck and Rienäcker, the main objective of the two founders, to promote the transfer of relevant basic research results for use in the development of chemical products or processes, has been preserved.

Angewandte Homogenkatalyse

Applied Homogeneous Catalysis



Prof. Dr. Matthias Beller

Bereichsleiter, Direktor

Tel.: +49 381 1281-113

Fax: +49 381 1281-5000

matthias.beller@catalysis.de

Der Forschungsbereich im Überblick

Im Forschungsbereich „Angewandte Homogenkatalyse“ werden schwerpunktmäßig angewandte Aspekte der Katalyse untersucht. Ziel der Forschungsarbeiten ist die Entwicklung neuer, umweltfreundlicher Katalysatoren und deren Überführung in die Privatwirtschaft.

Während des Berichtszeitraums wurden im Forschungsbereich die Themen „Katalyse für Feinchemikalien“, „Nachhaltige Redoxkatalyse“, „Katalyse für Energietechnologien“ sowie „Katalytische Prozesse für organische Bulkchemikalien“ untersucht. Basierend auf einer angepassten Organisationsstruktur und den sich daraus ergebenden Synergien, wurden im FB neue Konzepte erarbeitet, die eine Brücke von der molekular-definierten Chemie hin zu heterogenen Nanopartikeln bilden. Mit Unterstützung anderer FB (Brückner bzw. de Vries) sowie auf Basis der vorhandenen Infrastruktur zur Charakterisierung werden zunehmend auch nano-strukturierte Katalysatormaterialien im Forschungsbereich präpariert und für Redoxreaktionen und Energieanwendungen erfolgreich eingesetzt.

Daneben beschäftigte sich im Forschungsbereich „Angewandte Homogenkatalyse“ die Gruppe von Haijun Jiao mit verschiedenen Aspekten der Theorie der Katalyse (Modelling). Sie arbeitet bereichsübergreifend für alle Forschungsgruppen des LIKAT.

Spezifische Transformationen, die im FB Beller untersucht werden, sind u.a. katalytische Funktionalisierungen von Arylhalogeniden zu aromatischen Aminen, arylierten Olefinen, Benzaldehyden, Benzoesäurederivaten, Benzonitrilen und ähnlichen Produkten. Die dabei im Forschungsbereich entwickelten Metall-Komplexe und Liganden (z.B. Palladacyclen, Adamantylphosphane, Arylheteroarylphosphane) stellen heute in vielen Fällen „State-of-the-Art-Katalysatoren“ dar, die weltweit von anderen Forschungsgruppen für verschiedenste Kupplungsreaktionen mit Erfolg angewendet werden und auch bereits technisch eingesetzt wurden. Ein wissenschaftliches Highlight des vergangenen Jahres war die Entwicklung eines neuen chemoselektiven Ni-katalysierten Kupplungsprozesses, der von Bayer im to-Maßstab technisch umgesetzt wurde. Neben Katalysatorentwicklungen auf Basis Palladium, Kupfer und Nickel wurden auch methodische Entwicklungen vorangetrieben. Ein weiterer Schwerpunkt der letzten Jahre ist die Entwicklung von Aryl-X Carbonylierungen aber auch Olefinreaktionen mit CO-Ersatzstoffen wie Formaldehyd und Kohlendioxid.

Metallkomplextkatalysierte Redox-Reaktionen sind bedeutende Reaktionen, die auch in der chemischen Industrie genutzt werden. Im Rahmen der Entwicklung nachhaltiger chemischer

An Overview of the Department's Activities

In the research area of 'Applied Homogeneous Catalysis', the emphasis is on examination of applied aspects of catalysis. The research work's aim is to develop new, environmentally-friendly catalysts and to transfer them into private-sector use.

During the reporting period, this research area studied the following topics: 'catalysis for fine chemicals', 'sustainable redox catalysis', 'catalysis for energy technologies' and 'catalytic processes for organic bulk chemicals'. Based on an adapted organisational structure and the resulting synergies, this research area drew up new concepts, building a bridge that connects molecularly-defined chemistry to heterogeneous nanoparticles. Supported by other research areas (Brückner or de Vries respectively) and also taking the existing infrastructure for characterisation as the basis, nano-structured catalyst materials are also being prepared, to an increasing extent; they are also being used successfully for redox reactions and energy applications.

Alongside this, Haijun Jiao's group in the 'applied homogeneous catalysis' research area concerned itself with various aspects of the 'theory of catalysis' (modelling). This group spans all internal organisational boundaries, working for all the research groups of the Institute of Catalysis.

Specific transformations examined in the Beller research area include (among others) catalytic functionalisations of aryl halides to form aromatic amines, arylated olefins, benzaldehydes, benzoic-acid derivatives, benzonitriles and similar products. In many cases, the resulting metal complexes and ligands, developed in this research area (e.g. palladacycles, adamantyl phosphanes and aryl-heteroaryl phosphanes), now serve as state-of-the-art catalysts. They are used successfully worldwide by other research groups for the most diverse range of coupling reactions, also being used in industrial-scale projects. A scientific highlight of the past year was the development of a new chemoselective nickel-catalysed coupling process; Bayer applied this in an industrial process (order of magnitude: tonnes). Alongside catalyst developments based on palladium, copper and nickel respectively, there were also advances regarding methodological developments. A further point of emphasis in recent years has been the development of Aryl-X carbonylations, but also olefin reactions with CO substitutes, such as formaldehyde and carbon dioxide.

Metal-complex-catalysed redox reactions are significant reactions also used in the private-sector chemical industry. In the context of chemical-related 'sustainable development', the primary goal in this area's research efforts is to use environmentally-



Verfahren („sustainable development“) ist der Einsatz von umweltfreundlichen und kostengünstigen Reduktions- und Oxidationsmitteln primäres Ziel der Forschungsbemühungen des Bereiches. Die Arbeiten der letzten Jahre konzentrieren sich hier auf die Entwicklung von katalytischen Reduktionen mit Wasserstoff. So konnten neuartige homogene (Eisen- und Mangan-Pincer-Komplexe) als auch heterogene (Fe- und Co-Nanopartikel) Katalysatoren hergestellt werden, die eine Aktivierung von Wasserstoff bei Raumtemperatur erlauben. Daneben wurden in Kooperation mit Industrieunternehmen (Transfer)Hydrierungen mittels Eisen-basierten Katalysatoren entwickelt. Bemerkenswerterweise wird bei diesen Reaktionen eine Vielzahl anderer reduzierbarer funktioneller Gruppen problemlos toleriert. Darüber hinaus wurden katalytische Reduktionen von Nitro- und Carbonsäurederivaten mit homogenen und heterogenen Eisen-, Cobalt- und Ruthenium-Katalysatoren betrieben.

Im Rahmen der Nutzung von katalytischen Reaktionen für Energietechnologien wurde besonders die photokatalytische Reduktion von Kohlendioxid und die Erzeugung von Wasserstoff aus Alkoholen (Methanol) und Ameisensäure intensiver beforscht. Einen Schwerpunkt stellt dabei die Entwicklung effizienter „Nicht-Edelmetall-Katalysatoren“ für solche Reaktionen dar. In Kooperationen mit anderen FBs des LIKAT und der Universität Rostock werden auch grundlegende mechanistische Untersuchungen zu photokatalytischen Wasserspaltungssystemen durchgeführt.

In der Gruppe „Organische Großchemikalien“ werden in Kooperation mit industriellen Partnern verbesserte Prozesse für Funktionalisierungen von großtechnisch hergestellten Olefinmischungen und für die Veredelung von Kohlendioxid entwickelt. In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, technische Olefinmischungen mit bisher unbekanntem Selektivitäten zum gewünschten Carbonylierungsprodukt umzusetzen. Eine Pilotanlage wurde dazu in 2016 realisiert.

2015/2016 sind unter Mitwirkung von Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Forschungsbereichs 218 wissenschaftliche Veröffentlichungen erschienen. Nach einer Statistik von Wiley-VCH (2015) hat die Forschungsgruppe weltweit in den letzten Jahren die meisten Arbeiten in dem führenden Chemiejournal „Angewandte Chemie“ publiziert.

Aufbauend auf o.g. Arbeiten wurden weitere Katalysatoren bzw. Verfahren in die Industrie überführt: Evonik Performance Materials GmbH / Marl: Miniplant – Katalysatorsystem auf Basis Palladium zur Carbonylierung olefinischer Rohstoffströme (Plan 100.000 t/Jahr Anlage); Evonik Performance Materials GmbH / Marl: Miniplantanlage – Katalysatorsystem auf Basis Ruthenium zur Hydroformylierung olefinischer Rohstoffströme (Plan 100.000 t/Jahr Anlage) (unter Beteiligung des Bereichs Börner); Evonik Performance Materials GmbH / Marl: Miniplant – Katalysatorsystem auf Basis Iridium zur Hydroformylierung olefinischer Rohstoffströme (Plan 100.000 t/Jahr Anlage); Bayer CropScience AG / Monheim: Kupplung von Chloraromaten – Verfahren zur metallkatalysierten Funktionalisierung (Multi t/Jahr Anlage)

friendly, competitively-priced reducing agents and oxidants. The efforts in recent years have concentrated on developing catalytic reductions with hydrogen. Accordingly, new kinds of catalysts were successfully produced, both homogeneous ones (iron pincer complexes and manganese pincer complexes) and heterogeneous ones (iron nanoparticles and cobalt nanoparticles); these permit hydrogen to be activated at room temperature. Alongside this, (transfer) hydrogenations were developed in cooperation with industrial companies, by means of iron-based catalysts. Remarkably, in the context of these reactions numerous other reducible functional groups can be tolerated without problems. Catalytic reduction processes were also conducted on nitro derivatives and carboxylic-acid derivatives, with homogeneous and heterogeneous iron, cobalt and ruthenium catalysts respectively. As part of use of catalytic reactions for energy technologies, there was (in particular) more intensive research on the photocatalytic reduction of carbon dioxide and also on production of hydrogen from alcohols (methanol) and formic acid. A point of emphasis in this is to develop efficient ‘non-precious-metal catalysts’ for such reactions. Fundamental mechanistic examinations are also being conducted on photocatalytic water-splitting systems, in cooperations with other Institute of Catalysis research areas and also the University of Rostock.

In the ‘Organic Bulk Chemicals’, group, based on cooperation with partners from industry, improved processes are being developed, both for functionalisations of olefin mixtures manufactured in large-scale industrial processes and for refinement of carbon dioxide. The studies proved able to show that it is possible to produce olefin mixtures on an industrial scale, with previously unknown selectivities to the desired carbonylation products. A pilot facility was established for this in 2016.

The 2015/2016 period has brought publication of 218 scientific works involving Institute of Catalysis staff members. In recent years, according to statistics from Wiley-VCH (2015), worldwide this research group has had the most works published in the leading applied-chemistry journal ‘Angewandte Chemie International Edition’.

Building upon the works referred to above, additional catalysts and/or procedures respectively were transferred into private-sector industrial use: Evonik Performance Materials GmbH / Marl: miniplant – palladium-based catalyst system for carbonylation of olefin raw-material flows (plan: 100,000 t/year facility); Evonik Performance Materials GmbH / Marl: mini-facility – ruthenium-based catalyst system for the hydroformylation of olefin raw-material flows (plan: 100,000 t/year facility) (involving the Börner research area); Evonik Performance Materials GmbH / Marl: mini-facility – iridium-based catalyst system for the hydroformylation of olefin raw-material flows (plan: 100,000 t/year unit); Bayer CropScience AG / Monheim: coupling of chlorine aromates – procedure for metal-catalysed functionalisation (facility producing many tonnes per year).



Literatur (Auswahl)

- [1] F. Chen, A.-E. Surkus, L. He, M.-M. Pohl, J. Radnik, C. Topf, K. Junge, M. Beller, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2015**, *137*, 11718-11724. Selective Catalytic Hydrogenation of Heteroarenes with N-Graphene-Modified Cobalt Nanoparticles (Co₃O₄-Co/NGr@α-Al₂O₃).
- [2] X. Cui, Y. Li, S. Bachmann, M. Scalone, A.-E. Surkus, K. Junge, C. Topf, M. Beller, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2015**, *137*, 10652-10658. Synthesis and Characterization of Iron-Nitrogen-Doped Graphene/Core-Shell Catalysts: Efficient Oxidative Dehydrogenation of N-Heterocycles.
- [3] S. Das, Y. Li, C. Bornschein, S. Pisiewicz, K. Kiersch, D. Michalik, F. Gallou, K. Junge, M. Beller, *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION* **2015**, *54*, 12389-12393. Selective Rhodium-Catalyzed Reduction of Tertiary Amides in Amino Acid Esters and Peptides.
- [4] K. Dong, X. Fang, R. Jackstell, G. Laurency, Y. Li, M. Beller, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2015**, *137*, 6053-6058. Rh(I)-Catalyzed Hydroamidation of Olefins via Selective Activation of N-H Bonds in Aliphatic Amines.
- [5] L. He, K. Natte, J. Rabeah, C. Taeschler, H. Neumann, A. Brueckner, M. Beller, *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION* **2015**, *54*, 4320-4324. Heterogeneous Platinum-Catalyzed C-H Perfluoroalkylation of Arenes and Heteroarenes.
- [6] Y. Li, C. Topf, X. Cui, K. Junge, M. Beller, *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION* **2015**, *54*, 5196-5200. Lewis Acid Promoted Ruthenium(II)-Catalyzed Etherifications by Selective Hydrogenation of Carboxylic Acids/ Esters.
- [7] J. Liu, Q. Liu, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2015**, *137*, 8556-8563. Ligand-Controlled Palladium-Catalyzed Alkoxy-carbonylation of Allenes: Regioselective Synthesis of α,β- and β,γ-Unsaturated Esters.
- [8] Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, *NATURE COMMUNICATIONS* **2015**, 5933. Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis.
- [9] Q. Liu, K. Yuan, P.-B. Arockiam, R. Franke, H. Doucet, R. Jackstell, M. Beller, *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION* **2015**, *54*, 4493-4497. Regioselective Pd-Catalyzed Methoxycarbonylation of Alkenes Using both Paraformaldehyde and Methanol as CO Surrogates.
- [10] I. Sorribes, J. R. Cabrero-Antonino, C. Vicent, K. Junge, M. Beller, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2015**, *137*, 13580-13587. Catalytic N-Alkylation of Amines Using Carboxylic Acids and Molecular Hydrogen.
- [11] E. Alberico, A. J. J. Lennox, L. K. Vogt, H. Jiao, W. Baumann, H.-J. Drexler, M. Nielsen, A. Spannenberg, M. P. Checinski, H. Junge, M. Beller, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2016**, *138*, 14890-14904. Unravelling the Mechanism of Basic Aqueous Methanol Dehydrogenation Catalyzed by Ru-PNP Pincer Complexes.
- [12] J. R. Cabrero-Antonino, E. Alberico, K. Junge, H. Junge, M. Beller, *CHEMICAL SCIENCE* **2016**, *7*, 3432-3442. Towards a general ruthenium-catalyzed hydrogenation of secondary and tertiary amides to amines.
- [13] J. R. Cabrero-Antonino, I. Sorribes, K. Junge, M. Beller, *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION* **2016**, *55*, 387-391. Selective Ruthenium-Catalyzed Reductive Alkoxylation and Amination of Cyclic Imides.
- [14] F. Chen, C. Topf, J. Radnik, C. Kreyenschulte, H. Lund, M. Schneider, A.-E. Surkus, L. He, K. Junge, M. Beller, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2016**, *138*, 8781-8788. Stable and Inert Cobalt Catalysts for Highly Selective and Practical Hydrogenation of C≡N and C=O Bonds.
- [15] X. Cui, A.-E. Surkus, K. Junge, C. Topf, J. Radnik, C. Kreyenschulte, M. Beller, *NATURE COMMUNICATIONS* **2016**, *7*, 11326. Highly selective hydrogenation of arenes using nanostructured ruthenium catalysts modified with a carbon-nitrogen matrix.
- [16] K. Dong, S. Elangovan, R. Sang, A. Spannenberg, R. Jackstell, K. Junge, Y. Li, M. Beller, *NATURE COMMUNICATIONS* **2016**, *7*, 12075. Selective catalytic two-step process for ethylene glycol from carbon monoxide.
- [17] S. Elangovan, M. Garbe, H. Jiao, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION* **2016**, *55*, 15364-15368. Hydrogenation of Esters to Alcohols Catalyzed by Defined Manganese Pincer Complexes.
- [18] S. Elangovan, J. Neumann, J.-B. Sortais, K. Junge, C. Darcel, M. Beller, *NATURE COMMUNICATIONS* **2016**, *7*, 12641. Efficient and selective N-alkylation of amines with alcohols catalysed by manganese pincer complexes.
- [19] S. Elangovan, C. Topf, S. Fischer, H. Jiao, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, K. Junge, M. Beller, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2016**, *138*, 8809-8814. Selective Catalytic Hydrogenations of Nitriles, Ketones, and Aldehydes by Well-Defined Manganese Pincer Complexes.
- [20] H. Li, K. Dong, H. Jiao, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *NATURE CHEMISTRY* **2016**, *8*, 1159-1166. The scope and mechanism of palladium-catalysed Markovnikov alkoxy-carbonylation of alkenes.
- [21] D. Mellmann, P. Sponholz, H. Junge, M. Beller, *CHEMICAL SOCIETY REVIEWS* **2016**, *45*, 3954-3988. Formic acid as a hydrogen storage material - development of homogeneous catalysts for selective hydrogen release.



Dr. Ralf Jackstell

Themenleiter

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

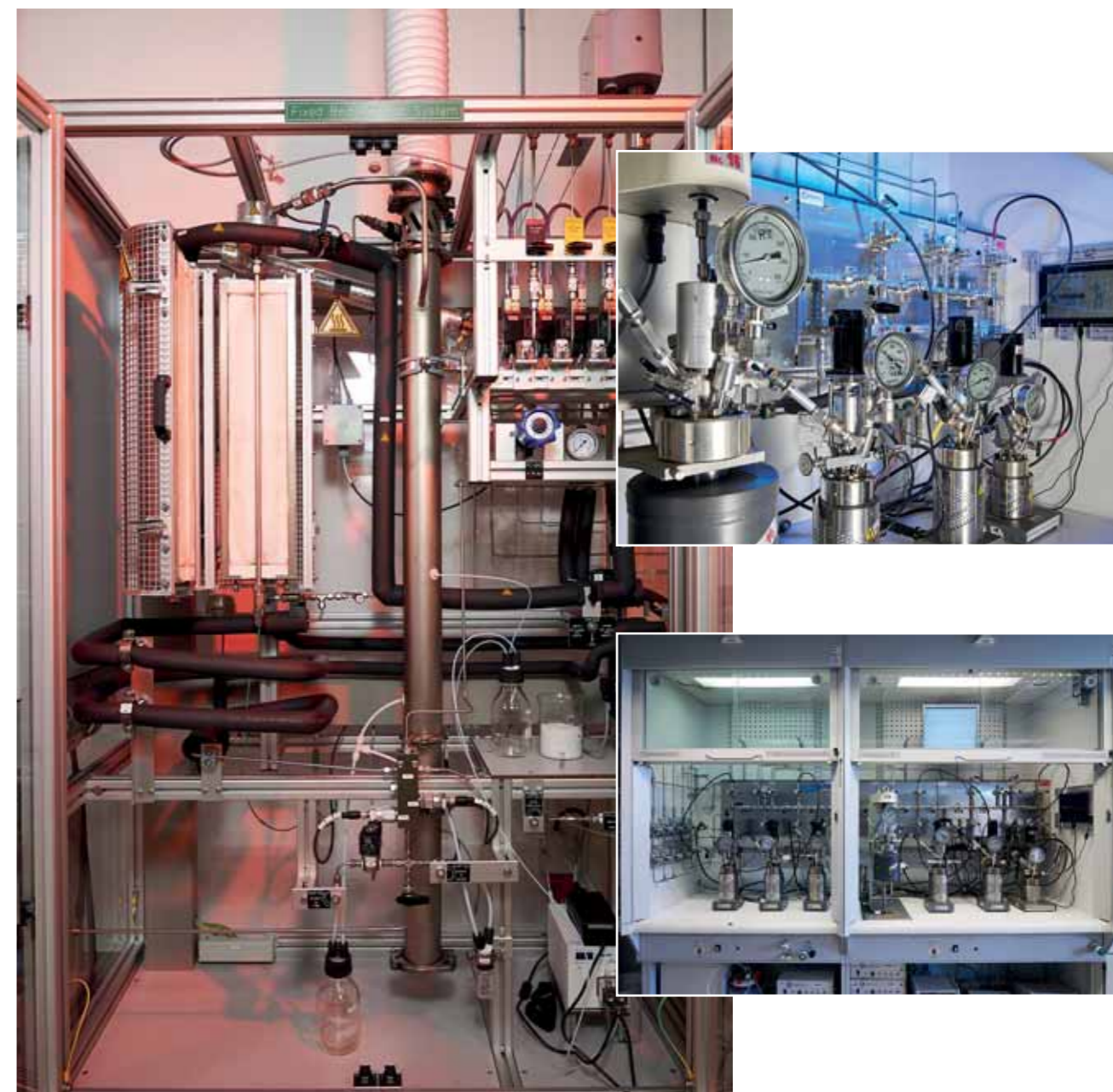
Kooperationspartner

 Prof. R. Franke, Evonik PI, AI
 Dr. Sarim Dastgir, Universität Doha
 Prof. T. Skrypstrup, Aarhus University
 Dr. V. Brüser, INP Greifswald
 Dr. B. Al-Shihi, Universität Oman

Organische Großchemikalien Organic Bulk Chemicals

Wir fokussieren sowohl von den Ausgangsmaterialien als auch von den Produkten auf Stoffe, die im großen Maßstab verfügbar sind bzw. benötigt werden. Außerdem werden alternative Feedstocks wie z.B. Kohlendioxid^[4,5] oder Olefinmischungen^[1, 11] als potentielle Ausgangsstoffe untersucht. Edelmetallgestützte als auch edelmetallfreie homogenkatalytische Reaktionen zählen hier zu den modernen Schlüsseltechnologien. Deshalb gehört die Entwicklung, Synthese und Testung neuer homogener Katalysatoren für unterschiedliche Reaktionen zu unserem Hauptaufgabenfeld. Außerdem gilt unser Focus der Substitution teurer Edelmetalle wie Rhodium durch alternative billigere Metalle wie Ruthenium zu unserem Aufgabenfeld. Kürzer- und -längerkettige Aldehyde, Alkohole, Amine und Ester sind hier die Zielprodukte. Deren Anwendung liegt hauptsächlich in der Synthese von Weichmachern für Kunststoffe und Polymerbausteinen. Edelmetallfreie Systeme in Hydrierreaktionen sind permanent Gegenstand unserer Arbeiten^[2, 3, 5]. Weiterhin beschäftigen wir uns mit der Verwendung von CO₂ als Baustein für potentielle Polymerbausteine^[12]. Permanente Aufgabenstellung ist weiterhin die Entwicklung neuer, patentfreier Ligandklassen^[9] und deren Anwendung in z. B. palladiumkatalysierten Alkoxy-carbonylierungen von sterisch anspruchsvollen Olefinen und Allenen zu Estern.^[8, 9, 11] Auf der Suche nach alternativen Produkten richtet sich unser Interesse aktuell auch auf die Synthese von erstmals nun zugänglichen Markovnikov Carbonylierungsprodukten^[10].

We are focusing on both the starting materials and the products on large-scale and available materials. In addition, alternative feedstocks, e.g. Carbon dioxide^[4, 5] or olefin mixtures^[1, 11] as potential starting materials. Precious metal-supported as well as noble metal-free homogeneous catalytic reactions are among the modern key technologies. Therefore, the development, synthesis and testing of new homogeneous catalysts for different reactions belongs to our main task field. In addition, our focus is on replacing expensive precious metals such as rhodium with alternative, cheaper metals such as ruthenium. Short-chain and long-chain aldehydes, alcohols, amines and esters are the target products here. Their application is mainly in the synthesis of plasticizers for polymers and polymer building blocks. Noble metal-free systems in hydrogenation reactions are permanently the subject of our work^[2, 3, 5]. Furthermore, we are concerned with the use of CO₂ as a building block for potential polymer building blocks^[12]. A permanent task is the development of new, patent-free ligand classes^[9] and their application in, for example, palladium-catalyzed alkoxy-carbonylations of sterically demanding olefins and allenenes to form esters.^[8, 9, 11] In the search for alternative products, our interest is currently also focused on the synthesis of Markovnikov carbonylation products, which are now available for the first time^[10].



Literatur

- [1] J. Liu, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *ACS Cat.* **2016**, 6, 907-912
- [2] R. Adam, E. Alberico, W. Baumann, H.J. Drexler, R. Jackstell, H. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22(14), 4991-5002
- [3] R. Adam, C. Bheeter, R. Jackstell, M. Beller, *ChemCatChem* **2016**, 8(7), 1329-1334
- [4] M. Beller, Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, *Nature Comm.* **2015**, 6, 5933
- [5] J. Schneidewind, R. Adam, W. Baumann, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56(7), 1890-1893
- [6] K. Dong, S. Elangovan, R. Sang, A. Spannenberg, R. Jackstell, K. Junge, Y. Li, M. Beller, *Nat. Comm.* **2016**
- [7] J. Liu, H. Li, A. Spannenberg, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55(43), 13544-13548
- [8] J. Liu, Q. Liu, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *Jacs* **2015**, 137(26), 8556-8563
- [9] K. Dong, X. Fang, S. Gülak, R. Franke, A. Spannenberg, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Comm. Accepted* **2016**
- [10] H. Li, K. Dong, H. Jiao, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *Nature Chem.* **2016**, 2016, 8(12), 1159-1166
- [11] K. Dong, Rui Sang, X. Fang, R. Franke, A. Spannenberg, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, accepted
- [12] B. Al-Shihi, M. Sharif, R. Jackstell, S. Dastgir, M. Beller, *Chem.Cat. Chem.* **2017**, 9(4), 542-546,



Dr. Helfried Neumann

Themenleiter

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


Übergangsmetallkatalysierte Synthesen von Feinchemikalien

Transition Metal-Catalyzed Synthesis of Fine Chemicals

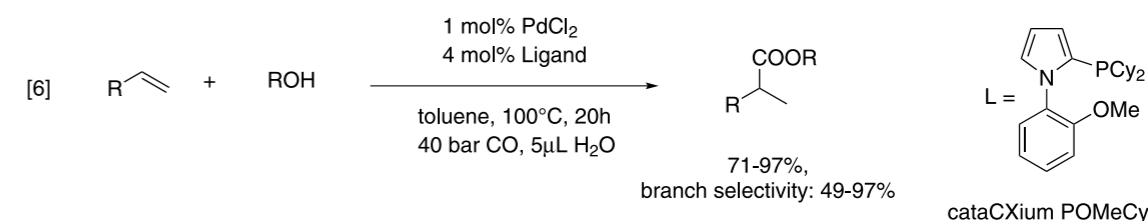
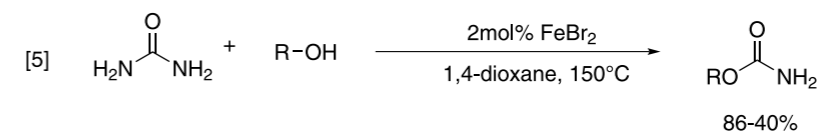
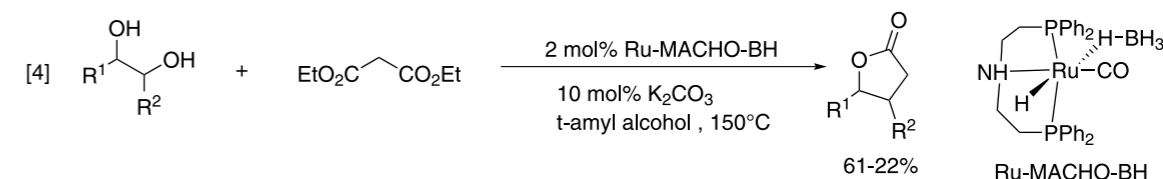
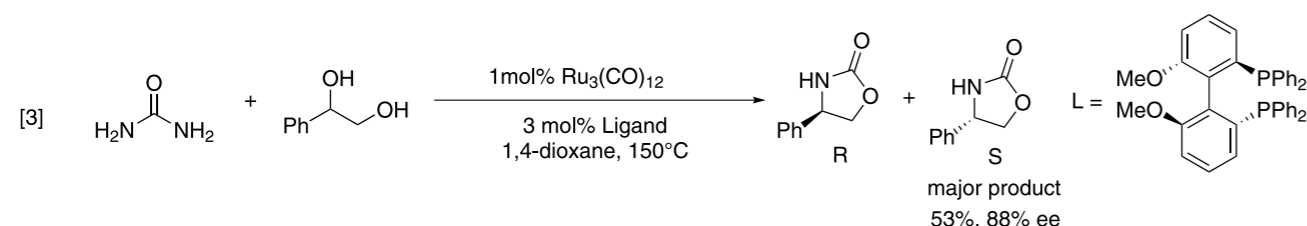
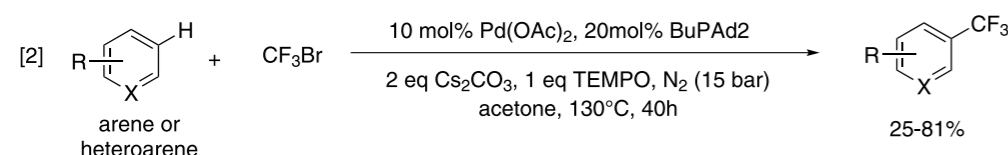
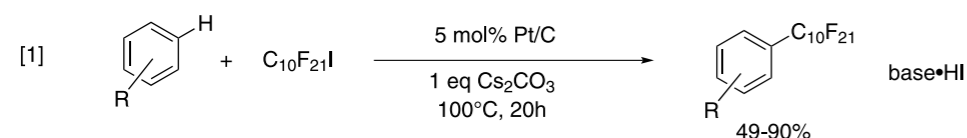
Zielsetzung

Die homogene aber auch in zunehmendem Maße die heterogene Katalyse ist für die Darstellung von Feinchemikalien, Arzneimitteln, Agrochemikalien und speziellen Materialien eine Schlüsseltechnologie geworden. Neben den klassischen Pd-katalysierten Kupplungsreaktionen mit halogenierten Aromaten, lassen sich auch direkt C-H Substitutionen von (Hetero)Aromaten mit geeigneten Katalysatoren durchführen. Ein Ziel ist es, neue homogene und heterogene Katalysatoren für die C-H Trifluormethylierung und Perfluoralkylierung von (Hetero)Aromaten für Agroprodukte und Arzneimitteln zu entwickeln. Ein weiteres wichtiges Forschungsgebiet ist die Darstellung von homogenen und heterogenen Katalysatoren für Wasserstoff-transferreaktionen. Hier werden aus Alkoholen durch Deydrierungen in situ Carbonylverbindungen generiert, die dann zu vielfältigen neuen Produkten reagieren können. Die Alkoxy-carbonylierung von Olefinen zu linearen Estern zählt zu einer der wichtigsten Reaktionen in der chemischen Industrie. Aber auch die Synthese von verzweigten Estern hat große Bedeutung und findet vor allem Anwendung in der Duft- und Geschmacksstoffindustrie. Daher ist es unser Ziel, effiziente und auch selektive Katalysatoren zu entwickeln, mit denen man je nach Anwendung lineare oder verzweigte Ester herstellen kann.



Purpose

The homogeneous and also the heterogeneous catalysis became to a key technology for the synthesis of drugs, agro chemicals and new materials. Besides the meaning of Pd-catalyzed coupling reactions with arene halides, also direct C-H substitution of (hetero)aromates can be carried out by suitable catalysts. One goal is the development of new homogeneous and heterogeneous catalysts for the C-H trifluoromethylation and perfluoroalkylation of (hetero)arenes, since these compounds have a big meaning in agro and drug industry. Another important goal is synthesis of homogeneous and heterogeneous catalysts for hydrogen transfer reactions. Here, starting from alcohols carbonyl compounds are generated in situ, which are allowed to react to new products. The alkoxy-carbonylation of olefins to linear esters is one of most important reaction in the industry. But, also the synthesis of branched esters has a big meaning in the fragrance and flavor industry. Our goal is to find efficient and selective catalysts for synthesizing both linear and branched esters depending on the applications.



Ergebnisse

Wir konnten zeigen, dass die C-H Perfluoralkylierung von elektronenreichen (Hetero)Aromaten mit einem heterogenen Pt/C Katalysator und Perfluoralkyliodiden in Anwesenheit von Base durchgeführt werden kann.^[1] Eine C-H Trifluormethylierung von (Hetero)Aromaten konnte dagegen mit einem homogenen Katalysatorsystem (Pd(OAc)₂/BuPAD₂) und CF₃Br in Anwesenheit von TEMPO und Base entwickelt werden.^[2] Weiter konnten wir erstmals zeigen, dass Wasserstofftransferreaktionen auch enantioselektiv durchgeführt werden können. Bei immerhin 150°C lassen sich Harnstoff und Diolen in einer Ru-katalysierten Wasserstofftransferreaktion zu chiralem 2-Oxazolidinon (88%ee) umsetzen.^[3] Das Reaktionsprinzip der Wasserstoff-transferreaktionen wurde ebenfalls erfolgreich auf die Synthese von γ-Butyrolactone aus Diolen und Malonsäureestern angewendet.^[4] Eine besonders effiziente und elegante Methode Carbamate aus Harnstoff und Alkoholen herzustellen, ist uns mit FeBr₂ als Katalysator in Dioxan bei 150°C gelungen.^[5] Einen wichtigen Beitrag zur Synthese von verzweigten Estern konnten wir ausgehend von 1-Alkenen leisten. Bei geeigneter Wahl des Liganden (cataCXium POMeCy) lassen sich 1-Alkene in einer Pd-katalysierten Alkoxy-carbonylierung zu den entsprechenden verzweigten Estern mit hoher Selektivität umsetzen. Der Ligand L (cataCXium POMeCy) verhindert die Isomerisierung der Doppelbindung zu internen Alkenen und begünstigt die Bildung des thermodynamisch stabileren verzweigten Esters.^[6]

Results

We could demonstrate, that C-H perfluoroalkylation of electron rich (hetero)arenes can be performed by a heterogeneous Pt/C catalyst in the presence of perfluoroalkyliodides and Cs₂CO₃.^[1] In contrast to a C-H trifluoromethylation of (hetero)arenes was successful by using a homogeneous catalyst system (Pd(OAc)₂/BuPAD₂) and CF₃Br in the presence of TEMPO and Cs₂CO₃. Also electron rich arenes give here better yield.^[2] Next, the first time we could show, that hydrogen transfer reactions can be carried out enantioselectively. At temperatures up to 150°C urea and a diols are converted via a Ru-catalyzed hydrogen transfer reaction to a chiral oxazolidin-2-ones with 88% ee.^[3] The approach of hydrogen transfer reaction could also be applied on a reaction of diols and malonates to give γ-butyrolactones.^[4] A particular efficient and elegant method to form carbamates was the conversion of urea and alcohols with simple FeBr₂ as catalyst in dioxane at 150°C.^[5] Further on we were successful in the synthesis of branched esters starting from 1-alkenes. By choosing the right ligand (cataCXium POMeCy) 1-alkenes can be converted in a Pd-catalyzed alkoxy-carbonylation to the corresponding branched esters with high selectivity. The Ligand (cataCXium POMeCy) inhibits the isomerisation of the double bond and favors the thermodynamic more stable branched esters.^[6]

Literatur

- [1] L. He, K. Natte, J. Rabeah, C. Täschler, H. Neumann, A. Brückner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4320-4324.
- [2] K. Natte, R. Jagadeesh, L. He, J. Rabeah, J. Chen, C. Täschler, S. Ellinger, F. Zaragoza, H. Neumann, A. Brückner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2782-2786.
- [3] M. Peña-López, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7826-7830.
- [4] M. Peña-López, H. Neumann, M. Beller, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13082-13085.
- [5] M. Peña-López, H. Neumann, M. Beller, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 865-871.
- [6] H. Li, K. Dong, H. Jiao, H. Neumann, R. Jackstell, M. Beller, *Nature Chemistry* **2016**, *8*, 1159-1166.



Dr. Henrik Junge

Themenleiter

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


Katalyse für Energietechnologien Catalysis for Energy

Katalyse für Energietechnologien

Bei der nachhaltigen Energieversorgung spielen die fluktuierend auftretenden Energieformen Wind und Sonne eine zunehmende Rolle und es sind insbesondere Technologien zu deren Speicherung notwendig. Neben der Erzeugung von Wasserstoff können in einer sogenannten „künstlichen Photosynthese“ unter Nutzung von Kohlendioxid auch kohlenstoffbasierte Energieträger sowie industriell relevante Intermediate wie z.B. Kohlenmonoxid, Ameisensäure, Methanol und Methan hergestellt werden. Diese sind besonders für eine Langzeitspeicherung geeignet und überwiegend mit der bereits vorhandenen Infrastruktur kompatibel.

Erzeugung von Wasserstoff und Kohlendioxid-Reduktion

Im diesem Schwerpunkt wurden die Arbeiten zur photokatalytischen Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser im Rahmen eines durch das Land Mecklenburg-Vorpommern geförderten Projekts sowie zweier DFG-Projekte fortgesetzt. Highlights der Aktivitäten bildeten die Aufklärung der Wirkungsweise von Kupfer-photosensibilisatoren sowie, darauf aufbauend, die Entwicklung einer *in-situ* Methode zu deren Synthese^[1]. Letztere ermöglichte die Testung einer Vielzahl weiterer Liganden mit deutlich reduziertem Aufwand.

Mit der photokatalytischen Kohlendioxid-Reduktion wurde ein neues, aktuelles Thema begonnen. Erste Erfolge waren hier der Einsatz eines Katalysatorsystems, bestehend aus einem Iridium-Photosensibilisator und einem Ruthenium-Katalysator zur Ameisensäuresynthese mit 80%iger Selektivität^[2] sowie die erfolgreiche Substitution des Edelmetalls Ru durch verschiedene Eisenkatalysatoren. Diese ermöglichten die Herstellung von reinem CO oder Synthesegas mit individuell einstellbarem CO:H₂ Verhältnis^[3,4]. Auf diesem Gebiet starteten mit dem „Carbon Dioxide Activation Center“ der Universität Arhus und „NoNoMeCat“, gefördert von der EU, zwei internationale Projekte. Darüber hinaus wurden die Arbeiten zur Erzeugung von Wasserstoff aus biorelevanten Alkoholen fortgeführt. Der Einsatz von Metall-Pincer-Komplexen als Katalysatoren erlaubte die Wasserstoffherzeugung aus Bioglycerin^[5], Zuckern sowie direkt aus (Ligno)Cellulose^[6]. Für letzteres wurde ein Zwei-Stufen-Ein-Pot-Verfahren entwickelt.

Wasserstoffspeicherung in kleinen energiereichen organischen Molekülen

Komplementär zur (photo)katalytischen Erzeugung der Energieträger stand auch die Etablierung von CO₂-basierten Kreisläufen zur Wasserstoffspeicherung, bestehend aus einem Hydrier- und

Catalysis for energy

Renewable energies like wind and sun play an increasing role in the sufficient and sustainable supply of energy. Therewith, technologies allowing for the storage of these fluctuating energies are becoming essential. Besides the generation of hydrogen, also carbon based energy rich materials and industrially relevant intermediates like carbon monoxide, formic acid, methanol, methane and others can be synthesized by an ‘artificial photosynthesis’ utilizing carbon dioxide. These compounds are especially suitable for long term storage and, in addition, are compatible with the already existing infrastructure.

Hydrogen generation and carbon dioxide reduction

Within this field we continued to focus onto the direct photocatalytic hydrogen generation from water with sunlight within a project funded by the government of Mecklenburg and Western



einem Dehydrierprozess, im Mittelpunkt der Arbeiten. Dabei wurde sich auf die Verbesserung der katalytischen Wasserstoffherzeugung aus Methanol und Ameisensäure bei milden Bedingungen konzentriert. Im Ergebnis wurde z.B. für die Dehydrierung von Ameisensäure ein neuer Nickelkatalysator entwickelt^[7]. In Folge intensiver Untersuchungen konnte zudem der Mechanismus des Niedrigtemperatur-Reformings von Methanol mit Ruthenium-Pincer-Katalysatoren umfassend aufgeklärt werden^[8]. Die hier gewonnenen Erkenntnisse bilden nun die Grundlage für die Realisierung eines Methanol-Kreislaufes im Projekt „Metha-Cycle“, gefördert vom BMWi.

Entwicklung von Katalysatoren für die Elektrolyse und Co-Elektrolyse

Anknüpfend an die Erfahrungen mit Brennstoffzellenkatalysatoren wurden neue Projekte, z.B. „P2X“ im Rahmen des BMBF-Programms „Kopernikus“, zur Entwicklung von Katalysatoren für die elektrochemischen Umsetzungen bei der Elektrolyse (Wasserstoff- und Sauerstofferzeugung) sowie Co-Elektrolyse (CO₂-Reduktion und Sauerstofferzeugung) begonnen.

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

Pomerania as well as two DFG projects. The clarification of the working mode of copper photosensitizers (PS) and, based on these results, the development of an *in situ* method for the synthesis of the Cu-PS were highlights of our work in this field^[1]. The latter enabled the easy test of a broad variety of ligands.

In addition, the photocatalytic reduction of carbon dioxide was investigated, which constitutes a new and actual topic. First results successfully demonstrated the application of an iridium PS together with a ruthenium catalyst for the synthesis of formic acid with 80% selectivity^[2] and the possibility to substitute the precious metal Ru by iron. Applying the latter it was possible to generate either pure CO or synthesis gas with different ratios of CO and H₂^[3,4]. Two new international projects, ‘Carbon Dioxide Activation Center’ of the University of Arhus and ‘NoNoMeCat’, funded by EU, were part of our international collaboration in this field. Moreover, the efforts regarding hydrogen generation from bio-relevant alcohols have been intensified. In this respect, the application of metal pincer complexes as catalysts allowed for the hydrogen generation from bioglycerol^[5], sugars as well as directly from (ligno)cellulose^[6]. For the latter, a two-step one-pot process was developed.

Hydrogen storage in small energy rich organic molecules

Complementary to the photocatalytic generation of energy carriers we also focused on establishing CO₂-based hydrogen storage cycles comprising of a hydrogenation and a dehydrogenation process. A special focus was laid on the improvement of the hydrogen release from methanol and formic acid at ambient conditions. For the latter, a new nickel catalyst could be developed^[7]. Further, based on profound investigation the mechanism of the Ru-pincer complex catalyzed aqueous phase reforming of methanol could be clarified^[8]. These results are especially important for the realization of the methanol cycle within the project ‘Metha-Cycle’ funded by the BMWi.

Development of catalysts for electrolyse an co-electrolysis

Following our experiences in the field of fuel cell catalysts new projects, e.g. ‘P2X’ within the frame of the ‘Kopernikus’ program of the BMBF, were started to develop catalysts for the electrochemical conversions in electrolysis (hydrogen and oxygen generation) and co-electrolysis (CO₂ reduction and oxygen generation).

In the mentioned projects, we cooperated with leading research groups and industrial companies from several countries.

Literatur

- [1] A. J. J. Lennox, S. Fischer, M. Jurrat, S.-P. Luo, N. Rockstroh, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1233.
- [2] A. Rosas, H. Junge, M. Beller, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3316.
- [3] P. G. Alsabeh, A. Rosas-Hernández, E. Barsch, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 3623.
- [4] A. Rosas-Hernández, P. G. Alsabeh, E. Barsch, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Comm.* **2016**, *52*, 8393.
- [5] Y. Li, M. Nielsen, B. Li, P. H. Dixneuf, H. Junge, M. Beller, *Green Chem.* **2015**, *17*, 193.
- [6] Y. Li, P. Sponholz, M. Nielsen, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 804.
- [7] S. Enthaler, A. Brück, A. Kammer, H. Junge, E. Irran, S. Gülak, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 65.
- [8] E. Alberico, A. J. J. Lennox, L. K. Neumann, H. Jiao, W. Baumann, H.-J. Drexler, M. Nielsen, A. Spannenberg, M. P. Checinski, H. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14890.



Dr. Kathrin Junge

Themenleiterin

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

Kooperationspartner

 Prof. Dr. R. Llusar, University of Castellon, Spain
 Dr. Michelangelo Scalone, Hoffmann-La Roche, Basel, Schweiz
 Dr. Ulla Letinois, DSM Nutritional Products AG, Kaiseraugst, Schweiz
 Dr. Dorit Wolf, Evonik Industries AG, Hanau-Wolfgang

Nachhaltige Redoxreaktionen

Sustainable Redox Reactions

Das Thema „Nachhaltige Redoxreaktionen“ umfasst die zwei großen Teilbereiche Oxidations- und Reduktionsreaktionen. Die Kombination dieser beiden Schwerpunkte erlaubt die umfassende Untersuchung neu entwickelter Katalysatorsysteme in verschiedenen Katalysereaktionen in Hinblick auf ihre Hydrier- und Oxidationseigenschaften. Neben homogenen Katalysatoren finden auch zunehmend heterogene System Anwendung, wie z.B. in der Hydrierung von (Hetero)arenen^[1, 2] bzw. der Reduktion von Carbonsäurederivaten.^[3]

The topic ‘Sustainable Redox Reactions’ is divided into two main areas, on the one hand enantio- and chemoselective reductions and on the other hand oxidation reactions. Combining these two parts allows the extensive study of hydrogenation and oxidation properties for new developed catalysts. Next to homogeneous ones more and more heterogeneous systems are successfully applied as recently reported for the hydrogenation of (hetero)arenes^[1, 2] or reduction of carboxylic acid derivatives.^[3]



Abbildung 1. Cover zur Reduktion von Carbonsäureestern mit Mangan PNP Pincer Komplexen.



Abbildung 2. Cover zur reduktiven N-Methylierung von Aminen mit Dimethylcarbonat und molekularem Wasserstoff.

Im Bereich der Reduktionen werden neben der Hydrierung mit molekularem Wasserstoff, auch Hydrosilylierungen und Transferhydrierungen untersucht. Hierbei ist der Ersatz der etablierten, klassischen Katalysatormetalle wie Rhodium, Ruthenium, Iridium durch billigere, weniger toxische und besser verfügbare Nichtedelmetalle ein Forschungsschwerpunkt. Wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl von eisenbasierten Systemen entwickelt, sind derzeit Mangankomplexe in den Fokus der Katalyseforschung gerückt.^[4] Als besonders wirkungsvoll hat sich das Prinzip der Pincerkomplexe erwiesen, dass eine gezielte Steuerung der Katalysatoreigenschaften erlaubt.^[5] So konnte erstmals ein Mangan Pincerkomplex entwickelt werden, der für die katalytische Hydrierungen z.B. von verschiedenen Carbonsäurederivaten aktiv ist.^[6]

In the field of reduction various substrates are investigated in the hydrogenation using molecular hydrogen, transfer hydrogenation and hydrosilylation. Due to economic constraints and ecological consideration, the exchange of the classical catalyst metals rhodium, ruthenium and iridium by cheap, less toxic and available base metals is a hot topic in catalysis. While a number of iron based catalysts were developed and investigated, nowadays manganese complexes gain center stage of the recent research activities.^[4] In this respect, especially the synthesis of pincer type complexes is a very efficient concept due to the direct tuning of catalyst properties.^[5] Here, the first manganese pincer type catalyst for the efficient and selective hydrogenation of carboxylic acid derivatives has been developed.^[6]

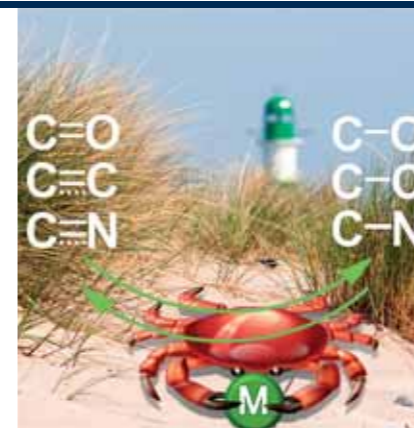


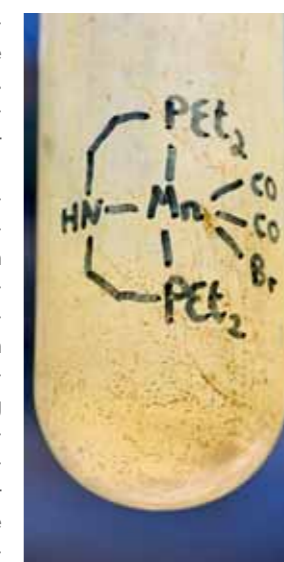
Abbildung 3. Überblick der untersuchten Katalysereaktionen mit Nichtedelmetallkomplexen.



Abbildung 4. Jacob Neumann und Veronica Papa vor dem Abzug.

Nach wie vor werden auch edelmetallkatalysierte Reaktionen erforscht, wie z. B. die Ruthenium-katalysierte Alkylierungen von Aminen mit Carbonsäuren^[7] bzw. Dimethylcarbonat^[8] oder die Platin-katalysierte, chemoselektive Methylierung von sekundären Aminen mit Carbonaten.^[9]

Kooperationen bestehen mit Firmen der pharmazeutischen und chemischen Industrie wie Hoffmann-La Roche, Evonik oder DSM, in denen Katalysen im Bereich der Oxidations- und Reduktionsreaktionen mit konkreten anwendungsorientierten Fragestellungen bearbeitet werden. Im Zuge der aktuellen, gesellschaftlichen Diskussion um Nachhaltigkeit besteht von Seiten der Industriepartner ein verstärktes Interesse an der Nutzung umweltfreundlicher, nichtedelmetall-basierter Katalysatoren. So konnten im Zusammenarbeit mit Hoffmann-La Roche Eisenkatalysatoren entwickelt und verbessert werden, die sich gegenwärtig in der Testung für die Synthese pharmakologisch relevanter Intermediate befinden.^[10]



Still, also noble metal catalysed reactions such as the ruthenium catalysed alkylation of amines with carboxylic acids^[7] or dimethyl carbonate^[8] or the platinum mediated, chemoselective methylation of secondary amines with carbonates are investigated.^[9]

We are working with companies from pharmaceutical and chemical industry such as Hoffmann-La Roche, Evonik and DSM in the field of applied hydrogenation and oxidation catalysis. As part of the recent, growing significance of sustainability industry has an increasing interest on the development of environmentally benign, non-noble metal catalysts. In cooperation with Hoffmann-La Roche improved iron catalysts have been developed, which are currently tested for the synthesis of pharmacological, relevant intermediates.^[10]

Literatur

- [1] X. Cui, A.-E. Surkus, K. Junge, C. Topf, M. Beller, *Nature Commun.* **2016**, 7:11326, Highly Selective Hydrogenation of Arenes using Nanostructured Ruthenium Catalysts modified with a Carbon-Nitrogen Matrix.
- [2] F. Chen, A.-E. Surkus, L. He, M.-M. Pohl, J. Radnik, C. Topf, K. Junge, M. Beller, *JACS* **2015**, 137, 11718-11724, Selective Catalytic Hydrogenation of N-Heteroarenes with N-Graphene modified Nanoparticles Heterogeneous ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Co}/\text{NGr}@-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).
- [3] F. Chen, C. Topf, C. Kreyenschulte, H. Lund, M.-M. Pohl, J. Radnik, M. Schneider, L. He, K. Junge, M. Beller, *JACS* **2016**, 138, 8781-8788, Stable and Inert Cobalt Catalysts for Highly Selective and Practical Hydrogenation of $\text{C}\equiv\text{N}$ and $\text{C}=\text{O}$ Bonds.
- [4] S. Elangovan, J. Neumann, J.-B. Sortais, K. Junge, C. Darcel, Matthias Beller, *Nature Commun.* **2016**, 7:12641, Efficient and Selective N-Alkylation of Amines with Alcohols Catalyzed by Manganese Pincer Complexes.
- [5] S. Werkmeister, J. Neumann, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 12226-12250, Application of pincer-type complexes for (de)hydrogenation and transfer hydrogenation reactions: recent progress.
- [6] S. Elangovan, M. Garbe, K. Junge, H. Jiao, A. Spannenberg, M. Beller, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 15590-15594; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 15364-15368, Hydrogenation of Ester to Alcohols Catalyzed by Defined Manganese Pincer Complexes. (Cover)
- [7] I. Sorribes, J. R. Cabrero-Antonino, C. Vincent, K. Junge, M. Beller, *JACS* **2015**, 137, 13580-13587, Catalytic N-Alkylation of Amines using Carboxylic Acids and Molecular Hydrogen
- [8] J. R. Cabrero-Antonino, R. Adam, K. Junge, M. Beller, *Cat. Science Technol.* **2016**, 6, 7956-7966, A General Protocol for the Reductive N-Methylation of Amines Using Dimethyl Carbonate and Molecular Hydrogen. Mechanistic Insights and Kinetic Studies. (Cover picture)
- [9] Y. Li, I. Sorribes, C. Vicent, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 16759-16763, Convenient Reductive Methylation of Amines Using Carbonates at Room Temperature. (Hot paper)
- [10] S. Elangovan, B. Wendt, C. Topf, S. Bachmann, M. Scalone, A. Spannenberg, H. Jiao, W. Baumann, K. Junge, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 820-825, Improved Second Generation Iron Pincer Complexes for Effective Ester Hydrogenation. (VIP paper)



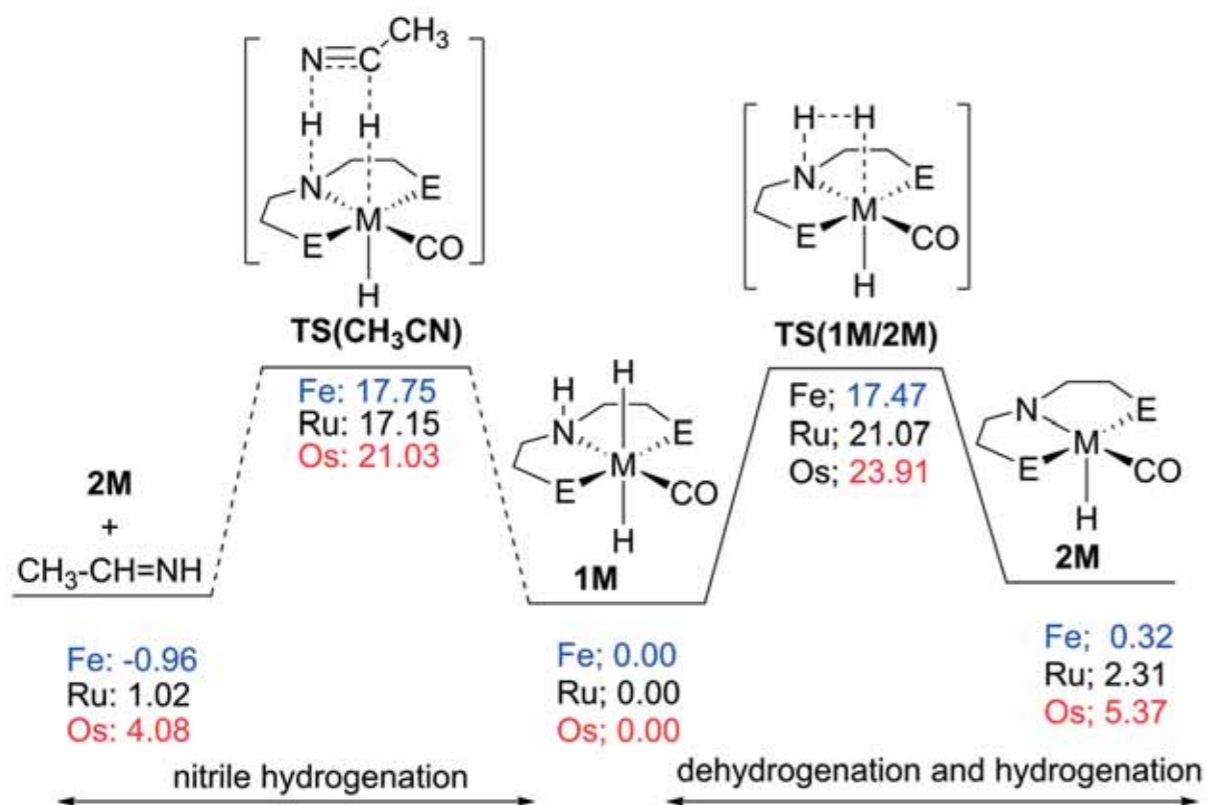
PD Dr. habil. Haijun Jiao

Themenleiter

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


Theorie der Katalyse

Theory of Catalysis



In den letzten zwei Jahren haben wir die Strukturen und Stabilitäten von Metallkomplexen sowie die Eigenschaften von Festkörperoberflächen berechnet. Die Metallkomplexe sind nicht nur für die metall-organische Chemie sondern auch für die homogene Katalyse von großer Bedeutung. Die Eigenschaften der Festkörperoberflächen sind relevant für die heterogene Katalyse. Das Ziel unserer Arbeit ist weiterhin die Charakterisierung, die Identifizierung von Zwischenstufen und die Aufklärung von Mechanismen. Einige Ergebnisse sind zusammengefasst und hervorgehoben.

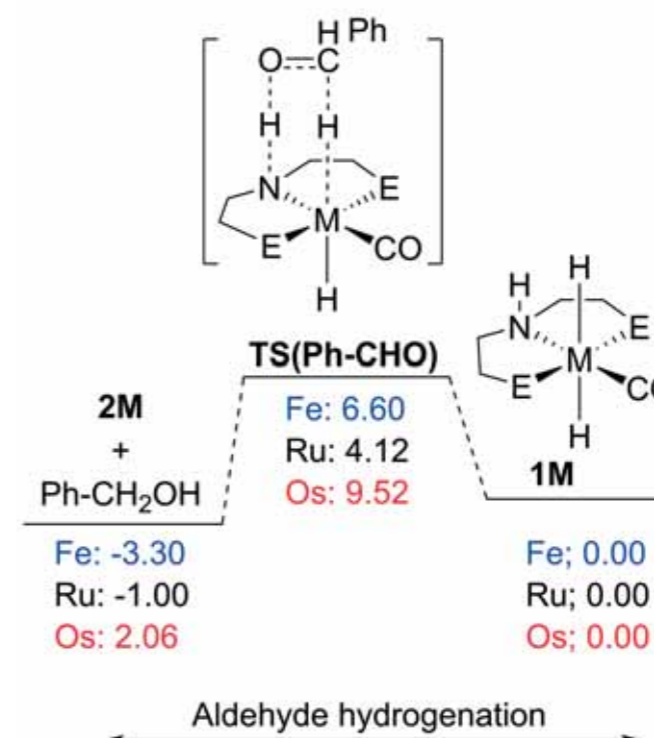
In einer Studie haben wir den Mechanismus der katalytischen CH₃CN, PhCO₂Me und PhCHO Hydrierung unter Verwendung von M(H)₂(CO)[NH(C₂H₄PPr₂)₂] (**1M**) und M(H)(CO)[N(C₂H₄PPr₂)₂] (**2M**) (M = Fe, Ru, Os) Katalysatoren berechnet.^[1] Einen konzentrierten Outer-Sphere-Mechanismus wurde vorgeschlagen. Das Gleichgewicht zwischen **1Fe** und **2Fe** stimmt mit den experimentellen Beobachtungen überein. Sehr hohe Ähnlichkeiten in der Strukturen und Katalyse zwischen Fe, Ru und Os Komplexen sind gefunden. Ähnliche Ergebnisse sind für die Hydrierung von Nitrilen, Ketonen, Aldehyden und Estern durch die entsprechen-

In the past two years we have computed the structure and stability of transition metal complexes, which are highly related to catalysis and also highly interesting to organometallic chemistry. In addition, we have studied the properties of solid state surfaces, which are highly related to the heterogeneous catalysis. The continuous goal of our studies was the characterization and identification of intermediates and mechanisms of catalytic reactions. Some selected results are summarized and emphasized.

*In a comparative study, we computed the mechanism of acetonitrile and methyl benzoate catalytic hydrogenation by using the pincer catalysts M(H)₂(CO)[NH(C₂H₄PPr₂)₂] (**1M**) and M(H)(CO)[N(C₂H₄PPr₂)₂] (**2M**) (M = Fe, Ru, Os) at various levels of density functional theory.^[1] The computed equilibrium between **1Fe** and **2Fe** agrees perfectly with the experimental observations. On the basis of experimental observations and computational analyses, an outer-sphere mechanism has been proposed. Very high similarities have been found between these complexes. On the basis of the activation barriers and reaction energies, **1Fe/2Fe** and **1Ru/2Ru** complexes are the best catalysts for acetonitrile hydrogenation; and **1Ru/2Ru** complexes are the*

den Mn(H)(CO)₂[NH(C₂H₄PPr₂)₂] und Mn(CO)₂[N(C₂H₄PPr₂)₂] Mangan komplexe gefunden, jedoch ob die Reaktion konzentriert oder stufenweise läuft, hängt von den Substraten ab.^[2, 3] In einer kombinierten experimentellen und theoretischen Untersuchung zum Mechanismus der basischen wässrigen Methanoldehydrierung durch Ru-PNP Komplexe, haben wir eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment in der Struktur und Stabilität der entsprechenden Ru-Zwischenstufen gefunden. Am wichtigsten war, dass wir die Rolle der starken Base untersuchten und den Dehydrierungsmechanismus über den Austausch der O-Ru-Koordination zur C-H-Ru-Koordination auf der Basis der Grenzorbitalen der entsprechenden Anionenspezies (CH₃O⁻, HOCH₂O⁻ und HCOO⁻) vorgeschlagen haben.^[4]

In der heterogenen Katalyse haben wir die aufeinander folgende Hydrierung von Furfural in Furfuralalkohol und 2-Methylfuran auf der metallischen Cu(111)-Oberfläche sowie die stabilste Mo₂C(101)-Oberfläche berechnet.^[5] Auf der Cu(111)-Oberfläche können wir die experimentell beobachtete selektive Bildung von Furfurylalkohol und das Gleichgewicht der Furfural/Furfurylalkohol-Umwandlung unter wasserstoffreichen Bedingungen erklären. Auf der Mo₂C(101)-Oberfläche können wir die experimentell beobachteten selektiven Bildung von 2-Methylfuran und der halben H₂ Reaktionsordnung erklären und die Notwendigkeit eines hohen H₂/Furfural-Verhältnisses (400 zu 1) auf der Grundlage der mikrokinetischen Analyse rationalisieren. Folglich wurde ein neues Reaktionsprotokoll vorgeschlagen, d.h. der erste Schritt ist die Vorbehandlung des Katalysators mit Wasserstoff und der zweite Schritt die Furfural-Hydrierung an den vorbehandelten Katalysatoren.



*best catalysts for methyl benzoate hydrogenation as well as for the dehydrogenation of benzyl alcohol. In addition, we have computed the hydrogenation properties of the corresponding manganese complexes Mn(H)(CO)₂[NH(C₂H₄PPr₂)₂] and Mn(CO)₂[N(C₂H₄PPr₂)₂] (**2M**). Similar results have been found, but the reaction undergoes either concerted or stepwise mechanism depending on the substrates.^[2, 3]*

In a combined experimental and computational study into the mechanism of basic aqueous methanol dehydrogenation catalyzed by the corresponding Ru-PNP pincer complexes, we have found excellent agreement between theory and experiment in the structure and stability of the Ru intermediates. Most importantly, we explored the role of the strong base and proposed the dehydrogenation mechanism via the exchange of the O-Ru coordination to the C-H-Ru coordination on the basis of the frontier molecular orbitals of the anion species.^[4]

In heterogeneous catalysis we have computed the consecutive hydrogenation of furfural into furfural alcohol and 2-methyl furan on the metallic Cu(111) surface as well as on the most stable Mo₂C(101) surface. On the Cu(111) surface^[5], our results explain perfectly the experimentally observed selective formation of furfuryl alcohol and the equilibrium of furfural/furfuryl alcohol conversion under hydrogen rich condition. On the Mo₂C(101) surface^[6], the computed results are in full agreement with the experimentally observed selective formation of 2-methylfuran and the half H₂ reaction order as well as rationalize the need of high H₂/furfural ratio (400 to 1) on the basis of the micro-kinetic analysis. On the basis of these results, a new two-step protocol for experiment is proposed; i.e.; the first step is the pre-treatment of the catalyst with H₂ and the second step is furfural hydrogenation on H pre-covered catalysts.

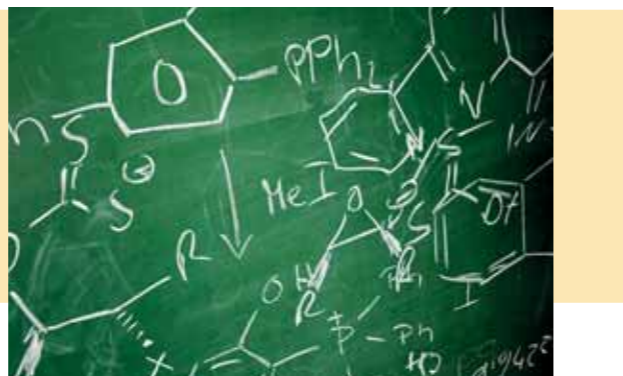
Literatur

- [1] H. Jiao, K. Junge, E. A. Alberico, M. Beller, *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 168-176.
- [2] S. Elangovan, C. Topf, S. Fischer, H. Jiao, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8809-8814.
- [3] S. Elangovan, M. Garbe, K. Junge, H. Jiao, A. Spannenberg, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *49*, 15364-15368.
- [4] E. Alberico, A. J. J. Lennox, L. K. Neumann, H. Jiao, W. Baumann, H. J. Drexler, M. Nielsen, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14890-14904.
- [5] Y. Shi, Y. Zhu, Y. Yang, Y.-W. Li, H. Jiao, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4020-4032.
- [6] Y. Shi, Y. Yang, Y.-W. Li, H. Jiao, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6790-6803.



Dr. Thomas Werner

 Themen-/
Nachwuchsgruppenleiter

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


Organokatalyse

Organocatalysis

Die erste Basen-freie katalytische Wittig-Reaktion

Zielsetzung

Alkene sind eine wichtige Stoffklasse in der organischen Chemie und besitzen mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Eine der Schlüsselmethoden zur Synthese von Alkenen aus Carbonylverbindungen ist die Wittig-Reaktion. Die Bildung des Alkens erfolgt dabei durch die Umsetzung eines Phosphorylids mit einem Aldehyd oder Keton unter Bildung stöchiometrischer Mengen an Phosphanoxid als Abfallprodukt (Abbildung 1). Das Phosphorylid wird in der Regel durch die Alkylierung eines Phosphans und anschließender Deprotonierung des Phosphoniumsalzes hergestellt. Das Ziel unserer Arbeiten ist die Entwicklung katalytischer Wittig-Reaktionen, wodurch die Menge des anfallenden Phosphanoxids reduziert wird. Ein weiterer Aspekt unserer Arbeiten ist die Entwicklung Basen-freier katalytischer Varianten dieser Reaktion.

The first base-free catalytic Wittig reaction

Background and Objectives

Alkenes are an important substance class in organic chemistry. They contain at least one carbon-carbon double bond. The Wittig reaction is one of the key methods for the synthesis of alkenes from carbonyl compounds. The synthesis of the alkene results from the conversion of a phosphorus ylide with an aldehyde or ketone under formation of stoichiometric amounts of phosphane oxide waste (Figure 1). The ylide is commonly obtained by alkylation of a phosphane and subsequent deprotonation of the formed phosphonium salt. The aim of our work is to develop catalytic Wittig reactions to reduce the usually obtained phosphane oxide waste. Another aspect is the development of base-free catalytic variants of this reaction.

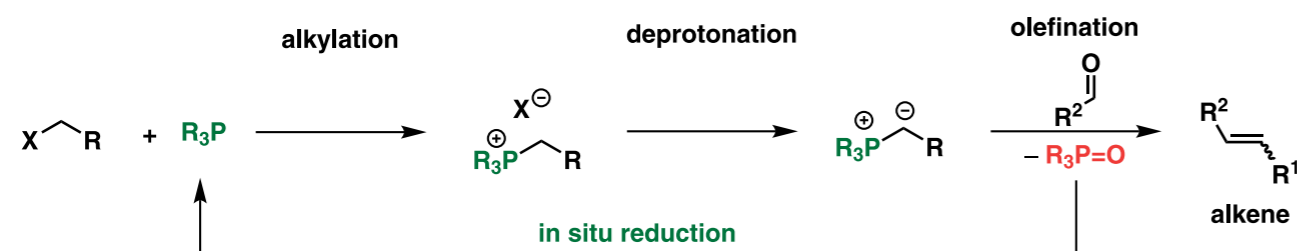


Abbildung 1. Allgemeine Synthese eines Phosphorylids und anschließende Wittig-Reaktion (schwarz). In situ Reduktion des gebildeten Phosphanoxids zum Phosphan (grün).
Figure 1. General synthesis of a phosphorus ylide and subsequent Wittig reaction (black). In situ reduction of the formed phosphane oxide to the corresponding phosphane (green).

Ergebnisse

Basierend auf dem in Abbildung 1 dargestellten vierstufigen Reaktionszyklus entwickelten wir unter anderem eine mikrowellenassisted katalytische Wittig-Reaktion, wobei die effiziente in situ Reduktion vom gebildeten Phosphanoxid entscheidend war.^[1] Anschließend konnten wir ein organokatalysiertes Verfahren für die Reduktion einer Vielzahl von Phosphanoxiden erarbeiten. In Gegenwart von Trifluoressigsäure (≤ 5 mol%) als Katalysator und einem Silan als Reduktionsmittel konnte eine Reihe von Phosphanoxiden unter milden Reaktionsbedingungen (70 °C, 24 h) reduziert werden.^[2] In folgenden Arbeiten entwickelten wir die erste Basen-freie katalytische Wittig-Reaktion (Abbildung 2).^[3]

Results

Based on the four step reaction sequence depicted in Figure 1 we developed catalytic Wittig reactions, e.g. a microwave assisted variant.^[1] The key step of this reaction is the efficient reduction of the in situ formed phosphane oxide. Subsequently, we developed an organocatalyzed method for the reduction of these compounds. In the presence of catalytic amounts of trifluoroacetic acid (≤ 5 mol%) as catalyst a variety of phosphane oxides could be reduced under mild reaction conditions (70 °C, 24 h).^[2] Furthermore, we established the first base-free catalytic Wittig reaction (Figure 2).^[3] In the first step the phosphane catalyst adds in a Michael reaction to an acceptor-substituted alkene. The for-

Hierbei dient ein Phosphan als Katalysator. Dieses addiert zunächst in einer Michael-Reaktion an ein akzeptorsubstituiertes Alken. Im Folgenden reagiert das in situ gebildete Enolat schnell zum Phosphorylid, welches durch NMR spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Das Spektrum des Ylids zeigt ein Dublett mit einer typischen P-H Kopplungskonstante von $^3J_{P,H} = 15.9$ Hz, welches durch Entkopplung vom ^{31}P zu einem Singulett zusammenfällt (Abbildung 3). Die anschließende Wittig-Reaktion führt in guten bis exzellenten Ausbeuten zu den entsprechenden Alkylden- und Arylidensuccinaten. Die folgende in situ Reduktion des Phosphanoxids schließt den katalytischen Zyklus.

med enolate quickly reacts to the ylide which was verified by NMR spectroscopic experiments. The 1H NMR spectrum of the ylide showed a characteristic doublet with a typical P-H coupling constant of $^3J_{P,H} = 15.9$ Hz (Figure 3). The subsequent Wittig reaction led to the respective alkylden and arylden succinates in good to excellent yields. The in situ reduction of the phosphane oxide is closing the catalytic cycle.

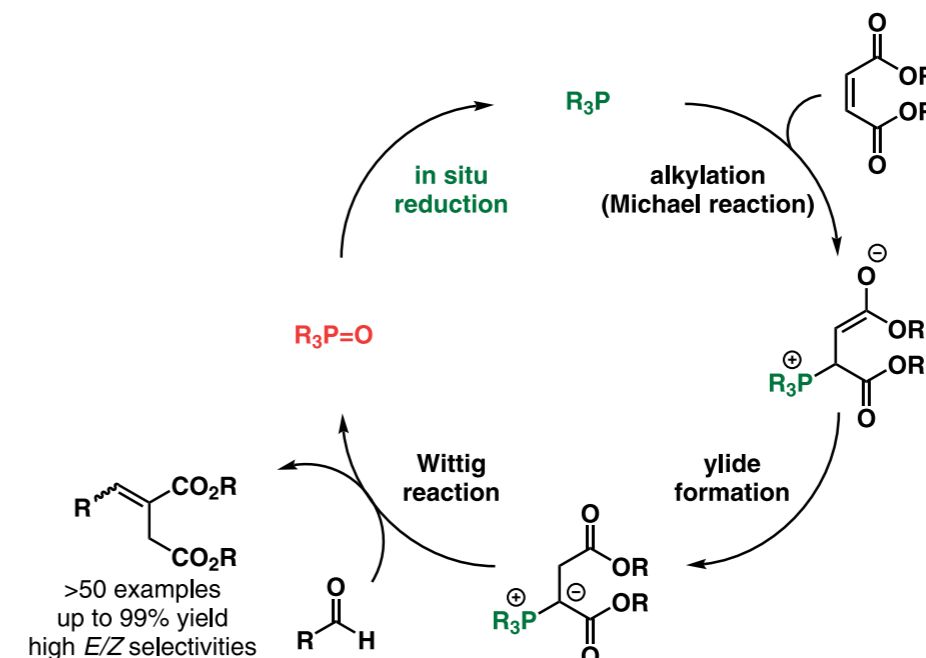


Abbildung 2. Katalysezyklus der Basen-freien katalytischen Wittig-Reaktion. Figure 2. Catalytic cycle of the base-free catalytic Wittig reaction.

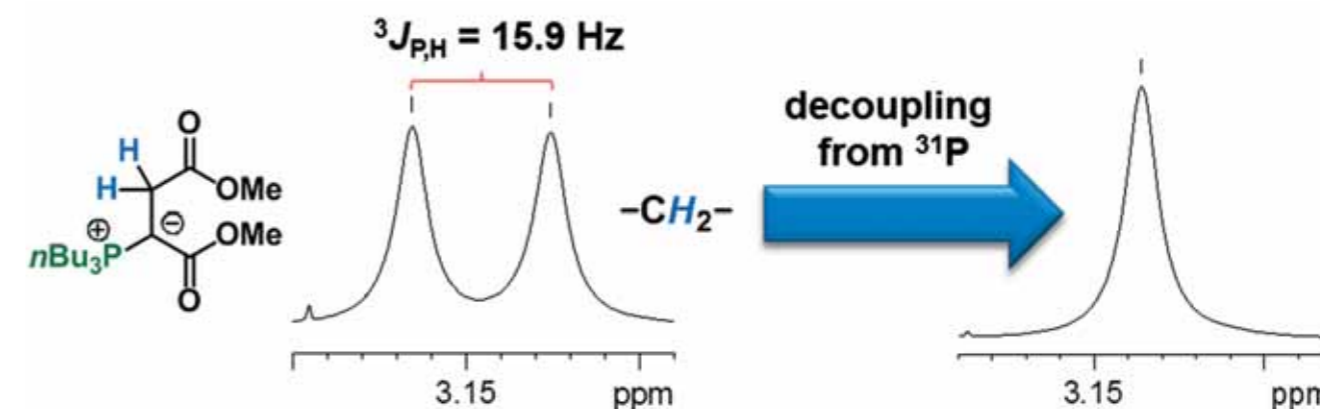


Abbildung 3. Ausschnitt aus dem 1H NMR Spektrum eines Phosphorylids sowie der gleiche Bereich ^{31}P entkoppelt.
Figure 3. Section from a 1H NMR spectrum of a phosphorus ylide and the same segment ^{31}P decoupled.

Literatur

- [1] M. Hoffmann, S. Deshmukh, T. Werner, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 4532-4543.
- [2] M.-L. Schirmer, S. Jopp, J. Holz, A. Spannenberg, T. Werner, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 26-29.
- [3] a) M.-L. Schirmer, A. Spannenberg, T. Werner, *Acta Cryst. C* **2016**, 72, 504-508;
b) M.-L. Schirmer, S. Adomeit, A. Spannenberg, T. Werner, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 2458-2465;
c) M.-L. Schirmer, S. Adomeit, T. Werner, *Org. Lett.* **2015**, 17, 3078-3081.

Heterogen-katalytische Verfahren

Heterogeneous Catalytic Processes



PD Dr. Andreas Martin

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 1281-246
andreas.martin@catalysis.de

Der Forschungsbereich im Überblick

Die wissenschaftlichen Arbeiten in den drei Themengruppen („Flüssigphasenoxidationen“, „Gasphasenoxidationen“ und „Technologieorientierte Verfahren“) konzentrierten sich auf die Kernkompetenzen Oxidationskatalyse sowie auf die Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen für die Herstellung von Chemikalien und Energieträgern. Des Weiteren haben wir uns bereichsübergreifend an LIKAT-Projekten zur stofflichen Wandlung von CO_2 bzw. CH_4 zu höherwertigen Produkten sowie zur photochemischen Erzeugung von H_2 aus Wasser beteiligt. Sehr enge Kooperationen mit den Bereichen „Katalytische in situ-Studien“ (Prof. Brückner), „Katalysatorentwicklung und Reaktionstechnik“ (Dr. Linke), der Themengruppe „Anorganische Funktionsmaterialien“ (Dr. Wohlrab) und dem Servicebereich „Analytik“ (PD Baumann) wurden im Berichtszeitraum ausgebaut. Inhaltliche Schwerpunkte lagen in (i) neuen Routen für die Gewinnung von „biofuels“ und der Nutzung von CO_2 als Synthesebaustein und für chemische Energiespeicherung, (ii) der Etablierung moderner katalytischer Verfahren in der Flüssig- und Gasphase für die Synthese von Duft- und Aromastoffen und (iii) in der Entwicklung von nachhaltigen, selektiven Oxidationsmethoden.

Mehrere Arbeiten zielten auf die Umwandlung von Glycerin und verschiedenen Biocrudes. So wurde in Kooperation mit dem NCL in Pune/Indien das Potenzial fester saurer Katalysatoren in der Veresterung von Glycerin mit Essigsäure untersucht. Wir führten nun die Acetylierung erstmals kontinuierlich in der Gasphase an festen Lewis-sauren Katalysatoren mit überraschend hohen Triacetinselektivitäten bis 50% durch. In 2015 wurde gemeinsam mit der Universität Fluminense (Brasilien) die Hydrogenolyse von Glycerin zu Propandiol in wässriger Phase an Eisenoxid-geträgerten Katalysatoren beforscht. Zusammen mit dem Vietnam Petroleum Institute (VPI) wurde die Hydrodeoxygenierung von holzstämmigem Pyrolyseöl mit H_2 an festen bimetallic Katalysatoren untersucht. Damit ge-

An Overview of the Department's Activities

The scientific profile of the research groups ‘Liquid phase oxidations’, ‘Gas phase oxidations’ and ‘Technology-oriented processes’ was focused on the core competencies of oxidation catalysis and on the use of renewables for the production of chemicals and alternative fuels. In addition, we have contributed to joint LIKAT projects for the conversion of CO_2 and CH_4 into value-added products as well as the photochemical production of H_2 from water. Close cooperations with the research departments ‘Catalytic in situ studies’ (Prof. Brückner), ‘Catalyst development and reaction technology’ (Dr. Linke), the research group ‘Inorganic functional materials’ (Dr. Wohlrab) and the service group ‘Analytics’ (PD Dr. Baumann) were expanded during the last two years.

The research aimed at (i) new routes for the production of biofuels and the use of CO_2 as a synthesis building block and for storage of chemical energy, (ii) the establishment of modern catalytic processes in the liquid and gas phase for the synthesis of flavours and fragrances, and (iii) on the development of sustainable, selective oxidation methods.

Several studies addressed the conversion of glycerol and various biocrudes. In cooperation with NCL in Pune/India, the potential of solid Brønsted acid catalysts was investigated in esterification of glycerol with acetic acid. We now carried out the reaction for the first time continuously in gas phase over solid Lewis-acidic catalysts with surprisingly high triacetin selectivity up to 50%. In 2015, the hydrogenolysis of glycerol to propanediol in aqueous phase on iron oxide-supported catalysts was

investigated together with the University of Fluminense (Brazil).

Together with the Vietnam Petroleum Institute (VPI), the hydrodeoxygenation of wood-derived pyrolysis oil with H_2 was tested on solid bimetallic catalysts. This allows to reduce the oxygen content of the oil to such an extent that the product can be fed as



lingt es, den Sauerstoff-Gehalt des Öls so weit zu verringern, dass das Produkt als Co-Feed in eine industrielle FCC-Anlage eingespeist werden kann. Eine Doktorarbeit im Rahmen des ERA-Netzwerks „WoodWisdom“ (mit dem Thünen-Institut in Hamburg, VTT (Espoo, Finnland) und IRCE (Lyon, Frankreich), gefördert vom BMEL) befasst sich mit der Nutzung von Stoffströmen aus der Papierindustrie.

Unsere Expertise zum Einsatz von CO₂ in chemischen Prozessen führte zu dem vom Land Mecklenburg-Vorpommern geförderten Projekt „Chemischer Energiespeicher zur dezentralen Energieversorgung“, welches in 2015 erfolgreich abgeschlossen wurde. Die im LIKAT in der Methanisierung von CO₂ erzielten Ergebnisse erreichten die vom Projektpartner Exytron GmbH angestrebten Raum-Zeit-Ausbeuten und werden dort gegenwärtig zur Marktreife geführt. Außerdem wird seit 2015 mit VPI/Vietnam das Dry Reforming von CO₂ mit Methan an Ni-haltigen Perovskit-basierten Katalysatoren untersucht.

Das vom BMBF geförderte gemeinsame Projekt „Energetische und stoffliche Vollnutzung von Grünpflanzen“ (NAWARO) zur selektiven Oxidation von CH₄- und CO₂-Gemischen sowie von technischem Biogas zu Formaldehyd wurde erfolgreich abgeschlossen. Die Methanumwandlung zu Formaldehyd wurde im BMBF-Projekt „Enzymatische Chemokatalytische Oxidationskaskade in der Gasphase“ (ECOX) mit Partnern aus Stuttgart und Halle und in enger Zusammenarbeit mit der Themengruppe von Dr. Wohlrab fortgesetzt. Die besten Raum-Zeit-Ausbeuten an Formaldehyd bis zu 6 kg/kg_{cat}·h wurden an VO_x-haltigen mesoporösen Silikaten erhalten.

Die Kooperation mit Evonik Industries AG und weiteren Industrie- und universitären Partnern zur lichtinduzierten Wasserspaltung in Elektrolysezellen wurde im Rahmen des BMBF-Projekts „SusHy“ fortgesetzt. Die entwickelten Nichtedelmetall-OER-Katalysatoren übertrafen die Leistung des benchmark-Katalysators IrO₂ um das 4-fache, wurden patentiert und bereits im Pilotmaßstab produziert.

Die direkten Hydroxylierung von Benzol zu Phenol wurde im Rahmen einer Kooperation mit der King Abdulaziz City for Science and Technology (KACST), Saudi Arabien, untersucht. Es konnten mit ZSM-5-geträgerten Bimetallkatalysatoren deutlich höhere Ausbeuten an Phenol (27%) bei einem Benzolumsatz von 33% erreicht werden.

In einer Zusammenarbeit zwischen LIKAT und IICT (Indien) wurde ein Projekt zur Kopplung zweier technisch wichtiger Reaktionen in einem Reaktor durchgeführt. Die Dehydrierung von Cyclohexanol zu Cyclohexanon und die Hydrierung von Zimtaldehyd zu Hydrozimtaldehyd wurden in einem Schritt gekoppelt. Die Umsätze der Edukte variierten im Bereich von

a co-feed into an industrial FCC system. A doctoral thesis within the framework of the ERA network ‘WoodWisdom’ (with the Thünen Institute in Hamburg, VTT (Espoo, Finland) and IRCE (Lyon, France), funded by BMEL) currently addresses the upgrading of material flows from the paper industry with such catalysts.

The long time expertise in CO₂ utilisation led to a grant by local state Mecklenburg-Western Pomerania for a bilateral project entitled ‘Chemical energy storage for decentralised energy supply’, which was finished in 2015. The results for CO₂ methanation achieved in LIKAT matched the requirements of the project partner Exytron GmbH with regard to space time yield and they are currently used for commercialisation. Furthermore, dry reforming of methane to synthesis gas over Ni-containing perovskite catalysts is investigated in cooperation with VPI (Vietnam) since 2015.

The methane conversion to formaldehyde was further investigated in the BMBF project ‘Enzymatic Chemocatalytic Oxidation Cascade in the Gas Phase’ (ECOX) with partners from Stuttgart and Halle in close cooperation with the research group of Dr. Wohlrab. In the best case, space-time yields of formaldehyde up to 6 kg/(kg_{cat}·h) were obtained using VO_x-containing mesoporous silicates.

The joint project ‘Energetic and material full utilization of green plants’, funded by the Federal Ministry of Education and Research (BMBF), on the selective

oxidation of CH₄ and CO₂ mixtures as well as of technical biogas to formaldehyde has been successfully completed. The cooperation with Evonik Industries AG and other industrial and university partners concerning the light-induced water cleavage in electrolysis cells was continued within the BMBF project ‘SusHy’. The non-noble metal OER catalysts developed exceeded the performance of the benchmark catalyst IrO₂ by 4 times; they were patented and already produced on a pilot scale.

The direct hydroxylation of benzene to phenol was investigated in cooperation with the King Abdulaziz City of Science and Technology (KACST), Saudi Arabia. We achieved significantly higher yields of phenol (27%) with a benzene conversion of 33% using ZSM-5 supported bimetallic catalysts. Within a collaboration between LIKAT and IICT (India), a project for the coupling of two technically important reactions in one reactor was carried out, namely the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone and the hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde. The conversions of the reactants varied in the range of 80-100%, while the selectivities of the products were improved from 80 to 90%.

The AiF project, together with chiracon GmbH, the Hanoi University of Science and Technology (Vietnam), and a Vietnamese SME, for the synthesis of a bio-based ligand in the framework of two PhD theses was continued.

80-100%, während sich die Selektivitäten der Produkte von 80 auf 90% verbesserten.

Das AiF-Projekt gemeinsam mit der chiracon GmbH, der Hanoi University of Science and Technology, Vietnam und einem vietnamesischen KMU zur Synthese eines biobasierten Liganden im Rahmen von zwei Doktorarbeiten wurde fortgeführt. Im Berichtszeitraum wurden wieder eine Reihe von Projekten im Rahmen des Aufenthalts von Gastwissenschaftlern (Indien, Vietnam, Saudi Arabien, Mexiko, Marokko, Tunesien, Kolumbien, Brasilien, Ukraine), häufig mit Förderung des DAAD, bearbeitet.

Neben den Arbeiten zur Grundlagenforschung wurden vielfältige Projekte mit Industriepartnern durchgeführt. So wurde die stoffliche Nutzung von CO₂ für die Synthese von Komponenten für die Polymerindustrie in verschiedenen bilateralen Industrieprojekten untersucht. Für die Synthese von Duft- und Aromastoffen sowie die stoffliche Wandlung von Fettsäurederivaten wurden neuartige katalytische Methoden entwickelt, die zu mehreren Patenten führten. Die Drittmitteleinnahmen des FB lagen wieder bei ca. 1 Mio €/a. Insgesamt gab es zwei Überführungen in die Industrie.

Die Zahl der Diplomanden, Doktoranden und Postdoktoranden betrug durchschnittlich 20. Im Rahmen der Doktorandenausbildung konnten in den letzten zwei Jahren fünf junge Wissenschaftler erfolgreich promovieren. Neben vielfältigen Beiträgen in Form von Vorträgen und Postern auf wissenschaftlichen Tagungen sind die Forschungsergebnisse des FB im Berichtszeitraum in ca. 50 Publikationen und Patenten veröffentlicht worden.



In the reporting period, again a number of projects were carried out during the stay of guest scientists (India, Vietnam, Saudi Arabia, Mexico, Morocco, Tunisia, Colombia, Brazil, Ukraine), often supported by funding of the DAAD.

In addition to the work on basic research, a large number of projects were carried out with industrial partners. For example, the use of CO₂ for the synthesis of components for polymers was examined in various bilateral industrial projects. For the synthesis of flavours and fragrances as well as for the conversion of fatty acid derivatives, novel catalytic methods have been developed which have been filed in several patents. The third-party earnings of the research department amounted again to around 1 million € per year. Two successful transfers to the industry illustrate the high novelty and quality of research.

Averagely, 20 graduates, postgraduates and postdoctoral fellows worked in the department. Five young scientists finished successfully their PhD thesis in the past two years. In addition to numerous lectures and posters at scientific conferences, the results of the research department were published in about 50 publications and patents during the last two years.

Industrielle Kooperationspartner:

CABB GmbH
Casale SA
chiracon GmbH
Evonik Industries AG
Symrise AG
ThyssenKrupp Uhde Engineering Services GmbH




Dr. Angela Köckritz

Themenleiterin

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

Kooperationspartner

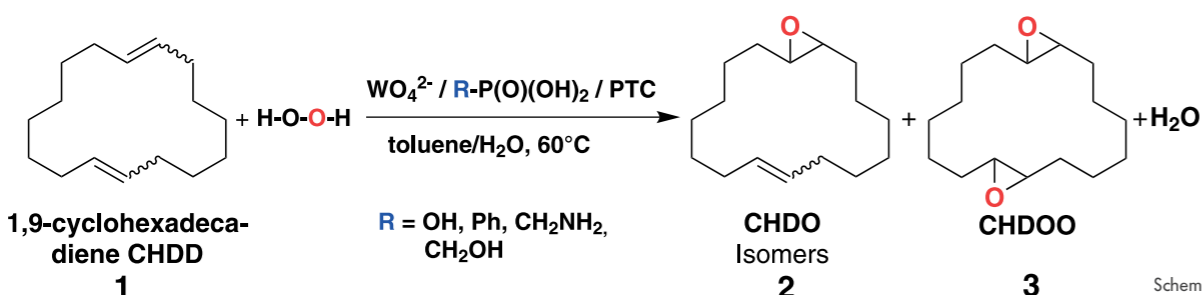
 HUST Hanoi, Vietnam
 Université Cadi Ayyad, Marrakech, Marokko
 Symrise AG
 Evonik AG
 chiracon GmbH

Flüssigphasenoxidationen

Liquid Phase Oxidations

Herstellung einer Duftstoffzwischenstufe durch selektive Epoxidierung unter Phasen-Transfer-Bedingungen

Epoxide sind wichtige Intermediate sowohl für die Herstellung von Bulk- als auch Feinchemikalien. Die wachsende Forderung nach „grünen“ Prozessen beinhaltet auch die Verwendung von H_2O_2 anstelle von organischen Persäuren für die Epoxidierung. Ein Präkursorssystem aus Phosphat, Wolframat oder $H_3P-W_{12}O_{40}$ (welche $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ als aktive Spezies bilden) plus ein quaternäres Ammonium- oder Cetylpyridiniumsalz als Phasen-Transfer-Katalysator (PTC) ist für diese Epoxidierungen geeignet. Zuerst wurde von Venturello et al.¹ und Ishii et al.² über solche Reaktionen berichtet. Ähnliche Epoxidierungsmethoden wurde jetzt von uns entwickelt, um ein Intermediat für den Moschusduftstoff Globanone® (Z/E-8-cyclohexadecenone) zu synthetisieren. Globanone® gehört zu den macrozyklischen Moschusduftstoffen, er ist wegen seiner lang andauernden Wirkung und seiner Duftkomposition in der Duftstoffindustrie geschätzt.³ Für seine Synthese ist im ersten Schritt die selektive Epoxidierung von nur einer der beiden Doppelbindungen in 1,9-Cyclohexadecadien (**1**) zum Monoepoxid **2** erforderlich. Da beide Doppelbindungen dieselbe Reaktivität haben, ist die Vermeidung der Folgereaktion zum Diepoxid **3** und von Oligomerisierungen der primären Produkte schwierig zu verhindern. Für Natriumwolframat zusammen mit Phosphorsäure bzw. verschiedenen Phosphonsäuren und PTCs als Komponenten eines Katalysatorsystems wurde geprüft, ob damit eine hohe Selektivität (S) zu CHDO (**2**) bei gleichzeitig gutem Umsatz (X) von **1** erreicht werden kann.



Deshalb wurden die einzelnen Katalysatorkomponenten variiert (Schema 1), z.B. das Anion des PTC, die Kettenlänge und das Substitutionsmuster des Tetraalkylammonium-Ions und die Quelle der Phosphorspezies im Katalysator.

Die Gegenwart von einer oder mehrerer Methylgruppen im Kation des PTC mit $(C_{18}H_{37})$ -Alkyl-Ketten hat einen positiven Effekt auf den Transfer des aktiven Peroxoanions aus der wässrigen in die organische Phase und somit auf die Umsetzung von CHDD (Tabelle 1):

Selective epoxidation to a fragrance intermediate under phase-transfer conditions

Epoxides are important intermediates for the manufacture of both bulk and fine chemicals. The increasing demand for greener processes led to the use of aqueous hydrogen peroxide instead of organic peracids for this purpose. A precursor system consisting of phosphate and tungstate or $H_3PW_{12}O_{40}$ (forming $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ as active species) plus a quaternary ammonium or cetylpyridinium phase transfer catalyst (PTC) with aqueous H_2O_2 as oxidant, first reported by Venturello et al.¹ and by Ishii et al.² set the basis for the production of such compounds. Similar epoxidation systems were investigated now to produce an intermediate for a compound used in the fragrance industry due to its long-lasting properties. Globanone® (Z/E-8-cyclohexadecenone) is a compound of the so-called 'macrocyclic musk' family with musky, cosmetic, creamy and floral odor used in the fragrance industry.³ A critical step during its preparation is the selective epoxidation of just one of the double bonds present in 1,9-cyclohexadecadiene (**1**) to the monoepoxide **2**, because both have the same reactivity. Consecutive oxidations to the diepoxide **3** and oligomerizations of primarily formed products during the reaction have to be avoided. Thus, sodium tungstate together with several phosphoric or phosphonic acids and PTCs were tested to achieve a high selectivity (S) of the catalytic system towards the monoepoxide CHDO (**2**) at a high conversion (X) of **1**.

Therefore the different components of the catalytic system formed by the precursors were varied (see Scheme 1) e.g. anion of the PTC, chain length, substitution pattern of the tetra alkyl ammonium ion and the source of the phosphorus species in the catalyst. The presence of methyl group(s) in the cation of the PTC with $(C_{18}H_{37})$ -alkyl chains had an effect on the transfer of the active species from the aqueous into the organic phase and thus on the conversion of CHDD (Table 1):

X_{CHDD} (nach 60 und 120 min): $(C_{18}H_{37})_3N^+CH_3 \approx (C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2 > (C_{18}H_{37})_4N^+$
 Auch das Anion des PTC hat Einfluß auf die Selektivität des Katalysators zu **2**.

X_{CHDD} (after 60 and 120 min): $(C_{18}H_{37})_3N^+CH_3 \approx (C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2 > (C_{18}H_{37})_4N^+$
 Also the anion of the PTC showed an influence on the catalyst's selectivity to **2**.

Phase transfer catalyst	Anion	Cation formula	Chains ^a			
			1	2	3	4
A	Cl ⁻	$(C_8H_{17})_3N^+CH_3$	8	8	8	1
B	HSO ₄ ⁻	$(C_8H_{17})_3N^+CH_3$	8	8	8	1
C	HSO ₄ ⁻	$(C_{18}H_{37})_3N^+CH_3$	18	18	18	1
D	HSO ₄ ⁻	$(C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2$	18	18	1	1
E	HSO ₄ ⁻	$(C_{18}H_{37})_4N^+$	18	18	18	18
F	C ₇ H ₇ SO ₃ ⁻	$(C_{16}H_{33})N^+(CH_3)_3$	16	1	1	1

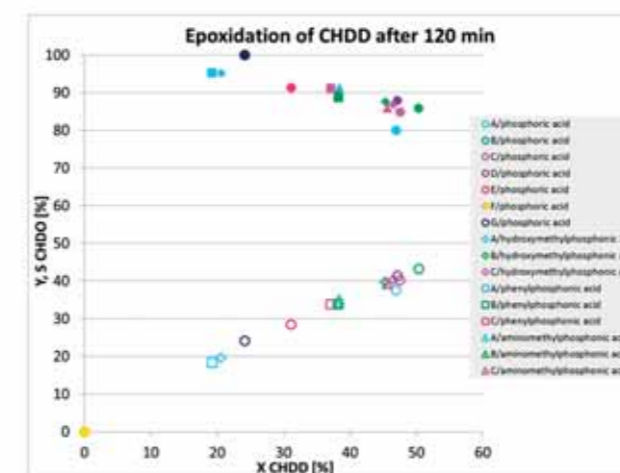
Table 1. Tetraalkylammoniumsalts als PTCs

^a Zahl der Kohlenstoffatome in den Alkylresten im Ammoniumkation des PTC

Alle Katalysatorsysteme induzierten eine Selektivität $S_{CHDO} > 90\%$ nach 60 min. Die Kombinationen von PTC B/Phosphorsäure ($X_{CHDD}=28.7\%$, $S_{CHDO}=92.7\%$) und PTC C/Hydroxymethylphosphonsäure ($X_{CHDD}=24.2\%$, $S_{CHDO}=92.5\%$) waren besonders interessant.

After 60 min, almost all systems exhibited a $S_{CHDO} > 90\%$. The combinations of PTC B/phosphoric acid ($X_{CHDD}=28.7\%$, $S_{CHDO}=92.7\%$) and PTC C/hydroxymethylphosphonic acid ($X_{CHDD}=24.2\%$, $S_{CHDO}=92.5\%$) were especially interesting.

Nach 120 min ergab der Einsatz von Aminomethylphosphonsäure mit PTC A ($X_{CHDD}=38.4\%$, $S_{CHDO}=91.4\%$) und B ($X_{CHDD}=38.2\%$, $S_{CHDO}=89.5\%$) die besten Umsätze bei noch hoher Selektivität. Eine Verbesserung der Ausbeute an **2** im Vergleich zum technischen Prozess wurde erreicht. Offensichtlich wurde die katalytisch aktive Spezies von allen als Präkursoren verwendeten Phosphorverbindungen gebildet. Wie mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte, hydrolysierten Aminomethyl- und Hydroxymethylphosphonsäure teilweise zu Phosphorsäure während der Reaktion. Nach 120 min wurden in allen Reaktionsgemischen außer mit PTC F/H₃PO₄ kleine Mengen an **3** beobachtet.



Schema 2

After 120 min, the application of aminomethylphosphonic acid with PTC A ($X_{CHDD}=38.4\%$, $S_{CHDO}=91.4\%$) and B ($X_{CHDD}=38.2\%$, $S_{CHDO}=89.5\%$) resulted in the highest yields at high selectivity. An improvement of the yield, compared to the technical process, was achieved. Obviously, the active species responsible for the epoxidation reaction was successfully formed with each phosphorus source used as precursor. All phosphonic acids used as precursors of the active species, besides phenylphosphonic acid, were partially decomposed to phosphoric acid during the reaction (verified by ³¹P NMR). In all cases, except with F/phosphoric acid, **3** was formed as byproduct in small amounts after 120 minutes.

Die Untersuchungen zur Epoxidierung von 1,9-Cyclohexadecadien wurden im Rahmen der Doktorarbeit von Diego Jaime in Kooperation mit der Symrise AG Holzminden durchgeführt. Dem DAAD wird für die finanzielle Unterstützung von D. J. gedankt.

The studies on epoxidation of 1,9-cyclohexadecadiene were carried out within the PhD thesis of Diego Jaime in cooperation with Symrise AG Holzminden. The German Service for Academic Exchange (DAAD) is gratefully acknowledged for financial support of D. J.

Publikationen

[1] EP 16186941.7-1452, angemeldet am 02.09.2016.

Literatur

- [1] C. Venturello, E. Alneri, M. Ricci, *J. Org. Chem.* **48** **1983**, 3831.
 [2] Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Yoshida, T. Ura, M. Ogawa, *J. Org. Chem.* **52** **1987**, 1868.
 [3] H. Surburg, *J. Panten. Common Fragrances and Flavor Materials*. **2005**, 95. Weinheim: Wiley-VCH.



Dr.-Ing. Udo Armbruster

Themenleiter

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

Kooperationspartner

 Catalysis Division
 CSIR-National Chemical Laboratory
 Pune, Indien

Technologieorientierte Verfahren *Technology Oriented Processes*

Glycerin-Veresterung mit Essigsäure zu Triacetin an festen sauren Katalysatoren in der Flüssig- und Gasphase

Die Acetylierung von Glycerin mit Essigsäure zu Acetinen (verwendet in der Nahrungsmittel- und Pharmaindustrie) wird mit Mineralsäuren in Satzreaktoren durchgeführt, birgt aber Probleme hinsichtlich Katalysatorabtrennung und Korrosion. Deshalb werden alternative feste Katalysatoren beforscht, die ausreichend aktiv und stabil in der Flüssigphase sein müssen. Triacetin entsteht durch eine Mehrfach-Veresterung über die Zwischenprodukte Mono- und Diacetin, und jeder Schritt ist gleichgewichtslimitiert. Ständiger Wasserentzug kann das Gleichgewicht auf die Produktseite verschieben, sodass Triacetin in nennenswerten Mengen entsteht.

In unserer Gruppe wurden stark Brønsted-saure organische Ionenaustauscherharze (Amberlyst) und anorganische geträgerte Heteropolysäuren (HPA) als heterogene Katalysatoren getestet. In Batchexperimenten unter kontinuierlichem Wasserentzug mit Toluol als Schlepplmittel lieferten Amberlyst 15 und 70 sehr hohe Triacetin-Ausbeuten (94 %) bei vollständigem Glycerin-Umsatz.

Von den gewählten HPA bewahren nur die W-basierten Verbindungen $H_4SiW_{12}O_{40}$ oder $H_3PW_{12}O_{40}$ kombiniert mit dem Träger SiO_2 ihre Keggin-Struktur und sind katalytisch effektiv (Triacetin-Ausbeute bis 71 %). Allerdings hilft die wasserfreie Reaktionsführung nicht, das Leaching von aktiven Sulfonsäure- bzw. Metall-Spezies aus beiden Katalysatorklassen zu unterdrücken. Daher wurde die Reaktion im LIKAT jetzt erstmalig kontinuierlich in der Gasphase durchgeführt. Begonnen wurde mit W-

Esterification of glycerol with acetic acid to triacetin on solid acid catalysts in liquid and gas phase

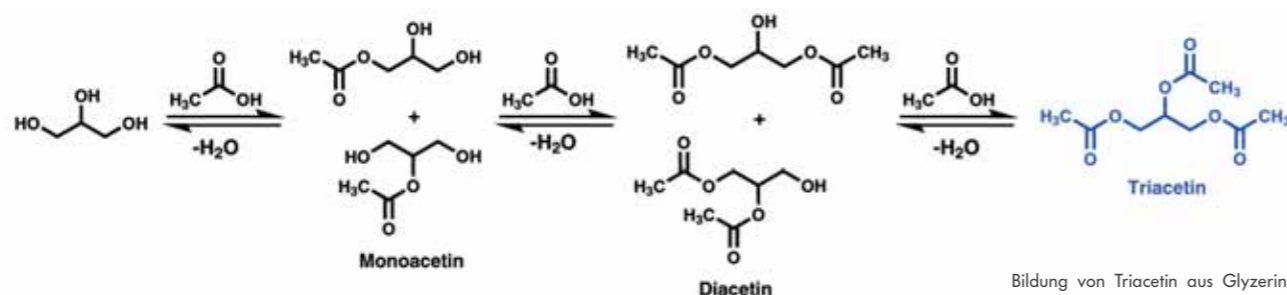


Glycerol acetylation with acetic acid towards acetins (which are used in food and pharmaceutical industries) is usually carried out with mineral acids in batch reactors, but problems rise due to catalyst separation and corrosion. This drives the search for alternative solid catalysts, which, however, must be active and stable in liquid phase. Triacetin forms in a multi-step esterification via intermediates mono- and diacetin, and each step is limited by chemical equilibrium. Continuous water removal is expected to shift the equilibrium towards the products, leading to significant triacetin yields.

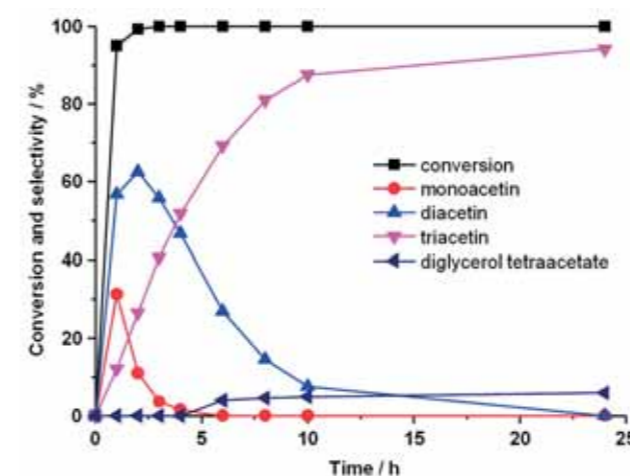
In our group, selected organic ion exchange resins (Amberlyst) and inorganic metal oxides (supported heteropolyacids, HPA) with high Brønsted acidity were tested as catalysts in the target reaction. Batch runs with continuous water removal using toluene as entrainer led to very high triacetin yields of 94 % with Amberlyst 15 and 70 at complete glycerol conversion.

Among the selected HPA, only the tungsten-based compounds $H_4SiW_{12}O_{40}$ or $H_3PW_{12}O_{40}$ combined with support SiO_2 preserve their Keggin structure and are catalytically active (triacetin yields up to 71%). However, water-free operation does not help to suppress the leaching of active sulfonic acid groups (from ion exchange resins) or of metal species (from heteropolyacids).

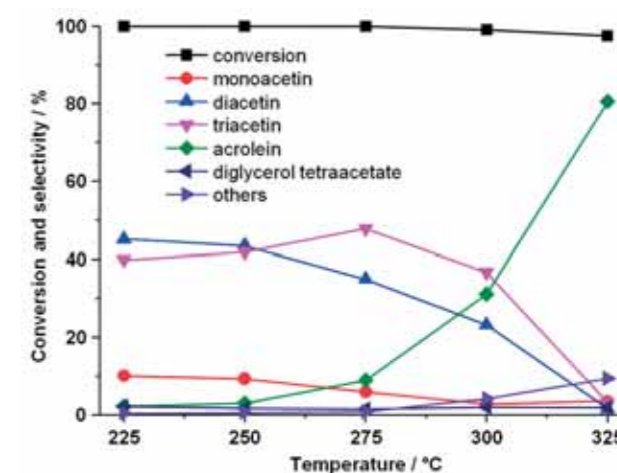
As a consequence, we now established glycerol acetylation as a continuous gas phase process for the first time. We started with



Bildung von Triacetin aus Glycerin und Essigsäure



Glycerin-Acetylierung mit Essigsäure im Batchreaktor an Amberlyst 70 (Essigsäure/Glycerin = 6 mol/mol, 110 °C, 24 h).

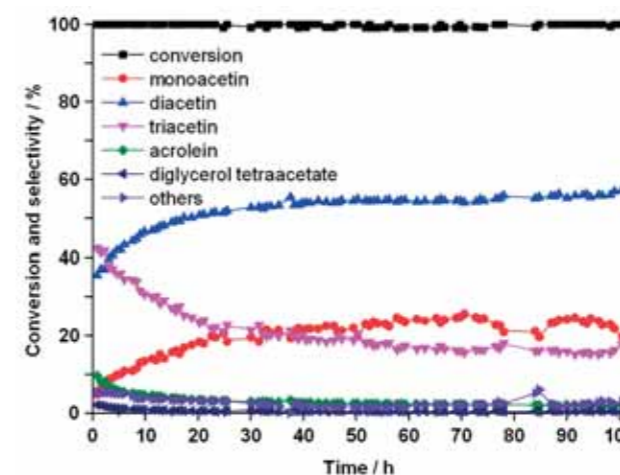

 Gasphasen-Acetylierung mit 2.5%Ti/MCM-41 (Essigsäure/Glycerin = 6 mol/mol, WHSV = 1,82 h⁻¹).

basierten HPA-Katalysatoren, die im Gegensatz zu Ionenaustauscherharzen auch oberhalb von 200 °C stabil sind. An diesen Brønsted-sauren Materialien entsteht – auch in Gegenwart von Essigsäure – allerdings bevorzugt Acrolein zusammen mit nur etwa 6 % Triacetin.

Um die Dehydratisierung zurückzudrängen, wurden Lewis-saure Katalysatoren durch Dotierung von amorphem SiO_2 und mesoporösem SBA-15 bzw. MCM-41 mit Metallen (Ti, Mg, Zr, Sr, Sc) hergestellt.

In diesen Materialien wird das Sekundärmetall gut in der SiO_2 -Matrix dispergiert (XRD, TEM). Ti-modifizierte Katalysatoren zeigten die besten Ergebnisse, da tetraedrisch koordinierte Ti^{4+} -Spezies Si-O-Ti-Brücken (XPS, UV-vis, ATR-IR) bilden, welche die Acetylierung fördern. Da SiO_2 und TiO_2 kein Triacetin bilden, liegt ein klarer synergistischer Effekt vor. Die Katalysatoren deaktivieren langsam durch Migration von TiO_2 aus der SiO_2 -Matrix (TEM, XPS).

2.5%Ti/MCM-41 ist effektiv in der Gasphasen-Acetylierung und die Triacetin-Selektivität erreicht 49 % bei 275 °C und vollständigem Umsatz. Über 100 h Laufzeit bleibt das Verhältnis von Acetylierungs- und Dehydratisierungsprodukten konstant, wobei eine leichte Verschiebung vom Triacetin zu Mono- und Diacetin zu beobachten ist. Die Selektivität hängt demnach extrem von der Natur des Katalysators, aber auch von den Reaktionsbedingungen ab.



Over 100 h on stream the ratio of acetylation and dehydration products is constant, whereupon a slight shift is observed from triacetin to mono- and diacetin. The selectivity obviously depends strongly on both catalyst nature and reaction conditions.

 Langzeittest mit 2.5%Ti/MCM-41 (300 °C, Essigsäure/Glycerin = 6 mol/mol, WHSV = 2,73 h⁻¹).

Literatur

S. Kale, S. B. Umbarkar, M.K. Dongare, R. Eckelt, U. Armbruster, A. Martin, Selective formation of triacetin by glycerol acetylation using acidic ion-exchange resins as catalyst and toluene as entrainer, *Appl. Catal. A* 490 **2015**, 10.

S. Kale, U. Armbruster, R. Eckelt, U. Bentrup, S.B. Umbarkar, M.K. Dongare, A. Martin, Understanding the role of Keggin type heteropolyacid catalysts for glycerol acetylation using toluene as an entrainer, *Appl. Catal. A* 527 **2016**, 9.


Dr. V. Narayana Kalevaru

Themenleiter

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

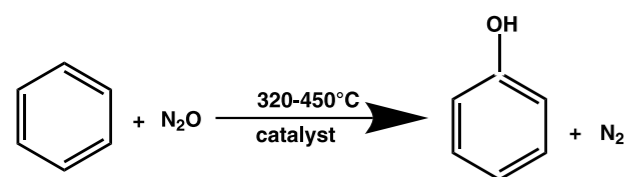
Kooperationspartner

 Dr. Hamid A. Al-Megren, Petrochemicals Research Institute, King Abdul Aziz City for Science and Technology (KACST), Riyadh, Saudi Arabia
 Dr. Mohammed C. Al-Kinany, Petrochemicals Research Institute, King Abdul Aziz City for Science and Technology (KACST), Riyadh, Saudi Arabia

Gasphasenoxidationen Gas Phase Oxidations

Entwicklung hochaktiver und selektiver Katalysatoren für die Synthese von Phenol aus Benzol in einem Schritt

Phenol ist eine wertvolle Chemikalie in der Industrie, um eine Vielzahl von kommerziell wichtigen Chemikalien wie Agrochemikalien, Pharmazeutika, Phenolharze usw. herzustellen. Die weltweite Produktion von Phenol beträgt ~10 Mio. t/a mit einer jährlichen durchschnittlichen Wachstumsrate von 2,5 %. Die USA sind der größte Hersteller von Phenol gefolgt von der Asien-Pazifik-Region. Phenol wird im allgemeinen im industriellen Maßstab aus Cumol in einem mehrstufigen Verfahren hergestellt. Dieses kommerzielle Verfahren beinhaltet die Oxidation von Cumol zu Cumolhydroperoxid, das dann durch Schwefelsäure katalysiert in Phenol und Aceton umgewandelt wird. Die Nachteile dieses Verfahrens sind:



Schema 1. Benzol zu Phenol über Me/ZSM-5-Feststoffen

i) es ist ein mehrstufiges Verfahren, ii) Bildung von Aceton als Koppelprodukt in äquimolaren Mengen und iii) Verwendung von umweltbedenklicher Schwefelsäure. Alternativ ist die Hydroxylierung von Benzol zu Phenol in einem Schritt die beste Option sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht (Schema 1). Die Hydroxylierung ist jedoch bzgl. der Selektivität eine der schwierigsten Aufgaben der Oxidationskatalyse. Das Hauptziel unserer Studie war es, hochaktive und selektive Katalysatoren zu entwickeln, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf der Verbesserung der Phenolausbeute gelegt wurde. Hier berichten wir über die Anwendung von ZSM-5-gestützten Übergangsmetalloxiden als hocheffiziente Katalysatoren.

In den vergangenen Jahrzehnten wurden von verschiedenen Forschungsgruppen umfangreiche Anstrengungen unternommen, um ein geeignetes Gasphasenverfahren für die direkte Synthese von Phenol aus Benzol zu entwickeln. Jedoch waren alle derartigen Versuche nicht erfolgreich, das Verfahren in einen kommerziellen Maßstab zu bringen. Bis heute wurden die vielversprechendsten Ergebnisse durch die Verwendung von N_2O als Oxidationsmittel und ZSM-5 als Trägermaterial erhalten. Vor diesem Hintergrund haben wir unsere Untersuchungen

Development of highly active and selective catalysts for one-step synthesis of phenol from benzene

Phenol is a valuable chemical in industry to produce a variety of commercially important chemicals such as agrochemicals, pharmaceuticals, phenolic resins etc. Worldwide production of phenol accounts to ~10 mio. tons per annum with an annual average growth rate of 2.5 %. USA is the largest producer of phenol followed by Asia-Pacific region. Phenol is generally produced on industrial scale from cumene in a multi-step process. This commercial process involves the oxidation of cumene to cumene hydroperoxide, which is then converted into phenol and acetone that is catalysed by sulphuric acid. The disadvantages of this process are: i) it is a multi-step process, ii) formation of acetone as a coproduct in higher amounts and iii) usage of environmentally unfriendly sulphuric acid. Alternatively, hydroxylation of benzene to phenol in one-step is the best option from both economic and environmental points of view (Scheme 1). However, it is the most challenging and difficult task in oxidation catalysis. The primary aim of this study is to develop highly active and selective catalysts with a special emphasis devoted to enhance the yield of phenol. Herein, we report the application of ZSM-5 supported transition metal oxides as highly efficient catalysts.

Extensive efforts are being made by various research groups for the past few decades to develop a suitable gas phase process for the direct synthesis of phenol from benzene. However, all such attempts were not successful to bring the process to a commercial scale. Till date, the most promising results were obtained by the usage of N_2O as an oxidant and ZSM-5 as a support. With this background, we have taken up this study and extended this knowledge to select various catalyst compositions. Additionally, intensive efforts were made by us to optimise the reaction conditions to improve the conversion of benzene and yield of phenol.

The catalytic tests were carried out in a fixed bed stainless reactor in the temperature range of 310 to 450 °C using N_2O as an oxidant. A variety of mono- and bimetallic catalysts supported mainly on ZSM-5 (Si/Al=25) were investigated. Impact of support on the catalytic performance was checked. The catalysts were prepared by wet impregnation method and characterised by various techniques such as ICP, XRD, N_2 adsorption (BET-SA and pore size distribution), TPD- NH_3 , TPR, TEM etc. In general, the metal content was kept constant at 1wt%.

In the direction of developing novel catalyst compositions, a variety of mono-metallic catalysts were screened during the initial stages of work. At this stage, a very low phenol yield of only 3 % could be attained on Fe/ZSM-5 catalyst. In subsequent efforts,

begonnen und weitere verschiedene Katalysatorzusammensetzungen synthetisiert und erprobt. Darüber hinaus wurden intensive Anstrengungen unternommen, um die Reaktionsbedingungen zu optimieren und den Umwandlungsgrad von Benzol und die Ausbeute an Phenol zu verbessern.

Die katalytischen Tests wurden in einem Festbett-Reaktor aus rostfreiem Stahl im Temperaturbereich von 310 bis 450 °C unter Verwendung von N_2O als Oxidationsmittel durchgeführt. Es wurde eine Vielzahl von mono- und bimetallic Katalysatoren untersucht, die hauptsächlich auf ZSM-5 (Si/Al = 25) als Träger basierten. Die Katalysatoren wurden durch ein Naßimprägnierverfahren hergestellt und durch verschiedene Techniken wie ICP, XRD, N_2 -Adsorption (BET-SA und Porengrößenverteilung), TPD- NH_3 , TPR, TEM usw. charakterisiert. Im Allgemeinen wurde der Metallgehalt konstant gehalten (1 Gew.-%).

In der Literatur bekannte Fe/ZSM-5 Katalysatoren zeigten sehr niedrige Phenolausbeute von nur 3 %. Von uns synthetisierte neuartige V-Ti/ZSM Katalysatoren zeigten dagegen Ausbeuten an Phenol bis 12 %. Die Natur des dotierten Metalls hat einen starken Einfluss auf die BET-Oberflächen, die reduzierbaren Eigenschaften sowie die aciden Eigenschaften gezeigt. Die Kombination V-Ti hat sich hier als am besten geeignet gezeigt. Später wurde der Einfluss des Trägers auf die katalytische Leistung untersucht. Für diese Studie wurden fünf verschiedene Träger angewendet. Unter den Kombinationen zeigten Ga-dotierte ZSM-5-Träger eine überlegene Leistungsfähigkeit im Vergleich zu anderen (Abb. 1).

Die Ergebnisse zeigten, dass die reduzierbaren Eigenschaften und die sauren Eigenschaften eine Schlüsselrolle in der katalytischen Leistung spielen. Zusammenfassend lässt sich konstatieren, dass eine sehr hohe Ausbeute an Phenol (27 %) bei einer Benzolumwandlung von 33 % mit dieser neuartigen Katalysatorzusammensetzung erreicht wurde.

Darüber hinaus gehören die oxidative Kupplung von Methan mit Toluol zu Styrol, die partielle Oxidation von Methan zu Formaldehyd und die Kopplung von Dehydrierungs- und Hydrierungsreaktionen in einem Schritt zu den laufenden Projekten der Gruppe.

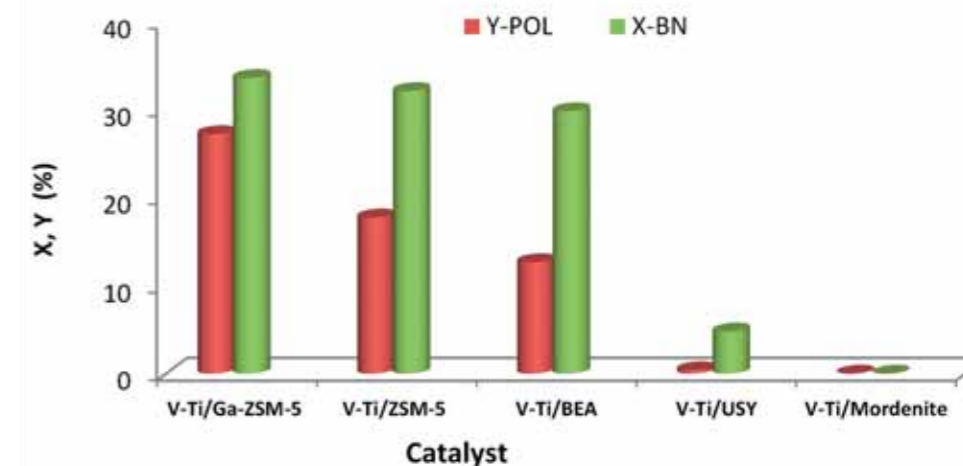


Abb. 1. Einfluss des Trägers auf die Aktivität von V-Ti/Zeolith Katalysatoren (POL: Phenol, BN: Benzol; $m_{cat} = 2g$; $T = 410^\circ C$; $BN:N_2O:N_2 = 1:1.5:82.3$; $F = 12.8 l/h$, $\tau = 1.4 s$)

the reaction conditions were optimised and bi-metallic catalysts were applied. Among them, V-Ti/ZSM-5 solid was found to give superior performance with a phenol yield of ca. 12 %.

Nature of metal doped has shown strong influence on the BET surface areas, reducible properties, as well as acidity characteristics. Later on, the impact of support on the catalytic performance was explored. For this study five different supports were applied. It has been observed that the nature of support revealed substantial impact on the reducible properties as well as acidity characteristics and thereby catalytic performance. Among them, Ga doped ZSM-5 support exhibit superior performance compared to others (Fig. 1).

Results revealed that the reducible properties and acidic characteristics play a key role on the catalytic performance. In conclusion, highly efficient catalysts for benzene hydroxylation were developed. Considerably high yield of phenol (27 %) at a benzene conversion of 33 % could be successfully achieved using a novel catalyst composition (V-Ti/Ga-ZSM-5) developed. This is indeed a remarkable outcome of this study.

Furthermore, oxidative coupling of methane with toluene to styrene, partial oxidation of methane to formaldehyde and coupling of dehydrogenation and hydrogenation reactions in one-step are some of the on-going projects of the group.

Patents

- [1] M. Alotaibi, V. N. Kalevaru, A. Martin, M. Alkinany, H. Almegren
 An improved process for preparing a catalyst and its application for direct synthesis of phenol by hydroxylation of benzene
 Patent submitted to Saudi Arabian patent in **2015**, vide Ref. 115360683

Katalytische *in situ*-Studien

Catalytic *in situ* Studies



Prof. Dr. Angelika Brückner

Bereichsleiterin

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

Kooperationspartner

A. Thomas (TU Berlin)
V. Briois (Synchrotron SOLEIL, Paris)
W. Grünert (RUB Bochum)
R. Stößer (HU Berlin)

Der Forschungsbereich im Überblick

Ziel der Arbeiten im Bereich ist es, möglichst authentische Kenntnisse zu Struktur-Wirkungsbeziehungen und Reaktionsmechanismen als Grundlage für das wissenschaftliche Katalysatordesign zu erarbeiten. Dazu werden arbeitende Katalysatoren in verschiedenen Reaktionen sowie Einflüsse von Syntheseparametern auf Katalysatoreigenschaften mit spektroskopischen Methoden vorzugsweise unter realen Reaktionsbedingungen, insbesondere auch unter erhöhtem Druck, untersucht. In den Jahren 2015 und 2016 wurde die Entwicklung neuer und die Modifizierung bestehender operando- und *in situ*-Methoden sowie ausgewählter Methodenkopplungen weiter voran getrieben. Dabei lag der Schwerpunkt neben der Untersuchung heterogenkatalytischer Gasphasenreaktionen (Tiefemperatur-NH₃-SCR von NO_x, Selektivoxidentationen und Ammoxidationen, Valorisierung von CO₂) bei der Adaption von Methoden(kopplungen) für Flüssigphasenreaktionen sowie von spektroskopischen *in situ*-Zellen für mechanistische Untersuchungen der elektrokatalytischen Wasserspaltung. Diese Entwicklungen stellten mit der Implementierung von Elektroden und dem Arbeiten in wässriger Phase eine besondere Herausforderung dar. Weiterhin wurden mechanistische *in situ*-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung an verschiedenen Beamlines (ESRF Grenoble, SOLEIL Paris) vorangetrieben.

Mit der Fokussierung auf nachhaltige (CO₂-Verwertung), umwelt- (SCR von NO_x) und energierelevante Reaktionen (Gewinnung von Wasserstoff) war und ist der Forschungsbereich hervorragend in die Gesamtzielsetzung des LIKAT sowie in mehrere überregionale Verbundprojekte eingebunden.

Operando-ATR-IR-, -UV-vis- und -EPR-Spektroskopie wurden zum ersten Mal simultan gekoppelt, um den Mechanismus der aeroben Kupfer/TEMPO-katalysierten Alkoholoxidation aufzuklären (Fig. 1). Dabei aktiviert TEMPO den Sauerstoff und stabilisiert das aktive (bpy)(IM)Cu(II)-O₂-Intermediat (bpy = Bipyridin, IM = Imidazol) welches durch Elektronenübertragung

An Overview of the Department's Activities

It is the aim of the work in the department to derive most reliable and comprehensive knowledge on structure-reactivity relationships and reaction mechanisms as a basis for rational catalyst design. For that purpose, we study working catalysts in different reactions as well as the influence of synthesis parameters on catalyst properties by spectroscopic techniques, preferentially under real reaction conditions, also under elevated pressure. In 2015 and 2016, new *in situ* methods and selected coupling techniques have been established and existing ones were modified according to new requirements. Besides heterogeneous catalytic gas-phase reactions such as low-temperature-NH₃-SCR of NO_x, selective oxidation and ammoxidation reactions, as well as valorization of CO₂, we focused mainly on the development of (coupling) techniques for liquid-phase reactions as well as for electrocatalytic applications. These developments have been a particular challenge, since electrodes had to be implemented into the different *in situ* cells and spectroscopy in aqueous medium is not an easy task. Furthermore, mechanistic *in situ* studies using synchrotron radiation have been performed at different beamlines (ESRF Grenoble, SOLEIL Paris).

With a major focus on sustainable chemistry (CO₂ valorization), environmental protection (NH₃-SCR of NO_x) and energy-related reactions (H₂ production from water) the projects of the department fit properly into the main research strategy of the institute as well as into several transregional collaboration projects.

Operando ATR-IR, UV-vis and EPR spectroscopy have been for the first time coupled simultaneously to elucidate the mechanism of aerobic copper/TEMPO catalyzed selective alcohol oxidation (Fig. 1). TEMPO was found to activate oxygen and stabilize the active (bpy)(IM)Cu(II)-O₂ intermediate (bpy = bipyridine, IM = imidazole) which is formed by electron transfer from the initial Cu(I) to O₂. At a molar ratio of IM/Cu ≥ 2 an active (bpy)Cu(I)/(II)(IM)₂(IM)₂ complex is formed in which the coordination of a second IM ligand promotes this electron transfer and,



Fig. 1. siehe auch große Abbildung links (S. 38)

des Cu(I)-Ausgangskomplexes auf molekularen Sauerstoff gebildet wird^[1]. Bei molaren Verhältnissen von IM/Cu ≥ 2 wird ein aktiver (bpy)Cu(I)/(II)(IM)a(IM)b-Komplex gebildet, bei dem die Koordination eines zweiten IM-Liganden die Elektronenübertragung von Cu(I) auf O₂ und dessen Aktivierung fördert. Die Bildungsrate von Benzaldehyd werden maßgeblich durch die Substituenten am IM-Ring bestimmt^[2]. Die neue Methodenkopplung besitzt breites Anwendungspotential auch für andere Flüssigphasenreaktionen und wird gegenwärtig auch für mechanistische Untersuchungen in Mn-katalysierten Transferhydrierungen sowie Cu-katalysierten C–N-Kopplungsreaktionen eingesetzt.

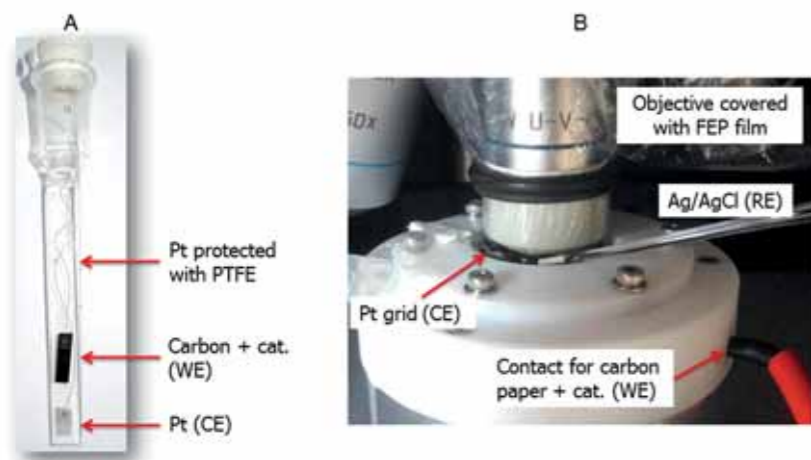


Fig. 2. In situ-EPR (A) and in situ-Raman cells with implemented electrodes for electrocatalytic studies (currently used in electrocatalytic water splitting).

Die bereits 2014 begonnenen Untersuchungen zum Mechanismus der elektrokatalytischen Wasserspaltung wurden mit der Entwicklung neuer *in situ*-Zellen mit implementierten Elektroden für EPR- und Raman-Spektroskopie fortgesetzt (Fig. 2). Diese kamen in Kooperation mit anderen Gruppen des LIKAT beim Studium der elektrokatalytischen Sauerstoffentwicklung (oxygen evolution reaction, OER) an Cobalt/Nickel- und Cobalt/Kupfer-Mischoxidkatalysatoren mit Spinell-Struktur im stark alkalischen Milieu zum Einsatz. Dabei wurden drastische strukturelle Veränderungen der Katalysatorstruktur beim onset-Potential der OER detektiert^[3]. In Abhängigkeit von der Aktivität der Katalysatoren wurde mittels Ramanspektroskopie die Bildung von β -NiO(OH) bei aktiven bzw. von γ -NiO(OH) bei weniger aktiven Katalysatoren nachgewiesen. Darüber hinaus zeigte sich bei *in situ*-Untersuchungen mittels EPR-Spektroskopie eine partielle Herauslösung von Cu(II)-Ionen aus dem Katalysator, so dass als aktive Komponente unter Reaktionsbedingungen vermutlich eine Co-reiche Oxid/Hydroxid-Phase an der Oberfläche entsteht. Die Ergebnisse zeigen einmal mehr, dass *in situ*-Untersuchungen unter realen Reaktionsbedingungen auch in der Elektrokatalyse unabdingbar sind, da die katalytisch aktive Phase erst unter diesen Bedingungen entsteht.

Mechanistische Untersuchungen zur photokatalytischen H₂-Generierung (HER) aus Wasser an geträgerten plasmonischen Metallpartikel wurden mit monometallischen Cu/TiO₂- und bimetallic CuAu/TiO₂-Katalysatoren weiter geführt^[4]. Ziel war es hierbei, Gold durch das weniger edle und teure Kupfer zu ersetzen. Untersuchungen mittels *in situ*-EPR und *in situ*-XANES/EXAFS zeigten, dass die Bildung plasmonischer Metallpartikel – einer unabdingbaren Voraussetzung für HER mit sichtbarem Licht – entscheidend von der Methode der Katalysatorsynthese geprägt wird. So bilden sich bei Imprägnierung der Trägers lediglich hochdisperse (inaktive) Cu(II)-Spezies, während re-

thus, the activation of O₂. The formation rate of benzaldehyde is governed by the substituents at the IM ring^[2]. The new coupling technique bears a wide application potential also for other gas-liquid phase reactions and is currently used, too, for mechanistic studies of Mn-catalyzed transfer hydrogenations and Cu-catalyzed C–N coupling reactions.

Investigations on the mechanism of electrocatalytic water splitting continued with the development of new *in situ*-cells with implemented electrodes for EPR and Raman spectroscopy (Fig. 2). These have been used in cooperation with other groups of LIKAT to study the electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on cobalt/nickel and cobalt/copper mixed oxides with spinel structure in strong alkaline medium. Marked changes of the catalyst structure have been detected at the onset potential for OER^[3]. Depending on the activity of the catalysts, β -NiO(OH) (more active) or γ -NiO(OH) (less active) have been evidenced by Raman spectroscopy. Moreover, *in situ* studies by EPR spectroscopy revealed the partial dissolution of Cu(II) under reaction conditions, leaving behind a Co-rich oxide/hydroxide surface phase. These results show that spectroscopic *in situ* studies under true electrocatalytic reaction conditions are absolutely necessary since the active phase forms only under these conditions.

Mechanistic studies of photocatalytic hydrogen evolution (HER) from water using supported plasmonic metal particles have been continued with monometallic Cu/TiO₂ and bimetallic CuAu/TiO₂ catalysts with the aim to replace noble and expensive gold by abundant copper^[4]. *In situ* EPR and *in situ* XANES/EXAFS studies revealed that the formation of plasmonic metal particles, being a crucial requirement for HER with visible light, depends sensitively on the method of catalyst synthesis. Thus, impregnation of the support leads only to (inactive) highly dispersed Cu(II) species while reductive precipitation methods produce active Cu(0) particles. Interestingly, bimetallic CuAu/TiO₂ led to markedly higher H₂ formation rates (normalized on the total metal content) than monometallic Au/TiO₂ under visible light (Fig. 3). This shows clearly that it is possible to replace noble Au partly by less expensive non-noble Cu without loss of activity. This may open new economically attractive ways to visible-light active water reduction catalysts.

Moreover, we extended our *in situ* studies with X-ray absorption spectroscopy at different synchrotron facilities. Thus, we identified the active site in the dimerization of butene (raffinate III) on supported Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts by combined evaluation of operando EPR and *in situ* XANES/EXAFS results to be a single Ni(I)/Ni(II) redox couple (Fig. 4).^[5] In the catalytic cycle, the conversion of initial Ni(I) to Ni(II) by oxidative addition of butene is obviously faster than the re-reduction of Ni(II) to Ni(I) by reductive elimination of the C8 product, rendering the equilibrium percentage of Ni(I) small. At $p \approx 2$ bar, Ni(I) single sites form inactive Ni(0) aggregates, while this is suppressed at higher pressure (≈ 12 bar). This illustrates again that mechanistic studies have to be performed under realistic reaction conditions since the active sites are only stable at elevated pressure and temperature.

In total, two PhD and one master thesis have been completed and four new PhD projects have been started in 2015/2016.

duktive Fällungsmethoden zu (aktiven) Cu-Partikeln führen. Interessanter Weise konnten mit bimetallic CuAu/TiO₂ bezogen auf den Gesamt-Metallgehalt unter sichtbarem Licht deutlich höhere H₂-Bildungsrate erreicht werden als mit monometallic Au/TiO₂ (Fig. 3). Dies zeigt, dass es sehr wohl möglich ist, Gold durch weniger edles Kupfer ohne Aktivitätsverlust zu ersetzen. Damit könnten sich neue Perspektiven für die Entwicklung preiswerter Photokatalysatoren für die solare H₂-Freisetzung aus Wasser eröffnen.

Schließlich wurden im Berichtszeitraum verstärkt *in situ*-Untersuchungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie an Synchrotron-Quellen vorgenommen. So konnte das aktive Zentrum in der Dimerisierung von Buten (Raffinat III) an Ni/SiO₂-Al₂O₃-Trägerkatalysatoren durch vergleichende Auswertung von operando-EPR und *in situ*-XANES/EXAFS-Untersuchungen als isoliertes Ni(I)/Ni(II)-Redoxpaar identifiziert werden (Fig. 4)^[5]. Dabei erfolgt die Umwandlung von Ni(I) in Ni(II) durch oxidative Addition von Buten deutlich schneller als die reduktive Eliminierung des C8-Produktes, was zu einer geringen Gleichgewichtskonzentration von Ni(I) führt. Diese Untersuchungen haben auch gezeigt, dass spektroskopische Untersuchungen unter realen Reaktionsbedingungen erfolgen müssen ($p \approx 12$ bar, $T \approx 80$ °C), da bei niedrigeren Drücken die unerwünschte Agglomeration der isolierten Ni-Zentren zu inaktiven Ni(0)-Partikeln erfolgt.

Insgesamt wurden im Berichtszeitraum zwei Doktorarbeiten und eine Masterarbeit abgeschlossen sowie vier Doktorarbeiten begonnen.

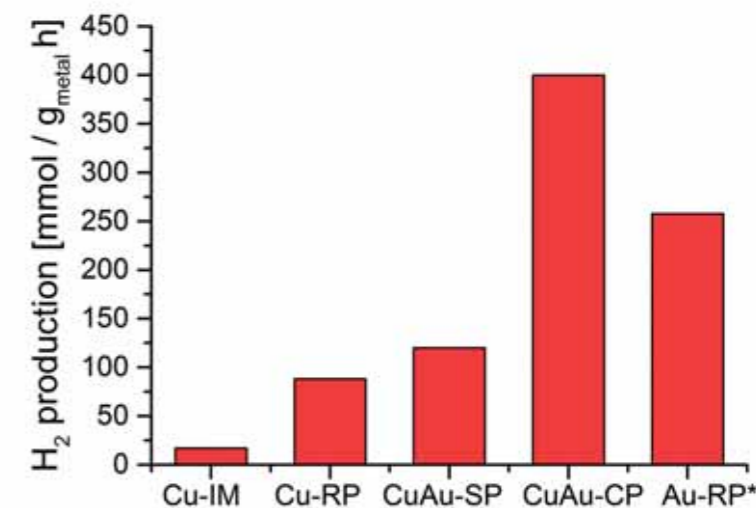


Fig. 3. H₂ production rate under visible light (400-700 nm) for differently prepared TiO₂-supported mono- and bimetallic plasmonic metal particles.

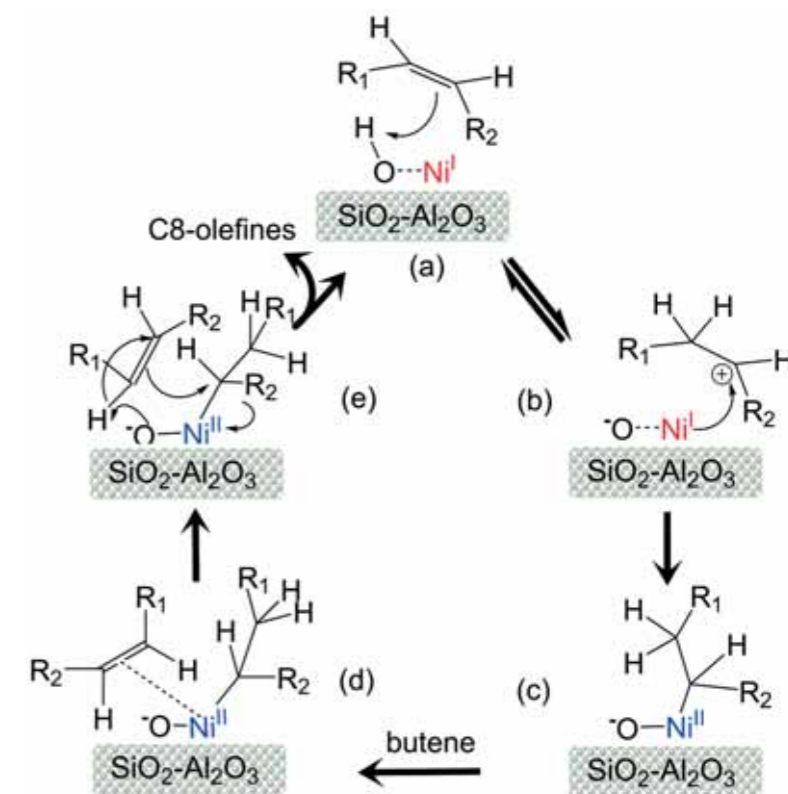


Fig. 4. Proposed mechanism for Ni-catalyzed butene dimerization

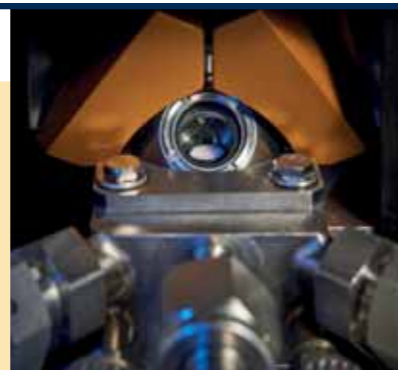
Literatur

- [1] J. Rabeah, U. Bentrup, R. Stöber, A. Brückner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11791-11794.
- [2] S. Adomeit, J. Rabeah, A. E. Surkus, U. Bentrup, A. Brückner, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 684-691.
- [3] D. Hollmann, K. Grabow, U. Bentrup, M. Polyakov, E. Surkus, H. Junge, M. Beller, A. Martin, W. Schuhmann, A. Brückner, *ChemElectroChem*, DOI: 10.1002/cctc.201700142 (published online).
- [4] J. B. Priebe, J. Radnik, C. Kreyenschulte, A. Lennox, H. Junge, M. Beller, A. Brückner, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 1025-1031.
- [5] J. Rabeah, J. Radnik, V. Briois, D. Maschmeyer, G. Stochniol, S. Peitz, H. Reeker, C. La Fontaine, A. Brückner, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 8224-8228.



Dr. Ursula Bentrup

Themenleiterin

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


Optische Spektroskopie und Thermoanalytische Methoden Optical Spectroscopy and Thermoanalytical Methods

Nutzung von *in situ*- und *operando*-spektroskopischen Methoden für mechanistische Untersuchungen homogen- und heterogenkatalytischer Prozesse

Für das umfassende Verständnis von Katalysatorwirkungsweise und Reaktionsmechanismus sowie die Identifizierung aktiver Zentren sind anspruchsvolle *in situ*-Charakterisierungsmethoden unabdingbar. Um aussagefähige Informationen zu erhalten ist es u. U. auch erforderlich spezielle Methodenkombinationen einzusetzen, die auf die jeweilige katalytische Problemstellung zugeschnitten sind. Dabei ist die Kombination verschiedener *in situ*-Methoden mit simultaner Produktanalyse (*operando*-Methodik) von Vorteil, um auch die jeweilige Katalysatoraktivität verfolgen zu können.

Für die Untersuchung photokatalytischer Reaktionen in flüssiger Phase ist insbesondere die ATR-IR-Spektroskopie gut geeignet, sowohl die Katalysatorbildung als auch die Substrat-Katalysator-Wechselwirkung *in situ* zu studieren sowie die Bildung von Intermediaten und Produkten zu beobachten. So konnten in Kooperation mit anderen Gruppen des Instituts wichtige Beiträge zur Mechanismus-Aufklärung photokatalytischer Reaktionen durch den Einsatz von insbesondere *in situ*-ATR-IR und UV-vis-Spektroskopie geleistet werden.^[1-3] So war es bei der photokatalytischen Oktan-Dehydrierung zu Okten möglich, die bei der Bildung des aktiven Katalysator-Komplexes ablaufenden Prozesse mittels ATR-IR-Spektroskopie zu verfolgen und aufzuklären (Fig. 1). Mittels unterstützender DFT-Berechnungen gelang es, die beobachteten Intermediat-Komplexe anhand charakteristischer Bandenlagen zu identifizieren.^[1] Entgegen früher publizierter Vorstellungen zum Mechanismus konnte nachgewiesen werden, dass keine durch Bestrahlung angeregte Dissoziation des CO-Liganden bei der Katalysator-Komplexbildung erfolgt.

Operando-spektroskopische Methoden wurden hauptsächlich

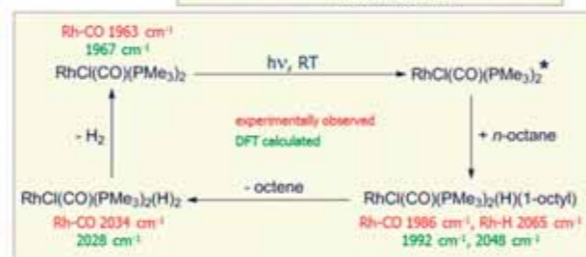
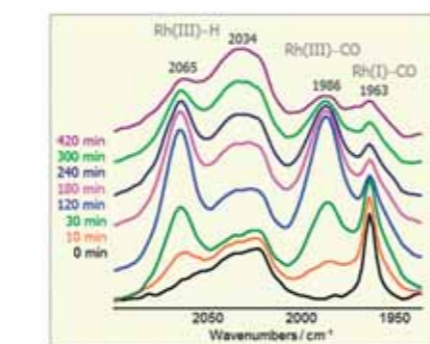
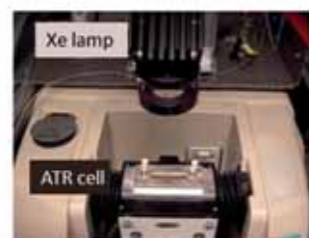
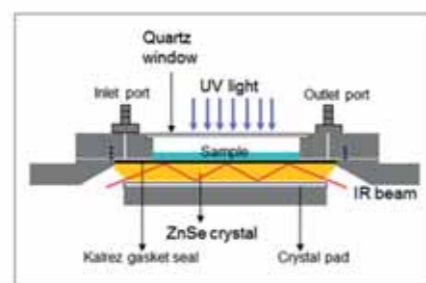


Fig. 1. ATR-IR cell for photocatalytic reactions (left); spectra of the catalyst in *n*-octane measured under irradiation and proposed mechanistic pathway (right).

sign a unique sometimes multi-technique approach adapted for the specific catalytic problem. Furthermore, it is advantageous to combine the *in situ* techniques with simultaneous analysis of product composition (*operando* techniques) to follow the respective catalyst activity, too.

For studying reactions in liquid phase in particular ATR-IR spectroscopy is a suitable tool to obtain information in terms of active catalyst formation and substrate-catalyst interaction as well as formation of intermediates and products. Thus, in cooperation with other groups of LIKAT, important contributions could be made for the elucidation of mechanistic aspects of photocatalytic reactions by the use of particularly *in situ* ATR-IR spectroscopy.^[1-3] In this way, for instance, the early stages of catalyst formation during the photocatalytic dehydrogenation of octane to octene could be monitored and elucidated. (Fig. 1). Supported by accompanied DFT calculations it was possible to identify the detected intermediate complexes by means of the characteristic band positions. In contrast to earlier published mechanistic proposals it

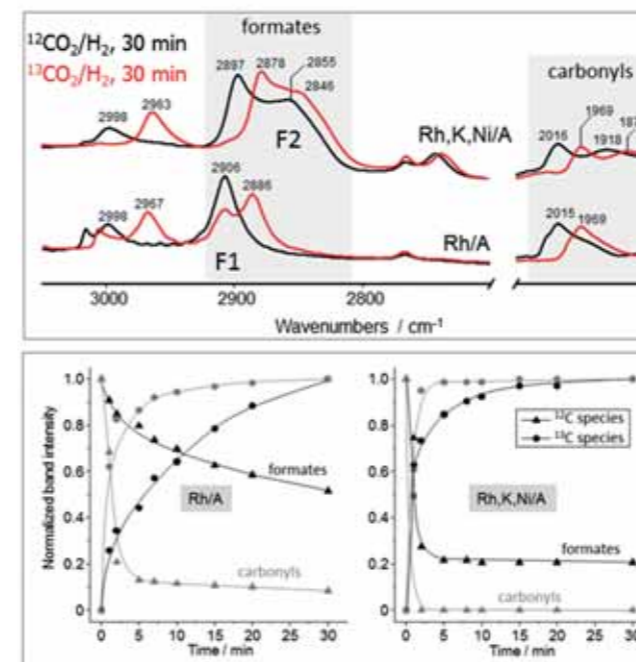
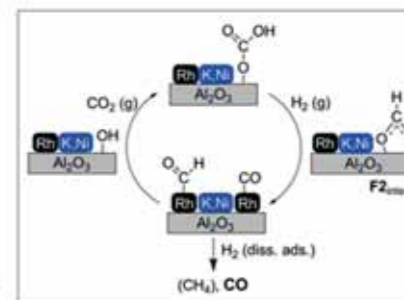


Fig. 2. DRIFTS spectra of two catalysts obtained after exposure to ¹²CO₂/H₂ and subsequent exposure to ¹³CO₂/H₂ at 300°C as well as observed changes of band intensities depending on time (left). DRIFTS reaction cell, identified species and proposed mechanism for CO₂ hydrogenation over Rh, K, Ni/Al₂O₃ (right).



für mechanistische Untersuchungen industrierelevanter Selektivoxida-tions- und Ammoxidationsreaktionen an Bi/Co/Fe-Molybdat-Katalysatoren,^[4] der CO₂-Hydrierung zu CO/CH₄ an modifizierten Rh/Al₂O₃-Katalysatoren,^[5] der CH₄-SCR von NO_x an Co-ZSM-5 sowie der Acetoxylierung von Toluol zu Benzylacetat an Pd,Sb/TiO₂ eingesetzt.^[6]

So gelang es mittels Transienten- und Isotopenaustauschexperimenten nachzuweisen (Fig. 2) warum bei der Reaktion von CO₂ mit H₂ bei 300 – 350°C durch Modifizierung des Rh/Al₂O₃-Katalysators mit Kalium sowie Kalium und Nickel die bevorzugte Bildung von CO erfolgt, während am nicht modifizierten Katalysator vorrangig CH₄ gebildet wird.^[5] Es konnte gezeigt werden, dass K die Umgebung der Rh-Partikel verändert, wodurch die Adsorption von CO am Rh geschwächt und somit eine Weiterreaktion von CO mit am Rh aktivierten H₂ zu CH₄ unterdrückt wird. Zum anderen wird die Adsorption von CO₂ befördert. Es wurden zwei Typen von adsorbierten Formiat-Spezies identifiziert, von denen nur die F2-Spezies aktiv ist und als Intermediat für die CO-Bildung fungiert.

Neben den spektroskopischen Untersuchungen wurden - vor allem auch in Kooperation mit anderen Gruppen des LIKAT - thermoanalytische Untersuchungen (TG-DSC) genutzt, um das Zersetzungsverhalten von Katalysatorvorläufer-Verbindungen zu studieren und basierend darauf die Kalzinierungsbedingungen zu optimieren.^[7] Für die Aufklärung des Zersetzungsverhaltens verschiedener ionischer Flüssigkeiten hat sich die Kopplung mit MS zur Analyse der Zersetzungsprodukte als besonders hilfreich erwiesen.^[8]

could be verified that no by irradiation excited dissociation of the CO ligand proceeds during catalyst complex formation.

Operando spectroscopic methods have been applied for mechanistic investigations of industrial relevant selective oxidation and ammoxidation reactions on Bi/Co/Fe-molybdate catalysts,^[4] the hydrogenation of CO₂ to CO/CH₄ on modified Rh/Al₂O₃ catalysts,^[5] the CH₄-SCR of NO_x over Co-ZSM-5, and the acetoxylation of toluene to benzylacetate on Pd,Sb/TiO₂.^[6]

Thus, it managed to prove by transient and isotopic exchange experiments (Fig. 2), why in the reaction of CO₂ with H₂ at 300 – 350°C on Rh/Al₂O₃ modified with potassium as well as potassium and nickel the formation of CO is favored, while on the unmodified catalyst the formation of CH₄ is preferred.^[5] It could be shown that K changes the surroundings of the Rh particles by what the desorption of CO is promoted and, thus, the further reaction of CO with H₂, activated on Rh, to CH₄ is hindered. Furthermore, the modification with K enhances the ability for CO₂ fixation. Two types of formate species have been identified, but only one of them, the F2 species are active and function as intermediates for CO formation.

Besides the spectroscopic studies thermal analysis (TG-DSC) was used, also in cooperation with other groups of LIKAT, to investigate the decomposition behavior of catalyst precursor compounds as basis for an optimization of the calcination conditions.^[7] For elucidation of decomposition behavior of different ionic liquids the coupling of TG-DSC with MS analysis of the decomposition products has been proved to be particularly useful.^[8]

Literatur

- [1] A. D. Chowdhury, J. Julis, K. Grabow, B. Hannebauer, U. Bentrup, M. Adam, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 323-330.
- [2] C. Godemann, L. Dura, D. Hollmann, K. Grabow, U. Bentrup, H. Jiao, A. Schulz, A. Brückner, T. Beweries, *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 3065-3068.
- [3] U. Bentrup, *Spectroscopy Europe* **2015**, *27*, 6-10.
- [4] J. Engeldinger, J. Radnik, C. Kreyenschulte, F. Devred, E. M. Gaigneaux, A. Fischer, H.-W. Zanthoff, U. Bentrup, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 976-983.
- [5] D. Heyl, U. Rodemerck, U. Bentrup, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6275-6284.
- [6] S. Reining, E. V. Kondratenko, U. Bentrup, J. Radnik, V. N. Kalevaru, A. Martin, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 6011-6021.
- [7] C. Rautenberg, U. Bentrup, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **2016**, *6*, 32-34.
- [8] C. Neise, C. Rautenberg, U. Bentrup, M. Beck, M. Ahrenberg, C. Schick, O. Keßler, U. Kragl, *RSC Advances* **2016**, *6*, 48462-48468.



Prof. Dr. Angelika Brückner

Themenleiterin

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

Kooperationspartner für dieses Projekt

Prof. Dr. Wolfgang Grünert, Ruhr-Universität Bochum

Magnetische Resonanz- und Röntgenmethoden

Magnetic Resonance and X-Ray Methods

Schnell und sauber – Struktur und Funktion hochaktiver und selektiver Zentren in $\text{VO}_x/\text{Ce}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ -Katalysatoren während der Tieftemperatur- NH_3 -SCR von NO_x

Motivation und Zielsetzung

Während die NH_3 -SCR mit V_2O_5 - WO_3/TiO_2 -Katalysatoren eine etablierte Technologie zur Abgasreinigung in Kraftwerken oberhalb von 300 °C ist, erfordert die Entfernung von NO_x aus Ab-

Fast and clean – Structure and function of highly active and selective sites in $\text{VO}_x/\text{Ce}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ catalysts during low-temperature NH_3 -SCR of NO_x

Motivation and Objective

While NH_3 -SCR with V_2O_5 - WO_3/TiO_2 catalysts is an established technology for removing NO_x from hot power plant flue gas well above 300 °C, the colder exhaust gas of diesel or lean-burn gasoline engines with small-volume catalytic converters requires

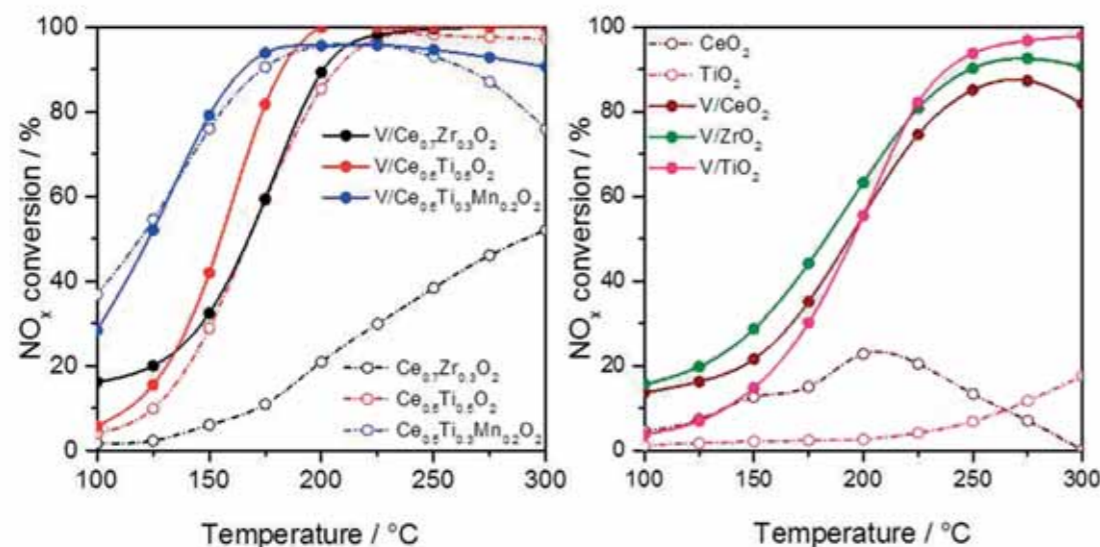


Fig. 1. Catalytic performance of 5 % $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ce}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ catalysts and pure supports (dashed lines). Feed: 0.1 % NO , 0.1 % NH_3 , 5 % O_2/He , GHSV = 70,000 h^{-1} .

gasen von Diesel- oder Magermixmotoren Katalysatoren, die bereits bei deutlich tieferen Temperaturen und hohen Raumgeschwindigkeiten (GHSV) aktiv sind. Angeregt durch Literaturberichte über CeO_2 -basierte Katalysatoren, war es unser Ziel eine deutliche Effizienzsteigerung mit festen $\text{Ce}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ -Lösungen ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Mn}$) als Träger für hochdisperse V_xO_y -Spezies zu erreichen. Dabei sollte die Sauerstoffionenleitfähigkeit durch Einbau von Metallkationen mit anderem Redoxpotential und kleinerem Durchmesser auf Ce^{4+} -Plätzen verbessert werden, um die Bildung von adsorbiertem Nitrat als Vorstufe für die Reaktion mit NH_3 zu N_2 und H_2O zu fördern. Zur Identifizierung aktiver Zentren und Reaktionsmechanismen wurden spektroskopische Untersuchungen mit verschiedenen *in situ*- und *operando*-Methoden durchgeführt (EPR, UV-vis-DRS, DRIFTS, XPS).

SCR catalysts that are highly active at much lower temperature and high space velocity (GHSV). Inspired by previous literature reports on the beneficial performance of ceria-based materials in the title reaction, it was our aim to develop more efficient catalysts by supporting highly dispersed vanadia on solid solutions of CeO_2 with ZrO_2 , TiO_2 or MnO_2 based on a deep knowledge of structure-reactivity relationships. Replacement of Ce^{4+} in its lattice positions by metal ions of smaller size and different redox potential was supposed to improve the oxygen mobility in such $\text{VO}_x/\text{Ce}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ catalysts ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Mn}$) and, thus, to support the intermediate formation of nitrates as precursors for the reaction with NH_3 to N_2 and H_2O . For identifying active sites and reaction mechanisms as a basis for rational catalyst design, the catalysts were studied by a variety of spectroscopic techniques, partly used in *in situ* or *operando* mode (XPS, EPR, UV-vis-DRS, DRIFTS).

Ergebnisse und Diskussion

Der Ersatz von Ce in CeO_2 durch Zr, Ti und/oder Mn führt zu festen $\text{Ce}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ -Lösungen mit deutlich höherer Aktivität als die Einzelkomponenten CeO_2 , ZrO_2 und TiO_2 (Abb. 1). Diese Aktivität konnte durch Trägerung hochdisperser Vanadylspezies noch gesteigert werden. Dadurch werden aktive $-\text{Ce}-\text{O}-\text{V}(\text{=O})-\text{O}-\text{M}-$ Oberflächenspezies erzeugt, in denen Vanadium über O-Brücken sowohl an Ce als auch an M gebunden ist. Im aktivsten 5 % $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ -Katalysator der CeO_2 - ZrO_2 -Serie^[1], wird V^{5+} unter SCR-Bedingungen signifikant zu V^{4+} reduziert, während es im noch deutlich aktiveren Katalysator 5 % $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ als V^{5+} verbleibt^[2]. Interessanter Weise ist die N_2 -Selektivität nahezu 100 % in allen untersuchten Katalysatoren. Die geringere Aktivität von V/CeO_2 und V/TiO_2 ist auf die geringere VO_x -Dispersion zurückzuführen, die im letzten Fall sogar zu V_2O_5 -Nanopartikeln führt. In V/ZrO_2 erfolgt in beträchtlichem Maße der Einbau von V in unzugänglichen Positionen des Trägervolumens.

Operando-DRIFTS-Untersuchungen förderten signifikante mechanistische Unterschiede zu Tage. Während auf den V-haltigen Katalysatoren adsorbierte NH_3 und NH_4^+ -Spezies mit NO/O_2 aus der Gasphase reagieren (Eley-Rideal-Mechanismus), setzt sich auf den V-freien Trägern adsorbiertes NH_3 mit adsorbiertem Nitrat um (gebildet durch Reaktion von NO mit Gittersauerstoff des Trägers, Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus). Dies unterstreicht die wichtige Rolle des beweglichen Sauerstoffs im Gitter der Träger für die intermediäre Oxidation von NO . Obwohl Brønsted- und Lewis-Zentren in der Adsorption von NH_3 beteiligt sind, korreliert die katalytische Aktivität nicht mit ihrer Konzentration auf der Oberfläche. Dies zeigt, dass die Katalysatorleistung eher durch eine schnelle Redoxkinetik der aktiven V-Zentren bestimmt wird.

Schlussfolgerungen

Unsere neuen $\text{VO}_x/\text{Ce}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ -Katalysatoren ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Mn}$) erreichen NO -Umsätze und N_2 -Selektivitäten von nahezu 100 % schon deutlich unterhalb von 200 °C bei hohen GHSV von 70.000 h^{-1} . Unseres Wissens gehören diese Werte zu den besten, die für Tieftemperatur- NH_3 -SCR-Katalysatoren bekannt sind. Die katalytische Aktivität steigt mit zunehmendem Redoxpotential des Zweitmetallkations (Zr, Ti, Mn), wodurch die Sauerstoffmobilität im Träger verbessert und die reversible Reduktion/Reoxidation von V in den aktiven $-\text{Ce}-\text{O}-\text{V}(\text{=O})-\text{O}-\text{M}-$ Zentren gefördert wird. Ausgehend von diesen Ergebnissen wird nun versucht, CeO_2 -basierte Katalysatoren mit maßgeschneiderter Sauerstoffmobilität für die Tieftemperatur- NH_3 -SCR von NO_x zu entwickeln, und zwar durch Einbau von Zweitmetallionen mit unterschiedlichen Redoxpotentialen, Ionenradien und Ladungen. Darüber hinaus ist zu beachten, dass auch die Art der Trägersynthese einen entscheidenden Einfluss hat^[3].

Literatur

- [1] T. H. Vuong, J. Radnik, E. V. Kondratenko, M. Schneider, U. Armbruster, A. Brückner, *Appl. Catal. B: Environm.* **197** **2016**, 159-167.
- [2] T. H. Vuong, J. Radnik, J. Rabeah, U. Bentrup, M. Schneider, H. Atia, U. Armbruster, W. Grünert, A. Brückner, *ACS Catal.* **7** **2017**, 1693-1705.
- [3] T. H. Vuong, J. Radnik, M. Schneider, H. Atia, U. Armbruster, A. Brückner, *Catal. Commun.* **84** **2016**, 171-174.

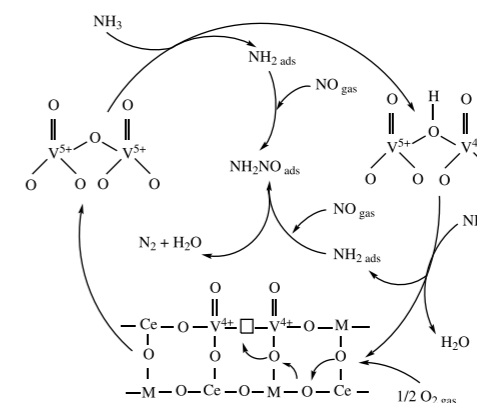


Fig. 2. Proposed reaction mechanism on $\text{VO}_x/\text{Ce}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ catalysts

Results and Discussion

Replacement of Ce in CeO_2 by Zr, Ti and/or Mn leads to solid $\text{Ce}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ solutions with significantly higher activity than the single-component supports CeO_2 , ZrO_2 and TiO_2 (Fig. 1). This activity could be boosted even more by depositing highly dispersed vanadyl species on the surface of the $\text{Ce}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ supports ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Mn}$). This creates active $-\text{Ce}-\text{O}-\text{V}(\text{=O})-\text{O}-\text{M}-$ surface sites in which vanadyl is connected via oxygen bridges to

both Ce and M. In the most active 5% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ce}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_2$ catalyst within the VO_x/CeO_2 - ZrO_2 series^[1], V^{5+} is markedly reduced to less active V^{4+} under SCR conditions, while it stays widely in its most active V^{5+} state during reaction in the even more active 5 % $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ catalyst^[2]. Remarkably, N_2 selectivity is close to 100 % in almost all V-containing catalysts. The lower activity of V/CeO_2 and V/TiO_2 might be due to a lower VO_x dispersion which even led to the formation of V_2O_5 nanoparticles on TiO_2 . In V/ZrO_2 , marked incorporation of V in the support bulk leaves behind only a few V^{5+} surface sites which might be insufficient for satisfactory activity.

Operando DRIFTS revealed significant differences in the mechanism of NH_3 -SCR. While on V-containing catalysts adsorbed NH_3 and NH_4^+ react with NO/O_2 from the gas phase (Eley-Rideal mechanism), adsorbed NH_3 reacts with adsorbed nitrate species (Langmuir-Hinshelwood mechanism) formed preferentially by reaction of NO with lattice oxygen from the support. This confirms the crucial role of mobile oxygen in ceria-based supports for initial oxidation of NO . Though Brønsted and Lewis sites do participate in the adsorption of NH_3 , the catalytic activity does not correlate with their concentration on the surface. This indicates that it is rather a fast redox kinetics of the active sites that accounts for high catalytic performance.

Conclusions

Our new $\text{VO}_x/\text{Ce}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ catalysts ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Mn}$) reach almost 100 % of both NO conversion and N_2 selectivity already well below 200 °C at high GHSV of 70,000 h^{-1} . To the best of our knowledge, this performance belongs to the highest ones obtained so far in low-temperature NH_3 -SCR of NO_x . Catalytic activity increases with rising oxidation potential of the second metal ion (Zr, Ti, Mn), which enhances oxygen mobility in the support and, thus, promotes reversible reduction-reoxidation of V within the active $-\text{Ce}-\text{O}-\text{V}(\text{=O})-\text{O}-\text{M}-$ units. Based on these results, a future strategy for developing even better catalysts could be tailoring the oxygen mobility in ceria-supported VO_x catalysts by modification with other metal ions of different oxidation potential, size and charge to form solid solutions with optimum redox properties. However, the strong impact of support synthesis^[3] must be taken into account, too.

Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen

Catalysis with Renewable Resources



Prof. Dr. Johannes G. de Vries

Bereichsleiter

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

Der Forschungsbereich im Überblick

Unsere Vorräte an fossilen Rohstoffen neigen sich dem Ende. Es gilt, den Kraftstoff- und Chemikalienbedarf aus erneuerbaren Ressourcen zu decken. Wir glauben, dass sogenannte Plattformchemikalien die Grundlage für die neue Chemische Industrie bilden. Plattformchemikalien werden direkt aus Biomasse gewonnen, durch Fermentation von Zuckern oder thermochemische Methoden, und können anschließend in wenigen katalytischen Schritten in die gewünschten Basischemikalien umgesetzt werden. Dafür gibt es zwei Strategien. Bei der drop-in Strategie werden bereits etablierte Basischemikalien aus den erneuerbaren Ressourcen hergestellt, so z. B. Butanal, Caprolactam oder Adipinsäure. Vorteil ist hier der bereits bestehende Markt für das jeweilige Produkt. D.h. die Herausforderung liegt in der Entwicklung eines Herstellungsprozesses, der konkurrenzfähig ist gegenüber der aktuellen Öl-basierten Methode. Die zweite, anspruchsvollere replacement-Strategie verfolgt das Ziel, neue Basischemikalien zu etablieren, die nicht über genau die gleichen, sondern ähnliche Funktionalitäten verfügen wie bereits bekannte. Dabei wird versucht, die naturgemäß vorhandenen Funktionalitäten in den biomasse-basierten Materialien auszunutzen. Somit wären weniger Deoxygenierungsreaktionen notwendig, die Produktionsrouten möglicherweise kürzer. Allerdings erfordert diese Strategie die Schaffung komplett neuer Märkte und die Akzeptanz der Verbraucher für die Ersatzprodukte.

Ein wichtiger Rohstoff ist Lignozellulose, die aus Zellulose, Hemizellulose und Lignin besteht, aus Holz gewonnen werden kann, aber auch als Abfallprodukt der Agrarindustrie anfällt. Lignozellulose kann durch die Behandlung mit 4 %iger Schwefelsäure bei 200 °C in guten Ausbeuten direkt in Levulinsäure umgesetzt werden. Deshalb ist Levulinsäure unseres Erachtens eine vielversprechende Plattformchemikalie. Eine weitere wichtige

An Overview of the Department's Activities

Our supply of fossil fuel is finite and thus we need to prepare ourselves for a future in which we are able to provide both our fuel as well as our chemicals from renewable resources. In our vision, a limited number of platform chemicals, that can be made directly from biomass, either via fermentation of sugars or via thermochemical reactions, are the basis of the new chemical industry. These platform chemicals can then be converted into the desired bulk chemicals in a limited number of catalytic steps. These can be existing bulk chemicals, such as butanal, caprolactam or adipic acid. This is called a drop-in strategy. The advantage is that the market for this product is already there and the only challenge is to devise a route that can compete with the current fossil-based route. Another more challenging approach tries to make use of the multiple functionalities that are inherently present in the biomass based materials.

Here new bulk chemicals are produced that are not exactly the same, but are comparable in function to existing bulk chemicals. In this approach less deoxygenation reactions will be necessary and the production route can potentially be shorter. The problem is that a new market needs to be created for these molecules and acceptance by the end-users of this new material as a replacement of the existing fossil-based material will be slow.

One very important raw material is lignocellulose, which consists of cellulose, hemicellulose as well as lignin. Large amounts of lignocellulose are available in the form of wood, but importantly also in the form of waste product of the agro industry. Lignocellulose can be converted directly into levulinic acid in good yield by treatment with 4 % sulfuric acid at 200 °C. For this reason we see Levulinic acid as an extremely important platform chemical.

A second important platform chemical is bioethanol. Several of our projects deal with the conversion of bioethanol. In one project bioethanol is dehydrogenated to serve as a source of hyd-



Plattformchemikalie ist Bioethanol, das in einigen unserer Projekte eine zentrale Rolle spielt; als Wasserstofflieferant durch Dehydrierung oder als Ausgangsstoff zur Herstellung von Crotylalkohol, der selbst eine interessante C4-Plattformchemikalie darstellt. Biogas ist ein dritter wesentlicher Bestandteil unserer Forschung. Dabei geht es um die Reinigung von Biogas und die partielle Oxidation von Biogas, insbesondere zu Formaldehyd.

Der Forschungsbereich ist gut ausgestattet, um relevante Probleme der Nutzung von Biomasse als Rohstoff anzugehen. Der Bereich verfügt über Expertise in der homogenen und heterogenen Katalyse. Des Weiteren gibt es umfassende Erfahrungen mit Membranen, die für verschiedene Zwecke entwickelt und eingesetzt werden: so für Reinigungsprozesse, die Kontrolle von Gleichgewichtsreaktionen, indem ein Reaktionsprodukt entfernt wird oder für die Selektivitätssteigerung, z. B. in Oxidationsreaktionen.

Im aktuellen Berichtszeitraum ist der Ölpreis dramatisch gefallen, was einen deutlichen Einfluss auf das Interesse großer Chemiefirmen an der Entwicklung neuer Technologien zur Umsetzung von Biomasse in Chemikalien hatte. So konnten wir keinen Industriepartner finden, der gemeinsam mit uns Crotylalkohol (aus Bioethanol) als neue Plattformchemikalie etabliert. Ungeachtet dessen haben wir drei Kollaborationen mit Industriepartnern im Bereich der Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen erfolgreich akquiriert. Eine davon, HUGS, mit unserem niederländischen Partner Avantium, der gemeinsam mit der BASF das erste Werk zur Produktion von 2,5-Furandicarbonsäure in Antwerpen bauen wird. Unsere Zusammenarbeit mit Avantium erfolgt im Rahmen des EU-geförderten Marie Skłodowska Curie-Programms. Dabei liegt unser Forschungsfokus auf der Entwicklung neuer katalytischer Methoden zur Umsetzung von Levulin säuremethylester in Basis- und Feinchemikalien. Eine



rogen. In another project we aim to produce crotyl alcohol from bioethanol. Crotyl alcohol is a very interesting C4 platform chemical in its own right.

Our third workhorse is biogas. We have worked on its purification as well as on its conversion to oxygenated products, in particular formaldehyde.

The department is well-placed to tackle the important problems in biomass conversion since homogeneous as well as heterogeneous catalysis can be used. In addition, we aim to use membranes, both for purification purposes, as well as to influence equilibrium reactions by removing the product and finally also to increase selectivity, for instance in oxidation reactions.

In the current reporting period the price of oil has dramatically fallen. This had a discernable influence on the interest of big chemical companies in the development of technology for the conversion of biomass into chemicals. Thus, we were unable to find a company willing to work with us on the development of crotyl alcohol (from bioethanol) as a new platform chemical. However, on the bright side we were able to start three new collaborations with companies in the area of renewables. One of these is with the Dutch company

Avantium, which has recently announced that they will build the first 2,5-furan-dicarboxylic acid plant in Antwerp, together with BASF. One side product of this process is methyl levulinate. We have started a collaboration with Avantium as part of a European Union funded Marie Skłodowska Curie Industrial doctorates network in which we will develop new catalytic methodology for the conversion of methyl levulinate into useful bulk and fine chemicals. We have also set up a collaboration with Henkel on the conversion of platform chemicals into building blocks for glues. This is a very positive development as not only is Henkel interested in developing glues based on renewables, but addi-



zweite Zusammenarbeit mit Henkel befasst sich mit der Umsetzung von Plattformchemikalien in Bausteine für Klebstoffe. Eine für uns sehr positive Entwicklung, da Henkel nicht nur daran interessiert ist, Klebstoffe aus erneuerbaren Rohstoffen, sondern auch gänzlich neue und innovative bio-basierte Verbindungen zu entwickeln. Die dritte Kooperation (GreenSol-Res) wird partnerschaftlich gefördert: durch die EU von öffentlicher Seite und privat durch das Biobased Industries Consortium. Partner ist unter anderem die italienische Firma GFBiochemicals, die Levulin säure aus Agrarabfällen herstellt. Unsere Aufgabe innerhalb des Konsortiums ist die Herstellung von Polymeren basierend auf Derivaten der Levulin säure.

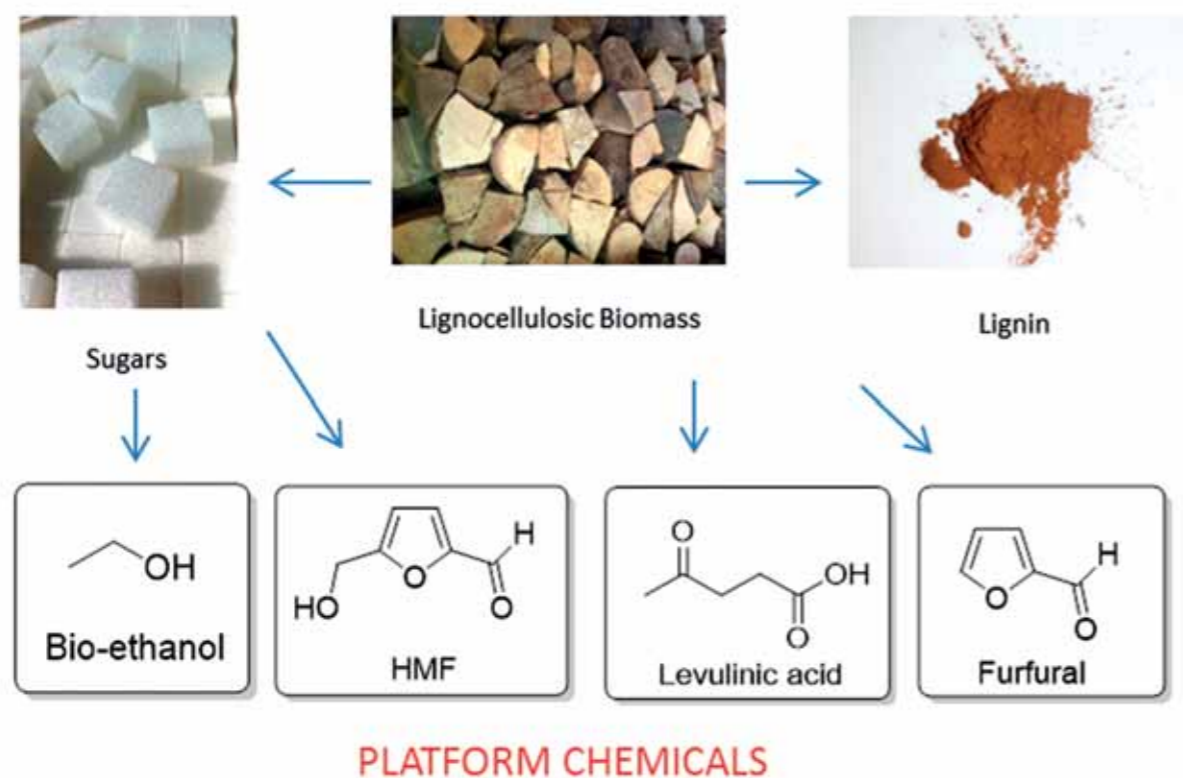
Erfolgreich war auch unser Forschungsantrag für den Leibniz-Wettbewerb 2016: „Agro and Paper Industry Waste to Bulk Chemicals. Levulinic Acid and Furfural as Platform Chemicals“. In diesem Rahmen werden insgesamt 10 Doktoranden in verschiedenen Fachbereichen des Instituts gefördert.

Ende 2016 erfolgten am LIKAT organisatorische Veränderungen, die auch unseren Fachbereich betreffen. Die Themengruppe Mikroverfahrenstechnik ist demnach zukünftig dem neuen Fachbereich Heterogene Photokatalyse unter der Leitung von Prof. Jennifer Strunk zugeordnet. Wir danken unseren ehemaligen KollegInnen für die angenehme Zusammenarbeit und wünschen ihnen viel Erfolg im neuen Fachbereich. Gleichzeitig wird die Organokatalyse-Forschungsgruppe unter der Leitung von Dr. Thomas Werner künftig in unserem Bereich angesiedelt. Eine passende Fügung, da seine Forschungsgruppe mit der Nutzbarmachung von CO₂ befasst ist, dem künftigen vierten Arbeitspferd des Bereichs. Wir begrüßen Thomas und seine Mitarbeiter in unserem Bereich und freuen uns auf die Zusammenarbeit.

tionally, these new bio-based components can be entirely new compounds and thus in this collaboration renewables are also seen as a source of innovation. On top of this we are partner in another European Union funded Network within the Biobased Industries platform. This is a Public-Private Partnership (PPP) between the EU and the Bio-based Industries Consortium (BIC). Coordinator is the Italian company GFBiochemicals, that produces levulinic acid from Agro waste. Our role is the preparation of polymers based on derivatives of levulinic acid.

In 2016 our proposal Agro and Paper Industry Waste to Bulk Chemicals. Levulinic Acid and Furfural as Platform Chemicals. was funded by the Leibniz Foundation. Ten Ph.D. students working in several departments of the Institute will be funded by this grant.

At the end of 2016 a number of reorganisations have taken place that have also affected this department. The microreactor group has moved to the new department Heterogeneous Photocatalysis of Prof. Jennifer Strunk. We thank our ex-colleagues for the pleasant collaboration and wish them a lot of success in their new setting. At the same time the Organocatalysis group of Thomas Werner has moved into our department. This is actually a very good fit as his group concentrates on the conversion of CO₂ into chemicals and this thus constitutes the 4th workhorse of our department. We welcome Thomas and his colleagues into our department and are looking forward to the future collaboration.



Literatur

- [1] Aromatic Monomers by in Situ Conversion of Reactive Intermediates in the Acid-Catalyzed Depolymerization of Lignin. P. J. Deuss, M. Scott, F. Tran, N. J. Westwood, J. G. de Vries, K. Barta, J. Am. Chem. Soc. **2015**, 137, 7456-7467.
- [2] Gas Phase Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone. W. Bonrath, A. M. C. F. Castelijns, J. G. de Vries, R. P. M. Guit, J. Schütz, N. Sereinig, H. W. L. M. Vaessen, Catal. Lett. **2016**, 146, 28-34.
- [3] Advanced Model Compounds for Understanding Acid-Catalyzed Lignin Depolymerization: Identification of Renewable Aromatics and a Lignin-Derived Solvent. C. W. Lahive, P. J. Deuss, C. S. Lancefield, Z. Sun, D. B. Cordes, C. M. Young, F. Tran, A. M. Z. Slawin, J. G. de Vries, P. C. J. Kamer, N. J. Westwood, K. Barta, J. Am. Chem. Soc. **2016**, 138, 8900-8911.
- [4] Catalytic Conversion of Renewable Resources into Bulk and Fine Chemicals. J. G. de Vries, Chem. Rec. **2016**, 16, 2787-2800.


Dr. Heike Ehrich

Themenleiterin

 Tel.: +49 381 1281-270
 heike.ehrich@catalysis.de

Kooperationspartner

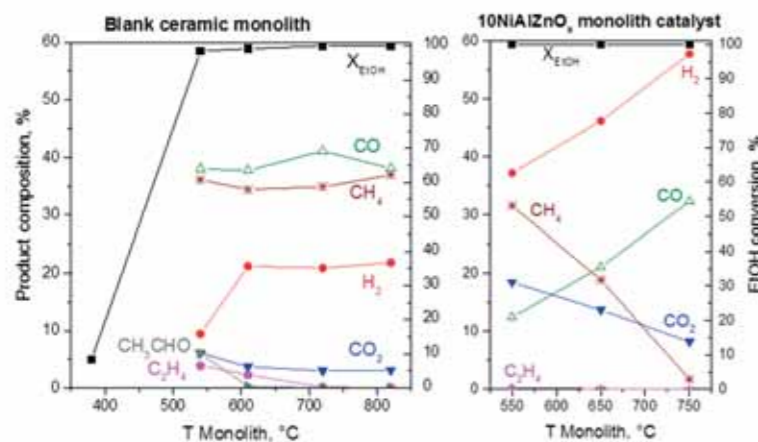
 Bayer AG
 new enerday GmbH, Neubrandenburg
 EXYTRON GmbH, Rostock
 Prof. Norbert Kockmann, Apparatedesign, BCI,
 Technische Universität Dortmund
 Prof. Fabio Bellot Noronha, National Institute of
 Technology, Rio de Janeiro, Brazil
 Reaxa Limited, Leeds, United Kingdom
 Emery Oleochemicals GmbH

Mikroverfahrenstechnik

Micro Reaction Engineering

Neue Katalysatoren für die Wasserstoffherzeugung aus regenerativen Brennstoffen

Prozessintensivierung und Nachhaltigkeit sind die Triebkräfte in der Entwicklung neuer chemischer Prozesse. Eine der zentralen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts ist dabei die Nutzung regenerativer Energieträger zur Stromerzeugung und die Reduzierung der Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen. In der Gruppe Mikroreaktionstechnik werden Technologien entwickelt, um regenerative Energieträger wie Bioethanol oder Essigsäure zur Energiegewinnung einzusetzen. Besonders Bioethanol, ein ungiftiger, unproblematisch lager- und transportfähiger Brennstoff, gewinnt zunehmend an Bedeutung. In Verbundprojekten wurde die Eignung dieser Brennstoffe für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC) untersucht um die Basis neuer, von der new enerday GmbH in Neubrandenburg entwickelter SOFC-Systeme zu erweitern.



Vergleich der Leistung eines unbeschichteten keramischen Monolithen und dem katalysatorbeschichteten Monolithen in der Umsetzung von Bioethanol mit Luftsauerstoff zu Synthesegas

Bioethanol als Brennstoff

In einem vom Land Mecklenburg-Vorpommern geförderten Verbundprojekt wurde am LIKAT aus Bioethanol durch katalytische Partialoxidation ein Gasgemisch mit hohem H_2 - und CO -Gehalt erzeugt, das unmittelbar zur Verstromung im SOFC-System der new enerday GmbH bei ca. 850 °C genutzt wurde. Im Ergebnis wurden kostengünstige, langzeit- und hochtemperaturstabile Katalysatoren auf Basis von Ni oder Co für die Umsetzung von Bioethanol mit Luftsauerstoff entwickelt, die eine Wasserstoffausbeute > 90 % bei vollständigem Ethanolumsatz ermöglichen. In-situ-XRD und HRTEM-EDX-Untersuchungen zeigten, dass neben metallischen Ni^0 und Co^0 -Partikeln vorrangig Spinell-Strukturen für die hohe Katalysatoraktivität verantwortlich sind.

New catalysts for hydrogen generation from renewables

Today, process intensification and sustainability are pushing the development of new chemical processes. One of the major challenges of the 21st century is to overcome the dependency on fossil fuels for power generation by the use of renewable energy sources. In the Micro Reaction Engineering Group new technologies are developed for the use of renewables such as bioethanol or acetic acid for power generation. Especially bioethanol, a non-toxic fuel which is easy to store and to transport, is of increasing interest in the field of renewable fuels. In joint research projects the suitability of these fuels for feeding the solid oxide fuel cell (SOFC) was proven to extend the basis of new SOFC systems developed by new enerday GmbH in Neubrandenburg.

Bioethanol as a fuel

In a joint project funded by the federal state Mecklenburg-Vorpommern a H_2 and CO rich fuel gas was generated in LIKAT by catalytic partial oxidation of bioethanol. The obtained syngas was directly used for power generation in SOFC at a temperature of 850 °C. As a result, low cost, long-time and high-temperature stable catalysts based on Ni or Co were developed for the conversion of ethanol with air. By using the non-precious catalysts a hydrogen yield of > 90 % was achieved at complete ethanol conversion. In situ XRD, TEM, and TPR investigations showed that spinel structures and metallic Ni^0 and Co^0 active sites are responsible for the high catalyst activity.

Acetic acid as a fuel

Acetic acid is one of the major components of bio-oil. It can be catalytically converted by steam reforming into a H_2 and CO rich gas. In a project funded by BMWi a thermodynamic analysis of syngas generation by reforming of highly concentrated acetic acid (60 vol%) was carried out to find optimal operation conditions. Then the reaction was tested at 800 °C over La-based Ni and Co catalysts. At full conversion of acetic acid a selectivity to H_2 of about 60 % was obtained. XRD, TEM and TPR investigations revealed that the high catalyst performance is attributed to metal species which are highly dispersed over the support, but also to strong metal-support interactions leading to metal alloys and reduced Ni^0 or Co^0 species formed at high temperatures.

Essigsäure als Brennstoff

Essigsäure, eines der Hauptbestandteile von Bioöl, kann katalytisch durch Steamreforming zu einem H_2 - und CO -reichen Gasgemisch umgesetzt werden. In einem vom BMWi geförderten Projekt wurden zunächst in einer thermodynamischen Analyse optimale Reaktionsbedingungen für die Umsetzung einer hoch konzentrierten Säure (60 vol%) ermittelt. In Laboruntersuchungen wurde Essigsäure bei 800 °C an La-basierten Ni- und Co-Katalysatoren vollständig umgesetzt. Die Selektivität zu H_2 betrug ca. 60 %. In XRD, TEM und TPR-Untersuchen wurde gezeigt, dass die gute Katalysatorleistung auf eine hohe Dispersion der aktiven Metallspezies auf dem Träger und starke Metall-Träger-Wechselwirkungen, die die Bildung von Legierungen sowie von Ni^0 und Co^0 Spezies fördern, zurückzuführen ist.



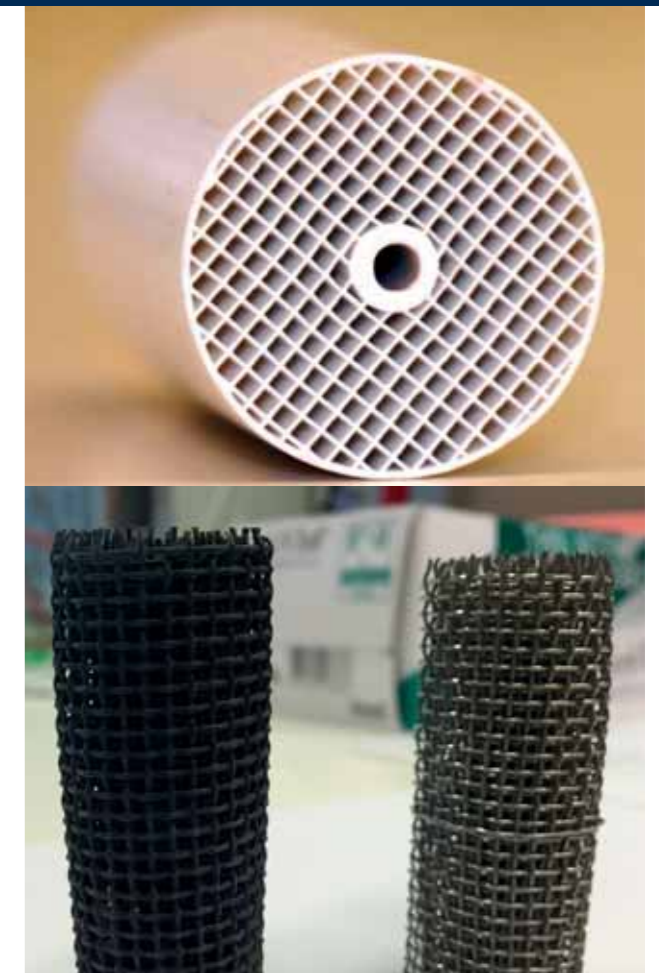
Steuerung der Reaktoranlage für katalytische Gasphasenreaktionen über LabView

Keramische Monolithe und Metallgitter als Reaktoren

Durch Applizieren der im Labor entwickelten Katalysatoren auf keramische mikrostrukturierte Monolithe bzw. gewickelte metallische Streckgitter wurde die Integration des Katalysators in ein kommerzielles Brennstoffzellensystem des Projektpartners ermöglicht. Mikrostrukturierte Reaktoren sind für stark exotherme Reaktionen besonders vorteilhaft, da der Wärmetransport begünstigt und der Druckverlust verringert wird. Daher sinkt die Gefahr eines thermischen Runaways und der Katalysatordeaktivierung. Im Rahmen einer von der DFG geförderten Zusammenarbeit mit dem National Institute of Technology in Rio de Janeiro, Brasilien, wurden Methoden für eine gleichförmige sowie thermisch und mechanisch stabile Beschichtung der keramischen Träger entwickelt und die Stabilität und Leistungsfähigkeit der beschichteten Monolithe erprobt.

Literatur

- [1] S. Goicoechea, E. Kraveva, S. Sokolov, M. Schneider, M.-M. Pohl, N. Kockmann, H. Ehrich, *Appl. Catal. A: Gen.* **2016**, 514, 182-191; Support effect on structure and performance of Co and Ni catalysts for steam reforming of acetic acid.
- [2] T. Baramov, P. Loos, J. Hassfeld, H. Alex, M. Beller, T. Stemmler, G. Meier, M. Gottfried, S. Roggan, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 2903-2911; Encapsulated cobalt oxide on carbon nanotube support as catalyst for selective continuous hydrogenation of the showcase substrate 1-Iodo-4-nitrobenzene.
- [3] C. P. Rodrigues, E. Kraveva, H. Ehrich, F. B. Noronha, *Catal. Today* **2016**, 273, 12-24; Structured Reactors as an Alternative to Packed-bed Reactors: Influence of catalyst preparation methodology on the partial oxidation of ethanol.
- [4] E. Kraveva, M.-M. Pohl, A. Jürgensen, H. Ehrich, *Appl. Catal. B: Environ.* **2015**, 179, 509-520; Hydrogen production by bioethanol partial oxidation over Ni based catalysts.
- [5] S. Goicoechea, H. Ehrich, P. L. Arias, N. Kockmann, *J. Power Sources* **2015**, 279, 312-322; Thermodynamic analysis of acetic acid steam reforming for hydrogen production.



Keramischer Monolith mit Wabenstruktur und Netzkatalysator aus gewickeltem metallischem Streckgitter, beschichtet und unbeschichtet

Ceramic monoliths and metallic grids as reactors

The immobilization of the developed catalysts on micro structured cordierite monoliths or on wrapped steel grids was an essential requirement for the commercial application in fuel cell system of the project partner. Microstructured reactors are particularly advantageous for strongly exothermic reactions, because heat transport can be more favourable and pressure drops are greatly reduced. Therefore, the risk of thermal runaway and catalyst deactivation is reduced. In the frame of a joint cooperation with National Institute of Technology in Rio de Janeiro, Brazil, funded by DFG we developed dip-coating methods resulting in homogenous, thermally and mechanically stable catalysts based on ceramic honeycombs. The stability and performance of the coated catalytic monoliths were demonstrated in laboratory tests.



Dr. Sebastian Wohlrab

Themenleiter

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

Kooperationspartner

 Research Center for Eco-Environmental Sciences,
 Chinese Academy of Sciences, Beijing
 Vietnam Institute of Industrial Chemistry, Hanoi
 FZ Jülich, Institut für Energie- und Klimaforschung, Jülich
 Fraunhofer IKTS, Hermsdorf
 Deutsches Brennstoffinstitut, Leipzig/Freiberg

Anorganische Funktionsmaterialien Inorganic Functional Materials

Im Mittelpunkt der Themengruppe stehen Materialien, die die Aktivierung kleiner Moleküle, wie Methan, Kohlendioxid und Wasser, erleichtern. Dabei werden neben neuen Katalysatorkonzepten die prozessfördernden Eigenschaften von anorganischen Membranen genutzt. Nachfolgend sind Entwicklungen zur Methanoxidation hervorgehoben.

Mittels Zeolithmembranen konnte Methan von höheren Alkanen befreit werden, so dass Netzqualität erreicht wurde. Durch die permeatseitige Anreicherung von C_{2+} -Alkanen wird ein C_{1-5} -Gemisch erhalten, welches bei einer Temperatur von 400 °C mittels isolierter, einatomiger Rh-Zentren auf Alumina dampfpreformiert werden kann. Interessanterweise wird auch das CO/H_2 -Verhältnis durch den Anteil höherer Alkane in Richtung 2 verschoben.

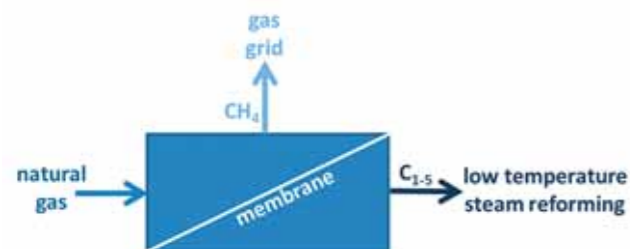


Abb. 1: Synthesegaserzeugung gekoppelt an Membrantrennung
 Fig. 1: Syngas production coupled with membrane separation

Für die selektive Oxidation von Methan zu Formaldehyd (CH_2O) konnten neuartige Katalysatoren auf Basis von VO_x/SiO_2 durch Dotierung mit Übergangsmetallen entwickelt werden. Bei den Untersuchungen der neuen Katalysatoren zeigte sich ein starker Einfluss des Dotiermetalls auf die Aktivität der V-Zentren, die alle bisher dokumentierten Katalysatorsysteme übertrifft.

Eine Herausforderung auf dem Gebiet der Umweltkatalyse ist die Entfernung von Methan aus Abgasen. Dabei ist vor allem die Totaloxidation von Methan bei tieferen Temperaturen aus ökonomischer Sicht wünschenswert, aber aufgrund fehlender Katalysatoren noch nicht umgesetzt. Ungenügende Aktivität und schlechte Langzeitstabilität kennzeichnen konventionelle Katalysatoren, wie z. B. Pd/CeO_2 . Mit der Synthese dieses Metall-Oxid-Paares durch getrennte Abscheidung auf porösen Glasoberflächen ist eine wesentliche Entwicklung hin zu geeigneteren Materialien gefunden worden. $Pd-CeO_2$ auf Glas ist durch eine zusätzliche Oberflächenreduzierbarkeit von CeO_2 gekennzeichnet, was die Leistungsfähigkeit solcher Katalysatoren über lange Arbeitszeit deutlich erhöht. Zudem wird der Bedarf an Edelmetall deutlich gesenkt.

The focus of our group is the development of materials facilitating the activation of small molecules, like methane, carbon dioxide and water. For that purpose novel catalyst concepts as well as process intensifying membranes are used. Recent developments in the field of methane oxidation are highlighted in the following.

Enrichment of liquefied petroleum gas from natural gas can be achieved with the help of zeolite membranes which work energetically much more efficient than conventional methods. While the retentate offers methane in grid quality the C_{1-5} permeate can be reformed with steam at a temperature of 400 °C over single atom Rh catalysts supported on alumina. Another positive effect is a CO/H_2 ratio shift towards 2.



Novel catalysts based on transition metal doped VO_x/SiO_2 were developed for the selective oxidation of methane towards formaldehyde (CH_2O). During the catalytic investigation of such materials a strong influence of the dopant on the activity of the V sites became obvious. Compared to documented catalyst systems from literature such catalysts outperform significantly in terms of activity.

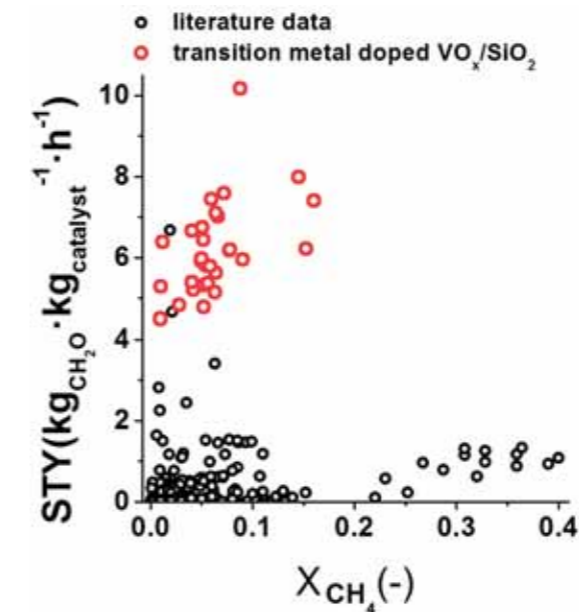


Abb. 2: Direktoxidation von Methan zu Formaldehyd, Produktivitätserhöhung
 Fig. 2: Direct oxidation of methane to formaldehyde, productivity increase

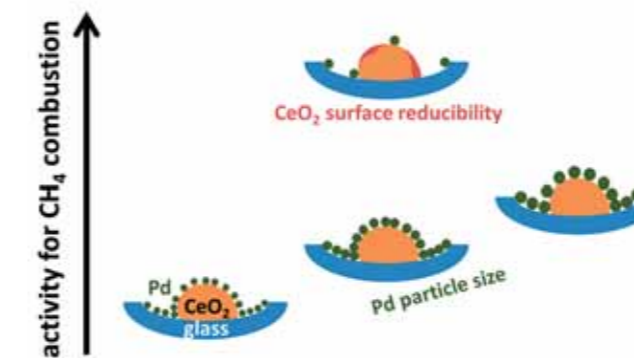


Abb. 3: Neues Katalysatorkonzept für die Totaloxidation von Methan
 Fig. 3: Novel catalyst concept for the total oxidation of methane

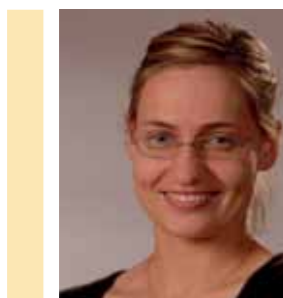


Not at least for economic reasons, low-temperature total methane oxidation, which has been extensively studied but not yet commercially applied, is an attractive approach for the abatement of methane emissions. Apart from complete conversion at low temperatures, long term stability of catalysts is another major requirement that often cannot be fulfilled. By deposition of the metal and the metal oxide on porous glass surfaces an essential development towards more suitable materials was found. $Pd-CeO_2$ on glass retains the surface reducibility of CeO_2 which improves the long term performance of such catalysts remarkably. Moreover, the noble metal content is significantly reduced.



Literatur

- [1] R. Dragomirova, S. Wohlrab, *Catalysts* **2015**, 5, 2161-2222. Zeolite Membranes in Catalysis—From Separate Units to Particle Coatings.
- [2] P. Wallis, E. Schoenborn, V. N. Kalevaru, A. Martin, S. Wohlrab, *RSC Adv.* **2015**, 5, 69509-69513. Enhanced formaldehyde selectivity in catalytic methane oxidation by vanadia on Ti-doped SBA-15.
- [3] J. Pasel, S. Wohlrab, S. Kreft, M. Rotov, K. Loehken, R. Peters, D. Stolten, *Journal of Power Sources* **2016**, 325, 51-63. Routes for deactivation of different autothermal reforming catalysts.
- [4] M. Hoffmann, S. Kreft, G. Georgi, G. Fulda, M.-M. Pohl, D. Seeburg, C. Berger-Karin, E. V. Kondratenko, S. Wohlrab, *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, 179, 313-320. Improved catalytic methane combustion of Pd/CeO_2 catalysts via porous glass integration.
- [5] I. Prymak, V. N. Kalevaru, S. Wohlrab, A. Martin, *Catalysis Science & Technology* **2015**, 5, 2322-2331. Continuous synthesis of diethyl carbonate from ethanol and CO_2 over Ce-Zr-O catalysts.



Dr. Sandra Hinze

Themenleiterin

 Tel.: +49 381 1281-279
 sandra.hinze@catalysis.de


Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen & Plattformchemikalien

Catalysis with renewables & platform chemicals

Die Themengruppe wurde zu Beginn des Jahres 2014 ins Leben gerufen und wird durch Dr. Sandra Hinze in enger Zusammenarbeit mit Prof. Johannes G. de Vries geleitet. In unseren Laboren forschen WissenschaftlerInnen aus 7 Nationen, davon PostDocs, Doktoranden, Master und Bachelor Studenten und 1 Techniker.

Infrastruktur, Prozesse und Produkte der Chemischen Industrie sind wesentlich durch fossile Rohstoffe, wie z. B. Erdöl, geprägt. Die begrenzte Verfügbarkeit fossiler Ressourcen erfordert allerdings ein Umdenken, wodurch die Umsetzung erneuerbarer Rohstoffe zu Basis- und Feinchemikalien außerordentlich an Bedeutung gewonnen hat. Ein vielversprechender Ansatz ist die katalytische Umsetzung nicht-essbarer Biomasse, wie Zellulose, Lignin oder Lignozellulose, da diese in eine Vielzahl von Plattformchemikalien umgewandelt werden können, u. a. Ethanol, Crotylalkohol oder Levulinsäure. Wir wollen diese Plattformchemikalien hauptsächlich mittels homogener Katalyse in hochwertige Chemikalien und Polymerbausteine umsetzen. Die folgenden Beispiele geben dabei einen Eindruck unserer Herangehensweise und Expertise.^[1]

Aus Holz gemacht

In den letzten beiden Jahren haben wir begonnen in 2 europaweiten Projekten zu forschen, die öffentlich durch das EU Horizon 2020 Programm gefördert werden (GreenSolRes 720695 & HUGS 675325). In beiden Projekten geht es um die Entwicklung und Anwendung von Prozessen im Zusammenhang mit der Herstellung von Polymeren aus erneuerbaren Rohstoffen. Die Forschung erfolgt in enger Zusammenarbeit mit industriellen Partnern. Damit wird gewährleistet, dass aktuelle gesellschaftliche und industrielle Fragestellungen Beachtung finden.

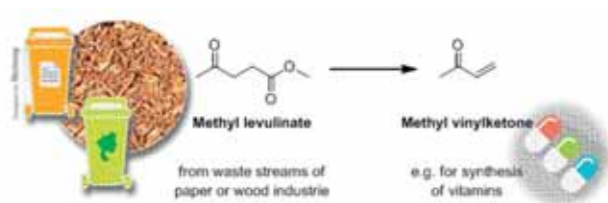


Figure 1. Value added to levulinic acid, a side product of bio-bottle production: Synthesis of methyl vinyl ketone from methyl levulinate.

Das Projekt HUGS beruht zum Beispiel auf der Produktion von Kunststoffflaschen, die zu 100 % aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. Dieser Prozess wurde vom Industriepartner Avantium entwickelt. Avantium produziert 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA) das wiederum monomere Baustein des PEF (Polyethylenfuranat) ist, dem Material für die Flaschen. Wir er-

Our research group was established in early 2014. It is supervised by Dr. Sandra Hinze in close collaboration with Prof. Johannes G. de Vries. We are an international team: at the moment, there are scientists from 7 nations working in our laboratories (PostDocs, PhDs, Master and Bachelor students and 1 Technician).



Oil is the dominating feedstock for the chemical industry. With the limited supply of fossil resources, however, this era is coming to an end and research on the conversion of renewable feedstocks into bulk and fine chemicals has gained extraordinary importance, especially the catalytic conversion of inedible plant material, such as cellulose, lignin or lignocellulose. These materials can be converted into a number of platform chemicals, such as ethanol, crotyl alcohol or levulinic acid. Using mostly homogeneous catalysis we want to convert these platform chemicals into high-value chemicals and raw materials for polymers. The following two examples shall give an impression of the group's approach and expertise.^[1]

Made of wood

Within the last two years the group started to work in two European-wide consortia (GreenSolRes 720695 & HUGS 675325) publicly funded by the EU Horizon 2020 program. Both projects deal with the development and application of processes connected to the synthesis of polymers based on renewable resources. The research is performed in close cooperation between academic and industrial partners. This ensures that current industrial and societal needs are addressed.

The project HUGS for example is based on the production of 100% bio-based plastic bottles, developed by industrial partner Avantium. They will produce 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA). FDCA in turn is the monomeric building block for PEF (polyethylene furandicarboxylate), the plastic material for

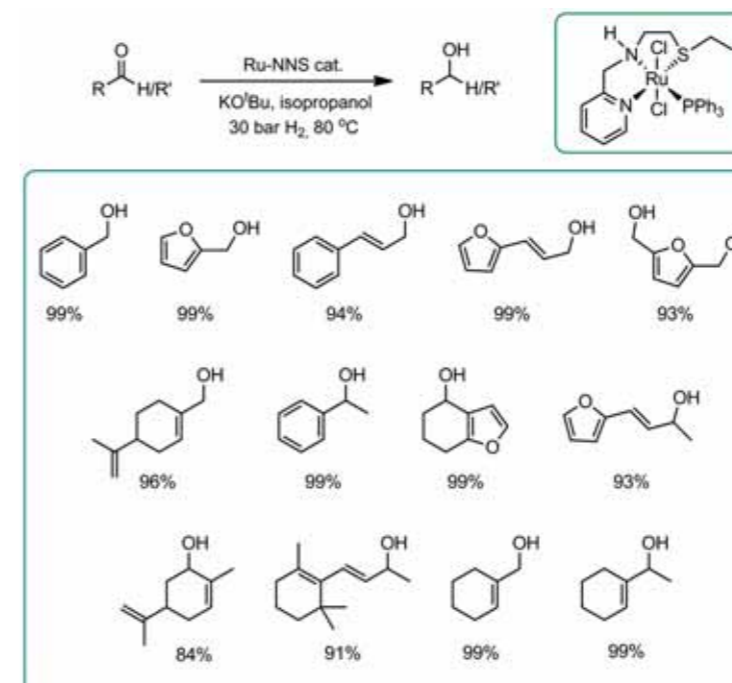


Figure 2. Ru-NNS complexes for the selective hydrogenation of aldehydes and ketones to the corresponding alcohols.

forschen die Wertschöpfung eines Nebenproduktes des Herstellungsprozesses, der Levulinsäure. Eines unserer Ziele ist die Umsetzung von Levulinsäurederivaten in Methylvinylketon, das u. a. in der Synthese von Vitaminen eingesetzt wird (Abbildung 1).

Edel, aber bezahlbar

Als ein zweites Beispiel sei die selektive Ruthenium katalysierte Hydrierung von Aldehyden und Ketonen zu den entsprechenden Alkoholen genannt. Die Untersuchungen erfolgten in Zusammenarbeit mit DSM und verfolgten ein klares Ziel: die Entwicklung eines günstigen, aktiven und stabilen homogenen Katalysators für diese Reaktion. Aktive Katalysatoren basierend auf günstigen Nichtedelmetallen, wie Eisen, sind hierfür bekannt, erfordern aber komplexe Liganden mit anspruchsvoller Synthese. Wir haben einen Ru-Komplex basierend auf sogenannten NNS-Liganden entwickelt. Besonderheit der Liganden ist die unkomplizierte 2-stufige Synthese ausgehend von erschwinglichen Chemikalien. Der Komplex erwies sich als äußerst aktiv für eine Vielzahl von Substraten (TON > 200.000), darunter die auf erneuerbaren Rohstoffen basierende Plattformchemikalie HMF (Abbildung 2). Das Katalysatorsystem weist darüber hinaus eine außerordentliche Selektivität der Hydrierung von Carbonylgruppen in Gegenwart von C-C-Doppelbindungen auf.^[2]



the bottles. Our research activities focus on the value added to a side product of the process, namely levulinic acid (LA). One of our objectives is the conversion of LA to methyl vinyl ketone (MVK) an intermediate for the production of vitamins (Figure 1).

Noble, yet affordable

As a second example, we wish to highlight our recent research on the selective Ruthenium catalyzed direct hydrogenation of aldehydes and ketones to the corresponding alcohols. These studies were performed in collaboration with DSM and pursued a clear objective: to develop a cheap, stable and active homogeneous metal catalyst for this transformation. Catalysts based on cheap base metals, such as iron, are known in this area, but expensive highly sophisticated ligands are required to deliver high activities. We developed a Ru complex based on so called NNS-ligands, which are prepared from readily available, cheap starting materials in only two steps. The complex proved to be active for a broad substrate scope (TON > 200,000), including platform chemicals based on renewables, such as HMF (Figure 2). Additionally, it showed high selectivities towards the carbonyl group in α,β -unsaturated carbonyl compounds.^[2]

Literatur

- [1] For an overview of the use of homogeneous catalysis in the conversion of renewables and platform chemicals, see: P.J. Deuss, K. Barta, J. G. de Vries, *Cat. Sci. Technol.* **2014**, 4, 1174-1196.
- [2] P. Puylaert, R. van Heck, Y. Fan, M. Beller, J. Medlock, W. Bonrath, L. Lefort, S. Hinze, J.G. de Vries, 2016, EP16169508.5, EP16169509.3; P. Puylaert et al., *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 10.1002/chem.201700806.

Katalysatorentwicklung und Reaktionstechnik

Catalyst Discovery and Reaction Engineering



Dr. David Linke

Bereichsleiter

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

Der Forschungsbereich im Überblick

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

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

An Overview of the Department's Activities

The department 'Catalyst Discovery and Reaction Engineering' focuses on heterogeneous catalytic processes. We do catalyst development and reaction engineering studies mainly for gas-phase processes. A core competence is the development and application of methods and procedures that (i) accelerate the development of new catalytic processes or of new catalysts and (ii) improve the kinetic and mechanistic understanding of the catalytic process stage.



The department has many years of experience and excellent experimental facilities. Many of our setups including control and evaluation software were developed or modified in-house. This know-how enables us to quickly adapt our units to new research topics Starting from tools for catalyst preparation (like two synthesis robots) our installed equipment includes several test rigs for parallel testing (7 parallel fixed bed reactors with 50 channels each, T up to 1000 °C, P up

to 25 bar), a Miniplant for experiments in larger scale (300 ml catalyst, 100 bar), several units for precise kinetic measurements (8 to 16 channel reactors, max. 60 bar) and mechanistic investigations (SSITKA, reactors for pulse experiments from vacuum (TAP) to 20 bar, reactors with spatial resolved in-situ UV/VIS spectroscopy, 8-channel TPO/TPR/TPD setup).

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

Spektroskopie, 8-Kanal TPO/TPR/TPD) bis hin zu einer flexiblen Miniplant für Festbett- oder Wirbelschichtreaktor-Betrieb (300 ml Katalysator, 100 bar).

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

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

Hochdurchsatztechnologien

- Katalysatorentwicklung
- Parallelierte katalytische Ausprüfung und Charakterisierung
- Entwicklung von Mehrkanal-Reaktoren

Reaktionsmechanismen

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

Reaktionstechnik

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



chemicals such as propylene, vinyl acetate, acrolein, acetic acid, styrene etc..

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

High-Throughput Technologies

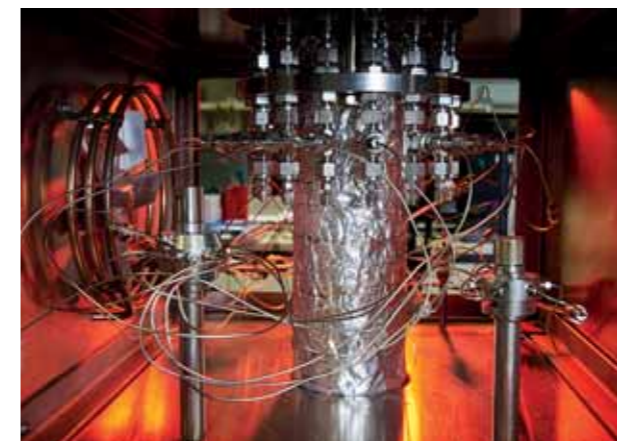
- Catalyst development
- High-throughput catalyst synthesis and testing
- Development of high-throughput tools

Reaction Mechanisms

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

Reaction Engineering

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





Dr. Uwe Rodemerck

Themenleiter

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


Hochdurchsatztechnologien High-Throughput Technologies

Überraschend hohe Aktivität von reinem Al_2O_3 für die nichtoxidative Dehydrierung von Alkanen zu Olefinen

Zielsetzung

Kurzkettige Olefine sind die Basis der Polymer- und chemischen Industrie. Sie werden durch Dampfcracken von Erdöl hergestellt. Dieses Verfahren liefert hauptsächlich Ethylen, während der Anteil der wertvollen Olefine Propen und Isobuten nicht weiter gesteigert werden kann. Deshalb wurden alternative Produktionsverfahren, wie die nichtoxidative Dehydrierung (DH) von Propan und Isobutan an $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - oder $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren, entwickelt. In Kooperation mit der Gruppe „Reaktionsmechanismen“ entwickelten wir einen neuen Typ von DH-Katalysatoren auf der Basis von ZrO_2 , deren aktive Zentren koordinativ ungesättigtes Zr (Zr_{cus}) und benachbarte Gitter-O-Atome sind^[1, 2]. Das Ziel der hier berichteten Arbeit war, zu prüfen, ob ähnliche aktive Zentren auch auf der Oberfläche von nichtreduzierbaren Oxiden erzeugt werden können. Dazu wurden verschiedene kommerziell erhältliche Aluminiumoxide und Al-haltige Mischoxide auf ihre Aktivität und Selektivität in der DH von Propan und Isobutan getestet. Die aktiven Al_{cus} -Zentren wurden durch verschiedene Vorbehandlungen der Oxide erzeugt.

Ausgewählte Ergebnisse

Die Aktivierung und katalytische Testung der Al_2O_3 -Katalysatoren erfolgte in einem im Forschungsbereich entwickelten 15-fach Parallelreaktor mit on-line GC-Analytik. Die Anzahl der Al_{cus} -Zentren wurde durch temperatur-programmierte Desorption (TPD) von NH_3 in einem 8-fach Parallelreaktor mit on-line Massenspektrometer bestimmt. Die Al_2O_3 -Katalysatoren wurden durch Tempern bei Temperaturen bis zu 700 °C aktiviert, wobei Al-OH Spezies in Al_{cus} umgewandelt werden^[3]. Es wurde gefunden, dass die durch NH_3 -TPD bestimmte Anzahl dieser Spezies mit der Reaktionstemperatur und -dauer zunimmt^[4].

Unexpectedly high activity of pure alumina in non-oxidative dehydrogenation of alkanes to olefins

Motivation

Lower olefins are the basis of polymer as well as chemical industry. They are mostly produced by steam cracking of crude oil fractions. However, this process yields mainly ethylene and the share of more valuable propene and isobutene cannot be increased. Therefore, on-purpose production of the latter olefins by non-oxidative dehydrogenation (DH) of the respective alkanes has been commercialized over $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ or $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. In cooperation with the group ‘Reaction mechanisms’, we introduced a new type of DH catalysts on the basis of ZrO_2 , where coordinatively unsaturated zirconium (Zr_{cus}) and neighbouring lattice oxygen are DH active sites^[1, 2]. The aim of the below reported study was to check if similar DH-active sites can be generated on the surface of non-reducible oxides. To this end, commercially available Al_2O_3 and Al-containing mixed oxides were tested for their activity and selectivity in DH of propane and isobutane. Different treatments were executed before DH reaction with the aim to identify optimal conditions for formation of surface Al_{cus} .

Selected results

Catalysts were activated and tested in an in-house developed unit with 15 fixed-bed reactors operating in parallel. Feed components and reaction products were analyzed by on-line GC. The number of Al_{cus} sites was determined by NH_3 temperature-programmed desorption (TPD) using an 8-fold parallel reactor with MS detection. To activate alumina it was heated up to 700°C to remove OH groups from the surface and to create Al_{cus} species^[3]. The number of such sites that are Lewis acids was titrated by NH_3 TPD. It was found that the higher the treatment temperature and the longer the treatment duration the higher is the number of Al_{cus} ^[4].

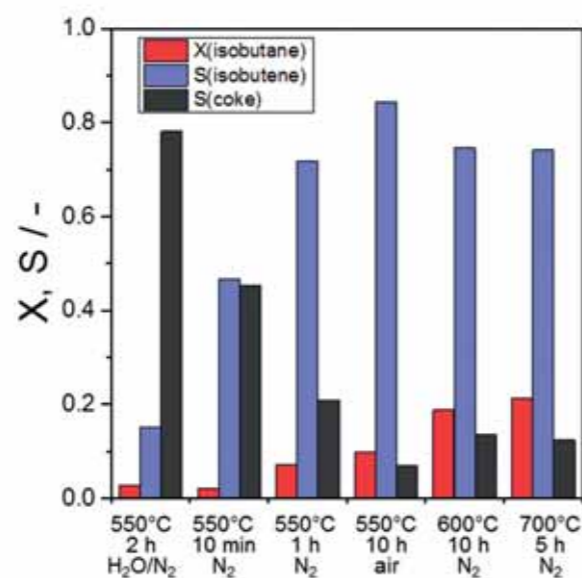
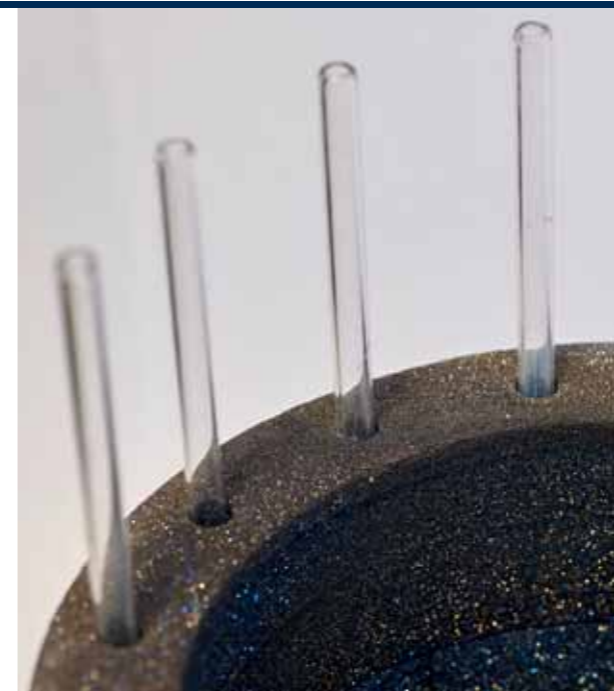


Fig. 1. Influence of activation conditions on DH of isobutane over Al_2O_3 . DH was measured over all samples at 550 °C, 0.3 g cat., 10 ml/min of isobutane:N₂ = 40:60.



Die Aktivität von Al_2O_3 für die DH von Isobutan hängt sehr stark von der Vorbehandlung und somit von der Anzahl der erzeugten Al_{cus} -Spezies ab (Fig. 1); nach Tempern bei 550 °C für 10 min beträgt der Isobutanumsatz nur 2 %, während nach einer 10-stündigen Behandlung bei 700 °C 21 % Umsatz erreicht werden. Die Selektivität zu Isobuten und Koks wird ebenfalls stark durch die Vorbehandlung beeinflusst. Wir fanden eine strenge Korrelation zwischen der Zahl der Al_{cus} -Zentren und der Aktivität für die Isobutan-DH (Fig. 2). Ein weiterer Beweis für die katalytische Rolle von Al_{cus} ist ein Experiment, bei dem bei 600 °C für 10 h vorbehandeltes Al_2O_3 kurzzeitig bei 550 °C mit einem H_2O -haltigen Gas behandelt wurde – der Isobutanumsatz sank dadurch von 19 % auf 3 % (Fig. 1). Diese Deaktivierung ist durch Reaktion der Al_{cus} -Zentren mit H_2O unter Bildung von Oberflächen-OH-Gruppen zu erklären. Auch bei der DH von Propan zu Propen wurde eine Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität von der Zahl der Al_{cus} -Zentren gefunden. Neben dem Einfluss der Vorbehandlung spielt auch die Natur des Al_2O_3 selbst eine Rolle, wie durch die Messung der Propan-DH an einer Anzahl kommerzieller Al_2O_3 und Al-haltiger Mischoxide gezeigt werden konnte. Die Aktivität für die Propan- und Isobutan-DH stieg für alle Materialien mit der Vorbehandlungstemperatur an. Die höchsten Aktivitäten wurden an Al_2O_3 -C (Evonik) und La-dotiertem Al_2O_3 (Sasol) gemessen, während α - Al_2O_3 mit sehr geringer spezifischer Oberfläche nur eine geringe Aktivität zeigte. Wenn man die Aktivität jedoch auf die Oberfläche des Katalysators bezieht, ist α - Al_2O_3 sogar aktiver als die anderen Al_2O_3 -Materialien. Die Ergebnisse zeigen, dass Al_{cus} -Spezies auf der Oberfläche von nichtreduzierbarem Al_2O_3 aktive Zentren für die nichtoxidative DH von niedrigeren Alkanen zu den entsprechenden Olefinen sind.

The activity of alumina for isobutane DH strongly depends on treatment temperature and duration and hence on the number of formed Al_{cus} (Fig. 1); treatment at 550 °C for 10 min results in isobutane conversion of only 2 % whereas after 10 h at 700 °C 21 % conversion was reached. Selectivity to isobutene and coke is influenced by pre-treatment, too. We found a strong correlation between the number of Al_{cus} sites determined by NH_3 TPD and the activity for isobutane DH (Fig. 2). Another proof of the catalytic role of Al_{cus} is the observation that isobutane conversion decreases from 19 % to 3 % when alumina that was activated for 10 h at 600°C is pre-treated at 550 °C in $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ flow (Fig. 1). In this experiment water was absorbed by Al_{cus} sites and OH groups are re-built making the surface inactive. Similar dependence of activity and coke formation on number of Al_{cus} sites was found for propane DH.

Besides the influence of activation procedure the activity also depends on the kind of Al_2O_3 as was demonstrated for propane DH over a series of commercially available pure and doped Al_2O_3 . In this experiment the catalysts were pre-treated in a reductive gas stream (H_2/N_2). It was found that the activity for propane or isobutane DH increased for all materials with treatment temperature. The highest activity was found for Al_2O_3 -C (Evonik) and La-doped Al_2O_3 (Sasol) whereas α -alumina showed very low activity. However, when referring activity to the surface of the catalysts, α -alumina that possesses very low specific surface area is even more active than the other Al_2O_3 . From the above results it can be concluded that Al_{cus} on non-reducible Al_2O_3 are active sites for non-oxidative DH of lower alkanes to their respective olefins.

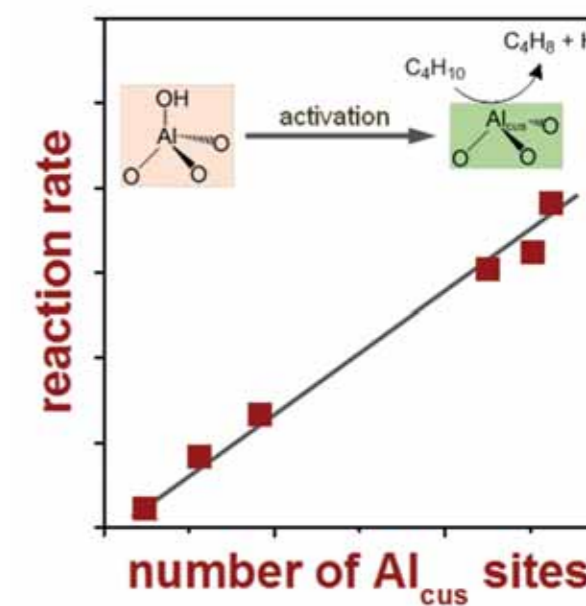


Fig. 2. Influence of number of Al_{cus} sites on reaction rate for isobutane DH

Literatur

- [1] T. Otroschenko, S. Sokolov, M. Stoyanova, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** **2015**, 15880.
- [2] T. Otroschenko, J. Radnik, M. Schneider, U. Rodemerck, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Chem. Commun.* **2016**, 8164.
- [3] R. Wischert, C. Coperet, F. Delbecq, P. Sautet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** **2011**, 3202
- [4] U. Rodemerck, E. V. Kondratenko, T. Otroschenko, D. Linke, *Chem. Commun.* **52** **2016**, 12222.



Dr. David Linke

Themenleiter

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

Reaktionstechnik Reaction Engineering

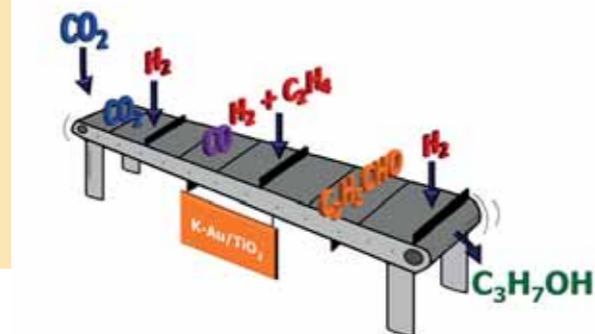
Neuartige Synthese von 1-Propanol aus CO₂ mit C₂H₄ und H₂ an heterogenen Au-haltigen Katalysatoren

Zielsetzung

CO₂ in den Rohstoffkreislauf zu integrieren ist ein bislang unerfüllter Wunsch der chemischen Industrie. Insbesondere bei der Herstellung von Treibstoffen und Grundchemikalien werden neue Prozesse benötigt, um der Problematik limitierter fossiler Kohlenstoff-Ressourcen zu begegnen und um den CO₂-Ausstoß zu reduzieren. Ein Ansatz in diesem Kontext ist die Synthese von 1-Propanol aus CO₂ mit C₂H₄ und H₂ sein. Auf der Grundlage einer intensiven Literaturrecherche und thermodynamischen Berechnungen ergab sich, dass über eine solche Synthese bis dato nicht berichtet wurde, sie thermodynamisch jedoch möglich ist. Das Ziel der hier berichteten Arbeit bestand in der Erforschung von möglichen Katalysatoren zur Realisierung dieser neuartigen Synthese. Auf der Basis erster Erfolge folgten anschließend die Charakterisierung der Katalysatoren und die Untersuchung der Reaktionsteilschritte. Mit dem Verständnis der mechanistischen Abläufe und dem Wissen über aktivitäts- und selektivitätsbestimmende Faktoren galt es, überarbeitete Katalysatoren zu entwickeln und angepasste Reaktionsbedingungen zu ermitteln, um die Effizienz der Reaktion weiter zu steigern.

Ausgewählte Ergebnisse

Für die katalytischen Messungen wurde ein im Forschungsbereich entwickelter 50-fach Parallelreaktor mit on-line GC-Analytik eingesetzt. Das Ergebnis eines anfänglich durchgeführten breiten Katalysatorscreenings war, dass nur Co- und Au-haltige Proben die Propanolsynthese katalysierten. An den Co-haltigen Katalysatoren lief bevorzugt die Fischer-Tropsch-Synthese ab, wodurch Propanol nur mit geringer Selektivität erhalten wurde.



Novel synthesis of 1-propanol from CO₂ with C₂H₄ and H₂ using heterogeneous Au-containing catalysts

Motivation

Integrating CO₂ into the commodity cycle is one of the current challenges for the chemical industry. Especially for the production of fuels and basic chemicals new processes are required to address the limited resources of fossil carbon and to counteract CO₂ release into the atmosphere. In this context we studied the synthesis of 1-propanol on the basis of CO₂ with C₂H₄ and H₂. An intensive literature survey showed that this synthesis route to propanol was completely unknown although our thermodynamic calculations indicated that the reaction is thermodynamically

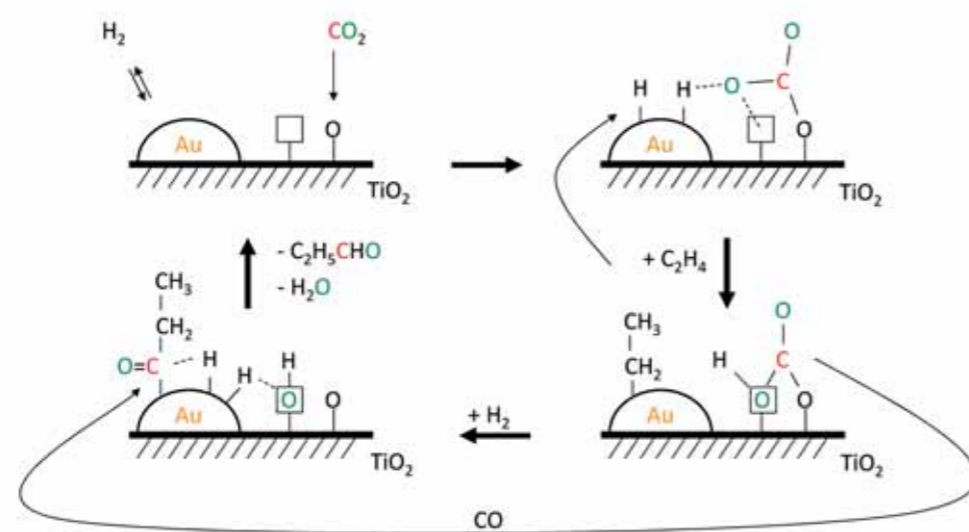


Fig. 1. Mechanistic scheme for the synthesis of propanol from CO₂ with C₂H₄ and H₂.

possible. The first aim of the below reported study was to discover potential materials catalysing the desired synthesis route. Based on the first promising results, the fundamental characteristic features of suitable catalysts were identified by applying various characterisation techniques. The reaction scheme was also investigated. Based on the mechanistic understanding, improved catalysts were developed and optimised reaction conditions were investigated to drastically increase the efficiency of this reaction.

Im Rahmen der weitgehenden Entwicklung geeigneter Au-haltigen Katalysators wurden detailliert die Effekte des Trägermaterials (TiO₂, SiO₂), der Präparationsmethode, der Au-Konzentration und der Imprägnierung mit CsNO₃ bzw. KNO₃ auf das katalytische Leistungsvermögen erforscht^[1-5]. Des Weiteren wurden der Einfluss der Partialdrücke der Reaktanten und der Temperatur auf die Kinetik untersucht^[4]. Den wirkungsvollsten Effekt zeigte die Promoter-Zugabe, mit welcher die Ausbeute an Propanol stieg und gleichzeitig die Selektivität zu Propanol bezogen auf CO₂ auf nahezu 100 % erhöht werden konnte^[1].

Die Charakterisierung der hergestellten Materialien mittels STEM, REM, XPS, XRD und in situ UV-vis offenbarte Au-Nanopartikel in der Größe zwischen 1 nm und 17 nm, abhängig vom Trägermaterial und der Promoterkonzentration. Auf dem Trägermaterial und den Au NP ist der Promoter (Cs₂O) homogen verteilt, wodurch eine partielle positive Ladung (Au^{δ+}) an den Au NP entsteht. Au^{δ+} könnte für die Steigerung der Selektivität zu Propanol verantwortlich sein. Mittels FTIR- und Puls-Experimenten wurden die Wechselwirkungen der Reaktanten in Abhängigkeit der Promoterkonzentration an den Alkali-metall-dotierten Katalysatoren untersucht. So steigt z. B. die Stärke der CO₂-Adsorption mit steigender K-Konzentration in K-Au/TiO₂, wodurch der Umsatz an CO₂ sinkt. Der Grund hierfür ist die Bildung von Kaliumcarbonat auf dem Katalysator. Weiterhin wurden mittels Umsatz-Selektivitäts-Diagrammen und in situ FTIR-Experimenten erste Aussagen zum Reaktionsablauf gemacht, welcher drei Reaktionsschritte umfasst (Abb. 1). Zuerst wird in der inversen Wassergas-Shift (RWGS)-Reaktion CO₂ mit H₂ zu CO und H₂O umgesetzt. Diese Reaktion findet an der Grenzfläche zwischen Au NP und Trägermaterial statt, da CO₂ auf letzterem adsorbiert wird, während H₂ an den Au NP adsorbiert und aktiviert wird. Im nächsten Schritt, der Hydroformylierung, reagiert CO mit C₂H₄ und H₂ zu Propanal, welches schlussendlich zum Propanol hydriert wird.

Selected results

For the exploration of the synthesis of 1-propanol from CO₂, C₂H₄ and H₂, an in-house built 50-fold parallel reactor with on-line GC analytics was used. In a broad catalyst screening it was found that only Co- and Au-containing samples could catalyse the propanol formation. However, Co-containing catalysts favour the Fischer-Tropsch synthesis and propanol is produced with only low selectivity. For the subsequent development of an improved Au-based catalyst, the effect of support (TiO₂, SiO₂), preparation method, Au concentration, and impregnation with CsNO₃ and KNO₃ on the catalytic performance were investigated in detail^[1-5]. Furthermore, the influence of the partial pressure of the reactants and the influence of temperature on the kinetics were explored^[4]. The most beneficial effect was observed when Cs or K was added as promoter. The yield to propanol increased and simultaneously the selectivity to propanol based on CO₂ approached 100%^[1].

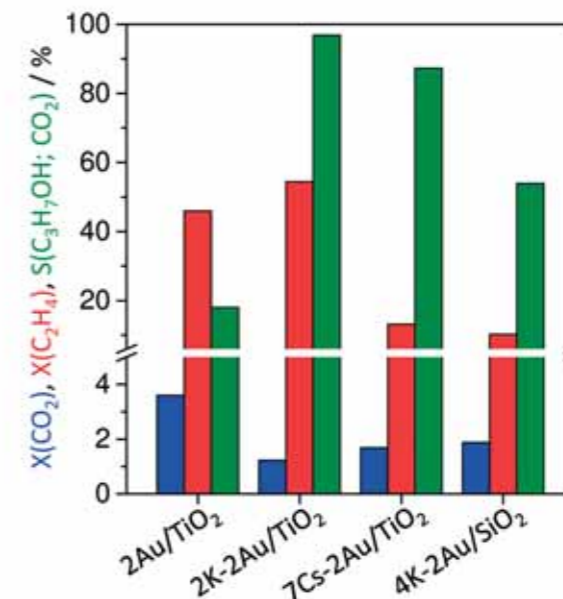


Fig. 2. Conversion of CO₂ and C₂H₄ and selectivity to propanol based on CO₂ conversion for well chosen catalysts demonstrating the effect of promoter and support on the catalytic performance. Reaction conditions: 2 MPa, 473 K, τ = 45 g_{cat}·min⁻¹, CO₂/H₂/C₂H₄/N₂ = 1/1/1/1. The number in front of the element correspond to its concentration in wt %.

The characterization of the synthesized materials by STEM, SEM, XPS, XRD and in situ UV-vis techniques revealed Au nanoparticles (Au NPs) in size between 1 nm and 17 nm, depending on the support material and the promoter concentration. The promoter (Cs₂O) was homogeneously distributed on the support as well as on the Au NPs generating a positive charge (Au^{δ+}) on the Au NPs. Au^{δ+} might be responsible for the increase of the selectivity to propanol. FTIR experiments and pulse experiments indicated that the interactions of the reactants depends on the promoter's concentration in the alkali doped catalysts, i.e. the strength of the CO₂ adsorption increases with the K concentration in K-Au/TiO₂ and therefore the conversion of CO₂ decreases. The reason for this behaviour is the formation of potassium carbonate on the catalyst. Furthermore, first statements regarding the reaction scheme were made on the basis of conversion-selectivity plots and in situ FTIR experiments. The reaction scheme consists of three reaction steps (Fig. 1). Starting with the reverse water-gas shift (RWGS) reaction, CO₂ and H₂ are converted to CO and H₂O. This reaction takes place on the boundary surface of Au NP and support, while CO₂ adsorbs on the later and H₂ is adsorbed and activated on the Au NP. In the next step, the hydroformylation, CO reacts with C₂H₄ and H₂ to propanal, which is finally hydrogenated to propanol.

Literatur

- [1] S. J. Ahlers, U. Bentrup, D. Linke, E. V. Kondratenko, *ChemSusChem*, **7** 2014, 2631-2639.
- [2] S. J. Ahlers, M.-M. Pohl, J. Radnik, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Appl. Catal. B*, 176-177 **2015**, 570-577.
- [3] S. J. Ahlers, R. Kraehnert, C. Kreyenschulte, M.-M. Pohl, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Catal. Today*, 258 **2015**, 684-690.
- [4] S. J. Ahlers, M. M. Pohl, M. Holena, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Catal. Sci. Technol.*, **6** 2016, 2171-2180.
- [5] S. A. Mavlyankariev, S.J. Ahlers, V. A. Kondratenko, D. Linke, E. V. Kondratenko, *ACS Catal.*, **6** 2016, 3317-3325.



PD Dr. Evgenii Kondratenko

Themenleiter

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

Reaktionsmechanismen

Reaction Mechanisms

Eine neue Strategie für die Entwicklung von Katalysatoren für die Propandehydrierung

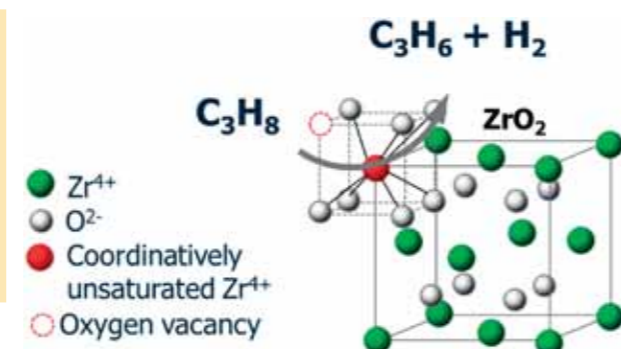
Zielsetzung

Propen ist der zweitwichtigste Baustein in der chemischen Industrie und wird hauptsächlich als Nebenprodukt beim Steamcracking und Fluid Catalytic Cracking von verschiedenen Ölfraktionen hergestellt. Angesichts der begrenzten Erdölreserven und der wachsenden Nachfrage nach Propen nimmt die nichtoxidative Dehydrierung von Propan zu Propen (PDH) an Bedeutung zu^[1]. Großtechnische PDH-Verfahren verwenden geträgerte Katalysatoren mit katalytisch aktiven CrO_x- oder Pt-Sn-Spezies, die allerdings toxisch (Cr) oder teuer (Pt) sind. Seit Jahren versuchen verschiedene Forschergruppen, die verfügbaren kommerziellen Katalysatoren zu verbessern oder geeignete Alternativen zu entwickeln. Allerdings basierten die vorgeschlagenen Materialien auf der Grundlage von Konzepten, die die Rolle der PDH-aktiven Zentren dem auf den Träger aufgebracht

Metal(en) oder Metalloxi(d)en zuordnen^[2]. Dagegen zielten unsere Studien darauf ab, das Potenzial von Mischoxiden zu erforschen, die aus Elementen bestehen, die für die bekannten Katalysatoren nicht typisch sind.

Ausgewählte Ergebnisse

Die Idee, die wir verfolgt haben, bestand darin, dass Gitterdefekte mit azidischem Charakter auf der Oberfläche von Oxiden der normalerweise nicht reduzierbaren Metalle die C-H-Bindung in C₃H₈ aktivieren können. Um diese Hypothese zu überprüfen, haben wir die PDH-Reaktion an Metalloxiden, die sich in der Sauerstoffoberflächenbeweglichkeit unterscheiden,



Turning viewpoint in designing catalysts for non-oxidative propane dehydrogenation to propene

Purposes

Propene is the second most important building block in the chemical industry. It is, however, mainly produced as a by-product in steam cracking of naphtha and fluid catalytic cracking of heavier oil fractions. In view of finite petroleum reserves and growing demand for propene, non-oxidative propane dehydrogenation (PDH), which is present in natural gas, has been commercialized to produce propene on a large scale^[1]. Current PDH processes employ catalysts with catalytically active supported CrO_x or Pt-Sn species that, despite their effectiveness, have disadvantages of being toxic or expensive. For several decades, various research groups have attempted to improve available commercial catalysts or to develop suitable alternatives, however, on the basis of the concepts reserving the role of PDH active sites for supported metals or metal oxides^[2]. In contrast to previous studies, the purpose of our recent work was to elucidate the potential of bulk materials for the target reaction, which consist of elements typically not present in the state of the art materials.

turning viewpoint in designing catalysts for non-oxidative propane dehydrogenation to propene

Selected results

The idea behind our concept was that lattice defects with acidic character on the surface of oxides of metals with usually unchangeable oxidation state can activate C-H bond in C₃H₈. To check this hypothesis, we have investigated PDH over metal oxides differing in oxygen surface mobility, i.e. SiO₂, Al₂O₃, SiAlO_x, TiO₂ and MZrO_x (M stands e.g. for Li, Ca, Sm, La, Y). The

z. B. SiO₂, Al₂O₃, SiAlO_x, TiO₂, ZrO₂ und MZrO_x (M steht für Li, Ca, Sm, La oder Y), untersucht. Die zuletzt genannten binären Metalloxide haben die höchste Aktivität gezeigt^[3, 4]. Auf der Grundlage unserer mechanistischen Analyse mit komplementären Techniken^[4, 5] wurden koordinativ ungesättigte Zr-Kationen (Zr_{cus}) und benachbarte Gittersauerstoffspezies als PDH-aktive Zentren identifiziert. Aus struktureller Sicht befinden sich Zr_{cus} neben Anionenleerstellen, die durch die Dotierung von ZrO₂ mit einem Metalloxid mit einer Oxidationsstufe kleiner als 4+ erzeugt werden können. Die Konzentration der Anionenleerstellen in ZrO₂-basierten Materialien kann auch durch die Katalysatorbehandlung mit einem Reduktionsmittel bei hohen Temperaturen erhöht werden. Je höher die Reduktionstemperatur ist, desto höher ist die Anzahl der Sauerstoffleerstellen. Zusätzlich kann die Reduzierbarkeit in Gegenwart hydrieraktiver Metalle auf der Oberfläche von ZrO₂-basierten Materialien verbessert werden.

Auf der Basis der erhaltenen Erkenntnisse haben wir einen Katalysator Cu(0,05 Gew. %)/La₂O₃-ZrO₂ entwickelt, der eine im Vergleich zu dem industriellen Analogon Cr(19,6 wt. %)-K(0,9 wt. %)/Al₂O₃ ähnliche PDH-Aktivität und C₃H₆-Selektivität bei 550, 600 und 625 °C zeigt (Figure 1). Das Hauptseitenprodukt mit einer Selektivität unter 5 % war Koks, der zur Deaktivierung des Katalysators im Dehydrierungszyklus führte. Allerdings konnte der Katalysator durch die Oxidation des Koks bei der gleichen Temperatur wie die C₃H₈-Dehydrierung regeneriert werden. Wie Figure 1 zeigt, hat der Katalysator seine ursprüngliche Aktivität in einer Serie von 60 Dehydrierungs- und Regenerierungszyklen nicht verloren.

Die erhaltenen Ergebnisse haben unsere Idee zur Herstellung alternativer PDH-Katalysatoren bestätigt und das Anwendungspotential der ZrO₂-basierten Katalysatoren gezeigt. Darüber hinaus wurden wissenschaftliche Strategien zur Generierung der PDH-aktiven Zentren in solchen Materialien erarbeitet, die eine gezielte Katalysatorentwicklung ermöglichen. Um die Weiterentwicklung voranzutreiben, benötigt diese Grundlage weitere Informationen über die Faktoren, die die Kinetik der C₃H₈-Aktivierung, die Bildung von Nebenprodukten und insbesondere die Deaktivierung des Katalysators beeinflussen. Das ist ein wichtiges Thema der fortlaufenden Forschung in unserer Gruppe.

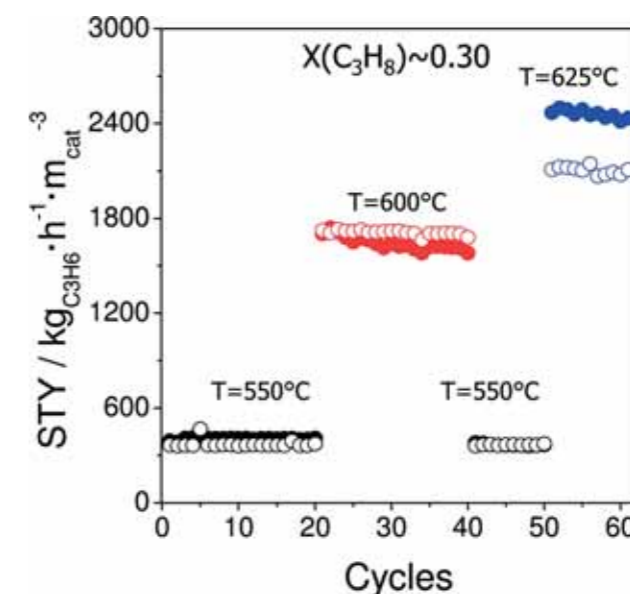


Figure 1. STY of propene obtained over Cu(0.05 wt. %)/La₂O₃-ZrO₂ (closed symbols) and Cr(19.6 wt. %)-K(0.9 wt. %)/Al₂O₃ (open symbols) in a series of 60 PDH/regeneration cycles at 550 (●, ○), 600 (◐, ◑), and 625 °C (◒, ◓).

ZrO₂ showed close performance in comparison to industrially relevant Cr(19.6 wt. %)-K(0.9 wt. %)/Al₂O₃ in a series of PDH and catalyst regeneration cycles at 550, 600 and 625 °C (Figure 1). The catalyst did not lose its activity from cycle to cycle thus proving itself durable. Propene selectivity was above 90 % at propane conversion of around 30 %. The main side product within propane cycle was coke with selectivity below 5 %. It was responsible for catalyst deactivation. The catalyst could be regenerated through burning coke at the same temperature as propane dehydrogenation. This is attractive from an applied point of view because there is no need to change reactor temperature.

The obtained results proved our idea about alternative PDH catalysts and demonstrated the application potential of ZrO₂-based catalysts. We also developed scientific strategies for tuning concentration of PDH active sites in such materials that provides fundamentals for a proper catalyst design. In order to profit from the knowledge derived, deep understanding of factors affecting the kinetics of C₃H₈ activation, formation of side products and, in particular, catalyst deactivation is still required. This is topic of continuing research in our group.

latter binary oxides showed the highest PDH activity^[3, 4]. On the basis of our thorough mechanistic analysis with complementary techniques^[4, 5], PDH active sites were suggested to consist of coordinatively unsaturated Zr cations (Zr_{cus}) and neighboring lattice oxygen. From a structural viewpoint, Zr_{cus} sites are located at anion vacancies. The latter defects can be created through doping of ZrO₂ with oxides of metals with oxidation state lower than 4+. Concentration of anion vacancies can also be increased through reduction of zirconia. The higher the reduction temperature, the higher the number of oxygen vacancies. In addition, reducibility could be improved in the presence of hydrogenation-active metals on the surface of zirconia. So designed Cu(0.05 wt. %)/La₂O₃-

Literatur

- [1] K. J. Caspary, H. Gehrke, M. Heinritz-Adrian, M. Schwefer in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* **2008**, 7, 3206.
- [2] J. J. H. B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10613.
- [3] E. V. Kondratenko, U. Rodemerck, T. Otroshchenko, D. Linke, S. Sokolov, M. Stoyanova, **2015**, PCT 102015112612.5.
- [4] T. Otroshchenko, S. Sokolov, M. Stoyanova, V. A. Kondratenko, U. Rodemerck, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 15880.
- [5] T. Otroshchenko, J. Radnik, M. Schneider, U. Rodemerck, D. Linke, E. V. Kondratenko, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 8164.

Koordinationschemische Katalyse

Coordination Chemistry and Catalysis



Prof. Dr. Uwe Rosenthal

Bereichsleiter

 Tel.: +49 381 1281-176
 uwe.rosenthal@catalysis.de

Der Forschungsbereich im Überblick

Auf der Basis neuer Kenntnisse zur Koordinations- und Organometallchemie (Ti, Zr, Hf, Cr, Ni, Co, Al, B, Si) sind katalyse-relevante Reaktionen entwickelt und untersucht worden, wobei besonders ungewöhnliche Metallacyklen unterschiedlicher Ringgrößen als Zwischenstufen in der Katalyse im Focus stehen.

Katalysen früher Übergangsmetalle

In den vergangenen Jahren waren Synthesen und Reaktionsverhalten kleiner Metallacyklen mit Metallen der Gruppe 4 von großem Interesse,^[1] wobei sie vielfach als Intermediate in katalytischen Prozessen diskutiert werden. Ziel sind neue Kenntnisse zu Reaktionen und zur Komplexchemie ungewöhnlicher Metallacyklen des $[Cp'_2M]$ ($M = Ti, Zr$ und Hf).^[2]

An Overview of the Department's Activities

On the basis of new results from coordination and organometallic chemistry (Ti, Zr, Hf, Cr, Ni, Co, Al, B, Si) new catalytic reactions have been developed and investigated. In the focus of our investigations are unusual metallacycles of different size which could be assumed as intermediates in varying reactions.

Catalysis of early transition metals

Aim of our research involves the synthesis and the coordination chemistry as well as the catalytic features of Group IV metallocene complexes to understand the chemistry and reactions of metallacycles of Ti, Zr und Hf, to optimize catalytic reactions.^[1,2] We were interested in reactions of different alkynes with heteroatoms (B, N, P, O, S) in α -position with titanocene and zircono-



In die Untersuchungen wurden Alkine mit verschiedenen Heteroatomen (B, N, P, O, S) in α -Position eingeführt, um deren Reaktivität gegenüber Metallocenen des Titans und Zirconiums zu untersuchen, wobei in Abhängigkeit vom Heteroatom unterschiedliche Reaktionswege wie Koordination, Kupplung, Spaltung und Dimerisierung beobachtet wurden.^[3]

Reaktionen von Metallocen-Alkin-Komplexen mit Nitrilen^[4] zeigen eine ungewöhnliche C-C-Kupplung zweier Substrate zu seltenen 1-Metalla-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-dienen. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die Isolierung von supramolekularen Komplexen, die durch eine intermolekulare C-C-Verknüpfung von Dicyanoverbindungen vermittelt durch Decamethyltitanocen gelingt. In Abhängigkeit von der verbrückenden Einheit des Dinitriles variiert die Größe des Makro-

cene complexes. It was shown that the nature of the heteroatom has a significant impact on the reactivity and various products were obtained by coordination, coupling, cleavage or dimerization.^[3]

We also studied the reaction of metallocene alkyne complexes with nitriles, where as a result a remarkable novel C-C coupling between two nitriles to form unusual and rare ring-strained 1-metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dienes in high yields was obtained. A very interesting feature is the formation and isolation of tri- or tetranuclear titanacycles by decamethyltitanocene which are formed by a selective intermolecular nitrile-nitrile C-C-coupling of dicyano compounds as bifunctional substrates under formation of unusual new macrocycles. Applying 1,3 or 1,4-dicyanobenzene led to tri- or tetranuclear complexes of the rare 1-metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dienes.^[4a-d]

rocyclus und enthält drei oder vier der seltenen 1-Metalla-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-dien-Einheiten.^[4a-d]

Bei Reaktionen mit Isonitrilen (Xy-NC) beeinflussen neben dem Cp-Liganden und dem Metall besonders die Reaktionsbedingungen (Stöchiometrie, Reaktionszeit und -temperatur) die Verknüpfung eines Alkins mit 2, 3 oder 4 Isonitrilen zu Enimin Komplexen, Aza-metallacycloallenen oder einem anellierten Heterocyclus.^[4e]

Metallkatalysierte Cycloaddition

Übergangsmetallkatalysierte [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen von ungesättigten Substraten mit C-C- und C-N-Dreifachbindungen bilden den Hintergrund für unsere Studien zur Entwicklung neuer Katalysatorsysteme und Präkatalysatoren auf der Basis von Gruppe-9-Metallen wie insbesondere Cobalt und dem Studium ihrer katalytischen Eigenschaften hinsichtlich Reaktivität und Selektivität und der Erweiterung des Anwendungsspektrums. Hier steht auch die Entwicklung luftstabiler Co(I)-Präkatalysatoren im Mittelpunkt, die wir bis hin zur Kommerzialisierung betreiben. Der Vergleich des Einsatzes molekular definierter und in-situ-generierter Katalysatorsysteme auf der einen und der thermischen gegenüber photochemischen Reaktionsführung auf der anderen Seite generieren ihrerseits hochinteressante Forschungsgebiete.^[5a] Wir nutzen die Cycloadditionen ganz praktisch auch für weitere Projekte, z. B. für die Synthese von neuen substituierten Naphthylpyridinen, um an ihnen die Konfigurationsstabilität der Biarylachse zu untersuchen.^[5b, c] Mit dem Ruf auf eine Professur für Katalyse im November 2015 und dem Aufbau des Institutes an der Johannes Kepler Universität Linz (Österreich) befindet sich der Hauptarbeitsort der Gruppe dort, während sie weiterhin mit dem LIKAT assoziiert bleibt.



Koordinationschemische Wasserspaltung

In Zeiten knapper werdender fossiler Rohstoffe stellt die Wasserstoffwirtschaft einen von vielen möglichen Bausteinen zur Versorgung mit nachhaltiger und umweltverträglicher Energie dar. Im Fokus unserer Untersuchungen standen vor allem die Untersuchung von metallorganischen Elementarreaktionen der Wasserspaltung^[6a, b] sowie die Dehydrierung von potentiellen Medien zur Wasserstoffspeicherung^[6c, d]. Darüber hinaus wurden auch Untersuchungen zur Koordinationschemie und Anwendung neuartiger Pinzettenkomplexe durchgeführt. Nach der Habilitation des Themenleiters Torsten Beweries und der Ernennung zum Forschungsbereichsleiter zum Jahresende 2016 bleibt die Gruppe gemeinsam mit dem Thema „Katalysen früher Übergangsmetalle“ Teil des umstrukturierten Forschungsbereiches „Koordinationschemische Katalyse“.

Selektivoligomerisierung

Aufgrund der Wichtigkeit von linearen alpha-Olefinen (LAO's) als Zwischenprodukte und Building-Blocks für Polymere in der Chemischen Industrie, werden ständig neue Katalysatoren mit

In the reaction with isonitriles (Xy-NC) besides the Cp ligand and the metal the reaction conditions (stoichiometry, reaction time and temperature) strongly influence the coupling of Me₃SiC₂Si-Me₃ with two, three or four isonitriles to enimine complexes, aza-metallacycloallenes or fused heterocyclic systems, respectively.^[4e]

Metal-catalyzed cycloadditions

Transition metal-catalyzed [2+2+2] cycloaddition reactions of unsaturated substrates, containing, e.g. C-C and C-N triple bonds, are the playground for our studies on the development of novel catalyst systems and precatalysts. Especially group 9 metals like cobalt are highly interesting catalyst metals, therefore our research aims at evaluating the catalytic properties in terms of reactivity and selectivity and the opening of new areas of application. A prominent example is the development of air-stable, robust Co(I)-precatalysts and their commercialization.

The comparison of molecularly defined and in situ-generated catalyst systems as well as thermal vs. photochemical energy supply is a highly exciting and emerging field of research.^[5a] The cycloaddition reactions are used practically also for further projects, like e.g. the synthesis of new substituted naphthylpyridines, whose configurational stability of the biaryl axes were studied in detail.^[5b, c] The acceptance of the offer for a professorship for catalysis and the start-up of the corresponding institute at the Johannes Kepler University Linz (Austria) shifted the main part of the group to Linz, while a small part remains in Rostock as part of the remaining association with LIKAT.

Organometallic water splitting

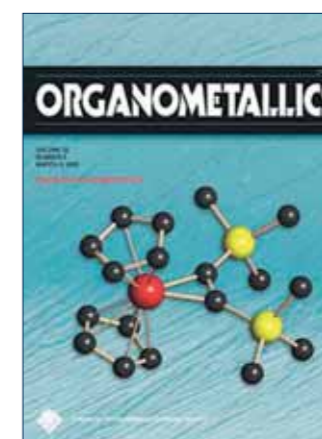
In times of diminishing fossil resources the so-called hydrogen economy represents one of the most promising approaches for the supply with sustainable and environmentally friendly energy. Our group was aiming at the investigation of organometallic elementary steps of water splitting using titanocene

complexes.^[6a, b] Moreover, we were studying the transition metal complex catalyzed dehydrogenation of potential systems for hydrogen storage.^[6c, d] More recently, we have focused on the coordination chemistry and application of novel pincer complexes. After habilitation of the group leader Torsten Beweries and promotion to head of department in December 2016 this group and the group 'Catalysis of early transition metals' will be part of the reformed department 'Coordination chemistry and catalysis'

Oligomerisations

Due to the importance of linear alpha olefin oligomers (LAO's) as intermediates and polymer building blocks for the chemical industry, new catalysts systems that are more active and more selective are constantly being sought. Inserted in this context, we investigated the syntheses of novel PN ligands and the respective metal complexes, to be applied for the high selective ethylene oligomerisation.^[7] Together with our long-term cooperation partners Linde AG and the Saudi Basic Industries Cooperation

verbesserter Aktivität und Selektivität gesucht. In diesem Zusammenhang wurde die Darstellung neuartiger PN Liganden und deren Metallkomplexe für die hochselektive Ethylenoligomerisierung untersucht.^[7] Zusammen mit den langjährigen Kooperationspartnern Linde AG und der Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) haben wir einen Katalysator entwickelt, der die selektive Verknüpfung von genau drei Molekülen Ethen zu dem einen gewünschten 1-Hexen Isomer in hoher Ausbeute ermöglicht, wobei über 90 % des eingesetzten Ethens zu 1-Hexen in hoher Reinheit umgesetzt werden. Zahlreiche Patente sichern den Industriepartnern die wirtschaftliche Verwertung des Katalysators, dessen Transfer in die Technik mit Hochdruck vorangetrieben wird.



(SABIC) we developed a catalyst, which enables the selective linking of three ethene molecules forming exactly the wanted 1-hexene isomer in high yields. Over 90 % of the used ethene is converted into 1-hexene of high purity. Numerous patents ensure our industrial partners economic exploitation of the catalyst, whose transfer into technical application is pushed forward permanently.



Literatur

- a) S. Roy, U. Rosenthal, E. D. Jemmis, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2917,
 - b) T. Beweries, U. Rosenthal, *Nature Chemistry* **2013**, *5*, 649,
 - c) T. Beweries, M. Haehnel, U. Rosenthal, *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3*, 18.
- a) M. Haehnel, J. B. Priebe, J. C. H. Yim, A. Spannenberg, A. Brueckner, L. L. Schafer, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7752,
 - b) A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659,
 - c) L. Becker, U. Rosenthal, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, DOI.org/10.1016/j.ccr.2016.07.008.
- a) K. Altenburger, W. Baumann, A. Spannenberg, P. Arndt, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 5948,
 - b) K. Altenburger, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 44.
- a) L. Becker, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11607, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11396,
 - b) L. Becker, F. Strehler, M. Korb, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, H. Lang, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3061,
 - c) **HOT PAPER.** L. Becker, F. Reiß, K. Altenburger, A. Spannenberg, P. Arndt, H. Jiao, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10826,
 - d) L. Becker, V. V. Burlakov, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, H. Jiao, U. Rosenthal, *Angew. Chem Int. Ed.* **2015**, *54*, 5523,
 - e) **VIP and COVER.** K. Altenburger, P. Arndt, L. Becker, F. Reiß, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9169.
- a) F. Fischer, A. F. Siegle, M. Checinski, C. Fischer, K. Kral, R. Thede, O. Trapp, M. Hapke, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3087,
 - b) P. Jungk, F. Fischer, M. Hapke, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 3025,
 - c) P. Jungk, T. Täufer, I. Thiel, M. Hapke, *Synthesis* **2016**, *48*, 2026.
- a) C. Godemann, L. Dura, D. Hollmann, K. Grabow, U. Bentrup, H. Jiao, A. Schulz, A. Brückner, T. Beweries, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3065,
 - b) C. Godemann, D. Hollmann, M. Kessler, H. Jiao, A. Spannenberg, A. Brückner, T. Beweries, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 16187,
 - c) M. Klahn, D. Hollmann, A. Spannenberg, A. Brückner, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12103,
 - d) D. Han, M. Jokschi, M. Klahn, A. Spannenberg, H.-J. Drexler, W. Baumann, H. Jiao, R. Knitsch, M. R. Hansen, H. Eckert, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17697.
- a) S. Härzschel, F. E. Kühn, A. Wöhl, W. Müller, M. H. Al-Hazmi, A. M. Alqahtani, B. H. Müller, N. Peulecke, U. Rosenthal, *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5*, 1678,
 - b) N. Peulecke, B. H. Müller, A. Spannenberg, M. Höhne, U. Rosenthal, A. Wöhl, W. Müller, A. Alqahtani, M. Al Hazmi, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 8869,
 - c) M. Höhne, B. H. Müller, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *IUCrData* **2016**, *1*, x160986,
 - d) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Three Volumes*, Third Edition. Edited by Boy Cornils, Wolfgang A. Herrmann, Matthias Beller, and Rocco Paciello. © **2017** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2017 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,
 - e) Linde/SABIC, CATALYST COMPOSITION AND PROCESS FOR OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE WO **2015**/015402,
 - f) Linde/SABIC, CATALYST COMPOSITION AND PROCESS FOR OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE TO PRODUCE 1-HEXENE AND/OR 1-OCTENE WO **2016**/012948.



Dr. Perdita Arndt

Themenleiterin

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

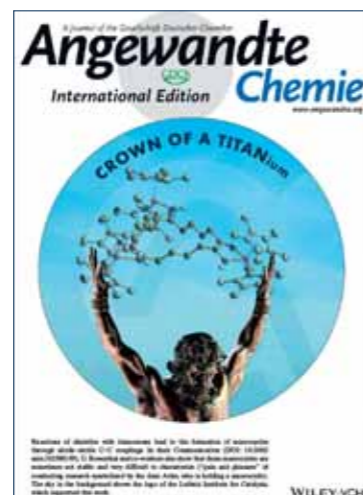
 Kooperationspartner
 Dr. Vladimir V. Burlakov, Prof. Vladimir B. Shur, A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moskau, Russland),
 Dr. Subhendu Roy, Prof. Eluvathingal D. Jemmis, Indian Institute of Science, Bangalore, Indien,
 Prof. Dr. Axel Schulz, Prof. Dr. Wolfram W. Seidel, Universität Rostock

Katalyse früher Übergangsmetalle

Catalysis of Early Transition Metals

Im Fokus unserer Arbeiten stehen stöchiometrische und katalytische Reaktionen von Metallocen-Komplexen der frühen Übergangsmetalle (Ti, Zr, Hf). Ausgehend von komplexchemischen Kenntnissen sollen neuartige katalytische Reaktionen entwickelt und damit eine enge Verbindung zwischen Grundlagenergebnissen und praktischer Anwendung geschaffen werden. In den vergangenen Jahren waren Synthesen und Reaktionsverhalten kleiner Metallacyklen mit Metallen der Gruppe 4 von großem Interesse, wobei sie vielfach als Intermediate in katalytischen Prozessen diskutiert werden. Ziel sind neue Kenntnisse zu Reaktionen und Komplexchemie ungewöhnlicher Metallacyklen

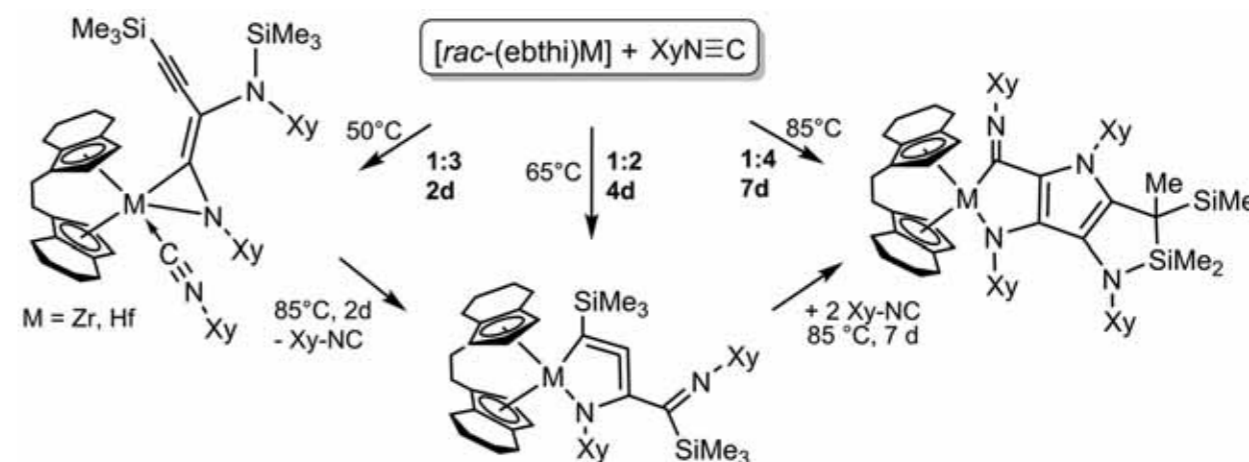
We are focussing on stoichiometric and catalytic reactions of metallocene complexes of early transition metals (Ti, Zr, Hf). On the basis of novel results in coordination and complex chemistry, catalytic reactions are developed to link basic research and applications. During the last decades the synthesis and reactivity of very unusual small strained metallacycles of the early or late transition metals have been of great interest, and their importance as intermediates for various catalytic applications was demonstrated on several occasions. In our group we focused on the synthesis, formation, reactions and complex chemistry studies of novel and



des $[Cp'_2M]$ ($M = Ti, Zr$ und Hf), wobei drei- und fünfgliedrige „All-C“-Ringe wie Metallacyclopropene und die ungewöhnlichen gesättigten als auch die ungesättigten fünfgliedrigen all-C-Metallaringsysteme wie Metallacyclocumulene (1-Metallacyclopenta-2,3,4-trien), Metallacyclopentene (1-Metallacyclopent-3-in) sowie 1-Metallacycloallene (1-Metallacyclo-2,3-diene) und 1-Metallacyclopentadiene (1-Metallacyclo-2,4-diene) im Fokus stehen.

Gruppe 4 Metallocenkomplexen mit dem Bis-trimethylsilyl-substituierten Alkin $Me_3Si-C\equiv C-SiMe_3$ sind intensiv bearbeitet worden. Kürzlich wurden in die Untersuchungen Alkine mit verschiedenen anderen Heteroatomen (B, N, P, O, S) in α -Position eingeführt^[1-3], um deren Reaktivität gegenüber Metallocenen des Titans und Zirconiums zu untersuchen. Dabei beobachtet man in Abhängigkeit vom Heteroatom unterschiedliche Reaktionswege wie Koordination, Kupplung, Spaltung und Dimerisierung. So bilden sich durch Koordination des Alkins Metallacyclopropene, die durch Kupplung mit weiteren Alkinen, CO_2 oder Aceton in fünfgliedrige Metallaringsysteme (Metallacyclopentadiene, Metallafuranone und Metalladihydrofurane) überführt

unusual saturated and unsaturated metallacycles of $[Cp'_2M]$ with $M = Ti, Zr$ or Hf. The formation and reactivity of the saturated and unsaturated five-membered all-C-metallacycles like metallacyclocumulenes (1-metallacyclopenta-2,3,4-triene) and the metallacyclopentynes (1-metallacyclopent-3-yne) or 1-metallacycloallenes (1-metallacyclo-2,3-diene) are widely investigated in the past and a number of such complexes is known. The coordination chemistry of the silyl-substituted alkyne $Me_3Si-C\equiv C-SiMe_3$ toward group 4 metallocenes was widely explored but metallocene complexes containing other heteroatom-substituted acetylenes are very rare. So we were interested in reactions of different alkynes with heteroatoms (B, N, P, O, S) in α -position with titanocene and zirconocene complexes.^[1-3] It was shown that the nature of the heteroatom has a significant impact on the reactivity and various products were obtained by coordination, coupling, cleavage or dimerization. Coordination of the alkyne led to metallacyclopropenes, which can couple with further alkyne, CO_2 or acetone to five-membered metallacycles (metallacyclopentadiene, metallafuranone and metalladihydrofurane). The stability and reactivity of the formed complexes is strongly influenced by



Schema 1 / Scheme 1: Reaktionen mit Isonitrilen. / Reactions with isonitriles.

werden können. Die Reaktivität und Stabilität der gebildeten Komplexe wird maßgeblich durch das Heteroatom beeinflusst, was zu ungewöhnlichen Regioselektivitäten und Folgereaktionen (z. B. Spaltung der Heteroatom-Alkin-Bindung) führt, wobei Schwefel und Sauerstoff am reaktivsten sind.^[3] Weiterhin haben wir auch Reaktionen von Metallocen-Alkin-Komplexen mit Nitrilen ($R-C\equiv N$) untersucht, wobei bei der Reaktion von $Cp^*_2M(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)$ ($M = Ti, Zr$) mit zwei Nitrilen eine ungewöhnliche C-C-Kupplung zu 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dienen, die in hohen Ausbeuten isoliert werden konnten, gefunden wurde. Diese zeigen ein interessantes Reaktionsverhalten gegenüber kleinen Molekülen.^[4,5] Besonders interessant ist auch die Isolierung von supramolekularen Komplexen, die durch eine intermolekulare C-C-Verknüpfung von Dicyanoverbindungen vermittelt durch Decamethyltitanocen gelingt. In Abhängigkeit von der verbrückenden Einheit des Dinitriles variiert die Größe des Ringes und enthält drei oder vier der seltenen 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dien-Einheiten. Das Potential dieser auch ästhetisch ansprechenden Verbindungen für Katalysen konnte in der Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton gezeigt werden.^[6] Bei Reaktionen von Metallocen-Alkin-Komplexen mit Isonitrilen ($Xy-NC$) wird der Reaktionsweg sowohl durch die Cp-Liganden und das Metall aber auch durch die Reaktionsbedingungen (Stöchiometrie, Reaktionszeit und -temperatur) beeinflusst, wobei ausgehend von einer einfachen „end-on“ Koordinierung eine Verknüpfung eines Alkins mit 2, 3 oder 4 Isonitrilen zu Enimin Komplexen, Aza-metallacycloallenen oder einem anellierten Heterocyclen beobachtet wird.^[7] (Scheme 1)

the heteroatom, unusual regioselectivities and further reactions (e. g. cleavage of the heteroatom-alkyne bond) were obtained, whereat sulfur and oxygen are very reactive.^[3] We studied also the reaction of $Cp^*_2M(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)$ ($M = Ti, Zr$) with nitriles ($R-C\equiv N$), where as an result a remarkable C-C coupling between two nitriles to form unusual and rare ring-strained 1-metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dienes in high yields was obtained.^[4] Also the reactivity of these new rare metalla-diazacyclopentadienes, especially of the pyridyl substituted examples, towards small molecules was widely investigated.^[4,5] Remarkable is also the formation and isolation of tri- or tetranuclear titanacycles by decamethyltitanocene which are formed by an selective intermolecular nitrile-nitrile C-C-coupling of dicyano compounds as bifunctional substrates under formation of remarkable new macrocycles. Applying 1,3 or 1,4-dicyanobenzene led to tri- or tetranuclear complexes of the rare 1-metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dienes. The high potential of these new fascinating macrocycles was demonstrated by their catalytic activity in the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone.^[6] Also reactions with Isonitriles ($Xy-NC$) were investigated. Depending on the metal, the Cp' ligand, and/or the stoichiometry, as well as the reaction temperature and time, different products were obtained, which included besides a simple end-on coordination also the coupling of the alkyne with 2, 3, or 4 isonitriles to form enimine complexes, azametallacycloallenes, or fused heterocyclic systems, respectively.^[7] (Scheme 1)

Literatur

- [1] K. Altenburger, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 44.
- [2] Ö. Àrias, A. R. Petrov, T. Bannenberg, K. Altenburger, P. Arndt, P. G. Jones, U. Rosenthal, M. Tamm, *Organometallics* **2014**, 33, 1774.
- [3] K. Altenburger, W. Baumann, A. Spannenberg, P. Arndt, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 5948.
- [4] L. Becker, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 11607-11611, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11396.
- [5] **HOT PAPER.** L. Becker, F. Reiß, K. Altenburger, A. Spannenberg, P. Arndt, H. Jiao, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 10826.
- [6] L. Becker, V. V. Burlakov, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, H. Jiao, U. Rosenthal, *Angew. Chem Int. Ed.* **2015**, 54, 5523.
- [7] **VIP and COVER.** K. Altenburger, P. Arndt, L. Becker, F. Reiß, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 9169.



Dr. Bernd H. Müller

Themenleiter

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

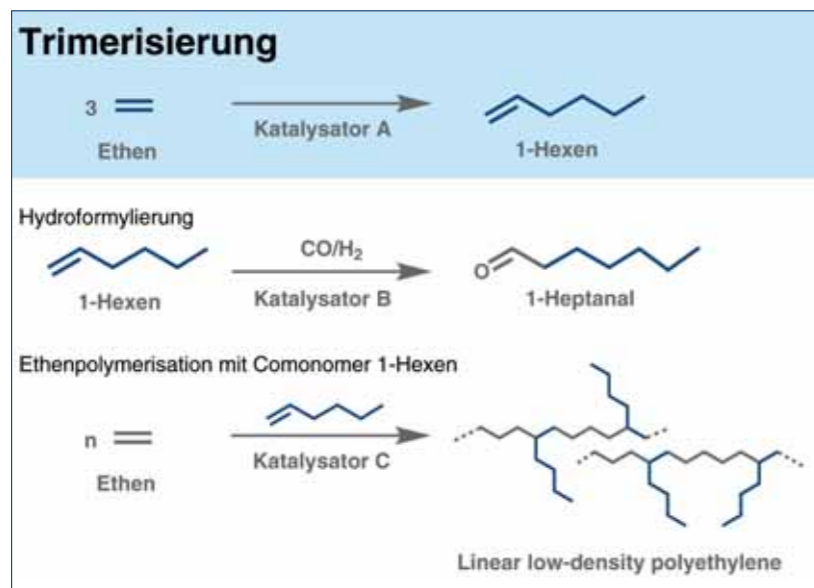
Kooperationspartner

 Linde AG
Saudi Basic Industries Corporation


Selektive Oligomerisierungen Selective Oligomerizations

Selektivoligomerisierungen von Ethen

Ethen mit der Summenformel C_2H_4 ist ein Naturstoff. Als Phytohormon wird es von Pflanzen ausgehend von der Aminosäure Methionin synthetisiert und steuert u.a. die Fruchtreifung, die Entwicklung der Blüten und den Abwurf der Blätter im Herbst. Das farblose Gas wird beim Obstvertrieb gezielt genutzt. So werden beispielsweise Bananen stets grün geerntet, kommen aber vor dem Verkauf in Reifekammern und werden mit Ethen begast, damit sie gelb und reif werden. Ethen ist aber auch die meistproduzierte organische Grundchemikalie und wird für die Herstellung von primären Folgeprodukten wie Polyethylen, Ethylenoxid, Styrol oder α -Olefinen verwendet. Es wird kommerziell durch Steamcracken einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen fossiler Herkunft hergestellt. Alternativ kann Ethen auch aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. Bereits 1913 erfolgte die erste großtechnische Herstellung von Ethen aus Ethanol in den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld. Ausgangsmaterial für das „grüne Ethen“ heutiger Zeit ist Ethanol aus Zuckerrohr.



Trimerisierung von Ethen und industrielle Folgeprozesse.

1-Hexen ist eine benzinartig riechende, farblose Flüssigkeit mit der Summenformel C_6H_{12} . Es wird zur Erzeugung von Kurzkettenverzweigungen als Comonomer bei der Polymerisation von Ethen zu Polyethylen (LLDPE) eingesetzt und als Ausgangsstoff für zahlreiche chemische Umsetzungen (z. B. von linearen Aldehyden durch Hydroformylierung) verwendet.

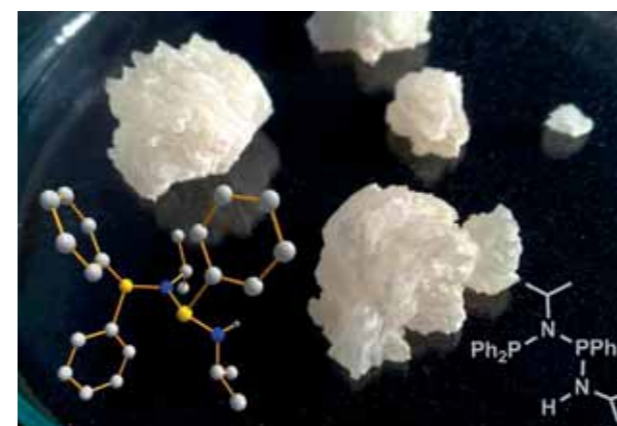
Als Oligomerisierung bezeichnet man im Gegensatz zur Polymerisation (griech. poly = viele) die Verknüpfung von nur wenigen (griech. oligo = wenige), gleichartigen Molekülen. Die Oligomerisierung von Ethen führt zu chemischen Verbindungen mit Molmassen, die ein Vielfaches der Molmasse des Ethens betragen. 1-Hexen kann nur durch die Verknüpfung von exakt drei Molekülen Ethen synthetisiert werden. Diese Trimerisierung könnte wiederum zu 18 verschiedenen Isomeren des 1-Hexens führen. Zusammen mit den langjährigen Kooperationspartnern Linde AG

Selective Ethylene Oligomerizations

Ethene is a naturally occurring substance which has the molecular formula C_2H_4 . Being a phytohormone it is synthesized by plants starting with the amino acid methionine. It navigates for example the ripening process of fruits, the development of blossoms and the abscission of leaves in autumn. The colorless gas is used in the marketing of fruits. Bananas for example are picked when they are still green, but treated later with ethene in ripening rooms what allows them to become yellow and ripe. Furthermore ethene is the most produced organic basic chemical and used for the establishment of primary products like polyethylene, ethylene oxide, styrene or α -olefins. Commercially it is produced by steam cracking a variety of hydrocarbons of fossil origin. Alternatively ethene can be synthesized by the use of renewable resources. The first industrial-scale synthesis of ethene starting from ethanol in the electrochemical factories was started in Bitterfeld in 1913. Nowadays starting material for 'green ethene' is ethanol from sugar cane. 1-hexene is a colourless liquid with an odour like gasoline and the molecular formula C_6H_{12} . In polymerizations of ethene to polyethylene (LLDPE) 1-hexene is used as comonomer to generate the branching of short chains. Furthermore it is utilized as starting material in numerous chemical reactions such as hydroformylation reactions resulting in linear aldehydes. Unlike polymerizations (greek: poly = many) an oligomerization terms linking only a few (greek: oligo = few) molecules of the same type. The oligomerization of ethene leads to chemical compounds of molecular weights which are multiples of its own molecular weight. 1-hexene for example consists of exactly three ethene molecules. This trimerisation can lead to 18 different isomers of 1-hexene. Together with our long-term cooperation partners Linde AG and the Saudi Basic Industries Cooperation (SABIC) we developed a catalyst, which enables the selective

linking of three ethene molecules forming exactly the wanted 1-hexene isomer in high yields. Over 90 % of the used ethene is converted into 1-hexene of high purity. Numerous patents ensure our industrial partners economic exploitation of the catalyst, whose transfer into technical application is pushed forward permanently. The protected knowledge is published together with the project partners and meets with a positive response on scientific as well as industrial side. The homogenous catalyst is generated in situ, meaning in the moment of adding the required components, and then mixed with ethene under pressure. The needed components for the synthesis of the catalyst are a complex compound containing chromium, a source for chloride ions, a trialkylaluminium compound as co-catalyst and a ligand, which was developed especially for this trimerisation. Besides the other catalyst components and the chosen reaction conditions this ligand is the key element of the new process. The scale-up of its synthesis has already been accomplished in cooperation with Nitrochemie in Aschau, Bavaria. The world market of n - α -olefins grows permanently. Especially 1-butene, 1-hexene and 1-octene are as comonomers in the polyethylene production the most required products. In recent years important competitive global players announced new technologies for their selective synthesis or realized those already (Mitsubishi Chemical, Mitsui Chemicals, SASOL, Axens). The scientific interest for processes of selective oligomerizations and the mechanisms, on which they are based, are reflected in the unabated high amount of publications on this topic.

und der Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) haben wir einen Katalysator entwickelt, der die selektive Verknüpfung von genau drei Molekülen Ethen zu dem einem gewünschten Isomer 1-Hexen in hoher Ausbeute ermöglicht. Über 90 % des eingesetzten Ethens werden zu 1-Hexen hoher Reinheit umgesetzt. Zahlreiche Patente sichern den Industriepartnern die wirtschaftliche Verwertung des Katalysators, dessen Transfer in die Technik mit Hochdruck vorangetrieben wird. Die geschützten Erkenntnisse werden gemeinsam mit den Projektpartnern veröffentlicht und treffen sowohl auf wissenschaftlicher als auch auf industrieller Seite auf große Resonanz.



Kristalle und Molekülstruktur des Liganden.

Der homogene Katalysator wird *in situ*, d. h. im Moment der Vermischung der geeigneten Zutaten, erzeugt und unmittelbar danach mit dem Ausgangsstoff Ethen unter Druck umgesetzt. Die Zutaten für die Herstellung des Katalysators sind eine chromhaltige Komplexverbindung, eine Quelle für Chloridionen, ein Aluminiumtrialkyl als Co-Katalysator und ein Ligand, der speziell für die Trimerisierung entwickelt wurde. Dieser Ligand ist im Zusammenspiel mit den anderen Katalysatorbausteinen und den Reaktionsbedingungen das Kernelement des neuen Verfahrens. Das Scale-up der Ligandsynthese wurde zusammen mit der Nitrochemie im bayrischen Aschau bereits abgeschlossen. Der Weltmarkt an n - α -Olefinen wächst beständig. Speziell 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen als Comonomere für die Polyethylenproduktion sind die gefragtesten Produkte. In den letzten Jahren haben wichtige konkurrierende Global Players neue Technologien zu deren selektiven Herstellung angekündigt oder auch bereits realisiert (Mitsubishi Chemical, Mitsui Chemicals, SASOL, Axens). Das wissenschaftliche Interesse an selektiven Oligomerisierungsprozessen und den Mechanismen, auf denen sie beruhen, spiegelt sich in der hohen Anzahl wissenschaftlicher Publikationen zu dem Thema und ist ungebrochen.

Literatur

- [1] S. Härzschel, F. E. Kühn, A. Wöhl, W. Müller, M. H. Al-Hazmi, A. M. Alqahtani, B. H. Müller, N. Peulecke, U. Rosenthal, *Catalysis Science & Technology* **2015**, 5, 1678-1682.
- [2] N. Peulecke, B. H. Müller, A. Spannenberg, M. Höhne, U. Rosenthal, A. Wöhl, W. Müller, A. Alqahtani, M. Al Hazmi, *Dalton Transactions* **2016**, 45, 8869-8874.
- [3] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Three Volumes*, Third Edition. Edited by Boy Cornils, Wolfgang A. Herrmann, Matthias Beller, and Rocco Paciello. © **2017** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published **2017** by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [4] Linde/SABIC, CATALYST COMPOSITION AND PROCESS FOR OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE WO **2015**/015402.
- [5] Linde/SABIC, CATALYST COMPOSITION AND PROCESS FOR OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE TO PRODUCE 1-HEXENE AND/OR 1-OCTENE WO **2016**/012948.



Autoklav für Umsetzungen mit Ethen.

linking of three ethene molecules forming exactly the wanted 1-hexene isomer in high yields. Over 90 % of the used ethene is converted into 1-hexene of high purity. Numerous patents ensure our industrial partners economic exploitation of the catalyst, whose transfer into technical application is pushed forward permanently. The protected knowledge is published together with the project partners and meets with a positive response on scientific as well as industrial side.

The homogenous catalyst is generated in situ, meaning in the moment of adding the required components, and then mixed with ethene under pressure. The needed components for the synthesis of the catalyst are a complex compound containing chromium, a source for chloride ions, a trialkylaluminium compound as co-catalyst and a ligand, which was developed especially for this trimerisation. Besides the other catalyst components and the chosen reaction conditions this ligand is the key element of the new process. The scale-up of its synthesis has already been accomplished in cooperation with Nitrochemie in Aschau, Bavaria. The world market of n - α -olefins grows permanently. Especially 1-butene, 1-hexene and 1-octene are as comonomers in the polyethylene production the most required products. In recent years important competitive global players announced new technologies for their selective synthesis or realized those already (Mitsubishi Chemical, Mitsui Chemicals, SASOL, Axens). The scientific interest for processes of selective oligomerizations and the mechanisms, on which they are based, are reflected in the unabated high amount of publications on this topic.



PD Dr. Torsten Beweries

Themenleiter

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

Kooperationspartner

 Prof. Dr. Michael Hansen, Prof. Dr. Hellmut Eckert,
 WWU Münster
 Prof. Dr. Wolfgang Bensch, Universität Kiel
 Prof. Dr. Martin Bröring, TU Braunschweig

Koordinationschemische Wasserspaltung Organometallic Water Splitting

In den vergangenen Jahren untersuchte die Arbeitsgruppe verschiedene Aspekte der lichtgetriebenen Wasserspaltung vor dem Hintergrund der Produktion von Wasserstoff aus Wasser. Zusätzlich wurden in letzter Zeit verstärkt grundlegende metallorganische Untersuchungen an neuen Pinzettenkomplexen durchgeführt, welche in der Folge für Dehydrierungs- und Dehydrokupplungsreaktionen von Amin-Boran- und Phosphin-Boran-Addukten eingesetzt wurden.

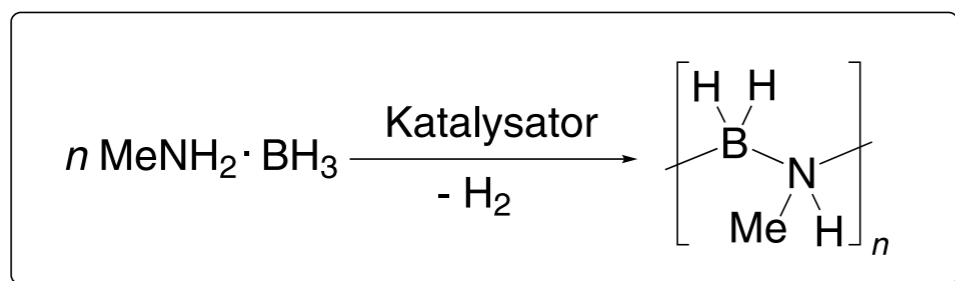
Grundlegende metallorganische Chemie

Die Basis für unsere Arbeiten bildet die Synthese und umfangreiche Charakterisierung molekular definierter metallorganischer Systeme. Dabei werden u. a. neue Pinzettenliganden hinsichtlich ihrer Koordinationschemie untersucht mit dem Ziel, fundamentale Struktur-Wirkungsbeziehungen abzuleiten.

In recent years, the group has investigated various aspects of light-driven water splitting in the context of hydrogen production from water. Additionally, in the last two years the organometallic fundamentals of pincer complexes were studied and these compounds were used for dehydrogenation and dehydrocoupling reactions of amine-borane and phosphine-borane adducts.

Fundamental organometallic chemistry

Synthesis and thorough characterisation of molecularly defined organometallic systems form the basis of our work. We investigate pincer systems with respect to their coordination chemistry, aiming for a fundamental understanding of structure-activity relationships.



Dehydropolymerisation von Methylamin-Boran

Dehydrokupplung von Gruppe 3/5-Addukten

Wir untersuchen die Dehydrierung von Amin-Boran-Addukten zur Wasserstoffspeicherung; dabei konnte erstmals ein System zur hochaktiven und selektiven Freisetzung von H₂ aus Hydrazin-Boran basierend auf verscheiden [(POCOP)Ir]-Komplexen vorgestellt werden.^[1] Daneben werden funktionalisierte Amin-Boran- und Phosphin-Boran-Addukte in der Übergangsmetall-katalysierten Dehydropolymerisation als Vorstufen für die die Synthese neuartiger anorganischer Polymere untersucht.

Koordinationschemische Wasserspaltung

Anknüpfend an frühere Arbeiten zu den metallorganischen Elementarschritten der lichtgetriebenen Wasserspaltung konnten wir zeigen, dass *ansa*-Titanocenkomplexe geeignet sind, um in einer Beispielreaktion OH-Radikale als O₂-Äquivalente zu generieren und selbst selektiv zu Ti(III)-Komplexen reduziert werden.^[2a] Im Anschluss gelang es, einen geschlossenen präparativen Modellzyklus der Photoreduktion von Ti(IV)-Komplexen

Dehydrocoupling of group 3/5 adducts

We have investigated the dehydrogenation of group 3/5 adducts for H₂ storage and for the first time presented a highly active and selective system for the release of H₂ from hydrazine borane based on [(POCOP)Ir] complexes.^[1] Apart from this, we study the transition metal catalysed dehydropolymerisation of functionalised amine-borane and phosphine-borane adducts for the synthesis of novel inorganic polymers.

Organometallic water splitting

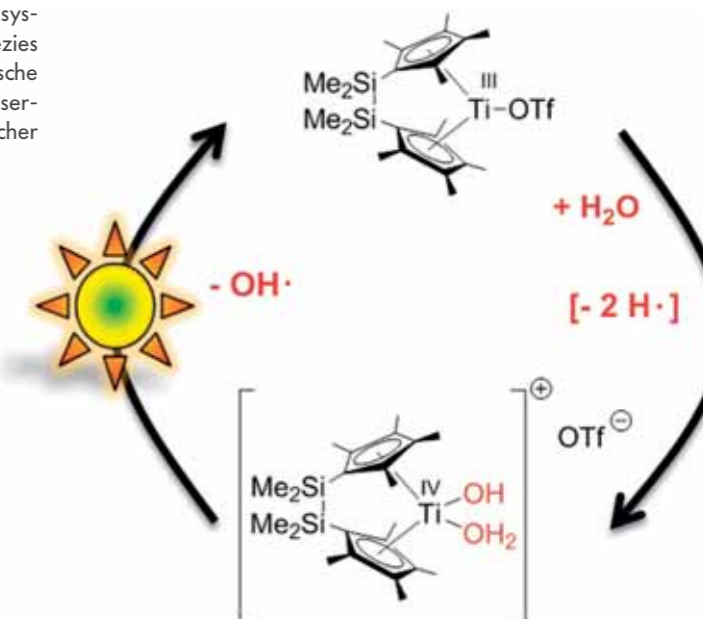
*Based on previous work on the elementary steps of light driven water-splitting, we have shown that *ansa*-titanocene complexes are capable of generating OH radicals as O₂ equivalents while being reduced to Ti(III) species.^[2a] Following this, we have succeeded in designing a closed synthetic model cycle for overall water splitting based on photoreduction of Ti(IV) and oxidation of Ti(III) complexes.^[2b] Also, we have optimised photocatalytic system for H₂ production based on organic dyes and Pd(0) species as reduction centres and studied the photophysics of these*

und Oxidation der dabei gebildeten Ti(III)-Spezies vorzustellen und diesen eingehend spektroskopisch und theoretisch zu beschreiben.^[2b] In photokatalytischen Untersuchungen erfolgte die Weiterentwicklung von intermolekularen Mehrkomponentensystemen auf Basis von organischen Farbstoffen und Pd(0)-Spezies als reduzierender Komponente sowie die photophysikalische Betrachtung dieser Systeme.^[3a] Darüber hinaus wurden Wasserreduktionskatalysatoren auf Basis von MoS₂ unterschiedlicher Zusammensetzung und Struktur untersucht.^[3b, c]

systems.^[3a] Furthermore, Mo sulfides of different composition and structure were investigated as water reduction catalysts in multi-component systems.^[3b, c]



Ein Polymer auf Basis von Methylamin-Boran



Ein Modellzyklus für die Wasserspaltung mit Ti-Komplexen



Literatur

- [1] a) M. Klahn, D. Hollmann, A. Spannberg, A. Brückner, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 12103; D. Han, M. Jochs, M. Klahn, A. Spannberg, H.-J. Drexler, W. Baumann, H. Jiao, R. Knitsch, M. R. Hansen, H. Eckert, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 17697.
- [2] a) C. Godemann, L. Dura, D. Hollmann, K. Grabow, U. Bentrup, H. Kiao, A. Schulz, A. Brückner, T. Beweries, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3065;
 b) C. Godemann, D. Hollmann, M. Kessler, H. Jiao, A. Spannberg, A. Brückner, T. Beweries, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 16187.
- [3] a) L. Dura, J. Ahrens, S. Höfler, M.-M. Pohl, M. Bröring, T. Beweries, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 13549;
 b) F. Niefind, J. Djamil, W. Bensch, B. R. Srinivasan, I. Sinev, W. Grunert, M. Deng, L. Kienle, A. Lotnyk, M. B. Mesch, J. Senker, L. Dura, T. Beweries, *RSC Advances* **2015**, 5, 67742;
 c) J. Djamil, S. A. W. Segler, W. Bensch, M. Deng, U. Schürmann, L. Kienle, S. Hansen, T. Beweries, L. von Wüllen, S. Rosenfeldt, S. Förster, H. Reinsch, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 8918.

Asymmetrische Katalyse

Asymmetric Catalysis



Prof. Dr. Armin Börner

Bereichsleiter

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

Der Forschungsbereich im Überblick

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

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

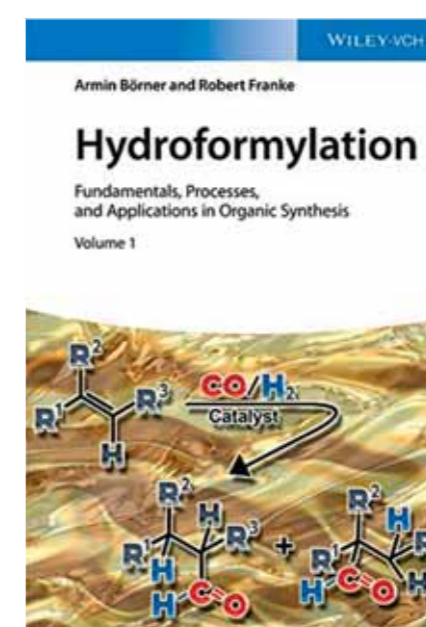
An Overview of the Department's Activities

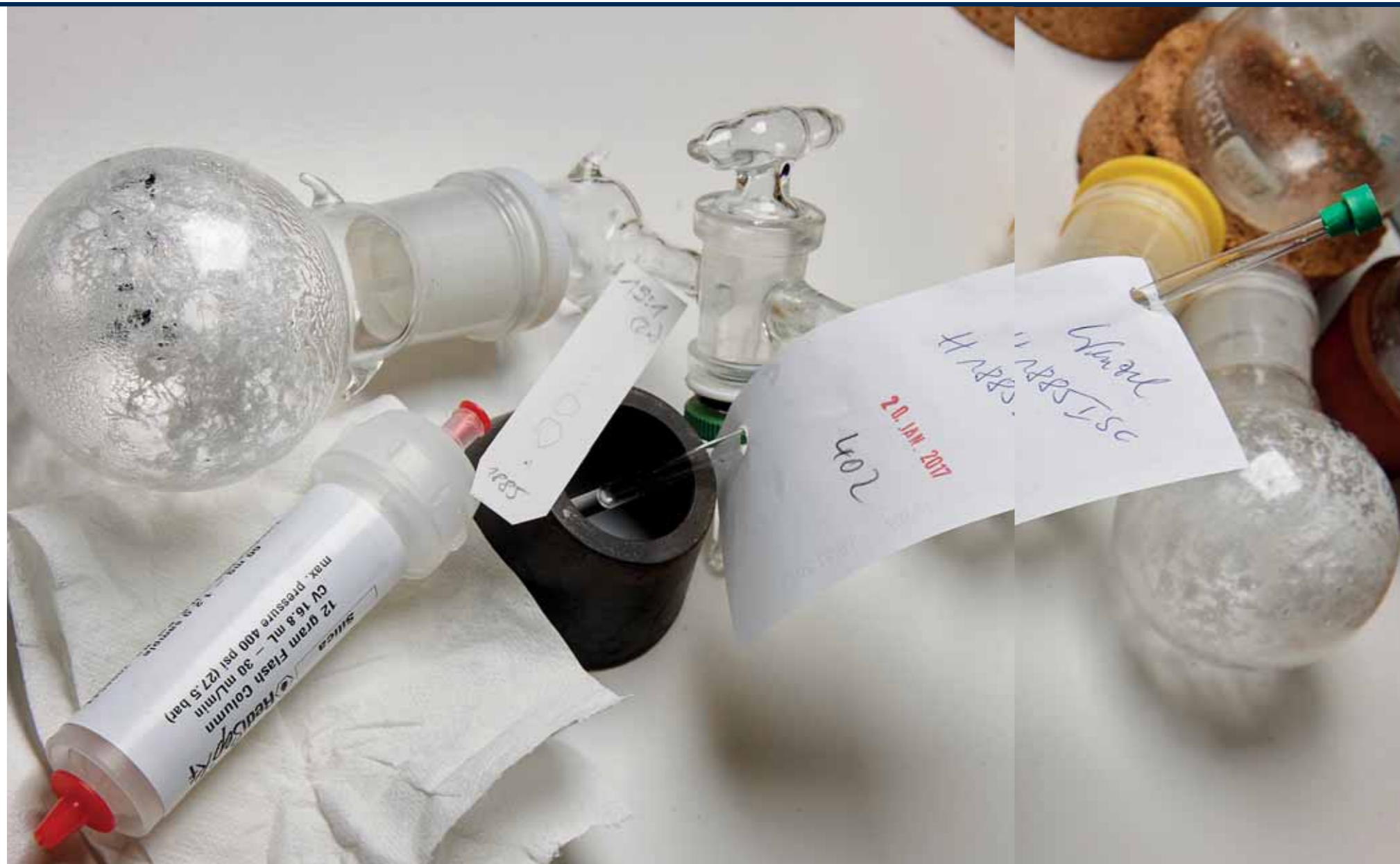
Homogeneously catalyzed hydrogenations and hydroformylations play an important role in a number of synthetic routes in the chemical and pharmaceutical industry, as well for the preparation of synthetic fragrances, odours and agrochemicals. In particular the hydrogenation can be considered as one of the most versatile methods for the preparation of alkanes, alcohols and amines starting from different educts. The hydroformylation is an important reaction for the transformation of alkenes into aldehydes. The latter represent important a starting material for the preparation of other functionalized compounds (alcohols, carboxylic acids, amines etc.). A particular advantage of homogeneous catalysts lies in their high potential to run the reaction in a highly chemoselective, regioselective and stereoselective manner. The production of enantiomerically pure compounds is an important field of activity in the department.

In the department we have ca. 20 years experiences in both areas. All aspects of modern catalysis research are considered, e.g. synthesis of substrates and chiral ligands, synthesis and comprehensive characterization (^{103}Rh -NMR-, *in situ* HP-NMR-, *in situ* HP-IR- and *in situ* UV/Vis-spectroscopic, including spectra deconvolution programs) of precatalysts and catalysts, investigation of stability of ligands and catalysts, DFT- and kinetic investigations. Reactions can be investigated under normal as well as under enhanced pressure (till 200 bar), including the use of 2 parallel pressure devices each hosting 8 mini autoclaves. Up-scaling by up to 1000 l can be performed in collaboration with a permanent partner of the industry.

Basic research of the last two years concerned the formation of catalysts from precatalysts as an important stage of each catalytic reaction. In addition the

metal leaching of polystyrene based rhodium catalysts was studied.





Grundlagenuntersuchungen der letzten beiden Jahre betrafen die Formierung von Präkatalysatoren als wichtige Phase zu Beginn jeder Katalyse. Weiterhin wurde das Metall-Leaching aus Polystyrol-basierten Rhodium-Katalysatoren untersucht.

In enger Zusammenarbeit mit der Industrie entwickeln wir anwendungsfähige Detaillösungen, die auf die Katalysatorsubstitution oder die Verfahrensneuentwicklung abzielen. Insbesondere der Zersetzung von homogenen Hydroformylierungskatalysatoren wurde in den letzten Jahren ein breiter Raum eingeräumt. Als analytische Untersuchungsmethoden dienen dazu NMR- und IR-Spektroskopie. Insbesondere die *in situ*-IRHP-Spektroskopie gekoppelt mit einem speziell entwickelten mathematischen Verfahren zur Spektralentfaltung erwies sich als wertvolles Hilfsmittel, um detaillierte Kenntnisse über die Reaktionen unter katalytischen Bedingungen zu erlangen.

Zu unseren Kooperationspartnern zählten in den vergangenen beiden Jahren Evonik (Marl), Miltitz-Aromatics GmbH (Bitterfeld-Wolfen), ThyssenKrupp Industrial Solutions (Leuna), BASF (Ludwigshafen) und Hansen & Rosenthal (Hamburg). In Kooperation mit dem Bereich Angewandte Homogenkatalyse des LIKAT und der TU Dortmund wurden neuartige Ruthenium- und Iridium-Katalysatoren für die Hydroformylierung im Pilotmaßstab getestet und analysiert.

Besides these activities, strategies based on multi-step synthesis employing hydrogenation or hydroformylation steps are developed in order to avoid existing patents. Since some years also heterogeneously catalysed reactions are under investigations. In close collaboration with the industry practicable solutions are developed, targeting catalyst improvement, catalyst substitution or the creation of entirely new approaches.

In the last two years cooperations have been successfully carried out with Evonik (Marl), Miltitz-Aromatics GmbH (Bitterfeld-Wolfen), ThyssenKrupp Industrial Solutions (Leuna), BASF (Ludwigshafen) and Hansen & Rosenthal (Hamburg).

In cooperation with the department Applied Homogeneous Catalysis of LIKAT and TU Dortmund new ruthenium- and iridium catalysts for the hydroformylation in a pilot scale was developed and analyzed.

Der Forschungsbereich gliedert sich in die drei Themenbereiche:

- Kinetik und Mechanismen der asymmetrischen Katalyse
- Asymmetrische Hydrierung
- Neue Hydroformylierungskatalysatoren

The department is divided into three topics:

- Kinetics and mechanism of asymmetric catalysis
- Asymmetric hydrogenations
- New catalysts for hydroformylations

Literatur

- [1] A. Börner, R. Franke, *Hydroformylation. Fundamentals, Processes, and Applications in Organic Synthesis*. Volume 1 and 2, Wiley-VCH, Weinheim, 2016
- [2] M. Vilches-Herrera, L. Domke, A. Börner, *ASC Catal.* **2014**, *4*, 1707-1724; Isomerization-Hydroformylation Tandem Reactions.
- [3] G. Morales Torres, Robin Frauenlob, R. Franke, A. Börner, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 34-54; Production of alcohols via hydroformylation.
- [4] C. Kubis, I. Profir, I. Fleischer, W. Baumann, D. Selent, C. Fischer, A. Spannenberg, R. Ludwig, D. Hess, R. Franke, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *18*, 2746-2757; *In Situ FTIR- and NMR-Spectroscopic Investigations on Ruthenium-based Catalysts for Alkene Hydroformylation.*
- [5] C. Fischer, R. Thede, W. Baumann, H.-J. Drexler, A. Koenig, D. Heller, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 352-356; Investigations into Metal Leaching from Polystyrene-Supported Rhodium Catalysts.
- [6] B. Zhang, H. Jiao, D. Michalik, S. Kloß, L. M. Deter, D. Selent, A. Spannenberg, R. Franke, A. Börner, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7554-7565; Hydrolysis Stability of Bidentate Phosphites Utilized as Modifying Ligands in the Rh-Catalyzed *n*-Regioselective Hydroformylation Olefins.



Prof. Dr. Detlef Heller

Themenleiter

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

Kinetik und Mechanismen der asymmetrischen Katalyse

Kinetics and mechanisms of asymmetric catalysis

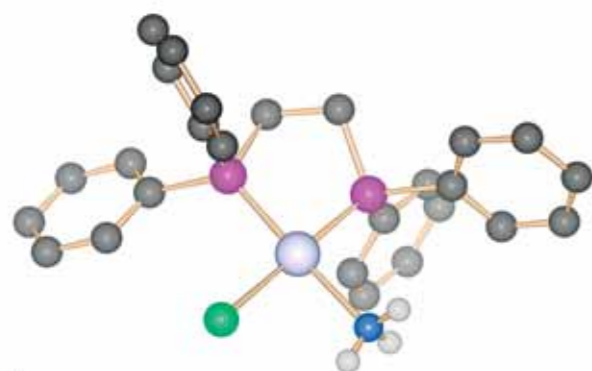
Zielsetzung

Das wissenschaftliche Ziel bestand in Untersuchungen zur Aktivierung von Ammoniak mit Rh-Komplexen, neben vertiefenden Studien zur Katalysatordesaktivierung beispielsweise bei der Rh-Komplex katalysierten propargylichen C-H-Aktivierung.^[1] In Kooperation mit der Firma Hansen & Rosenthal (Ölwerke Schindler) wurde weiter die Hydrierung polyzyklischer Aromaten unter Normaldruck und bei Raumtemperatur untersucht, wobei die Anwendung der bisherigen Erkenntnisse und Ergebnisse auf reale Proben im Vordergrund stand.

Ergebnisse/Schlussfolgerung

Die Addition von Ammoniak an C-C-Mehrfachbindungen im Sinne einer Hydroaminierung ist nach wie vor eine Herausforderung.^[2] Besonders der Arbeitskreis um Oro hat in den letzten Jahren mit zweikernigen Iridium- und Rhodium-Diolefin-Komplexen interessante Ergebnisse publiziert,^[3] inklusive der Knüpfung einer neuen C-N-Bindung.^[4]

Uns gelang zunächst die Darstellung und Charakterisierung (NMR sowie Röntgenkristallstrukturanalyse) einiger kationischer Rhodium-Ammoniak-Komplexe mit Bisphosphan-Liganden vom Typ $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{NH}_3)_2]^+$ für die es in der Literatur überraschend wenige Beispiele gibt. Interessanterweise lassen sich die entsprechenden Umsetzungen auch im Festkörper ohne Lösungsmittel



SCHAKAL

durchführen, was technologisch von Bedeutung sein könnte. Anders als für Iridium beschrieben gelang auch die Umsetzung von dimeren Neutralkomplexen $[\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})(\text{PP})_2]$ mit Ammoniak zum $[\text{Rh}(\text{PP})\text{Cl}(\text{NH}_3)]$, die nebenstehende Molekülstruktur dokumentiert ein Beispiel mit DPPE als Bisphosphan.

Komplexe des Typs $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-OMe})_2]$ (PP z. B. DIOP) ließen sich erstmals erfolgreich zur Ammoniak-Aktivierung zu Amido-Komplexen des Typs $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-NH}_2)_2]$ nutzen. Analog gelang

Purpose

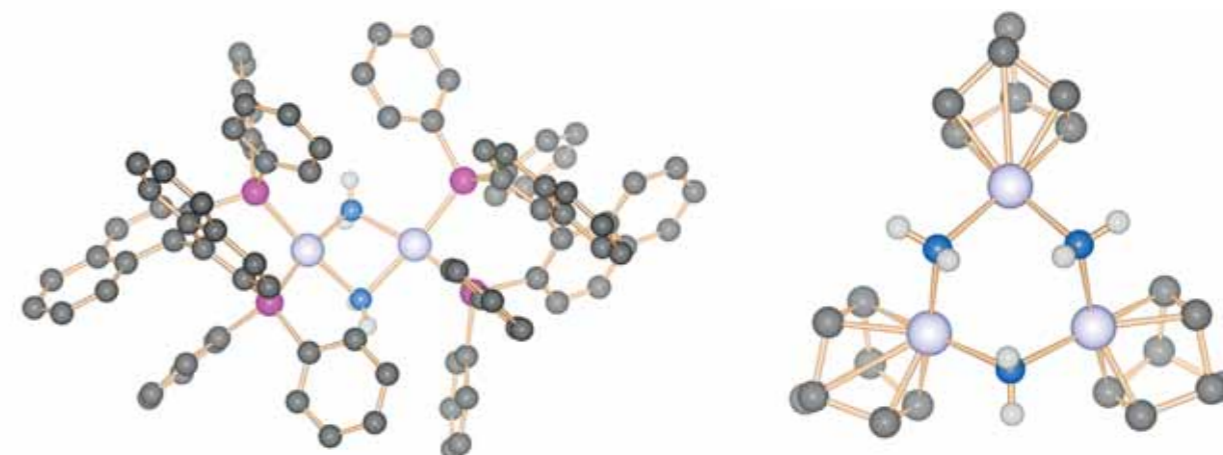
We have studied the activation of ammonia with Rh complexes as well as further investigated catalyst deactivation processes, e.g. in propargylic C-H activation catalyzed by Rh complexes.^[1] In an industrial cooperation with Hansen & Rosenthal (Ölwerke Schindler) hydrogenation of polycyclic aromatic compounds at ambient pressure and room temperature was further investigated. Hereby, we were focusing on the applications of previous experiences and results to real samples obtained from industrial processes.

Results/conclusion

The addition of ammonia to C-C multiple bonds in terms of a hydroamination reaction is still one of the main challenges of homogeneous catalysis.^[2] In recent years, especially the group of Oro has published highly interesting results using Iridium- and Rhodium diolefin complexes^[3], including a report of formation of new C-N bonds.^[4]

We have synthesized and characterized (NMR and X-ray diffraction) several Rhodium ammonia complexes with bisphosphine ligands of the type $[\text{Rh}(\text{PP})(\text{NH}_3)_2]^+$, which surprisingly are almost unprecedented in literature. Interestingly, transformations are also possible in the solid state in the absence of solvent, which could be of technological relevance. Other than in cases where Ir complexes are used, reaction of dimeric neutral complexes $[\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})(\text{PP})_2]$ with ammonia to form $[\text{Rh}(\text{PP})\text{Cl}(\text{NH}_3)]$, was possible. The molecular structure shows an example with DPPE as the bisphosphine ligand.

Complexes of the type $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-OMe})_2]$ (e.g. PP = DIOP) were first used for activation of ammonia to give amido complexes of the type $[\text{Rh}(\text{PP})(\mu_2\text{-NH}_2)_2]$. Similarly, it was possible to activate ammonia using the trinuclear species $[\text{Rh}_3(\text{diolefin}) / (\text{PP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]\text{BF}_4$ by deprotonation; molecular structures of selected examples are shown.



SCHAKAL

 Molekülstruktur des Amido-Komplexes $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\mu_2\text{-NH}_2)]_2$ (links) bzw. des Komplexes $[\text{Rh}(\text{NBD})(\mu_2\text{-NH}_2)]_3$ (rechts).

es mit dreikernigen Spezies $[\text{Rh}_3(\text{Diolefin}) \text{ bzw. } (\text{PP})_3(\mu_3\text{-OMe})_2]$ BF_4 Ammoniak deprotonierend zu aktivieren, die Abbildungen zeigen jeweils ein Beispiel entsprechender Molekülstrukturen.

Die Analytik muss die entscheidende Frage klären, ob es sich bei der jeweils betrachteten Spezies um einen NH_3 - oder NH_2 -Komplex handelt, was wegen der geringen Elektronendichte des Wasserstoffs alleine aus der Röntgenkristallstrukturanalyse praktisch nicht zweifelsfrei möglich ist. Deshalb wurde eine generelle Methode entwickelt, mit der die beiden Gruppen zweifelsfrei unterschieden werden können. Nach Anreicherung mit ^{15}N ist es möglich, ^{15}N -inept Spektren (ohne Entkopplung) zu messen. Anhand des resultierenden Musters kann die Anzahl des gebundenen Wasserstoffs bestimmt werden; NH_2 : 1:0:-1; NH_3 : 1:1:-1:-1.

Die von uns im Rahmen einer Industriekooperation gewonnenen Erkenntnisse zur heterogen katalysierten Hydrierung verschiedener Modellverbindungen polyzyklischer Aromaten unter sehr milden Bedingungen (Raumtemperatur, Normaldruck) werden derzeit erfolgreich an verschiedenen praktischen Schnitten getestet. Dadurch lassen sich die Gehalte an schwer hydrierbaren Verbindungen wie Benzo[a]pyren unter die Kennzeichnungspflicht reduzieren.

Further analytical tools have to be applied in order to verify the presence of NH_2 or NH_3 complexes as low electron density of the hydrogen atoms does not allow for an unequivocal characterization by means of X-ray crystallographic analysis. For this reason, a general method for distinguishing both ligands was developed. After ^{15}N enrichment it is possible to record ^{15}N inept NMR spectra (without decoupling). Based on the resulting pattern, the number of bound hydrogen atoms can be determined; NH_2 : 1:0:-1; NH_3 : 1:1:-1:-1.



In an industrial cooperation, previous results for heterogeneous catalytic hydrogenation of different model compounds of polycyclic aromatics under mild conditions (room temperature, ambient pressure) are currently successfully applied for different real industrial samples. Hereby, we are able to reduce amounts of benzo[a]pyrene, a compound that is comparably difficult to hydrogenate, to a level below labelling obligation.

Literatur

- [1] a) U. Gellrich, A. Meißner, A. Steffani, M. Kähny, H.-J. Drexler, D. Heller, D. A. Plattner, B. Breit, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1097-1104. b) A. Meißner, A. Preetz, H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, A. König, D. Heller, *ChemPlusChem* **2015**, 80, 169-180.
- [2] J. I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2302-2322.
- [3] a) I. Mena, M. A. Casado, P. García-Orduna, V. Polo, F. J. Lahoz, A. Fazal, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 11735-11738; *Angew. Chem.* 2011, 123, 11939-11942.
 b) I. Mena, E. A. Jaseer, M. A. Casado, P. García-Orduna, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Chem. - Eur. J.* **2013**, 19, 5665-5675.
- [4] I. Mena, M. A. Casado, V. Polo, P. García-Orduna, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9627-9631; *Angew. Chem.* 2014, 126, 9781-9785.



Dr. Jens Holz

Themenleiter

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


Asymmetrische Hydrierungen Asymmetric Hydrogenations

Zusammenfassung: Im vergangenen Berichtszeitraum erfolgten hauptsächlich Arbeiten zur erstmaligen Darstellung *P*-chiraler Xantphos- und DPEphos-Liganden sowie deren Erprobung in asymmetrischen Reaktionen. Resultierend aus einem ursprünglichen Projekt mit Miltitz Aromatics GmbH fanden erste Ergebnisse Interesse bei der BASF AG, aus denen eine weitere Zusammenarbeit folgte. Ein anderes Projekt (ThyssenKrupp Industrial Solutions GmbH) umfasste die Veredlung von Milch- und Bernsteinsäureprodukten durch reduktiven Abbau. Dieses wurde dann überraschenderweise kurzfristig vom Vertragspartner beendet. Bis Ende des Jahres 2016 war der Themenbereich in einem BMBF-Projekt (HYPOS) zusammen mit anderen externen Kooperationspartnern eingebunden, in dem es um die Etablierung einer geeigneten Methode zur Darstellung von „grünem“ Synthesegas ging.

Einzelne Aspekte: Aus der Tatsache, dass sich Neral und Geranial als Bestandteile des Citral schon bei Normbedingungen mittels Rhodium-Katalyse und Xantphos als Ligand durch selektive Hydrierung der α,β -ständigen Doppelbindung zum Citronellal überführen lassen (Bild 1), resultierte die Idee im Gegensatz zum etablierten asymmetrischen BASF-Prozess (Hydrierung mit Rh/ChiraPhos bei erhöhtem Druck und in Gegenwart des toxischen Kohlenmonoxids) die Darstellung von (*R*)-Citronellal durch Anwendung eines chiralen Xantphos-Liganden zu realisieren.

Um einen effektiven sterischen Einfluss chiraler Zentren des Liganden auf das Reaktionsgeschehen zu ermöglichen, entschieden wir uns für die Synthese *P*-chiraler Xantphos-Liganden. Dabei galt es, solche chiralen Bis(diarylphosphin)-Liganden erstmals zu synthetisieren. Aufbauend auf der etablierten Synthese zur Darstellung von Boran-geschützten, *P*-chiralen Methyl-diarylphosphiniten^[1] stellte die Einführung dieser chiralen *P*-Gruppen in das Xanthen-Rückgrat eine Herausforderung dar. Erst nach der *in situ* Abspaltung der BH_3 -Gruppen gelang die simultane Einführung beider Phosphor-Gruppen unter vollständiger Inversion am *P*-Atom und damit unter Erhalt der optischen Reinheit. Mit dieser generellen Methode und Variation der Vorstufen für das Rückgrat wurden ca. 60 verschiedene chirale Liganden erstmalig synthetisiert (Bild 2,^[2]).

Summary: In the past period mainly works at the field of the first synthesis of *P*-chiral Xantphos- and DPEphos-ligands and their testing in asymmetric reactions had been done. Arising from a previous project with the Miltitz Aromatics GmbH the first results showed particular interest at BASF SE and a further cooperation resulted. Another project (ThyssenKrupp Industrial Solution GmbH) dealt with the refining of products from lactic and succinic acids by reductive degradation. This joint work was folded surprisingly after a short time. Till the end of 2016 the group was involved in a BMBF-project (HYPOS) together with other external cooperation partners dealing with the entrenchment of a suitable method for supply of 'green' syngas.

Detailed results: Neral and geranial as parts of citral can be hydrogenated selectively at the double bond in α,β -position to citronellal at ambient conditions by rhodium-catalysis and with Xantphos as ligand (see figure 1). From this fact resulted the idea in contrast to the established BASF-process (hydrogenation at enhanced pressure and temperature, applying ChiraPhos as ligand in presence of toxic carbon monoxide) to realize the syntheses of (*R*)-citronellal by application of new chiral Xantphos-ligands. To enable an effective steric influence of the chiral centre on the reaction we decided to synthesize Xantphos-ligands with *P*-stereogenic centres. Therefore it was necessary to create firstly such chiral bis(diarylphosphin)-ligands. Based on the well-established method for the preparation of borane-protected, *P*-chiral methyl diarylphosphinites^[1] the simultaneous installation of both chiral groups into the xanthen-backbone represented a specific challenge. Only removing the borane-group *in situ* allowed the desired substitutions with total inversion on the chiral *P*-atoms and therefore with retention of optical purity. By this general method and variation of backbones around 60 different chiral ligands were synthesized for the first time (see figure 2,^[2]). However the hope of a successful asymmetric synthesis of (*R*)-citronellal has not been fulfilled during the following hydrogenations. Although the hydrogenation reaction well performed, only enantioselectivities up to 30 %ee could be obtained.

Applying isophorone as substrate better results could be found. This molecule is also a α,β -unsaturated carbonyl derivative but now with a more rigid cyclic structure. The yielded enantioselectivities up to 95 %ee with complete conversion could be reached in dependence from the substitution pattern at the aryl group

and the rhodium precursor. Very good stereo-differentiating effects obtain ligands with ortho-substituents at the aryl group. In the Pd-catalysed allylation of dimethyl malonate also ee-values up to 95 % with complete conversion could be observed (see figure 3,^[2]).

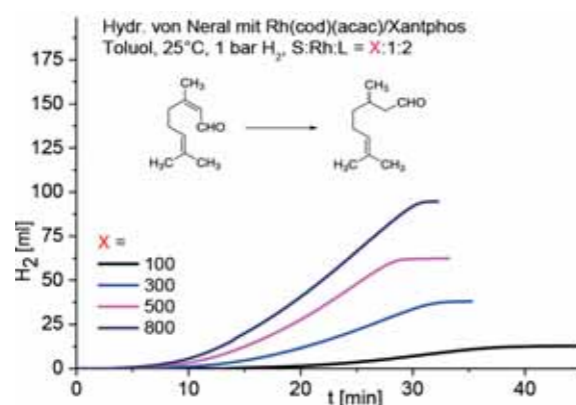
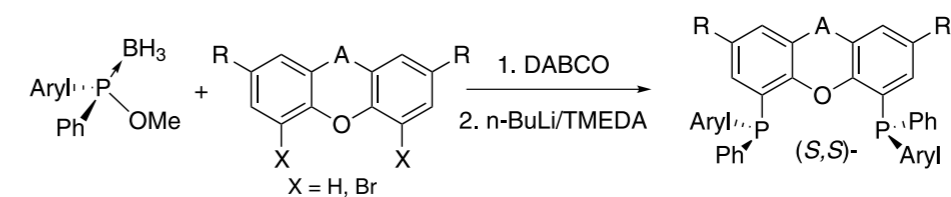


Bild 1. Hydrierung von Neral zum Citronellal mit verschiedenen Substrat/Katalysator-Verhältnissen



A = C(CH₃)₂, R = H; A = C(CH₃)₂, R = *t*-Bu; A = H,H, R = H; A = Einfachbindung, R = H;

Aryl = *o*/m/*p*-tolyl, *o*/m/*p*-Anisyl, 1-/2-Naphthyl, 9-phenantryl, *o*/m/*p*-EtO-Phenyl etc.

 Bild 2. Darstellung verschiedener *P*-chiraler Bis(diarylphosphin)-Liganden

Allerdings erfüllte sich die Hoffnung auf eine erfolgreiche asymmetrische Synthese zur Darstellung des (*R*)-Citronellals bei den anschließenden Hydrierungen nicht. Zwar gelang die eigentliche Hydrierung, allerdings wurden Enantioselectivitäten nur bis 30%ee erhalten.

Erfolgreicher verliefen asymmetrische Hydrierungen mit Isophoron als Substrat. Hierbei handelt es sich ebenfalls um eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung, allerdings mit einer zyklischen Struktur. Bei den Rh-katalysierten Hydrierungen konnten in Abhängigkeit von der Rh-Vorstufe und dem Substitutionsmuster der Arylgruppen Enantioselectivitäten über 95 %ee bei vollständigem Umsatz erzielt werden. Eine sehr gute stereodifferenzierende Wirkung wird vor allem durch Liganden mit *ortho*-Substituenten erreicht. Positiv verliefen auch Pd-katalysierte Allylierungen von Dimethylmalonat, die bei vollständigen Umsätzen Enantioselectivitäten bis zu 95 % lieferten (Bild 2,^[2]).

Ende 2015 endete die Zusammenarbeit mit der ThyssenKrupp Industrial Solutions GmbH kurzfristig und überraschend. Aufgrund der schlechten Konkurrenzsituation von biologisch nachwachsenden Biopolymeren gegenüber erdölbasierten Polymeren hat der Konzern mittlerweile die gesamte Pilotanlage in Leuna und damit auch die Forschung eingestellt. Im Berichtszeitraum ging es weiterhin um die Entwicklung von Methoden zur Veredlung der Milch- und Bernsteinsäure, die in größeren Mengen aus Biomasse gewonnen werden. Es konnte gezeigt werden, dass sich entsprechende Imide, Amide und Lactame zu den Aminen reduzieren lassen. So gelang es das Succinimid zum Pyrrolidin durch Hydrierung bei erhöhtem Wasserstoffdruck zu reduzieren^[3].

Im HYPOS-Projekt (Hydrogen Power Storage & Solutions East Germany) waren wir an Untersuchungen zur Bereitstellung von Synthesegas aus regenerativen Energien beteiligt. Lässt sich die Erzeugung von Wasserstoff aus Wind- bzw. Solarenergie vergleichsweise einfach und sauber realisieren, so ergeben sich bei der Gewinnung von Kohlenmonoxid als zweiten Bestandteil des Synthesegases größere Herausforderungen. Es war geplant, aus Biogas den CO₂-Anteil durch RWGS-Reaktion in CO zu überführen und abzutrennen. Da abzusehen ist, dass dies nicht mit absoluter Reinheit geschehen kann, galt es zu prüfen, welchen Einfluss mögliche Verunreinigungen auf den Verlauf der Hydroformylierung ausüben können. So wurden exemplarisch bei der Hydroformylierung von 1-Decen bzw. Cyclopenten der Einfluss von Wasser, H₂S, NH₃, CO₂ und Amin auf den Reaktionsverlauf ermittelt. In vielen Fällen ergaben sich keine gravierenden negativen Einflüsse.

and the rhodium precursor. Very good stereo-differentiating effects obtain ligands with ortho-substituents at the aryl group. In the Pd-catalysed allylation of dimethyl malonate also ee-values up to 95 % with complete conversion could be observed (see figure 3,^[2]).

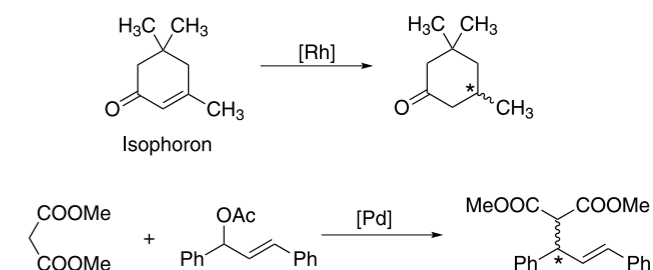


Bild 3. Anwendung der Liganden in asymmetrischen Reaktionen

At the end of 2015 the cooperation with ThyssenKrupp Industrial Solution GmbH was ceased at a moment's notice. The development and investigation of methods for the refinement of succinic acid and lactic acid derivatives yielding from biomass were at the centre of this period. It could be shown that imides, amides and lactames had been reduced to the corresponding amines. Thus it was possible to convert succinimide into pyrrolidine by hydrogenation with enhanced H₂-pressure^[3].

Our group joined the HYPOS-project (Hydrogen Power Storage & Solutions East Germany) to take part in the investigations for the supply of syngas gaining from regenerative energies. Whereas the production of hydrogen from wind power and solar energy can be realized quite simple the production of carbon monoxide as the second part of syngas is a bigger challenge. It was planned to transfer the part of CO₂ in biogas into carbon monoxide via reverse water gas shift reaction (RWGS) and to isolate it. It was foreseen that the isolation could not be realized with absolute purity and therefore our task was to investigate the influence of potential impurities on the hydroformylation reaction. Exemplarily the influence of water, hydrogen sulfide, ammonia, carbon dioxide and amines on the hydroformylation of 1-decene and cyclopentene was investigated. In many cases low parts of the impurities did not hindered the reaction significantly.

Literatur

- [1] C. Darcel, J. Uziel, S. Jugé in *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis* (ed. A. Börner), Wiley-VCH, New York, **2008**, 1211-1233 und zitierte Literatur.
- [2] J. Holz, K. Rumpel, R. Paciello, A. Börner (BASF SE), *P*-chirale Phosphinliganden und deren Verwendung zur asymmetrischen Synthese, EP 16168649 (**06.05.2016**) und EP 16174225.9 (**13.06.2016**).
- [3] J. Schulz, A. Börner, W. Tietz, I. Shuklov (ThyssenKrupp AG), Verwendung von bimetalischen Katalysatoren in einem Verfahren zur Hydrierung von Amiden von Carbonsäuren aus nachwachsenden Rohstoffen, DE 102015201496 (**29.01.2015**).



Dr. Detlef Selent

Themenleiter

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

Kooperationspartner

 Prof. Dr. R. Franke, EVONIK Industries AG, Marl
 Prof. Dr. K. Neymeyr, Institut f. Mathematik, Universität
 Rostock
 Projektpartner im BMBF-Verbundprojekt 'PROFORMING'
 Projektpartner im BMBF-Verbundprojekt 'KATAPLASMA'
 DI M. Sperner, Warnow-Hydraulik GmbH, Bentwisch

Hydroformylierungen Hydroformylations

Im Thema Neue Hydroformylierungskatalysatoren widmen wir uns der Übergangsmetallkatalysierten Umsetzung doppelbindungsomerer Olefine unterschiedlicher C-Zahl zu Aldehyden, als auch neuen Reaktionswegen zur effektiven Verwertung ungesättigter Substrate. In der Hydroformylierungsreaktion kommen dabei „klassische“, auf Rhodium basierende Katalysatorsysteme und alternativ andere, zur Bildung von Hydroxycarbonylkomplexen befähigte Metalle wie z. B. Ruthenium zum Einsatz. Die potentielle Anwendung neuer Katalysatoren erstreckt sich dabei vom großtechnischen Bereich bis hin zur



Riech- und Wirkstoffsynthese. Schwerpunkt der Arbeiten ist u. a. die Synthese schutzrechtsfreier Phosphorverbindungen, welche eine wichtige Rolle als Kokatalysator spielen. In ausgewählten Fällen erfolgt ein detailliertes Studium zu den Bedingungen der Katalysatorbildung, seiner Struktur und seinem Verhalten in Gegenwart des Olefins unter Reaktionsbedingungen. Das

Within the topic 'New catalysts for hydroformylation' we do investigate the respective homogeneously as well as heterogeneously transition metal-catalyzed reaction of olefins by using different transition metals. New reaction principles directed to the effective transformation of unsaturated substrates are also in our focus. The intended usage of the catalysts does range from the commodities scale down to kilogram syntheses of drug precursors and perfume components. One core area of our work is the synthesis of novel phosphorus compounds useful as cocatalysts. From this work, a large number of patent applications resulted in 2015/2016. Aside

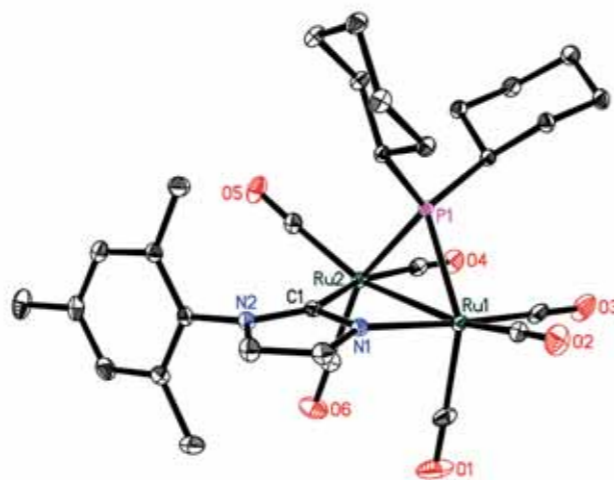


Fig.: 1. An undesired, catalytically inactive dinuclear ruthenium complex can be formed from the thermally sensitive catalyst precursor. One P-C bond of the P-ligand (the cocatalyst) is disrupted. Therefore, conditions for catalyst preformation prior to hydroformylation must be adjusted appropriately. For further detail, see: C. Kubis et al. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2746-2757.

the screening of reaction parameters, the formation, behaviour, and the stability of selected catalysts is studied in detail. Within the last years we've been very successful in the continuation of our research and have established highly sophisticated in situ analytical methodology for reactions including compressed gaseous substrates.

Because several essential facets of the hydroformylation reaction still are not well-studied, we try to acquire detail which allows for a better perception of this reaction. This is primarily done by in situ HP-FTIR- (HP = high pressure) and HP-NMR-spectroscopic investigations and by on-line sampling for GLC. We are able to identify, and track quantitatively organometallic complexes in high dilution which form and vanish during olefin conversion. The combination of a smart experimental design with appropriate mathematical treatment of FTIR spectroscopic data is indispensable for a reliable description of the microkinetics. Our cooperation with the group of Prof. Klaus Neymeyr, professorship of Mathematics

Themengebiet ist gekennzeichnet durch Kontinuität in Forschung und Methodenentwicklung, welche auch die Erweiterung von know-how bezüglich homogen und heterogen katalysierter Reaktionen, welche in Gegenwart komprimierter Gase ablaufen, zum Ziel hat. Darauf wirkt sich die mit gleichem Industriepartner seit 1997 kontinuierlich bestehende Kooperation günstig aus. Trotz erfolgreicher großindustrieller Anwendung sind viele Details zu den Eigenschaften von Hydroformylierungskatalysatoren, einschließlich ihrer Stabilität, bis heute nicht bekannt. Durch in situ HP-FTIR- (HP = high pressure) und HP-NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie on-line Probenahme wird bei uns versucht, zur kinetisch-mechanistisch korrekten Beschreibung dieser Reaktion beizutragen. Die während der Umsetzung des Olefins in sub-milimolarer Konzentration auftretenden Metallkomplexe werden identifiziert und zeitaufgelöst quantifiziert. Als unverzichtbare Voraussetzung für detaillierte Aussagen hat sich die Kombination von wohlüberlegtem Design der HP-FTIR-spektroskopischen Untersuchungen mit einer auf geeigneten mathematischen Methoden beruhenden Spektralanalyse erwiesen. Die Weiterentwicklung und Nutzung des gesamten analytisch-methodischen Repertoires für katalysierte Druckreaktionen ist geprägt von einer kontinuierlichen Interaktion mit der Gruppe von Herrn Prof. Dr. Neymeyr, Lehrstuhl für Numerische Mathematik der Universität Rostock und den LIKAT-Kollegen Prof. Dr. Heller und PD Dr. Baumann.

Untersuchungen zur heterogen katalysierten Hydroformylierungsreaktion sind neu im Themengebiet. In diesem Rahmen wird seit 2016 vom Bundesforschungsministerium die Dissertation von Herrn MSc König gefördert. Ebenfalls seit 2016 promovieren Frau MSc Kloß und Herr MSc Behrens. Die Arbeiten verfolgen u. a. das Ziel der Veredlung von Abfällen der Papierindustrie. Dafür konnten Mittel vom Senatsausschuss Wettbewerb der Leibniz-Gemeinschaft eingeworben werden.

Unsere Arbeiten zur Katalysatorentwicklung für die Hydroformylierungsreaktion induzierten die außergewöhnliche Zahl von 27 Patentanmeldungen durch EVONIK Industries AG im Berichtszeitraum 2015/2016. Es gibt einen historischen Bezug zu den in vielen dieser Anmeldungen beschriebenen Kokatalysatoren auf Phosphorbasis: Am 31.01.1916 verstarb der in Rostock tätige Pionier der Phosphorchemie und ehemalige Rektor der Universität, Prof. Dr. August Michaelis. Zu seiner Ehrung fand am 19. Mai 2016 ein gemeinsames Festsymposium des Institutes für Chemie der Universität Rostock und des LIKAT statt.



at the University of Rostock, has contributed to the development of new and powerful tools for chemometric analysis. Because phosphorus compounds still are very important cocatalysts in transition metal catalysis, we are proud to remember a pioneer of phosphorus chemistry which has been working in Rostock as a researcher and as a university professor more than 100 years ago: August Michaelis. To honor the merits of Michaelis, a symposium was hosted by the Chemistry Department of the University of Rostock, and the LIKAT, on May 19th, 2016.

Literatur

- M. Sawall, C. Kubis, A. Börner, D. Selent, K. Neymeyr, *Anal. Chim. Acta* **2015**, *891*, 101-112.
 G. Morales Torres, R. Frauenlob, R. Franke, A. Börner, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 34-54.
 C. Kubis, I. Profir, I. Fleischer, W. Baumann, D. Selent, C. Fischer, A. Spannenberg, R. Ludwig, D. Hess, R. Franke, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2746-2757.
 B. Zhang, H. Jiao, D. Michalik, S. Kloß, L. M. Deter, D. Selent, A. Spannenberg, R. Franke, A. Börner, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 7554-7565.
 C. Weilbeer, D. Selent, K. M. Dyballa, R. Franke, A. Spannenberg, A. Boerner, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 5421-5429.

Bulky Phosphites and in situ Spectroscopy. Aspects of Rhodium-Catalyzed Olefin Hydroformylation, Lecture, D. Selent, Texas A&M University, Kingsville, TX, United States, 10. Dezember 2015.

Olefin Isomerization Hydroformylation Reaction With Hemilabile Tridentate Phosphite Modified Rhodium Catalysts, Lecture, D. Selent, 48. Katalytikertreffen, Weimar, Germany, 11.-13. März 2015.

Bidentate Diphosphoramidite mit einer Piperazingruppe als Liganden für die Hydroformylierung. D. Hess, A. Börner, D. Selent, D. Fridag, R. Franke, K. M. Dyballa, F. Geilen, G. Morales Torres, Galina, EP15201638 (21.12.2015, Evonik Industries).

Komplexe von Selenverbindungen, wie Diphenylselenoxiden und Diphenylseleniden, deren Verwendung und Katalyseverfahren. A. Börner, D. Selent, R. Franke, K. M. Dyballa, C. Weilbeer, EP 15196197 (25.11.2015, Evonik Industries).

Polymerchemie und Katalyse

Polymer Chemistry and Catalysis



Prof. Dr. Udo Kragl

„Uni in Leibniz“

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

Kooperationspartner

Henkel AG & Co. KGaA

Der Forschungsbereich im Überblick

Katalysatorherstellung und Design

Typischerweise, Zinn-Organoverbindungen werden als Durchhärtungskatalysatoren in Dicht- und Klebstoffe eingesetzt und zeigen ausgezeichnete Lagerstabilität, Härtingszeit und Selektivität. Nichtsdestotrotz, wegen ihrer Giftigkeit, die Suche auf alternative Zinn-freie Katalysatoren mit vergleichbare oder sogar verbesserte Eigenschaften ist eine unser wichtigstes Forschungsbereich. Um dieses Ziel zu erreichen, wir entwickeln neue katalytische Systeme wobei wir die den verschiedenen Werkzeugen aus dem anorganische-, organische- und Metalloorganische-Synthese in Anspruch nehmen.

An Overview of the Department's Activities

Catalyst Synthesis and Design

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

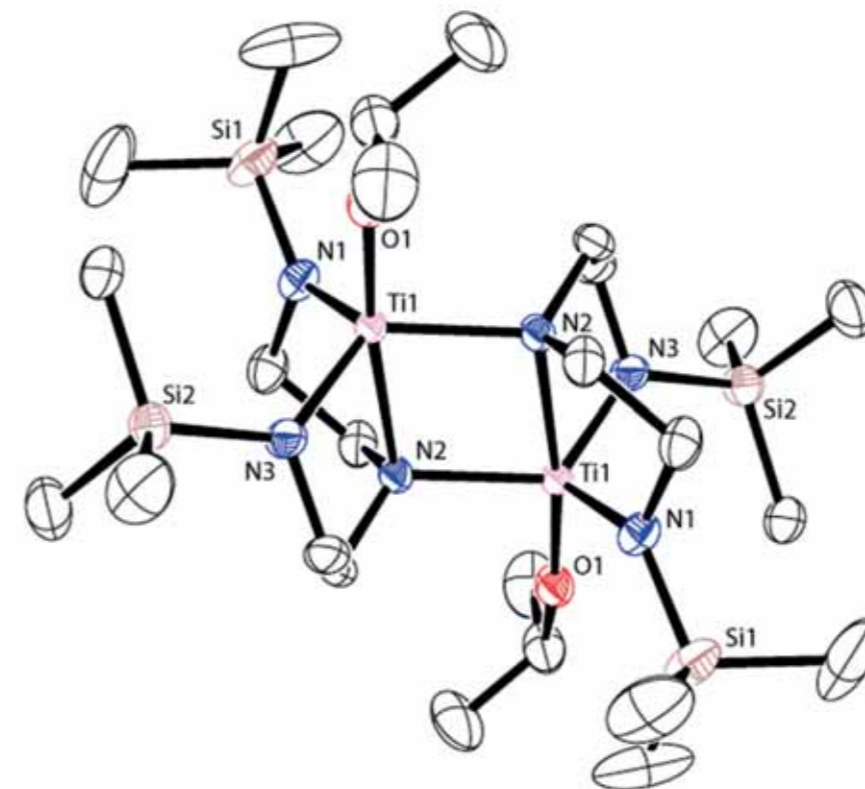
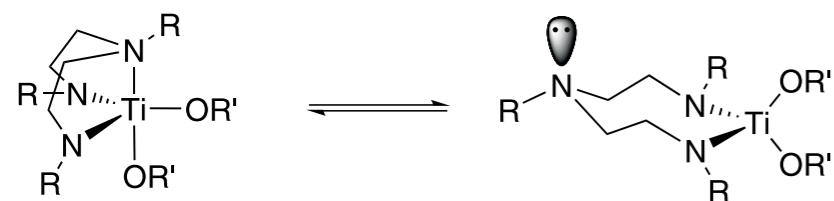


Figure 1. X-ray molecular structure of a binuclear diamide-amine titanium complex.

Time	Type	width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
0.0282		0.0282	234.68581	130.07423	36.02375
0.0308		0.0308	129.90555	64.15294	19.94021
0.0471		0.0471	3.57265	1.04447	0.54839
0.0361		0.0361	69.21124	28.75047	10.62377
0.0310		0.0310	152.20100	80.04768	23.36251
0.0488		0.0488	16.99087	4.95384	2.60806
0.0439		0.0439	14.62522	4.75647	2.24494
0.0374		0.0374	3.35063	1.40831	0.51431
0.0384		0.0384	26.93235	10.90810	4.13406
			651.47531	326.09650	



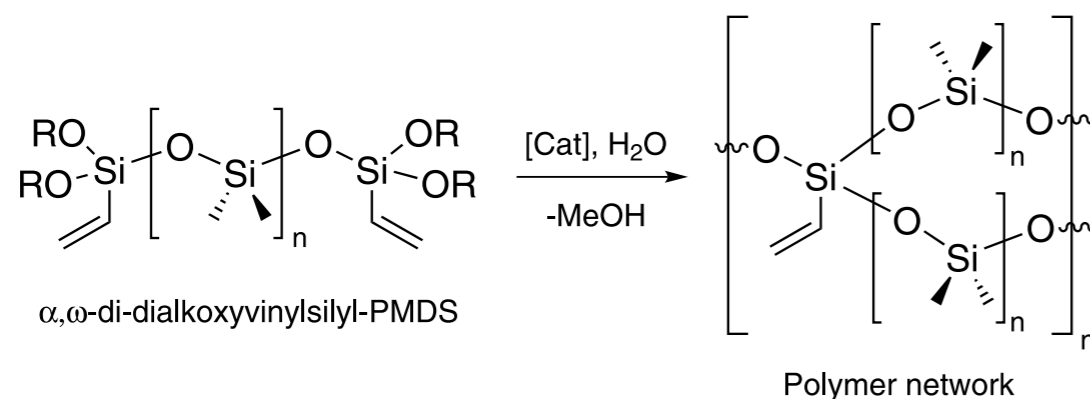
Scheme 1. Fluxional behaviour of diamide-amine-supported titanium complexes

Silikon-basierte Polymere

Silikon-Polymere, vor allem Polydimethylsiloxan-Derivate, sind von großer Bedeutung als Kleb-, Dicht- und Isolierstoffe. Davon, diejenigen die bei Raumtemperatur und mild Bedingungen Vulkanisieren, sind eine Große Anteil der im Markt erhältliche Produkte. Silikone-Dichtstoffe zeigen hervorragende Leistung unter harte Bedingungen, sind UV-, Ozon- und Feuchtigkeit-beständig und sind bekannt für ihre extreme Temperatur-Stabilität. Sie zeigen allerdings exzellente Haftung auf die Oberfläche von üblichen Baumaterialien. Ab und zu, zusammen mit den obengenannten Eigenschaften, ganz spezielle Bedingungen müssen erfüllt werden für Anwendungen z.B. in Automotiv- und Elektronische-Bereiche. Deswegen, wir beschäftigen uns mit der Entwicklung von neuen funktionalisierten Silikon um dieser Bedarf zu decken.

Silicon-based Polymers

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



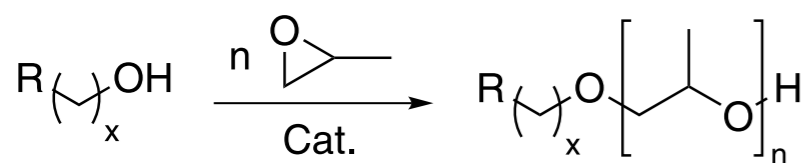
Scheme 2. Typical cross-linking (vulcanization) reaction for an alpha,omega-di-dialkoxyvinylsilyl-polydimethylsiloxane silicone

Polyether-basierte Funktionelle Materialien

Nebenbei, in Zusammenarbeit mit unsere Industriepartner, wir streben nach der Entwicklung von neue Polymerisationskatalysatoren und Polymere für Beschichtungen, Dichtungen und Klebstoffe. Wir untersuchen auch die dazugehörigen verfahrenstechnische Probleme. Außerdem, mittels vernünftige Charakterisierung und Optimierung von Prozessparametern und dem katalytischen System, wir visieren nicht nur die Herstellung von Polymeren mit enge Molgewichtverteilungen, sondern auch mit maßgeschneiderten physikochemischen Eigenschaften an.

Polyether-based Functional Materials

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



Scheme 3. Typical propoxylation reaction for the synthesis of polyethers



Dr. Esteban Mejía

Projektleiter

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


Literatur

- [1] 'Process for the Preparation of Hydroxyl-Functionalized Polysiloxanes' European Patent Application **16204752.6**; Inventors: Esteban Mejia, Udo Kragl, Henrik Lund, Marleen Winterberg, Annika Kottmann, Marta Woznicka, Christina Despotopoulou, Johann Klein. (Priority date: 16th of December, **2016**)
- [2] 'Curable compositions based on silicon-containing polymers using phosphazenes as catalysts' European Patent Application **16199330.8**; Inventors: Esteban Mejia, Udo Kragl, Andrea Gutacker, Johann Klein. (Priority date: 11th of November, **2016**)
- [3] 'Silanes and curable compositions comprising said silanes' European Patent Application 16188603.1; Inventors: Esteban Mejia, Dengxu Wang, Udo Kragl, Andrea Gutacker, Therese Hemery, Adrian Duracu, Johann Klein. (Priority date: 13th of September, **2016**)
- [4] 'Titanium chelate complexes as catalysts for the vulcanization of silicon containing polymer mixtures' European Patent Application **15200907.2**; Inventors: Esteban Mejia, Martha Höhne, Udo Kragl, Andrea Gutacker, Johann Klein. (Priority date: 17th of December, **2015**)
- [5] 'Organic zinc complexes for condensation reactions' German Patent Application **102015201292.**; Inventors: Esteban Mejia, Henrik Lund, Jens Baumgard, Udo Kragl, Andrea Gutacker, Kerstin Unger, Helene Boudet, Johann Klein. (Priority date: 26th of January, **2015**)

Organische Synthese

Organic Synthesis



Prof. Dr. Peter Langer

„Uni in Leibniz“

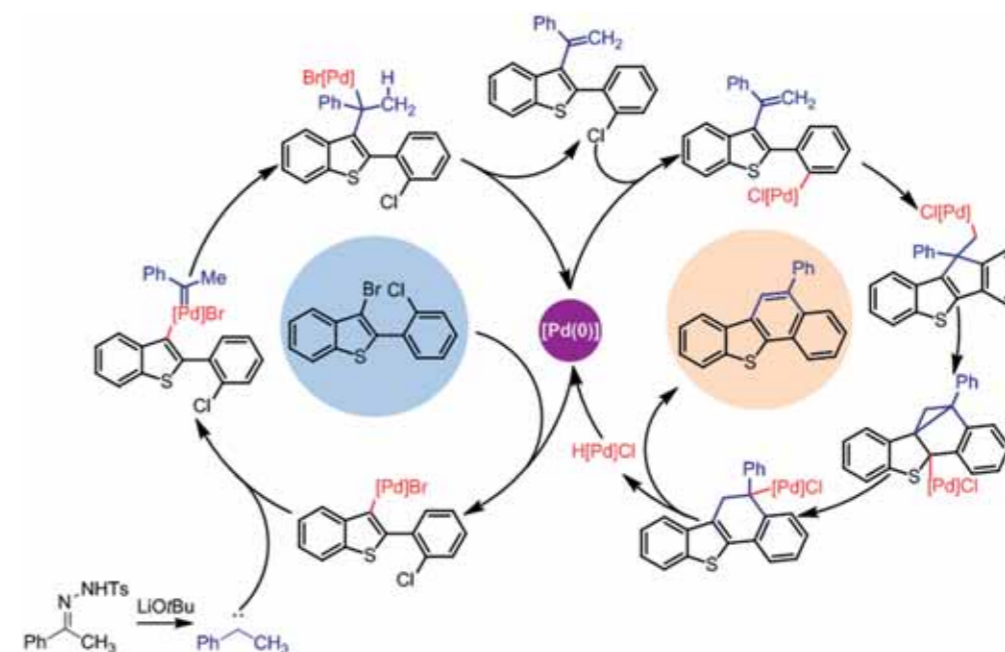
 Tel.: +49 381 498-6410
 peter.langer@uni-rostock.de

Der Forschungsbereich im Überblick

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

An Overview of the Department's Activities

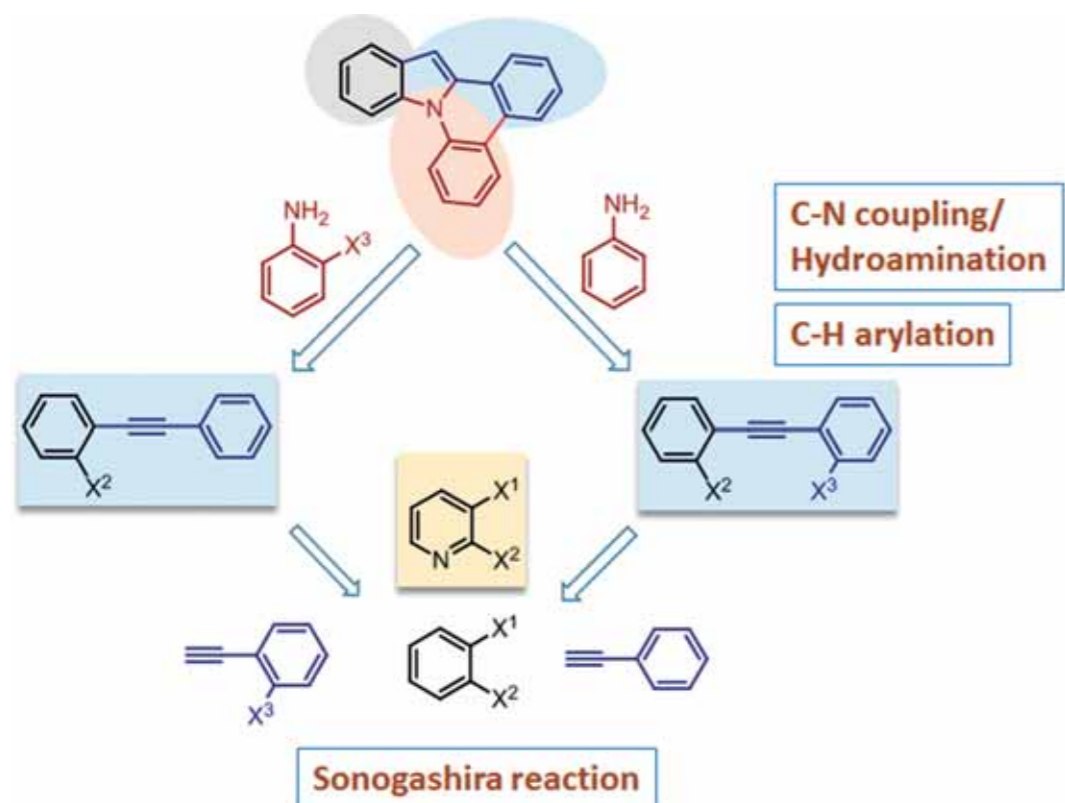
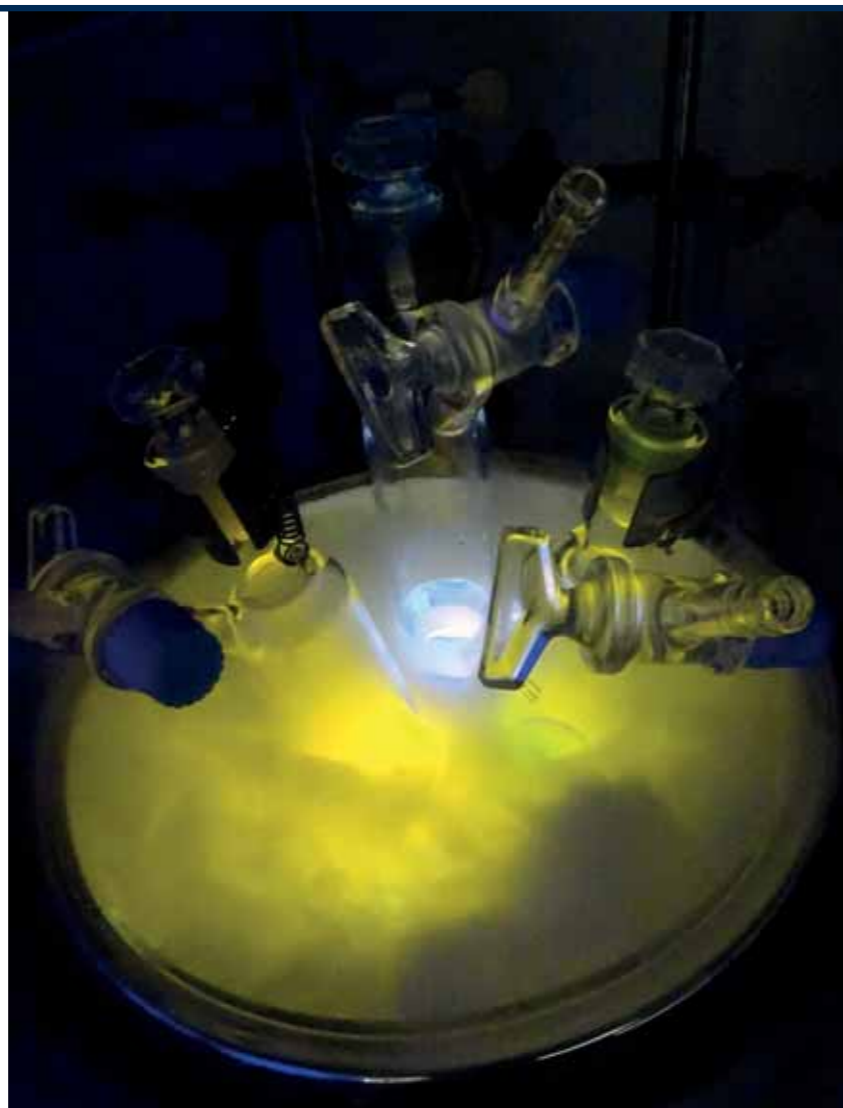
The research group of Prof. Peter Langer focusses on the synthesis and functionalisation of new heterocyclic compounds as well as natural product derivatives. In this regard, we are connecting innovative catalytic reactions with classic organic synthetic chemistry. Core areas are located in the development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



Ergebnisse

N-Tosylhydrazone haben sich in den letzten Jahren als nützliche, leicht zugängliche Startmaterialien für verschiedene metallkatalysierte Kupplungsreaktionen etabliert. Wir konnten zeigen, dass *N*-Tosylhydrazone neuartige Zyklisierungsreaktionen, basierend auf einer Kaskade aufeinanderfolgender Reaktionen (Kreuzkupplung des Tosylhydrazons, Heck-Reaktion, Cyclopropanierung, Ringöffnung und Ringschlussreaktionen) durch Einsatz eines einzigen Katalysators durchgeführt werden kann.^[1] Die so entstandenen ausgedehnten, konjugierten Verbindungen sind für die Anwendung in opto-elektronischen Materialien von Interesse.

In einer anderen, von uns entwickelten Synthesestrategie, setzten wir Aniline und Biarylacetylene als einfache Synthesebausteine in neuen Dominoreaktionen, bestehend aus einer Buchwald-Hartwig C-N Kupplung, gefolgt von einer Hydroaminierung und abschließender Cyclisierung mittels CH-Aktivierung, ein.^[2] Die so in großer Zahl entstandenen Indolo- bzw. Azaindolophenanthridinen wurden mittels UV/Vis- und Fluoreszenz-spektroskopie untersucht und zeigen moderate bis gute Quantenausbeuten.



Nitroaromaten sind weit verbreitete und einfach zugängliche Ausgangsmaterialien. Die Nitrogruppe kann sehr einfach in neue Funktionalitäten umgewandelt werden und stellt unter anderem eine Hauptquelle für aromatische Amine dar. Wir konnten zeigen, dass die Nitrogruppe auch eine geeignete dirigierende Gruppe bei Palladium katalysierten CH-Arylierungen darstellt. Nach erfolgter Kupplungsreaktion war es dann möglich das Synthesepotential für verschiedenste Folgereaktionen zu nutzen.^[3]

Weitere Projekte beschäftigten sich unter anderem mit dem Einsatz von gem-Difluorstyrolen als neuartige Building-Blocks in Palladium katalysierten Domino-Reaktionen^[4], die Verwendung von Chromonen in Zyklisierungsreaktionen^[5] sowie die Nutzung von Mo(CO)₆ als Ersatz für toxisches CO-Gas in Kupplungsreaktionen^[6].



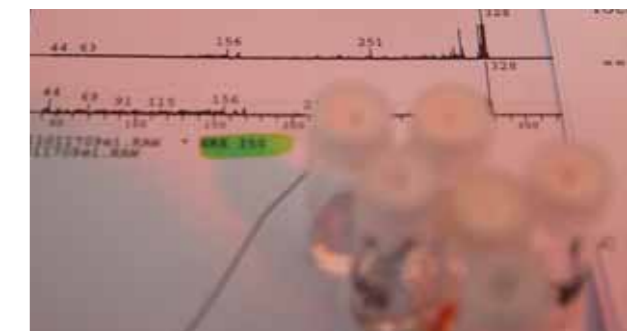
Results

In recent years, *N*-Tosylhydrazones have evolved as useful and easily available building blocks in various metal-catalysed cross-coupling reactions. We applied such carbene-precursors in novel cyclisation reactions, based on a cascade of several consecutive reactions (cross-coupling of *N*-Tosylhydrazone, Heck-reaction, cyclopropanation, ring-opening and ring-closing reactions), catalysed by only one catalyst in one step.^[1] The obtained, highly conjugated products are of interest for application in opto-electronic devices.

Another newly developed synthetic strategy uses simple anilines and biarylacetylenes in Palladium catalysed domino-reactions, based on a Buchwald-Hartwig C-N coupling, followed by a hydroamination and a terminating cyclisation via CH-arylation in a one-pot process.^[2] This straightforward methodology provides access to a huge library of Indolo- and Azaindolophenanthridines. Selected compounds were additionally studied by UV/Vis and fluorescence spectroscopy and showed moderate to high quantum yields.

Nitro-aromatics are wide-spread and easily available starting materials which may simply transformed into new functionalities and thus, represent the major source for anilines. We have shown, that the nitro-group is a suitable directing group in Palladium catalysed CH-arylation. Advantageously, Nitro-group undergoes several miscellaneous consecutive reactions to value added products.^[3]

Further projects involve the application of gem-difluorostyrenes as novel building-blocks in Palladium catalysed domino-reaction^[4], Chromones in cyclisation reaction^[5] and the usage of Mo(CO)₆ as replacement for toxic CO-gas in in cross-coupling reactions^[6].



Literatur

- [1] T. N. Ngo, T. T. Dang, A. Villinger, P. Langer, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 1328–1336.
- [2] a) T. N. Ngo, F. Janert, P. Ehlers, D. H. Hoang, T. T. Dang, A. Villinger, S. Lochbrunner, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 1293–1301;
b) T. N. Ngo, P. Ehlers, T. T. Dang, A. Villinger, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 3321–3330.
- [3] a) V. O. Iaroshenko, A. Gevorgyan, S. Mkrtchyan, K. Arakelyan, T. Grigoryan, J. Yedoyan, A. Villinger, P. Langer, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 2103–2119;
b) V. O. Iaroshenko, A. Gevorgyan, S. Mkrtchyan, T. Grigoryan, E. Movsisyan, A. Villinger, P. Langer, *ChemCatChem* **2015**, 7, 316–324.
- [4] E. Ausekle, S. A. Ejaz, S. U. Khan, P. Ehlers, A. Villinger, J. Lecka, J. de Sévigny, J. Iqbal, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 11402 – 11414.
- [5] a) M. Miliutina, S. A. Ejaz, V. O. Iaroshenko, A. Villinger, J. Iqbal, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 495–502;
b) I. Savych, T. Gläsel, A. Villinger, V. Y. Sosnovskikh, V. O. Iaroshenko, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 729–750.
- [6] X.-F. Wu, S. Oschatz, M. Sharif, P. Langer, *Synthesis* **2015**, 47, 2641–2646.

Materialdesign

Material Design



Prof. Dr. Axel Schulz

„Uni in Leibniz“

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

Der Forschungsbereich im Überblick

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

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

1. CN/EN-Materialien

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

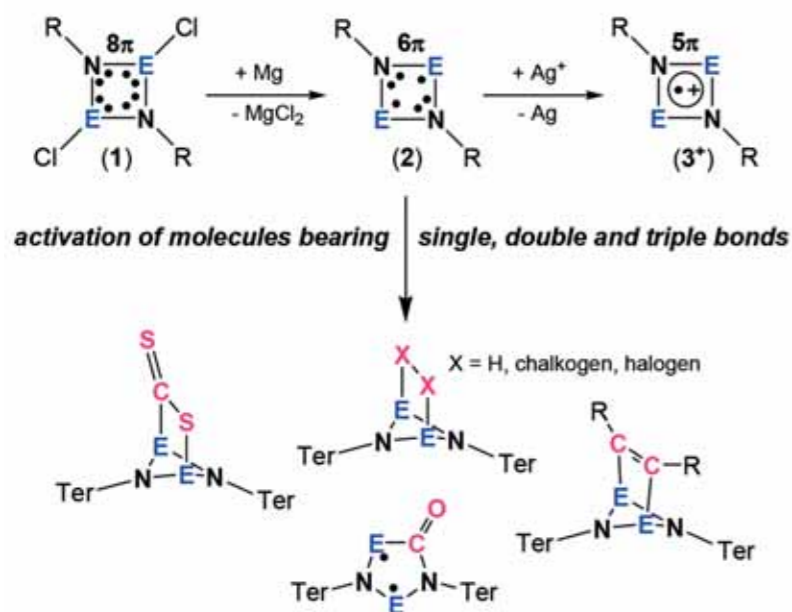


Abb./ Fig. 1: Aktivierung kleiner Moleküle durch „open shell“ Singulett- Biradikale.

An Overview of the Department's Activities

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

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

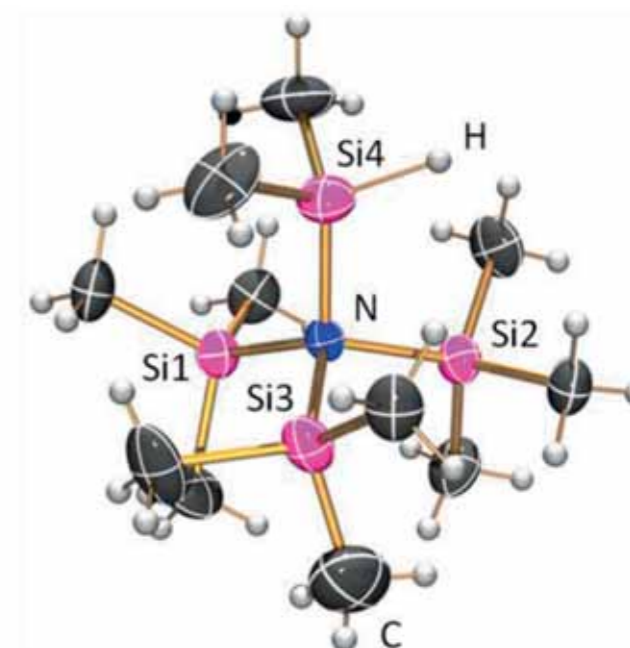
1. CN/EN-Materials

We achieved the synthesis and full characterization of biradicaloids of the type $[E(m-N\text{Ter})_2]$ ($E = \text{element of group 15}$, Fig. 1 species 2)^[1-7] The reactivity of these biradicaloids 2 was employed to activate small molecules bearing single, double and triple bonds. Addition of chalcogens (O_x, S_y, Se_x and Te_x) led to the formation of dichalcogen bridged E_2N_2 heterocycles. In formal $[2\pi e+2\pi e]$ addition reactions small unsaturated compounds such as ethylene, acetylene, acetone, acetonitrile, tolane, diphenylcarbodiimide, and bis(trimethylsilyl)sulfurdiimide are readily added to the E_2N_2 heterocycle of the biradicaloid 2 yielding novel heteroatom cage compounds. The reaction with CO and isonitriles led to the formation of new cyclic 5-membered heterocycles featuring also biradical character. Oxidation with silver salts gave stable cyclic radical cations (3^+). Moreover, we have introduced a new room-temperature Ionic Liquid featuring a novel difluoridotetracyanidophosphate anion $[PF_2(CN)_4]^-$ suitable for application as electrolyte.^[8]

2. Catalysis in super Lewis-acid media

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

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


 Abb./ Fig. 2: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des $[(Me_3Si)_3NSi(H)Me_2]^+$ -Kations.

2. Katalyse in super Lewis-sauren Medien

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

3. Photokatalytische Wasseraufbereitung

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

3. Photocatalytic water remediation

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

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

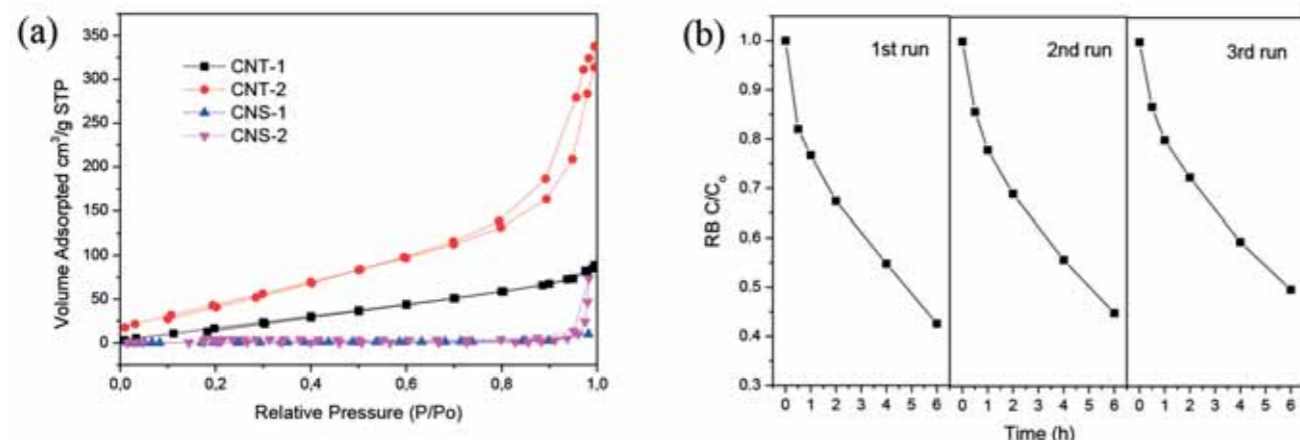


Abb./ Fig. 3: Stickstoff-Ad- und Desorptionsisothermen von porösen Carbonitriden (links) und photokatalytische Rezyklisierung-Experimente (rechts).

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

4. Präparation und katalytische Testung von MOF-Trägerkatalysatoren

Der Einfluss der textuellen Eigenschaften wie Fenstergröße, Porengröße und -volumen poröser Metall-organischer Gerüstverbindungen auf die katalytische Aktivität und Selektivität wurde untersucht am Beispiel der Hydroformylierung unterschiedlich großer und geformter Alkene. Ein Satz von MOF-Strukturen mit kleinen, mittleren, großen und extragroßen Nanoporen wie MIL-77, MIL-96, IRMOF-5, MOF-5, MIL-101 als auch MesoMILs wurde ausgewählt für Testung und Trägerung mit Rh-Spezies.^[17, 18] Die Ergebnisse bestätigen die hohe Aktivität der Rh-MOF-Katalysatoren, was offensichtlich durch die hohe (atomare) Dispersion des Rhodiums bedingt ist und eine hocheffiziente „single site“ Katalyse ermöglicht. Die MOF-Struktur hat eine deutliche Auswirkung auf die Aktivität und Selektivität. Damit wird auch bestätigt, dass die Katalyse in den Hohlräumen der MOFs abläuft. Höchster Umsatz und Selektivität zu Aldehyden wird für

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

4. Preparation and catalytic testing of MOF-supported catalysts

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

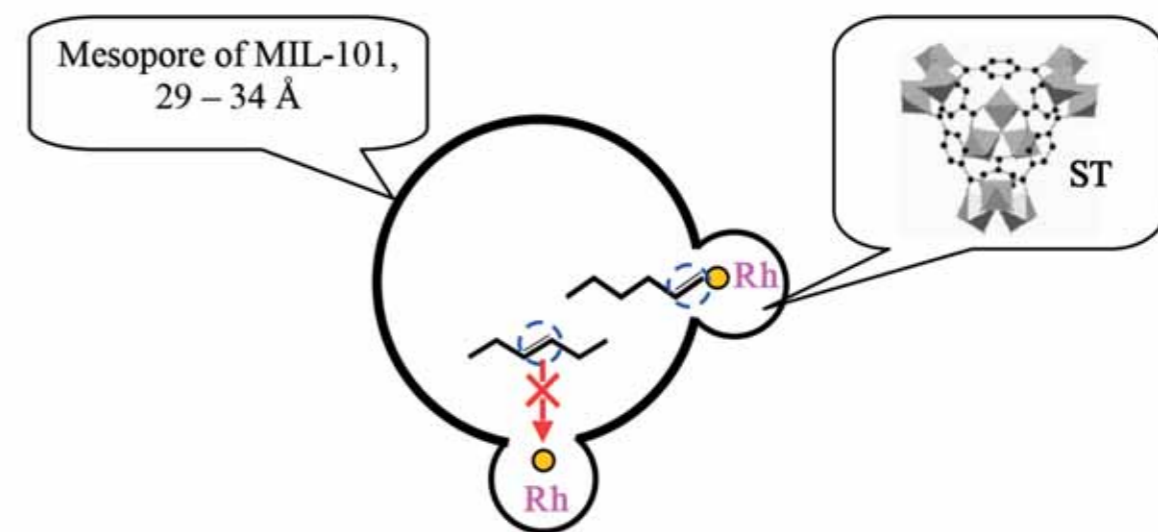


Abb./ Fig. 4: Schematische Darstellung der Hohlräume, große Pore und angrenzende mikroporöse STU. Sterisch behinderte Hydroformylierung innerer Olefine durch die mindere Zugänglichkeit der in den STU-Öffnungen lokalisierten Rh-Spezies.

die kleinporigen MOFs MIL-77 und MIL-96 gefunden, bei denen die Katalyse an der Katalysatoroberfläche abläuft. Letzteres widerspiegelt sich auch in der niedrigen Selektivität zu n-Aldehyden (n/i-Aldehyd-Verhältnis). Im „confined“, eingegengten, Raum der mittelgroßen Poren von IRMOF-5 und MOF-5 ist die Selektivität zu n-Aldehyden erhöht, jedoch ist die Selektivität, und damit letztlich Ausbeute an Aldehyden erniedrigt. Überraschenderweise verhält sich der große Poren enthaltende MIL-101 hoch selektiv. Interne Alkene werden nicht zu Aldehyden umgewandelt (Abb. 4). Dieser Befund spricht für eine Lokalisation der Rh-Spezies in den Öffnungen der Supertetraeder (STU), die die Wände der großen Hohlräume bilden. Die extra-große Poren enthaltenden MesoMILs wiesen erwartungsgemäß eine verringerte Selektivität auf.

Literatur

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

Schwingungsspektroskopie

Vibrational Spectroscopy



Prof. Dr. Ralf Ludwig

„Uni in Leibniz“

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


Der Forschungsbereich im Überblick

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

Weitere Forschungsaktivitäten

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

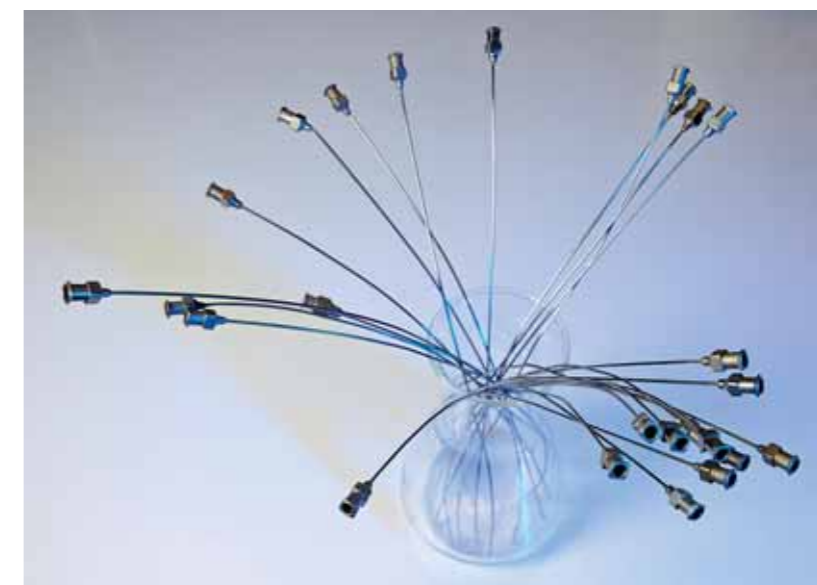
Wichtige Themengebiete sind: Anomalien, Struktur und Dynamik von Wasser und wässrigen Lösungen, Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten, Wasserstoff-brückennetzwerke, Hydratation

An Overview of the Department's Activities

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

Further research activities

Moreover the research group „Physical and Theoretical Chemistry“ investigates clusters, liquids and interfaces. Using appropriate methods we combine experiment and theory. On one hand we use IR, Raman and NMR spectroscopy, on the other hand we calculate properties by using density-functional calculations, classical molecular dynamics simulations as well as CPMD-simulations for small systems. Step by step we will try to make use of these methods for a mechanistic understanding of catalytic processes.



Important topics are:

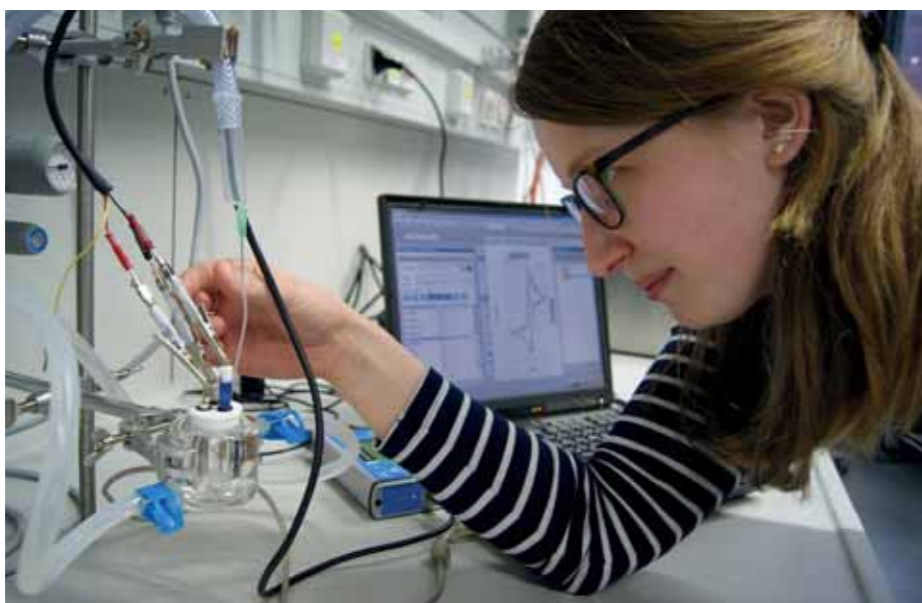
Anomalies, structure and dynamics of water and aqueous solutions, properties of ionic liquids, hydrogen-bonded networks, hydration of ions, organic and bio molecules, hydrophobic ef-

von Ionen, organischen und biologischen Molekülen, hydrophobe Effekte, der Einfluss von Temperatur, Druck und Additiven auf das Aggregationsverhalten organischer Moleküle und auf die Struktur von Biomolekülen. Hauptziel ist die Vorhersage makroskopischer Eigenschaften auf Grundlage molekularer Wechselwirkungen.

Projekte in 2015/16

Neue Katalysatoren in der Hydroformylierung

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



fects, influence of temperature, pressure and additives on the aggregation behaviour of organic molecules and on the structure of bio molecules. Our main goal is the prediction of macroscopic properties on the basis of molecular interactions.

Projects in 2015/16

New Catalysts for Hydroformylation

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

Photocatalytic water splitting with sun light: „Light2Hydrogen“

The sufficient and sustainable supply of energy is the prerequisite to a high quality of life. Thus an increasing development und utilization of renewable energy sources is essential for the future. The use of solar energy must play a pivotal role. Great potential, to make this energy usable, lies in the photocatalytic water splitting to hydrogen and oxygen (project „Ligth2Hydrogen“). In the department „Applied homogenous catalysis“ (Prof. Dr. Beller, Dr. Junge) catalysts are developed which significantly accelerate the production of hydrogen. For understanding and optimizing these processes, we investigate the light-driven mechanism of hydrogen production by using in-situ-infrared spectroscopy and quantum chemical calculations.

Stopped-flow rapid scan Infrared spectroscopy

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

Photokatalytische Wasserspaltung mit Sonnenlicht: „Light2Hydrogen“

Die Zukunft der Energieversorgung liegt heute in der verstärkten Erschließung und Nutzung erneuerbarer Energiequellen, wobei die Sonnenenergie im Zentrum steht. In dem Projekt „Light2Hydrogen“ soll Wasser mit Sonnenlicht und geeigneten Katalysatoren in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten werden. Auf diese Weise wird der Energieträger Wasserstoff ohne umweltschädliche Emissionen erzeugt. Im Bereich „Angewandte Homogenkatalyse“ (Prof. Dr. Beller, Dr. Junge) werden Katalysatoren entwickelt, die diese Reaktionen zum Wasserstoff deutlich beschleunigen sollen. Um diese Prozesse zu verstehen und zu optimieren, untersuchen wir den lichtgetriebenen Mechanismus der Wasserstoffherzeugung mit Hilfe der in-situ-Infrarotspektroskopie und quantenchemischen Berechnungen.

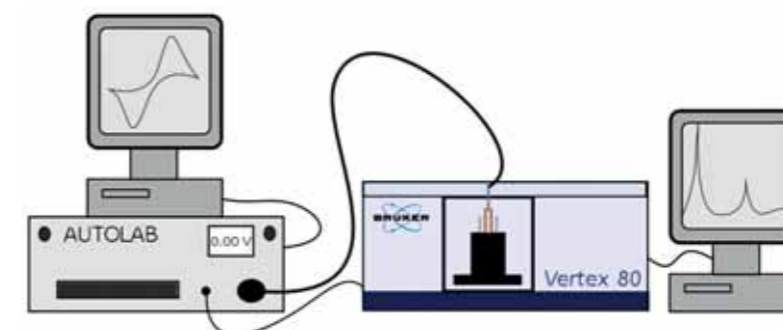
Stopped-Flow Rapid Scan Infrarot-Spektroskopie neu

Viele wichtige katalytische Reaktionen laufen sehr schnell ab und konnten mit den von uns bisher eingesetzten Messmethoden nicht untersucht werden. Die kürzlich aufgebaute Stopped-Flow Rapid Scan Infrarot-Spektroskopie hingegen erlaubt die Verfolgung einer Reaktion auf der Zeitskala von Millisekunden.

Die Entwicklung des Wasserreduktionskatalysators bei der photokatalytischen Wasserspaltung kann nun als Funktion der Zeit verfolgt werden. Dies erlaubt auch die Beobachtung von Radikalkomplexen, die bisher nur mit der ESR-Methode unter nicht-in-situ-Bedingungen nachgewiesen werden konnten.

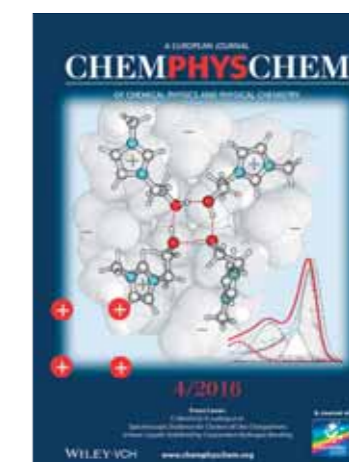
Spektroelektrochemie

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



Spectroelectrochemistry

Spectroelectrochemistry combines methods from spectroscopy and electrochemistry. The cells are built by ourselves. Spectroelectrochemistry allows the simultaneous observation of structural changes and charge transfer of reactants. We apply for example this method to investigate the iron-catalyzed reduction of carbon dioxide.



Literatur

- [1] D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, P. Stange, C. Schick, S. P. Verevkin, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 11856-11860; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11682-11686.
- [2] A. Rosas-Hernández, P. G. Alsabeh, E. Barsch, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Comm.* **2016**, 52, 8393-8396.
- [3] S. Elangovan, C. Topf, S. Fischer, H. Jiao, A. Spangenberg, W. Baumann, R. Ludwig, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8809-8814.
- [4] M. Strauch, A.-M. Bansa, B. Golub, V. Overbeck, D. Michalik, D. Paschek, R. Ludwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 17788-17794.
- [5] R. Ludwig, J. Wagner, M. Beller, M. Beller, A. Brückner, U. Kragl, O. Kühn, *Phys. Chem. Editorial of the PCCP themed issue on 'Basic Mechanisms in Energy Conversion', Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 17, 10680-10681.
- [6] A. Knorr, P. Stange, K. Fumino, F. Weinhold, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2016**, 17, 458-462.
- [7] A. J. J. Lennox, S. Fischer, M. Jurrat, S. P. Luo, N. Rockstroh, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 1233-1238.
- [8] C. Kubis, I. Profir, I. Fleischer, W. Baumann, D. Selent, C. Fischer, A. Spangenberg, R. Ludwig, D. Hess, R. Franke, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 2746-2757.
- [9] P. G. Alsabeh, A. Rosas-Hernández, E. Barsch, H. Junge, Ralf Ludwig, M. Beller, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 3623-3630.
- [10] S. Fischer, O. S. Bokarev, E. Barsch, S. I. Bokarev, O. Kühn, R. Ludwig, *ChemCatChem* **2016**, 8, 404-411.
- [11] A. Knorr, R. Ludwig, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 17505.
- [12] H. Stassen, R. Ludwig, A. Wulf, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 8324-8335.
- [13] K. Fumino, V. Fossog, P. Stange, R. Hemplemann, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 2792-2795; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2792-2795.

Numerische Analyse

Numeric Analysis



Prof. Dr. Klaus Neymeyr
 „Uni in Leibniz“
 Tel.: +49 381 498-6640
 klaus.neymeyr@uni-rostock.de

Der Forschungsbereich im Überblick

Die spektroskopische Analyse chemischer Reaktionssysteme ermöglicht in günstigen Fällen nicht nur die Identifizierung der Reaktanden sondern auch eine Aufklärung der Reaktionsmechanismen. Bei hoher Frequenz- und Zeitaufösung der spektroskopischen Messungen fallen große Datenmengen an, die typischerweise durch computergestützte Verfahren ausgewertet werden. Um das volle Potential der gewonnenen Daten auszunutzen, werden in diesem Arbeitsbereich chemometrische Verfahren besonders für die Analyse katalytischer Prozesse neu entwickelt und in enger Kooperation mit den Arbeitsgruppen von Prof. Armin Börner und Prof. Ralf Ludwig getestet. Dabei wurden verschiedene Prozesse der homogenen Katalyse untersucht. Der Fokus liegt auf Übergangsmetallkatalysierten Hydroformylierungen. Die Arbeitsgruppe entwickelt numerische Verfahren für die chemometrische Faktoranalyse, betreibt deren mathematische Untersuchung, erstellt den Programmcode für die neu entwickelten

An Overview of the Department's Activities

The spectroscopic analysis of a chemical reaction system in a favorable case can result in an identification of the reactants and an understanding of the reaction mechanism. A high frequency- and time-resolution of the spectroscopic measurements results in large volumes of data. Computer-based evaluation procedures are required. The research group develops new chemometric methods, especially for the needs of the analysis of catalytic processes. This work is done in a close cooperation with the research groups of Prof. Armin Börner and Prof. Ralf Ludwig. The focus of this cooperative research work is on methods for transition metal catalyzed carbonylation reactions. The research group develops numerical methods for the chemometric factor analysis, is engaged in their mathematical analysis, writes the program code for the newly developed algorithms and tests the methods together with chemists in current research projects. The main focus is on the so-called pure component factorization, which is a factorization problem for the spectral data ma-

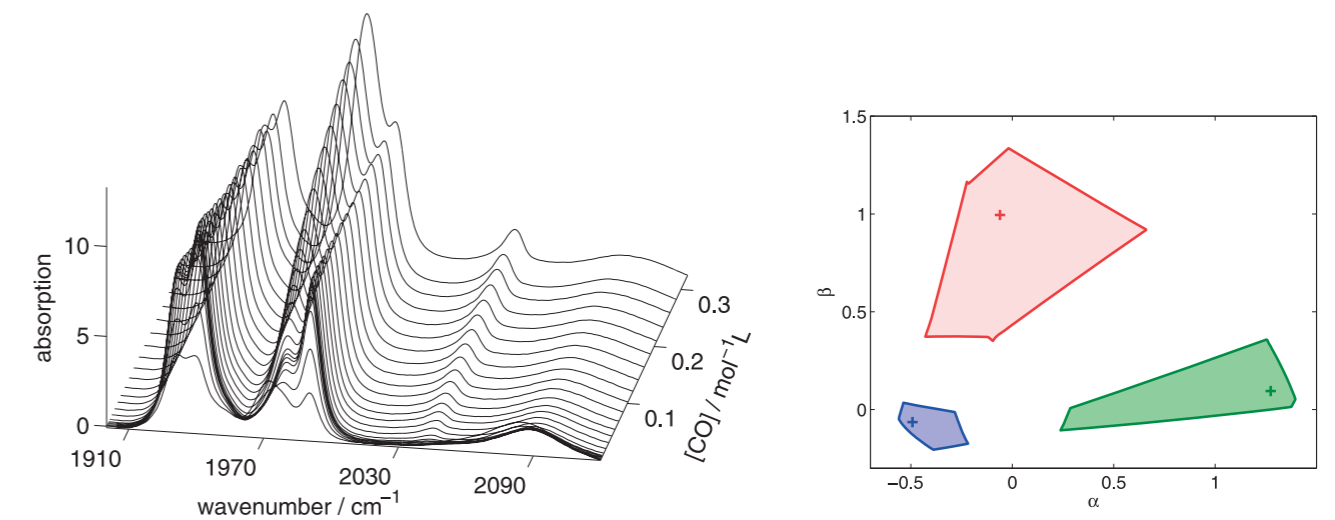
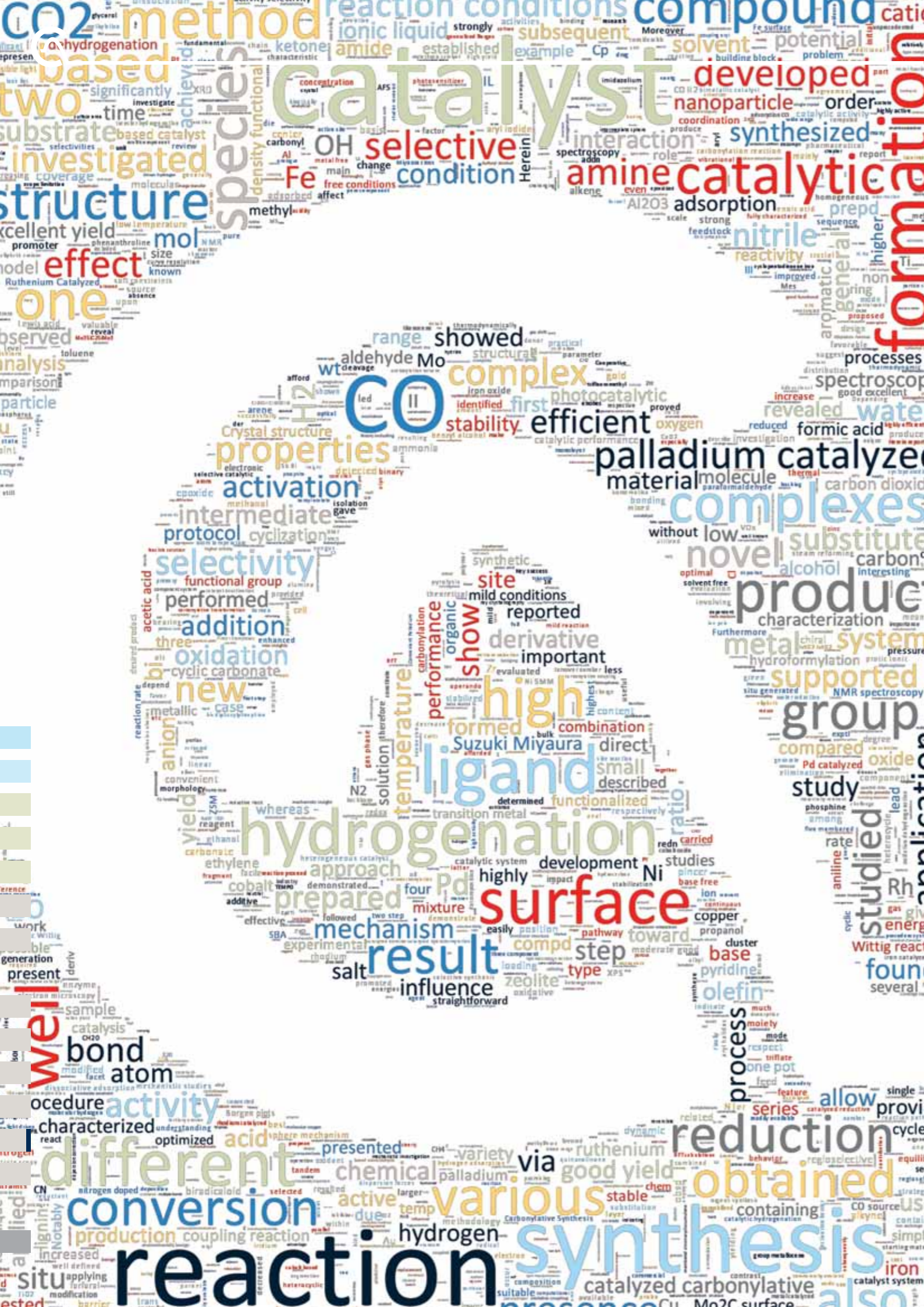


Figure 1: Left: Series of FT-IR spectra on the influence of CO partial pressure on the equilibrium of iridium catalysts for the hydroformylation¹⁰. Right: The area of feasible solutions for the given FT-IR spectral data set. Feasible pairs of numbers (α, β) are taken as expansion coefficients with respect to the right singular vectors and represent the possible spectra of the pure components.



Algorithmen und testet die Verfahren gemeinsam mit Katalysechemikern an aktuellen Reaktionssystemen. Ein Hauptaugenmerk liegt auf der Reinkomponentenzerlegung, welches ein Faktorisierungsproblem für die Spektrenmatrix ist. Werden während einer chemischen Reaktion zu k Zeitpunkten Spektren bestehend jeweils aus Messwerten in n Frequenzwerten gemessen, so lassen sich diese Messwerte in einer $k \times n$ Spektrenmatrix abspeichern. Das Gesetz von Lambert-Beer in Matrixform beschreibt eine zugrundeliegende bilineare Relation, nämlich dass sich die Spektrenmatrix in ein Produkt zweier Matrizen faktorisieren lässt. Der eine Faktor ist die Matrix der Spektren der beteiligten chemischen Reinkomponenten und der andere Faktor ist die Matrix der zeitlichen Konzentrationsverläufe dieser Reinkomponenten. Aus mathematischer Sicht sind nichtnegative Matrixfaktorisierungen zu berechnen. Im Regelfall gibt es keine eindeutige Lösung, sondern es gibt Mengen möglicher Faktorisierungen. Die Arbeitsgruppe verfolgt den systematischen Ansatz, die Menge aller möglichen zulässigen Zerlegungen zu berechnen. Anschließend kann eine chemisch interpretierbare Lösung extrahiert werden. Der Zugang bietet sich besonders dann an, wenn keine α -priori Informationen über die Reaktanden verfügbar sind. Wenn jedoch weitere Informationen, etwa in Form eines kinetischen Modells des Reaktionssystems, vorliegen, so kann dies in günstigen Fällen zu einer eindeutigen Lösung führen.

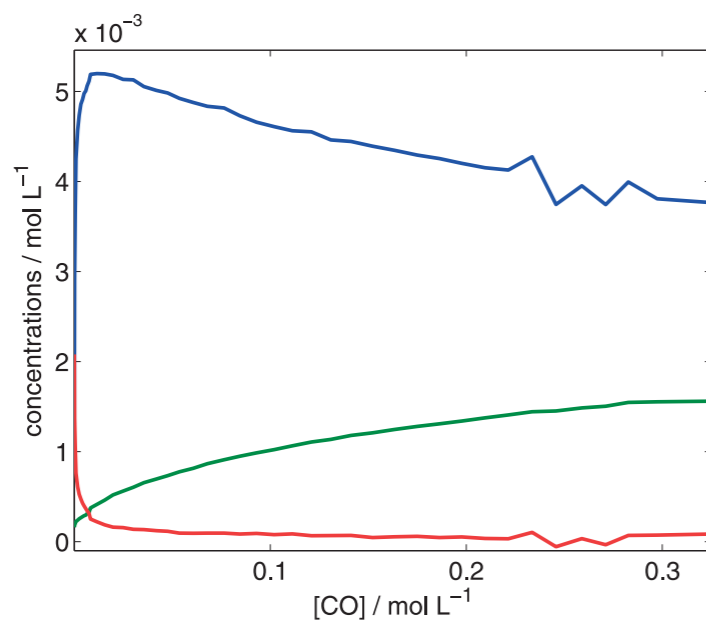
Berechnung aller zulässigen Lösungen

Die *Area of Feasible Solutions* (AFS) ist eine abstrakte Darstellung der Menge zulässiger Zerlegungen im Raum der Koeffizienten einer Singulärwertzerlegung der Spektrenmatrix. Damit ist die AFS eine niedrig-dimensionale graphische Repräsentation der Lösungen des Faktorisierungsproblems. Ein aus Anwendungssicht wichtiger Teil unserer Arbeit ist der Ausbau des Softwarepakets FACPACK, welches den Programmcode zur Berechnung der AFS für Zwei-, Drei- und Vierkomponentensysteme mittels numerischer und geometrischer Ansätze bereitstellt^[1, 4, 5, 6].

Die Peakgruppenanalyse (PGA)

Weisen die Messdaten zu einem Reaktionssystem (teilweise) isolierte Peaks oder Peakgruppen auf, so können diese genutzt werden, um Korrelationen zu weiteren Peaks oder Peakgruppen zu detektieren, sofern diese einen ähnlichen zeitlichen Intensitätsverlauf aufweisen. Zu diesem Zweck wurde von der Arbeitsgruppe im Rahmen eines begleitenden DFG-Projekts die Peakgruppenanalyse (PGA) entwickelt. Auf Basis des Frequenzfensters zu einem isolierten Peak kann das Reinspektrum einer Komponente über dem gesamten Frequenzbereich rekonstruiert werden. Auch solche Banden, die aufgrund starker Überlagerung zunächst nicht sichtbar sind, können extrahiert werden^[3].

trix. If for a chemical reaction spectra are taken at k times and if each spectrum includes spectral measurements at n frequencies, then these spectral data can be stored in a $k \times n$ spectral data matrix. The Lambert-Beer law in matrix form expresses a bilinear relation, namely that the spectral data matrix is the product of



two matrices. One factor is the matrix of the spectra of the involved chemical pure components and the other factor is the matrix of the concentration profiles of these pure components. Mathematically a nonnegative matrix factorization problem is to be solved. Usually, there is no unique solution, but a set of possible nonnegative factorizations. The research group pursues the systematic approach to compute the set of all possible nonnegative factorizations. Then, in a subsequent step, the chemically most meaningful solution can be extracted. This approach is most advantageous if no α -priori knowledge on the reactants is available. If additional information on the chemical reaction system is available, e.g., in the form of kinetic equations for the given reaction system, then at best a unique solution can be found.

approach is most advantageous if no α -priori knowledge on the reactants is available. If additional information on the chemical reaction system is available, e.g., in the form of kinetic equations for the given reaction system, then at best a unique solution can be found.

Computation of feasible solutions

The Area of Feasible Solutions (AFS) is an abstract representation of this set of nonnegative factorizations within the space of coefficients of a singular value decomposition of the spectra matrix. Thus the AFS is a low-dimensional graphical representation of all solutions of the factorization problem. The continuous enhancement of our software package FACPACK is an important part of our work. The FACPACK software provides tools for the numerical computation of the AFS for two-, three- and four-component systems by means of either geometric constructions or by numerical optimization^[1, 4, 5, 6].

Peak Group Analysis (PGA)

If the spectral data for a given chemical reaction system contains (at least partially) isolated peaks or peak groups, then these can be used in order to detect correlations to further peaks or peak groups with a similar concentration profile. The research group has developed the Peak Group Analysis (PGA) in an accompanying DFG project. If an isolated peak in a certain frequency window is considered, then PGA makes it possible to determine the pure component spectrum of this component on the complete frequency window. This includes parts of the spectrum which are hidden from other signals^[3].

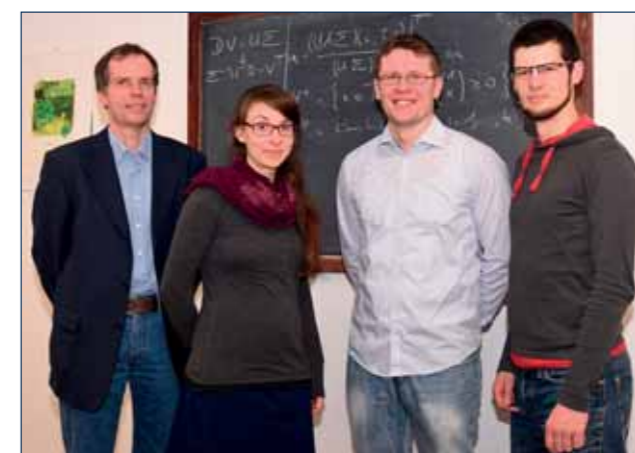
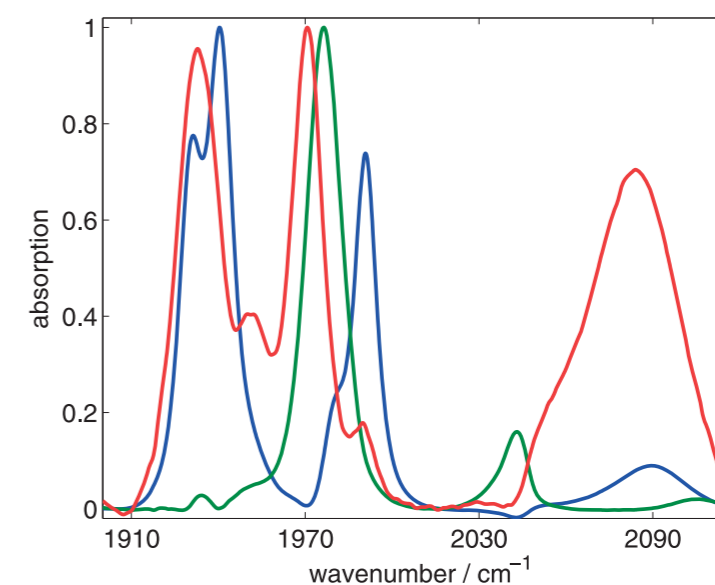
Kinetic models

The ambiguity underlying the AFS can effectively be reduced if a kinetic model for the chemical reaction is known. Typically the rate constants are not given, but are free parameters. If only pure component decompositions are accepted whose concentration factor is consistent with the kinetic model (for an optimized setting

Kinetische Modellierung

In sehr effektiver Weise lässt sich die Menge zulässiger Lösungen des Faktorisierungsproblems reduzieren, wenn ein kinetisches Reaktionsmodell bekannt ist. Die kinetischen Konstanten sind freie Parameter. Durch die Ankopplung an das Faktorisierungsproblem gelingt für Reaktionssysteme, die keine reversiblen Teilreaktionen enthalten, oft eine eindeutige Reinkomponentenzerlegung. Für Kinetiken erster Ordnung mit reversiblen Teilschritten konnte gezeigt werden, dass Kontinua möglicher Reinkomponentenzerlegungen existieren. Eine neue numerische Methode zur Analyse der Menge möglicher Reaktionsgeschwindigkeiten wurde entwickelt und für Probleme der Präformierung von Katalysatorspezies bei der Hydroformylierung erprobt^[2].

of the kinetic parameters), then this can drastically reduce the ambiguity. In proper cases a unique solution can be determined. However, for first order kinetics including reversible subreactions it has been shown that continua of possible pure component factorizations still exist. A new numerical method has been developed which makes it possible to analyze and to determine the set of feasible reaction rate constants. The new methods have been applied to a problem of the preformation of a catalyst precursor in the hydroformylation process^[2].



Literatur

- [1] M. Sawall, K. Neymeyr: A ray casting method for the computation of the area of feasible solutions for multicomponent systems: Theory, applications and FACPACK-implementation, accepted for *Anal. Chim. Acta* **2016**.
- [2] H. Schröder, M. Sawall, C. Kubis, D. Selent, D. Hess, R. Franke, A. Börner, K. Neymeyr: On the ambiguity of the reaction rate constants in multivariate curve resolution for first-order reaction systems., *Anal. Chim. Acta* **927** **2016**, 21-34.
- [3] M. Sawall, C. Kubis, E. Barsch, D. Selent, A. Börner, K. Neymeyr: Peak group analysis for the extraction of pure component spectra, *J. Iran. Chem. Soc.* **13(2)** **2016**, 191-205.
- [4] M. Sawall, N. Rahimdoust, C. Kubis, H. Schröder, D. Selent, D. Hess, H. Abdollahi, R. Franke, A. Börner, K. Neymeyr: Soft constraints for reducing the intrinsic rotational ambiguity of the area of feasible solutions., *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **149** **2015**, 140-150.
- [5] M. Sawall, C. Kubis, A. Börner, D. Selent, K. Neymeyr: A multiresolution approach for the convergence acceleration of multivariate curve resolution methods., *Anal. Chim. Acta* **891** **2015**, 101-112.
- [6] A. Jürß, M. Sawall, K. Neymeyr: On Generalized Borgen Plots. I: From convex to affine combinations and applications to spectral data, *J. Chemom.* **29** **2015**, 420-433, awarded by the Kowalski prize 2016.
- [7] K. Neymeyr, M. Sawall, On an SVD-free approach to the complementarity and coupling theory: A note on the elimination of unknowns in sums of dyadic products., *J. Chemom.* **30** **2016**, 30-36.
- [8] C. Kubis, W. Baumann, E. Barsch, D. Selent, M. Sawall, R. Ludwig, K. Neymeyr, D. Hess, R. Franke, A. Börner: Investigation into the Equilibrium of Iridium Catalysts for the Hydroformylation of Olefins by Combining In Situ High-Pressure FTIR and NMR Spectroscopy, *ACS Catal.* **4** **2014**, 2097-2108.

Katalytische Cycloadditionen

Catalytic Cycloadditions



Dr. Marko Hapke

„Uni in Leibniz“

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



Der Forschungsbereich im Überblick

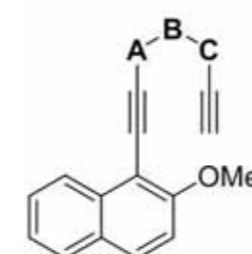
Cycloadditionen und Übergangsmetallkatalyse

C-C-Doppel- und Dreifachbindungen können als ungesättigte funktionelle Gruppen sowohl „statische“ als auch „dynamische“ Wechselwirkungen mit Übergangsmetallen eingehen. Im ersten Fall kann man Übergangsmetallkomplexe durch Koordination an ein substituiertes Olefin in Abhängigkeit vom Substituenten in unterschiedlichem Ausmaß stabilisieren, im letzteren Fall gehen Olefine und insbesondere Alkine in Gegenwart eines Katalysators eine Vielzahl interessanter Reaktionen wie insbesondere [2+2+2]-Cycloadditionen ein. Sie bilden damit den Ausgangspunkt für den Einstieg in den flexiblen Aufbau strukturell unterschiedlicher, nützlicher Reaktionsprodukte. Der systematische Aufbau von Molekülen mit einer hohen Funktionalität und Molekülkomplexität durch metallkatalysierte Cycloadditionsreaktionen ausgehend von Alkinen und heteroatomhaltigen Analoga stellt eine besonders interessante Herausforderung dar. Die gezielte Darstellung und Charakterisierung von Präkatalysatoren liefert hier die Blaupause für die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme und erleichtert das Verständnis von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen.^[1] Neben der Katalysatorsyn-

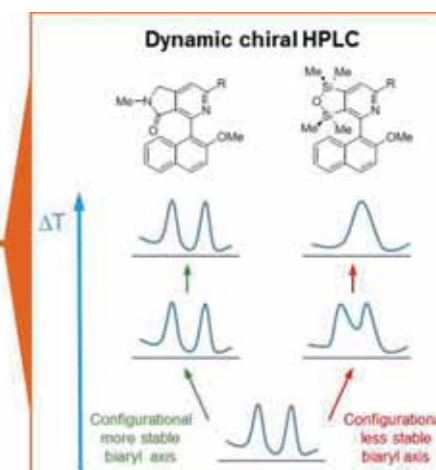
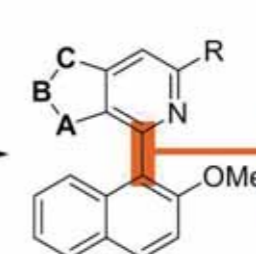
An Overview of the Department's Activities

Cycloadditions and Transition Metal Catalysis

C-C double and triple bonds as unsaturated functional groups can undergo different interactions with transition metals: 'static' as well as 'dynamic'. In the first case a transition metal center can be stabilized to a different extent by coordination of an olefin, depending on the substitution pattern of the olefin. The latter case describes the possibility of olefins and especially alkynes to undergo a large number of interesting reactions like [2+2+2] cycloadditions in the presence of transition metal catalysts. This can be regarded as the entry to the flexible preparation of structurally diverse, useful reaction products. The construction of molecules with high functionality and molecular complexity by transition metal-catalyzed cycloaddition reactions starting from alkynes and heteroatom-containing analogues constitutes a very interesting challenge. The systematic preparation as well as characterization of precatalysts form the basis for the development of novel catalyst systems and facilitates the understanding of structure-reactivity relationships.^[1] Beside the development and synthesis of catalysts our research deals with the design of novel cyclization substrates and their efficient synthesis. The results of



Co(I)-catalysis
RCN (R = Ph, Me)



these beschäftigen wir uns mit dem Einsatz von Katalysatoren in Cyclootrimerisierungen von neuartigen Substraten, für die wir effiziente Synthesewege entwerfen und realisieren. Diese in den vergangenen Jahren vorangetriebenen Arbeiten bildeten auch den Kern der im Juni 2015 abgeschlossenen Habilitation. Darüber hinaus konnten wir unser Know-how auf dem Gebiet der späten Übergangsmetallkomplexe in einer Kooperation mit der Firma Henkel einbringen. Seit November 2015 befindet sich die Arbeitsgruppe nach dem Ruf auf eine Professur an die Johannes Kepler Universität Linz am dortigen Standort im Aufbau, während im Rahmen der Assoziierung eine kleinere Gruppe am LIKAT weiterforscht.

Ergebnisse

(Prä)Katalysatorentwicklung: Cobalt(I)-Präkatalysatoren

Die systematische Synthese von Cyclopentadienyl-(Cp)-Cobalt(I)-Komplexen mit unterschiedlichen Neutralligandenkombinationen zur koordinativen Absättigung erlaubte den Zugang zu neuen Präkatalysatoren für Cyclootrimerisierungen. Ausgehend von einer kommerziell erhältlichen Vorstufe haben wir ein generelles Syntheseverfahren zur Darstellung der luftstabilen und recycelbaren Präkatalysatoren ausgearbeitet, welches für eine ganze Reihe von unterschiedlichen Neutralliganden funktioniert.^[2] Die Präkatalysatoren sind für Reaktionen unter thermischen, photochemischen und Mikrowellenbedingungen geeignet und wurden kürzlich auch kommerzialisiert.^[3] Sie wurden bereits in einer Untersuchung zur Synthese von speziell substituierten Naphthylpyridinen erfolgreich als Katalysatoren eingesetzt.^[4] Darüber hinaus konnten einige der CpCo(I)-Olefin-Phosphit-Komplexe als Metallquellen in MOCVD-Prozessen zur Metallabscheidung aus der Gasphase verwendet werden.^[5] Wir haben auch neue chirale Indenyl-Cobalt(I)-Phosphit-Komplexe als Präkatalysatoren dargestellt und getestet, die die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind, die thermisch aktiviert asymmetrische Cocyclootrimerisierungen vermitteln.^[6] Untersuchungen an dem bislang als Katalysator weitestgehend vernachlässigtem Komplex $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$, einem Analogon des bekannten Wilkinson-Katalysators, zeigten dessen exzellente Eignung zur Cyclisierung von Triinen unter äußerst milden Bedingungen.^[7]

Axial-chirale (Hetero)Biaryle:
Synthese und Eigenschaften

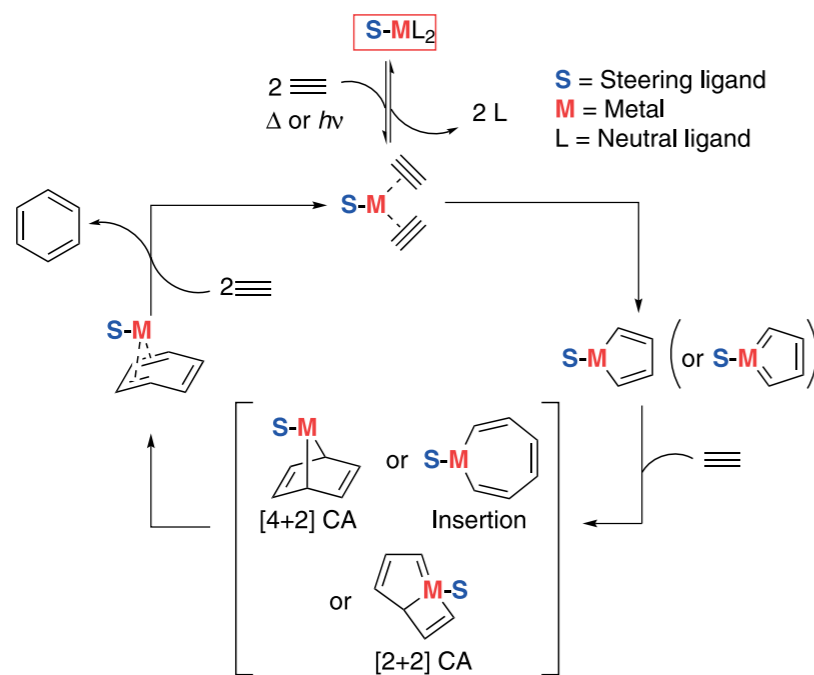
Die stereoselektive Darstellung von axial-chiralen Biarylen, d.h. zweier miteinander verknüpfter aromatischer Systeme um eine nicht frei drehbare Verbindungsachse, spielt wegen ihrer viel-

these investigations from recent years established the core of the habilitation thesis, which was finished in June 2015. Utilization of our know-how and experience in late transition metal chemistry led to cooperation with the Henkel company. After acceptance of an appointment for a professorship at the Johannes Kepler University Linz in November 2015, the working group has relocated for the start-up of the institute for catalysis there. Within an association framework a smaller group will continue research at LIKAT.

Results

(Pre)catalyst development: Cobalt(I) Precatalysts

The systematic synthesis of cyclopentadienyl (Cp) cobalt(I)-complexes possessing different neutral ligands to reach coordinative saturation led the way to access novel precatalysts for cyclootrimerization reactions. We have developed a general synthetic entry starting from a commercially available starting material to prepare air-stable and recyclable precatalysts, allowing to introduce a large array of different neutral ligands.^[2] The precatalysts

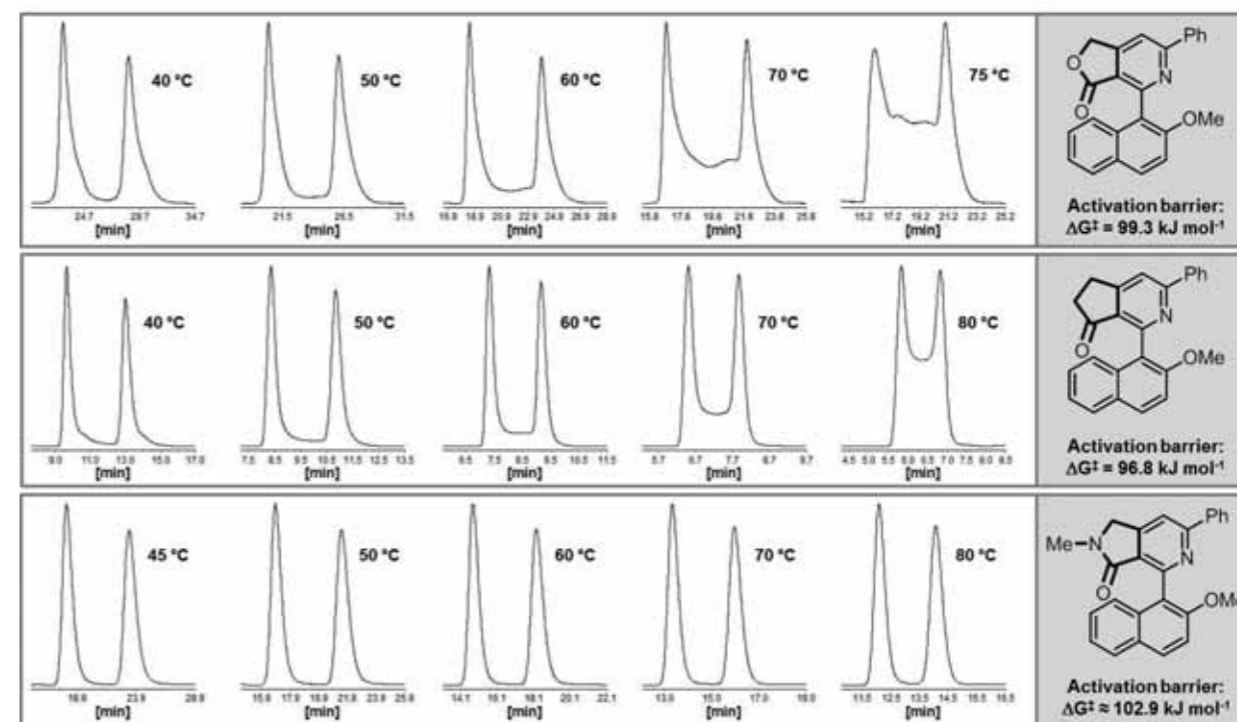


can be applied under thermal, photochemical or microwave-assisted reaction conditions and were also commercialized recently.^[3] During an extensive investigation including the requirement to get hands on specifically substituted naphthylpyridines, this goal was accomplished using these precatalysts.^[4] A selected number of the CpCo(I)-olefin-phosphite complexes were used as metal sources in MOCVD processes for the deposition of metal layers from the gas phase.^[5] Our research also focused on the

assembly of novel chiral indenyl cobalt(I)-phosphite complexes as precatalysts, being the first known examples for this class of compounds available for thermally initiated asymmetric cocyclootrimerizations.^[6] Investigations conducted with $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$ as cobalt analog of the known Wilkinson complex corroborated the excellent applicability of this complex as catalyst for the cyclisation of triynes under rather mild conditions.^[7]

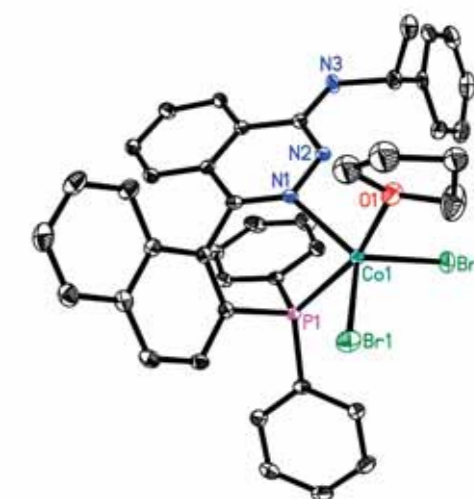
Axially Chiral (Hetero) Biaryls:
Synthesis and Properties

The stereoselective synthesis of axially chiral biaryls (two aryl rings connected by a single bond, which cannot rotate freely) adopts a highly important topic in organic synthesis and other related areas. In a systematic study we have evaluated the astonishing role of substituents for the configurational stability of the biaryl axis in a novel class of naphthylpyridines, which were synthesised applying a cyclisation key reaction step.^[4] For several projects it was essential to prepare a number of structurally different diynes and triynes, therefore we have developed a large



fältigen Verwendung und Verbreitung eine wichtige Rolle nicht nur in der organischen Synthesechemie. Wir haben in einer breit angelegten Studie eine ganze Klasse von Naphthylpyridinen via Cyclisierung erstmalig hergestellt und die Konfigurationsstabilität ihrer Biarylachse im Detail analysiert, mit zum Teil erstaunlichen Ergebnissen.^[4] Für dieses und weitere Projekte bestand die Notwendigkeit, ganz unterschiedliche, substituierte Diene und Triene darzustellen, so dass wir eine breite Palette an Synthesestrategien für diese Verbindungen entwickelt haben. Davon profitierte auch ein Projekt, welches zum Ziel hatte, die asymmetrische Cyclisierung von Triinen erstmalig mit einem *in situ* generierten Co(I)-Katalysatorsystem mit P,N-Liganden zu bewerkstelligen, was auch eindrucksvoll gelang.^[8]

array of different synthetic pathways to these compounds. The access to these substrates turned out to be highly beneficial for a project, which was centred around the development of the first *in situ* generated chiral Co(I)-catalyst system, containing P,N ligands, and its impressive application for the asymmetric cyclisation of triynes.^[8]



Literatur

- [1] Übersichten/Overviews: a) N. Weding, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4525-4538; b) I. Thiel, M. Hapke, *Rev. Inorg. Chem.* **2014**, 34, 217-245.
- [2] I. Thiel, A. Spannenberg, M. Hapke, *ChemCatChem* **2013**, 5, 2865-2868.
- [3] Link: <http://www.tcichemicals.com/eshop/de/eu/commodity/C3165>
- [4] F. Fischer, A. F. Siegle, M. Chęcinski, C. Fischer, K. Kral, R. Thede, O. Trapp, M. Hapke, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 3087-3102.
- [5] C. Georgi, M. Hapke, I. Thiel, A. Hildebrandt, T. Waechter, S. E. Schulz, H. Lang, *Thin Solid Films* **2015**, 578, 180-184.
- [6] P. Jungk, T. Täufer, I. Thiel, M. Hapke, *Synthesis* **2016**, 48, 2026-2035.
- [7] P. Jungk, F. Fischer, I. Thiel, M. Hapke, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 9781-9793.
- [8] P. Jungk, F. Fischer, M. Hapke, *ACS Catalysis* **2016**, 6, 3025-3029.



Servicebereich Analytik

Analytical Services



PD Dr. Wolfgang Baumann

Bereichsleiter

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



Aufgaben

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

Wegen der sehr unterschiedlichen Arbeitsrichtungen der Forschungsbereiche muss der Gerätebestand sowohl den Anforderungen molekülchemischer Syntheselabors als auch denen der Festkörper- und Oberflächencharakterisierung gerecht werden. Dies geschieht durch organisatorische Maßnahmen und fortwährende Modernisierung des Geräteparks.

Wesentliche Modernisierungsmaßnahmen in den Berichtsjahren wurden in den Röntgenlaboren realisiert. Neben einem neuen Kapillarofen für *in situ*-Untersuchungen an arbeitenden Heterogenkatalysatoren wurde ein Röntgenkleinwinkel-Meßplatz installiert (diese Technik stand im Bereich bisher nicht zur Verfügung). Die Kombination der Röntgenbeugung mit der Raman-Spektroskopie zur simultanen Untersuchung an reagierenden Systemen wird in Zusammenarbeit mit dem Forschungsbereich „Katalytische *in-situ*-Verfahren“ verfolgt. Solche *in-situ*-Messungen an arbeitenden Katalysatorsystemen erfordern vielfach methodische Entwicklungen, die über eine reine Dienstleistung hinausgehen, und werden nicht nur hausintern, sondern auch bei industriellen Kooperationspartnern nachgefragt.

Kleinere Ersatzbeschaffungen wurden im Bereich der Chromatographie realisiert (Gelpermeations-Chromatographie zur Polymeranalytik).

Eine besondere Neuerung ist noch hervorzuheben: Im Herbst 2016 wurde das Cs-korrigierte Transmissionselektronenmikroskop um ein Elektronenenergieverlustspektrometer (EELS) ergänzt. Mit der exzellenten Energie- und Ortsauflösung lassen sich nun leichte Elemente wie C, N und O spektroskopisch unterscheiden. Feinstrukturen im Spektrum einer Probenstelle er-

Mission

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

Since the research groups of LIKAT deal with rather different topics, the scope of analytical problems, techniques, and tools is broad; we have to meet the requirements of synthetic laboratories performing molecular synthesis as well as of those doing solid-state and surface chemistry. We manage this by a continuous modernisation of our instrumentation.

*During the last two years, new equipment was installed in the X-ray laboratories. A capillary furnace for *in situ* experiments was added to one of the powder diffractometers, and a SAXS (small angle X-ray scattering) device to another. The latter technique was not available in the department before. As a means of simultaneous investigation, which provides additional insight in chemical processes occurring at working catalysts, the combination of X-ray diffraction with Raman spectroscopy is developed in close cooperation with the department 'Catalytic *in situ* studies'. Such developments require methodical work (exceeding the scope of a mere service) and give rise to manifold cooperation, not only in-house, but also with industrial partners.*

In the chromatography lab some improvement was achieved by a new system for gel permeation chromatography, which is used in polymer analytics.

An exciting new instrument arrived in late 2016: An electron energy loss spectrometer (EELS) has been added to the Cs corrected transmission electron microscope. Due to the excellent energy and spatial resolution it is now possible to distinguish between light elements like C, N and O in the spectrum. Fine structures in the spectrum allow the identification of the local oxidation states in a specimen with a fingerprint method improving the interpretation of catalytic processes. This investment, which became

möglichen die Identifikation verschiedener Oxidationsstufen im Fingerprint-Verfahren und verbessern die Interpretation katalytischer Prozesse. Diese Großinvestition (realisiert durch Einwerbung des Drittmittelprojekts ESMAC beim Bundesministerium für Bildung und Forschung) erlaubt völlig neue analytische Fragestellungen zu bearbeiten.

Die Analytik leistet weiterhin einen Beitrag zur Außendarstellung des LIKAT, da ihre Mitarbeiter an Publikationen aller Forschungsbereiche beteiligt sind und bisweilen auch eigene Ergebnisse publizieren. Eine Publikation, welche aus der oben beschriebene Kooperation bezüglich *in-situ*-Untersuchungen hervorging, ist beispielhaft genannt.

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

Leistungen

Im Service-Bereich Analytik werden derzeit folgende Methoden betrieben:

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

EELS

Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) im Transmissions-elektronenmikroskop nutzt die Wechselwirkung des Primärelektrons mit der Elektronenhülle des Probenatoms aus. Je nach Art der Wechselwirkung und der lokalen Zusammensetzung erlauben die charakteristischen Energieverluste des Primärelektrons Aussagen über die Elementverhältnisse oder auch Bindungszustände. Die Methode ist besonders geeignet für dünne Proben aus leichteren Elementen.

possible with the grant 'ESMAC' from the Federal Ministry of Education and Research (BMBF), enables us to assess completely new analytical problems.

The Analytical Services Department furthermore has a perceptible impact on the publication activity of LIKAT. From time to time, we publish own results, but most of the scientific output results from intensive collaboration with researchers from all LIKAT's departments. One paper, which originated from the above-mentioned collaboration in the field of in situ investigation, is given as a representative example.

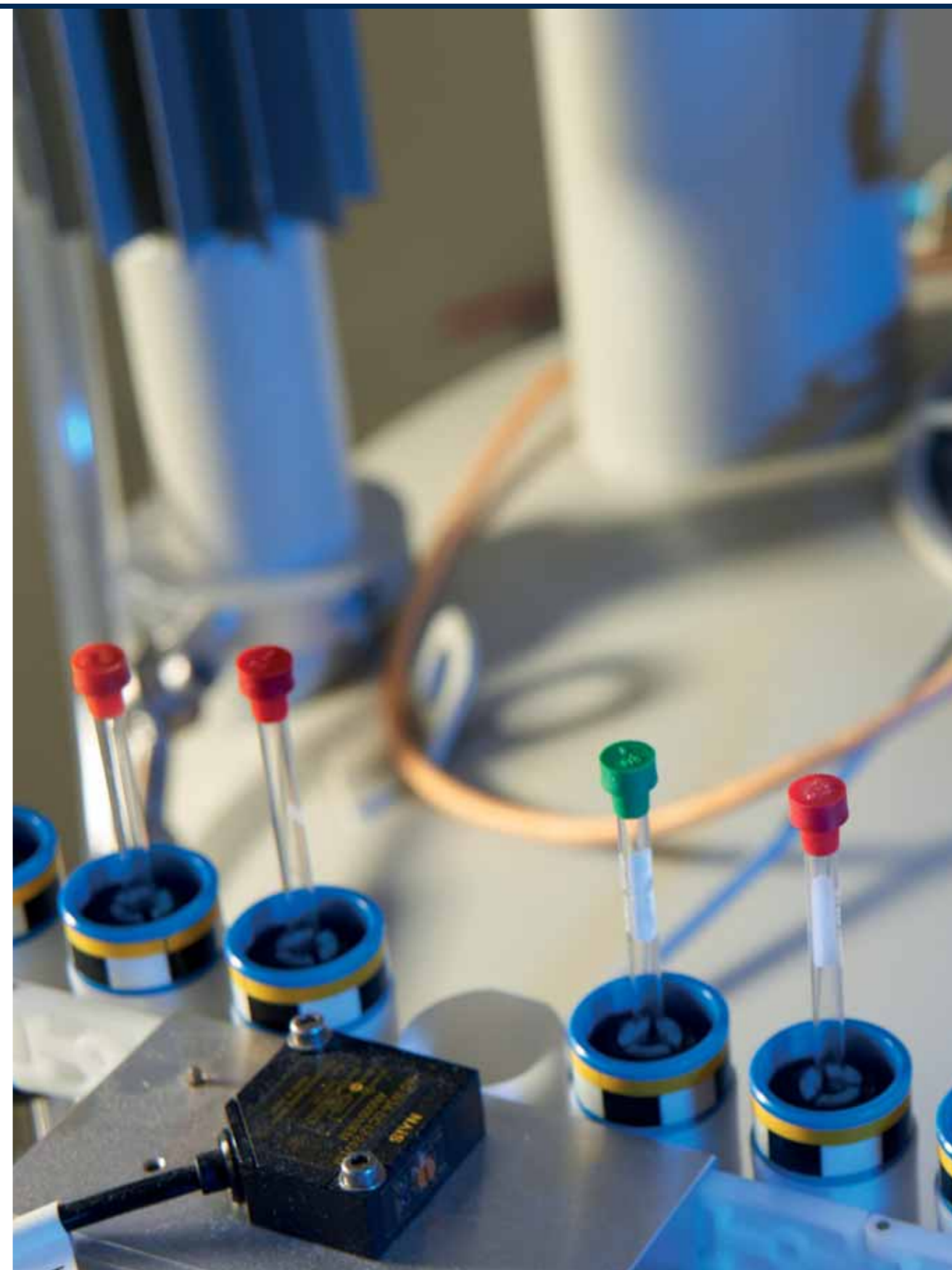
Some methods are made available as a service to external customers, provided there are free capacities.

Methods

- *At present, Analytical Services operates the following methods:*
- *Chromatography (GC and HPLC)*
- *Mass Spectrometry and Hyphenated Techniques (GC-MS and HPLC-MS)*
- *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance (NMR)*
- *X-Ray Diffraction of powders and single crystals (XRD)*
- *Optical Spectroscopy (IR, UV-Vis and CD/ORD)*
- *Elemental Analysis (AAS, ICP-OES, RFA, combustion analysis, titration and photometry, sample pre-treatment/ digestion)*
- *Photoelectron Spectroscopy (ESCA, XPS and UPS)*
- *Analytical Electron Microscopy (Cs corrected STEM)*
- *Active Surface according to BET*
- *Capillary Electrophoresis (CE)*

EELS

Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) in transmission electron microscopy uses the interaction of primary electrons with the electronic shell of the sample atoms. Depending on the type of interaction and the elements present, the characteristic energy losses allow us to investigate local compositions and the binding states of the different elements. The method is especially suited for thin specimens consisting of light elements.



Literatur

J. Engeldinger, J. Radnik, C. Kreyenschulte, F. Devred, E. M. Gaigneaux, A. Fischer, H.-W. Zanthoff, U. Bentrup: Probing the Structural Changes and Redox Behavior of Mixed Molybdate Catalysts under Ammoxidation Conditions: An Operando Raman Spectroscopy Study. *ChemCatChem* **2016**, 8, 976-983.

LIKAT im Überblick

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

Vorstand

Die Leitung des Instituts, der *Vorstand*, besteht aus vier Personen mit einem auf Zeit berufenen geschäftsführenden Direktor. Handlungsgrundlage des Vorstands ist die Satzung des Vereins. Der Vorstand trägt die Gesamtverantwortung für die wissenschaftlichen Arbeiten des Instituts und stellt den ordnungsgemäßen Geschäftsablauf sicher.

Prof. Dr. Matthias Beller (geschäftsführender Direktor / *executive director*), Prof. Dr. Angelika Brückner (Stellvertretende Direktorin / *deputy director*), Prof. Dr. Uwe Rosenthal, Prof. Dr. Johannes G. de Vries

Kuratorium

Das *Kuratorium* berät den Vorstand und die Mitgliederversammlung in grundsätzlichen Angelegenheiten, insbesondere den Forschungsplan sowie das Programmbudget betreffend. Das Kuratorium beruft die/den geschäftsführende/-n Direktor/-in und seine/-n Stellvertreter/-in sowie die Mitglieder des Wissenschaftlichen Beirates und hat Vorschlagsrecht bezüglich der Vereinsmitglieder. Das Kuratorium wird von einem/einer Vertreter/-in der Landesregierung MV geleitet. Es setzt sich aus berufenen Mitgliedern (Vertretern des Bundes und der Universität Rostock) sowie für vier Jahre gewählten Mitgliedern zusammen. Wiederwahl ist möglich.

Vertreter des Landes MV / *Representative of Mecklenburg-Western Pomerania state*: Woldemar Venohr (Vorsitz / *chairman*); Vertreter des Bundes / *representative of the German federal government*: Dr. Rainer Müssner (stellv. Vorsitz / *deputy chairman*); Vertreter der Universität Rostock / *representative of the University of Rostock*: Prof. Dr. Wolfgang Schareck; Vertreter der Freien Wirtschaft / *representatives of the business community*: Prof. Dr. Stefan Buchholz, Evonik Industries; Dr. Norbert Richter, Symrise AG; Fachvertreter / *specialist representatives of the organisation's areas of expertise*: Prof. Dr. Michael Dröscher; Prof. Dr. Manfred Hennecke; Prof. Dr. Dirk Walther; Dr. Hans Jürgen Wernicke.

Mitgliederversammlung

Die *Mitgliederversammlung* nimmt die Jahresberichte des Vorstands entgegen und entlastet ihn. Grundlage ist eine jährliche externe Rechnungsprüfung. Die Mitgliederversammlung beschließt über Satzungsänderungen. Die Mitgliederversammlung wählt für die Dauer von vier Jahren aus ihrer Mitte einen Vorsitzenden, die Wiederwahl ist zulässig. Sie setzt sich aus Vertretern der akademischen Forschung – beispielsweise dem Rektor der Universität Rostock – und der Industrieforschung zusammen, daneben sind Vertreter des Sitzlandes Mecklenburg-Vorpommern

LIKAT: an Overview

As an 'An-Institut', an institute connected with but legally independent of another organisation (in LIKAT's case the University of Rostock), LIKAT has the legal form of a registered association; its constituent bodies are the general meeting, the board of curators and the scientific advisory council. LIKAT is a research institution within the Leibniz

Board

The management of the institute - the board - consists of four people, with an executive director appointed for a limited term. The basis for the board's actions is LIKAT's constitution. The board bears overall responsibility for the scientific work of the institute and ensures that the organisation's business is conducted in the appropriate way.

Board of Curators

The board of curators advises the board and the general meeting on matters of principle, particularly those relating to the research plan, as well as the budget for the programme of activities. The board of curators appoints the executive director and his/her deputy, as well as the members of the scientific advisory committee; it also has the right of proposal regarding members of LIKAT. The board of curators is led by a representative of the government of the organisation's host state (MV). It is comprised of appointed members (representatives of the federal government and of the University of Rostock respectively) in addition to members elected for four years, with the possibility of re-election.

General Meeting

The general meeting receives the board's annual reports; by due process, it discharges the board from its duties for the time period of the report. The basis for this is an annual external audit. The general meeting decides on resolutions regarding changes to the organisation's constitution. From among its membership, the general meeting elects a chairman / chairwoman for a four-year period, with provision made for the possibility of re-election. The general meeting is comprised of representatives of academic research – e.g. the rector of the University of Rostock – and of

vom Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur und auf Seiten des Bundes vom Bundesministerium für Bildung und Forschung Mitglieder des Vereins.

Prof. Dr. Norbert Stoll (Vorsitz, Universität Rostock / *chairman, University of Rostock*), Woldemar Venohr, BM MV / *Mecklenburg-Western Pomerania Ministry of Education*; Dr. Rainer Müssner, BMBF / *Federal Ministry of Education and Research*; Prof. Dr. Wolfgang Schareck, Universität Rostock; Prof. Klaus Peseke; Prof. Ralf Ludwig, Universität Rostock; Prof. Manfred Hennecke; Prof. Reinhard Schomäcker, TU Berlin; Dr. Ekkehard Schwab, BASF AG; Prof. Karlheinz Drauz.

Wissenschaftlicher Beirat

Der *Wissenschaftliche Beirat* berät den Vorstand, das Kuratorium und die Mitgliederversammlung in wissenschaftlichen Fragen. Er gibt Empfehlungen zum Arbeitsprogramm des Instituts und bewertet dessen wissenschaftliche Arbeit. Außerdem fördert er die Kontakte zu Institutionen des In- und Auslands. Die Mitglieder des Wissenschaftlichen Beirats sind neben Vertretern aus Universitäten oder anderen Forschungseinrichtungen auch Industrievertreter, sie werden mit Vorschlagsrecht des Vorstands und mit Zustimmung der Mitgliederversammlung, in Absprache mit dem Kuratorium für vier Jahre berufen, eine Wiederberufung ist möglich.

Prof. Robert Franke (Vorsitzender / *chairman*), Evonik Industries; Prof. Regina Palkovits, RWTH Aachen; Prof. Holger Braunschweig, Julius-Maximilians-Universität Würzburg; Prof. Peter Claus, TU Darmstadt; Prof. Frank Glorius, Westfälische Wilhelms-Universität Münster; Dr. Johann Klein, Henkel AG; Prof. Elias Klemm, Universität Stuttgart; Prof. Johannes Lercher, TU München; Dr. Friedhelm Balkenhohl, BASF SE.

Leitungsrunde (Interner Wissenschaftsausschuss)

Die Richtlinien der wissenschaftlichen Arbeiten innerhalb des satzungsgemäßen Forschungsauftrages bestimmt der Vorstand in enger Absprache mit dem *Internen Wissenschaftsausschuss* (auch als *Leitungsrunde* oder *Dienstberatungsrunde* benannt), der alle wissenschaftlichen Bereichsleiter, die Leiter der Servicebereiche und bei gegebenen Anlässen auch die Leiter der Arbeitsgruppen „Uni in Leibniz“ (assoziierte Professoren aus der Universität Rostock – siehe Organigramm) einbezieht. Den Vorsitz des Gremiums hat der geschäftsführende Direktor des Instituts inne. Im Rahmen monatlicher Besprechungen (Dienstberatung) dieses Leitungsgremiums werden aktuelle Probleme diskutiert und die Planungen abgesprochen. Durch detaillierte gegenseitige Informationen über Forschungsvorhaben und ihre Einordnung in das internationale Forschungsgeschehen sowie die Koordinierung der bereichsübergreifenden Zusammenarbeit im Institut wird das Forschungsprogramm des Instituts bestimmt. Während Grundsatzentscheidungen im Institut vom Vorstand in Abstimmung mit den Gremien getroffen werden und von oben nach unten – im „top-down-Prinzip“ – erfolgen, ist ein großer Teil der eigentlichen Forschungsarbeit im Institut vom „bottom-up-Prinzip“ geprägt und von unten nach oben organisiert. Die Gewährung von Forschungsfreiräumen für alle wissenschaftlichen Mitarbeiter stellt ein wichtiges Grundprinzip der Arbeitsorganisation im LIKAT dar. Jeder Forscher kann eigenständig Lösungen für existierende Projekte entwickeln bzw. neue Projektthemen vorschlagen. Durch die Einrichtung von so genannten „Explorativen Themen“ besteht die Möglichkeit, Forschungsideen zu erkunden und so flexibel auf aktuelle Probleme und Her-

industrial research; apart from this, there are also representatives from Mecklenburg-West Pomerania state's Ministry for Education, Science and Culture and also, at national government level, from the Federal Ministry of Education and Research.

Scientific Advisory Committee

On scientific questions, the scientific advisory committee advises the board, as well as the board of curators and the general meeting. It gives recommendations on the institute's programme of work and assesses the latter's scientific work. In addition, it cultivates contacts to institutions, domestically and abroad. The membership of the scientific advisory committee, apart from including representatives from universities or other research institutions, also has representatives from industry; members are appointed for four years (with the possibility of re-election), in agreement with the board of curators: the board has the right of proposal on members and proposals are subject to the endorsement of the general meeting.

Internal Consultation Group (Internal Scientific Board)

LIKAT's Board determines the guidelines applied to scientific projects undertaken as part of the research mandate, established in LIKAT's constitution; this is done in close coordination with the Internal Scientific Board (also known as the Management Round or the Internal Consultation Group). This round includes all heads of scientific departments, the heads of the service areas and, on appropriate occasions, also the heads of the 'Uni in Leibniz' working groups (associated professors from the University of Rostock - see organigram). The Executive Director of the institute chairs this Internal Consultation Group. In the context of this Management Round of monthly meetings (called 'internal consultation'), topical problems are discussed and agreement is reached on planning activities. The institute's research program is determined by means of staff informing one another in detail about research projects and fitting these projects into existing organisational structures, within the international research activities; the program is also defined by coordinating the cooperation across the various departments. At the institute, whereas decisions on matters of principle are made by the Board, in coordination with the advisory committees - the 'top-down principle' - a large part of the institute's actual research work is characterised by the 'bottom-up principle' and is organised accordingly. An important basic principle in organising LIKAT's work is the granting of scope to scientific personnel to take advantage of considerable freedom in their research. Each researcher can independently develop solutions for existing projects and/or can propose new topics for projects. By setting up so-called 'explorative topics', there is the possibility to explore research ideas and thus to react flexibly to

ausforderungen zu reagieren. Doktoranden, Postdoktoranden und technischem Personal sind zielgerichtet mit dem jeweiligen Forschungsthema beschäftigt. Die Forschungsprojekte und -themen sind einem Programm- bzw. Forschungsbereich zugeordnet, werden aber je nach Fragestellung und wissenschaftlichem Know-How bereichs- oder auch institutsübergreifend bearbeitet. So ist die sachkundige innovative Bearbeitung neuer Forschungsprojekte möglich, ohne einen ständigen Wechsel in der Organisationsstruktur vornehmen zu müssen.

Prof. Dr. Matthias Beller, Prof. Dr. Angelika Brückner, Prof. Dr. Uwe Rosenthal, Prof. Dr. Johannes G. de Vries, Prof. Dr. Jennifer Strunk, Dr. David Linke, PD Dr. Torsten Beweries, Dr. Sebastian Wohlrab und "Uni in Leibniz" - assoziierte Professoren (associated professors): Prof. Dr. Armin Börner, Prof. Dr. Udo Kragl, Prof. Dr. Peter Langer, Prof. Dr. Axel Schulz, Prof. Dr. Ralf Ludwig, Prof. Dr. Klaus Neymeyr, Prof. Dr. Marko Hapke außerdem die Leiter der Servicebereiche: PD Dr. Wolfgang Baumann, Wiebke Stange, Andreas Schupp.

Service- Bereiche

Neben den wissenschaftlichen Themen unterstützt ein zentraler Service-Bereich Analytik die Forschergruppen im LIKAT, indem er die notwendigen analytischen Dienstleistungen bereitstellt. In enger Abstimmung mit den Auftraggebern werden die benötigten Methoden erarbeitet und an die konkreten Fragestellungen angepasst. Leistungsfähige analytische Methoden sind für eine erfolgreiche chemische Forschung von essentieller Bedeutung. Dies wird durch hochqualifiziertes Personal gewährleistet, das ein vielseitiges Instrumentarium modernster Geräte betreut und weiterentwickelt.

Leiter / Head: Priv. Doz. Dr. Wolfgang Baumann

Die Service-Bereiche Verwaltung und Technik erfüllen alle notwendigen administrativen und technischen Aufgaben zur Unterstützung der wissenschaftlichen Aufgaben des LIKAT. Die Verwaltung ist in die Sachgebiete IT, Finanzen, Personal/Soziales, Einkauf/Vermögen und Projektmanagement untergliedert. Vom Bereich Technik wird der gesamte Bereich der technischen Infrastruktur abgedeckt.

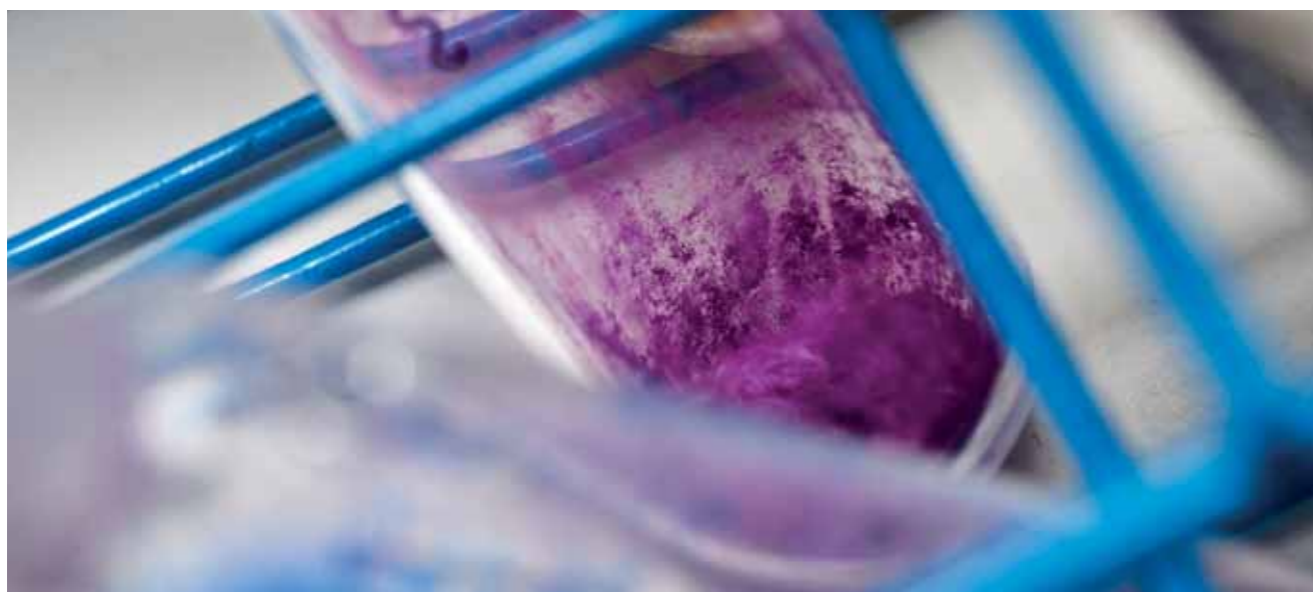
Leiterin Verwaltung / Head of Administration: Wiebke Stange (Beauftragte für den Haushalt – BfDH); Leiter Technik / Head of Technology: Andreas Schupp

current problems and challenges faced. PhD students, postdocs and technical staff engage with the respective research topic in a targeted way. The research projects and topics are allocated to a program area or respectively research area; however, depending on the issue being addressed and the scientific expertise available, they are examined on a basis that cuts across boundaries between departments or indeed between individual institutes. In this way, it is possible to process new research projects in an innovative way that capitalises on subject-specialist expertise, without a need to change the organisational structure constantly.

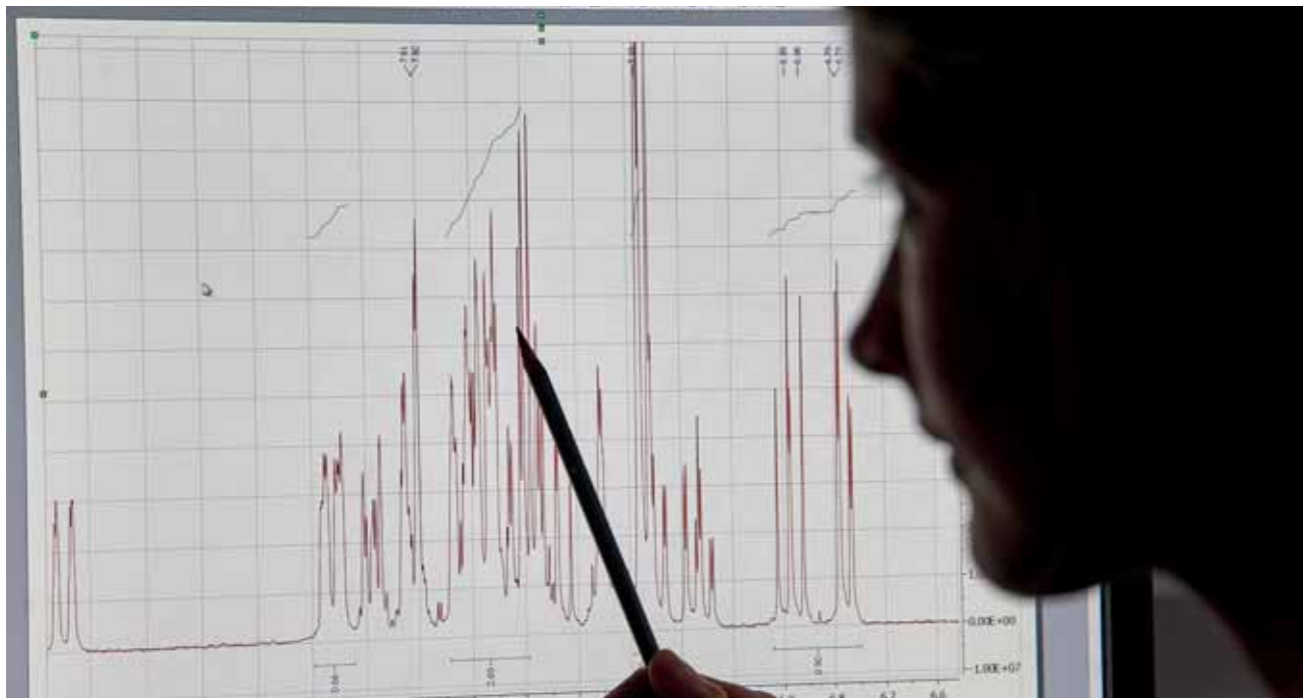
Service areas

Apart from the scientific topics, a central Service Area for Analytics provides support to the groups of researchers in LIKAT, by making available the necessary analytical services. In close coordination with the clients, the necessary methods are devised and adapted to tackle the specific issues being examined. High-performance analytical methods hold crucial significance for successful research in chemistry. This is guaranteed by the use of highly-qualified personnel, who take care of and further develop a multi-faceted spectrum of the most modern equipment.

The service areas Administration and Technology fulfil all necessary administrative and technical tasks in order to provide support to LIKAT's scientific assignments. The Administration department is subdivided into the following specialist areas: IT, Finances, Personnel/Social Issues, Purchasing/Assets and Project Management. The Technology area covers the whole range of issues relating to technical infrastructure.



		2015	2016
1.	Einnahmen	17.743.418,98	18.422.335,55
1.1.	Grundfinanzierung	11.705.200,00	11.473.000,00
1.2.	Drittmittel	5.983.471,15	6.900.199,55
	davon		
1.2.1.	Industrie	3.495.486,53	3.373.464,59
1.2.2.	BMBF	869.079,62	1.241.878,32
1.2.3.	DFG	355.569,30	361.472,70
1.2.4.	EU	540.367,20	879.490,62
1.2.5.	Sonstige(AIF, DAAD, BMELV...)	722.968,50	1.043.893,32
1.3.	Sonstige Einnahmen	54.747,83	49.136,00
2.	Ausgaben	17.743.418,98	18.422.335,55
2.1.	Grundfinanzierung	11.759.947,83	11.310.189,54
	davon		
2.1.1.	Personalausgaben	6.626.482,82	6.402.502,56
2.1.2.	Sachausgaben	3.571.948,16	3.144.576,86
2.1.3.	Anlagekosten	1.561.516,85	1.727.531,62
	Baukosten	0	35.578,50
2.2.	Drittmittel	5.983.471,15	7.112.146,01
	davon		
2.2.1.	Personalausgaben	4.326.126,96	4.587.257,71
2.2.2.	Sachausgaben	1.516.784,74	1.623.012,67
2.2.3.	Anlagekosten	140.559,45	901.875,63



		2015	2016
Anzahl VZÄ aus Haushalt		31.12.2015	31.12.2016
Finanzierung aus Haushalt		96,28	98,03
	Wissenschaftliche Mitarbeiter/-innen	40,29	41,90
	Technische Mitarbeiter/-innen	21,73	22,25
	Vorstand	3,50	3,50
	Stab + Sekretariat	5,38	5,38
	Verwaltung	14,63	12,75
	IT	2,75	3,00
	Werkstatt/ Haustechnik	8,00	9,00
	Sonstige	0,25	0,25
	Stipendiaten	16,50	18,00
	Azubi	1,00	2,00
Anzahl Personen (HH + DM)		31.12.2015	31.12.2016
Wissenschaftliche Mitarbeiter/-innen		200	202
Technische Mitarbeiter/-innen		42	38
Vorstand		4	4
Stab + Sekretariat		6	7
Verwaltung		16	14
IT		3	3
Werkstatt/ Haustechnik		8	9
Hilfskräfte/ Praktikanten/ Auszub.		19	27
Sonstige		1	1
Personal Gesamt:		299	305
davon Gäste		69	76
Anzahl Personen (HH + DM)		31.12.2015	31.12.2016
Gäste		69	76
Finanzierung aus Haushalt		127	130
davon Stipendiaten		24	26
Finanzierung aus Drittmitteln		103	99
davon Wissenschaftliche Mitarbeiter/-innen		77	80
incl. Doktoranden/ Postdoktoranden			
davon Technisches Laborpersonal		18	14
davon Personal im administrativen Bereich		1	1
davon Hilfskräfte		7	4
Gesamt:		299	305

Personalia

Abgeschlossene Habilitationen

2015: BEREICH ROSENTHAL: HAPKE, MARKO (11.06.2015) Aromatensynthese mit Gruppe 9-Metallen: „Co-mode“ und kommod;

2016: BEREICH ROSENTHAL: BEWERIES, TORSTEN (01.12.2016) Koordinationschemische Wasserspaltung und Wasserstoffspeicherung: Von molekular definierten Elementarschritten zu Katalysen;

Abgeschlossene Promotionen

2015:

BEREICH BELLER: DUMRATH, CHRISTA (17.12.2015) NHC-containing Ruthenium Arene Complexes for RCM, CM and ROMP reactions; **CHEN, JIANBIN** (03.11.2015) Palladium-Catalyzed Heterocycles Synthesis via Carbonylative Activation of Ar-X and Ar-H Bonds; **BORNSCHEIN, CHRISTOPH** (20.10.2015) Development of novel methodologies for reduction of nitriles and amides; **STEMMLER, TOBIAS** (21.07.2015) Development of Novel Supported Non-Noble Metal-Based Catalysts for Hydrogenation Reactions; **WANG, TAO** (30.06.2015) About CO and H₂ Activation Mechanisms on Fe and Mo₂C Catalysts on the Basis of Density Functional Theory Computation and AbInitio Atomistic Thermodynamics; **MELLMANN, DORTHE** (10.02.2015) Iron-and Ruthenium-catalyzed Hydrogen Generation from Formic Acid and Ethanol; **POSPECH, JOLA** (06.01.2015) Sustainable Strategies for the Transition Metal-Catalyzed Direct Functionalization of C-H and C-O Bonds;

BEREICH LINKE: KARIMOVA, ULVIYYA (27.11.2015) Investigation of obtaining processes of hydrogen-containing gas mixtures in the base of water, methane and CO₂; **HAHN, TOBIAS** (21.09.2015) Metathese von Ethen und 2-Buten zu Propen an geträgerten MoO_x- und WO_x-haltigen Katalysatoren: Katalysatordesign und Mechanismus;

BEREICH MARTIN: HUYNH, THUAN MINH (24.11.2015) Development of Novel Bimetallic Nickel-Cobalt Catalysts for Hydrodeoxygenation of Bio-oil producing a Co-feed for a Standard Refinery Unit;

BEREICH LANGER: OSCHATZ, STEFAN (14.07.2015) Synthesis of Functionalized Heterocycles via Pd-Catalyzed Aminocarbonylation using Mo(CO)₆ as Alternative CO- Source and Tandem Cyclisation-Condensation to access Dihydroquinazolinones; **BEREICH BRÜCKNER: PRIEBE, JACQUELINE** (14.07.2015) Structure-reactivity relationships in plasmonic metal-semiconductor nanocomposites for photocatalytic hydrogen generation assessed by in situ spectroscopy; **PEREZ VELEZ, ROXANA** (20.01.2015) Structural characterization of iron species in Fe-ZSM-5 catalysts and the elucidation of their role in the mechanism of NO_x reactions;

BEREICH DE VRIES: HOFFMANN, MARTINA (23.06.2015) Katalysatoren für die Methanoxidation mit verbesserter Stabilität, Selektivität und Aktivität;

BEREICH BÖRNER: MEISSNER, ANTJE (10.02.2015) In-situ Umsetzung von verbrückten dimeren Rhodium(I)-Olefin-Komplexen mit Bisphosphanen – Systematische Untersuchungen und Anwendung der Ergebnisse in der Katalyse;

BEREICH ROSENTHAL: BECKER, LISANNE (27.01.2015) Reaktionen von Metallocen-Alkylkomplexen der Gruppe 4 mit Nitrilen;

BEREICH SCHULZ: CHOINA, JULIA (26.05.2015) Photocatalytic remediation of water from the new emerging low concentrated pharmaceutical contaminations

2016:

BEREICH BELLER: RECKERS, MATTHIAS (15.11.2016) Carbon Dioxide as a C-1 Building Block in Monomers and Polymers; **SCHIRMER, MARIE-LUIS** (15.11.2016) Entwicklung basenfreier katalytischer Wittig-Reaktionen und organokatalysierter Phosphinoxidreduktionen; **FENG, JIAN-BO** (01.11.2016) The development of new procedures for heterocycle synthesis under metal-free conditions; **PISIEWICZ, SABINE** (07.06.2016) Development of novel homogeneous and heterogeneous catalytic hydrosilylations and hydrogenations; **DESENS, WILLI** (24.05.2016) Kooperative Katalysatorsysteme für die Umsetzung von CO₂ mit Epoxiden; **LI, HAOQUAN** (19.04.2016) Development of Carbonylative Synthetic Methods Towards Carboxylic Acid Derivatives and Heterocycles;

BEREICH DE VRIES: DRAGOMIROVA, RADOSTINA (29.11.2016) Über die Trennung von Erdgasmodellmischungen an MFI-Membranen; **GOICOECHEA, SAIOA** (25.10.2016) Design of a Catalytic System for Syngas Production via Steam Reforming of Acetic Acid; **DA SILVA, RAFAEL** (28.06.2016) Multilayer graphene in the interplay with different photocatalyst architectures for the hydrogen evolution reaction; **ALEX, HANNES** (17.05.2016) Entwicklung kontinuierlicher katalytischer Prozesse in Mikro-Struktur-Reaktoren; (Extern) **GROSSEHEILMANN, JULIA** (12.07.2016) Innovative Approaches for Catalyst Removal and Recycling in Organocatalysis;

BEREICH MARTIN: KALE, SUMEET (25.10.2016) Glycerol Acetylation to Triacetin over Solid Acid Catalysts in Liquid and Gas phase;

BEREICH LINKE: AHLERS, STEFAN (31.05.2016) Neuartige Synthese von 1-Propanol aus CO₂ mit C₂H₄ und H₂ an heterogenen Au-haltigen Katalysatoren; (Extern) **MALMUSI, ANDREA** (26.04.2016) Sustainable Catalytic Processes for the Valorisation of Light Alcohols;

BEREICH BÖRNER: KÖNIG, ANJA (31.05.2016) Quantitative UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen mit Rhodiumkomplexen in der homogenen Katalyse;

BEREICH ROSENTHAL: DURA, LAURA (05.04.2016) Lichtgetriebene Protonenreduktion auf dem Weg zur Anwendbarkeit: Studien zur Substitution edelmetallhaltiger Komponenten; **GODEMANN, CHRISTIAN** (26.01.2016) Ansa-Titanocenkomplexe zur Untersuchung der fundamentalen Schritte in der lichtgetriebenen Wasserspaltung;

BEREICH HAPKE: JUNGK, PHILLIP (26.01.2016) Entwicklung von neuen chiralen Eisen- und Cobalt-Katalysatorsystemen sowie Untersuchungen zu deren Anwendung in asymmetrischen [2+2+2]-Cycloadditionen;

BEREICH LUDWIG: BARSCH, ENRICO (21.06.2016) Entwicklung und Anwendungen der in situ Infrarotspektroskopie zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen in der homogenen Katalyse;

BEREICH SCHULZ: TRAN, THI THUONG HUYEN (07.06.2016) Preparation and investigation of the photocatalytic properties of Brookite;

BEREICH LANGER: NGO, THANG NGOC (20.12.2016) Synthesis of Aromatic Heterocycles by Palladium(0)-Catalyzed Domino Reactions and Cyclization of Hydrazone Dianions; **ABDULKHALEK, JUHAINA** (24.05.2016) Investigation of the deposition of some heavy metals at a heated gold-loop electrode in comparison with gold-rotating disk electrode in various samples of water;

Abgeschlossene Master- und Bachelorarbeiten

2015 Master:

BEREICH BELLER: HERTRICH, MAX (17.09.2015) Beiträge zu heterogen-katalysierten Carbonylierungen und Hydrierungen;



GRIMMER, CHRISTOPH (07.09.2015) Entwicklung von Katalysatorsystemen für die Synthese cyclischer Carbonate; **WULF, CHRISTOPH** (07.09.2015) Synthese von Polycarbonaten - Neue Katalysatoren für die Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden; **HANCKER, SÖREN** (14.06.2015) Development of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions; **JURRAT, MARK** (07.05.2015) Non-noble metal based photocatalytic hydrogen production from water;

BEREICH ROSENTHAL: GLÄSEL, TIM (08.12.2015) Darstellung von Substraten für neue axial-chirale DMAP- und Malonylcyclopentenylpyridin-Derivate; **LANGE, HELGE** (02.10.2015) Niedervalente Cobalt- und Eisenkomplexe in Cycloadditionen; **ANKE, FELIX** (10.09.2015) Übergangsmetall-katalysierte Dehydrokupplung von Silanen und Amin-Boran-Addukten;

BEREICH ANALYTIK: HORSTMANN, MORITZ (02.09.2015) Ammoniakaktivierung durch Rhodiumkomplexe;

BEREICH DE VRIES: KREFT, STEFANIE (02.09.2015) Zwischen homogener und heterogener Photokatalyse: Konzepte für die kupferkatalysierte Wasserspaltung;

BEREICH BÖRNER: RUMPEL, KATHARINA (25.08.2015) Synthese von neuen P-chiralen Bis(triarylphosphin)-Liganden;

BEREICH KRAGL: RIEMER, DANIEL (25.08.2015) synthesis of heteroleptic zinc complexes;

2016 Master:

BEREICH BELLER: NEUMANN, JACOB (05.08.2016) Manganese-Catalyzed N-Methylation of Amines Using Methanol; **PIEHL, PATRICK** (05.08.2016) Entwicklung von Nichtmetallkatalysatoren für Hydrogen-Autotransfer-Reaktionen;

BEREICH MARTIN: BRUNZEL, TOM (30.09.2016) Untersuchungen zur Synthese einer Zwischenstufe des Duftstoffes Globalide;

BEREICH BÖRNER: KLOSS, SVENJA (06.09.2016) Stabilitätsuntersuchungen an Liganden für Hydroformylierungs-katalysatoren; **BEHRENS, STEPHAN** (02.08.2016) Hydroformylierung von Pentensäuremethylestern;

BEREICH BRÜCKNER: KELLER, SONJA (05.09.2016) Untersuchungen zum Einfluss heterovalenter Dotierungen auf Eigenschaften und katalytisches Verhalten von CeO₂-basierten Katalysatoren für die Tieftemperatur NH₃-SCR von NO;

BEREICH KRAGL: KOTTMANN, ANNIKA (22.08.2016) N-Hete-

rocyclic Carbenes as Initiators for Ring-opening Polymerization of Cyclosiloxanes;

BEREICH LANGER: JAHNERT, FRANK (22.09.2016) Funktionalisierung von 2,6-Dichlorpyrazin;

2015 Bachelor:

BEREICH BELLER: LANGE, SASKIA (18.09.2015) Aktivitätsstudie von Fe-PNP-Pincer-Katalysatoren für die Hydrierung von Nitrilen; **PERECHODJUK, ANNA** (17.08.2015) Entwicklung neuer katalytischer Wittig-Reaktionen;

BEREICH ROSENTHAL: HASCHKE, PATRICK (03.09.2015) BODIPY-Farbstoffe als Photosensibilisatoren in der lichtgetriebenen Wasserstoffproduktion;

BEREICH SCHULZ: BEERMANN, TIM (22.07.2015) Vergleich der Photokatalysatoren TiO₂ P25 von Evonik und synthetisierten graphitischen Carbonitriden (g-C₃N₄) hinsichtlich ihrer photokatalytischen Aktivität bei der Wasserreinigung sowie der Aufklärung der photokatalytisch aktiven Spezies;

BEREICH NEYMEYR: SIEDER, ULRIKE (18.08.2015) Sensitivitätsanalyse gewöhnlicher Differentialgleichungssysteme für die chemische Reaktionskinetik; **ZACH, ULLA** (25.08.2015) Nichtlineare Ausgleichsrechnung zur Anpassung von Lorentzkurven für NMR-spektroskopische Daten;

2016 Bachelor:

BEREICH BELLER: SCHNEIDEWIND, JACOB (04.10.2016) Light-Induced Oxygen Generation from Water by a Ru(II)-Pincer Complex: A DFT Study; **DÜHREN, RICARDA** (02.09.2016) Neue Palladium-Katalysatoren und deren Anwendung in Carbonylierungen; **FREY, ANNA** (02.09.2016) Entwicklung von Katalysatoren für neue Kupplungsreaktionen; **KUZIOLA, JENNIFER** (05.08.2016) Photokatalytische Reduktion von CO₂; **HOLSTEN, MATTES** (25.07.2016) Neue Cobalt-Katalysatoren für umweltfreundliche Reduktionen von Imiden;

BEREICH ROSENTHAL: HAAK, JULIA (12.08.2016) Synthese und Charakterisierung von POCOP-Komplexen der Metalle der Gruppe 10;

BEREICH KRAGL: SCHRÖDER, ERIC-THOMAS (15.08.2016) Neue metallorganische Zinkkomplexe als Katalysatoren für ringöffnende Polymerisationen.

Millionen aus Brüssel für einen Forscher von Rang

Matthias Beller, Direktor des Leibniz-Instituts für Katalyse in Rostock (LIKAT), wurde 2015 mit einem ERC Advanced Grant ausgezeichnet und erhält über einen Zeitraum von fünf Jahren zirka 2,5 Millionen Euro vom Europäischen Forschungsrat, kurz ERC (European Research Council). Der Rat unterstützt Grundlagenforschung und vergibt dazu seit 2007 millionenschwere Zuschüsse, Advanced Grants, und zwar an außergewöhnliche Forscher mit hohem wissenschaftlichem Renommee. Ziel der Advanced Grants (ERC-AdG) ist es, die Arbeitsbedingungen der klügsten Köpfe Europas zu verbessern und ihre Forschungsmöglichkeiten zu erweitern. Matthias Beller ist der erste Wissenschaftler aus Mecklenburg-Vorpommern, dem dieser Advanced Grant zugesprochen wurde.

Matthias Beller gehört zu jenen Forschern, die davon überzeugt sind, dass die Ergebnisse der Grundlagenforschung durch ihre praktische Anwendung an Bedeutung gewinnen und dass umgekehrt Probleme aus der Praxis die Grundlagenforschung beflügeln, da die Optimierung von Industrieverfahren oft wertvolle Beobachtungen für die Wissenschaft liefert. So sieht er sich und seine wissenschaftlichen Arbeiten als Dienstleister für Forschung und Industrie gleichermaßen. Jeder Katalyseprozess ist mit Produkten aus den Bereichen Grundchemikalien, Feinchemie, Gesundheit, Molekularbiologie, Ernährung, Energietechnik, Umwelttechnologie und neue Materialien verknüpft. Trotz, oder gerade wegen der Praxisnähe all dieser Bereiche der Katalyse, sind Matthias Beller und das Leibniz-Institut für Katalyse auch der Grundlagenforschung stark verhaftet.

In seinem vom Europäischen Wissenschaftsrat geförderten Projekt mit dem Acronym „NaNaCat“ geht es um die Entwicklung besser verfügbarer Nicht-Edelmetall-Katalysatoren für chemische Prozesse. Viele heute verwendete Katalysatoren nutzen als zentralen Baustein sogenannte Edelmetalle wie Palladium und Rhodium. Diese werden für eine große Zahl von Prozessen in der chemischen und pharmazeutischen Industrie genutzt, finden aber auch Anwendung im Autoabgas-Katalysator. Ziel von Matthias Beller ist es, diese Katalysatoren durch einfachere und kostengünstigere Systeme auf Basis von Eisen, Cobalt und Mangan zu ersetzen. Die Forschungsgruppe um Beller hat in den letzten Jahren mit Pionierarbeiten zur Entwicklung dieses wichtigen Gebietes beigetragen. Mit den neuen Forschungsgeldern wollen die Rostocker Forscher, solche Systeme jetzt praxisreif machen. Darüber hinaus sollen neue Anwendungen zur Nutzung nachwachsender Rohstoffe entwickelt werden. Ein Ziel ist es, analog der Photosynthese, aus Kohlendioxid nutzbare chemische Stoffe zu produzieren.



Matthias Beller

Millions from Brussels for a researcher with a reputation

In 2015 Matthias Beller, Director of the Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock), was awarded the accolade of an ERC Advanced Grant in 2015; over a five-year period, he receives approximately EUR 2.5 million from the ERC (European Research Council). The council provides support to basic research, also disbursing 'Advanced Grants', amounting to millions, specifically to outstanding researchers of scientific renown. The aim of the Advanced Grants (ERC-AdG) is to improve the working conditions for Europe's brightest minds and to extend their research opportunities. Matthias Beller is the first scientist from Mecklenburg-Vorpommern to receive this Advanced Grant.



Matthias Beller ranks among those researchers convinced that the results of basic research gain significance through their practical application and that, conversely, problems emerging in scientific practice give a boost to basic research; this is because the optimisation of industrial processes often yields valuable observations for science. Accordingly he sees himself and his scientific projects as service providers for research and industry, in equal measure. Each catalysis process is linked with products from the activity areas of basic chemicals, fine chemicals, health, molecular biology, nutrition, energy technology, environmental technology and new materials. Although these activity areas are so close to the subject of catalysis in practice, or perhaps because they are, Matthias Beller and the Leibniz Institute of Catalysis (LIKAT Rostock) are strongly committed to basic research.

In his project, financially supported by Europe's Scientific Council and known under the acronym 'NaNaCat', the challenge is to develop greater availability of non-precious-metal catalysts for chemical processes. Many catalysts now in use employ so-called precious metals as their basic building block, such as palladium and rhodium. They are used for a large number of processes in the chemical and pharmaceutical industries, yet are also used in the catalyst for vehicle exhaust emissions. Matthias Beller's goal is to replace these catalysts by means of simpler and less expensive systems based on iron, cobalt and manganese. In recent years, the group of researchers led by Beller has contributed pioneering work to the development in this important activity area. With the new research funds, the Rostock-based researchers want to make such systems ready for practical application. New applications are also to be developed for using renewable raw materials. One aim, paralleling the photosynthesis principle, is to produce usable chemical substances from carbon dioxide.

In his project, financially supported by Europe's Scientific Council and known under the acronym 'NaNaCat', the challenge is to develop greater availability of non-precious-metal catalysts for chemical processes. Many catalysts now in use employ so-called precious metals as their basic building block, such as palladium and rhodium. They are used for a large number of processes in the chemical and pharmaceutical industries, yet are also used in the catalyst for vehicle exhaust emissions. Matthias Beller's goal is to replace these catalysts by means of simpler and less expensive systems based on iron, cobalt and manganese. In recent years, the group of researchers led by Beller has contributed pioneering work to the development in this important activity area. With the new research funds, the Rostock-based researchers want to make such systems ready for practical application. New applications are also to be developed for using renewable raw materials. One aim, paralleling the photosynthesis principle, is to produce usable chemical substances from carbon dioxide.

Universität Antwerpen verlieh Rostocker Chemiker die Ehrendoktorwürde.

Am 01. April 2015 verlieh die renommierte Universität Antwerpen in Belgien Matthias Beller die Ehrendoktorwürde. Matthias Beller, heißt es in der Begründung der Universität, gilt als eine der führenden Autoritäten auf dem Gebiet der Katalyse, der Wissenschaft von der Beschleunigung chemischer Reaktionen. Bellers jüngsten Forschungsarbeiten über sogenannten „bio-inspired“ Katalysatoren gelten als Schlüssel für eine zukunftsweisende und nachhaltige Chemie.



The University of Antwerp awarded honorary degree to Rostock-based chemist

On 1 April 2015, the renowned University of Antwerp in Belgium awarded Matthias Beller an honorary doctorate. Matthias Beller, the university pointed out in the grounds for its decision, counts as one of the leading authorities on catalysis, the science of acceleration of chemical reactions. Beller's most recent research work, on so-called 'bio-inspired' catalysts, serves as a key to ground-breaking, sustainable chemistry.

On 1 April 2015, the renowned University of Antwerp in Belgium awarded Matthias Beller an honorary doctorate. Matthias Beller, the university pointed out in the grounds for its decision, counts as one of the leading authorities on catalysis, the science of acceleration of chemical reactions. Beller's most recent research work, on so-called 'bio-inspired' catalysts, serves as a key to ground-breaking, sustainable chemistry.

Französisch-Deutscher Preis für den Rostocker Forscher

Die französische Gesellschaft für Chemie (Société Chimique de France - SCF) verlieh am 21. Mai 2015 Matthias Beller den Französisch- Deutschen „Georg Wittig - Victor Grignard Preis“. Der Direktor des Leibniz-Instituts für Katalyse (LIKAT Rostock) erhielt die Ehrung im Rahmen einer internationalen Tagung in Paris. Der Georg Wittig - Victor Grignard Preis wird jährlich an exzellente Chemiker verliehen, die durch ihre Forschung zur Ausgestaltung der Chemie in beiden Ländern beitragen und so die Internationalisierung dieser Fachdisziplin vorantreiben.

Franco-German prize for Rostock-based researcher

The 'Société Chimique de France' (SCF) - France's national society for chemistry - awarded Matthias Beller the Franco-German 'Georg Wittig - Victor Grignard Prize' on 21 May 2015. The Director of the Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock) received the accolade in the course of an international convention in Paris. The Georg Wittig - Victor Grignard Prize is awarded annually to excellent chemists whose research contributes to the shaping of chemical research in the two countries, thereby advancing the internationalisation of this specialist discipline.



Matthias Beller (l.) wird in Paris mit dem Grignard-Preis geehrt. Foto: S. Bleneau

Chemiker erhalten Innovationspreis

Den Innovationspreis Mitteldeutschland in der Sparte Chemie/Kunststoffe in Silber des Jahres 2015 hat das Unternehmen Miltitz Aromatics aus Bitterfeld-Wolfen für die Herstellung von Duft- und Riechstoffen gewonnen. Beteiligt an der Innovation waren Ralf Ludwig und sein Mitarbeiter Enrico Barsch aus der Universität Rostock und dem Leibniz-Institut für Katalyse. „Auf den Preis sind wir sehr stolz. Damit ist uns einmal der Sprung von der Grundlagenforschung in die Anwendung geglückt“, freut sich Ludwig.

Synthetisch hergestellte Riechstoffe sind ein wichtiger Bestandteil von Parfümen, Waschmitteln und Haushaltschemikalien. Dazu gehören so weltbekannte Düfte wie der Klassiker Chanel No. 5. Das wichtige Vorprodukt für die besonderen Duftnoten entsteht durch die dreifache Verkettung des Kohlenwasserstoffs Isopren. Und hier kamen die Rostocker Chemiker ins Spiel. „Es gab keine zuverlässige Kontrolle über den Beginn und den Abbruch der Reaktion“, erklärt Ludwig. Mit spektroskopischen Methoden kann die einsetzende Reaktion exakt beobachtet werden. Klar ist nun auch, zu welchem Zeitpunkt das Produkt entnommen werden muss, damit es nicht zu unbrauchbaren großen Molekülen weiterreagiert.

So konnten die Rostocker Chemiker bei der Miniaturisierung des anspruchsvollen Verfahrens der Ziegler-Natta-Katalyse auf einen mittelständischen Maßstab bei gleichen Marktpreisen mit-helfen. Aus dem Forschungslabor direkt in die Anwendung.

Chemists receive innovation prize

The silver prize for innovation in 'Mitteldeutschland' (Central Germany), in the Chemistry/Plastics category, was won for the year 2015 by Miltitz Aromatics, a company from Bitterfeld-Wolfen, for the manufacture of scents and aromas. Participants in this innovation were Ralf Ludwig and his team member Enrico Barsch from the University of Rostock and the Leibniz Institute of Catalysis (LIKAT Rostock). 'We are very proud of this prize. With this we have achieved the leap from basic research to practical application', Ludwig noted happily.

Synthetically manufactured scents are an important constituent part of perfumes, detergents and domestic chemicals. These include world-famous aromas such as the classic Chanel No. 5. The important pre-product for the particular aromas emerges through the triple bond of the hydrocarbon, namely isoprene. This is where the Rostock chemists entered the picture. 'Previously there was no reliable monitoring of when the reaction commences and when it breaks off', Ludwig explains. Spectroscopic methods enable the reaction that comes into play to be observed precisely. Now it is also clear at what point in time the product must be extracted, to prevent it from continuing to react and thus from generating unusably large molecules.

The Rostock-based chemists were thus able to help in miniaturising this exacting process of Ziegler-Natta catalysis, taking it to a scale feasible for small to medium-sized companies while maintaining the same market prices. It is a move from the research laboratory straight into application.



Ralf Ludwig im Labor. Foto: Universität Rostock

Professor des Jahres 2015

Der jährlich stattfindende Wettbewerb des Absolventenmagazins UNICUM BERUF zeichnet Professoren aus, die ihre Studenten bereits während der Hochschulzeit praxisnah auf das Arbeitsleben vorbereiten und ihnen den reibungslosen Übergang in den Job erleichtern. Bundesweit waren Studierende, Unternehmensvertreter, Professoren-Kollegen und Hochschulmitarbeiter aufgerufen, ihre persönlichen »Wegbereiter für Karrieren« zu benennen - Professorinnen und Professoren, die sich in besonderem Maße um den Berufseinstieg ihrer Absolventen kümmern. In der Kategorie Naturwissenschaften / Medizin wurde 2015 Udo Kragl zum „Professor des Jahres“ gewählt. Udo Kragl ist seit Oktober 2015 Prorektor für Forschung und Forschungsausbildung an der Universität Rostock und Bereichsleiter am Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT).

Aus fast 1.600 nominierten Hochschullehrern entschied eine hochkarätig besetzte Jury um Prof. Winfried Schulze (ehem. Vorsitzender des Wissenschaftsrates) in den vier Wettbewerbskategorien Wirtschaftswissenschaften/Jura, Ingenieurwissenschaften/Informatik, Medizin/Naturwissenschaften und Geistes-, Gesellschafts- und Kulturwissenschaften über Sieger und Platzierte. Die Jury begründete die Wahl Udo Kragls in der Kategorie Naturwissenschaften / Medizin wie folgt: „Prof. Dr. Udo Kragl bereitet seine Studierenden im Fach Chemie durch intensive Gruppenarbeit, Kontakte zu Firmen und Forschungseinrichtungen sowie durch die Vorbereitungen auf Wettbewerbe vorzüglich auf ihren Einstieg in den Beruf vor. Besonderen Wert legt er auf die Nutzung seiner vielfältigen Firmenkontakte und die Unterstützung von Abschlussarbeiten durch Industriefirmen im regionalen und nationalen Umfeld.“

Udo Kragl freut sich sehr über diese Ehrung: „Die Ausbildung der Studierenden gehört für mich mit zum Allerwichtigsten meiner Arbeit. Diese Auszeichnung ehrt mich sehr und bestärkt mich in meinem Tun, die jungen Menschen umfassend und gründlich auf den zukünftigen Beruf vorzubereiten. Denn die beste Bestätigung meiner Lehrtätigkeit erhalte ich durch erfolgreiche Berufseinstiege meiner Studierenden.“



Udo Kragl freut sich über die Ehrung zum Professor des Jahres 2015. Foto: Uni Rostock

Professor of the Year 2015

The annual competition run by the graduate magazine 'UNICUM BERUF' honours professors who prepare their students for working life during their university studies, keeping close to professional practice and making easier a smooth transition into their subsequent job. Nationwide, students, university representatives, professorial colleagues and other higher-education staff were called upon to give their individual nominations of those 'laying out a path for future careers' - professors investing particular effort to help advance their graduates' entry into working life. In the 'Natural Sciences/Medicine' category, Udo Kragl was voted 'Professor of the Year' in 2015. Since October 2015, Udo Kragl has been Pro-Rector for Research and Training for Research at the University of Rostock and also a Head of Department at the Leibniz Institute of Catalysis (LIKAT Rostock).

From among almost 1,600 teaching staff nominated in higher education, a high-calibre jury, based around Prof. Winfried Schulze (former Chairman of the 'Wissenschaftsrat' advisory council on scientific matters), decided upon the winners and on others honoured with a placing. The four competition categories were: Economics/Law; Engineering/Information Science; Natural Sciences/Medicine; and Humanities, Social Sciences and Culture. The jury stated the following grounds for selecting Udo Kragl in the 'Natural Sciences/Medicine' category: 'Prof. Dr. Udo Kragl prepares his Chemistry students outstandingly well for their entry into professional life, by intensive group work, contacts with companies and research establishments, and also through the preparations for competitions. He attaches particular importance to the use of his extensive contacts within companies and to the support rendered to students' final-qualification projects by industrial firms, both regionally and nationally.'

Udo Kragl is delighted by this honour: 'For me, training the students is absolutely one of the most important aspects of my work. I am very honoured by this accolade; it strengthens me in my efforts to prepare the young people comprehensively and thoroughly for their future profession. Because the greatest vindication of my teaching work is when my students achieve successful entry into their careers.'

Rostocker Chemiker erhält die seltene Auszeichnung für sein Engagement zur Kooperation

Peter Langer ist am 11. Januar 2015 mit der Ehrendoktorwürde der Al-Farabi Nationalen Universität Kasachstans (KazNU) in Almaty ausgezeichnet worden. Er ist Inhaber des Lehrstuhls für Organische Chemie am Institut für Chemie der Universität Rostock und assoziierter Bereichsleiter am Leibniz-Institut für Katalyse Rostock (LIKAT). Weiterhin ist Langer mit der Goldmedaille „80-jähriges Bestehen der KazNU“ gewürdigt worden. Die Auszeichnungen wurden Langer für sein langjähriges Engagement zur Förderung der wissenschaftlichen Kooperation mit Kasachstan und für seine wissenschaftlichen Leistungen insgesamt verliehen. So wurden viele kasachische Forschungsstudenten in der Arbeitsgruppe des Chemikers ausgebildet und eine Reihe gemeinsamer Publikationen veröffentlicht. Weiterhin hält Langer regelmäßig Vorlesungsreihen an der KazNU.



Während einer Festveranstaltung überreicht Mutanov Galimkair Mutanovich (l.) dem Rostocker Chemiker Peter Langer die hohe Auszeichnung. Foto: privat

Rostock-based chemist receives rare accolade for his commitment to cooperation

On 11 January 2015, Peter Langer was awarded the distinction of an honorary doctorate by the Al-Farabi National University of Kazakhstan (KazNU) in Almaty. He is the holder of the Chair for Organic Chemistry at the University of Rostock; he is also an associated Head of Department at the Leibniz Institute of Catalysis (LIKAT Rostock). Langer was also awarded the gold medal commemorating the '80th anniversary of KazNU's foundation'.

These distinctions were awarded to Langer for his many years of commitment to the advancement of scientific cooperation with Kazakhstan and for his scientific accomplishments as a whole. Many Kazakh research students were trained in the chemist's Working Group, resulting in a number of joint publications. In addition, Langer regularly gives sets of lectures at the KazNU.

Graduiertenschule zu UN-Nachhaltigkeitszielen in Rostock

Die Bewältigung der vielfältigen ökologischen, sozialen und ökonomischen Herausforderungen ist Ziel eines einzigartigen Projektes in Rostock. Gemeinsam zukunftsorientiert handeln und wirken, dies verwirklicht die Universität Rostock in Zusammenarbeit mit dem Leibniz-Institut für Katalyse in der RoHan DAAD SDG Graduiertenschule.

Unter der Leitung von Udo Kragl, Dirk Hollmann und Esteban Mejia am LIKAT und an der Universität Rostock wird in den nächsten vier Jahren (Anfang 2017 – Ende 2020) eine umfangreiche Kooperation mit zwei Universitäten in Hanoi aufgebaut. Die Graduiertenschule RoHan ist Teil eines neuen DAAD-Programmes und wird durch das Bundesministerium für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (BMZ) bis 2020 mit insgesamt 2,2 Millionen Euro unterstützt. Vietnamesische Partner-Universitäten sind die Hanoi University of Science and Technology (HUST) und die VNU University of Science (VNU-HUS). Ziel der Graduiertenschule RoHan ist es, nach den UN-Nachhaltigkeitszielen (SDG-Sustainable Development Goals) einen Wissenstransfer zu gewährleisten und einen intensiven Studentenaustausch durchzuführen. Damit ist RoHan eine von sechs weltweit und die einzige im asiatischen Raum geförderte SDG-Graduiertenschule. Offizielle Eröffnung war der 1. Dezember 2016.

Graduate School on UN Sustainable Development Goals in Rostock

Mastery of the whole range of environmental, social and economic challenges is the goal for a unique project in Rostock. Acting jointly and having an effect jointly, with all eyes directed at the future: the University of Rostock is making this aim a reality, collaborating with the Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock) in the RoHan DAAD SDG Graduate School.

Managed by Udo Kragl, Dirk Hollmann and Esteban Mejia at the Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock) and at the University of Rostock, over the next four years (from the start of 2017 to the end of 2020) an extensive cooperation is being built up with two universities in Hanoi, Vietnam. The RoHan Graduate School is part of a new German Academic Exchange Service (DAAD) programme, receiving a total of EUR 2.2 m. of financial support up until 2020, through Germany's Federal Ministry for Economic Cooperation and Development. The Vietnamese partner universities are the Hanoi University of Science and Technology (HUST) and the VNU University of Science (VNU-HUS). The RoHan Graduate School's goal is to guarantee a transfer of knowledge, in keeping with the UN's Sustainable Development Goals (SDG), and to bring about an intensive interaction between the students. This makes RoHan one of six SDG Graduate Schools worldwide and the only one publicly funded in Asia. Its official opening took place on 1 December 2016.

Der Leibniz-WissenschaftsCampus Phosphorforschung Rostock

Ohne einschneidende Veränderungen in der globalen Phosphornutzung hin zu größerer Nachhaltigkeit und Effizienz werden schon bald die verfügbaren Mengen an Phosphor (P) zurückgehen. Die Folgen eines weltweit begrenzten P-Vorkommens und geopolitischer Verteilungsprobleme sind schon jetzt wahrnehmbar und äußern sich beispielsweise in zeitweilig drastischen Preissteigerungen für P-Dünger. Zusammen mit einer teilweise schlechten Verfügbarkeit und Ausnutzung von P-Vorräten in Böden kann dies langfristig die Versorgung der Weltbevölkerung mit Nahrung und der Volkswirtschaften mit Rohstoffen gefährden. Darüber hinaus hat eine ineffiziente P-Nutzung teilweise erhebliche Umweltbelastungen zur Folge: Gelangen beispielsweise über landwirtschaftliche Abwässer große Mengen ungenutzten Phosphors in die Stoffkreisläufe von Ökosystemen, kann dies zu Überdüngung führen, die das ganze System aus dem Gleichgewicht bringt. Aus diesen Gründen sind dringend Strategien erforderlich, durch eine effizientere P-Nutzung den Bedarf an P aus Lagerstätten erheblich zu verringern und die Kreisläufe zu schließen.

An diesem Punkt setzt der **Leibniz-WissenschaftsCampus Phosphorforschung Rostock** an. Durch die Bündelung fachlicher Kompetenzen und eine stark interdisziplinäre Ausrichtung wollen fünf Leibniz-Institute und die Universität Rostock gemeinsam Antworten und Strategien auf diese Herausforderungen finden. Der WissenschaftsCampus führt die bestehenden Expertisen aller Mitglieder zusammen und schafft so die Grundlage für eine umfassende Erforschung des essentiellen Elements Phosphor, seiner vielfältigen chemischen Verbindungen und Wirkungsweisen in Landwirtschaft und Umwelt wie auch in technischen und industriellen Prozessen. Neben der Grundlagen- und Anwendungsforschung sollen zudem neue Technologien zur Phosphornutzung entwickelt und in die Wirtschaft transferiert werden.

Die Leibniz-Gemeinschaft stellt über einen Zeitraum von 2015 bis 2018 1,2 Mio. Euro zur Einrichtung einer Graduiertenschule zum Thema Phosphorforschung zur Verfügung. Alle sechs Partner des WissenschaftsCampus (FBN, IOW, LIKAT, IPK, INP und Uni Rostock) sind in der Graduiertenschule involviert. Neben Promotionsstellen stehen - zur engen Vernetzung untereinander und nach außen - Mittel zur Durchführung von Workshops und Symposien zur Verfügung.



Die Teilnehmerinnen und Teilnehmer der Konferenz zur Phosphorforschung (IPW-8). Foto Braun, IOW

The Leibniz Science Campus - Phosphorus Research in Rostock

Without major shifts in the global use of phosphorus (P) towards greater sustainability and efficiency there will soon be drastic decreases in its availability. The consequences of a worldwide limited supply of P are already being felt, in particular as dramatic increases in the price of P-based fertilizers. Together with a partially limited availability and the improper use of P inventories in soils, this can, in the long-term, jeopardize supplies of food to the world population and raw materials to the economy. Furthermore, inefficient P use may have significant environmental impacts: the entry of large amounts of unused phosphorus into matter cycles, for example via agricultural runoff, can lead to an over-fertilisation that disrupts the balance of the entire system. Consequently, strategies are urgently needed that through the efficient use of P will minimise the rapid depletion of P stores and close matter cycles.



This is the starting point of the **Leibniz Science Campus Phosphorus Research**

Rostock. By combining expert knowledge with a strong interdisciplinary orientation the five Leibniz Institutes together with the University of Rostock seek to find solutions and strategies to respond to these challenges. The ScienceCampus brings together the expertise of its members and thus provides the basis for a comprehensive investigation of the essential element phosphorus, its diverse chemical compounds and its modes of action in agriculture and the environment as well as in technical and industrial processes. Along with basic and applied research new technologies for phosphorus use will be developed and subsequently transferred to the economy.

Over a period from 2015 to 2018, The Leibniz Association is providing EUR 1.2 m. for the establishment of a graduate school on the topic of phosphorus research. All six partners of the Science Campus (FBN, IOW, LIKAT, IPK, INP and the University of Rostock) have an involvement in the graduate school. Alongside PhD positions, financial resources are available for conducting workshops and symposia, in order to foster close-knit networking, both internally among the partners and externally,

Publikationen 2015

1. Bheeter CB, Chowdhury AD, Adam R, Jackstell R, **Beller M** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2015**, 13, 10336-10340. Efficient Rh-catalyzed C-H borylation of arene derivatives under photochemical conditions.
2. Bornschein C, Lennox AJJ, Werkmeister S, Junge K, **Beller M** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2015**, 2015, 1915-1919. A Mild and Selective Reduction of β -Lactams: Rh-Catalyzed Hydrosilylation towards Important Pharmacological Building Blocks.
3. Buettner H, Lau K, Spannenberg A, **Werner T** *CHEMCATCHEM*, **2015**, 7, 459-467. Bifunctional One-Component Catalysts for the Addition of Carbon Dioxide to Epoxides.
4. Buettner H, Steinbauer J, **Werner T** *CHEMSUSCHEM*, **2015**, 8, 2655-2669. Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Carbon Dioxide by Using Bifunctional One-Component Phosphorus-Based Organocatalysts.
5. Chen F, Surkus A-E, He L, Pohl M-M, Radnik J, Topf C, Junge K, **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2015**, 137, 11718-11724. Selective Catalytic Hydrogenation of Heteroarenes with N-Graphene-Modified Cobalt Nanoparticles (Co₃O₄-Co/NGr@ α -Al₂O₃).
6. Chen J, Feng J-B, Natte K, **Wu X-F** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2015**, 21, 16370-16373. Palladium-Catalyzed Carbonylative Cyclization of Arenes by C-H Bond Activation with DMF as the Carbonyl Source.
7. Chen J, Natte K, Man NYT, Stewart SG, **Wu X-F** *TETRAHEDRON LETTERS*, **2015**, 56, 4843-4847. Convenient copper-mediated Chan-Lam coupling of 2-aminopyridine: facile synthesis of N-arylpyridin-2-amines.
8. Chen J, Natte K, **Wu X-F** *TETRAHEDRON LETTERS*, **2015**, 56, 342-345. Convenient palladium-catalyzed carbonylative synthesis of caprolactam and butyrolactam derived phthalimides and amides by using DBU and DBN as the nitrogen source.
9. Chen J, Natte K, **Wu X-F** *TETRAHEDRON LETTERS*, **2015**, 56, 6413-6416. Pd/C-catalyzed carbonylative C-H activation with DMF as the CO source.
10. Chowdhury AD, Julis J, Grabow K, Hannebauer B, Bentrup U, Adam M, Franke R, Jackstell R, **Beller M** *CHEMSUSCHEM*, **2015**, 8, 323-330. Photocatalytic Acceptorless Alkane Dehydrogenation: Scope, Mechanism, and Conquering Deactivation with Carbon Dioxide.
11. Cui X, Li Y, Topf C, Junge K, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2015**, 54, 10596-10599. Direct Ruthenium-catalyzed Hydrogenation of Carboxylic Acids to Alcohols.
12. Cui X, Li Y, Bachmann S, Scalone M, Surkus A-E, Junge K, Topf C, **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2015**, 137, 10652-10658. Synthesis and Characterization of Iron-Nitrogen-Doped Graphene/Core-Shell Catalysts: Efficient Oxidative Dehydrogenation of N-Heterocycles.
13. Das S, Li Y, Bornschein C, Pisiewicz S, Kiersch K, Michalik D, Gallou F, Junge K, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2015**, 54, 12389-12393. Selective Rhodium-Catalyzed Reduction of Tertiary Amides in Amine Acid Esters and Peptides.
14. Desens W, Kohrt C, Frank M, Werner T. *CHEMSUSCHEM*, **2015**, 8, 3815-3822. Highly Efficient Polymer-Supported Catalytic System for the Valorization of Carbon Dioxide.
15. Dong K, Fang X, Jackstell R, **Beller M** *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2015**, 51, 5059-5062. A novel rhodium-catalyzed domino-hydroformylation-reaction for the synthesis of sulphonamides.
16. Dong K, Fang X, Jackstell R, Laurency G, Li Y, **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2015**, 137, 6053-6058. Rh(I)-Catalyzed Hydroamidation of Olefins via Selective Activation of N-H Bonds in Aliphatic Amines.
17. Dong K, Sang R, Soule J-F, Bruneau C, Franke R, Jackstell R, **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2015**, 21, 18033-18037. Efficient Domino Hydroformylation/Benzoin Condensation: Highly Selective Synthesis of α -Hydroxy Ketones.
18. Elangovan S, **Sortais J-B**, Beller M, **Darcel C** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2015**, 54, 14483-14486. Iron-Catalyzed α -Alkylation of Ketones with Alcohols.
19. **Enthaler S**, Brueck A, Kammer A, **Junge H**, Irran E and Guelak S *CHEMCATCHEM*, **2015**, 7, 65-69. Exploring the Reactivity of Nickel Pincer Complexes in the Decomposition of Formic Acid to CO₂/H₂ and the Hydrogenation of NaHCO₃ to HCOONa.
20. Feng J-B, **Wu X-F** *GREEN CHEMISTRY*, **2015**, 17, 4522-4526. Base-promoted synthesis of dibenzoxazepinamines and quinazolinimines under metal-free conditions.
21. Feng J-B, **Wu X-F** *RSC ADVANCES*, **2015**, 5, 106444-106447. KO^tBu-promoted synthesis of multi-substituted 4-aminopyrimidines from benzonitriles and aliphatic amides.
22. Feng J-B, **Wu X-F** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2015**, 13, 10656-10662. Synthesis of quinazolinimines and quinazolinamines from 2-fluorobenzonitriles under catalyst-free conditions.
23. Feng J-B, **Wu X-F** *APPLIED ORGANOMETALLIC CHEMISTRY*, **2015**, 29, 63-86. Transition metal-catalyzed oxidative transformations of methylenes.
24. **Fritsch S**, Korth W, Julis J, Kruse D, Hahn H, Franke R, Fleischer I, Chowdhury AD, Weding N, Jackstell R, Beller M, Jess A *CHEMIE INGENIEUR TECHNIK*, **2015**, 87, 1313-1326. Synthese von aliphatischen Aldehyden aus Alkanen und Kohlendioxid: Valeraldehyd aus Butan und CO₂ – Machbarkeit und Grenzen.
25. He L, Natte K, Rabeah J, Taeschler C, Neumann H, Brueckner A, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2015**, 54, 4320-4324. Heterogeneous Platinum-Catalyzed C-H Perfluoroalkylation of Arenes and Heteroarenes.
26. Hoffmann M, Deshmukh S, **Werner T** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2015**, 2015, 4532-4543. Scope and Limitation of the Microwave-Assisted Catalytic Wittig Reaction.
27. Jagadeesh RV, Banerjee D, Arockiam PB, Junge H, Junge K, Pohl M-M, Radnik J, Brueckner A, **Beller M** *GREEN CHEMISTRY*, **2015**, 17, 898-902. Highly selective transfer hydrogenation of functionalised nitroarenes using cobalt-based nanocatalysts.
28. Jagadeesh RV, Junge H, **Beller M** *CHEMSUSCHEM*, **2015**, 8, 92-96. "Nanorust"-catalyzed Benign Oxidation of Amines for Selective Synthesis of Nitriles.
29. Jagadeesh RV, Natte K, Junge H, Beller M *ACS CATALYSIS*, **2015**, 5, 1526-1529. Nitrogen-Doped Graphene-Activated Iron-Oxide-Based Nanocatalysts for Selective Transfer Hydrogenation of Nitroarenes.
30. Jagadeesh RV, Stemmler T, Surkus A-E, Bauer M, Pohl M-M, Radnik J, Junge K, Junge H, Brueckner A, **Beller M** *NATURE PROTOCOLS*, **2015**, 10, 916-926. Cobalt-based nanocatalysts for green oxidation and hydrogenation processes.
31. Jagadeesh RV, Stemmler T, Surkus A-E, Junge H, Junge K, **Beller M** *NATURE PROTOCOLS*, **2015**, 10, 548-557. Hydrogenation using iron oxide-based nanocatalysts for the synthesis of amines.
32. Jin H, Zou L, Chen N, Sun Y, **Luo S**, Junge H, Beller M *CHINESE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2015**, 35, 1792-1796. Design and Synthesis of Novel 1,10-Phenanthroline Derivatives.
33. Kalviri HA, Gaertner F, Ye G, Korobkov I, **Baker RT** *CHEMICAL SCIENCE*, **2015**, 6, 618-624. Probing the second dehydrogenation step in ammonia-borane dehydrocoupling: characterization and reactivity of the key intermediate, B-(cyclotriborazany)amine-borane.
34. Kohrt C, **Werner T** *CHEMSUSCHEM*, **2015**, 8, 2031-2034. Recyclable Bifunctional Polystyrene and Silica Gel-Supported Organocatalyst for the Coupling of CO₂ with Epoxides.
35. Laurency G, Beller M *CHIMIA INTERNATIONAL JOURNAL FOR CHEMISTRY*, **2015**, 69, 313-313.
36. Li C-L, Qi X, **Wu X-F** *JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL*, **2015**, 406, 94-96. Pd/C-catalyzed reductive homo-coupling of iodobenzene with 5-(hydromethyl)furfural as the reductant: a case study.
37. Li H, Dong K, Neumann H, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2015**, 54, 10239-10243. Palladium-Catalyzed Hydroamido-carbonylation of Olefins to Imides.
38. Li W, **Wu X-F** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2015**, 21, 14943-14948. A Practical and General Base-Catalyzed Carbonylation of Amines for the Synthesis of N-Formamides.
39. Li W, **Wu X-F** *ORGANIC LETTERS*, **2015**, 17, 1910-1913. N₂ Extrusion and CO Insertion: A Novel Palladium-Catalyzed Carbonylative Transformation of Aryltriazenes.
40. Li W, **Wu X-F** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2015**, 21, 7374-7378. Palladium-Catalyzed Aminocarbonylation of N-Chloroamines with Boronic Acids.
41. Li W, **Wu X-F** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2015**, 13, 5090-5093. Palladium-catalyzed carbonylative Sonogashira coupling between aryl triazenes and alkynes.
42. Li W, **Wu X-F** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2015**, 2015, 331-335. Ruthenium-Catalyzed Conjugate Hydrogenation of α,β -Enones by in situ Generated Dihydrogen from Paraformaldehyde and Water.
43. Li W, **Wu X-F** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2015**, 357, 3393-3418. The Applications of (Para)formaldehyde in Metal-Catalyzed Organic Synthesis.
44. Li Y, Nielsen M, Li B, Dixneuf PH, Junge H, **Beller M** *GREEN CHEMISTRY*, **2015**, 17, 193-198. Ruthenium-catalyzed hydrogen generation from glycerol and selective synthesis of lactic acid.
45. Li Y, Sorribes I, Vicent C, Junge K, **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2015**, 21, 16759-16763. Convenient Reductive Methylation of Amines with Carbonates at Room Temperature.
46. Li Y, Sponholz P, Nielsen M, Junge H, **Beller M** *CHEMSUSCHEM*, **2015**, 8, 804-808. Iridium-Catalyzed Hydrogen Production from Monosaccharides, Disaccharide, Cellulose, and Lignocellulose.
47. Li Y, Topf C, Cui X, Junge K, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2015**, 54, 5196-5200. Lewis Acid Promoted Ruthenium(II)-Catalyzed Etherifications by Selective Hydrogenation of Carboxylic Acids/Esters.
48. Liu J, **Liu Q**, Franke R, Jackstell R, **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2015**, 137, 8556-8563. Ligand-Controlled Palladium-Catalyzed Alkoxycarbonylation of Allenes: Regioselective Synthesis of α,β - and β,γ -Unsaturated Esters.
49. Liu S, **Li Y-W**, Wang J, **Jiao H** *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, **2015**, 119, 28377-28388. Reactions of CO, H₂O, CO₂, and H₂ on the Clean and Precovered Fe(110) Surfaces – A DFT Investigation.
50. Liu S, Tian X, Wang T, Wen X, Li Y-W, Wang J, **Jiao H** *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, **2015**, 17, 8811-8821. Coverage dependent water dissociative adsorption on Fe(110) from DFT computation.
51. Liu S, Tian X, Wang T, Wen X, Li Y-W, Wang J, **Jiao H** *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, **2015**, 119, 11714-11724. Coverage Dependent Water Dissociative Adsorption on the Clean and O-Precovered Fe(111) Surfaces.
52. Liu Q, Wu L, Jackstell R, **Beller M** *NATURE COMMUNICATIONS*, **2015**, 5933. Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis.
53. Liu Q, Yuan K, Arockiam P-B, Franke R, Doucet H, Jackstell R, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2015**, 54, 4493-4497. Regioselective Pd-Catalyzed Methoxycarbonylation of Alkenes Using both Paraformaldehyde and Methanol as CO Surrogates.
54. Lu L-Q, Li Y, Junge K, **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2015**, 137, 2763-2768. Relay Iron/Chiral Brønsted Acid Catalysis: Enantioselective Hydrogenation of Benzoxazinones.
55. Lukas J, Pockrandt A-M, Seemann S, Sharif M, Runge F, Pohlers S, Zheng C, Glaeser A, Beller M, Rolfs A, Giese A-K *MOLECULAR THERAPY*, **2015**, 23, 456-464. Enzyme Enhancers for the Treatment of Fabry and Pompe Disease.
56. Man NYT, Li W, Stewart SG, **Wu X-F** *CHIMIA INTERNATIONAL JOURNAL FOR CHEMISTRY*, **2015**, 69, 345-347. Transition Metal-free Methylation of Amines with Formaldehyde as the Reductant and Methyl Source.
57. Natte K, Li W, Zhou S, Neumann H, **Wu X-F** *TETRAHEDRON LETTERS*, **2015**, 56, 1118-1121. Iron-catalyzed reduction of aromatic aldehydes with paraformaldehyde and H₂O as the hydrogen source.
58. Natte K, Neumann H, **Wu X-F** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2015**, 5, 4474-4480. Pd/C as an efficient heterogeneous catalyst for carbonylative four-component synthesis of 4(3H)-quinazolinones.
59. Neumann J, Bornschein C, Jiao H, Junge K, **Beller M** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2015**, 2015, 5944-5948. Hydrogenation of Aliphatic and Aromatic Nitriles Using a Defined Ruthenium PNP Pincer Catalyst.
60. Pedrajas E, Sorribes I, Junge K, **Beller M**, **Llugar R** *CHEMCATCHEM*, **2015**, 7, 2675-2681. A Mild and Chemoselective Reduction of Nitro and Azo Compounds Catalyzed by a Well-Defined Mo₃S₄ Cluster Bearing Diamine Ligands.
61. Peña-López M, Neumann H, **Beller M** *CHEMCATCHEM*, **2015**, 7, 865-871. Iron(II) Pincer-Catalyzed Synthesis of Lactones and Lactams through a Versatile Dehydrogenative Domino Sequence.
62. Peña-López M, Neumann H, **Beller M** *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2015**, 51, 13082-13085. Ruthenium pincer-catalyzed synthesis of substituted γ -butyrolactones using hydrogen autotransfer methodology.
63. Peña-López M, Rosas-Hernández A, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2015**, 54, 5006-5008. Progress on All Ends for Carbon-Carbon Bond Formation through Photoredox Catalysis.
64. Pisiewicz S, Stemmler T, Surkus A-E, Junge K, **Beller M** *CHEMCATCHEM*, **2015**, 7, 62-64. Synthesis of Amines by Reductive Amination of Aldehydes and Ketones using Co₃O₄/NGr@C Catalyst.
65. Pospech J, Ferracioli R, LaBerge N, Neumann H, **Beller M** *CHEMISTRY – AN ASIAN JOURNAL*, **2015**, 10, 2624-2630. Rhodium(II)-Catalyzed Annulation of Azavinyl Carbenes Through Ring-Expansion of 1,3,5-Trioxane: Rapid Access to Nine-Membered 1,3,5,7-Trioxazinones.
66. Pospech J, Lennox AJJ, **Beller M** *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2015**, 51, 14505-14508. Rhodium-catalysed alkoxylation/acetallization of diazo compounds: one-step synthesis of highly functionalised quaternary carbon centres.
67. Qi X, Jiang L-B, Li C-L, Li R, **Wu X-F** *CHEMISTRY – AN ASIAN JOURNAL*, **2015**, 10, 1870-1873. Palladium-Catalyzed One-Pot Carbonylative Sonogashira Reaction Employing Formic acid as the CO Source.
68. Qi X, Jiang L-B, Li H-P, **Wu X-F** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2015**, 21, 17650-17656. A Convenient Palladium-Catalyzed Carbonylative Suzuki Coupling of Aryl Halides with Formic Acid as the Carbon Monoxide Source.
69. Rosas-Hernández A, Junge H, **Beller M** *CHEMCATCHEM*, **2015**, 7, 3316-3321. Photochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid using Ruthenium(II)-Based Catalysts and Visible Light.
70. Schirmer M-L, Adomeit S, **Werner T** *ORGANIC LETTERS*, **2015**, 17, 3078-3081. First Base-Free Catalytic Wittig Reaction.
71. Schirmer M-L, Spannenberg A, **Werner T** *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E*, **2015**, 71, o872. Crystal structure of diethyl (E)-2-[(benzofuran-2-yl)methylidene]succinate.
72. Sharif M, **Wu X-F** *RSC ADVANCES*, **2015**, 5, 21001-21004. Palladium-catalyzed synthesis of primary benzamides from aryl bromides via a cyanation and hydration sequence.
73. Shen C, Man NYT, Stewart S and **Wu X-F** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2015**, 13, 4422-4425. Palladium-catalyzed dicarbonylative synthesis of tetracycle quinazolinones.
74. Shen C, Neumann H, **Wu X-F** *GREEN CHEMISTRY*, **2015**, 17, 2994-2999. A highly-efficient palladium-catalyzed aminocarbonylation/S_NAr approach to dibenzoxazepinones.
75. Shen C, **Wu X-F** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2015**, 5, 4433-4443. Base-regulated tunable synthesis of pyridobenzoxazepinones and pyridobenzoxazines.
76. Shi R, Zhang H, Lu L, Gan P, Sha Y, Zhang H, Liu Q, **Beller M**, Lei A *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2015**, 51, 3247-3250. (E)- α,β -unsaturated amides from tertiary amines, olefins and CO via Pd/Cu-catalyzed aerobic oxidative N-dealkylation.
77. Shi Y, Zhu Y, Yang Y, Li Y-W, **Jiao H** *ACS CATALYSIS*, **2015**, 5, 4020-4032. Exploring Furfural Catalytic Conversion on Cu(111) from Computation.
78. Sorribes I, Cabrero-Antonino JR, Vicent C, Junge K, **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2015**, 137, 13580-13587. Catalytic N-Alkylation of Amines Using Carboxylic Acids and Molecular Hydrogen.
79. Sorribes I, Junge K, **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2015**, 137, 2138-2138. Correction to "Direct Catalytic N-Alkylation of Amines with Carboxylic Acids".
80. Stemmler T, Chen F, Pisiewicz S, Surkus AE, Pohl MM, Topf C, **Beller M** *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A*, **2015**, 3, 17728-17737. Design of N-doped graphene-coated cobalt-based nanoparticles supported on ceria.
81. Tian X, Wang T, Yang Y, Li Y-W, Wang J, **Jiao H** *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, **2015**, 119, 7371-7385. Surface Morphology of Cu Adsorption on Different Terminations of the Hagg Iron Carbide (x-Fe₅C₂) Phase.
82. Torrente-Murciano L, Nielsen D, Jackstell R, Beller M, Cavell K, **Lapkin AA** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2015**, 5, 1206-1212. Selective telomerization of isoprene with methanol by a heterogeneous palladium resin catalyst.
83. Uddin MT, Babot O, Thomas L, Olivier C, Redaelli M, D'Arienzo M, Morazzoni F, Jaegermann W, Rockstroh N, Junge H, **Toupance T** *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, **2015**, 119, 7006-7015. New Insights into the Photocatalytic Properties of RuO₄/TiO₂ Mesoporous Heterostructures for Hydrogen Production and Organic Pollutant Photodecomposition.
84. Wang T, Tian X, Yang Y, Li Y-W, Wang J, Beller M, **Jiao H** *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, **2015**, 17, 1907-1917. Coverage dependent adsorption and co-adsorption of CO and H₂ on the Cd₁₂-antitipe metallic Mo₂C(001) surface.
85. Werkmeister S, Neumann J, Junge K, **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2015**, 21, 12226-12250. Pincer-Type Complexes for Catalytic (De)Hydrogenation and Transfer (De)Hydrogenation Reactions: Recent Progress.
86. **Werner T**, Hoffmann M, Deshmukh S *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2015**, 2015, 3286-3295. Phospholane-Catalyzed Wittig Reaction.



87. Westerhaus FA, Sorribes I, Wienhöfer G, Junge K, **Beller M SYNLETT**, **2015**, 26, 313-317. Reduction of Nitroarenes Using CO and H₂O in the Presence of a Nanostructured Cobalt Oxide/Nitrogen-Doped Graphene (NGr) Catalyst.

88. Wu L, Liu Q, Jackstell R, **Beller M ORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS**, **2015**, 2, 771-774. Ruthenium-catalyzed alkoxy-carbonylation of alkenes using carbon monoxide.

89. Wu L, Liu Q, Spannenberg A, Jackstell R, **Beller M CHEMICAL COMMUNICATIONS**, **2015**, 51, 3080-3082. Highly regioselective osmium-catalyzed hydroformylation.

90. **Wu X-F CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL**, **2015**, 21, 12252-12265. Acylation of (Hetero)Arenes through C-H Activation with Aroyl Surrogates.

91. **Wu X-F THE CHEMICAL RECORD**, **2015**, 15, 949-963. Toward Greener Oxidative Transformations: Base-Metal Catalysts and Metal-Free Reactions.

92. Wu X-F, Barnard CFJ *RSC CATALYSIS SERIES (NEW TRENDS IN CROSS-COUPLING: THEORY AND APPLICATIONS)*, edited by Spivey JJ (Colacot TJ), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2015**, 21, 479-520. Palladium-Catalyzed Carbonylative Coupling and C-H Activation.

93. **Wu X-F**, Oschatz S, Sharif M, **Langer P SYNTHESIS**, **2015**, 47, 2641-2646. Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of *N*-Benzoylindoles with Mo(CO)₆ as the Carbon Monoxide Source.

94. Zhao P, He Y, Cao D-B, Wen X, Xiang H, Li Y-W, Wang J, **Jiao H PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS**, **2015**, 17, 19446-19456. High coverage adsorption and co-adsorption of CO and H₂ on Ru(0001) from DFT and thermodynamics.

95. Zhao S, Liu X-W, Huo C-F, Li Y-W, Wang J, **Jiao H CATALYSIS, STRUCTURE & REACTIVITY**, **2015**, 1, 44-60. Determining surface structure and stability of ε-Fe₃C, χ-Fe₃C, θ-Fe₃C and Fe₃C phases under carburization environment from combined DFT and atomistic thermodynamic studies.

96. Zhao S, Liu X-W, Huo C-F, Li Y-W, Wang J, **Jiao H APPLIED CATALYSIS A: GENERAL**, **2015**, 493, 68-76. The role of potassium promoter in surface carbon hydrogenation on Hägg carbide surfaces.

97. **Alshammari A**, Kalevaru VN, Dhachapally N, Koeckritz A, Bagabas A, Martin A *TOPICS IN CATALYSIS*, **2015**, 58, 1062-1068. Nanosize Gold Promoted Vanadium Oxide Catalysts for Ammoxidation of 2-Methylpyrazine to 2-Cyanopyrazine.

98. **Alshammari A**, Koeckritz A, Kalevaru VN, Bagabas A, Martin A *TOPICS IN CATALYSIS*, **2015**, 58, 1069-1076. Potential of Supported Gold Bimetallic Catalysts for Green Synthesis of Adipic Acid from Cyclohexane.

99. **Deutsch J**, Jiménez Pinto J, Doerfelt S, Martin A, Koeckritz A *FLAVOUR AND FRAGRANCE JOURNAL*, **2015**, 30, 101-107. Syntheses of the fragrance hydroxyambran using hydrogenation methods.

100. **Huynh TM**, Armbruster U, Nguyen LH, Nguyen DA, **Martin A JOURNAL OF SUSTAINABLE BIOENERGY SYSTEMS**, **2015**, 5, 151-160. Hydrodeoxygenation of Bio-Oil on Bimetallic Catalysts: From Model Compound to Real Feed.

101. Kale S, Umbarkar SB, Dongare MK, Eckelt R, Armbruster U, **Martin A APPLIED CATALYSIS A: GENERAL**, **2015**, 490, 10-16. Selective formation of triacetin by glycerol acetylation using acidic ion-exchange resins as catalyst and toluene as an entrainer.

102. Lange F, Armbruster U, **Martin A ENERGY TECHNOLOGY**, **2015**, 3, 55-62. Heterogeneously-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methane using RuNi Bimetallic Catalysts.

103. Schoenbom E, Wohlrab S, **Kalevaru VN**, Wallis P, Martin A *DGMK-TAGUNGSBERICHT*, **2015**, 2, 281. Improved Catalytic Properties of Vxx Catalysts Supported on Metal Functionalized Sba-15 for the Oxidation of Methane to Formaldehyde.

104. **Thanganathan U**, Kalevaru VN *EMERGING MATERIALS RESEARCH*, **2015**, 4, 76-80. Non-precious metal catalysts with TBAH as carbon source for ORR.

105. **Vu XH**, Dang TT, Phan BMQ, Nguyen DA, Armbruster U, Martin A *JOURNAL OF CATALYSIS AND ADSORPTION*, **2015**, 4, 39-45. Post-synthesis modification of commercial ZSM-5 for improving hydrocarbon cracking activities.

106. Vu XH, Dang TT, Phan BMQ, Nguyen DA, Armbruster U, Martin A *PET-ROVIETNAM JOURNAL*, **2015**, 10, 69-74. Post-synthesis design of hierarchical ZSM-5 materials for optimal catalytic performance in the cracking of petroleum feedstock.

107. Vu XH, Nguyen S, Dang TT, Phan BMQ, Nguyen DA, Armbruster U, Martin A *JOURNAL OF CATALYSIS AND ADSORPTION*, **2015**, 5, 1692-1703. Catalytic Cracking of Triglyceride-Rich Biomass toward Lower Olefins over a Nano-ZSM-5/SBA-15 Analog Composite.

108. Vu HX, Schneider M, Bentrup U, Dang TT, Phan BMQ, Nguyen DA, Armbruster U, **Martin A INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH**, **2015**, 54, 1773-1782. Hierarchical ZSM-5 Materials for an Enhanced Formation of Gasoline-Range Hydrocarbons and Light Olefins in Catalytic Cracking of Triglyceride-Rich Biomass.

109. **Bentrup U SPECTROSCOPY EUROPE**, **2015**, 27, 6-10. Monitoring of catalytic reactions and catalyst preparation processes in liquid phase by combined *in situ* spectroscopic methods.

110. Ellmers I, Pérez Vélez R, Bentrup U, Schwieger W, Brueckner A, **Gruenert W CATALYSIS TODAY**, **2015**, 258, Part 2, 337-346. SCR and NO oxidation over Fe-ZSM-5 – The influence of the Fe content.

111. Gatla S, **Radnik J**, Madaan N, Pohl M-M, Mathon O, Rogalev A, Kalevaru VN, Martin A, **Pascarelli S**, Brueckner A *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2015**, 21, 15280-15289. New Insights into the Nature of Co-components and Their Impact on Pd Structure: X-ray Absorption Studies on Toluene Acetoxylation Catalysts.

112. **Hoi Nam LT, Vinh TQ**, Thanh Loan NT, Nhiem NT, Thu Trang NT, Tan NM, Radnik J *JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY*, **2015**, 15, 7275-7279. Study on the Synthesis and Characterization of Nano Silver Loaded ZSM-5 Zeolite for Bacterial Elimination.

113. **Hollmann D**, Merka O, Schwertmann L, **Marschall R, Wark M, Brueckner A TOPICS IN CATALYSIS**, **2015**, 58, 769-775. Active Sites for Light Driven Proton Reduction in Y₂Ti₂O₇ and CsTaWO₆ Pyrochlore Catalysts Detected by In Situ EPR.

114. **Merschjann C**, Tschierlei S, Tyborski T, Kailasam K, Orthmann S, Hollmann D, Schedel-Niedrig T, Thomas A, Lochbrunner S *ADVANCED MATERIALS*, **2015**, 27, 7993-7999. Complementing Graphenes: 1D Interplanar Charge Transport in Polymeric Graphitic Carbon Nitrides.

115. Priebe JB, Radnik J, Lennox AJJ, Pohl M-M, Karnahl M, Hollmann D, Grabow K, Bentrup U, Junge H, Beller M, **Brueckner A ACS CATALYSIS**, **2015**, 5, 2137-2148. Solar Hydrogen Production by Plasmonic Au-TiO₂ Catalysts: Impact of Synthesis Protocol and TiO₂ Phase on Charge Transfer Efficiency and H₂ Evolution Rates.

116. **Rabeah J, Bentrup U**, Stoeber R, **Brueckner A ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION**, **2015**, 54, 11791-11794. Selective Alcohol Oxidation by a Copper TEMPO Catalyst: Mechanistic Insights by Simultaneously Coupled Operando EPR/UV-Vis/ATR-IR Spectroscopy.

117. Risse T, Hollmann D, **Brueckner A CATALYSIS: VOLUME 27**, edited by Spivey JJ, Han Y-F. and Dooley K. M., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2015, 27, 1-32. *In Situ* Electron Paramagnetic Resonance (EPR) – a Unique Tool for Analysing Structure and Reaction Behaviour of Paramagnetic Sites in Model and Real Catalysts.

118. da Silva RO, Heiligtag FJ, Karnahl M, Junge H, Niederberger M, **Wohlrab S CATALYSIS TODAY**, **2015**, 246, 101-107. Design of multicomponent aerogels and their performance in photocatalytic hydrogen production.

119. Deuss PJ, Scott M, Tran F, Westwood NJ, **de Vries JG, Barta K JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY**, **2015**, 137, 7456-7467. Aromatic Monomers by *in Situ* Conversion of Reactive Intermediates in the Acid-Catalyzed Depolymerization of Lignin.

120. Dragomirova R, Kreft S, Georgi G, Seeburg D, **Wohlrab S DGMK-TAGUNGSBERICHT**, **2015**, 2, 273-280. Liquefied Petroleum Gas Enrichment by Zeolite Membranes for Low-Temperature Steam Reforming of Natural Gas.

121. Dragomirova R, **Wohlrab S CATALYSTS**, **2015**, 5, 2161-2222. Zeolite Membranes in Catalysis—From Separate Units to Particle Coatings.

122. **Hensel-Bielowka S**, Wojnarowska Z, Dzida M, Zorebski E, Zorebski M, Geppert-Rybczynska M, Peppel T, Grzybowska K, Wang Y, Sokolov AP, Paluch M *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, **2015**, 119, 20363-20368. Heterogeneous Nature of Relaxation Dynamics of Room-Temperature Ionic Liquids (EMIm)₂[Co(NCS)₄] and (BMIm)₂[Co(NCS)₄].

123. Hoffmann M, Kreft S, Georgi G, Fulda G, Pohl M-M, Seeburg D, Berger-Karin C, Kondratenko EV, **Wohlrab S APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL**, **2015**, 179, 313-320. Improved catalytic methane combustion of Pd/CeO₂ catalysts via porous glass integration.

124. Gajewski P, Renom-Carrasco M, Facchini SV, **Pignataro L**, Lefort L, de Vries JG, Ferraccioli R, Forni A, **Piarulli U, Gennari C EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY**, **2015**, 2015, 1887-1893. Chiral (Cyclopentadienone) iron Complexes for the Catalytic Asymmetric Hydrogenation of Ketones.

125. Gajewski P, Renom-Carrasco M, Facchini SV, **Pignataro L**, Lefort L, de Vries JG, Ferraccioli R, **Piarulli U, Gennari C EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY**, **2015**, 2015, 5526-5536. Synthesis of (R)-BINOL-Derived (Cyclopentadienone)iron Complexes and Their Application in the Catalytic Asymmetric Hydrogenation of Ketones.

126. **Goicoechea S**, Ehrich H, Arias PL, Kockmann N *JOURNAL OF POWER SOURCES*, **2015**, 279, 312-322. Thermodynamic analysis of acetic acid steam reforming for hydrogen production.

127. **Koeckerling M**, Peppel T, Thiele P, **Verevkin SP**, Emel'yanenko VN, Samarov AA, Ruth W *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY*, **2015**, 2015, 4032-4037. Easily Vaporizable Ionic Liquids – No Contradiction!

128. **Kraleva E**, Pohl M-M, Juergensen A, Ehrich H *APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL*, **2015**, 179, 509-520. Hydrogen production by bioethanol partial oxidation over Ni based catalysts.

129. Mannathan S, Raoufoghaddam S, Reek JNH, **de Vries JG, Minnaard AJ CHEMCATCHEM**, **2015**, 7, 3923-3927. Palladium(II) Acetate Catalyzed Reductive Heck Reaction of Enones; A Practical Approach.

130. **Peppel T**, Sonneck M, Spannenberg A, Wohlrab S *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E*, **2015**, 71, o323. Crystal structure of (E)-hex-2-enoic acid.

131. **Peppel T**, Sonneck M, Spannenberg A, Wohlrab S *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E*, **2015**, 71, o316. Crystal structure of (E)-pent-2-enoic acid.

132. Peppel T, Thiele P, Tang M-B, **Zhao J-T, Köckerling M INORGANIC CHEMISTRY**, **2015**, 54, 982-988. Low-Melting Imidazolium-Based Salts with the Paramagnetic Reineckate-Analogue Anion [Cr(NCS)₄(bipy)]⁻ (bipy = 2,2'-Bipyridine): Syntheses, Properties, and Structures.

133. Perdriau S, Zijlstra DS, Heeres HJ, **de Vries JG, Otten E ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION**, **2015**, 54, 4236-4240. A Metal-Ligand Cooperative Pathway for Intermolecular Oxa-Michael Additions to Unsaturated Nitriles.

134. Prymak I, Kalevaru VN, **Wohlrab S**, Martin A *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2015**, 5, 2322-2331. Continuous synthesis of diethyl carbonate from ethanol and CO₂ over Ce-Zr-O catalysts.

135. Raoufoghaddam S, Mannathan S, **Minnaard AJ, de Vries JG, Reek JNH CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL**, **2015**, 21, 18811-18820. Palladium(0)/NHC-Catalyzed Reductive Heck Reaction of Enones: A Detailed Mechanistic Study.

136. Renom-Carrasco M, Gajewski P, **Pignataro L, de Vries JG**, Piarulli U, Gennari C, **Lefort L ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS**, **2015**, 357, 2223-2228. Assisted Tandem Catalysis: Metathesis Followed by Asymmetric Hydrogenation from a Single Ruthenium Source.

137. Sonneck M, **Peppel T**, Spannenberg A, Wohlrab S *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E*, **2015**, 71, o426-o427. Crystal structure of (E)-undec-2-enoic acid.

138. Sonneck M, **Peppel T**, Spannenberg A, Wohlrab S *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E*, **2015**, 71, o528-o529. Crystal structure of (E)-dodec-2-enoic acid.

139. Sonneck M, **Peppel T**, Spannenberg A, Wohlrab S *CRYSTALS*, **2015**, 5, 466-474. Synthesis and Molecular Structures of (E)-non-2-enoic Acid and (E)-dec-2-enoic Acid.

140. Verkade JMM, Quaedflieg PJLM, Verzijl GKM, Lefort L, van Delft FL, de Vries JG, **Rutjes FPJT CHEMICAL COMMUNICATIONS**, **2015**, 51, 14462-14464. Enantio- and diastereoselective synthesis of γ-amino alcohols.

141. Wallis P, Schoenborn E, Kalevaru VN, Martin A, **Wohlrab S RSC ADVANCES**, **2015**, 5, 69509-69513. Enhanced formaldehyde selectivity in catalytic methane oxidation by vanadia on Ti-doped SBA-15.

142. Ahlers SJ, Kraehnert R, Kreyenschulte C, Pohl M-M, Linke D, **Kondratenko EV CATALYSIS TODAY**, **2015**, 258, 684-690. Propanol formation from CO₂ and C₂H₄ with H₂ over Au/TiO₂: Effect of support and K doping.

143. Ahlers SJ, Pohl M-M, Radnik J, Linke D, **Kondratenko EV APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL**, **2015**, 176-177, 570-577. Catalytic role and location of Cs promoter in Cs-Au/TiO₂ catalysts for propanol synthesis from CO₂, C₂H₄ and H₂.

144. Ahmadova RH, Ibragimov KJ, Babaeva FA, Rodemerck U, Kondratenko EV *NEFT KIM. NEFT 'EMALI PROSESLARI*, **2015**, 16, 41-47. Conversion of methanol to C2-C4 light olefins over ICN-30 catalyst modified with different transition metals.

145. **Anshits AG**, Bayukov OA, Anshits NN, Pletnev ON, Rabchevskii EV, Vereshchagin SN, Kondratenko EV *KINETICS AND CATALYSIS*, **2015**, 56, 523-531. Nature of the active sites of ferrospheres in the oxidative condensation of methane.

146. Bouchmella K, Stoyanova M, Rodemerck U, **Debecker DP, Hubert Mutin P CATALYSIS COMMUNICATIONS**, **2015**, 58, 183-186. Avoiding rhenium loss in non-hydrolytic synthesis of highly active Re–Si–Al olefin metathesis catalysts.

147. Goelden V, Linke D, **Kondratenko EV ACS CATALYSIS**, **2015**, 5, 7437-7445. Investigation of the Enhancing Effect of Solid Cocatalysts on Propene Formation in Ethene/*trans*-2-Butene Metathesis over MoOx/SiO₂-Al₂O₃.

148. **Kondratenko EV**, Schlueter M, Baerns M, Linke D, **Holena M CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY**, **2015**, 5, 1668-1677. Developing catalytic materials for the oxidative coupling of methane through statistical analysis of literature data.

149. **Kondratenko EV**, Takahashi N, Nagata N, Ibe M, Hirata H, Takahashi H *CHEMCATCHEM*, **2015**, 7, 3956-3962. Operando UV/Vis Analysis of the Synergy Effect between Copper and Gold in Nitric Oxide Reduction over Gold and Copper on Alumina Catalysts.

150. **Kondratenko VA CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY**, **2015**, 5, 1598-1605. Mechanistic analysis of oxygen-assisted coupling of methane and ammonia to hydrogen cyanide over polycrystalline Pt and Rh.

151. Otroshchenko T, Sokolov S, Stoyanova M, Kondratenko VA, Rodemerck U, Linke D, **Kondratenko EV ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION**, **2015**, 54, 15880-15883. ZrO₂-Based Alternatives to Conventional Propane Dehydrogenation Catalysts: Active Sites, Design, and Performance.

152. Reining S, **Kondratenko EV**, Kalevaru NV, Martin A *STEADY-STATE AND TRANSIENT KINETIC STUDIES* in the Palladium Catalyzed Acetoxylation of Toluene. Abstract book, 9th Internationaly Conference on Chemical Kinetics, June 28th – July 2nd **2015**, Ghent/ Belgium, p.330, ISBN 978-90-9029-133-8.

153. Sokolov S, Bychkov VY, Stoyanova M, Rodemerck U, Bentrup U, Linke D, Tyulenin YP, Korchak VN, **Kondratenko EV CHEMCATCHEM**, **2015**, 7, 1691-1700. Effect of VO_x Species and Support on Coke Formation and Catalyst Stability in Nonoxidative Propane Dehydrogenation.

154. Altenburger K, Arndt P, Spannenberg A, **Rosenthal U EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY**, **2015**, 2015, 44-48. Cyclizations of 1,2-Bis(pinacolyboryl)acetylene at Zirconocene.

155. Altenburger K, Arndt P, Spannenberg A, **Rosenthal U ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE**, **2015**, 641, 2047-2050. Reactions of Titanocene and Zirconocene Complexes with Bis(*tert*-butoxy)acetylene – Coordination and C–O Bond Cleavage.

156. Altenburger K, Reiß F, Schubert K, Baumann W, Spannenberg A, Arndt P, **Rosenthal U EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY**, **2015**, 2015, 1709-1715. Reactions of [Cp₂Ti(η²-Me₂SiC₂SiMe₂)] with 1,4-Bis(diphenylphosphonyl)but-2-yne: Coupling and Isomerization versus Phosphorylation.

157. Arndt P, Schubert K, Burlakov VV, Spannenberg A, **Rosenthal U ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E**, **2015**, 71, m19-m20. Crystal structure of di-n-butylbis(η²-pentamethylcyclopentadienyl)hafnium(IV).

158. Becker L, Arndt P, Spannenberg A, Jiao H, **Rosenthal U ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION**, **2015**, 54, 5523-5526. Formation of Tri- and Tetranuclear Titanacycles through Decamethyltitanocene-Mediated Intermolecular C–C Coupling of Dinitriles.

159. Becker L, Haehnel M, Spannenberg A, Arndt P, **Rosenthal U CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL**, **2015**, 21, 3242-3248. Reactions of Group 4 Metallocenes with Monosubstituted Acetonitriles: Keteniminate Formation versus C-C Coupling.

160. **Becker L**, Spannenberg A, Arndt P, Rosenthal U *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E*, **2015**, 71, m219-m220. Crystal structure of bis[μ₂-[[2-iminocyclopentylidene)methylidene]azanido-κ²N,N]]bis[[η⁵-pentamethylcyclopentadienyl]zirconium(IV)] hexane monosolvate.

161. **Beweries T ORGANOMETALLICS AND RELATED MOLECULES FOR ENERGY CONVERSION**, edited by Wai-yeung W, Springer Berlin Heidelberg, **2015**, 469-495. Organometallics for Hydrogen Storage Applications.

162. Burlakov VV, Baumann W, Arndt P, Spannenberg A, **Rosenthal U ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E**, **2015**, 71, m7. Crystal structure of bis(η⁵-cyclopentadienyl)(2,3-diethylbutane-1,4-diy)hafnium(IV).

163. Burlakov VV, Bogdanov VS, Arndt P, Baumann W, Spannenberg A, Lysenko KA, Ananyev IV, **Rosenthal U, Shur VB ORGANOMETALLICS**, **2015**, 34, 2471-2480. Thermal Isomerization of the Buchwald Seven-Membered Zirconacyclocumulene and Its Interaction with Acetylenes. Synthesis and Structures of Novel Seven-Membered Zirconacyclocumulene Complexes.

164. Burlakov VV, Spannenberg A, Arndt P, **Rosenthal U ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E**, **2015**, 71, m71-m72. Crystal structure of bis(η⁵-cyclopentadienyl)(1,4-di-*tert*-butylbuta-1-en-3-yn-1-yl)zirconium(IV) μ₂-hydroxido-bis[tris(pentafluorophenyl)borate].

165. Djamil J, Segler SAW, **Bensch W**, Schuermann U, Deng M, Kienle L, Hansen S, Beweries T, von Wuellen L, Rosenfeldt S, Foerster S, Reinsch H *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2015**, 21, 8918-8925. *In Situ* Formation of a MoS₂-Based Inorganic–Organic Nanocomposite by Directed Thermal Decomposition.



166. Dura L, Ahrens J, Pohl M-M, Hoefler S, **Broering M, Bawerles T** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2015**, *21*, 13549-13552. Design of BODIPY Dyes as Photosensitizers in Multicomponent Catalyst Systems for Light-Driven Hydrogen Production.

167. Georgi C, Hapke M, Thiel I, Hildebrandt A, Waechter T, Schulz SE, **Lang H** *THIN SOLID FILMS*, **2015**, *578*, 180-184. Half-sandwich cobalt complexes in the metal-organic chemical vapor deposition process.

168. Godemann C, Dura L, **Hollmann D**, Grabow K, Bentrup U, Jiao H, Schulz A, **Brueckner A, Bawerles T** *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2015**, *51*, 3065-3068. Highly selective visible light-induced Ti-O bond splitting in an ansa-titanocene dihydroxido complex.

169. Godemann C, **Hollmann D**, Kessler M, Jiao H, Spannenberg A, **Brueckner A, Bawerles T** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2015**, *137*, 16187-16195. A Model of a Closed Cycle of Water Splitting Using ansa-Titanocene(III/IV) Triflate Complexes.

170. Godemann C, Spannenberg A, **Bawerles T** *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E*, **2015**, *71*, o888. Crystal structure of 1,1,2,2-tetramethyl-1,2-bis(2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yl)disilane.

171. Godemann C, Spannenberg A, **Bawerles T** *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E*, **2015**, *71*, o921. Crystal structure of 1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-ium trifluoromethanesulfonate.

172. Haerzschel S, Kuehn FE, Woehl A, **Mueller W**, Al-Hazmi MH, Alqahtani AM, Mueller BH, Peulecke N, **Rosenthal U** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2015**, *5*, 1678-1682. Comparative study of new chromium-based catalysts for the selective tri- and tetramerization of ethylene.

173. Jungk P, Fischer F, Thiel I, **Hapke M** *THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2015**, *80*, 9781-9793. CoCl(PPh₃)₃ as Cyclotrimerization Catalyst for Functionalized Triynes under Mild Conditions.

174. Klahn M, Hollmann D, Spannenberg A, Brueckner A, **Bawerles T** *DALTON TRANSACTIONS*, **2015**, *44*, 12103-12111. Titanocene(III) complexes with 2-phosphinoaryloxide ligands for the catalytic dehydrogenation of dimethylamine borane.

175. Niefend F, Djamil J, **Bensch W**, Srinivasan BR, Sinev I, Gruenert W, Deng M, Kienle L, Lotnyk A, Mesch MB, Senker J, Dura L, Bawerles T *RSC ADVANCES*, **2015**, *5*, 67742-67751. Room temperature synthesis of an amorphous MoS₂ based composite stabilized by N-donor ligands and its light-driven photocatalytic hydrogen production.

176. Smith DA, Bawerles T, Blasius C, Jasim N, Nazir R, Nazir S, Robertson CC, Whitwood AC, **Hunter CA, Brammer L, Perutz RN** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2015**, *137*, 11820-11831. The Contrasting Character of Early and Late Transition Metal Fluorides as Hydrogen Bond Acceptors.

177. **Hemmateenejad B**, Shojaeifard Z, Shamsipur M, Neymeyr K, Sawall M, Mohajeri A *RSC ADVANCES*, **2015**, *5*, 71102-71108. Solute-induced perturbation of methanol-water association.

178. Juerß A, Sawall M, **Neymeyr K** *JOURNAL OF CHEMOMETRICS*, **2015**, *29*, 420-433. On generalized Borgen plots. I: From convex to affine combinations and applications to spectral data.

179. Meissner A, Preetz A, Drexler H-J, Baumann W, Spannenberg A, König A, **Heller D** *CHEMPLUSCHEM*, **2015**, *80*, 169-180. In Situ Synthesis of Neutral Dinuclear Rhodium Diphosphine Complexes [[Rh(diphosphine)(μ₂-X)]₂]: Systematic Investigations.

180. Sawall M, Kubis C, Boerner A, Selent D, **Neymeyr K** *ANALYTICA CHIMICA ACTA*, **2015**, *891*, 101-112. A multiresolution approach for the convergence acceleration of multivariate curve resolution methods.

181. Sawall M, Rahimoust N, Kubis C, Schroeder H, Selent D, Hess D, Abdollahi H, Franke R, Boerner A, **Neymeyr K** *CHEMOMETRICS AND INTELLIGENT LABORATORY SYSTEMS*, **2015**, *149*, Part A, 140-150. Soft constraints for reducing the intrinsic rotational ambiguity of the area of feasible solutions.

182. **Shuklov IA, Boeck G** *CHEMIE IN UNSERER ZEIT*, **2015**, *49*, 106-112. Die Selivanov-Probe auf Fructose.

183. Torres GM, Frauenlob R, Franke R, **Boerner A** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2015**, *5*, 34-54. Production of alcohols via hydroformylation.

184. Großbeilmann J, Buettner H, Kohrt C, **Kragl U, Werner T** *ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING*, **2015**, *3*, 2817-2822. Recycling of Phosphorus-Based Organocatalysts by Organic Solvent Nanofiltration.

185. Seidensticker T, Furst MRL, Frauenlob R, Vondran J, Paetzold E, Kragl U, **Vorholt AJ** *CHEMCATCHER*, **2015**, *7*, 4085-4090. Palladium-Catalyzed Aminocarbonylation of Aliphatic Alkenes with N,N-Dimethylformamide as an In Situ Source of CO.

186. **Below H**, Pfeiffer W-D, Geisler K, Saghyan AS, Fischer C, **Langer P** *JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY*, **2015**, *52*, 592-596. Synthesis of 2-Unsubstituted 1,3-Selenazoles by Cyclization of Selenoformamide with α-Bromocarbonyl Compounds.

187. Do HH, Tran HQ, Ohlendorf L, Ngo TN, Dang TT, Ehlers P, Villingner A, **Langer P** *SYNLETT*, **2015**, *26*, 2429-2433. One-Pot Palladium-Catalyzed Synthesis of Benzo[b]carbazoleiones.

188. Hamdy AM, Al-Masoudi NA, Pannecouque C, Rahman Q, Villingner A, **Langer P** *RSC ADVANCES*, **2015**, *5*, 107360-107369. Regioselective Suzuki-Miyaura reactions of 4,7-dichloro-N-methylisatin. Synthesis, anti-HIV activity and modeling study.

189. Hamdy AM, Khaddour Z, Villingner A, **Langer P** *SYNLETT*, **2015**, *26*, 2527-2530. Regioselective Suzuki-Miyaura Reactions of the Bis(triflate) of 4',7-Dihydroxyisoflavone.

190. Hung TQ, **Dang TT**, Janke J, Villingner A, **Langer P** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2015**, *13*, 1375-1386. Efficient synthesis of α- and δ-carbolines by sequential Pd-catalyzed site-selective C-C and twofold C-N coupling reactions.

191. Hung TQ, Hancker S, Villingner A, Lochbrunner S, **Dang TT**, Friedrich A, Breitsprecher W, **Langer P** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2015**, *13*, 583-591. Novel synthesis of 5-methyl-5,10-dihydroindolo[3,2-b]indoles by Pd-catalyzed C-C and two-fold C-N coupling reactions.

192. Hung TQ, Thang NN, Hoang DH, **Dang TT**, Ayub K, Villingner A, Lochbrunner S, Flechsig G-U, **Langer P** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2015**, *2015*, 1007-1019. Synthesis and Properties of 5,7-Dihydropyrido[3,2-b:5,6-b']diindoles.

193. Hussain M, Thai Hung N, Abbas N, Khera RA, Malik I, Patonay T, Kelzhanova N, Abilov ZA, Villingner A, **Langer P** *JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY*, **2015**, *52*, 497-505. Synthesis of Arylated Benzofurans by Regioselective Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions of 2,3-Dibromobenzofurans- and 2,3,5-Tribromobenzofurans.

194. **Iaroshenko VO**, Gevorgyan A, Mkrtchyan S, Arakelyan K, Grigoryan T, Yedoyan J, Villingner A, **Langer P** *THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2015**, *80*, 2103-2119. Transition-Metal-Catalyzed Arylation of Nitroimidazoles and Further Transformations of Manipulable Nitro Group.

195. **Iaroshenko VO**, Gevorgyan A, Mkrtchyan S, Grigoryan T, Movsisyan E, Villingner A, **Langer P** *CHEMCATCHER*, **2015**, *7*, 316-324. Regioselective Direct Arylation of Fused 3-Nitropyridines and Other Nitro-Substituted Heteroarenes: The Multipurpose Nature of the Nitro Group as a Directing Group.

196. **Iaroshenko VO**, Mkrtchyan S, Gevorgyan A, Grigoryan T, Villingner A, **Langer P** *RSC ADVANCES*, **2015**, *5*, 28717-28724. Synthesis of 4-quinolones, benzopyran derivatives and other fused systems based on the domino ANRORC reactions of (ortho-fluoro)-3-benzoylchromones.

197. Ivanov A, **Iaroshenko VO**, Villingner A, **Langer P** *SYNLETT*, **2015**, *26*, 2285-2287. Synthesis of 3-Aryl-2-nitroindoles by Palladium-Catalyzed CH-Activation Reactions.

198. Khaddour Z, Akrawi OA, Hamdy AM, Suleiman A, Jamous K, Villingner A, **Langer P** *TETRAHEDRON LETTERS*, **2015**, *56*, 554-557. Chemoselective Suzuki-cross coupling reactions of 5-bromoquinolin-8-yl trifluoromethanesulfonate.

199. **Khera RA, Iqbal M**, Tahir MA, Hanif MA, Langer P *ASIAN JOURNAL OF CHEMISTRY*, **2015**, *27*, 2001-2004. One pot synthesis and characterization of mono and di-substituted azo-containing amides.

200. Kleeblatt D, Becker M, Ploetz M, Schoenherr M, Villingner A, Hein M, Eberle J, Kunz M, Rahman Q, **Langer P** *RSC ADV*, **2015**, *5*, 20769-20782. Synthesis and bioactivity of N-glycosylated 3-(2-oxo-2-arylethylidene)-indolin-2-ones.

201. Knak S, Pfeiffer W-D, Dollinger H, Saghyan AS, **Langer P** *JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY*, **2015**, *52*, 450-462. Synthesis and Reactivity of 2-Pyrrolidino-, 2-N-Methylpiperazino-, 2-Piperidino-, and 2-Morpholino-1,3,4-thiadiazines.

202. Knak S, **Pfeiffer W-D**, Dollinger H, Saghyan AS, **Langer P** *JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY*, **2015**, *52*, 463-467. Synthesis of Imidazo[2,1-b][2H-1,3,4]thiadiazines and 1,2,4-Triazol[3,4-b][2H-1,3,4]thiadiazines.

203. Miliutina M, Ivanov A, Ejaz SA, Iqbal J, Villingner A, **Iaroshenko VO, Langer P** *RSC ADVANCES*, **2015**, *5*, 60054-60078. Diversity oriented synthesis of 6-nitro- and 6-aminoquinolones and their activity as alkaline phosphatase inhibitors.

204. Ngo TN, Akrawi OA, Dang TT, Villingner A, **Langer P** *TETRAHEDRON LETTERS*, **2015**, *56*, 86-88. Synthesis of pyrroloucoumarins via Pd-catalyzed domino C-N coupling/hydroamination reactions.

205. Ngo TN, Ehlers P, Dang TT, Villingner A, **Langer P** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2015**, *13*, 3321-3330. Synthesis of indolo[1,2-f]phenanthridines by Pd-catalyzed domino C-N coupling/hydroamination/C-H arylation reactions.

206. Ngo TN, Ejaz SA, Hung TQ, **Dang TT**, Iqbal J, Lecka J, Sevigny J, **Langer P** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2015**, *13*, 8277-8290. Efficient one-pot synthesis of 5-perfluoroalkylpyrazoles by cyclization of hydrazone dians.

207. Oschatz S, Brunzel T, **Wu X-F, Langer P** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2015**, *13*, 1150-1158. Catalyst-free synthesis of 2-aryl-1,2-dihydroquinazolin-4(1H)-thiones from 2-aminobenzothioamides and aldehydes in water.

208. Pajtas D, Dihen K, Patonay T, Konya K, Villingner A, and Langer P. *SYNLETT*, **2015**, *26*, 2601-2605. Site-Selective Suzuki-Miyaura Reaction of 6,8-Dibromoflavone.

209. Parpart S, Petrosyan A, Ali Shah SJ, Adewale RA, Ehlers P, Grigoryan T, Mkrtchyan AF, Mardiyani ZZ, Karapetyan AJ, Tsaturyan AH, Saghyan AS, Iqbal J, **Langer P** *RSC ADVANCES*, **2015**, *5*, 107400-107412. Synthesis of optically pure (S)-2-amino-5-arylpent-4-ynoic acids by Sonogashira reactions and their potential use as highly selective potent inhibitors of aldose reductase.

210. Petrosyan A, Ehlers P, Reimann S, Ghochikyan TV, Saghyan AS, Spannenberg A, Lochbrunner S, **Langer P** *TETRAHEDRON*, **2015**, *71*, 6803-6812. Synthesis of tetraaryl- and tetraalkenylpyrazines by Suzuki-Miyaura reactions of tetrachloropyrazine.

211. Pham NN, Dang TT, Ngo NT, Villingner A, Ehlers P, **Langer P** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2015**, *13*, 6047-6058. Facile synthesis of 4- and 7-azaindoles from the corresponding imines by palladium-catalyzed cascade C-C and C-N coupling.

212. Reimann S, Ehlers P, Parpart S, Surkus A, Spannenberg A, **Langer P** *TETRAHEDRON*, **2015**, *71*, 5371-5384. Site-selective synthesis of arylated pyridines by Suzuki-Miyaura reactions of 2,3,5,6-tetrachloropyridine.

213. Reimann S, Parpart S, Ehlers P, Sharif M, Spannenberg A, **Langer P** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2015**, *13*, 6832-6838. Synthesis of tetraarylpyridines by chemo-selective Suzuki-Miyaura reactions of 3,5-dibromo-2,6-dichloropyridine.

214. Rotzoll S, Feist H, Guetlein J-P, **Michalik D**, Kelzhanova NK, Abilov ZA, Villingner A, **Langer P** *HELVETICA CHIMICA ACTA*, **2015**, *98*, 308-317. Synthesis of 2,3,3a,9a-Tetrahydro-1H-cyclopenta[b]quinoxaline-1,3,4,9-tetracarboxylate by Cyclization of 1,5-Bis[(trimethylsilyloxy)penta-1,4-dienes with Quinoxalines.

215. Savych I, Glaesel T, Villingner A, Sosnovskikh VY, **Iaroshenko VO, Langer P** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2015**, *13*, 729-750. Synthesis of functionalized 2-salicyloylfurans, furo[3,2-b]chromen-9-ones and 2-benzoyl-8H-thieno[2,3-b]indoles by one-pot cyclizations of 3-halochromones with β-ketoamides and 1,3-dihydroindole-2-thiones.

216. Chatzipapadopoulos S, Zentel T, **Ludwig R**, Luetgens M, **Lochbrunner S, Kuehn O** *CHEMPHYSICHEM*, **2015**, *16*, 2519-2523. Vibrational Dephasing in Ionic Liquids as a Signature of Hydrogen Bonding.

217. Fumino K, Bonsa A-M, Golub B, Paschek D, **Ludwig R** *CHEMPHYSICHEM*, **2015**, *16*, 299-304. Non-Ideal Mixing Behaviour of Hydrogen Bonding in Mixtures of Protic Ionic Liquids.

218. Fumino K, Fossog V, Stange P, Paschek D, Hempelmann R, **Ludwig R** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2015**, *54*, 2792-2795. Controlling the Subtle Energy Balance in Protic Ionic Liquids: Dispersion Forces Compete with Hydrogen Bonds.

219. Khan N, Sheikh NS, Khan AF, Ludwig R, Mahmood T, Rehman W, Al-Faiyz YSS, **Ayub K** *JOURNAL OF MOLECULAR MODELING*, **2015**, *21*, 1-11. Towards thermally stable cyclophane-diene-dihydropyrene photoswitches.

220. Knorr A, Fumino K, Bonsa A-M, **Ludwig R** *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, **2015**, *17*, 30978-30982. Spectroscopic evidence of 'jumping and pecking' of cholinium and H-bond enhanced cation-cation interaction in ionic liquids.

221. Knorr A, **Ludwig R** *SCIENTIFIC REPORTS*, **2015**, *5*, 17505. Cation-cation clusters in ionic liquids: Cooperative hydrogen bonding overcomes like-charge repulsion.

222. **Ludwig R** *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, **2015**, *17*, 13790-13793. The effect of dispersion forces on the interaction energies and far infrared spectra of protic ionic liquids.

223. Nisa RU, Maria, Wasim F, Mahmood T, Ludwig R, **Ayub K** *RSC ADVANCES*, **2015**, *5*, 94304-94314. Mechanistic insight of TiCl₄ catalyzed formal [3 + 3] cyclization of 1,3-bis(silyl enol ethers) with 1,3-dielectrophiles.

224. **Paschek D**, Golub B, **Ludwig R** *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, **2015**, *17*, 8431-8440. Hydrogen bonding in a mixture of protic ionic liquids: a molecular dynamics simulation study.

225. **Rahman TU**, Arfan M, Mahmood T, Liaqat W, Gilani MA, Uddin G, Ludwig R, Zaman K, Choudhary MI, Khattak KF, **Ayub K** *SPECTROCHIMICA*

ACTA PART A: MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY, **2015**, *146*, 24-32. Isolation, spectroscopic and density functional theory studies of 7-(4-methoxyphenyl)-9H-furo[2,3-f]chromen-9-one: A new flavonoid from the bark of *Milletia ovalifolia*.

226. **Rahman TU**, Uddin G, Nisa RU, Ludwig R, Liaqat W, Mahmood T, Mohammad G, Choudhary MI, **Ayub K** *SPECTROCHIMICA ACTA PART A: MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY*, **2015**, *148*, 375-381. Spectroscopic and density functional theory studies of 7-hydroxy-3'-methoxyisoflavone: A new isoflavone from the seeds of *Indigofera heterantha* (Wall).

227. Stassen HK, Ludwig R, Wulf A, **Dupont J** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2015**, *21*, 8324-8335. Imidazolium Salt Ion Pairs in Solution.

228. Bresien J, Ellinger S, Harloff J, **Schulz A**, Sievert K, Stoffers A, Taeschler C, Villingner A, Zur Taeschler C *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2015**, *54*, 4474-4477. Tetracyanido(difluorido)phosphates M⁺[PF₂(CN)₄]⁻.

229. Bresien J, Faust K, **Schulz A**, Villingner A *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2015**, *54*, 6926-6930. Low-Temperature Isolation of the Bicyclic Phosphinophosphonium Salt [Mes⁺2P₄C][GaCl₄]⁻.

230. Bresien J, **Schulz A**, Villingner A *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2015**, *21*, 18543-18546. A Tricyclic Hexaphosphane.

231. Brueckner A, Hinz A, Priebe JB, **Schulz A**, Villingner A *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2015**, *54*, 7426-7430. Cyclic Group 15 Radical Cations.

232. Choina J, Bagabas A, Fischer C, Flechsig G-U, **Kosslick H**, Alshammari A, Schulz A *CATALYSIS TODAY*, **2015**, *241*, Part A, 47-54. The influence of the textural properties of ZnO nanoparticles on adsorption and photocatalytic remediation of water from pharmaceuticals.

233. Hering-Junghans C, **Schulz A**, Villingner A *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2015**, *51*, 13834-13837. A neutral low-coordinate heterocyclic bismuth-tin species.

234. Hering-Junghans C, Thomas M, Villingner A, **Schulz A** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2015**, *21*, 6713-6717. Synthesis of Elusive Chloropnictenium Ions.

235. Hinz A, Labbow R, Reiß F, **Schulz A**, Sievert K, Villingner A *STRUCTURAL CHEMISTRY*, **2015**, *26*, 1641-1650. Synthesis and structure of tritylium salts.

236. Hinz A, **Schulz A**, Villingner A *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2015**, *54*, 668-672. A Mixed Arsenic-Phosphorus Centered Biradicaloid.

237. Hinz A, **Schulz A**, Villingner A *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2015**, *54*, 2776-2779. Stable Heterocyclopentane-1,3-diyls.

238. Hinz A, **Schulz A**, Villingner A *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2015**, *51*, 11437-11440. Accessing heavy allyl-analogous [(TerN)₂E]⁺ (E = Sb, Bi) ions and their reactivity towards ECl₃.

239. Hinz A, **Schulz A**, Villingner A *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2015**, *51*, 1363-1366. P-P [sigma]-bond activation by gold(I) coordination.

240. Hinz A, **Schulz A**, Villingner A *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2015**, *137*, 9953-9962. Tunable Cyclopentane-1,3-diyls Generated by Insertion of Isonitriles into Diphosphadiazanediyls.

241. Hinz A, **Schulz A**, Villingner A, Wolter J-M *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2015**, *137*, 3975-3980. Cyclo-Pnicta-triazanes: Biradicaloids or Zwitterions?

242. Ibad MF, **Schulz A**, Villingner A *ORGANOMETALLICS*, **2015**, *34*, 3893-3901. Pentafluorophenyl Silver: Structure and Bonding of Arene Solvates.

243. Schulz A, **Villingner A** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2015**, *21*, 3649-3663. Binary Polyazides of Cadmium and Mercury.

244. Wang Y, Ibad MF, Kosslick H, Harloff J, Bawerles T, Radnik J, **Schulz A**, Tschierlei S, Lochbrunner S, **Guo X** *MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS*, **2015**, *211*, 182-191. Synthesis and comparative study of the photocatalytic performance of hierarchically porous polymeric carbon nitrides.

245. **Bartling S**, Pohl M-M, Meiwes-Broer K-H, Barke I *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, **2015**, *143*, 114301. Morphological impact on the reaction kinetics of size-selected cobalt oxide nanoparticles.

246. **Bartling S**, Yin C, **Barke I**, Oldenburg K, Hartmann H, von Oeynhausen V, Pohl M-M, Houben K, Tyo EC, Seifert S, Lievens P, Meiwes-Broer K-H, Vajda S *ACS NANO*, **2015**, *9*, 5984-5998. Pronounced Size Dependence in Structure and Morphology of Gas-Phase Produced, Partially Oxidized Cobalt Nanoparticles under Catalytic Reaction Conditions.

247. Nilsson I, Michalik D, Silipo A, Molinaro A, Vogel C *CARBOHYDRATE RESEARCH*, **2015**, *404*, 98-107. Efficient synthesis of O-antigen fragments expressed by *Burkholderia anthina* by modular synthesis approach.



248. Outouch R, Oubaassine S, Ait Ali M, El Firdoussi L, Spannenberg A *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E*, **2015**, *71*, 79-81. Crystal structure of (1*S*,2*R*,4*S*)-1-[(morpholin-4-yl)methyl]-4-[(prop-1-en-2-yl)cyclohexane-1,2-diol].

249. Peglow S, Pohl M-M, Kruth A, **Brueser V** *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, **2015**, *119*, 563-572. Plasma Based Synthesis, Electron Microscopy, and Optical Characterization of Au-, Ag-, and Ag/Au-Core-Shell Nanoparticles.

250. Radnik J, Dhachapally N, Kalevaru VN, Sinev I, Gruenert W, Martin A *CATALYSIS COMMUNICATIONS*, **2015**, *71*, 97-101. Impact of the outermost layer of various solid metal vanadate catalysts on ammoxidation of 2-methyl pyrazine to 2-cyanopyrazine.

Publikationen 2016

1. Adam R, Alberico E, Baumann W, Drexler H-J, Jackstell R, Junge H, **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 4991-5002. NNP-Type Pincer Imidazolylphosphine Ruthenium Complexes: Efficient Base-Free Hydrogenation of Aromatic and Aliphatic Nitriles under Mild Conditions.

2. Adam R, Bheeter CB, Jackstell R, **Beller M** *CHEMCATCHEM*, **2016**, *8*, 1329-1334. A Mild and Base-Free Protocol for the Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Aliphatic and Aromatic Nitriles with Tridentate Phosphine Ligands.

3. Adam R, Cabrero-Antonino JR, Junge K, Jackstell R, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2016**, *55*, 11049-11053. Esters, Including Triglycerides, and Hydrogen as Feedstocks for the Ruthenium-Catalyzed Direct N-Alkylation of Amines.

4. Alberico E, Lennox AJJ, Vogt LK, Jiao H, Baumann W, Drexler H-J, Nielsen M, Spannenberg A, Checinski MP, Junge H, **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2016**, *138*, 14890-14904. Unravelling the Mechanism of Basic Aqueous Methanol Dehydrogenation Catalyzed by Ru-PNP Pincer Complexes.

5. Alsabeh PG, Rosas-Hernandez A, Barsch E, Junge H, Ludwig R, **Beller M** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2016**, *6*, 3623-3630. Iron-catalyzed photoreduction of carbon dioxide to synthesis gas.

6. Bornschein C, Gustafson KPJ, Verho O, Beller M, **Baekvall J-E** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 11583-11586. Evaluation of Fe and Ru Pincer-Type Complexes as Catalysts for the Racemization of Secondary Benzylic Alcohols.

7. Buettner H, Grimmer C, Steinbauer J, **Werner T** *ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING*, **2016**, *4*, 4805-4814. Iron-Based Binary Catalytic System for the Valorization of CO₂ into Biobased Cyclic Carbonates.

8. Cabrero-Antonino JR, Adam R, Junge K, **Beller M** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2016**, *6*, 7956-7966. A general protocol for the reductive N-methylation of amines using dimethyl carbonate and molecular hydrogen: mechanistic insights and kinetic studies.

9. Cabrero-Antonino JR, Alberico E, Drexler H-J, Baumann W, Junge K, Junge H, **Beller M** *ACS CATALYSIS*, **2016**, *6*, 47-54. Efficient Base-Free Hydrogenation of Amides to Alcohols and Amines Catalyzed by Well-Defined Pincer Imidazolyl-Ruthenium Complexes.

10. Cabrero-Antonino JR, Alberico E, Junge K, Junge H, **Beller M** *CHEMICAL SCIENCE*, **2016**, *7*, 3432-3442. Towards a general ruthenium-catalyzed hydrogenation of secondary and tertiary amides to amines.

11. Cabrero-Antonino JR, Sorribes I, Junge K, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2016**, *55*, 387-391. Selective Ruthenium-Catalyzed Reductive Alkoxylation and Amination of Cyclic Imides.

12. Chen F, Topf C, Radnik J, Kreyenschulte C, Lund H, Schneider M, Surkus A-E, He L, Junge K, **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2016**, *138*, 8781-8788. Stable and Inert Cobalt Catalysts for Highly Selective and Practical Hydrogenation of C≡N and C=O Bonds.

13. Chen J, Natte K, **Wu X-F** *JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY*, **2016**, *803*, 9-12. Palladium-catalyzed carbonylative C-H activation of arenes with norbornene as the coupling partner.

14. Chen Y-Y, Wei Z, Wang S, Li J, Dong M, Qin Z, Wang J, **Jiao H, Fan W** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2016**, *6*, 5326-5335. Kinetics and thermodynamics of polymethylbenzene formation over zeolites with different pore sizes for understanding the mechanisms of methanol to olefin conversion - a computational study.

15. Cui X, Junge K, **Beller M** *ACS CATALYSIS*, **2016**, *6*, 7834-7838. Palladium-Catalyzed Synthesis of Alkylated Amines from Aryl Ethers or Phenols.

16. Cui X, Surkus A-E, Junge K, Topf C, Radnik J, Kreyenschulte C, **Beller M** *NATURE COMMUNICATIONS*, **2016**, *7*, 11326. Highly selective hydrogenation of arenes using nanostructured ruthenium catalysts modified with a carbon-nitrogen matrix.

17. Das S, Li Y, Lu L-Q, Junge K, **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 7050-7053. A General and Selective Rhodium-Catalyzed Reduction of Amides, N-Acyl Amino Esters, and Dipeptides Using Phenylsilane.

18. Desens W, Kohrt C, Spannenberg A, **Werner T** *ORGANIC CHEMISTRY FRONTIERS*, **2016**, *3*, 156-164. A novel zinc based binary catalytic system for CO₂ utilization under mild conditions.

19. Desens W, **Werner T** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2016**, *358*, 622-630. Convergent Activation Concept for CO₂ Fixation in Carbonates.

20. Diebler J, **Komber H**, Häußler L, Lederer A, **Werner T** *MACROMOLECULES*, **2016**, *49*, 4723-4731. Alkoxide-Initiated Regioselective Coupling of Carbon Disulfide and Terminal Epoxides for the Synthesis of Strongly Alternating Copolymers.

21. Diebler J, Spannenberg A, **Werner T** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2016**, *14*, 7480-7489. Atom economical synthesis of di- and trithiocarbonates by the lithium tert-butoxide catalyzed addition of carbon disulfide to epoxides and thiranes.

22. Diebler J, Spannenberg A, **Werner T** *CHEMCATCHEM*, **2016**, *8*, 2027-2030. Regio- and Stereoselective Synthesis of Dithiocarbonates under Ambient and Solvent-Free Conditions.

23. Dong K, Elangovan S, Sang R, Spannenberg A, Jackstell R, Junge K, **Li Y, Beller M** *NATURE COMMUNICATIONS*, **2016**, *7*, 12075. Selective catalytic two-step process for ethylene glycol from carbon monoxide.

24. Elangovan S, Garbe M, Jiao H, Spannenberg A, Junge K, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2016**, *55*, 15364-15368. Hydrogenation of Esters to Alcohols Catalyzed by Defined Manganese Pincer Complexes.

25. Elangovan S, Neumann J, Sortais J-B, Junge K, Darcel C, **Beller M** *NATURE COMMUNICATIONS*, **2016**, *7*, 12641. Efficient and selective N-alkylation of amines with alcohols catalysed by manganese pincer complexes.

26. Elangovan S, Topf C, Fischer S, Jiao H, Spannenberg A, Baumann W, Ludwig R, Junge K, **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, **2016**, *138*, 8809-8814. Selective Catalytic Hydrogenations of Nitriles, Ketones, and Aldehydes by Well-Defined Manganese Pincer Complexes.

27. Elangovan S, Wendt B, Topf C, Bachmann S, Scalone M, Spannenberg A, Jiao H, Baumann W, Junge K, **Beller M** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2016**, *358*, 820-825. Improved Second Generation Iron Pincer Complexes for Effective Ester Hydrogenation.

28. Feng J-B, **Wu X-F** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2016**, *14*, 6951-6954. A general iodine-mediated synthesis of primary sulfonamides from thiols and aqueous ammonia.

29. Feng J-B, **Wu X-F** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2016**, *358*, 2179-2185. Potassium *tert*-Butoxide-Promoted Synthesis of 1-Aminoquinolines from 2-Methylbenzotrioles and Benzotrioles under Catalyst-Free Conditions.

30. Feng J-B, **Wu X-F** *CHEMISTRYOPEN*, **2016**, *5*, 315-318. Synthesis of β -Hydroxysulfides from Thiophenols and Disulfides with *tert*-Butyl Hydroperoxide as the Oxidant and Reactant.

31. Formenti D, Topf C, Junge K, Ragaini F, **Beller M** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2016**, *6*, 4473-4477. Fe₃O₄/NGr@C- and Co-Co₃O₄/NGr@C-catalysed hydrogenation of nitroarenes under mild conditions.

32. He L, Weniger F, Neumann H, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2016**, *55*, 12582-12594. Synthesis, Characterization, and Application of Metal Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Carbon: Catalysis beyond Electrochemistry.

33. **Jiao H**, Junge K, Alberico E, Beller M *JOURNAL OF COMPUTATIONAL CHEMISTRY*, **2016**, *37*, 168-176. A Comparative Computationally Study about the Defined M(II) Pincer Hydrogenation Catalysts (M = Fe, Ru, Os).

34. Jiang L-B, Li R, Li H-P, Qi X, **Wu X-F** *CHEMCATCHEM*, **2016**, *8*, 1788-1791. Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Aryl Formates under Mild Conditions.

35. Jiang L-B, Qi X, **Wu X-F** *TETRAHEDRON LETTERS*, **2016**, *57*, 3368-3370. Benzene-1,3,5-triyl triformate (TFBen): a convenient, efficient, and non-reacting CO source in carbonylation reactions.

36. Lange S, Elangovan S, Cordes C, Spannenberg A, Jiao H, Junge H, Bachmann S, Scalone M, Topf C, Junge K, **Beller M** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2016**, *6*, 4768-4772. Selective catalytic hydrogenation of nitriles to primary amines using iron pincer complexes.

37. Lennox AJJ, Bartels P, Pohl M-M, Junge H, **Beller M** *JOURNAL OF CATALYSIS*, **2016**, *340*, 177-183. *In situ* photodeposition of copper nanoparticles on TiO₂: Novel catalysts with facile light-induced redox cycling.

38. Lennox AJJ, Fischer S, Jurrat M, Luo S-P, Rockstroh N, Junge H, Ludwig R, **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 1233-1238. Copper-Based Photosensitizers in Water Reduction: A More Efficient *In Situ* Formed System and Improved Mechanistic Understanding.

39. Li C-L, Qi X, **Wu X-F** *CHEMISTRYSELECT*, **2016**, *1*, 1702-1704. Palladium-Catalyzed Hydroxycarbonylation of Aryl Halides with the *in-situ* Generation of CO and H₂O.

40. Li H, Dong K, Jiao H, Neumann H, Jackstell R, **Beller M** *NATURE CHEMISTRY*, **2016**, *8*, 1159-1166. The scope and mechanism of palladium-catalysed Markovnikov alkoxy-carbonylation of alkenes.

41. Li H, Fang X, Jackstell R, Neumann H, **Beller M** *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2016**, *52*, 7142-7145. Palladium-catalysed hydroamidocarbonylation of 1,3-dienes.

42. Li H, Neumann H, **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 10050-10056. Palladium-Catalyzed Aminocarbonylation of Allylic Alcohols.

43. Li Y, Dong K, Zhu F, Wang Z, **Wu X-F** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2016**, *55*, 7227-7230. Copper-Catalyzed Carbonylative Coupling of Cycloalkanes and Amides.

44. Li Y, Zhu F, Wang Z, **Wu X-F** *CHEMISTRY – AN ASIAN JOURNAL*, **2016**, *11*, 3503-3507. Synthesis of Thioethers and Thioesters with Alkyl Arylsulfonates as the Sulfenylation Agent under Metal-Free Conditions.

45. Liu J, Kubis C, Franke R, Jackstell R, **Beller M** *ACS CATALYSIS*, **2016**, *6*, 907-912. From Internal Olefins to Linear Amines: Ruthenium-Catalyzed Domino Water-Gas Shift/Hydroaminomethylation Sequence.

46. Liu J, Li H, Spannenberg A, Franke R, Jackstell R, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2016**, *55*, 13544-13548. Selective Palladium-Catalyzed Aminocarbonylation of Olefins to Branched Amides.

47. Liu S, **Li Y-W**, Wang J, **Jiao H** *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, **2016**, *120*, 19265-19270. Mechanisms of H₂O and CO₂ Formation from Surface Oxygen Reduction on Co(0001).

48. Liu S, **Li Y-W**, Wang J, **Jiao H** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2016**, *6*, 8336-8343. Mechanisms of H- and OH-assisted CO activation as well as C-C coupling on the flat Co(0001) surface - revisited.

49. **Liu W, Beck J**, Schmidt LC, Roof C, Pews-Davtyan A, Ruetgen BC, Hammer S, Willenbrock S, Sekora A, Rofls A, Beller M, Brenig B, Nolte I, Junghans

C, **Schuetz E, Escobar HM** *ONCOTARGET*, **2016**, *7*, 35379-35389. Characterization of the novel indolylmaleimides' PDA-66 and PDA-377 effect on canine lymphoma cells.

50. **Luo S-P**, Chen N-Y, Sun Y-Y, Xia L-M, Wu Z-C, Junge H, Beller M, **Wu Q-A** *DYES AND PIGMENTS*, **2016**, *134*, 580-585. Heteroleptic copper(I) photosensitizers of dibenzo[b,j]-1,10-phenanthroline derivatives driven hydrogen generation from water reduction.

51. Mellmann D, Sponholz P, Junge H, **Beller M** *CHEMICAL SOCIETY REVIEWS*, **2016**, *45*, 3954-3988. Formic acid as a hydrogen storage material - development of homogeneous catalysts for selective hydrogen release.

52. Meng Y, Liu X-W, Huo C-F, Guo W-P, Cao D-B, Peng Q, Dearden A, Ganze X, Yang Y, Wang J, Jiao H, **Li Y, Wen X-D** *JOURNAL OF CHEMICAL THEORY AND COMPUTATION*, **2016**, *12*, 5132-5144. When Density Functional Approximations Meet Iron Oxides.

53. Natte K, Jagadeesh RV, He L, Rabeah J, Chen J, Taeschler C, Ellinger S, Zaragoza F, Neumann H, Brueckner A, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2016**, *55*, 2782-2786. Palladium-Catalyzed Trifluoromethylation of (Hetero)Arenes with CF₃Br.

54. Natte K, Jagadeesh RV, Sharif M, Neumann H, **Beller M** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2016**, *14*, 3356-3359. Synthesis of nitriles from amines using nanoscale Co₃O₄-based catalysts via sustainable aerobic oxidation.

55. Nisa RU, Sugheer Z, Hashmi MA, Sharif M, Gilani MA, Ludwig R, Mahmood T, Iqbal J, **Ayub K** *POLYHEDRON*, **2016**, *112*, 34-42. Theoretical mechanistic investigation of zinc(II) catalyzed oxidative amidation of benzyl alcohols with amines.

56. Peña-López M, Neumann H, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2016**, *55*, 7826-7830. (Enantio)selective Hydrogen Auto-transfer: Ruthenium-Catalyzed Synthesis of Oxazolidin-2-ones from Urea and Diols.

57. Peña-López M, Neumann H, **Beller M** *CHEMSUSCHEM*, **2016**, *9*, 2233-2238. Iron-Catalyzed Reaction of Urea with Alcohols and Amines: A Safe Alternative for the Synthesis of Primary Carbamates.

58. Peña-López M, Neumann H, **Beller M** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2016**, *2016*, 3721-3727. Iron-Catalyzed Synthesis of Five-Membered Cyclic Carbonates from Vicinal Diols: Urea as Sustainable Carbonylation Agent.

59. Peña-López M, Piehl P, Elangovan S, Neumann H, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2016**, *55*, 14967-14971. Manganese-Catalyzed Hydrogen-Autotransfer C-C Bond Formation: α -Alkylation of Ketones with Primary Alcohols.

60. Peng J-B, Qi X, **Wu X-F** *CHEMSUSCHEM*, **2016**, *9*, 2279-2283. Visible Light-Induced Carbonylation Reactions with Organic Dyes as the Photosensitizers.

61. Pews-Davtyan A, Jackstell R, Spannenberg A, **Beller M** *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2016**, *52*, 7568-7571. Zwitterionic phosphonium ligands: synthesis, characterization and application in telomerization of 1,3-butadiene.

62. Pisiewicz S, Formenti D, Surkus A-E, Pohl M-M, Radnik J, Junge K, Topf C, Bachmann S, Scalone M, **Beller M** *CHEMCATCHEM*, **2016**, *8*, 129-134. Synthesis of Nickel Nanoparticles with N-Doped Graphene Shells for Catalytic Reduction Reactions.

63. Qi X, Jiang L-B, **Wu X-F** *TETRAHEDRON LETTERS*, **2016**, *57*, 1706-1710. Manganese-catalyzed Sonogashira coupling of aryl iodides.

64. Qi X, Li C-L, Jiang L-B, Zhang W-Q, **Wu X-F** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2016**, *6*, 3099-3107. Palladium-catalyzed alkoxy-carbonylation of aryl halides with phenols employing formic acid as the CO source.

65. Qi X, Li C-L, **Wu X-F** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 5835-5838. A Convenient Palladium-Catalyzed Reductive Carbonylation of Aryl Iodides with Dual Role of Formic Acid.

66. Qi X, Li H-P, **Wu X-F** *CHEMISTRY – AN ASIAN JOURNAL*, **2016**, *11*, 2453-2457. A Convenient Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Benzofuran-2(3H)-ones with Formic Acid as the CO Source.

67. Qi X, Li R, **Wu X-F** *RSC ADVANCES*, **2016**, *6*, 62810-62813. Selective palladium-catalyzed carbonylative synthesis of aurones with formic acid as the CO source.

68. Qi X-X, Song Z-Z, Gong J-L, Fang Z-Y, **Wu X-F** *CHINESE CHEMICAL LETTERS*, **2016**, *27*, 21-24. Synthesis of quinoxalones from o-aminobenzamides and benzyl amines under metal-free conditions.

69. Rosas-Hernandez A, Alsabeh PG, Barsch E, Junge H, Ludwig R, **Beller M** *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2016**, *52*, 8393-8396. Highly active and selective photochemical reduction of CO₂ to CO using molecular-defined cyclopentadienone iron complexes.

70. Schirmer M-L, Adomeit S, Spannenberg A, **Werner T** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 2458-2465. Novel Base-Free Catalytic Wittig Reaction for the Synthesis of Highly Functionalized Alkenes.

71. Schirmer M-L, Jopp S, Holz J, Spannenberg A, **Werner T** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2016**, *358*, 26-29. Organocatalyzed Reduction of Tertiary Phosphine Oxides.

72. Schirmer M-L, Spannenberg A, **Werner T** *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION C: STRUCTURAL CHEMISTRY*, **2016**, *72*, 504-508. Highly functionalized alkenes produced from base-free organocatalytic Wittig reactions: (*E*)-3-benzylidenepyrrolidine-2,5-dione, (*E*)-3-benzylidene-1-methylpyrrolidine-2,5-dione and (*E*)-3-benzylidene-1-tert-butylpyrrolidine-2,5-dione.

73. Shen C, Li W, Yin H, Spannenberg A, Skrydstrup T, **Wu X-F** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2016**, *358*, 466-479. Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of 2,3-Disubstituted Chromones.

74. Shen C, Spannenberg A, **Wu X-F** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONALE EDITION*, **2016**, *55*, 5067-5070. Palladium-Catalyzed Carbonylative Four-Component Synthesis of Thiochromenones: The Advantages of a Reagent Capsule.

75. Shen C, **Wu X-F** *SYNLETT*, **2016**, *27*, 1269-1273. Selective Preparation of Xanthenes from 2-Bromofluorobenzenes and Salicylaldehydes via Palladium-Catalyzed Acylation-S_NAr Approach.

76. Shi Y, Yang Y, Li Y-W, **Jiao H** *APPLIED CATALYSIS A: GENERAL*, **2016**, *524*, 223-236. Activation mechanisms of H₂, O₂, H₂O, CO₂, CO, CH₄ and C₂H₄ on metallic Mo₂C(001) as well as Mo/C terminated Mo₂C(101) from density functional theory computations.

77. Shi Y, Yang Y, Li Y-W, **Jiao H** *ACS CATALYSIS*, **2016**, *6*, 6790-6803. Mechanisms of Mo₂C(101)-Catalyzed Furfural Selective Hydrodeoxygenation to 2-Methylfuran from Computation.

78. Shi Y, Yang Y, Li Y-W, **Jiao H** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2016**, *6*, 4923-4936. Theoretical study about Mo₂C(101)-catalyzed hydrodeoxygenation of butyric acid to butane for biomass conversion.

79. Stouten SC, Noel T, Wang Q, Beller M, **Hessel V** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2016**, *6*, 4712-4717. Continuous ruthenium-catalyzed methoxy-carbonylation with supercritical carbon dioxide.

80. Sun Y-Y, Wang H, Chen N-Y, Lennox AJJ, Friedrich A, Xia L-M, **Lochbrunner S**, Junge H, **Beller M**, **Zhou S**, **Luo S-P** *CHEMCATCHEM*, **2016**, *8*, 2340-2344. Efficient Photocatalytic Water Reduction Using In Situ Generated Knölker's Iron Complexes.

81. Tenhumberg N, Buettner H, Schaeffner B, Kruse D, Blumenstein M, **Werner T** *GREEN CHEMISTRY*, **2016**, *18*, 3775-3788. Cooperative catalyst system for the synthesis of oleochemical cyclic carbonates from CO₂ and renewables.

82. **Tschierlei S**, Neubauer A, Rockstroh N, Karnahl M, Schwarzbach P, Junge H, **Beller M**, **Lochbrunner S** *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, **2016**, *18*, 10682-10687. Ultrafast excited state dynamics of iridium(III) complexes and their changes upon immobilisation onto titanium dioxide layers.

83. Wang T, Tian X, Yang Y, Li Y-W, Wang J, Beller M, **Jiao H** *CATALYSIS TODAY*, **2016**, *261*, 82-92. Co-adsorption and mutual interaction of mCO + mH₂ on the Fe(1 1 0) and Fe(1 1 1) surfaces.

84. Wang T, Tian X, Yang Y, Li Y-W, Wang J, Beller M, **Jiao H** *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, **2016**, *120*, 2846-2854. Coverage-Dependent N₂ Adsorption and Its Modification of Iron Surfaces Structures.

85. Wang T, Tian X, Yang Y, Li Y-W, Wang J, Beller M, **Jiao H** *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, **2016**, *18*, 6005-6012. Structures of seven molybdenum surfaces and their coverage dependent hydrogen adsorption.

86. Wang T, Tian X, Yang Y, Li Y-W, Wang J, Beller M, **Jiao H** *SURFACE SCIENCE*, **2016**, *651*, 195-202. Surface morphology of orthorhombic Mo₂C catalyst and high coverage hydrogen adsorption.

87. Wei Z, Chen Y-Y, Li J, Guo W, Wang S, Dong M, Qin Z, Wang J, **Jiao H**, **Fan W** *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, **2016**, *120*, 6075-6087. Stability and Reactivity of Intermediates of Methanol Related Reactions and C-C Bond Formation over H-ZSM-5 Acidic Catalyst: A Computational Analysis.

88. Wang Z, Li Y, Zhu F, **Wu X-F** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2016**, *358*, 2855-2859. Palladium-Catalyzed Oxidative Carbonylation of Aromatic C-H Bonds with Alcohols using Molybdenum Hexacarbonyl as the Carbon Monoxide Source.

89. **Wu X-F** *RSC ADVANCES*, **2016**, *6*, 83831-83837. Palladium-catalyzed carbonylative transformation of aryl chlorides and aryl tosylates.

90. **Wu X-F**, Natte K *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2016**, *358*, 336-352. The Applications of Dimethyl Sulfoxide as Reagent in Organic Synthesis.

91. Zhang J, Wang T, Pohl D, Rellinghaus B, Dong R, Liu S, Zhuang X, **Feng X** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONALE EDITION*, **2016**, *55*, 6702-6707. Interface Engineering of MoS₂/Ni₃S₂ Heterostructures for Highly Enhanced Electrochemical Overall-Water-Splitting Activity.

92. Zhao S, Liu X-W, **Huo C-F**, Wen X-D, Guo W, Cao D, Yang Y, **Li Y-W**, Wang J, **Jiao H** *CATALYSIS TODAY*, **2016**, *261*, 93-100. Morphology control of K₂O promoter on Hägg carbide (X-Fe₃C₂) under Fischer-Tropsch synthesis condition.

93. Zheng L, Liu X, Meng Y, Zhou Y, Guo W, Peng Q, Yang Y, Jiao H, Li Y-W, **Wen X-D** *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS (PCCP)*, **2016**, *18*, 32944-32951. How far away are iron carbide clusters from the bulk?

94. Zhu F, Li Y, Wang Z, Orru RVA, Maes BUW, **Wu X-F** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 7743-7746. Palladium-Catalyzed Construction of Amidines from Arylboronic Acids under Oxidative Conditions.

95. Zhu F, Li Y, Wang Z, **Wu X-F** *CHEMCATCHEM*, **2016**, *8*, 3710-3713. An Efficient Rhodium-Catalyzed Carbonylative Annulation of Internal Alkynes and Anilines To Produce Maleimides.

96. Zhu F, Li Y, Wang Z, **Wu X-F** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2016**, *6*, 2905-2909. Highly efficient synthesis of flavones via Pd/C-catalyzed cyclocarbonylation of 2-iodophenol with terminal acetylenes.

97. Zhu F, Li Y, Wang Z, **Wu X-F** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONALE EDITION*, **2016**, *55*, 14151-14154. Iridium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Chromenones from Simple Phenols and Internal Alkynes at Atmospheric Pressure.

98. Zhu F, Li Y, Wang Z, **Wu X-F** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2016**, *358*, 3350-3354. Iridium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Halogen-Containing Quinolin-2(1H)-ones from Internal Alkynes and Simple Anilines.

99. Zhu F, **Yang G**, **Zhou S**, **Wu X-F** *RSC ADVANCES*, **2016**, *6*, 57070-57074. Palladium-catalyzed carbonylative coupling of aryl iodides with an organocopper reagent: a straightforward procedure for the synthesis of aryl trifluoromethyl ketones.

100. Zicarelli I, Neumann H, Kreyenschulte C, **Gabriele B**, **Beller M** *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2016**, *52*, 12729-12732. Pd-Supported on N-doped carbon: improved heterogeneous catalyst for base-free alkoxy-carbonylation of aryl iodides.

101. **Al-Fateh AS**, Fakeeha AH, Ibrahim AA, Khan WU, Atia H, Eckelt R, Chowdhury B *JOURNAL OF THE CHINESE CHEMICAL SOCIETY*, **2016**, *63*, 205-212. Iron Oxide Supported on Al₂O₃ Catalyst for Methane Decomposition Reaction: Effect of MgO Additive and Calcination Temperature.

102. **Alshammari A**, Kalevaru VN in *CATALYTIC APPLICATION OF NANO-GOLD CATALYSTS*, edited by Mishra NK, InTechOpen, Seoul, **2016**, 57-81. Supported Gold Nanoparticles as Promising Catalysts.

103. Alshammari A, Kalevaru VN, Bagabas A, Martin A in *PETROCHEMICAL CATALYST MATERIALS, PROCESSES, AND EMERGING TECHNOLOGIES*, edited by Al-Megren H and Xiao T, IGI Global, **2016**, 82-115. Production of Ethylene and Its Commercial Importance in the Global Market.

104. **Alshammari A**, **Kalevaru VN**, Martin A in *GREEN NANOTECHNOLOGY - OVERVIEW AND FURTHER PROSPECTS*, edited by Larramendy M, InTechOpen, Croatia, **2016**, 1-34. Catalytic Application of Nano-Gold Catalysts.

105. **Alshammari A**, Kalevaru VN, **Martin A** *CATALYSTS*, **2016**, *6*, 97/1-97/24. Bimetallic Catalysts Containing Gold and Palladium for Environmentally Important Reactions.

106. Armbruster U, Huynh TM, Martin A *DGMK-TAGUNGSBERICHT "KONVERSION VON BIOMASSEN"*, **2016**, *2*, 47-55. Upgrading of Pyrolysis Oil over Supported Ni/Co Catalysts and Subsequent co-Processing with Atmospheric Residue at FCC Conditions.

107. **Gómez-Villarraga F**, Radnik J, Martin A, Koeckritz A *JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH*, **2016**, *18*, 1-18. Synergistic effect in the oxidation of benzyl alcohol using citrate-stabilized gold bimetallic nanoparticles supported on alumina.

108. **Huynh TM**, Armbruster U, Atia H, Bentrup U, Phan BMQ, Eckelt R, Nguyen LH, Nguyen DA, **Martin A** *REACTION CHEMISTRY & ENGINEERING*, **2016**, *1*, 239-251. Upgrading of bio-oil and subsequent co-processing under FCC conditions for fuel production.

109. **Huynh TM**, Armbruster U, Kreyenschulte C, Nguyen L, Phan BMQ, Nguyen DA, **Martin A** *CATALYSTS*, **2016**, *6*, 176. Understanding the Performance and Stability of Supported Ni-Co-Based Catalysts in Phenol HDO.

110. Huynh TM, Armbruster U, Martin A in *CHEMICALS AND FUELS FROM BIO-BASED BUILDING BLOCKS*, edited by Cavan F, Albonetti S, Basile F, and Gandin A, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2016**, 403-430. Deoxygenation of Liquid and Liquefied Biomass.

111. Kale SS, Armbruster U, Eckelt R, Bentrup U, Umbarkar SB, Dongare MK, **Martin A** *APPLIED CATALYSIS A: GENERAL*, **2016**, *527*, 9-18. Understanding the role of Keggin type heteropolyacid catalysts for glycerol acetylation using toluene as an entrainer.

112. **Kalevaru VN**, Dhachapally N, **Martin A** *CATALYSTS*, **2016**, *6*, 10. Catalytic Performance of Lanthanum Vanadate Catalysts in Ammoxidation of 2-Methylpyrazine.

113. Kannapu HPR, Neeli CKP, Rama Rao KS, Kalevaru VN, **Martin A**, **Burri DR** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2016**, *6*, 5494-5503. Unusual effect of cobalt on Cu-MgO catalyst for the synthesis of γ -butyrolactone and aniline via coupling reaction.

114. **Koeckritz A** in *LIQUID PHASE AEROBIC OXIDATION CATALYSIS: INDUSTRIAL APPLICATIONS AND ACADEMIC PERSPECTIVES*, edited by Stahl Shannon S and Alsters Paul L, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2016**, 331-348. Azelaic Acid from Vegetable Feedstock via Oxidative Cleavage with Ozone or Oxygen.

115. **Mahmoud SA**, Atia H, Bendary SH *SOLAR ENERGY*, **2016**, *134*, 452-460. Synthesis of a high efficiency novel working electrode scandium/HOMBIKAT in dye-sensitized solar cells.

116. **Martin A** *CATALYSTS*, **2016**, *6*, 118. Zeolite Catalysis.

117. **Martin A**, Tuerks D, Mena H, Armbruster U *JOURNAL OF ENERGY CHALLENGES AND MECHANICS*, **2016**, *3*, 25-30. Hydrogenation of Carbon Dioxide to Synthetic Natural Gas: Impact of Catalyst Bed Arrangement.

118. Martin A, Kalevaru VN, Radnik J in *PETROCHEMICAL CATALYST MATERIALS, PROCESSES, AND EMERGING TECHNOLOGIES*, edited by Al-Megren H and Xiao T, IGI Global, **2016**, 53-81. Palladium in Heterogeneous Oxidation Catalysis.

119. Polyakov M, Schaeffner B, Kruse D, Martin A, **Koeckritz A** *TETRAHEDRON LETTERS*, **2016**, *57*, 964-968. Epoxide and cyclic carbonate with diisononyl succinate backbone as phthalate-free plasticizers.

120. Qiao A, Kalevaru VN, Radnik J, **Martin A** *CATALYSIS TODAY*, **2016**, *264*, 144-151. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Ni-Nb-M-O catalysts: Effect of promoter metal and CO₂-admixture on the performance.

121. **Rhimi B**, Mhamdi M, Ghorbel A, Kalevaru VN, Martin A, Perez-Cadenas M, Guerrero-Ruiz A *JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL*, **2016**, *416*, 127-139. Ammoxidation of ethylene to acetonitrile over vanadium and molybdenum supported zeolite catalysts prepared by solid-state ion exchange.

122. **Rhimi B**, Mhamdi M, Kalevaru VN, Martin A *RSC ADVANCES*, **2016**, *6*, 65866-65878. Synergy between vanadium and molybdenum in bimetallic ZSM-5 supported catalysts for ethylene ammoxidation.

123. **Vu XH**, Armbruster U, **Martin A** *CATALYSTS*, **2016**, *6*, 183. Micro/Mesoporous Zeolitic Composites: Recent Developments in Synthesis and Catalytic Applications.

124. **Vu XH**, Nguyen S, Dang TT, Phan MQB, Nguyen AD, Hunger M, Armbruster U, Martin A *PETROVIETNAM JOURNAL*, **2016**, *6*, 42-49. Production of Green Gasoline and Light Olefins by Cracking of Triglyceride-rich Biomass over Nano-ZSM-5/SBA-15 analog Composites with variable Si/Al Ratios.

125. Wallis P, Wohlrab S, Kalevaru VN, Frank M, **Martin A** *CATALYSIS TODAY*, **2016**, *278*, Part 1, 120-126. Impact of support pore structure and morphology on catalyst performance of VO_x/SBA-15 for selective methane oxidation.

126. Cargnello M, Montini T, Smolin SY, Priebe JB, Delgado Jaén JJ, Doan-Nguyen VVT, McKay IS, Schwalbe JA, Pohl M-M, Gordon TR, Lu Y, Baxter JB, Brueckner A, Fornasiero P, **Murray CB** *PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES*, **2016**, *113*, 3966-3971. Engineering Titania Nanostructure to Tune and Improve Its Photocatalytic Activity.

127. Dai X, Rabeah J, Yuan H, **Brueckner A**, Cui X, **Shi F** *CHEMSUSCHEM*, **2016**, *9*, 3133-3138. Glycerol as a Building Block for Prochiral Aminoketone, N-Formamide, and N-Methyl Amine Synthesis.

128. Engeldinger J, Radnik J, Kreyenschulte C, Devred F, Gaigneaux EM, Fischer A, Zanthoff H-W, **Bentrup U** *CHEMCATCHEM*, **2016**, *8*, 976-983. Probing the Structural Changes and Redox Behavior of Mixed Molybdate Catalysts under Ammoxidation Conditions: An Operando Raman Spectroscopy Study.

129. Habenicht SH, Schramm S, Fischer S, Sachse T, Herrmann-Westendorf F, Bellmann A, Dietzek B, **Presselt M**, Weiß D, **Beckert R**, Goerls H *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY C*, **2016**, *4*, 958-971. Tuning the polarity and surface activity of hydroxythiazoles - extending the applicability of highly fluorescent self-assembling chromophores to supra-molecular photonic structures.

130. Heyl D, Rodemerck U, **Bentrup U** *ACS CATALYSIS*, **2016**, *6*, 6275-6284. Mechanistic Study of Low-Temperature CO₂ Hydrogenation over Modified Rh/Al₂O₃ Catalysts.

131. Indra A, Menezes PW, Kailasam K, Hollmann D, Schroeder M, Thomas A, Brueckner A, **Driess M** *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2016**, *52*, 104-107. Nickel as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution on graphitic-carbon nitride (sg-CN): what is the nature of the active species?

132. **Rabeah J**, Radnik J, Briois V, Maschmeyer D, Stochniol G, Peitz S, Reeker H, La Fontaine C, **Brueckner A** *ACS CATALYSIS*, **2016**, *6*, 8224-8228. Tracing Active Sites in Supported Ni Catalysts during Butene Oligomerization by Operando Spectroscopy under Pressure.

133. Rautenberg C, **Bentrup U** *GIT LABOR-FACHZEITSCHRIFT*, **2016**, *6*, 32-34. Kopplung von thermischer und massenspektrometrischer Analyse. Ein nützliches Werkzeug bei der Katalysatorpräparation.

134. Rodrigues C, Delolo FG, Ferreira LM, da S. Maia PJ, Deflon VM, Rabeah J, Brueckner A, Norinder J, Boerner A, **Bogado AL**, **Batista AA** *JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE*, **2016**, *1111*, 84-89. Ruthenium(III)/phosphine/pyridine complexes applied in the hydrogenation reactions of polar and apolar double bonds.

135. Rueger J, Timmermann C, Villinger A, Hinz A, Hollmann D, **Seidel WW** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 11191-11195. Minimalistic Dipeptide Ligands: An α -S,N-Donor-Substituted Alkyne as Effective Intermetallic Conjugation Linker.

136. Vuong TH, Radnik J, Schneider M, Atia H, Armbruster U, **Brueckner A** *CATALYSIS COMMUNICATIONS*, **2016**, *84*, 171-174. Effect of support synthesis methods on structure and performance of VO_x/CeO₂ catalysts in low-temperature NH₃-SCR of NO.

137. Vuong TH, Radnik J, Kondratenko EV, Schneider M, Armbruster U, **Brueckner A** *APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL*, **2016**, *197*, 159-167. Structure-reactivity relationships in VO_x/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts used for low-temperature NH₃-SCR of NO.

138. Widmann D, Krautsieder A, Walter P, Brueckner A, **Behm RJ** *ACS CATALYSIS*, **2016**, *6*, 5005-5011. How Temperature Affects the Mechanism of CO Oxidation on Au/TiO₂: A Combined EPR and TAP Reactor Study of the Reactive Removal of TiO₂ Surface Lattice Oxygen in Au/TiO₂ by CO.

139. Yue C, Liu C, Mezari B, Brueckner A, Pidko EA, Rigutto MS, **Hensen EJM** *APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL*, **2016**, *191*, 62-75. The nature of strong Brønsted acidity of Ni-SMM clay.

140. Armenise N, Tahir N, Eisnick NNHM, Denis M, Jaeger M, de Vries JG, Witte MD, **Minnaard AJ** *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2016**, *52*, 2189-2191. Deuteration enhances catalyst lifetime in palladium-catalyzed alcohol oxidation.

141. Baramov T, Loos P, **Hassfeld J**, Alex H, Beller M, Stemmler T, Meier G, Gottfried M, **Roggan S** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2016**, *358*, 2903-2911. Encapsulated Cobalt Oxide on Carbon Nanotube Support as Catalyst for Selective Continuous Hydrogenation of the Showcase Substrate 1-Iodo-4-nitrobenzene.

142. Bonrath W, Castellijns AMCF, de Vries JG, Guit RPM, Schuetz J, Sereinig N, Vaessen HWLM *CATALYSIS LETTERS*, **2016**, *146*, 28-34. Gas Phase Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone.

143. Deuss PJ, Lahive CW, Lancefield CS, Westwood NJ, Kamer PCJ, **Barta K**, **de Vries JG** *CHEMSUSCHEM*, **2016**, *9*, 2974-2981. Metal Triflates for the Production of Aromatics from Lignin.

144. **de Vries JG** *THE CHEMICAL RECORD*, **2016**, *16*, 2783-2796. Catalytic Conversion of Renewable Resources into Bulk and Fine Chemicals.

145. Eijsink LE, Perdriau SCP, de Vries JG, **Otten E** *DALTON TRANSACTIONS*, **2016**, *45*, 16033-16039. Metal-ligand cooperative activation of nitriles by a ruthenium complex with a de-aromatized PNN pincer ligand.

146. Gajewski P, Gonzalez-de-Castro A, Renom-Carrasco M, Piarulli U, Genari C, de Vries JG, Lefort L, **Pignataro L** *CHEMCATCHEM*, **2016**, *8*, 3431-3435. Expanding the Catalytic Scope of (Cyclopentadienone)iron Complexes to the Hydrogenation of Activated Esters to Alcohols.

147. **Goicoechea S**, Kraleva E, Sokolov S, Schneider M, Pohl M-M, Kockmann N, Ehrich H *APPLIED CATALYSIS A: GENERAL*, **2016**, *514*, 182-191. Support effect on structure and performance of Co and Ni catalysts for steam reforming of acetic acid.

148. Huebner S, **de Vries JG**, **Farina V** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2016**, *358*, 3-25. Why Does Industry Not Use Immobilized Transition Metal Complexes as Catalysts?

149. **Kraleva E**, Goicoechea S, Ehrich H *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2016**, *6*, 4159-4167. Syngas production by catalytic reforming of renewables for power generation in solid oxide fuel cells.

150. Lahive CW, Deuss PJ, Lancefield CS, Sun Z, Cordes DB, Young CM, Tran F, Slawin AMZ, de Vries JG, Kamer PCJ, **Westwood NJ**, **Barta K** *JOURNAL OF*



THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, **2016**, 138, 8900-8911. Advanced Model Compounds for Understanding Acid-Catalyzed Lignin Depolymerization: Identification of Renewable Aromatics and a Lignin-Derived Solvent.

151. Loos P, Alex H, **Hassfeld J**, Lovis K, Platzeck J, Steinfeldt N, Huebner S *ORGANIC PROCESS RESEARCH & DEVELOPMENT*, **2016**, *20*, 452-464. Selective Hydrogenation of Halogenated Nitroaromatics to Haloanilines in Batch and Flow.

152. Pasel J, Wohlrab S, Krefst S, Rotov M, Loehken K, Peters R, Stolten D *JOURNAL OF POWER SOURCES*, **2016**, *325*, 51-63. Routes for deactivation of different autothermal reforming catalysts.

153. Renom-Carrasco M, Gajewski P, Pignataro L, de Vries JG, Piarulli U, Genari C, **Lefort L** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 9528-9532. Asymmetric Hydrogenation of 3-Substituted Pyridinium Salts.

154. Renom-Carrasco M, Gajewski P, Pignataro L, de Vries JG, Piarulli U, Genari C, **Lefort L** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2016**, *358*, 515-519. Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones with Modified Grubbs Metathesis Catalysts: On the Way to a Tandem Process.

155. Renom-Carrasco M, Gajewski P, Pignataro L, de Vries JG, Piarulli U, Genari C, **Lefort L** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2016**, *358*, 2589-2593. A Mixed Ligand Approach for the Asymmetric Hydrogenation of 2-Substituted Pyridinium Salts.

156. Rodrigues CP, Kraleva E, Ehrich H, **Noronha FB** *CATALYSIS TODAY*, **2016**, *273*, 12-24. Structured Reactors as an Alternative to Fixed-bed Reactors: Influence of catalyst preparation methodology on the partial oxidation of ethanol.

157. Scott M, Deuss PJ, de Vries JG, **Prechtl MHG**, **Barta K** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2016**, *6*, 1882-1891. New insights into the catalytic cleavage of the lignin β -O-4 linkage in multifunctional ionic liquid media.

158. Sonneck M, Spannenberg A, Wohlrab S, **Peppel T** *CRYSTALS*, **2016**, *6*, 66. Synthesis and Molecular Structures of the Lowest Melting Odd- and Even-Numbered α,β -Unsaturated Carboxylic Acids—(E)-Hept-2-Enoic Acid and (E)-Oct-2-Enoic Acid.

159. Ahlers SJ, Pohl MM, Holena M, Linke D, **Kondratenko EV** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2016**, *6*, 2171-2180. Direct propanol synthesis from CO₂, C₂H₄, and H₂ over Cs-Au/TiO₂ rutile: effect of promoter loading, temperature and feed composition.

160. Anshits AG, Bayukov OA, Kondratenko EV, Anshits NN, Pletnev ON, Rabchevskii EV, Solovyov LA *APPLIED CATALYSIS A: GENERAL*, **2016**, *524*, 192-199. Catalytic properties and nature of active centers of ferrospheres in oxidative coupling of methane.

161. Bychkov VY, Tulenin YP, Slinko MM, Khudorozhkov AK, Bukhtiyarov VI, Sokolov S, Korchak VN *APPLIED CATALYSIS A: GENERAL*, **2016**, *522*, 40-44. Self-oscillations during methane oxidation over Pd/Al₂O₃: Variations of Pd oxidation state and their effect on Pd catalytic activity.

162. Bychkov VY, Tulenin YP, Slinko MM, Khudorozhkov AK, Bukhtiyarov VI, Sokolov S, Korchak VN *CATALYSIS COMMUNICATIONS*, **2016**, *77*, 103-107. Self-oscillations of methane oxidation rate over Pd/Al₂O₃ catalysts: Role of Pd particle size.

163. Fait MJG, Moukhina E, Feist M, Lunk H-J *THERMOCHIMICA ACTA*, **2016**, *637*, 38-50. Thermal decomposition of ammonium paratungstate tetrahydrate: New insights by a combined thermal and kinetic analysis.

164. Fait MJG, Radnik J, Lunk H-J *THERMOCHIMICA ACTA*, **2016**, *633*, 77-81. Surface tungsten reduction during thermal decomposition of ammonium paratungstate tetrahydrate in oxidising atmosphere: A paradox?

165. Kondratenko EV, Rodemerck U in *PEROVSKITES AND RELATED MIXED OXIDES*, edited by Granger P, Parvulescu VI, Parvulescu VI and Prellier W, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2016**, 517-538. Recent Progress in Oxidative Conversion of Methane to Value-Added Products.

166. Mavlyankariev SA, Ahlers SJ, Kondratenko VA, Linke D, **Kondratenko EV** *ACS CATALYSIS*, **2016**, *6*, 3317-3325. Effect of Support and Promoter on Activity and Selectivity of Gold Nanoparticles in Propanol Synthesis from CO₂, C₂H₄, and H₂.

167. Otroshchenko T, Radnik J, Schneider M, Rodemerck U, Linke D, **Kondratenko EV** *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2016**, *52*, 8164-8167. Bulk binary ZrO₂-based oxides as highly active alternative-type catalysts for non-oxidative isobutane dehydrogenation.

168. Reining S, **Kondratenko EV**, Bentrup U, Radnik J, Kalevaru VN, **Martin A** *CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2016**, *6*, 6011-6021. Nature of surface carbon species and pathways of their formation in the heterogeneously catalysed acetoxylation of toluene.

169. Reining S, **Kondratenko EV**, Kalevaru NV, Martin A *ACS CATALYSIS*, **2016**, *6*, 4621-4629. Steady-State and Transient Kinetic Studies of the Acetoxylation of Toluene over Pd-Sb/TiO₂.

170. Rodemerck U, Kondratenko EV, Otroshchenko T, Linke D *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2016**, *52*, 12222-12225. Unexpectedly high activity of bare alumina for non-oxidative isobutane dehydrogenation.

171. Rodemerck U, Sokolov S, Stoyanova M, Bentrup U, Linke D, **Kondratenko EV** *JOURNAL OF CATALYSIS*, **2016**, *338*, 174-183. Influence of support and kind of VO_x species on isobutene selectivity and coke deposition in non-oxidative dehydrogenation of isobutane.

172. Altenburger K, Arndt P, Becker L, Reiß F, Burlakov VV, Spannenberg A, Baumann W, **Rosenthal U** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 9169-9180. Multiple and Highly Selective Alkyne-Isonitrile C–C and C–N Couplings at Group 4 Metallocenes.

173. Becker L, Altenburger K, Spannenberg A, Arndt P, Rosenthal U *IUCRDATA*, **2016**, *1*, x160960. A second polymorph of 3,4-bis(6-bromopyridin-3-yl)-1,2,5-thiadiazole.

174. Becker L, Reiß F, Altenburger K, Spannenberg A, Arndt P, Jiao H, **Rosenthal U** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 10826-10838. Reactivity Study of Pyridyl-Substituted 1-Metalla-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-dienes of Group 4 Metallocenes.

175. Burlakov VV, Spannenberg A, Bogdanov VS, Andreev MV, Arndt P, **Rosenthal U** *IUCRDATA*, **2016**, *1*, x161559. N-[1-Phenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)pent-2-en-4-yn-1-yl]aniline.

176. Han D, Joksch M, Klahn M, Spannenberg A, Drexler HJ, Baumann W, Jiao H, Knitsch R, Hansen MR, Eckert H, **Beweries T** *DALTON TRANSACTIONS*, **2016**, *45*, 17697-17704. Iridium(III) hydrido complexes for the catalytic dehydrogenation of hydrazine borane.

177. Hoehne M, Mueller BH, Spannenberg A, **Rosenthal U** *IUCRDATA*, **2016**, x160986. Di- μ -chlorido-bis{[4-[bis(trimethylsilyl)amino]-6-chloro-2,2,8,8-tetramethyl-5,7-bis(trimethylsilyl)-3,5,7-triaza-4,6-diphospha-2,8-disilanon-3-en-4-ido-k₂P,P']}palladium(II) diethyl ether disolvate.

178. Kessler M, Godemann C, Spannenberg A, **Beweries T** *ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION E*, **2016**, *72*, 1833-1835. Crystal structures of two ansa-titanocene trifluoromethanesulfonate complexes bearing the Me₂Si(C₂Me)₂ ligand.

179. Peulecke N, Mueller BH, Spannenberg A, Hoehne M, **Rosenthal U**, Wohl A, **Mueller W**, Alqahtani A, Al Hazmi M *DALTON TRANSACTIONS*, **2016**, *45*, 8869-8874. Ligands with an NPNPN-framework and their application in chromium catalysed ethene tri-/tetramerization.

180. Reiß F, Altenburger K, Becker L, Schubert K, Jiao H, Spannenberg A, Hollmann D, Arndt P, **Rosenthal U** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 3361-3369. Reactions of 2-Substituted Pyridines with Titanocenes and Zirconocenes: Coupling versus Dearomatization.

181. Tomaschun G, Altenburger K, Reiß F, Becker L, Spannenberg A, Arndt P, Jiao H, **Rosenthal U** *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY*, **2016**, *2016*, 272-280. Group 4 Metallocene Complexes and Cyanopyridines: Coordination or Coupling to Metallacycles.

182. Fischer C, Thede R, Baumann W, Drexler H-J, Koenig A, **Heller D** *CHEM-CATCHEM*, **2016**, *8*, 352-356. Investigations into Metal Leaching from Polystyrene-Supported Rhodium Catalysts.

183. Ganss S, Pedroni J, Lumbruso A, Leonhardt-Lutterbeck G, Meissner A, Wei S, Drexler H-J, Heller D, **Breit B** *ORGANIC SYNTHESES*, **2016**, *93*, 367-384. Rhodium-Catalyzed Addition of Carboxylic Acids to Terminal Alkynes towards Z-Enol Esters.

184. Kubis C, Profir I, Fleischer I, Baumann W, Selent D, Fischer C, Spannenberg A, Ludwig R, Hess D, Franke R, **Boerner A** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 2746-2757. In Situ FTIR and NMR Spectroscopic Investigations on Ruthenium-Based Catalysts for Alkene Hydroformylation.

185. Petri A, Boerner A *SPECIALTY CHEMICALS MAGAZINE*, **2016**, *3*, 26-27. Isoprene-based building blocks as flavour & fragrance intermediates.

186. Selent D, Spannenberg A, Boerner A *IUCRDATA*, **2016**, *1*, x161914. {2-[Bis(2,4-di-*tert*-butylphenoxy)phosphanyloxy- κ P]-3,5-di-*tert*-butylphenyl- κ C]}[3,3'-di-*tert*-butyl-5,5'-dimethoxy-2,2'-bis{[1,1,2,2-tetraphenylethane-1,2-dioxy]phosphanyloxy- κ P}biphenyl]rhodium(I) toluene-d₆ 2.7-solvate.

187. Shuklov IA, Dubrovina NV, Kuehlelin K, **Boerner A** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2016**, *358*, 3910-3931. Chemo-Catalyzed Pathways to Lactic Acid and Lactates.

188. Wei S, Moeller S, Heller D, **Drexler H-J** *IUCRDATA*, **2016**, *1*, x161318. (η^2 , η^2 -Cycloocta-1,5-diene)[2-(diphenylphosphanylmethyl)pyridine- κ^2 N,P]rhodium(I) tetrafluoroborate 1,2-dichloroethane monosolvate.

189. Weilbeer C, Selent D, Dyballa KM, Franke R, Spannenberg A, **Boerner A** *CHEMISTRYSELECT*, **2016**, *1*, 5421-5429. Evaluation of Organoselenium Based Compounds as Co-Catalysts in Rhodium-Catalyzed Hydroformylation.

190. Zhang B, Jiao H, Michalik D, Kloß S, Deter LM, Selent D, Spannenberg A, Franke R, **Boerner A** *ACS CATALYSIS*, **2016**, *6*, 7554-7565. Hydrolysis Stability of Bidentate Phosphites Utilized as Modifying Ligands in the Rh-Catalyzed *n*-Regioselective Hydroformylation of Olefins.

191. Neise C, Rautenberg C, Bentrup U, Beck M, Ahrenberg M, Schick C, Kessler O, **Kragl U** *RSC ADVANCES*, **2016**, *6*, 48462-48468. Stability studies of ionic liquid [EMIm][NTf₂] under short-term thermal exposure.

192. Ali I, Khan A, Hussain A, Farooq U, Ismail M, Hyder V, Ahmad VU, Iaroshenko VO, Hussain H, Langer P *MEDICINAL CHEMISTRY RESEARCH*, **2016**, *25*, 2599-2606. Comparative enzyme inhibition study of 1-deazapurines.

193. Ausekle E, Ejaz SA, Khan SU, Ehlers P, Villingner A, Lecka J, Sevigny J, Iqbal J, **Langer P** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2016**, *14*, 11402-11414. New one-pot synthesis of N-fused isoquinoline derivatives by palladium-catalyzed C-H arylation: potent inhibitors of nucleotide pyrophosphatase-1 and -3.

194. Ghochikyan TV, Samvelyan MA, Harutyunyan VS, Harutyunyan EV, Petrosyan A, **Langer P** *ZEITSCHRIFT FUER NATURFORSCHUNG B – A JOURNAL OF CHEMICAL SCIENCES*, **2016**, *71*, 267-271. Synthesis of aminomethyl derivatives of 5-substituted-3-(prop-2-ynyl)dihydrofuran-2(3H)-ones.

195. Hamdy AM, Khaddour Z, Al-Masoudi NA, Rahman Q, Hering-Junghans C, Villingner A, **Langer P** *BIOORGANIC & MEDICINAL CHEMISTRY*, **2016**, *24*, 5115-5126. Synthesis of arylated coumarins by Suzuki-Miyaura cross-coupling. Reactions and anti-HIV activity.

196. Hameed A, Alharthy RD, **Iqbal J, Langer P** *TETRAHEDRON*, **2016**, *72*, 2763-2812. The role of naked fluoride ion as base or catalyst in organic synthesis.

197. Ivanov A, Boldt S, Nisa Zu, Ali Shah SJ, Ehlers P, Villingner A, Schneider G, Woelffling J, Rahman Q, Iqbal J, **Langer P** *RSC ADV.*, **2016**, *6*, 11118-11127. Synthesis and phosphatase inhibitory activity of 3-alkynylestrones and their derivatives.

198. Jafari B, Yelibayeva N, Ospanov M, Ejaz SA, Afzal S, Khan SU, Abilov ZA, Turmukhanova MZ, Kalugin SN, Safarov S, Lecka J, Sevigny J, Rahman Q, Ehlers P, Iqbal J, **Langer P** *RSC ADVANCES*, **2016**, *6*, 107556-107571. Synthesis of 2-arylated thiadiazolopyrimidones by Suzuki-Miyaura cross-coupling: a new class of nucleotide pyrophosphatase (NPPs) inhibitors.

199. Maalik A, Sharif M, Abbas N, Spannenberg A, Villingner A, **Langer P** *TETRAHEDRON*, **2016**, *72*, 1076-1082. Synthesis and photophysical properties of tetra and pentaarylated fluorobenzenes.

200. Miliutina M, Ejaz SA, **Iaroshenko VO**, Villingner A, Iqbal J, **Langer P** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2016**, *14*, 495-502. Synthesis of 3,3'-carbonyl-bis(chromones) and their activity as mammalian alkaline phosphatase inhibitors.

201. Ngo TN, Dang TT, Villingner A, **Langer P** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS*, **2016**, *358*, 1328-1336. Regioselective Synthesis of Naphtho-fused Heterocycles via Palladium(0)-Catalyzed Tandem Reaction of N-Tosylhydrazones.

202. Ngo TN, Janert F, Ehlers P, Hoang DH, Dang TT, Villingner A, Lochbrunner S, **Langer P** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2016**, *14*, 1293-1301. Pd(0)-catalyzed domino C-N coupling/hydroamination/C-H arylation reactions: efficient synthesis and photophysical properties of azaindolo[1,2-*ff*]phenanthridines.

203. Pajtás D, Dihen K, Kónya K, **Langer P** *SYNLETT*, **2016**, *27*, 1073-1076. Regioselective Suzuki-Miyaura Reactions of the Bis(triflate) of 6,7-Dihydroxy-2,2-dimethylchroman-4-one.

204. Petrosyan A, Ehlers P, Surkus A-E, Ghochikyan TV, Saghyan AS, Lochbrunner S, **Langer P** *ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY*, **2016**, *14*, 1442-1449. Straightforward synthesis of tetraalkynylpyrazines and their photophysical properties.

205. Reimann S, Ehlers P, Sharif M, Spannenberg A, **Langer P** *TETRAHEDRON*, **2016**, *72*, 1083-1094. A general protocol for the efficient synthesis of polyarylated benzenes by multiple Suzuki-Miyaura reactions of polychlorinated benzenes.

206. Sharif M, Shoaib K, Ahmed S, Iqbal J, Abilov ZA, Spannenberg A, **Langer P** *TETRAHEDRON LETTERS*, **2016**, *57*, 3060-3062. Suzuki-Miyaura reactions of 3,5-dichloro-2,4,6-trifluoropyridine.

207. Sonneck M, Kuhrt D, Kónya K, Patonay T, Villingner A, **Langer P** *SYNLETT*, **2016**, *27*, 75-79. Regioselective Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions of the Bis(triflate) of 1,4-Dihydroxy-9H-fluoren-9-one.

208. Ayub K, Ludwig R *RSC ADVANCES*, **2016**, *6*, 23448-23458. Gas hydrates model for the mechanistic investigation of the Wittig reaction "on water".

209. Fischer S, Bokareva OS, Barsch E, Bokarev SI, **Kuehn O, Ludwig R** *CHEMCATCHEM*, **2016**, *8*, 404-411. Mechanistic Study of Photocatalytic Hydrogen Generation with Simple Iron Carbonyls as Water Reduction Catalysts.

210. Ishiaq M, Munir I, al-Rashida M, Maria, Ayub K, Iqbal J, Ludwig R, Khan KM, **Ali SA, Hameed A** *RSC ADVANCES*, **2016**, *6*, 64009-64018. Novel quinoxaline based chemosensors with selective dual mode of action: nucleophilic addition and host-guest type complex formation.

211. Knorr A, Stange P, Fumino K, Weinhold F, and Ludwig R. *CHEMPHYSCHEM*, **2016**, *17*, 458-462. Spectroscopic Evidence for Clusters of Like-Charged Ions in Ionic Liquids Stabilized by Cooperative Hydrogen Bonding.

212. Ludwig R, Wagner J, Beller M, Brueckner A, Kragl U, **Kuhn O** *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, **2016**, *18*, 10680-10681. Editorial of the PCCP themed issue on "Basic Mechanisms in Energy Conversion".

213. Nisa RU, Mahmood T, Ludwig R, **Ayub K** *RSC ADVANCES*, **2016**, *6*, 31876-31883. Theoretical mechanistic investigation of zinc(II) catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and esters.

214. Strauch M, Bansa A-M, Golub B, Overbeck V, Michalik D, **Paschek D, Ludwig R** *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, **2016**, *18*, 17788-17794. Deuteron quadrupole coupling constants and reorientational correlation times in protic ionic liquids.

215. Zaitsau DH, Emel'yanenko VN, Stange P, Schick C, **Verevkin SP, Ludwig R** *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2016**, *55*, 11682-11686. Dispersion and Hydrogen Bonding Rule: Why the Vaporization Enthalpies of Aprotic Ionic Liquids Are Significantly Larger than those of Protic Ionic Liquids.

216. Arlt S, Harloff J, **Schulz A**, Stoffers A, Villingner A *INORGANIC CHEMISTRY*, **2016**, *55*, 12321-12328. Cyanido Antimonate(III) and Bismuthate(III) Anions.

217. Arlt S, Harloff J, **Schulz A**, Stoffers A, Villingner A *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 16012-16016. Molecular E(CN)₃ (E=Sb, Bi) Species Synthesized from Ionic Liquids as Solvates.

218. Blaesing K, Ellinger S, Harloff J, **Schulz A**, Sievert K, Taeschler C, Villingner A, Zur Taeschler C *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY*, **2016**, *2016*, 1175-1183. Lewis Acid Catalyzed Synthesis of Cyanidoborates.

219. Blaesing K, Ellinger S, Harloff J, **Schulz A**, Sievert K, Taeschler C, Villingner A, Zur Taeschler C *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, *22*, 4175-4188. Lewis Acid Catalyzed Synthesis of Cyanidophosphates.

220. Bresien J, Faust K, Hering-Junghans C, Rothe J, **Schulz A**, Villingner A *DALTON TRANSACTIONS*, **2016**, *45*, 1998-2007. Synthetic strategies to bicyclic tetraphosphanes using P₁, P₂ and P₄ building blocks.

221. Bresien J, **Schulz A**, Villingner A *PHOSPHORUS, SULFUR, AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS*, **2016**, *191*, 601-604. [CIP(μ -PMes*)]₂—A versatile reagent in phosphorus chemistry.

222. Bresien J, **Schulz A**, Villingner A *DALTON TRANSACTIONS*, **2016**, *45*, 498-501. Low temperature isolation of a dinuclear silver complex of the cyclotetraphosphane [CIP(μ -PMes*)]₂.

223. Labbow R, Michalik D, Reiß F, **Schulz A**, Villingner A *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2016**, *55*, 7680-7684. Isolation of Labile Pseudohalogen NSO Species.

224. Hering-Junghans C, **Schulz A**, Thomas M, Villingner A *DALTON TRANSACTIONS*, **2016**, *45*, 6053-6059. Synthesis of mono-, di-, and triaminobismuthanes and observation of C-C coupling of aromatic systems with bismuth(III) chloride.

225. Hinz A, Kuzora R, Roelke A-K, **Schulz A**, Villingner A, Wustrack R *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY*, **2016**, *2016*, 3611-3619. Synthesis of a Silylated Phosphorus Biradicaloid and Its Utilization in the Activation of Small Molecules.

226. Hinz A, Rothe J, **Schulz A**, Villingner A *DALTON TRANSACTIONS*, **2016**, *45*, 6044-6052. Reduction of dichloro(diaza-phospha)stibanes - isolation of a donor-stabilized distibonium dication.

227. Hinz A, **Schulz A** *PHOSPHORUS, SULFUR, AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS*, **2016**, *191*, 578-581. Activation of small molecules by biradicaloids.

228. Hinz A, **Schulz A**, Villingner A *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION*, **2016**, *55*, 12214-12218. Metal-Free Activation of Hydrogen, Carbon Dioxide, and Ammonia by the Open-Shell Singlet Biradicaloid [P(μ -NTer)]₂.

229. Hinz A, **Schulz A**, Villingner A *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, **2016**, *2016*, 6328-6331. On the behaviour of biradicaloid [P(μ -NTer)]₂ towards Lewis acids and bases.

230. Hinz A, **Schulz A**, Villingner A *INORGANIC CHEMISTRY*, **2016**, *55*, 3692-3699. Synthesis of Heavy Cyclodipnictadiphosphanes [ClE(μ -P-Ter)]₂ [E = P, As, Sb, or Bi; Ter = 2,6-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl].

- 231.** Hinz A, Schulz A, Villing A *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, 22, 12266-12269. Synthesis of a Molecule with Four Different Adjacent Pnictogens.
- 232.** Hinz A, Schulz A, Villing A *CHEMICAL SCIENCE*, **2016**, 7, 745-751. Zwitterionic and biradicaloid heteroatomic cyclopentane derivatives containing different group 15 elements.
- 233.** Schulz A, Villing A *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL*, **2016**, 22, 2032-2038. Binary Zinc Azides.
- 234.** Golshan A, Abdollahi H, Beyramysoltan S, Maeder M, Neymeyr K, Rajkó R, Sawall M, Tauler R *ANALYTICA CHIMICA ACTA*, **2016**, 911, 1-13. A review of recent methods for the determination of ranges of feasible solutions resulting from soft modelling analyses of multivariate data.
- 235.** Juerß A, Sawall M, Neymeyr K *JOURNAL OF CHEMOMETRICS*, **2016**, 30, 636-650. On generalized Borgon plots II: The line-moving algorithm and its numerical implementation.
- 236.** Neymeyr K, Sawall M *JOURNAL OF CHEMOMETRICS*, **2016**, 30, 30-36. On an SVD-free approach to the complementarity and coupling theory - A note on the elimination of unknowns in sums of dyadic products.
- 237.** Rahimdoust Mojdehi N, Sawall M, Neymeyr K, Abdollahi H *JOURNAL OF CHEMOMETRICS*, **2016**, 30, 252-267. Investigating the effect of flexible constraints on the accuracy of self-modeling curve resolution methods in the presence of perturbations.
- 238.** Sawall M, Juerß A, Schroeder H, Neymeyr K in *DATA HANDLING IN SCIENCE AND TECHNOLOGY*, edited by Cyril R, Elsevier, **2016**, 30, 135-184. Chapter 5 - On the Analysis and Computation of the Area of Feasible Solutions for Two-, Three-, and Four-Component Systems.
- 239.** Sawall M, Kubis C, Barsch E, Selent D, Boerner A, Neymeyr K *JOURNAL OF THE IRANIAN CHEMICAL SOCIETY*, **2016**, 13, 191-205. Peak group analysis for the extraction of pure component spectra.
- 240.** Schroeder H, Sawall M, Kubis C, Selent D, Hess D, Franke R, Boerner A, Neymeyr K *ANALYTICA CHIMICA ACTA*, **2016**, 927, 21-34. On the ambiguity of the reaction rate constants in multivariate curve resolution for reversible first-order reaction systems.
- 241.** Fischer F, Siegle AF, Checinski M, Fischer C, Kral K, Thede R, Trapp O, Hapke M *THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY*, **2016**, 81, 3087-3102. Synthesis of Naphthylpyridines from Unsymmetrical Naphthylheptadiynes and the Configurational Stability of the Biaryl Axis.
- 242.** Hapke M *TETRAHEDRON LETTERS*, **2016**, 57, 5719-5729. Transition metal-free formal [2+2+2] cycloaddition reactions of alkynes.
- 243.** Jungk P, Fischer F, Hapke M *ACS CATALYSIS*, **2016**, 6, 3025-3029. In Situ-Generated Chiral Co(I)-Catalyst for Asymmetric [2+2+2] Cycloadditions of Triynes.
- 244.** Jungk P, Spannenberg A, Hapke M *IUCRDATA*, **2016**, 1, x160027. Crystal structure of $(\eta^2, \eta^2\text{-cycloocta-1,5-diene})(\eta^5\text{-indenyl})\text{cobalt(I)}$.
- 245.** Jungk P, Tæufer T, Thiel I, Hapke M *SYNTHESIS*, **2016**, 48, 2026-2035. Synthesis of Chiral Indenylcobalt(I) Complexes and Their Evaluation in Asymmetric [2+2+2] Cycloaddition Reactions.
- 246.** Desens W, Winterberg M, Michalik D, Langer P *HELVETICA CHIMICA ACTA*, **2016**, 99, 361-372. Synthesis and Solution Structure of 1*H*-Benzo-1,5-diazepine Derivatives with a Perfluoroalkyl Side Chain.
- 247.** Herrmann-Geppert I, Bogdanoff P, Emmeler T, Dittrich T, Radnik J, Klassen T, Gutzmann H, Schieda M *CATALYSIS TODAY*, **2016**, 260, 140-147. Cold gas spraying - A promising technique for photoelectrodes: The example TiO_2 .
- 248.** Pade N, Michalik D, Ruth W, Belkin N, Hess WR, Berman-Frank I, Hagemann M *PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES*, **2016**, 113, 13191-13196. Trimethylated homoserine functions as the major compatible solute in the globally significant oceanic cyanobacterium *Trichodesmium*.
- 249.** Petrova O, Kulp C, Pohl M-M, ter Veen R, Veith L, Grehl T, van den Berg MWE, Brongersma H, Bron M, Gruenert W *CHEMELECTROCHEM*, **2016**, 3, 1768-1780. Chemical Leaching of Pt-Cu/C Catalysts for Electrochemical Oxygen Reduction: Activity, Particle Structure, and Relation to Electrochemical Leaching.

