



Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
LIKAT Rostock

Zweijahresbericht
biennial report

2013 | 2014



Zweijahresbericht
biennial report

2013 | 2014



Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
LIKAT Rostock



Inhaltsverzeichnis – Contents

Vorwort – Foreword	7
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
Redoxreaktionen – Redoxreactions	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 Thermoanalyse – 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
Katalytische Cycloadditionen – Catalytic Cycloadditions	72
Selektive Oligomerisierungen – Selective Oligomerizations	74
Koordinationschemische Wasserspaltung – Organometallic Water Splitting	76
03. 2 Asymmetrische Katalyse – Asymmetric Catalysis	78
Kinetik von Selektionsprozessen – Kinetic of Selection Processes	82
Asymmetrische Hydrierungen – Asymmetric Hydrogenations	84
Hydroformylierungen – Hydroformylations	86
Faktoranalyse und Reinkomponentenzerlegung – Factor analysis and pure component decompositions	88
Verfahrensentwicklung chemokatalytischer Reaktionen – Process Design for Chemocatalytic Reactions	90
Organische Synthese – Organic Synthesis	94
Materialdesign – Material Design	98
Schwingungsspektroskopie – Vibrational Spectroscopy	102

Servicebereich Analytik – Analytical Services	106
Publikationen 2013	110
Publikationen 2014	116
LIKAT im Überblick / Haushalt / Personalentwicklung	123
Personalia	128
News	130
Organigramm	135

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“ *Associated Groups (University of Rostock)*



**„Inmitten der Schwierigkeiten liegt die Möglichkeit“
‘In the middle of difficulty lies opportunity’**

Albert Einstein

Vorwort

Um Katalyseforschung auf hohem wissenschaftlichem Niveau zu betreiben und international konkurrenzfähig zu sein, ist eine Bündelung vorhandener Forschungsressourcen geboten. In diesem Sinne werden zwei industriell wichtige Gebiete der Katalyse – die homogene und die heterogene Katalyse – am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock (LIKAT) unter Ausnutzung aller sich ergebender Synergieeffekte erforscht. Das LIKAT bietet gegenwärtig ca. 300 Mitarbeitern und Gästen Forschungsmöglichkeiten.

Mit der Erweiterung des Forschungsprofils am Katalyseinstitut in Rostock sind die Zuwendungsgeber den Empfehlungen des Wissenschaftsrates gefolgt und haben schnell eine den Notwendigkeiten angepasste räumliche Lösung – einen ersten und auch zweiten Erweiterungsbau am Standort in Rostock – für die Integration aller Kompetenzen geschaffen. Nach etwa dreijähriger Bauphase steht ein weiteres, nach technisch neuestem Stand eingerichtetes Labor- und Bürogebäude in der Rostocker Südstadt zur Verfügung. Mit Bezug des dritten Bauabschnittes im Sommer 2014 mit ca. 1900 m² Hauptnutzfläche werden allen LIKAT Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern moderne Arbeitsbedingungen auf dem Rostocker Südstadt-Campus geboten. Alle bisherigen Außenstellen konnten einer anderen Nutzung übergeben werden.

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 sowie im Materialien- und Energiesektor von Interesse. Ein konkretes Ziel der Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler des Instituts ist es, jedes Jahr den Transfer von mindestens einem Katalysator bzw. einem katalytischen Prozess 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.

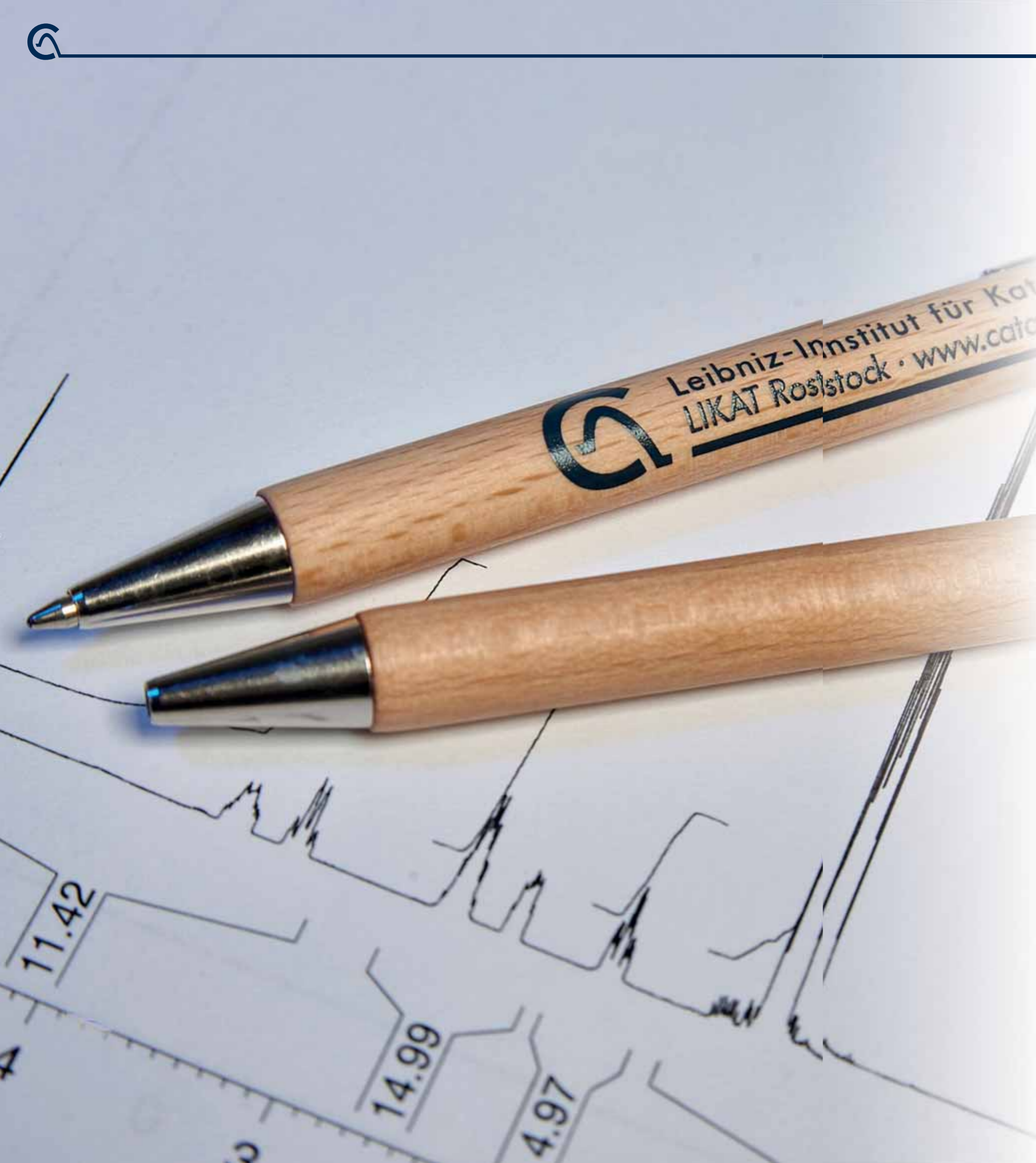
Foreword

In order to engage in catalysis research at a high scientific level and to be competitive internationally, a grouping together of existing research resources is required. It is with this in mind that two industrially important areas of catalysis – homogeneous and heterogeneous catalysis respectively – are being researched at the Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock), making use of every synergy effect that emerges. At present, LIKAT provides research opportunities to around 300 staff members and guests.

In extending the research profile at LIKAT Rostock, financial contributors have followed the recommendations made by the Scientific Advisory Council; in terms of physical space, they have quickly found a solution adapted to the need to integrate all specialist competences – namely by creating a first and a second extension to the Rostock site. After a construction phase lasting around three years, there is a further laboratory and office building available in Rostock's Südstadt southern district, equipped according to the technical state of the art. In the summer of 2014, when LIKAT took up occupancy of the third section of the construction development – one making available around 1900 m² of main usable floor space – it meant that modern working conditions were provided to all LIKAT staff members on Rostock's Südstadt Campus. All external sites used to date have been able to be redesignated to other purposes.

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 one catalyst, or respectively of one catalytic process, 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 is to find answers, both to challenging scientific questions and also to problems relevant to society.



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 Katalysator-Anwendungen in diesen Bereichen zu realisieren, sind die strategischen Ziele des LIKAT. Das Leibniz-Institut für Katalyse ist das größte öffentlich geförderte europäische Forschungsinstitut 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 the largest publicly-funded research institute 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

Über 60 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

Over 60 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 (Academy of Sciences), 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 Bereich werden grundlegende Aspekte der homogenen Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen, der angewandten organischen Synthese, vermehrt auch der heterogenen Katalyse sowie partiell der technischen Chemie untersucht. Wesentliche Ziele der Forschungsarbeiten sind die Entwicklung neuer, umweltfreundlicher Katalysatoren und Synthesemethoden sowie deren Anwendung in der chemischen und pharmazeutischen Industrie. Dabei ist der Transfer der Ergebnisse von Modellstudien und mechanistischen Untersuchungen zu konkreten chemischen Produkten oder Prozessen ein wichtiger Aspekt.

Inhaltliche Schwerpunkte der Forschung sind die Themen „Katalyse für Feinchemikalien“, „Nachhaltige Redox-Katalyse“, „Katalyseanwendungen für Energietechnologien“ sowie „Katalytische Prozesse für organische Bulkchemikalien“. Im ersten Teilbereich werden katalytische Funktionalisierungen von Arylhalogeniden zu aromatischen Aminen, arylierten Olefinen, Benzaldehyden, Benzoesäurederivaten, Benzonitrilen und ähnlichen Produkten durchgeführt. Die 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 wurden und auch bereits technisch eingesetzt werden. Neben konkreten Katalysatorentwicklungen wurden in den letzten Jahren auch methodische Entwicklungen vorangetrieben. So konnten beispielsweise mehrere neuartige carbonylierende Kupplungsreaktionen entwickelt werden, die effizient interessante Feinchemikalienstrukturen generieren.

Metallkomplekxkatalysierte Redox-Reaktionen stellen mengenmäßig die bedeutendsten homogenkatalytischen Reaktionen in der chemischen Industrie dar. Im Rahmen der Entwicklung nachhaltiger chemischer Verfahren („sustainable development“) ist der Einsatz von umweltfreundlichen und kostengünstigen Reduktions- und Oxidationsmitteln primäres Ziel der Forschungsanstrengungen des Bereiches. Die Arbeiten der letzten beiden Jahre konzentrieren sich auf die Entwicklung von katalytischen Reduktionen mit Wasserstoff, Transferhydrierreagenzien sowie Silanen und eisenbasierten Katalysatoren. So konnten bspw. neue chemoselektive katalytische Reduktionen von Amiden realisiert werden. Bemerkenswerterweise wird bei diesen Reaktionen eine Vielzahl anderer reduzierbarer funktioneller Gruppen problemlos toleriert. Aktuell werden katalytische Reduktionen von Nitro- und Carbonsäurederivaten mit homogenen und heterogenen Eisen-, Cobalt- und Ruthenium-Katalysatoren betrieben. Dabei

An Overview of the Department's Activities

This department examines fundamental aspects of homogeneous catalysis with transition-metal complexes, applied organic synthesis, increasingly heterogeneous catalysis, and, in part, chemical engineering. Essential goals of the research work undertaken are to develop new environmentally benign catalysts and methods of synthesis, as well as applying them in the chemical and pharmaceutical industries. An important aspect of this is the transfer of the results from model studies and mechanistic investigations to specific chemical products or processes.

The points of emphasis in the research are the topics 'catalysis for fine chemicals', 'sustainable redox catalysis' and 'applications of catalysis for energy technologies', as well as 'catalytic processes for organic bulk chemicals'. The first sub-area carries out catalytic functionalisation from aryl halides to aromatic amines, arylated olefins, benzaldehydes, benzoic acid derivatives, benzonitriles and similar products. The metal complexes and ligands developed in this area of research (e.g. palladacycles, adamantylphosphanes, aryl / heteroarylphosphanes) now constitute 'state-of-the-art catalysts' in many instances: they are used successfully by other research groups worldwide for the most diverse range of coupling reactions, and are also already being put into use on technical projects. Aside from specific developments related to catalysts, in recent years there have also been developments with regard to methods employed. As an example, several new kinds of carbonylating coupling reactions could be developed, which efficiently generate fine-chemical structures.

In terms of quantity, it is redox reactions catalysed by a metal complex which constitute the most significant homogeneous catalysis reactions in the chemical industry. Within the context of developing sustainable chemical processes, the primary goal of the efforts in this area of research is to make use of environmentally benign and cost-competitive means of reduction and oxidation. In the last two years, projects have been concentrating on the development of catalytic reductions with hydrogen and transfer-hydrogenation reactants, in addition to silanes and iron-based catalysts. Thus, it proved possible to bring about new chemoselective catalytic reductions of amides. It is worth noting that, in these reactions, a large number of other reducible functional groups is tolerated without problems. At present, there are projects in progress which are undertaking catalytic reductions of nitric acid derivatives and carboxylic acid derivatives with homogeneous and heterogeneous iron, cobalt and ruthenium catalysts, respectively. Within this process, both new molecularly defined and also nano-range heterogeneous catalysts are being



werden sowohl neue molekular-definierte als auch nano-skalierte heterogene Katalysatoren entwickelt. In Ergänzung der Reduktionsprozesse werden katalytische Oxidationen mit Eisen- und Ruthenium-Komplexen durchgeführt.

Im Rahmen der Nutzung von katalytischen Reaktionen für Energietechnologien werden besonders die photokatalytische Wasserspaltung und die Erzeugung von Wasserstoff aus nachwachsenden Rohstoffen und Ameisensäure intensiver beforscht. Einen Schwerpunkt stellt dabei die Entwicklung effizienter „Nicht-Edelmetall-Katalysatoren“ für Protonenreduktionen dar. In Kooperationen im Projekt „Light2Hydrogen“ 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 jüngsten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, technische Olefinmischungen mit verschiedenen Katalysatoren auf Basis von Rhodium, Iridium, Ruthenium oder Palladium selektiv zum gewünschten Zielprodukt umzusetzen. 2014 sind unter Mitwirkung von Mitarbeitern des Bereichs 124 wissenschaftliche Veröffentlichungen erschienen. Nach einer Statistik von Wiley-VCH aus dem Jahr 2014 zählt die Forschungsgruppe zu den 25 internationalen Gruppen, die am häufigsten in den beiden führenden europäischen Chemiejournalen („Angewandte Chemie“ und „Chemistry – A European Journal“) publizieren.

Aufbauend auf Arbeiten aus dem Bereich „Angewandte Homogenkatalyse“ wurden mehrere Katalysatoren bzw. Verfahren in die Industrie überführt: So werden in den letzten Jahren entwickelte Palladium-Katalysatorsysteme in der Industrie (Evonik-Degussa AG, Hanau und Marl) im industriellen Maßstab genutzt. Daneben werden eine Reihe originär entwickelter Phosphan-Liganden in sogenannten Katalysator-Kits für die Aktivierung von Aryl-X-Verbindungen von den Firmen Strem und Aldrich vertrieben. Darüber hinaus vermarktet Solvias die Liganden im multi-kg-Maßstab.

developed. In addition to the reduction processes, catalytic oxidations are being carried out with iron and ruthenium complexes. Within the context of using catalytic reactions for energy technologies, more intensive research work is focusing, in particular, on photocatalytic water splitting and the generation of hydrogen through replenishable raw materials and formic acid. A point of emphasis within this is the development of efficient ‘non-precious metal catalysts’ for proton reductions. The scope of cooperations undertaken as part of the ‘Light2Hydrogen’ project also includes fundamental mechanistic studies performed on photocatalytic systems for water splitting.

In cooperation with industrial partners, the group ‘catalytic processes for organic bulk chemicals’ is developing improved processes for functionalisations of olefinic compounds, manufactured in large scale technical processes, and also for the refining of carbon dioxide. Recent studies were able to demonstrate that it is possible to put technical olefinic compounds into effect selectively so as to convert them into the desired target product by using various catalysts based on rhodium, iridium, ruthenium or palladium.

In 2014, the work of colleagues from our research team resulted in 124 scientific publications. According to statistics from Wiley-VCH for 2014, the research group ranks among the 25 international groups whose work is most frequently published in the two leading European chemistry journals (‘Angewandte Chemie’ and ‘Chemistry – A European Journal’).

Taking certain work undertaken in the ‘Applied Homogeneous Catalysis’ department as their basis, several catalysts or respectively procedures were transferred into industrial scale use: palladium catalyst systems developed in the last few years are in operation on an industrial scale (at Evonik-Degussa AG, in their Hanau and Marl sites). Apart from this, another original development of our department – namely a number of phosphane ligands in so-called catalysis kits for the activation of aryl-X compounds – is being sold by the companies Strem and Aldrich. In addition, the company Solvias is marketing the ligands on a multi-kilogram scale.



Literatur (Auswahl)

- [1] E. Alberico, P. Sponholz, C. Cordes, M. Nielsen, H.-J. Drexler, W. Baumann, H. Junge, M. Beller *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 14162-14166. Selective Hydrogen Production from Methanol with a Defined Iron Pincer Catalyst under Mild Conditions.
- [2] I. Fleischer, K. M. Dyballa, R. Jennerjahn, R. Jackstell, R. Franke, A. Spannenberg, M. Beller *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 2949-2953. From Olefins to Alcohols: Efficient and Regioselective Ruthenium-Catalyzed Domino Hydroformylation/Reduction Sequence.
- [3] S. Fleischer, S. Zhou, K. Junge, M. Beller *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 5120-5124. General and Highly Efficient Iron-Catalyzed Hydrogenation of Aldehydes, Ketones, and α,β -Unsaturated Aldehydes.
- [4] R. V. Jagadeesh, A.-E. Surkus, H. Junge, M. M. Pohl, J. Radnik, J. Rabeah, H. Huan, V. Schuenemann, A. Brueckner, M. Beller *SCIENCE* **2013**, *342*, 1073-1076. Nanoscale Fe_2O_3 -Based Catalysts for Selective Hydrogenation of Nitroarenes to Anilines.
- [5] Y. Li, X. Fang, K. Junge, M. Beller *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 9568-9571. A General Catalytic Methylation of Amines Using Carbon Dioxide.
- [6] S. P. Luo, E. Mejia, A. Friedrich, A. Pazidis, H. Junge, A. E. Surkus, R. Jackstell, S. Denurra, S. Gladiali, S. Lochbrunner, M. Beller *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 419 - 423. Photocatalytic Water Reduction with Copper-Based Photosensitizers: A Noble-Metal-Free System.
- [7] M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H. J. Drexler, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller *NATURE* **2013**, *495*, 85-89. Low-Temperature Aqueous-Phase Methanol Dehydrogenation to Hydrogen and Carbon Dioxide.
- [8] A. Tlili, J. Schranck, J. Pospech, H. Neumann, M. Beller *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 6293-6297. Ruthenium-Catalyzed Carbonylative C-C Coupling in Water by Directed C-H Bond Activation.
- [9] F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, G. Wienhoefer, M. M. Pohl, J. Radnik, A. E. Surkus, J. Rabeah, K. Junge, H. Junge, M. Nielsen, A. Brueckner, M. Beller *NATURE CHEMISTRY* **2013**, *5*, 537-543. Heterogenized Cobalt Oxide Catalysts for Nitroarene Reduction by Pyrolysis of Molecularly Defined Complexes.
- [10] C. Bornschein, S. Werkmeister, B. Wendt, H. Jiao, E. Alberico, W. Baumann, H. Junge, K. Junge, M. Beller *NATURE COMMUNICATIONS* **2014**, *5*, 4111. Mild and selective hydrogenation of aromatic and aliphatic (di)nitriles with a well-defined iron pincer complex.
- [11] X. Fang, H. Li, R. Jackstell, M. Beller *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2014**, *136*, 16039-16043. Selective Palladium-Catalyzed Aminocarbonylation of 1,3-Dienes: Atom-Efficient Synthesis of β,γ -Unsaturated Amides.
- [12] R. V. Jagadeesh, H. Junge, M. Beller *NATURE COMMUNICATIONS* **2014**, *5*, 4123. Green synthesis of nitriles using non-noble metal oxides-based nanocatalysts.
- [13] Y. Li, T. Yan, K. Junge, M. Beller *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2014**, *53*, 10476-10480. Catalytic Methylation of C-H Bonds Using CO_2 and H_2 .
- [14] Q. Liu, L. Wu, S. Guelak, N. Rockstroh, R. Jackstell, M. Beller *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2014**, *53*, 7085-7088. Towards a Sustainable Synthesis of Formate Salts: Combined Catalytic Methanol Dehydrogenation and Bicarbonate Hydrogenation.
- [15] I. Sorribes, K. Junge, M. Beller *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2014**, *136*, 14314-14319. Direct Catalytic N-Alkylation of Amines with Carboxylic Acids.
- [16] T. Stemmler, F. A. Westerhaus, A.-E. Surkus, M.-M. Pohl, K. Junge, M. Beller *GREEN CHEMISTRY* **2014**, *16*, 4535-4540. General and selective reductive amination of carbonyl compounds using a core-shell structured $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NGr}@C$ catalyst.
- [17] S. Werkmeister, K. Junge, B. Wendt, E. Alberico, H. Jiao, W. Baumann, H. Junge, F. Gallou, M. Beller *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2014**, *53*, 8722-8726. Hydrogenation of Esters to Alcohols with a Well-Defined Iron Complex.
- [18] L. Wu, Q. Liu, I. Fleischer, R. Jackstell, M. Beller *NATURE COMMUNICATIONS* **2014**, *5*, 3091. Ruthenium-catalysed alkoxy-carbonylation of alkenes with carbon dioxide.



Dr. Ralf Jackstell

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-128
 Fax: +49 381 1281-51128
 ralf.jackstell@catalysis.de

Kooperationspartner

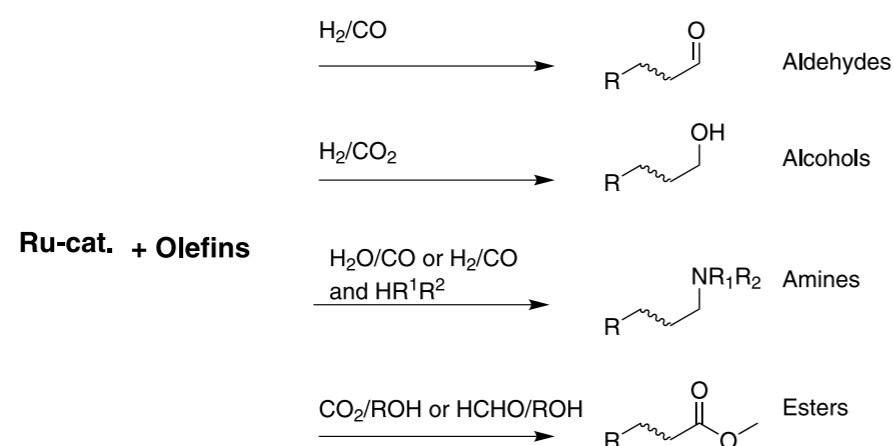
 Prof. R. Franke, Evonik PI, AI
 Dr. J. Julis, Evonik, Creavis
 Prof. A. Jess, Universität Bayreuth
 Prof. A. Behr, Universität Dortmund

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. Alkane^[1], Biomasse^[2], Kohlendioxid^[3, 4, 5] und CO-Alternativen^[6] als potentielle Ausgangsstoffe untersucht. Sowohl 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.

We focus both on the starting materials and the products to substances that are available on a large scale or are needed. In addition, alternative feedstocks such as Alkanes^[1], biomass^[2], carbon dioxide^[3, 4, 5] and CO alternatives^[6] studied as potential starting materials. Precious metal-based and non-precious homogeneous catalytic reactions include here the key technologies. Therefore, the design, synthesis and testing of new homogeneous catalysts for various reactions is part to our main task box. In addition, our focus of substitution of expensive precious metals such as rhodium is considered by alternative cheaper metals such as ruthenium to our field of activity.



rutheniumcatalysed transformations to bulk chemicals

Unsere Forschungen richten sich deshalb z. B. auf hochselektive Carbonylierungsreaktionen von Olefinen. Hierzu zählen unter anderem rutheniumkatalysierte Hydroformylierungen und Hydroaminomethylierungen^[7, 8, 9] sowie Alkoxy-carbonylierungen^[10].

Längerkettige Aldehyde, Alkohole, Amine und Ester sind hier die Zielprodukte. Deren Anwendung liegt hauptsächlich in der Synthese von Weichmachern für Kunststoffe und Polymerbausteinen.

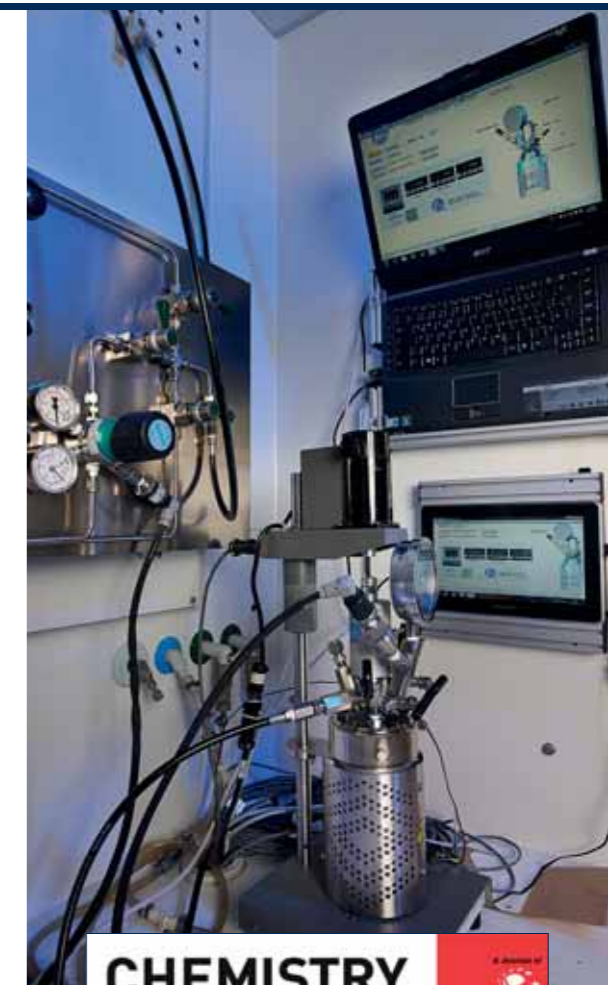
Permanente Aufgabenstellung ist weiterhin die Entwicklung neuer, patentfreier Ligandklassen^[11]. Auf der Suche nach alternativen Produkten richtet sich unser Interesse aktuell auch auf die Synthese alternativer Weichmacher. Hierzu untersuchen wir hochselektive palladiumkatalysierte Alkoxy-carbonylierungen von 1,3-Dienen^[12].

Our research goes therefore for example into the direction of highly selective carbonylation reactions of various olefins. These include ruthenium-catalyzed hydroformylation and hydroaminomethylations^[7, 8, 9] and alkoxy-carbonylation reactions^[10].

Higher aldehydes, alcohols, amines and esters are here the target products. Their application is mainly in the synthesis of plasticizers for plastics and polymer blocks. Permanent task is to continue the development of new, patent-free of ligands^[11]. Looking for alternative products, our interest is currently on the synthesis of alternative plasticizers. To this end, we investigate highly selective palladium-catalyzed alkoxy-carbonylations of 1,3-dienes^[12].



Photoreactor for alkanedehydrogenation



Literatur

- [1] A. D. Chowdhury, N. Weding, J. Julis, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6477-6481.
- [2] A. D. Chowdhury, R. Jackstell, M. Beller, *ChemCatChem*. **2014**, 6, 3360-3365.
- [3] Q. Liu, L. Wu, I. Fleischer, D. Selent, R. Franke, R. Jackstell, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2014**, 6888-6894.
- [4] Q. Liu, L. Wu, S. Güllak, N. Rockstroh, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 7085-7088.
- [5] L. Wu, Q. Liu, I. Fleischer, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3091.
- [6] Q. Liu, K. Yuan, P.-B. Arockiam, R. Franke, H. Doucet, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4493-4497.
- [7] L. Wu, I. Fleischer, R. Jackstell, I. Profir, R. Franke, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14306-14312.
- [8] L. Wu, I. Fleischer, R. Jackstell, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 3989-3996.
- [9] I. Fleischer, K. Dyballa, R. Jennerjahn, R. Jackstell, R. Franke, A. Spannenberg, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2949-2953.
- [10] Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, *ChemCatChem*. **2014**, 6, 2805-2809.
- [11] A. Pews-Davtyan, X. Fang, R. Jackstell, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Franke, M. Beller, *Chem. As. J.* **2014**, 9, 1168-1174.
- [12] X. Fang, H. Li, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9030-9034.



Dr. Helfried Neumann

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-171
 Fax: +49 381 1281-51171
 helfried.neumann@catalysis.de


Übergangsmetallkatalysierte Synthesen von Feinchemikalien

Transition Metal-Catalyzed Synthesis of Fine Chemicals

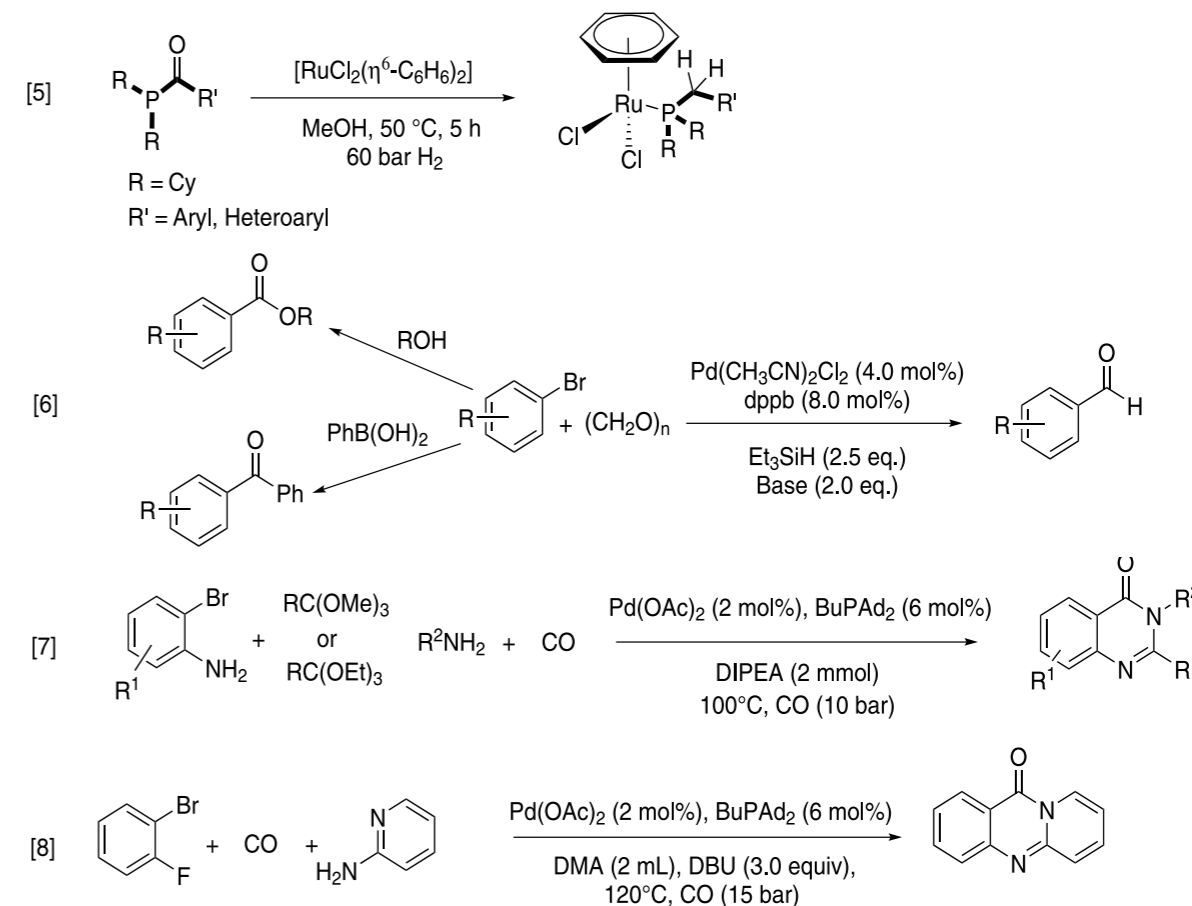
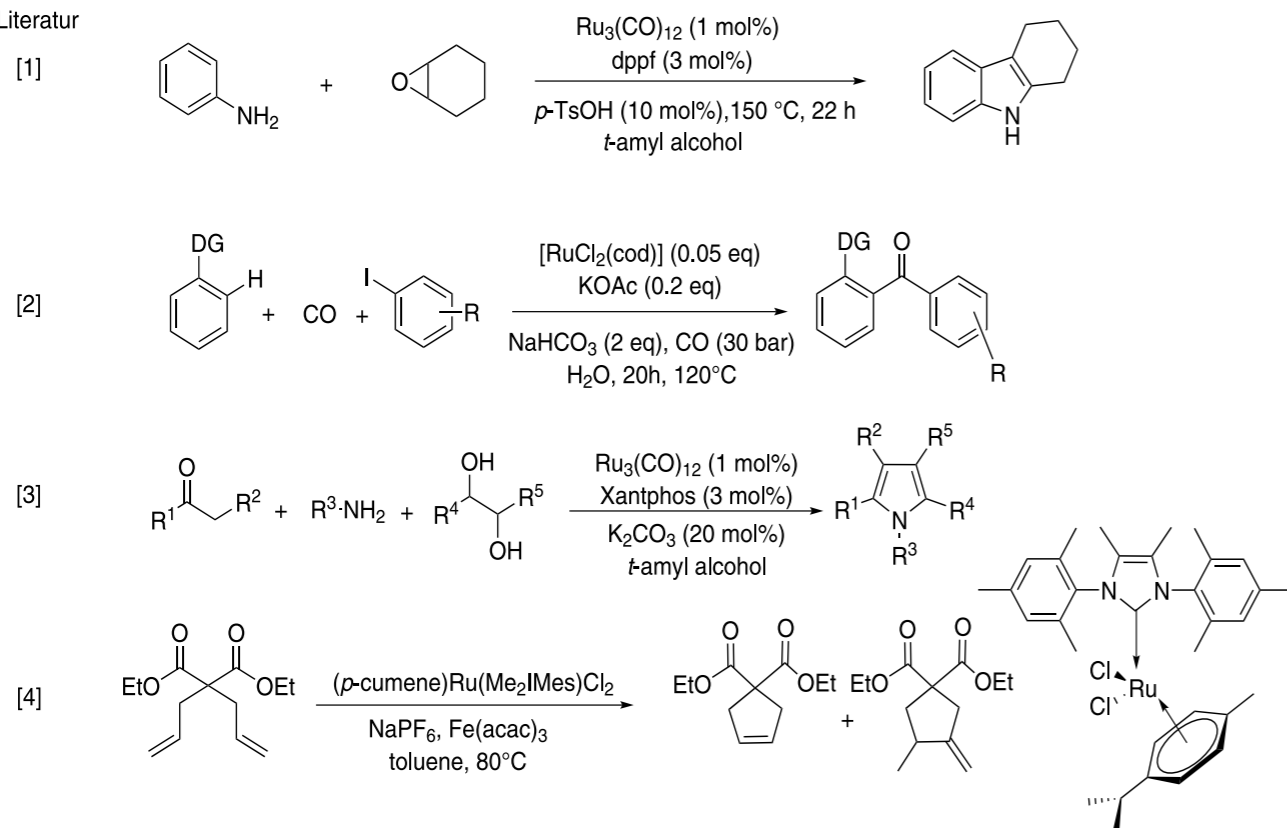
Zielsetzung

Die homogene Katalyse ist für die Synthese von Feinchemikalien, Arzneimitteln, Agrochemikalien und speziellen Materialien ein wichtiges Werkzeug geworden. Neben der Bedeutung von palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen mit halogenierten Aromaten, nehmen auch rutheniumkatalysierte CH-Aktivierungsreaktionen eine wichtige Rolle ein. Ein Ziel ist es, hier neue Systeme zu entwickeln, die den Vorteil der Atomökonomie ausnützen können. Eine weitere ebenfalls rutheniumkatalysierte Reaktion liegt dem „hydrogen borrowing“ Konzept zu Grunde. Hier werden aus Alkoholen durch Dehydrierung Ketone erzeugt, die in situ zu vielfältigen neuen Produkten reagieren können. Ziel ist es, dieses Konzept auf unterschiedliche OH generierenden Verbindungen anzuwenden. Metathesekatalysatoren sind oft schwer herzustellen. Mit einfach zugänglichen Rutheniumprecursoren wollen wir metatheseaktive Intermediate in situ generieren. Eine weitere Zielsetzung ist es, Carbonylierungsreaktionen mit CO-Surrogaten wie Formaldehyd oder Ameisensäure durchzuführen, um externes CO Gas zu vermeiden. Die Synthese neuer Liganden spielt bei allen Reaktionen eine herausragende Rolle.

Purpose

The homogeneous catalysis became to an important tool for the synthesis of drugs, agro chemicals and new materials. Besides the meaning of palladium-catalyzed coupling reactions with arene halides, ruthenium-catalyzed CH activation of arenes play an increasing role. One goal is the development of new reactions exploiting the atom economy of this synthetic approach. Another ruthenium-catalyzed class of reaction is based on the 'hydrogen borrowing' concept. By dehydrogenation alcohols are converted to carbonyl compounds, which react in situ to new products. A goal is to apply the 'hydrogen borrowing' concept to other OH generating compounds. Since metathesis catalysts are sometimes tricky to synthesize we aim to find ruthenium precursors which generate metathesis active species in situ. Carbonylation reactions performed by CO-Surrogates are also an important approach to avoid the usage of CO gas. Last but not least the synthesis of new efficient ligands remains a basic goal.

Literatur



Ergebnisse

Wir konnten zeigen, dass sich das „hydrogen borrowing“ Konzept auch auf Epoxide anwenden lässt. Ein Anilin öffnet ein Epoxid zum Alkohol und ermöglicht den für die Reaktion charakteristischen Dehydrierungsschritt zum Keton, das sich zum Indol cyclisieren lässt.^[1] Das gleiche Reaktionsprinzip kann auch auf die Darstellung von Pyrrolen angewendet werden.^[3] Eine rutheniumkatalysierte Carbonylierung durch CH Aktivierung ermöglicht den Aufbau von Benzophenonen im wässrigen Reaktionsmedium.^[2] Erstmals konnten wir in einer Ringschlussmetathesereaktion einen Rutheniumprecursor vom Typ [p-cumene]Ru(Me₂IMes)Cl₂ einsetzen. Die metatheseaktive Spezies wird mit Hilfe des Alkensubstrates und Zusätzen in situ generiert.^[4] Einen Beitrag zur Komplexkatalyse konnten wir mit der Synthese von Rutheniumacylphosphinkomplexen leisten, die sich zu den entsprechenden Rutheniumphosphinkomplexen selektiv hydrieren lassen.^[5] Formaldehyd als CO-Surrogat konnte erfolgreich in der reduktiven Carbonylierung von Arylbromiden eingesetzt werden. Auch Alkoxy- und Suzukicarbonylierungen lassen sich mit dem neuen Syntheseansatz durchführen.^[6] Das in Kupplungsreaktionen universelle Katalysatorsystem Pd(OAc)₂/BuPAD₂ konnte für die Darstellung von Quinazolinonen erfolgreich eingesetzt werden.^[7, 8]

Results

We could demonstrate, that the 'hydrogen borrowing' concept can be transferred also to epoxides. An aniline opens the epoxide to an alcohol and now the dehydrogenation step is possible to generate a ketone, which was cyclized to indoles.^[1] Similarly, the same concept can be applied to form pyrrols.^[3] A water mediated ruthenium catalyzed carbonylation allows an access to benzophenones by CH activation.^[2] At the first time ring closing metathesis was performed by a ruthenium precursor from type [p-cumene]Ru(Me₂IMes)Cl₂. The metathesis active species is formed in situ in the presence of the alkene substrate and additives.^[4] A contribution to the complex catalysis was made by the synthesis of ruthenium acylphosphine complexes, which can be hydrogenated to ruthenium phosphine complexes.^[5] Formaldehyde as CO-surrogate was successful in the reductive carbonylation of arylbromides. Also alkoxy- and Suzuki carbonylations can be carried out using formaldehyde as CO source.^[6] The catalyst system Pd(OAc)₂/BuPAD₂ is universal in coupling reactions and was also successful in the synthesis of quinazolinones.^[7, 8]

Literatur

- [1] M. Peña-López, H. Neumann, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 1818–1824.
- [2] A. Tlili, J. Schranck, J. Pospech, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2013**, 52, 6293–6297.
- [3] M. Zhang, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2013**, 52, 597–601.
- [4] C. Lübke, A. Dumrath, H. Neumann, M. Beller, R. Kadyrov, *ChemCatChem* **2014**, 6, 105–108.
- [5] S. Gowrisankar, H. Neumann, A. Spannenberg, M. Beller, *Organometallics* **2014**, 33, 94–99.
- [6] K. Natte, A. Dumrath, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2014**, 53, 10090–10094.
- [7] L. He, H. Li, H. Neumann, M. Beller, X.-F. Wu, *Angew. Chem.* **2014**, 53, 1420–1424.
- [8] J. Chen, K. Natte, A. Spannenberg, H. Neumann, P. Langer, M. Beller, X.-F. Wu, *Angew. Chem.* **2014**, 53, 7579–7583.



Dr. Henrik Junge

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-174
 Fax: +49 381 1281-51174
 henrik.junge@catalysis.de

 SPITZENFORSCHUNG & INNOVATION
 IN DEN NEUEN LÄNDERN

Katalyse für Energietechnologien Catalysis for Energy

Katalyse für Energietechnologien

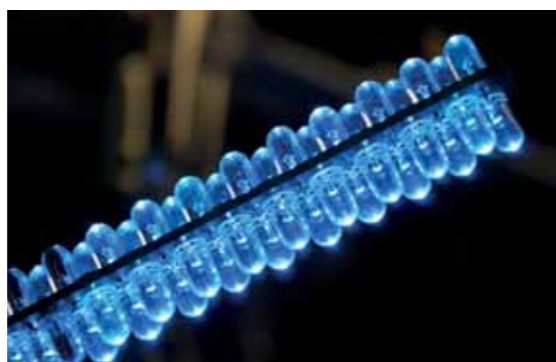
Die ausreichende und nachhaltige Energieversorgung zählt zu den größten Herausforderungen dieses Jahrhunderts. Aus diesem Grund sind insbesondere Fortschritte in der Wasserstofftechnologie, wie z.B. die Wasserstofferzeugung aus geeigneten Rohstoffen, seine Speicherung und die Umwandlung in elektrische Energie von Interesse.

Die Erzeugung des sekundären Energieträgers Wasserstoff aus erneuerbaren Energien ist ein notwendiges Ziel. Neben biomassebasierten Wasserstoffquellen wie Alkoholen eröffnet insbesondere die Nutzung der im Überschuss verfügbaren Sonnenenergie ein großes Potential zur nicht fossil-basierten Wasserstoffproduktion.

Wasserstofferzeugung mit erneuerbaren Energien

Im Rahmen des BMBF-Programms "Spitzenforschung und Innovation in den neuen Ländern" sowie zweier DFG-Projekte, darunter ein Schwerpunktprogramm der DFG, beschäftigte sich die Gruppe „Katalyse für Energietechnologien“ intensiv mit der photokatalytischen Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser unter Nutzung des Sonnenlichts. In diesen Projekten arbeiteten wir weiterhin mit Partnerinstituten in Deutschland, Industrieunternehmen sowie führenden Forschungsgruppen der Schweiz, Italiens, Spaniens, Chinas und Kanadas zusammen. Ein besonderer Fokus der Arbeiten lag auf der Verwendung edelmetallfreier Katalysatorsysteme. Zu den herausragenden Ergebnissen gehört daher die Entwicklung und Verbesserung einer edelmetallfreien Wasser-Reduktions-Kaskade, bestehend aus einem Cu-Photosensitizer und Eisen-Carbonylen zur lichtgetriebenen Wasserstofferzeugung aus Wasser^[1]. In weiteren Arbeiten konnte die Eignung von einfachen Kupfersalzen als Vorstufen für aktive und stabile Wasserreduktionskatalysatoren nachgewiesen werden. Diese waren auch nach mehr als 48 Tagen noch aktiv^[2].

Darüber hinaus wurden die Arbeiten zur Erzeugung von Wasserstoff aus Alkoholen intensiviert. Der Einsatz von Pincer-Komplexen als Katalysatoren erlaubte die Wasserstofferzeugung aus biorelevanten Alkoholen wie Bioethanol^[3] und Bioglycerin. Ein besonderes Highlight ist die Entwicklung eines Niedrigtemperaturreformings von Methanol. Bereits bei Temperaturen von <100°C ermöglicht dieses die Erzeugung eines Wasserstoff (75 %)-Kohlendioxid (25 %)-Gemisches aus wässrigem Methanol^[4]. Erstmals wurde zudem ein effizienter Eisenkatalysator für diese Reaktion entwickelt^[5].



Catalysis for energy

The sufficient and sustainable supply of energy is one of the central challenges of the next decades. In this respect improvements in hydrogen technology, such as the generation of hydrogen from suitable starting materials, its storage and its conversion to electrical energy, are of particular interest.

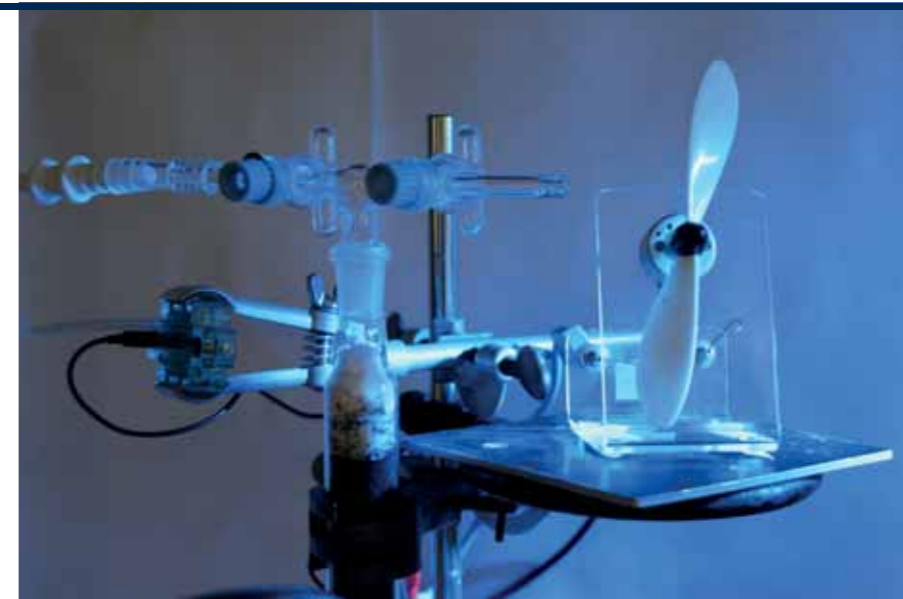
The generation of the secondary energy carrier hydrogen applying renewable energy is a benign objective. Besides biomass-based hydrogen sources, the almost unlimited available energy of sunlight especially possesses a large potential for non-fossil-based hydrogen.

Hydrogen generation with renewable energy

In 2013 and 2014 the group 'Catalysis for Energy' was further engaged in the field of direct photocatalytic hydrogen generation from water with sunlight within the frame of the BMBF programme 'Spitzenforschung und Innovation in den neuen Ländern' as well as two DFG projects including a priority programme. In these projects, we cooperated with partner institutions in Germany, industrial companies and with leading research groups in Switzerland, Italy, Spain, China and Canada. Our efforts focused especially on the application of base metals. Therefore, one highlight has been represented by the development and

improvement of a noble metal free water reduction cascade containing a copper photosensitizer and iron-carbonyls for the light driven reduction of aqueous protons to hydrogen^[1]. Furthermore, we could demonstrate the ability of convenient and commercially available copper salts to act as appropriate precursors for efficient and stable water reduction catalysts. These were still active after 48 days^[2].

Moreover, the efforts regarding hydrogen generation from alcohols have been intensified. In this respect, the application of pincer-type complexes as catalysts allowed for the hydrogen generation from biorelevant alcohols like bioethanol^[3] and bioglycerol. An outstanding result constitutes the development of a low temperature methanol reforming process. A gas mixture containing 75 % hydrogen and 25 % carbon dioxide could be generated starting from aqueous methanol at temperatures below 100°C^[4]. For the first time also an iron-based catalyst has been developed for this reaction^[5].



Wasserstoffspeicherung in kleinen energiereichen organischen Molekülen

Insbesondere die zunehmende Umwandlung überschüssiger Wind- und Sonnenenergie zu Wasserstoff stellt ständig neue Anforderungen an dessen effiziente Speicherung. Aufgrund der Kompatibilität mit der vorhandenen Infrastruktur für Lagerung, Transport und Verteilung sind hierzu kleine energiereiche organische Moleküle wie Ameisensäure, Methanol oder Methan sehr gut geeignet. Komplementär zur Wasserstofferzeugung lag daher ein neuer Schwerpunkt der Arbeiten auf der direkten photokatalytischen Reduktion von Kohlendioxid. Als ein erstes Highlight konnte mit einem Ruthenium-basierten Photosensibilisator-Katalysatorsystem Ameisensäure mit 80%iger Selektivität erzeugt werden.

Hydrogen storage in small energy rich organic molecules

The increasing conversion of wind and solar energy into the secondary energy carrier hydrogen generates new challenges regarding efficient hydrogen storage. Due to the storage, transport and distribution compatibility with present infrastructure, especially small energy rich organic molecules like formic acid, methanol or methane are promising candidates. Thus, in addition to hydrogen generation the direct photocatalytic carbon dioxide reduction has been a new main topic of research. As a first highlight, formic acid could be generated with 80% selectivity by a ruthenium-based photosensitizer/catalyst system.

Development of novel heterogeneous metal oxide-NGr/C catalysts

Within the efforts for fuel cell catalyst development, novel nano-particle iron and cobalt oxide materials with a nitrogen-doped graphene shell on Vulcan have been synthesized. In cooperation with the group 'Sustainable Redox Reactions', these have been tested in hydrogenation and oxidation reactions and showed outstanding performances^[6-8].

Entwicklung neuartiger heterogener Metall-oxid-NGr/C Katalysatoren

Im Rahmen der Entwicklung von Brennstoffzellenkatalysatoren gelang die Herstellung neuer nanopartikulärer, mit stickstoffdotiertem Graphen umhüllter Eisen- und Kobaltoxide auf Vulcan. Diese wurden in Zusammenarbeit mit der Gruppe „Nachhaltige Redoxreaktionen“ auch in Hydrier- und Oxidationsreaktionen getestet und zeigten hier überraschend gute Ergebnisse^[6-8].

Literatur

- [1] S.-P. Luo, E. Mejía, A. Friedrich, A. Pazidis, H. Junge, A.-E. Surkus, R. Jackstell, S. Denurra, S. Gladioli, S. Lochbrunner, M. Beller, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 419.
- [2] H. Junge, Z. Codolà, A. Kammer, N. Rockstroh, M. Karnahl, S.-P. Luo, M.-M. Pohl, J. Radnik, S. Gatla, S. Wohlrab, J. Lloret, M. Costas, M. Beller, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, 395, 449.
- [3] P. Sponholz, D. Mellmann, C. Cordes, P. G. Alsabeh, B. Li, Y. Li, M. Nielsen, H. Junge, P. Dixneuf, M. Beller, *ChemSusChem* **2014**, 7, 2419.
- [4] M. Nielsen, E. Alberico, W. Baumann, H.-J. Drexler, H. Junge, S. Gladioli, M. Beller, *Nature* **2013**, 495, 85.
- [5] E. Alberico, P. Sponholz, C. Cordes, M. Nielsen, H.-J. Drexler, W. Baumann, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 14412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 14162.
- [6] F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, G. Wienhöfer, M.-M. Pohl, J. Radnik, A. E. Surkus, J. Rabeah, K. Junge, H. Junge, M. Nielsen, A. Brückner, M. Beller, *Nature Chem.* **2013**, 5, 537.
- [7] R. V. Jagadeesh, A.-E. Surkus, H. Junge, M.-M. Pohl, J. Radnik, J. Rabeah, H. Huan, V. Schünemann, A. Brückner, M. Beller, *Science* **2013**, 342, 1073.
- [8] R. V. Jagadeesh, H. Junge, M. Beller, *Nature Comm.* **2014**, 5, 4123.



Dr. Kathrin Junge

Themenleiterin

 Tel.: +49 381 1281-138
 Fax: +49 381 1281-51138
 kathrin.junge@catalysis.de

Kooperationspartner

 Prof. Dr. R. Llusar, University of Castellon, Spain
 Dr. F. Rampf, Novartis Pharma AG, Basel, Schweiz
 Dr. Michelangelo Scalone, Hoffmann - La Roche AG,
 Basel, 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 bietet die Möglichkeit, neu entwickelte Katalysatoren umfassend in den verschiedenen Katalysereaktionen sowohl auf ihre Hydrier- als auch auf ihre Oxidationseigenschaften zu testen. Hierbei finden neben homogenen Katalysatoren auch zunehmend heterogene Systeme Anwendung, wie z.B. in der Reduktion von Nitroaromaten.^[1, 2]

Die metallkomplekxkatalysierten Oxidationsreaktionen stellen mengenmäßig die bedeutendsten katalytischen Reaktionen in der chemischen Industrie dar. In unserer Gruppe werden neue Katalysatorsysteme für die Oxidationsreaktionen zu technisch interessanten Produkten unter Einsatz kostengünstiger und möglichst umweltfreundlicher Oxidationsmittel wie Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid entwickelt. Aktuell werden katalytische Epoxidationen von Olefinen mit heterogenen Cobalt-Katalysatoren bearbeitet.^[3]

Im Bereich der Reduktionen werden neben der Hydrierung mit molekularem Wasserstoff auch Hydrosilylierungen und Transferhydrierungen untersucht. Dabei ist der Ersatz etablierter Katalysatormetalle wie Rhodium, Ruthenium, Iridium durch billigere, weniger toxische und besser verfügbare Metalle, allen voran Eisen, Cobalt und Zink, eines der hot topics in der Katalysatorforschung. Das katalytische Potential dieser Metalle ist oft sehr unzureichend untersucht und bildet daher einen Forschungsschwerpunkt in unserem Themengebiet. In Zusammenarbeit mit der Gruppe „Katalyse für Energietechnologien“ wurde der erste Eisenkomplex für die homogene Hydrierung von Nitrilen zu Aminen entwickelt.^[4] Unter milden Reaktionsbedingungen sind neben aromatischen und aliphatischen Aminen insbesondere Diamine wie das 1,6-Hexamethyldiamin als Vorstufe für die Herstellung von Nylon synthetisierbar.



Abbildung 1. Cover zur Reduktion von Nitroarenen mittels eines homogenen Eisenkatalysators

Neuland wurde mit der katalytischen Nutzung von CO_2 ^[5] bzw. Carbonsäuren^[6] als Methylierungsreagenz für Amine betreten, welche sich schließlich auch auf die Methylierung von CH-Verbindungen erweitern ließ.^[7]

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 offers the chance for an 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 reduction of nitroarenes.^[1, 2]

The metal catalyzed oxidation reaction is one of the most important catalytic reaction in chemical industry. Our ongoing interest is to develop novel catalytic systems which produce industrially interesting chemicals by oxidation methods using cost-effective and environmental friendly oxidants like oxygen or hydrogen peroxide. Actually, we are working on heterogeneous cobalt-catalyzed epoxidation of olefins.^[3]

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 considerations the exchange of the classical catalyst metals rhodium, ruthenium and iridium by cobalt, iron or zinc is one of the hot topics in catalysis. The investigation of the catalytic potential of these non precious metals is still in its infancy why the consolidation and extension of this knowledge is one of our main tasks. In cooperation with the group 'Catalysis for Energy' the first iron catalyzed homogeneous hydrogenation of nitriles to amines has been developed.^[4] Next to aromatic and aliphatic amines especially diamines such as 1,6-hexamethyldiamine as intermediate for the synthesis of nylon are available under mild reaction conditions.

A novel approach was presented involving CO_2 ^[5] or carbonic acids^[6] as methylation reagent for amines. This method could also be adopted for the methylation of CH-bonds.^[7]

In cooperation with Novartis, Hoffmann - La Roche AG and Evonik we are working on applied catalysis in the field of hydrogenation and oxidation. Here, based on our experiences an improved catalytic reduction for the ester group of dodecapeptide, which is an important intermediate for the synthesis of pharmacological active Alisporivir, has been developed.^[8]

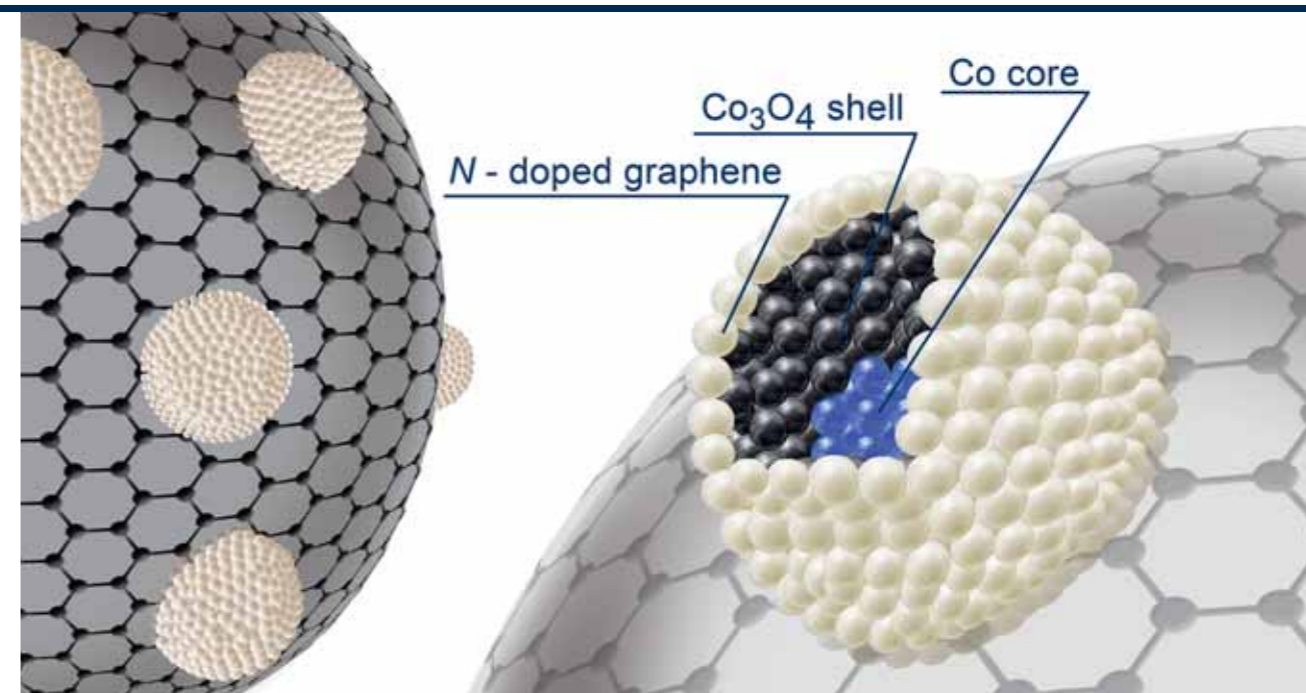


Abbildung 2. Aufbau des heterogenen Co-Katalysators

In Kooperationen mit Novartis, Hoffmann - La Roche AG und Evonik bearbeiten wir Katalysen im Bereich der Oxidations- und Reduktionsreaktionen mit konkreten anwendungsorientierten Fragestellungen. So konnte basierend auf eigenen Vorarbeiten eine verbesserte Methode zur Esterreduktion in einem Dodecapeptid entwickelt werden, welches ein wichtiges Intermediat für die Synthese des pharmakologisch aktiven Alisporivir darstellt.^[8]



Abbildung 3. Eisenkatalysator für Hydrierreaktionen getestet von Dr. Svenja Werkmeister und Christoph Bornschein



Abbildung 4. Equipment für Parallelreaktionen im Autoklaven

Literatur

- [1] G. Wienhöfer, M. Baseda-Krüger, C. Ziebart, F. A. Westerhaus, W. Baumann, K. Junge, R. Jackstell, M. Beller, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9089-9091. (cover picture)
- [2] F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, G. Wienhöfer, M.-M. Pohl, J. Radnik, A.-E. Surkus, J. Rabeah, K. Junge, H. Junge, M. Nielsen, A. Brückner, M. Beller, *Nature Chemistry* **2013**, 5, 537-543.
- [3] D. Banerjee, R. Jagadeesh, K. Junge, M.-M. Pohl, J. Radnik, A. Brückner, M. Beller, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 4448-4452.
- [4] C. Bornschein, S. Werkmeister, B. Wendt, H. Jiao, E. Alberico, W. Baumann, H. Junge, K. Junge, M. Beller, *Nature Commun.* **2014**, 5, 4111.
- [5] Y. Li, I. Sorribes, T. Yan, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 12378-12382. (VIP-paper)
- [6] I. Sorribes, K. Junge, M. Beller, *JACS* **2014**, 136, 14314-14319.
- [7] Y. Li, T. Yan, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 10644-10648.
- [8] S. Werkmeister, K. Junge, B. Wendt, H. Jiao, W. Baumann, E. Alberico, H. Junge, F. Gallou, M. Beller, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 8867-8871.



PD Dr. habil. Haijun Jiao

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-135
 Fax: +49 381 1281-51135
 haijun.jiao@catalysis.de

Kooperationspartner

 Prof. Dr. J. Wang und Prof. Dr. Y.-W. Li, Institute of
 Coal Chemistry, Taiyuan, China
 Prof. Dr. H.-S. Wu, Shanxi Normal University,
 Linfen, China

Theorie der Katalyse

Theory of Catalysis

In Zusammenarbeit mit Kollegen haben wir die Strukturen und Stabilitäten von Molekülen sowie die Eigenschaften von Festkörperoberflächen berechnet. Die Moleküle sind sowohl für die Katalyse als auch für die metall-organische Chemie von großer Bedeutung. Die Eigenschaften der Festkörperoberflächen sind für die heterogene Katalyse als auch für die Materialwissenschaften von großer Bedeutung. Das Ziel unserer Arbeit ist die Charakterisierung, die Identifizierung von Zwischenstufen und die Aufklärung von Mechanismen katalytischer Reaktionen. Einige Ergebnisse sind zusammengefasst und hervorgehoben.

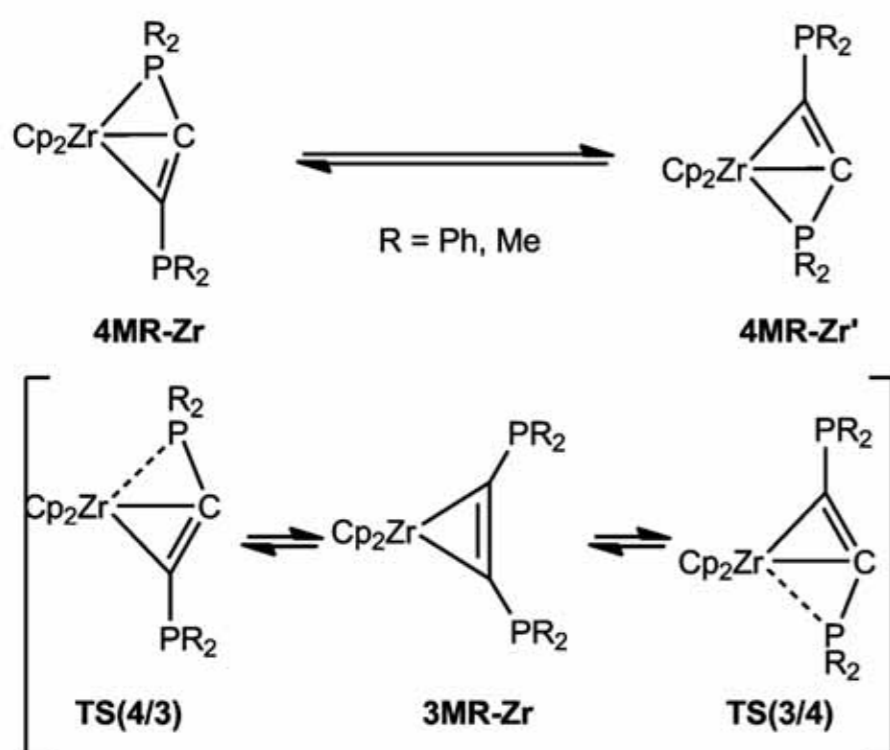
Zusammen mit Prof. U. Rosenthal haben wir die Koordinationschemie von Bis(diphenylphosphino)acetylen $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2$ und Zirconocenkomplex untersucht^[1]. Auf der Grundlage der Berechnung wurde ein Flip-Flop-Mechanismus mit assoziativer und dissoziativer Beteiligung der P-Atome postuliert. In der Nitril-Nitril-Kopplung durch Titanocenkomplexe^[2] haben wir festgestellt, dass diese Kupplungsreaktion reversibel und somit den beobachteten Austausch verschiedener Nitrile erklärt.

In cooperation with colleagues in the past two years we have computed the structure and stability of molecules as well as the properties of solid state surfaces, which are highly related to catalysis and also highly interesting to organometallic chemistry. The properties of solid state surfaces are highly related to the heterogeneous catalysis. The goal of our studies was the characterization and identification of intermediates and mechanisms of catalytic reactions. Some selected results are summarized and emphasized.

In cooperation with Prof. U. Rosenthal, we have investigated the coordination chemistry of bis(diphenylphosphino)acetylene $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2$ and zirconocene complex^[1]. On the basis of our computation, a flip-flop mechanism of the phosphorous atoms was proposed, where the association and dissociation of the P atoms are involved. In the nitrile-nitrile coupling mediated by titanocene complex^[2], we found that such coupling reaction is reversible and our results reasonably explain the observed exchange of different nitriles

In cooperation with Dr. K. Junge we have computed the stability and catalytic activity of pincer type iron $\text{Fe}(\text{H})_2(\text{CO})[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)_2]$ and $\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)_2]$ complexes in hydrogenation reaction of nitriles^[3] and carboxylic acid esters^[4]. On the basis of the computed energetic data, we have proposed a concerted outer-sphere mechanism in the hydrogenation reaction. The most important and intriguing property is the reversibility of the regeneration of the active catalysts. All these results are in full agreement with the experimentally observed stability and reactivity and provide the detailed insights into the elementary steps of the reactions.

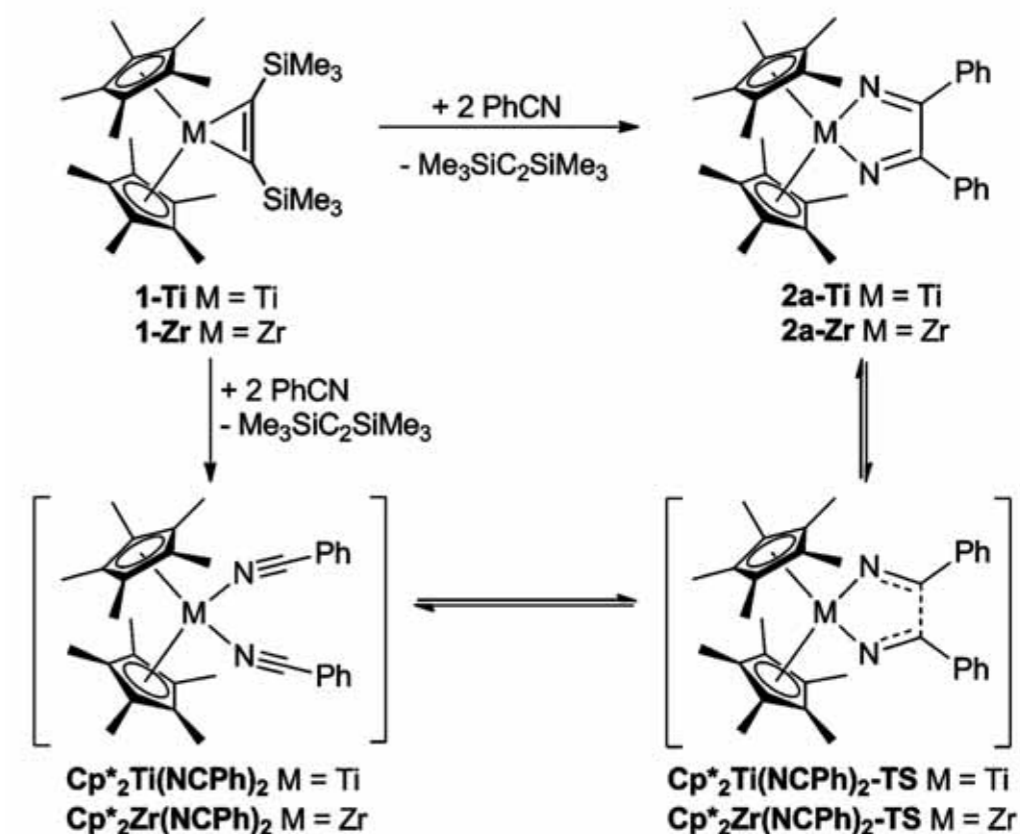
In heterogeneous catalysis we have computed the adsorption and dissociation of CO and H_2 on different iron surfaces for understanding their activation me-



Zusammen mit Dr. K. Junge haben wir die Stabilität und katalytische Aktivität der Eisenkomplexe $[\text{Fe}(\text{H})_2(\text{CO})[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)_2]]$ und $\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PiPr}_2)_2]$, in Hydrierreaktion von Nitrilen^[3] und Carbonsäureestern^[4] berechnet. Auf der Grundlage der berechneten energetischen Daten haben wir einen konzertierten Outer-Sphere-Mechanismus in der Hydrierreaktion vorgeschlagen. Die wichtigste und auch faszinierende Eigenschaft ist die reversible Regenerierung der aktiven Katalysatoren. Alle diese Ergebnisse sind in voller Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Stabilität und Reaktivität der Katalysatorsysteme und stellen detaillierte Einblicke in die Elementarschritte der Reaktionen dar.

In der heterogenen Katalyse haben wir, um die Adsorption und Dissoziation von CO und H_2 auf verschiedenen Eisenoberflächen besser zu verstehen, ihre Aktivierungsmechanismen berechnet. Die schrittweisen Adsorptionsenergien und Dissoziationsbarrieren für CO in unterschiedlichen Deckungsgraden zeigen ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Dissoziation. Bei sehr hohen Deckungsgraden ist nur eine molekulare CO-Adsorption möglich. CO-Dissoziation findet dagegen nur bei sehr niedrigen Deckungsgraden statt, während gemischte molekulare und dissoziative CO-Adsorptionen bei mittleren Deckungsgraden möglich sind. Wir fanden nur dissoziative Adsorption für H_2 , was aber in guter Übereinstimmung zu den experimentell nachgewiesenen Desorptionstemperaturen und Energien sowie den Fe-H-Bindungsenergien steht. Solche Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment bestätigen unsere Berechnungsmethodik. Diese Ergebnisse werden dazu beitragen, das Verhältnis von Oberflächenstrukturen und Katalysatoraktivitäten im Allgemeinen zu verstehen und können somit zu einer rationelleren Katalysatorentwicklung in der Zukunft beitragen.

chanisms^[5,6,7]. The stepwise adsorption energies and dissociation barriers for CO at different coverage reveal equilibrium between adsorption and dissociation of adsorbed CO molecules. Only molecular CO adsorption is possible at very high coverage and only dissociative CO adsorption at very low coverage, while mixed molecular and dissociative CO adsorption becomes possible at medium coverage. For H_2 adsorption we found only dissociative adsorption; and the experimentally detected hydrogen desorption temperatures and energies as well as the Fe-H binding energies are well reproduced. Such agreements between theory and experiment validate our computational methodology. These results will help to reveal the relationship of surface structures and catalyst activities in general and might thereby contribute to a more rational catalyst development in future.



Literatur

- [1] M. Haehnel, S. Hansen, K. Schubert, P. Arndt, A. Spannenberg, H. Jiao, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17556-17565.
- [2] L. Becker, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11396-11400.
- [3] C. Bornschein, S. Werkmeister, B. Wendt, H. Jiao, E. Alberico, H. Junge, K. Junge, M. Beller, *Nature Commun.* **2014**, 5, 4111.
- [4] S. Werkmeister, H. Junge, B. Wendt, E. Alberico, H. Jiao, W. Baumann, K. Junge, F. Callou, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 8722-8726.
- [5] T. Wang, X.-X. Tian, Y.-W. Li, J. Wang, M. Beller, H. Jiao, *ACS Catal.* **2014**, 4, 1991-2005.
- [6] T. Wang, X.-X. Tian, Y.-W. Li, J. Wang, M. Beller, H. Jiao, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 1095-1101.
- [7] T. Wang, S. Wang, Q. Luo, Y.-W. Li, J. Wang, M. Beller, H. Jiao, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 4181-4188.



Dr. Thomas Werner

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-326
 Fax: +49 381 1281-51326
 thomas.werner@catalysis.de


Organokatalyse Organocatalysis

Die erste enantioselektive katalytische Wittig-Reaktion

Zielsetzung

Alkene sind eine wichtige Stoffklasse in der organischen Chemie und besitzen mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Limonen ist ein in der Natur vorkommendes Alken (Abbildung 1). Es ist chiral und existiert in zwei enantiomeren Formen. Enantiomere unterscheiden sich nur in ihrer räumlichen Struktur und verhalten sich zueinander wie Bild und Spiegelbild. In ihrer physiologischen Wirkung unterscheiden sie sich oftmals dramatisch. R-(+)-Limonen wird beispielsweise aus Zitronen- und Orangenöl gewonnen und duftet nach Orangen, während S(-)-Limonen in Edeltannen enthalten ist und terpenartig riecht. Die gezielte Herstellung eines Enantiomers ist somit oftmals von entscheidender Bedeutung. Die Wittig-Reaktion ist eine der wichtigsten Methoden zur Synthese von Alkenen aus Carbonylverbindungen. Die Bildung der Alkene erfolgt durch die Umsetzung von Phosphoryliden mit Aldehyden oder Ketonen unter Bildung stöchiometrischer Mengen an Phosphinoxiden als Abfallprodukte (Abbildung 2). Die Phosphorylide werden in der Regel durch die Alkylierung eines Phosphins und anschließender Deprotonierung des Phosphoniumsalzes hergestellt. Ziel unserer Arbeiten ist die Entwicklung katalytischer Wittig-Reaktionen, wodurch die Menge des üblicherweise als Abfallprodukt anfallenden Phosphinoxids enorm reduziert wird. Ein weiterer Aspekt ist die Weiterentwicklung zu einer enantioselektiven katalytischen Variante zur selektiven Synthese eines Enantiomers eines chiralen Alkens.

Ergebnisse

Basierend auf dem in Abbildung 2 dargestellten vierstufigen Reaktionszyklus entwickelten wir zwei neue Varianten der katalytischen Wittig-Reaktion (CWR), wobei die effiziente in situ Reduktion vom gebildeten Phosphinoxid entscheidend ist.^[1] Bei den beiden Varianten handelt es sich zum einen um die erste mikrowellenassistierte CWR, basierend auf kommerziell erhältlichem Tributylphosphin als Katalysator. Zum anderen konnten wir ein speziell designtes Phospholenoxid als Präkatalysator etablieren. Beide Varianten ließen sich für die Umsetzung von mehr als 30 Substraten nutzen. Die entsprechenden Alkene wurden hierbei in bis zu 90 % Ausbeute isoliert. Anschließend wurde eine Reihe chiraler Phosphine und Phosphinoxide unter den Reaktionsbedingungen als Katalysatoren für die Desymmetrisierung eines prochiralen Ketons eingesetzt (Abbildung 3).^[2] Dabei gelang es, die erste enantioselektive katalytische Wittig-Reaktion zu etablieren und das gewünschte Alken in bis zu 90 % ee zu erhalten.

The first enantioselective catalytic Wittig reaction

Objective

Alkenes are an important substance class in organic chemistry. They contain at least one carbon-carbon double bond. Limonene is a naturally occurring alkene (Figure 1). It is chiral and exists in two enantiomeric forms. Enantiomers are one of a pair of molecular entities, which are mirror images of each other and non-superposable. They often differ significantly in their physiological properties. R-(+)-Limonene for instance is isolated from lemon and orange oil and has an orange fragrance, while S(-)-Limonene is contained in noble fir and scents like turpentine. Hence the enantioselective synthesis of molecules is often of essential importance. The Wittig reaction is one of the most important methods for the synthesis of alkenes from carbonyl compounds. The formation of the alkene results from the conversion of a phosphorus ylide with an aldehyde or ketone under formation of stoichiometric amounts of phosphine oxide waste (Figure 2). The ylide is commonly obtained by alkylation of a phosphine and subsequent deprotonation of the formed phosphonium salt. The aim of our work is to develop catalytic Wittig reactions to reduce the usually obtained phosphine oxide waste dramatically. Another aspect is the development of an enantioselective catalytic variant for the selective synthesis of one enantiomer of a chiral alkene.

Results

Initially we developed two novel variants of the catalytic Wittig reaction (CWR) based on the four step reaction cycle depicted in Figure 2. A crucial point is the efficient in situ reduction of the formed phosphine oxide.^[1] On one hand we developed the first microwave assisted CWR based on commercially available tributylphosphine as a catalyst. On the other hand we were able to establish a special designed phosphine oxide as an efficient pre-catalyst. Both variants were applied in the conversion of over 30 substrates affording the desired alkenes in up to 90 % yield. Subsequently, we screened various chiral phosphines and phosphine oxides as potential catalysts for the desymmetrisation of a prochiral ketone (Figure 3).^[2] Thereby we were able to establish the first enantioselective catalytic Wittig reaction yielding the desired alkene in up to 90 % ee.

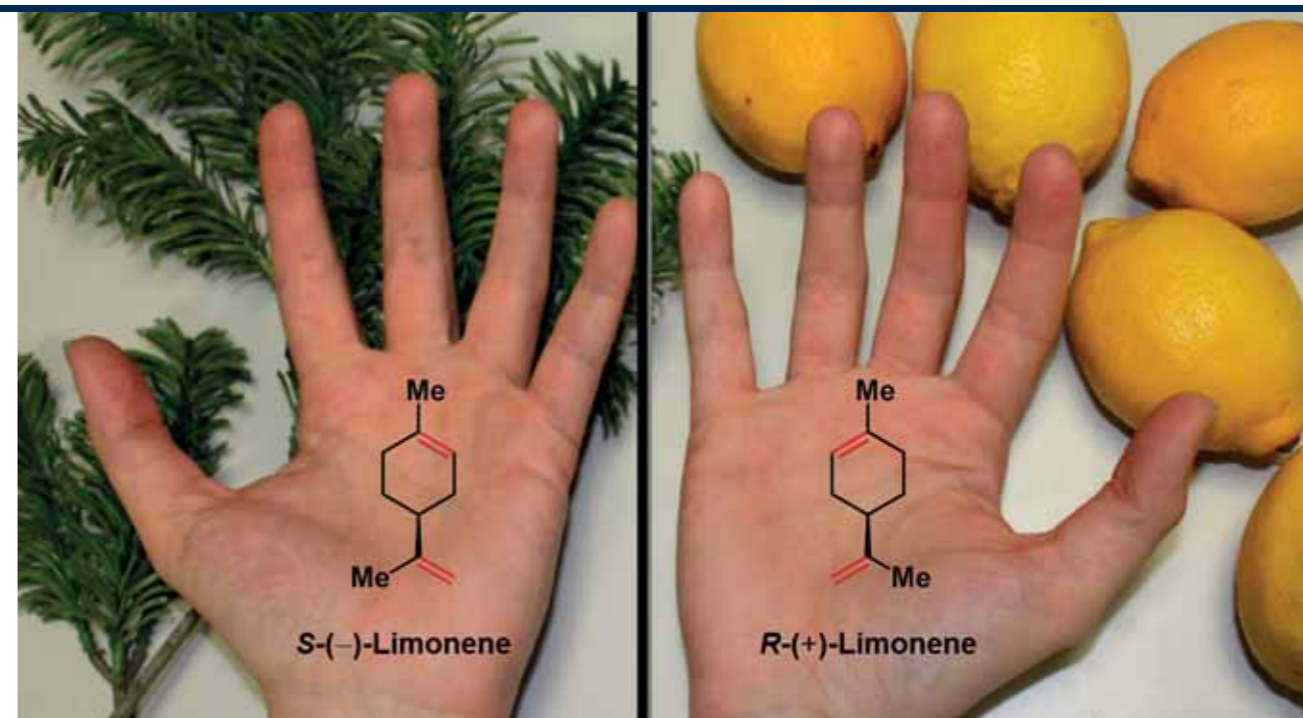


Abbildung 1. Das Enantiomer S(-)-Limonen riecht nach Terpentin, während das Spiegelbild R-(+)-Limonen nach Orangen duftet.

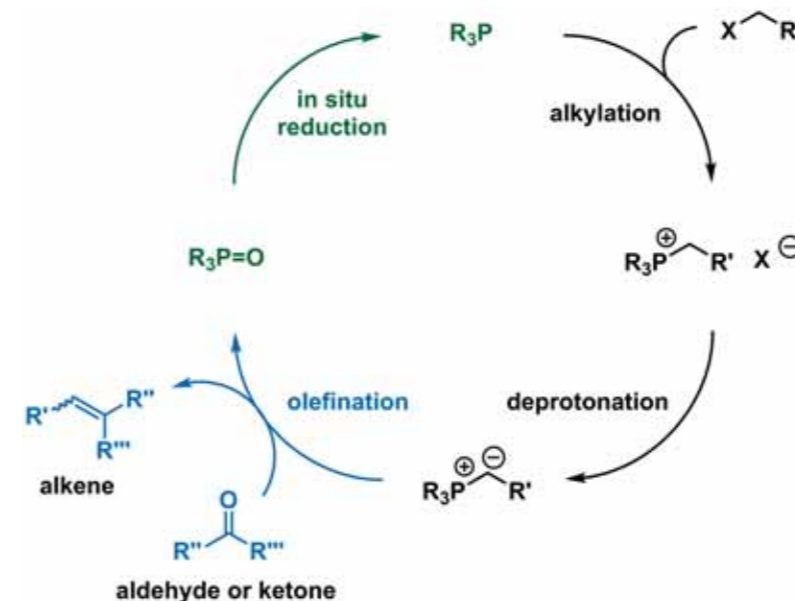


Abbildung 2. Allgemeine Synthese eines Phosphorylids (schwarz) und anschließende Wittig-Reaktion (blau). In situ Reduktion des gebildeten Phosphinoxids zum Phosphin (grün).

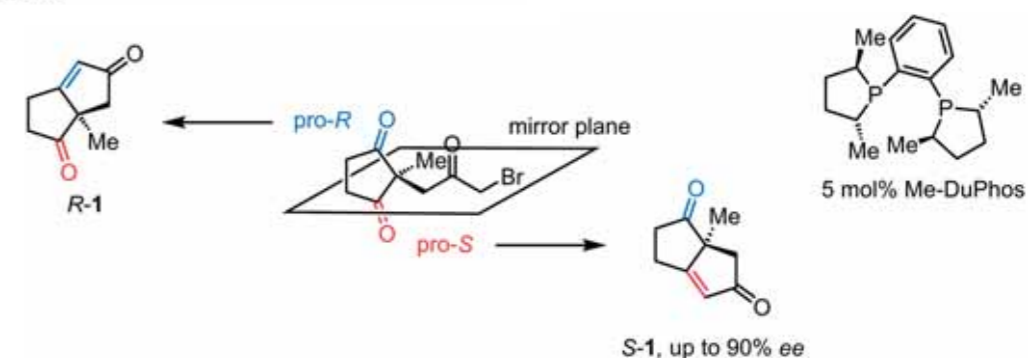


Abbildung 3. Mögliche Enantiomere R-1 und S-1 der Desymmetrisierung des gezeigten prochiralen Ketons. In Gegenwart von 5 mol% Me-DuPhos wird S-1 in 90 % ee gebildet.

Literatur

- [1] a) T. Werner, M. Hoffmann, S. Deshmukh, First Microwave Assisted Catalytic Wittig Reaction, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 6873–6876; b) M. Hoffmann, Dissertation, Universität Rostock, **2014**.
 [2] T. Werner, M. Hoffmann, S. Deshmukh, First Enantioselective Catalytic Wittig Reaction, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 6630–6633.

Heterogen-katalytische Verfahren

Heterogeneous Catalytic Processes



PD Dr. Andreas Martin

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 1281-246

Fax: +49 381 1281-51246

andreas.martin@catalysis.de

Der Forschungsbereich im Überblick

Die inhaltlichen Arbeiten im Forschungsbereich mit seinen drei Themengruppen („Flüssigphasenoxidationen“, „Gasphasenoxidationen“ und „Technologieorientierte Verfahren“) fokussierten sich auf die Kernkompetenzen Oxidationskatalyse sowie die Konversion nachwachsender Rohstoffe in Chemikalien bzw. Energieträger. Ferner haben wir bereichsübergreifend Anteil an LIKAT-Projekten zur Nutzung von CO₂ bzw. CH₄ in chemischen Synthesen sowie zur lichtinduzierten Erzeugung von H₂ aus Wasser. Darüber hinaus unterhalten wir 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).

Das BMBF-Verbundprojekt zur „Energetisch-stofflichen Vollwertung von Kulturpflanzen“ wurde erfolgreich abgeschlossen. Der FB forschte hier zur selektiven Oxidation von CH₄ als Biogas-Bestandteil. Es konnten an VO_x-haltigen, mesoporösen Silikaten Raumzeitausbeuten an Formaldehyd von bis zu 3 kg/(kg_{cat}-h) erreicht werden. Eine Überführung der Ergebnisse in die Industrie im Zusammenhang mit dem im Prozess gewonnenen Lignin steht in Aussicht. Unsere Studien zur Formaldehydsynthese wurden im BMBF-Projekt „Enzymatisch-chemokatalytische Oxidationskaskaden in der Gasphase“ mit Partnern aus Stuttgart und Halle fortgesetzt; im LIKAT wird hierbei eng mit der Themengruppe von Dr. Wohlrab zusammengearbeitet. In letzterem Projekt steht eine Doktorarbeit kurz vor dem Abschluss. In 2013 wurde die Kooperation mit der Evonik Industries AG im Rahmen des BMBF-Projekts „SusHy“ zur lichtinduzierten Wasserspaltung fortgesetzt.

Das vom BMWi geförderte Projekt „Gemeinsame katalytische Umsetzung von Biocrude und Biomasse zu flüssigen Kohlenwasserstoffen in heißem Hochdruckwasser“ zur hydrothermalen Deoxygenierung biostämmiger Pyrolyseöle (320-360 °C, ca. 220 bar) wurde beendet. Es konnten Deoxygenierungsgrade von 40-65 % nachgewiesen werden.

Im vom BMEL geförderten Projekt „MetaGlyc-2“ wurden die Arbeiten des LIKAT zur Oligomerisierung von Glycerin an festen sauren Katalysatoren, die gemeinsam mit der BASF SE durchgeführt wurden, sehr erfolgreich abgeschlossen. Die LIKAT Ergebnisse wurden in 2014 in einem einwöchigen Pilotversuch in den 100 kg-Maßstab bei der BASF SE aufskaliert. Es wurden Di- und

An Overview of the Department's Activities

The research activities of the department, with its three thematic groups ('Liquid phase oxidations', 'Gas phase oxidations' and 'Technology-oriented processes') were focused on the core competencies oxidation catalysis as well as the conversion of renewable resources into chemicals and fuels. We were also part of larger LIKAT projects for the use of CO₂ and CH₄ in chemical syntheses as well as for light-induced production of H₂ from water. In addition, we maintain very close cooperation with other departments of the institute, for example with 'Catalytic in situ studies' (Prof. Brückner), 'Catalyst development and Reaction engineering' (Dr. Linke), the thematic group 'Inorganic Functional Materials' (Dr. Wohlrab) and the service group 'Analytics' (PD Baumann).

The joint project 'Energetic and substantial full utilization of green plants', funded by the Federal Ministry of Education and Research (BMBF), has been successfully completed. The researchers studied the selective oxidation of CH₄ as part of biogas, space-time yields for formaldehyde up to 3 kg/(kg_{cat}-h) were achieved over VO_x-containing mesoporous silicates. A transfer of these results to industry associated with the lignin obtained in the process is prospective. Our studies on formaldehyde synthesis were continued in the BMBF project 'Enzymatic-chemo catalytic oxidation cascade in the gas phase' with partners from Stuttgart and Halle; department scientists worked closely with the thematic group of Dr. Wohlrab. In the latter project, a thesis is close to completion. In 2013, the cooperation with Evonik Industries AG was continued under the BMBF project 'SusHy' for light-induced water splitting.

The Federal Ministry for Economics (BMWi) project 'Joint catalytic conversion of biocrude and biomass to liquid hydrocarbons in hot water at high pressure' for the hydrothermal deoxygenation of bio-based pyrolysis oils at 320-360 °C and ca. 220 bar has been completed. Deoxygenation degrees of 40-65 % could be demonstrated.

The joint project 'MetaGlyc-2', funded by the Federal Ministry of Food and Agriculture (BMEL), directed to the oligomerization of glycerol over solid acid catalysts was carried out with BASF SE and has been completed too; it was very successful in its last stage. The LIKAT results were scaled up in 2014 in a week-long pilot testing campaign to the 100 kg scale at BASF SE. Combined yields of over 95% of di- and triglycerol were achieved. In the laboratory, the catalysts worked stable for over a period of 750 h.

Triglycerinausbeuten von zusammen über 95 % erreicht. Im Labor arbeiteten die Katalysatoren über 750 h stabil.

2014 wurde mit Förderung des BMEL das Projekt „LignoHTL“ zum hydrodeoxygenierenden Upgrading von hydrothermal vorbehandelten Ablaugen der Zellstoff- bzw. Papierindustrie (black liquor) begonnen. Das Projekt wird im Rahmen des ERA-Netzwerkes „WoodWisdom“ mit Partnern aus Finnland (VTT, Espoo) und Frankreich (IRCE, Lyon) sowie dem Thünen-Institut Hamburg durchgeführt.

Das 2011 gemeinsam mit der Miltitz Aromatics GmbH begonnene AiF-Projekt zur Synthese von Duftstoffen wurde erfolgreich beendet. Im letzten Jahr wurde ein weiteres AiF-Projekt gemeinsam mit der chiracon GmbH zur Synthese eines biobasierten Liganden begonnen; das Projekt ist eine Gemeinschaftsarbeit mit Einrichtungen in Vietnam (HUST Hanoi). Eine Doktorarbeit zur Synthese und Applikation neuer Goldkatalysatoren zur oxidativen Spaltung von Fettsäurederivaten zu Dicarbonsäuren wurde in 2014 erfolgreich verteidigt. Im gleichen Jahr wurde durch eine chinesische Doktorandin ein Promotionsthema zur ODH von Ethan, das im Rahmen eines durch den DAAD geförderten Kooperationsprojektes mit dem IICT Hyderabad (Indien) durchgeführt wurde, erfolgreich beendet. Die Untersuchungen zur Acetoxylierung von Toluol zu Benzylacetat an Pd-Katalysatoren wurden gemeinsam mit dem FB von Dr. Linke mit einer in 2012 begonnenen Doktorarbeit zur Kinetik fortgesetzt.



Im Rahmen unserer Kooperation mit dem „Vietnam Petroleum Institut“ (VPI) wurde 2014 eine Promotionsarbeit zur Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Triglyceriden mittels neuartiger, hierarchisch geordneter, poröser Materialien erfolgreich abgeschlossen. Eine weitere Promotionsarbeit zur Hydrodeoxygenierung von biomassestämmigen Pyrolyseölen an Übergangsmetall-haltigen Katalysatoren steht kurz vor dem Abschluss. Zwei weitere Doktorarbeiten befassten sich mit der direkten Synthese von Diethylcarbonat aus Ethanol und CO₂ und der Styrolsynthese aus Toluol und CH₄ (Förderung durch die Leibniz-Gemeinschaft). Im Kooperationsprojekt mit dem NCL Pune/Indien wird in einer Doktorarbeit die Acetylierung von Glycerin untersucht (Förderung durch das BMBF – DLR).

Die Doktorarbeit zum Thema „CO₂-Reforming an neuartigen Ni-Trägerkatalysatoren“ wurde fortgesetzt und steht kurz vor dem Abschluss. Ein weiterer Doktorand, der im Rahmen der Kooperation mit dem VPI in 2015 in den FB kommt, wird diese Thematik fortführen. Im Rahmen einer Bachelor-Arbeit wurde eine Fragestellung aus dem hochaktuellen Themenbereich der Energiespeicherung bearbeitet. An RuNi-haltigen, bimetallicen Trägerkatalysatoren wird CO₂ bei Umsätzen >95 % hochselektiv zu CH₄ (SNG - synthetic natural gas) hydriert. Raumzeitausbeuten für synthetisches Erdgas von ca. 100 kg/(kg_{metall}·h) (140

In 2014, the BMEL-funded project 'LignoHTL' on upgrading of hydrothermally pretreated waste liquors of the pulp and paper industries (black liquor) by hydrodeoxygenation began. The project is carried out in the framework of the ERA network 'WoodWisdom' with partners from Finland (VTT, Espoo), France (IRCE, Lyon), and the Thünen Institute Hamburg.

The BMWi-funded AiF project on the synthesis of fragrances together with Miltitz Aromatics GmbH has been successfully completed. Last year, another AiF project went on start together with chiracon GmbH on the synthesis and application of biologically based catalyst ligands; the project is in collaboration with institutions in Vietnam (Hanoi HUST).

A PhD thesis on the synthesis and application of new gold catalysts for the oxidative cleavage of fatty acid derivatives to dicarboxylic acids was successfully defended in 2014. In the same year, a Chinese PhD student successfully completed her thesis on ODH of ethane, which was carried out in the framework of DAAD grant within a cooperation project with the IICT Hyderabad (India). The investigations of the acetoxylation of toluene to benzyl acetate over Pd catalysts were continued in collaboration with the department of Dr. Linke by a PhD thesis on the reaction kinetics started in 2012.

In 2014, a Vietnamese PhD student successfully completed his thesis on the synthesis of hydrocarbons from triglycerides by means of novel hierarchically ordered porous materials, as part of our cooperation with the 'Vietnam Petroleum Institute' (VPI). Another PhD work carried out together with VPI aimed at hydrodeoxygenation of biomass derived pyrolysis oils over transition metal-containing catalysts is nearing completion.

Two other PhD theses dealing with the direct synthesis of diethyl carbonate from ethanol and CO₂ and the synthesis of styrene from toluene and CH₄ (both funded by the Leibniz Association) are close to completion. In addition, the acetylation of glycerol is studied in a doctoral thesis in the frame of a cooperation project with the NCL Pune / India (funded by the BMBF - DLR).

The PhD thesis 'CO₂ reforming over novel Ni-supported catalysts' has continued and is expected to be completed soon. Another graduate student who will come to LIKAT in 2015 in the context of cooperation with VPI will continue this topic. As part of an undergraduate thesis, aspects from the highly topical theme of energy storage have been processed. CO₂ is hydrogenated with a conversion of >95% with high selectivity to CH₄ (SNG - synthetic natural gas) over RuNi-containing bimetallic supported catalysts. Space-time yields for SNG of about 100 kg/(kg_{metall}·h) (140 Nm³/(kg_{metall}·h)) have been achieved so far. The work supervised at LIKAT was awarded with the university 'Best Bachelor Thesis 2014' prize at the BTU Cottbus. Based on these results, a project

Nm³/(kg_{metall}·h)) wurden bislang erreicht. Die im FB betreute Arbeit wurde an der BTU Cottbus mit dem Hochschulpreis „Beste Bachelor-Arbeit 2014“ ausgezeichnet. Darauf aufbauend wurde gemeinsam mit der Exytron GmbH mit Förderung des Landes MV ein Projekt zur technischen CO₂-Hydrierung zu CH₄ begonnen.

Daneben wurde eine Reihe von Projekten im Rahmen des Aufenthalts von Gastwissenschaftlern (Indien, Vietnam, Saudi-Arabien, Mexiko, Marokko, Tunesien, Kolumbien), meist mit Förderung des DAAD, bearbeitet. Das EU-Vorhaben „MARTEC“, das gemeinsam mit dem INP in Greifswald und polnischen Einrichtungen die katalytische Reduktion von NO_x in Schiffsdieselabgasen bearbeitete, wurde erfolgreich abgeschlossen.



Darüber hinaus wurden mehrere Industrieprojekte bearbeitet, vor allem auf dem Gebiet der Oxidationskatalyse, die z.T. in 2015 fortgeführt werden. Die Drittmiteinnahmen des FB lagen wieder bei ca. 1 Mio €/a. Die Zahl der Diplomanden, Doktoranden und Postdoktoranden stieg auf durchschnittlich 20. Besonders erfolgreich war der FB mit insgesamt vier Überführungen seiner Ergebnisse in die Industrie. Neben vielfältigen Kongressbeiträgen in Form von Vorträgen und Postern sind im Bereich Ergebnisse erarbeitet worden, die jährlich in ca. 20 Publikationen und Patenten ihren Niederschlag fanden.

to scale up CO₂ hydrogenation to SNG was started together with Exytron GmbH supported by the federal state of Mecklenburg-Westpommern.

In addition, a number of projects in context with the stay of visiting scientists (India, Vietnam, Saudi Arabia, Mexico, Morocco, Tunisia, and Colombia) were processed, mostly with DAAD financial support. The EU-funded project 'MARTEC' on the catalytic reduction of NO_x in ship diesel exhaust, carried out together with INP Greifswald and two institutions from Poland, has been successfully completed.

In addition, several industrial projects were processed, especially in the field of oxidation catalysis, which in some cases will be continued in 2015. The third-party earnings of the department were stable at approximately one million € per annum. The number of undergraduate, graduate and post-doctoral students rose to an average of twenty. In the last two years, the department operated very successful with four transfers of results to the industrial sector. In addition to numerous conference contributions in the form of lectures and posters, several results and findings have been published and about 20 publications and patents were disclosed to the community.

Industrielle Kooperationspartner:

BASF SE
CABB GmbH
Casale SA
chiracon GmbH
Emery Oleochemicals GmbH
Evonik Industries AG
Miltitz Aromatics GmbH
Symrise AG




Dr. Angela Köckritz

Themenleiterin

 Tel.: +49 381 1281-289
 Fax: +49 381 1281-51289
 angela.koeckritz@catalysis.de

Kooperationspartner

 Hanoi University of Science and Technology, School of
 Chemical Engineering
 Evonik Creavis GmbH, Marl
 Symrise AG, Holzminden
 Emery Oleochemicals GmbH, Düsseldorf
 chiracon GmbH, Luckenwalde

Flüssigphasenoxidationen *Liquid Phase Oxidations*

Biobasierte Carbonate und Hydroxycarbamate

Die chemische Wandlung von CO₂ erlangte in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung. Die Wirkung von CO₂ als Treibhaus-Gas kann dadurch zwar nur marginal reduziert werden, da dessen industrielle Nutzung mit 110 Mio t/Jahr weniger als 1 % der jährlichen Emissionen umfasst. CO₂ ist jedoch eine preiswerte, ungiftige und gut verfügbare Kohlenstoffquelle. Seine mangelnde chemische Reaktivität stellt bisher das Haupthindernis für eine breite chemische Nutzung dar. Die Umsetzung von Epoxiden mit CO₂ ist jedoch thermodynamisch erlaubt und führt mit geeigneten Katalysatoren zu auch industriell interessanten Umsätzen und Ausbeuten^[1].

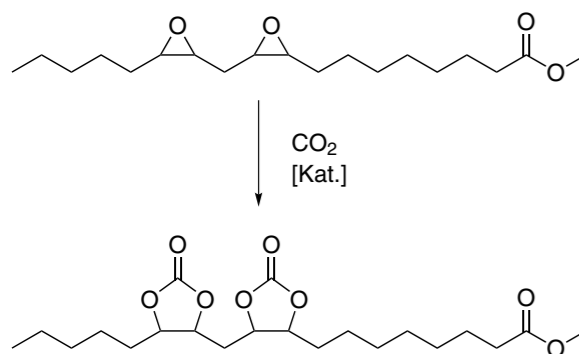


Bild 1. Carbonatisierung von epoxidiertem Methylolinolat

In den letzten Jahren haben wir uns in Zusammenarbeit mit der Themengruppe „Gasphasenoxidationen“ unseres Forschungsgebietes mit der Herstellung von fettsäurebasierten Carbonaten beschäftigt (Bild 1). Diese Carbonate (basierend auf Triglyceriden oder Alkylestern) sind neuartige Produkte, welche beispielsweise als Weichmacher, Schmiermittel oder als Precursoren für Polymere von Interesse sind. Ihre Herstellung erfolgt in Autoklaven unter hohem Druck (ca. 100 bar) bei 100-115 °C. Ein Screening verschiedener Katalysatoren und die Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden durchgeführt.

Alkalimetallhalogenide, insbesondere KI, in Kombination mit Polyglycolen oder Kronenethern erwiesen sich als die am besten geeigneten Katalysatorsysteme^[2].

Kaliumiodid mit Polyglycol PEG 400 als Phasentransferkatalysator (PTC) führte zu einem Umsatz von 84 % des verwendeten epoxidierten Sojaöls mit 99 % Selektivität für das gebildete Carbonat. Die Ergebnisse zeigten, dass sowohl die Art des Halogen-Anions als auch des Alkalimetall-Kations die Carbonatisierung beeinflussen. Die Löslichkeit des Katalysators stellt dabei die wesentliche Einflussgröße dar. Während KI mit verschiedenen Polyglycolen unterschiedlicher Kettenlänge ein sehr

Biobased carbonates and hydroxyl-carbamates

The chemical conversion of CO₂ gained more and more importance in recent years. However, the effect of CO₂ as a greenhouse gas can be reduced only marginally since its industrial use of 110 million metric tons per year comprises less than 1 % of the annual emissions. But CO₂ is a cheap, non-toxic and readily available carbon source. Its lack of chemical reactivity is the main obstacle so far to a broad range of chemical applications. However, the reaction of epoxides and CO₂ which is thermodynamically allowed leads to sufficient conversions and yields using suitable catalysts^[1].

In recent years, we have been investigated the preparation of fatty acid-based carbonates in cooperation with the thematic group 'Gas phase oxidations' of our research department (Fig. 1). These carbonates (basing on triglycerides or alkyl esters) are novel products which might be used as plasticizers, lubricants or precursors for polymers. They were produced in autoclaves under high pressure (100 bar) at 100-115 °C. A screening of various catalysts as well as the optimization of the reaction conditions was carried out.

Alkali metal halides, in particular KI, were found to be the most active and selective catalysts in combination with polyglycols or crown ethers as phase transfer catalysts (PTC)^[2].

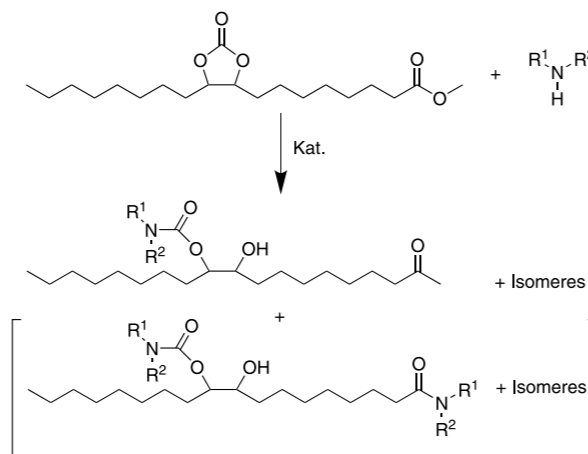
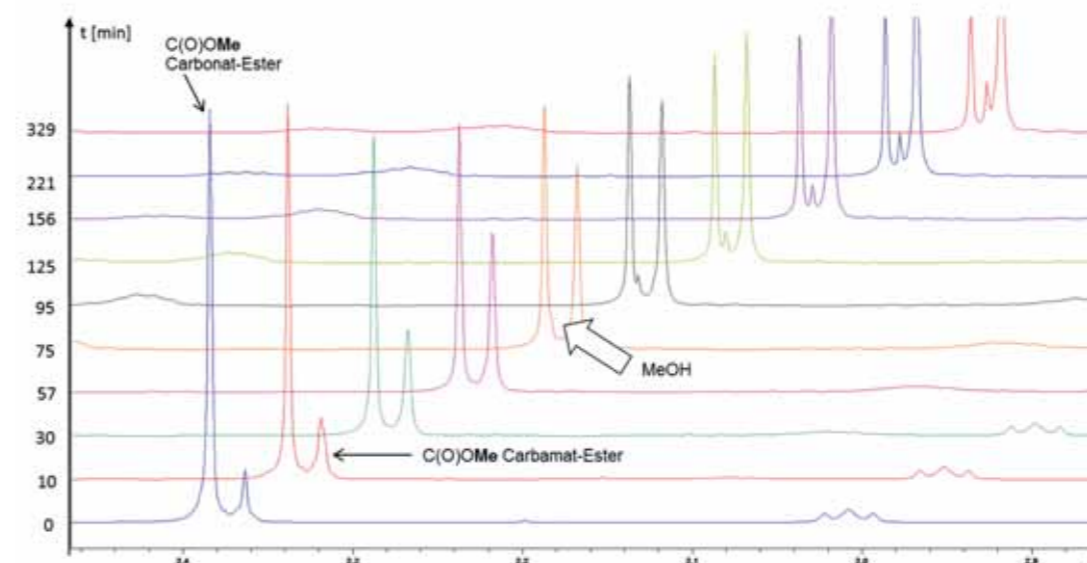


Bild 2. Reaktion von carbonatisiertem Methyloleat mit Aminen zu Hydroxy-Carbamaten

Potassium iodide together with polyglycol PEG 400 as PTC converted the epoxidized soybean oil to the respective carbonated triglyceride up to 84 % and a selectivity of 99 % for the carbonate formed. The results showed that both the nature of the halide anion and the alkali metal cation affected the carbonation. The solubility of the catalyst represented the major influencing


 Bild 3. ¹H-NMR-Verfolgung der Umsetzung von carbonatisiertem Methyloleat mit n-Decylamin

aktives Katalysatorsystem bildete, zeigte sich NaI vollkommen inaktiv. Aufgrund der schlechteren Löslichkeit von KBr musste eine größere Menge des PTC eingesetzt werden, um eine zufriedenstellende Reaktion zu ermöglichen.

Carbonatisiertes Methyloleat wurde erstmalig mit verschiedenen primären und sekundären Aminen zu Hydroxycarbamaten umgesetzt^[3], Bild 2). Besonders die primären aliphatischen Amine waren in diesen Umsetzungen so reaktiv, dass die Reaktionen zu den 9(10)-Aminocarbonyloxy-10(9)-hydroxy-stearinsäuremethyl-estern schon bei Raumtemperatur abliefen. Ein Nachteil dieser hohen Reaktivität war jedoch auch eine unerwünschte Nebenreaktion, die Aminolyse des Methylrestes zu den entsprechenden Fettsäureamiden, welche mit wachsender Kettenlänge des Amins zunahm. Bereits nach ca. 75 min konnte mittels einer *in situ*-Verfolgung der Reaktion des carbonatisierten Methyloleats mit n-Decylamin auf NMR-Spektrometer die Bildung des Amids anhand des Auftretens des Signals für freigesetztes Methanol bei ca. 3,36 ppm beobachtet werden (Bild 3, Verhältnis Carbonat:Amin = 1:1).

Diese Amidbildung trat bei der Umsetzung mit sekundären Aminen nur im Falle von Piperidin auf. Sekundäre Amine erforderten drastischere Reaktionsbedingungen im Autoklaven.

Einige der neuen fettsäureester-basierten Hydroxycarbamate wurden als Reibungsmodifikatoren und Verschleißschutzadditive in Schmierölen getestet.

Die Untersuchungen zur Carbonatisierung von Fettsäuren erfolgten in Zusammenarbeit der Themengruppen „Gasphasenoxidationen“ und „Flüssigphasenoxidationen“ (Dr. M. Polyakov, Dr. A. Köckritz) unseres Forschungsgebietes und dem Forschungsbereich von Frau Prof. Brückner in Kooperation mit der Evonik Industries AG und den Arbeitskreisen Prof. D. Agar (Dortmund), Prof. A. Pfennig (Graz) und Prof. W. Arlt (Erlangen). Die Aminolyse der Carbonate wurde in Zusammenarbeit mit der Evonik Industries AG bearbeitet.

factor. While KI and various polyglycols of different chain length formed very active catalyst systems, NaI was completely inactive. Due to the poor solubility of KBr, a larger amount of a PTC had to be used in order to enable a satisfying reaction.

Carbonated methyl oleate reacted with various primary and secondary amines to hydroxy-carbamates^[3], Fig. 2) for the first time. Especially, primary aliphatic amines were as reactive that conversions to methyl 9(10)-aminocarbonyloxy-10(9)-hydroxy-stearates could be performed at room temperature. However, a drawback of this high reactivity was an undesirable side reaction, the aminolysis of the methyl ester group to the corresponding fatty acid amide, which increased with rising chain length of the amine. Already after 75 min, the formation of the amide could be detected in an *in situ* NMR experiment by appearance of the signal for released methanol at about 3.36 ppm during the reaction of carbonated methyl oleate and n-decyl amine (Fig. 3, ratio carbonate: amine = 1:1).

This amide formation occurred in the reaction with secondary amines only in case of piperidine. Secondary amines required more drastic reaction conditions in autoclaves.

Some of the new fatty ester-based hydroxy-carbamates were tested as anti-wear additives and friction modifiers in lubricating oils.

The studies on the carbonation of fatty acids were carried out in cooperation between the thematic groups 'Gas phase oxidations' and 'Liquid phase oxidations' (Dr. M. Polyakov, Dr. A. Köckritz) of our research department and the research department of Prof. Brückner in cooperation with Evonik Industries AG and the working groups of Prof. D. Agar (Dortmund), Prof. A. Pfennig (Graz) and Prof. W. Arlt (Erlangen, Germany). The aminolysis of the carbonates was performed in cooperation with Evonik Industries AG.

Literatur

[1] T. Sakakura, K. Kohno, *Chem. Commun.* **2009**, 1312-1330.

Publikationen

[2] B. Schäffner, M. Blug, D. Kruse, M. Polyakov, A. Köckritz, A. Martin, P. Rajagopalan, U. Bentrup, A. Brückner, S. Jung, D. Agar, B. Rüngeler, A. Pfennig, K. Müller, W. Arlt, B. Woldt, M. Graß, S. Buchholz, *ChemSusChem* **2014**, 7, 1133-1139.
 [3] A. Symank, Masterarbeit **2014**, Universität Rostock.


Dr.-Ing. Udo Armbruster

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-257
 Fax: +49 381 1281-51257
 udo.armbruster@catalysis.de

Kooperationspartner

 Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie
 e.V. in Greifswald (INP)
 Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Fakultät für
 Maschinenbau und Schiffstechnik, Universität Rostock
 MET Motoren- und Energietechnik GmbH, Rostock
 Maritime Akademie Szczecin, Polen

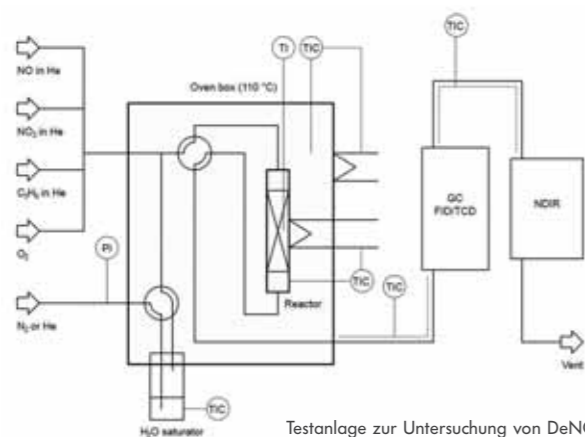
Technologieorientierte Verfahren *Technology Oriented Processes*

Selektive katalytische Reduktion von NO_x mit Propen an Cu/Y-Katalysatoren unter oxidierenden Bedingungen in Gegenwart von Wasserdampf

Im Gegensatz zu den strengen Abgasgrenzwerten für den Automobilverkehr existieren für Hochseeschiffe nur unzureichende Regelungen. Als erste Konsequenz sollen ab 2016 im internationalen Rahmen die Grenzwerte für NO_x gesenkt werden, was sich auf Kraftstoffe, Motorentchnik und Abgasreinigung auswirken wird. Hier werden katalytische Verfahren eine entscheidende Rolle spielen.

Die Herausforderungen für die katalytische NO_x-Minderung erwachsen einerseits aus der Gegenwart weiterer Abgaskomponenten (z. B. SO_x, H₂O), die als Katalysatorgifte wirken können. Andererseits muss die Reduktion von NO_x zu N₂ mit einem zusätzlichen Reduktionsmittel in Gegenwart eines hohen O₂-Überschusses erfolgen. Inzwischen existieren Technologien, die unterschiedliche Reaktionsführung, Katalysatoren und Reduktionsmittel kombinieren (Harnstoff für NH₃-SCR, NO_x-Speicher-katalysatoren).

In einem EU-Verbundprojekt wurde mit dem INP in Greifswald die Kombination einer Tieftemperatur-Plasma-Stufe mit einer Katalysator-Stufe zur NO_x-Minderung untersucht. Als Reduktionsmittel wurde wegen seiner Reaktivität und aus sicherheitstechnischen Gründen Propen ausgewählt. In unserer Themen-gruppe wurde ein Katalysator mit 16 Gew.-% Cu auf Zeolith Y als Träger entwickelt und in einem kontinuierlichen Rohrreaktor mit einem simulierten Schiffsdieselabgas optimiert. Der besondere Vorteil dieses Katalysatorsystems liegt darin, dass gleichzeitig die Oxidation von NO zu NO₂ und die Reduktion von NO_x zu N₂ in einem einzigen Reaktor mit hoher Effektivität möglich sind, ohne dass unerwünschtes N₂O als Nebenprodukt entsteht.

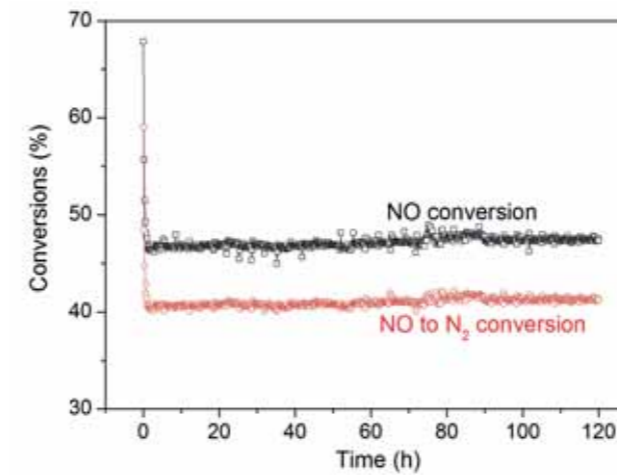

 Testanlage zur Untersuchung von DeNO_x-Katalysatoren im Festbettreaktor

Selective catalytic reduction of NO_x with propylene over Cu/Y catalysts under oxidizing atmosphere in presence of water vapor

In contrast to the strict emission regulations for the automotive sector, the rules for high-sea vessels are insufficient. As a first consequence, beginning in 2016, the emission limits for NO_x will be tightened, which will have a strong impact on fuels, motor technology and exhaust treatment. Here, heterogeneously catalyzed processes will play a key role.

The biggest challenges for catalytic NO_x abatement rise on the one hand from the presence of other compounds in the exhaust (e. g., SO_x, H₂O), which may act as catalyst poisons. On the other side, the reduction of NO_x to N₂ has to be carried out with an additional reductant in the presence of a large excess of O₂. Meanwhile technologies are available which combine various reaction modes, catalysts and reductants (urea based NH₃-SCR, NO_x storage catalysts).

Within the frame of a joint EU project, we investigated together with INP in Greifswald the combination of non-thermal plasma treatment and a catalytic treatment step to lower NO_x emissions. Due to its reactivity and safety aspects, propylene was chosen as reductant. In our group, we developed a catalyst with 16 wt% of Cu supported on zeolite Y, which was optimized in NO_x reduction with a simulated exhaust gas using a tubular flow reactor. The particular advantage of this catalyst system is the simultaneous oxidation of NO to NO₂ and reduction of NO_x to N₂ in a single reactor with high efficiency without forming undesired N₂O as by-product.


 Dauertest des 16Cu/Y-Katalysators
 (47000 h⁻¹, 1000 ppm NO_x, 1000 ppm C₃H₆, 12 Vol.-% O₂, 5 Vol.-% H₂O).

Vertiefte Untersuchungen (XRD, TPR, XPS) zur Wirkungsweise des Cu/Y-Systems lassen vermuten, dass Cu⁺-Spezies auf der Oberfläche eine entscheidende Rolle spielen. Im frisch kalzinieren Katalysator liegen vor allem Cu²⁺ (als CuO) und Cu⁺ vor, während nach der Reduktion Cu⁺ und Cu⁰ nachweisbar sind. Der leichte Wechsel der Oxidationsstufe erklärt die hohe Aktivität in den genannten Zielreaktionen. Bei der optimalen Temperatur von 290 °C und vollständigem Propen-Umsatz erreicht der NO_x-Abbau bis zu 90 %.

Im Hinblick auf eine technische Anwendung des Katalysators sind besonders die Langzeitstabilität und die Robustheit gegenüber Lastwechseln von großer Bedeutung. Die Kristallstruktur des Katalysators 16Cu/Y ist bis 700 °C sehr stabil. Unter den genannten DeNO_x-Reaktionsbedingungen ist über eine Zeitspanne von 120 h keine nennenswerte Desaktivierung erkennbar.

Wechselnde Motorleistungen lassen sich durch eine entsprechende Zusammensetzung und Temperatur des Modellgases simulieren. So enthält das Abgas bei hoher Motorleistung mehr Wasserdampf, welcher in Konkurrenz zu den Stickoxiden die Aktivzentren des Cu/Y-Katalysators blockieren und damit dessen Aktivität verringern kann. Dieser Effekt ist komplett reversibel und belegt die ausgezeichnete hydrothermale Stabilität dieses Systems.

Letztendlich wurde der Katalysator in großem Maßstab (> 10 kg) hergestellt, als Beschichtung auf kommerzielle Keramik-Wabenkörper (9 Elemente mit 15×15×15 cm) aufgebracht und direkt an einem Schiffsdieselmotor (Nennleistung 397 kW, entspricht 515 PS) beim polnischen Projektpartner (Maritime Akademie Stettin) unter realistischen Einsatzbedingungen erfolgreich getestet.

Investigations on the mode of action of the Cu/Y system point at the decisive role of Cu⁺ species on the catalyst surface. The fresh and calcined catalyst contains mostly Cu²⁺ (as CuO) and Cu⁺, whereas in the reduced samples Cu⁺ and Cu⁰ are present. The easy change of oxidation states explains the high activity in the named target reactions. At the optimum temperature of 290 °C, the NO_x reduction reaches 90 % at complete propylene conversion.

With respect to technical application of such catalyst, in particular long-term stability and robustness against changing engine load are highly important. The crystal structure of the catalyst 16Cu/Y proved to be stable up to 700 °C. At the aforementioned DeNO_x reaction conditions, no remarkable deactivation was observed over 120 h.

Changing engine loads can be simulated by proper adjustment of composition and temperature of the model exhaust. At high motor load, the gas contains more water vapor, which competes with NO_x for adsorption on the active sites of the Cu/Y catalyst and thereby decreases catalyst activity. However, this effect is totally reversible and this also proves the excellent hydrothermal stability of the system.

Finally this catalyst was prepared at large scale (>10 kg) and immobilized on commercial honeycomb structures (9 elements with 15×15×15 cm) and tested successfully with a commercial Diesel ship engine (nominal power output 397 kW) at the Polish site (Maritime Academy Szczecin) at realistic operation conditions.



Testreaktor mit 1,2 kg Katalysator auf Wabenkörpern

Literatur

H. A. Habib, R. Basner, R. Brandenburg, U. Armbruster, A. Martin, *Selective Catalytic Reduction of NO_x of Ship Diesel Engine Exhaust Gas with C₃H₆ over Cu/Y Zeolite*, ACS Catalysis 4 **2014**, 2479.



Dr. V. Narayana Kalevaru

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-284
 Fax: +49 381 1281-51284
 narayana.kalevaru@catalysis.de

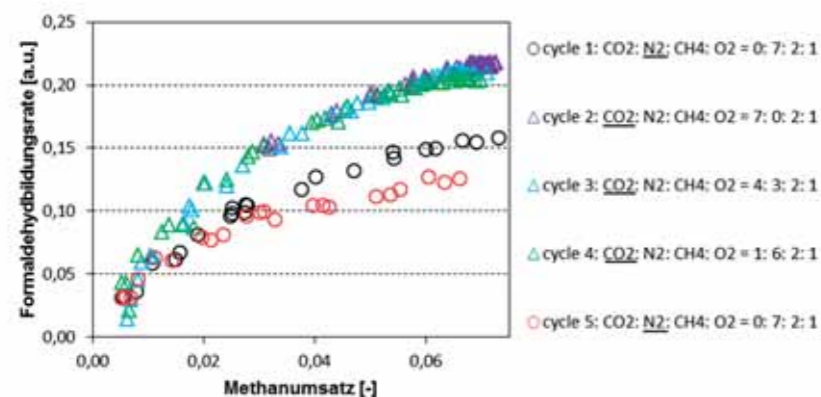
Kooperationspartner

 Prof. Dr. D. Bryniok, Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB), Stuttgart
 Prof. Dr. M. Pietzsch, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg, Halle (Saale)

Gasphasenoxidationen Gas Phase Oxidations

Formaldehyd aus Biogas: Einfluss von Eduktzusammensetzung und Heteroatom-Dotierung auf die Reaktivität silikatgetragener Vanadiumkatalysatoren

Biogas besteht aus Methan (50-75 %) und Kohlendioxid (25-50 %), dazu kommen kleine Mengen H_2S , H_2O , H_2 , N_2 und Siloxane. Sowohl CH_4 als auch CO_2 sind Treibhausgase. Jedoch ist das im Biogas enthaltene CH_4 um den Faktor 20 aktiver als CO_2 und trägt daher trotz geringerer Menge signifikant zur Erderwärmung bei. Europaweit gab es Ende 2013 mehr als 14000 Biogasanlagen (>7500 MW installierte elektrische Leistung). Deutschland, Österreich, Großbritannien und Schweden haben eine Vorreiterposition in der Nutzung von Biogas zur Gewinn-


 Abb. 1. Einfluss von CO_2 - und N_2 -Beimischung auf die Aktivität von $VO_x/SBA-15$.

nung von Elektrizität, Fernwärme oder Treibstoff. Dabei ist Deutschland der größte Biogasproduzent Europas und mit ca. 8000 Anlagen, 3859 MW installierter elektrischer Leistung und ~7,9 Milliarden € Umsatz weltweit führend im Bereich Biogastechnologie. Im Jahr 2012 lag der Anteil an CH_4 aus der Fermentierung nachwachsender Rohstoffe bei 3 % des Gesamtmethanverbrauchs in Deutschland^[1-3]. Auch die direkte Umsetzung von Biogas in Plattformchemikalien anstelle einer ausschließlichen Nutzung zur Energieerzeugung ist wirtschaftlich interessant. Dies eröffnet insbesondere die Möglichkeit, Aufreinigungsschritte einzusparen, die derzeit nötig sind, bevor Methan ins Gasnetz eingespeist werden kann.

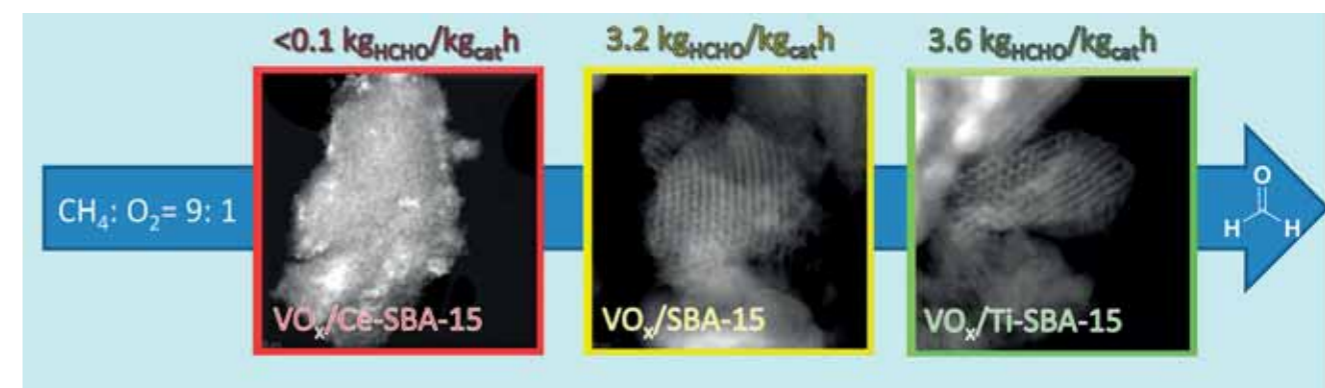
Ein bekanntes Beispiel für die gemeinsame Nutzung von CH_4 und CO_2 ist das trockene Reformieren zur Herstellung von Synthesegas. Eine andere mögliche Option ist die direkte Umsetzung von Rohbiogas (in Mischung mit CO_2) zu Formaldehyd und Methanol, einem attraktiveren Produkt als Synthesegas. Wir untersuchten die einstufige Selektivoxidation von CH_4 zu HCHO und CH_3OH unter Beimischung von Rohbiogaskomponenten

Biogas to formaldehyde: Exploring the effects of feed composition, biogas impurities on yield and selectivity over heteroatom doped silica supported vanadia catalysts

Biogas consists of mainly methane (50-75 %) and carbon dioxide (25-50 %) plus small amounts of H_2S , H_2O , H_2 , N_2 as well as siloxanes. Both CH_4 and CO_2 are greenhouse gases. However, CH_4 is 20 times more potent greenhouse gas than CO_2 and hence its release into atmosphere may contribute to global warming. More than 14,000 biogas plants (>7,500 MW power generation) exist in Europe by the end of 2013. Germany, Austria, UK and Sweden are fairly advanced in terms of better utilisation of biogas for various applications (e.g. electricity, heat or fuels). Germany is the Europe's biggest biogas producer and world leader in biogas technology with ca. 8,000 plants (in 2014) with 3,859 MW power generation and an annual turnover of ~7.9 billion €. In 2012, the fraction of CH_4 produced from fermentation of renewables has reached 3 % of the total CH_4 consumption^[1-3]. It is also rewarding to convert biogas directly into various commercially important chemicals instead of using it exclusively for energy generation. In particular, this might also open the way to skip purification steps that are currently necessary before methane derived from biogas can be fed into the gas grid.

A known example of combined use of both CH_4 and CO_2 is dry reforming to produce syngas. Another suitable option is direct conversion of biogas into formaldehyde or methanol, which is more attractive than syngas. In our group, we investigated the selective oxidation of CH_4 along with the admixture of raw biogas components (i.e. simulated biogas) and also real biogas (from commercial plants) into HCHO and CH_3OH in one step. In addition, the potential effects of impurities present in real biogas on the activity/selectivity are also explored.

The influence of biogas impurities (e.g. H_2O , H_2S , CO_2 , N_2) on the activity/selectivity of CH_4 to HCHO over $VO_x/SBA-15$ was checked and found that the presence of 2.8 vol% water in the feed slightly enhanced HCHO selectivity (18-21 % at $X_{CH_4} = 2$ %) at the expense of CO while H_2S presence induces mainly total oxidation of CH_4 and hence the reduced selectivity towards HCHO (<5 %). Interestingly, CO_2 -admixture (simulated biogas) has shown improved performance, where the HCHO selectivity is considerably improved from 24 % to 35 % at $X_{CH_4} = 5$ %. In contrast, N_2 -admixture gave always lower selectivity of HCHO compared to CO_2 (Fig. 1).


 Abb. 2. Einfluss der Heteroatom-Dotierung auf die Aktivität von $VO_x/SBA-15$ Katalysatoren.

und simulierten verschiedene Biogaszusammensetzungen. Zudem kam Realbiogas zum Einsatz.

Der Einfluss von Biogaskomponenten (z.B. H_2O , H_2S , CO_2 , N_2) auf Aktivität und Selektivität der Umsetzung von CH_4 zu HCHO über $VO_x/SBA-15$ wurde untersucht. Versuche zeigten die Erhöhung der HCHO-Selektivität (18-21 % bei $X_{CH_4} = 2$ %) auf Kosten der CO-Bildung in Gegenwart von 2,8 Vol.-% Wasser im Eduktgas. H_2S -Anteile führten überwiegend zur Totaloxidation von CH_4 und daher reduzierter HCHO-Selektivität von unter 5 %. Interessanterweise verbesserte sich die Katalysatorleistung unter CO_2 -Beimischung; so stieg die HCHO-Selektivität von 24 % auf 35 % bei $X_{CH_4} = 5$ %. Im Gegensatz dazu führte eine äquivalente Beimischung mit Stickstoff in allen Fällen zu einer vergleichsweise niedrigeren Selektivität von HCHO (Abb. 1).

Des Weiteren wurde anhand katalytischer Tests der Einfluss einer Heteroatomdotierung an $VO_x/SBA-15$ untersucht ($VO_x/Ti-SBA-15$, $VO_x/Ce-SBA-15$). Die Katalysatoren wurden durch Trockenimpregnation hergestellt und charakterisiert. Die Ausprüfung wurde im Festbettreaktor bei 550-690 °C durchgeführt und das Produktgas mittels IR-Analysator untersucht. Bei Ce-Dotierung wurde überwiegend amorphes, ungeordnetes SiO_2 mit Ce(IV) Anteilen erhalten. Dies führte zu einer signifikant geringeren spezifischen Oberfläche und damit einhergehend zu einer geringeren katalytischen Aktivität.

Unter Ti-Dotierung blieb die spezifische Oberfläche erhalten, VO_x lag hochdispers auf dem Träger (SBA-15) vor. Im Ergebnis zeigte $VO_x/Ti-SBA-15$ eine verbesserte katalytische Aktivität zu HCHO ($S = 48$ % bei $X_{CH_4} = 1$ %) sowie eine hohe Raumzeit-ausbeute von 3,6 $kg_{HCHO}/(kg_{cat}\cdot h)$ (Abb. 2). Dies kann zum einen an der verbesserten Reduzierbarkeit der Probe liegen, zum anderen wirkt Ti unter Umständen als Strukturpromotor im Träger und führt zudem zur Ausbildung eines höheren Anteils aktiver, monomerer VO_x -Spezies.

Literatur

- <http://fnr.de/basisdaten/bioenergie/biogas.html>
- www.lfl.bayern.de/iba/energie/031607
- https://www.bdew.de/internet.nsf/id/8DFFSL-DE_Grafiken

Publikationen

- P. Wallis, N. Kalevaru, A. Martin, *Impact of biogas components on selective oxidation of methane to formaldehyde, DGMMK-Tagungsbericht*, **2014**, 3, 197-202 (ISBN 978-3-941721-44-9).
- C. Piravano, E. Schönborn, S. Wohlrab, V. N. Kalevaru, A. Martin, *On the performance of porous silica supported VO_x catalysts in the partial oxidation of methane*, *Catal. Today* **2012**, 192, 20.

In addition, catalytic tests were also carried out on the effect of heteroatom doping on $VO_x/SBA-15$ (i.e. $VO_x/Ti-SBA-15$, $VO_x/Ce-SBA-15$). These catalysts were synthesized by incipient wetness impregnation method and characterized in detail. Catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor at 550 to 690 °C and the product stream was analysed by IR detector. For Ce-doping, a largely amorphous, unordered SiO_2 -material containing Ce(IV) was obtained. This led to a significant drop in surface area and hence reduced catalytic activity.

On the other hand, Ti-doping could maintain surface area and also provide good VO_x dispersion on SBA support. As a result, $VO_x/Ti-SBA-15$ showed improved selectivity to HCHO ($S = 48$ % at $X_{CH_4} = 1$ %) along with a high space-time-yield of 3.6 $kg_{HCHO}/(kg_{cat}\cdot h)$ (Fig. 2). This could be due to its increased reducibility and additionally Ti may also act as textural promoter inducing formation of more monomeric VO_x species that are easily reducible.

References

- <http://fnr.de/basisdaten/bioenergie/biogas.html>
- www.lfl.bayern.de/iba/energie/031607
- https://www.bdew.de/internet.nsf/id/8DFFSL-DE_Grafiken

Katalytische *in situ*-Studien

Catalytic *in situ* Studies



Prof. Dr. Angelika Brückner

Bereichsleiterin

Tel.: +49 381 1281-244

Fax: +49 381 1281-51244

angelika.brueckner@catalysis.de

Der Forschungsbereich im Überblick

Ziel der Arbeiten im Bereich ist es, möglichst authentische Kenntnisse zu Struktur-Wirkungsbeziehungen und Reaktionsmechanismen als Grundlage für das wissensbasierte Katalysatordesign zu erarbeiten. Dazu werden arbeitende Katalysatoren in verschiedenen Reaktionen sowie Einflüsse von Syntheseparametern auf Katalysatoreigenschaften mit spektroskopischen Methoden vorzugsweise unter realen Reaktionsbedingungen, insbesondere auch unter erhöhtem Druck, untersucht. In den Jahren 2013 und 2014 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 (Selektivoxidationen und Ammoxidationen, Valorisierung von CO₂, SCR von NO_x mit NH₃) bei der Adaption von Methoden(kopplungen) für Flüssigphasenreaktionen sowie von spektroskopischen *in situ*-Zellen für mechanistische Untersuchungen der photo(elektro)-katalytischen 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 (BESSY Berlin, 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. So standen in der Themengruppe „Optische Spektroskopie und thermoanalytische Methoden“ mechanistische Untersuchungen

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 the 2013 and 2014, 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 selective oxidations, ammoxidation reactions, valorization of CO₂ and NH₃-SCR of NO_x, we focused mainly on the development of (coupling) techniques for liquid-phase reactions, also under elevated temperature and pressure as well as for photo(electro) catalytic 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 (BESSY Berlin, 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 supraregional collaboration projects. In the thematic group 'Optical Spectroscopy and Thermoanalytical Methods', mechanistic studies were performed in different homogeneous catalytic reactions in collaboration with other research groups of LIKAT and University of Rostock using simultaneous ATR-IR/UV-vis/Raman spectroscopy. Besides, new

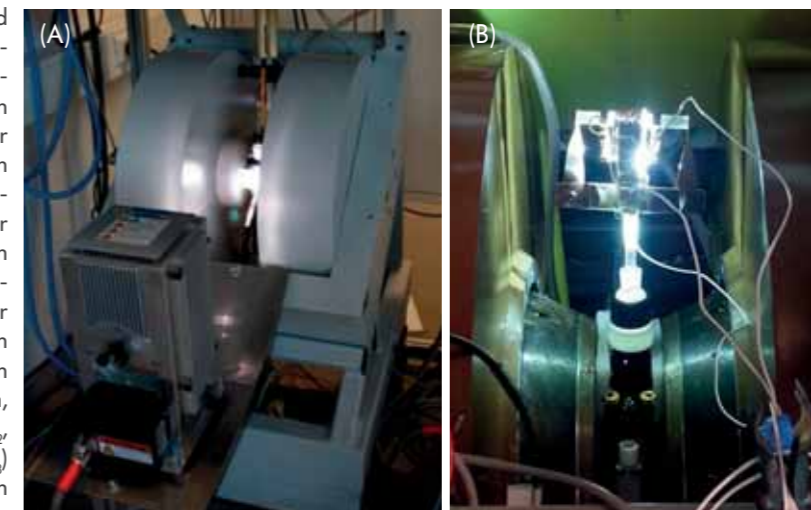


Fig. 1. EPR spectrometer with implemented *in situ* cell and external light source during a photocatalytic water reduction experiment in L-band (A) and in X-band showing a photoelectrochemical cell with implemented electrodes and an LED light source (B).

mittels gekoppelter ATR-IR/UV-vis/Raman-Spektroskopie an verschiedenen homogenkatalytischen Reaktionen im Vordergrund, die in Kooperation mit anderen Gruppen des LIKAT und der Universität Rostock bearbeitet werden. Daneben wurden neue Zellen für operando-Ramanmikroskopie sowie für die Untersuchung von Metallträgerkatalysatoren durch Adsorption von Sondenmolekülen (CO, NO) bei tiefen Temperaturen (77 K) entwickelt. Diese kommen zurzeit vorzugsweise in Industrieprojekten zum Einsatz. Mit der erfolgreichen Entwicklung einer spektroelektrochemischen *in situ*-ATR-Zelle mit implementierten Elektroden wurde die Voraussetzung für mechanistische Untersuchungen der Wasserelektrolyse geschaffen – einem neuen Forschungsschwerpunkt des Bereiches im Rahmen verschiedener Verbundprojekte. Dieses Wissen wird gegenwärtig auch zum Aufbau einer analogen spektroelektrochemischen *in situ*-Raman-Zelle genutzt.

Mechanistische Untersuchungen zur photokatalytischen Wasserspaltung umfassten im Berichtszeitraum sowohl homogene als auch heterogene Katalysatorsysteme. So konnten in Kooperation mit der Themengruppe „Koordinationschemische Wasserspaltung“ (T. Beweries) mittels kombinierter *in situ*-EPR-, *in situ*-FTIR- und DFT-Studien die detaillierten Mechanismen der Wasserreduktion und -oxidation an Titan-komplexen mit Triflat-, Cp*-und/oder OH-Liganden aufgeklärt werden [1, 2].

Analoge mechanistische Untersuchungen an einem selbstorganisierenden Kupfer-Eisen-System, bestehend aus einem heteroleptischen $[Cu(P^{\wedge}P)(N^{\wedge}N)]^{+}$ -Photosensitizer (CuPS) und einem $Fe_3(CO)_{12}$ -Elektronenacceptor (Fe-EA) zeigten, dass der photochemisch angeregte CuPS je nach Reaktionspartner sowohl reduktiv als auch oxidativ abreagieren kann. Als aktive Spezies unter Reaktionsbedingungen konnte der Komplex $[Fe_2(\mu-PPh_2)(\mu-CO)(CO)_2]^{-}$ identifiziert werden. Unter reduktiven Bedingungen in Gegenwart von Triethylamin als Opferreagenz blieb das System stabil, während unter oxidativen Bedingungen in Gegenwart des Fe-EA Desaktivierung durch Ligandenabspaltung und Bildung des homoleptischen $[Cu(N^{\wedge}N)_2]^{+}$ -Komplexes stattfand [3].

Mechanistische Studien an heterogenen Katalysatoren zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren sowie zu Ladungsträgertransport und -stabilisierung umfassten vor allem in *in situ*-Untersuchungen mittels EPR- (Fig. 1), UV-vis- und XANES-Spektroskopie an Metallpartikeln (Au, Ag, Cu) auf verschiedenen TiO_2 - [4], Carbon-Nitrid- [5] und $NaTaO_3$ /Graphenoxid-Trägern [6]. Im Falle der M/TiO_2 -Katalysatoren konnte experimentell klar gezeigt werden, dass unter Bestrahlung mit UV-Licht der wohlbekannte Transfer von Elektronen aus dem Valenzband des TiO_2 zu den Metallpartikeln und weiter zu den Protonen unter Freisetzung von Wasserstoff erfolgt, während mit sichtbarem Licht der umgekehrte plasmon-vermittelte Transfer von Elektronen aus dem Leitungsband der Metalle in Oberflächendefekte des TiO_2 stattfindet, an denen dann Protonen reduziert werden (Fig. 2A). Systematische Studien verschiedener TiO_2 -Phasen (Rutil, Anatas, Brookit und deren Mischungen) und Abscheidungs-methoden für Metallpartikel (Sol-Immobilisierung, Photoabscheidung, Deposition-Precipitation) belegten darüber hinaus,

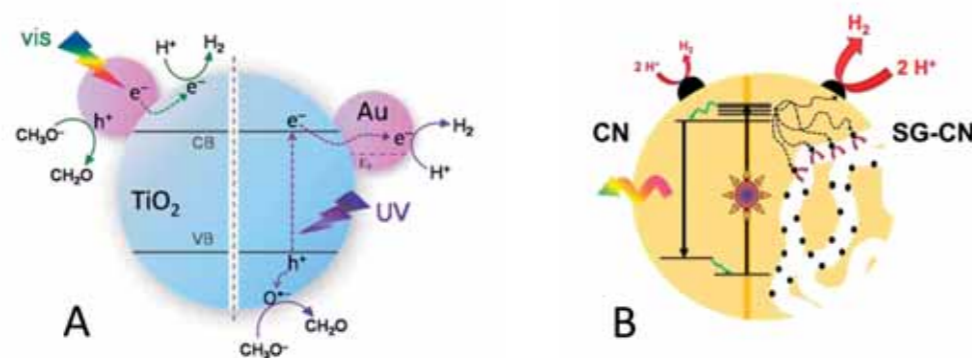


Fig. 2. Schemes of photocatalytic water reduction A) with UV or visible light over Au/ TiO_2 and B) with visible light over bulk and sol-gel derived carbon nitrides.

spectroscopic cells for operando-Raman microscopy and for the investigation of surface properties of supported metal catalysts by adsorption of probe molecules (CO, NO) at low temperature (77 K) have been developed. These setups are currently used preferentially in joint projects with industry. With the successful development of a spectroelectrochemical *in situ*-ATR-IR cell with implemented electrodes, conditions have been created that are required for mechanistic studies in water electrolysis – a new research topic of the department within several collaboration projects. This knowledge is currently used to set up an analogous spectroelectrochemical *in situ*-Raman cell.

Mechanistic studies of photocatalytic water splitting comprised both homogeneous and heterogeneous catalytic systems. Thus, mechanisms of water reduction and oxidation on Ti complexes with triflate, Cp* and/or OH ligands have been elucidated in cooperation with the thematic group 'Complex Catalytic Water Splitting' (T. Beweries) using combined *in situ*-EPR, *in situ*-FTIR and DFT techniques [1, 2]. Analogous mechanistic investigations with a self-organizing copper-iron catalytic system consisting of a heteroleptic $[Cu(P^{\wedge}P)(N^{\wedge}N)]^{+}$ photosensitizer (CuPS) and a $Fe_3(CO)_{12}$ electron acceptor (Fe-EA) have shown that the

photochemically excited CuPS can be quenched by both, an oxidative or a reductive pathway, depending on the reaction partner. The complex $[Fe_2(\mu-PPh_2)(\mu-CO)(CO)_2]^{-}$ has been identified as active species under reaction conditions. The catalytic system remained stable under reductive conditions in the presence of triethylamine, while it deactivated under oxidative conditions in the presence of the Fe-EA by ligand release and formation of the homoleptic $[Cu(N^{\wedge}N)_2]^{+}$ complex [3].

Mechanistic studies of electron-hole pair formation, charge transport and stabilization in heterogeneous catalysts were performed mainly with *in situ*-EPR (Fig. 1), *in situ*-UV-vis and *in situ*-XANES spectroscopy using metal catalysts (Au, Ag, Cu) deposited on different TiO_2 [4], carbon nitride [5] and $NaTaO_3$ /graphene oxide [6] support phases. For M/TiO_2 catalysts it has been clearly demonstrated that under UV irradiation the well-known transfer of electrons from the valence band of TiO_2 to the metal particles takes place, at which protons are reduced to H_2 (Fig. 2A). Systematic studies of different TiO_2 phases (rutile, anatase, brookite and mixtures thereof) and deposition methods for metal particles (sol immobilization, deposition-precipitation, photodeposition) confirmed that a high concentration of surface defects and hydroxyl groups support charge carrier separation and stabilization and, consequently, high H_2 evolution rates. In contrast, these processes are hindered by enrichment of Ti^{3+} leading to lower activities. Furthermore, metal particles of 8-10 nm size revealed to be especially beneficial. In catalysts based on carbon nitrides, we could show by comprehensive spectroscopic studies that the sol-gel preparation route leads to highly active

dass hohe Konzentrationen an Oberflächendefekten und -hydroxylgruppen die Ladungsträgertrennung und -stabilisierung (und somit die H_2 -Bildungsrate) begünstigen, während diese Vorgänge durch die Anreicherung von Ti^{3+} behindert werden, was in der Folge zu niedrigen Aktivitäten führt. Ferner erwiesen sich mittlere Metallpartikelgrößen um ca. 8-10 nm als besonders günstig. Bei Photokatalysatoren auf Carbon-Nitrid-Basis konnten wir mit Hilfe umfangreicher spektroskopischer Untersuchungen zeigen, dass die Sol-Gel-Präparation zu sehr aktiven Wasserreduktionskatalysatoren führt. Im Vergleich zu bulk-Materialien begünstigt eine optimale Porenstruktur und eine hohe spezifische Oberfläche kurze Ladungsträger-Transportwege, was wiederum die unerwünschte, aktivitätsmindernde Ladungsträger-Rekombination verhindert (Fig. 2B).

Jüngste methodische Arbeiten konzentrieren sich auf die Entwicklung spektroskopischer Zellen mit implementierten Elektroden, mit denen *in situ*-EPR- und -ATR-IR-Untersuchungen unter elektrokatalytischen Bedingungen durchgeführt werden können. Diese Arbeiten wurden im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes zur nachhaltigen Wasserstoffgewinnung durch Wasserelektrolyse in 2014 begonnen und kontinuierlich weiter geführt (Fig. 1B und 3).

Die Untersuchungen zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von NO und NO_2 mit NH_3 an Fe-ZSM-5-Zeoliten wurden im Rahmen eines DFG-Verbundprojektes mit einer Doktorarbeit erfolgreich abgeschlossen [7]. Eine neue Doktorarbeit zur NH_3 -SCR bei tiefen Temperaturen auf der Basis von VO_x/CeO_2 -Katalysatoren wurde begonnen. Insgesamt wurden im Berichtszeitraum eine Doktorarbeit und eine Masterarbeit abgeschlossen sowie drei Doktorarbeiten begonnen.

Kooperationspartner

M. Drieß, A. Thomas, TU Berlin
F. Emmerling, BAM Berlin
W. Grünert, RUB Bochum
R. Stößer, HU Berlin

Literatur

- [1] D. Hollmann*, K. Grabow, H. J. Jiao, M. Kessler, A. Spannenberg, T. Beweries*, U. Bentrup, A. Brückner*, *Chemistry - A European Journal* 19 **2013**, 13705-13713.
- [2] C. Godemann, L. Dura, D. Hollmann*, K. Grabow, U. Bentrup, H. Jiao, A. Schulz, A. Brückner*, T. Beweries*, *Chem. Commun.* **2015**, 15, 3065-3068.
- [3] S. Fischer, D. Hollmann, S. Tschierlei, M. Karnahl, N. Rockstroh, E. Barsch, P. Schwarzbach, S.-P. Luo, H. Junge, M. Beller, S. Lochbrunner, R. Ludwig*, A. Brückner*, *ACS Catalysis* 4 **2014**, 1845-1849.
- [4] J. B. Priebe, J. Radnik, A. J. J. Lennox, M.-M. Pohl, M. Karnahl, D. Hollmann, K. Grabow, U. Bentrup, H. Junge, M. Beller, A. Brückner*, *ACS Catalysis* **2015**, 5, 2137-2148.
- [5] D. Hollmann*, M. Karnahl, S. Tschierlei, K. Kailasam, M. Schneider, J. Radnik, K. Grabow, U. Bentrup, H. Junge, M. Beller, S. Lochbrunner, A. Thomas*, A. Brückner*, *Chem. Mater.* 26 **2014**, 1727-1733.
- [6] T. Meyer, J. B. Priebe, R. O. da Silva, T. Peppel, H. Junge, M. Beller, A. Brückner, S. Wohlrab*, *Chem. Mater.* 26 **2014**, 4705-4711.
- [7] R. Pérez Vélez, I. Ellmers, H. Huang, U. Bentrup, V. Schünemann, W. Grünert, A. Brückner*, *J. Catal.* 316 **2014**, 103-111.

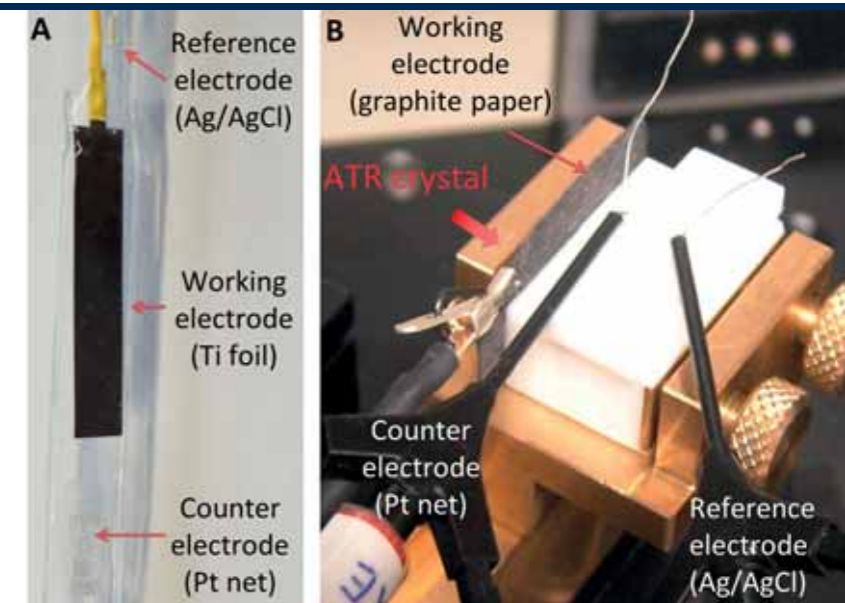


Fig. 3. *In situ*-EPR (A) and FTIR (B) cells for photoelectrochemical studies with implemented electrodes (under development for monitoring water electrolysis).

water reduction catalysts. In comparison to bulk materials, an optimum pore structure and a high surface area is created which supports short charge carrier transport pathways and prevents their undesired recombination (Fig. 2B).

Recent methodological work is focused on the development of spectroscopic cells with implemented electrodes, which are used for *in situ*-EPR and *in situ*-ATR-IR investigations within BMBF collaboration projects dedicated to sustainable hydrogen production by water electrolysis which started in 2014.

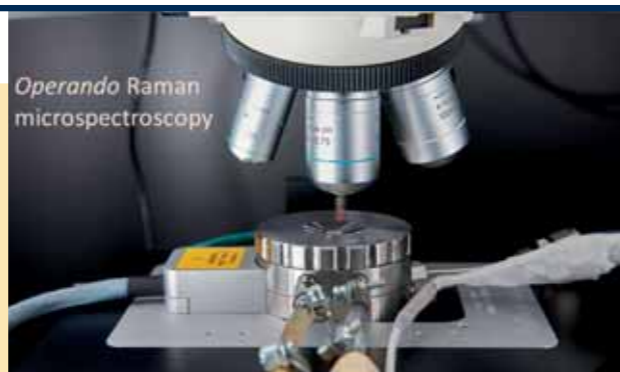
Investigations of selective catalytic reduction (SCR) of NO and NO_2 with NH_3 over Fe-ZSM-5 catalysts in the frame of a DFG collaboration project have been completed successfully with a PhD thesis. A new PhD project on NH_3 -SCR at low temperature on VO_x/CeO_2 catalysts has been started. In total, one PhD and one master thesis have been completed and three new PhD projects have been started in 2013/2014.





Dr. Ursula Bentrup

Themenleiterin

 Tel.: +49 381 1281-261
 Fax: +49 381 1281-51261
 ursula.bentrup@catalysis.de


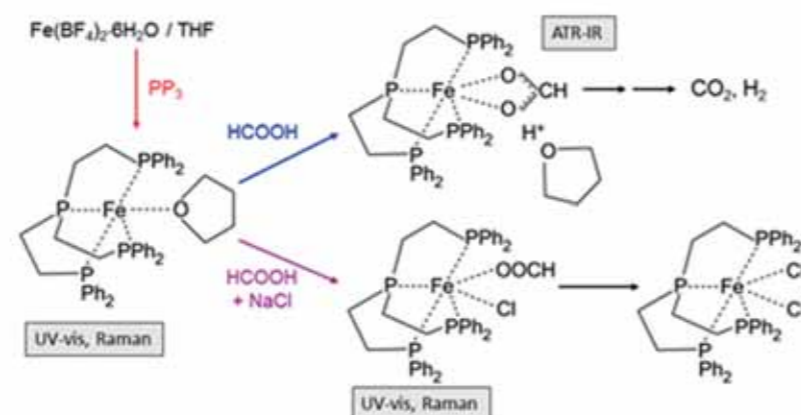
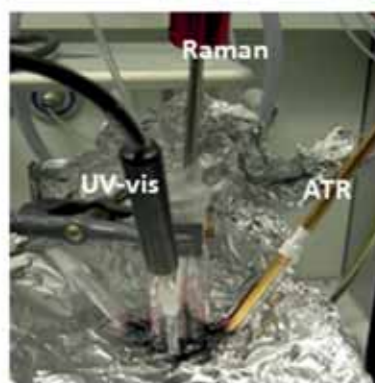
Optische Spektroskopie und Thermoanalytische Methoden *Optical Spectroscopy and Thermoanalytical Methods*

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 und Methodenkombinationen unabdinglich. Um aussagefähige Informationen zu erhalten ist es 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.

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

For elucidating the chemistry of catalyst materials, the mechanism of catalytic reaction and the identification of active sites sophisticated in situ characterization methods and combinations of them are substantial to get insight into catalyst acting and catalytic reaction from different perspectives. To enable comprehensive and proper information, it is often necessary to design a unique 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.



Spectroscopic reaction cell with implemented fiber optic probes used for combined Raman/UV-vis/ATR-IR investigations of the system $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{PP}_3 / \text{FA} / \text{NaCl}$ in THF as solvent (left) and detected iron complexes generated in this system (right).

Bei Reaktionen in flüssiger Phase liefert die Kopplung von ATR-IR- und / oder Raman- mit UV-vis-Spektroskopie komplementäre Informationen zur Substrat-Katalysator-Wechselwirkung sowie zur Bildung von Intermediaten und Produkten. So konnten in Kooperation mit anderen Gruppen des LIKAT wichtige Beiträge zur Mechanismus-Aufklärung einiger homogenkatalytischer Reaktionen durch den Einsatz verschiedener *in situ*-spektroskopischer Methoden geleistet werden.^[1-5]

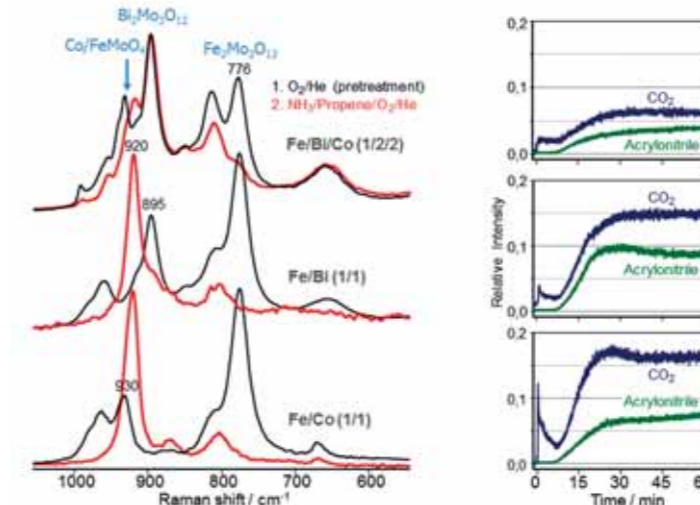
Die Kopplung ATR-IR/Raman/UV-vis erwies sich als außerordentlich hilfreich bei der Identifizierung katalytisch aktiver Spezies in der Fe-katalysierten Zersetzung von Ameisensäure zu H_2 und CO_2 .^[4, 5] Ferner konnte die inhibierende Wirkung von Chlorid aufgeklärt werden, die darin besteht, dass sich stabile Chlorid-haltige Fe-Komplexe bilden, welche mittels *in situ*-Raman- und UV-vis-Spektroskopie nachweisbar waren. Ferner konnte

For reactions in liquid phase the coupling of ATR-FTIR or / and Raman with UV-vis spectroscopy provides complementary information in terms of 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 reaction mechanism of various homogeneously catalysed reactions by the use of different in situ spectroscopic methods.^[1-5]

The benefit of method coupling (ATR-IR/Raman/UV-vis) could nicely be demonstrated in the Fe-catalyzed formic acid decomposition into H_2 und CO_2 .^[4, 5] Thus, based on the specific information provided by each method, the catalytically active intermediate iron complex could be identified and the influence of chloride admixture on this complex formation could be elucidated. Furthermore, it could be shown that the solvent is involved in complex formation and interacts with the reactant. Thus, the

gezeigt werden, dass das Lösungsmittel in die Komplexbildung involviert ist und mit den Reaktanden wechselwirkt.

Für die Untersuchung heterogen-katalysierter Reaktionen wurde ein neuer Messplatz etabliert, der *operando*-Raman-mikroskopische Untersuchungen ermöglicht und gegenwärtig hauptsächlich für mechanistische Untersuchungen von industrierelevanten Selektivoxidations- und Ammonoxidationsreaktionen an Bi/Co/Fe-Molybdat-Katalysatoren eingesetzt wird.^[6] Da die verschiedenen Molybdatphasen anhand charakteristischer Banden identifiziert werden können, erlauben die unter Reaktionsbedingungen auftretenden Bandenverschiebungen und -Intensitätsänderungen Schlussfolgerungen bezüglich der jeweils vorliegenden Phasenzusammensetzung. Auf diese Weise können ablaufende Redoxprozesse bei der Reaktion *in situ*-spektroskopisch beobachtet werden. Die simultane Produktanalytik mittels MS ermöglicht eine



Operando Raman spectra of Fe/Co, Fe/Bi and Fe/Bi/Co molybdate catalysts obtained after 60 min exposure to $\text{NH}_3/\text{Propene}/\text{O}_2/\text{He}$ at 424 °C and corresponding MS profiles from acrylonitrile and CO_2 .

direkte Korrelation der entsprechenden Phasenzusammensetzung des Katalysators mit seiner Aktivität, was für die Aufklärung von Struktur-Reaktivitätsbeziehungen von entscheidender Bedeutung ist.

Mittels klassischer *in situ*-FTIR-Spektroskopie konnten wichtige Beiträge zum Verständnis der Reaktionsweise von mit K modifizierten Au/TiO_2 -Katalysatoren erbracht werden, welche in der selektiven Umwandlung von CO_2 zu Propanol durch Reaktion mit Ethen und H_2 aktiv sind.^[7] So wurde mittels CO_2 -Adsorption die Bildung verschiedener Carboxylat- bzw. Carbonat-Spezies in Abhängigkeit vom K-Gehalt nachgewiesen und deren unterschiedliche Reduzierbarkeit in Gegenwart von H_2 untersucht. Nach Reaktion mit dem kompletten Gasgemisch $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ konnte zusätzlich adsorbiertes Propanal nachgewiesen werden. Zusammen mit den katalytischen Tests und TAP-Untersuchungen war es möglich, einen Reaktionsmechanismus vorzuschlagen auf dessen Basis nunmehr eine Weiterentwicklung der Katalysatoren erfolgen kann.

in situ spectroscopic investigation of such interactions can help to understand the specific role of the solvent and to choose suitable solvents for the relevant reaction.

For the investigation of heterogeneously catalyzed reactions a new special setup was established enabling operando Raman microspectroscopic investigations under reaction-like conditions with simultaneous product analytics by mass spectrometry (MS). It is currently used for mechanistic investigations of industrial relevant selective oxidation and ammoxidation reactions on Bi/Co/Fe-molybdate catalysts.^[6] Because the different molybdate phases can be identified by characteristic bands in the Raman spectrum, band shifts and intensity changes observed under reaction conditions enable conclusions in terms of the relevant phase composition. In this manner redox processes occurring during reaction can be followed in situ and real-time. The simultaneous product analytics by MS enables

the direct correlation of the catalyst composition with the catalyst performance which is important for the elucidation of structure-reactivity relationships.

Important contributions could also be made for understanding of reaction pathway in the selective conversion of CO_2 to propanol by reaction with ethene and H_2 over K-modified Au/TiO_2 catalysts using classical in situ FTIR spectroscopy.^[7] Here, different carboxylate and carbonate species were detected during adsorption of CO_2 , the nature of which depends on the K content of the catalyst. By exposure to H_2 , a different reducibility of these species could be observed, too. After reaction with the complete gas mixture $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ different amounts of adsorbed propanal as precursor for propanol were additionally detected depending on the catalyst composition. In combination with comprehensive catalytic tests and TAP investigations a possible reaction mechanism could be suggested. Based on this knowledge a further development of suitable catalyst for this reaction will be facilitated.

Literatur

- [1] S. Reimann, L. R. Knöpke, A. Spannenberg, A. Brückner, O. Kühn, P. Langer, U. Bentrup, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 3338-3347.
- [2] Y. Li, J. A. Molina de la Torre, K. Grabow, U. Bentrup, K. Junge, S. Zhou, A. Brückner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11577-11580.
- [3] L. R. Knöpke, U. Bentrup, *Reaction Monitoring in Multiphase Systems: Application of coupled In situ Spectroscopic Techniques in Organic Synthesis in: K. Wilson and A. F. Lee (ed.) Heterogeneous Catalysts for Clean Technology - Spectroscopy, Design, and Monitoring*, Wiley-VCH, Weinheim **2014**, pp. 39-63.
- [4] K. Grabow, U. Bentrup, *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 2153-2164.
- [5] D. Mellmann, E. Barsch, M. Bauer, K. Grabow, A. Boddien, A. Kammer, P. Sponholz, U. Bentrup, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurency, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13589-13602.
- [6] J. Engeldinger, U. Bentrup, A. Fischer, H.-W. Zanthoff, *DGMK-Tagungsbericht* **2014-3**, ISBN978-3-941721-44-9, p.35-40.
- [7] S. J. Ahlers, U. Bentrup, D. Linke, E. V. Kondratenko, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2631-2639.



Prof. Dr. Angelika Brückner

Themenleiterin

 Tel.: +49 381 1281-244
 Fax: +49 381 1281-51244
 angelika.brueckner@catalysis.de

Kooperationspartner für dieses Projekt

 Dr. D. Maschmeyer, Evonik Industries AG
 Dr. V. Briois, Ligne SAMBA, Synchrotron SOLEIL

Magnetische Resonanz- und Röntgenmethoden

Magnetic Resonance and X-Ray Methods

Identifizierung aktiver Zentren in geträgerten Ni-Katalysatoren während der Oligomerisierung von Butenen mit operando-EPR und *in situ*-XAS unter Druck

Motivation und Zielsetzung

Industriell bedeutsame lineare C₈-C₁₂ Olefine werden im OCTOLTM-Prozess hergestellt durch Oligomerisierung von Butenen (Raffinat III) bei 25-35 bar. Hier sind bereits Ni/SiO₂-Al₂O₃-Katalysatoren mit sehr geringen Ni-Gehalten < 1 % hochaktiv. Das deutet darauf hin, dass die aktiven Spezies isolierte Ni²⁺-Ionen enthalten. In der Tat haben wir in früheren Untersuchungen isolierte Ni²⁺-Spezies in aktiven Ni/SiO₂-Al₂O₃-Katalysatoren nach Entfernung aus dem Reaktor mittels EPR-Spektroskopie bei 77 K nachgewiesen. Jedoch konnten zu dieser Zeit wegen mangelhafter Reproduzierbarkeit keine gesicherten Struktur-Wirkungsbeziehungen aufgestellt werden. Deshalb wurde nun eine verbesserte EPR-Apparatur entwickelt mit der die Detektion von Ni²⁺-Spezies in Abhängigkeit von Aktivität und Selektivität des Katalysators möglich ist, und zwar durch temporäres Quenchen des Reaktors auf 100 K. Darüber hinaus wurden operando-XANES und -EXAFS-Untersuchungen unter Raffinat III bei Drücken bis zu ≈ 12 bar durchgeführt. Unseres Wissens handelt es sich hierbei um die bisher einzigen Beispiele für operando-EPR und -XAS-Messungen unter erhöhtem Druck in Flüssig-/Festphasensystemen.

Probing active sites in supported Ni catalysts during butene oligomerization by operando EPR and XAS spectroscopy under elevated pressure

Motivation and Objective

Industrially important linear C₈-C₁₂ olefins are produced by oligomerization of butenes (Raffinate III) in the OCTOLTM process at 25-35 bar using supported Ni/SiO₂-Al₂O₃ even with very low Ni contents (< 1 %). This suggested that active sites are single Ni²⁺ species. Indeed we have detected single Ni²⁺ in used highly active Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts by EPR at 77 K after removal from the reactor^[1]. However, a doubtless relation to reactivity could not be established at that time due to the limited reproducibility of this transfer procedure. Moreover, the possible presence of single Ni²⁺ species, being EPR silent at 77 K, could not be confirmed. Therefore, we have developed an advanced operando EPR setup (Fig. 1) that allows detection of Ni²⁺ in dependence on the performance of the catalyst without removing it from the reactor by temporarily quenching the system to 100 K. Moreover, *in situ* XANES and EXAFS measurements were performed under flowing Raffinate III at ≈ 12 bar. To the best of our knowledge, these are currently the only examples of operando EPR and XAS under elevated pressure in catalytic liquid/solid systems.

Results and Discussion

Ni²⁺ single sites were reproducibly deposited on non-acidic SiO₂ as well as on different SiO₂-Al₂O₃ supports by synproportionation of Ni^{II}(Cp)₂ and Ni⁰(COD)₂. A thick-wall tubular quartz reactor equipped with a liquiflow meter and a pressure controller has been directly implemented into a wide-range (90 – 400 K) temperature control unit within the cavity of a Bruker ELEXSYS 500-10/12 cw-EPR spectrometer (Fig. 1). Raffinate III was passed over the catalyst at 20 bar and 353 K. The product composition was measured on-line by two GC's. During each run, the reaction was quenched at states of different selectivity to ≈ 90 K for analyzing the Ni²⁺ species and afterwards continued after reheating to 353 K. In fresh Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts, different Ni²⁺ single sites

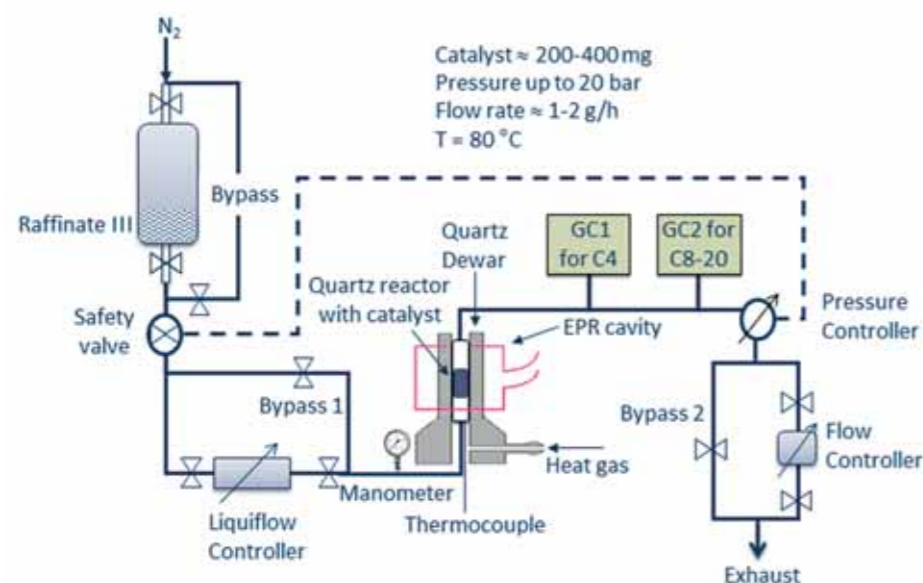


Fig. 1. EPR pressure reactor working in flow mode up to a pressure of 20 bar with ethylene dosing device and on-line GC product analytics.

Ergebnisse und Diskussion

Isolierte Ni²⁺-Zentren wurden reproduzierbar auf nicht-azidem SiO₂ sowie auf SiO₂-Al₂O₃-Trägern unterschiedlicher Azidität durch Synproportionierung von Ni^{II}(Cp)₂ und Ni⁰(COD)₂ abgeschieden. Ein dickwandiger Quarzrohrreaktor (verbunden mit einem Massenfluss- und einem Druckregler) wurde direkt in den Resonator eines Bruker ELEXSYS 500-10/12 cw-EPR-Spektrometers implementiert (Fig. 1). Raffinat III wurde bei 20 bar und 353 K über den Katalysator geleitet. Die Produktzusammensetzung wurde on-line mit zwei Gaschromatographen analysiert. In jedem Versuch wurde die Reaktion zur Aufnahme der Ni²⁺-EPR-Signale in unterschiedlichen Stadien von Aktivität und Selektivität auf ≈ 90 K gequench und anschließend fortgeführt. In frischen Ni/SiO₂-Al₂O₃-Katalysatoren werden verschiedene isolierte Ni²⁺-Spezies in der Nähe von Si und Al stabilisiert, an denen sich während der Reaktion Buten anlagert, wodurch ähnliche Signale sowohl in Stadien dominierender Isomerisierung als auch Oligomerisierung gemessen wurden. Dies zeigt, dass sich in beiden Fällen Ni²⁺-(Buten)-Komplexe gleicher Symmetrie bilden. Die Ni²⁺-EPR-Signale verlieren während der Reaktion bei gleichbleibender Aktivität stark an Intensität. Das deutet darauf hin, dass die aktiven Zentren möglicherweise Ni-Spezies enthalten, die mit EPR nicht detektierbar sind.

Zur Identifizierung solcher Zentren wurden operando-XAS-Untersuchungen an der SAMBA-Beamline des Synchrotrons SOLEIL unter gleichen Bedingungen wie bei den EPR-Experimenten (Raffinat III-Fluss, 1-12 bar) durchgeführt (Fig. 2). Diese Ergebnisse zeigten, dass Ni²⁺-Zentren in den frischen Katalysatoren bei Raumtemperatur in Gegenwart von 12 bar Raffinat III zunächst zu Ni²⁺ oxidiert werden. Beim Aufheizen auf Reaktionstemperatur (353 K) bildet sich ein mittlerer Ni-Valenzzustand zwischen +1 und +2 heraus, der auf die Wirkung eines Ni²⁺/Ni⁺-Redoxpaares hinweist. Mit EXAFS konnten weder Ni-O-Ni- noch Ni-Ni-Umgebungen nachgewiesen werden. Dies beweist, dass es sich bei der unter Reaktionsbedingungen gebildeten EPR-inaktiven Spezies um isolierte Ni²⁺-Spezies und nicht um antiferromagnetische Ni²⁺···Ni²⁺-Dimere handelt, wie früher angenommen worden war^[1]. Es wurde darüber hinaus gefunden, dass ein ausreichend hoher Raffinat-Druck (≈ 12 bar) erforderlich ist, um die Agglomeration isolierter Ni-Spezies zu katalytisch inaktiven Ni⁰-Partikeln zu verhindern – ein Prozess, der bei nur 2 bar dominiert.

Schlussfolgerungen

Erstmals wurde durch kombinierte operando-EPR und -XAS-Messungen bei bis zu 20 bar und 353 K bewiesen, dass die heterogene Butenoligomerisierung durch hochdisperse Ni single sites katalysiert wird, die an intrinsischen Brønsted-Zentren des Trägers stabilisiert werden und unter Reaktionsbedingungen einem Ni²⁺/Ni⁺-Redoxzyklus unterliegen. Es wurde eine reproduzierbare Methode für ihre Erzeugung auf der Katalysator-Oberfläche und ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen. Darüber hinaus zeigt diese Studie sehr deutlich, dass es zur Ableitung zuverlässiger Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen absolut notwendig ist, die hierfür erforderlichen spektroskopischen Untersuchungen unter relevanten Reaktionsbedingungen, d. h. bei erhöhten Raffinat-Drücken und Temperaturen durchzuführen.

Literatur

[1] A. Brückner, U. Bentrup, H. Zanthoff, D. Maschmeyer, *J. Catal.* 266 **2009**, 120-128.

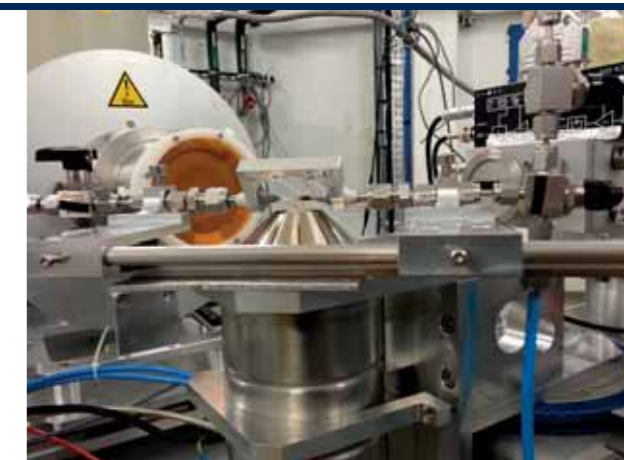


Fig. 2 Amount of Cr^I in the reactor (symbols) as a function of reaction time and C₂H₄ pressure and kinetic fits (lines).

are stabilized by Brønsted sites in the vicinity of Si and Al, which add butene during reaction, giving rise to a characteristic EPR signal which is similar under both isomerization and oligomerization conditions. This suggests that Ni²⁺-(butene)_n complexes with similar symmetry are formed in both cases. The Ni²⁺ EPR signal decreases significantly during reaction without loss of catalytic activity, suggesting that the active site may contain EPR-silent Ni species.

To identify such sites, operando-XAS investigations have been performed at the SAMBA beamline of the SOLEIL synchrotron facility under similar conditions as in the operando EPR experiment, i. e. under flowing Raffinate III at in the pressure range from 1 to 12 bar (Fig. 2). These measurements revealed that Ni²⁺ single sites in the fresh catalyst are oxidized in the presence of 12 bar Raffinate III at room temperature to Ni²⁺ single sites. Upon heating to the reaction temperature of 353 K, an average Ni valence state between +1 and +2 is observed, suggesting the action of a Ni²⁺/Ni⁺ redox shuttle under reaction conditions, which is accompanied by a change in the Ni coordination number. No Ni-O-Ni or Ni-Ni interactions could be identified by EXAFS, suggesting that the EPR-silent Ni species under reaction conditions might be single Ni²⁺ but not a Ni²⁺···Ni²⁺ dimer, as speculated previously^[1]. It was also found that a sufficiently high raffinate pressure (≈ 12 bar) is required to prevent clustering of Ni single sites to Ni⁰ particles during reaction, which was observed at a pressure of only 2 bar.

Conclusions

For the first time it has been experimentally verified by combined operando EPR and XAS measurements at up to 20 bar and 353 K that heterogeneous butene oligomerization is catalyzed by highly dispersed Ni single sites which are stabilized by intrinsic Brønsted sites of the support and undergo a Ni²⁺/Ni⁺ redox cycle under reaction conditions. A reproducible route for their preparation on the support surface has been developed and a possible reaction mechanism could be proposed. Moreover, this study shows clearly that for deriving reliable results on structure-reactivity relationships, it is absolutely mandatory to perform spectroscopic characterization studies under relevant conditions, i. e. at high Raffinate pressure and at elevated temperature.

Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen

Catalysis with Renewable Resources



Prof. Dr. Johannes G. de Vries

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 1281-384

Fax: +49 381 1281-51384

johannes.devries@catalysis.de

Der Forschungsbereich im Überblick

Einleitung

Dieser Bereich ist in Teilen eine Weiterführung des Bereichs, der von Prof. Dr. Bernhard Lücke unter dem Namen „Prozessintensivierung“ geführt wurde. Bis zum Ende des Jahres 2013 bestand er aus zwei Forschungsgruppen. Die erste war auf die Anwendung von Mikroverfahrenstechnik fokussiert, die zweite beschäftigte sich mit anorganischen Funktionsmaterialien, wie zum Beispiel heterogenen Katalysatoren und Membranen. Seit dem 1. Januar 2014 wird der Bereich von Prof. Dr. Johannes G. de Vries geführt, der nach einer 32-jährigen Karriere in der chemischen Industrie an das Institut kam. Er bringt nicht nur sehr viel Erfahrung auf dem Gebiet der angewandten homogenen Katalyse, sondern auch sieben Jahre Erfahrung aus dem Arbeitsfeld der Umwandlung erneuerbarer Rohstoffe in Chemikalien mit. Er entschied den Wandel des Fokus' des Bereichs auf die Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen. Dies passte sehr gut zu Projekten in den schon bestehenden zwei Themengruppen. In der Mikroverfahrenstechnik wurde bereits die Produktion von Wasserstoff aus Bioethanol oder Essigsäure sowie die Oxidation von Hydroxymethylfurfural mit Nanopartikeln erforscht. Die Themengruppe Anorganische Funktionsmaterialien befasste sich u.a. mit der Reinigung von Biogas mittels Membranen und der katalytischen Umwandlung von Methan in Formaldehyd. Zusätzlich wurde eine neue Gruppe geschaffen, die sich auf die katalytische Umsetzung von erneuerbaren Rohstoffen und Plattformchemikalien in Groß- und Feinchemikalien fokussiert. Diese Gruppe besteht bereits jetzt aus sechs Wissenschaftlern und soll in den kommenden Jahren weiter anwachsen. Somit wurde der Fokus des Bereichs von reiner technologiebasierter Forschung auf die Lösung gesellschaftlicher Problemstellungen

An Overview of the Department's Activities

Introduction

This department is in part a continuation of the department, which was led by Prof. Dr. Bernhard Lücke under the name of Process Intensification. Up to the end of 2013 it consisted of two research groups, one focussing on the use of microfluidic devices and flow chemistry in general, the other one focussing on the preparation of inorganic functional materials, such as heterogeneous catalysts and membranes. As of January 1st, 2014, the department was taken over by Prof. Dr. Johannes G. de Vries, who after a 32 year's career in industry joined the institute. He brings with him an extensive experience in the area of applied homogeneous catalysis but also 7 years of experience in the area of conversion of renewable resources into chemicals. He decided to change the

focus of the Department to Catalysis with Renewable Resources. This already fitted very well with ongoing projects within the two existing groups. In the Micro Reaction Engineering group projects were already ongoing on the production of hydrogen from bioethanol or acetic acid and on the selective oxidation of hydroxymethylfurfural using nanoparticles. In the Inorganic Functional Materials group there were projects on the purification of biogas using membranes and the catalytic conversion of methane into formaldehyde. In addition, a new group was established, which focusses on the catalytic conversion of renewable resources and platform chemicals into bulk and fine chemicals. This group already consists of 6 scientists and further growth is expected in the coming years. This has now shifted the focus of the department from purely technology based towards the generation of solutions of societal problems. This is not to say that the further development of catalytic technology will be neglected. On the contrary, the new department now has a very healthy basis of heterogeneous and homogeneous catalysis



geändert. Dies bedeutet aber nicht, dass die weitere Entwicklung katalytischer Technologien vernachlässigt wird. Ganz im Gegenteil wird der neue Bereich die solide Basis heterogener und homogener Katalyse nutzen, speziell auch das Wissen über Nanopartikel als Katalysatoren. Zusätzlich sind die verfahrenstechnischen Aspekte der Katalyse im Bereich gut integriert. Oft kann die Leistung einer katalysierten Reaktion enorm gesteigert werden, wenn geeignete Reaktor- oder Trenntechnologien eingebunden werden. Ein Beispiel dafür ist die sehr schnelle Entfernung eines Produktes in einer katalysierten Reaktion noch bevor dieses die Möglichkeit hat, ungewünschte Seitenreaktionen einzugehen. Hierin zahlen sich die vielen neuen Erkenntnisse der Prozessintensivierung aus.

Die Bedeutung der katalytischen Biomasseumwandlung

Es ist offensichtlich, dass unsere derzeitige Versorgung mit fossilen Brennstoffen begrenzt ist. Um uns für die Zukunft zu rüsten, werden neue Technologien zur Produktion von Energie und Chemikalien gebraucht, die sich nicht mehr auf fossile Energieträger stützen. Während die Verwendung von alternativen Energieressourcen, wie zum Beispiel Solar- oder Windenergie, sich in einem zügigen Tempo entwickelt, stützt sich die Nutzung biomassebasierter Energien stark auf Subventionen und wird erst dann tatsächlich wichtig, wenn der Ölpreis stark über derzeitige Höhen steigt.

Die Situation ist bei der Generierung von Chemikalien aus Biomasse eine gänzlich andere. Hier wird bereits jetzt eine Vielzahl an Produkten aus erneuerbaren Rohstoffen, wie zum Beispiel Zuckern und Fettsäuren, zu konkurrenzfähigen Preisen erzeugt.

knowledge, including in particular the use of nanoparticles as catalysts. In addition, the chemical engineering aspects of catalysis are well integrated in the department. In many instances the performances of a catalytic reaction can be greatly improved through its integration with proper reactor technology or separation technology. An example would be the very fast removal of a product of a catalytic reaction before it has a chance to undergo unwanted side reactions. Here, the many new insights of process intensification make themselves paid.

Importance of catalytic biomass conversion

It is clear that our current supply of fossil fuels is of a limited size. To prepare ourselves for the future new technologies are needed for the production of energy and of chemicals that no longer rely on the use of fossil fuels. Whereas the use of alternative energy sources such as solar and wind energy is progressing at a steady pace the use of biomass based fuels still relies heavily on subsidies and will only become really important once the price of oil has risen well above current levels.

The situation is entirely different when it comes to the preparation of chemicals from biomass. Here many products are already made from renewable resources such as sugars and fatty acids at a competitive price. We believe that the palette of products that are prepared from in particular lignocellulosic biomass can be greatly expanded to in particular existing bulk chemicals (drop-ins). Longer-term also entirely new monomers will be developed from which new materials can be made that surpass the older fossil-based materials in terms of performance. A nice example of this is the polyester (PEF) made by the Dutch company Avantium from 2,5-furan-dicarboxylic acid and ethylene glycol which is

Wir glauben, dass die Palette an Produkten aus lignocellulosehaltiger Biomasse stark in Richtung bereits etablierter Großchemikalien (drop-ins) ausgebaut werden kann. Auf lange Sicht auch in Richtung völlig neue Monomere, aus denen neue Materialien, die besser als herkömmliche ölbasierte Materialien sind. Ein gutes Beispiel dafür ist der von der Niederländischen Firma Avantium aus 2,5-Furandicarbonsäure und Ethylenglycol hergestellte Polyester PEF, der als Ersatz für derzeit verwendetes PET gehandelt wird. Obwohl das Material nicht exakt die gleichen Eigenschaften wie PET besitzt, so übertrifft es doch PET in Sachen Gasdurchlässigkeit, was vor allem einen großen Vorteil speziell im Bereich der Limonadeflaschen bietet.

Die Kosten an Rohmaterialien und die Selektivität der Umwandlung sind die kostenbestimmenden Faktoren wenn es um die integralen Kosten eines Großchemikalienprozesses geht. Somit wird die Rolle der Katalyse offensichtlich. Obwohl die Fermentierung oft für die einstufige Umwandlung von Zuckern in Großchemikalien (z. B. Bernsteinsäure) angewandt werden kann, ist die Selektivität bezogen auf Zucker oft relativ gering. Zusätzlich führen die hohe Verdünnung und langsame Reaktion in Fermentationsprozessen zu hohen Kosten. Eine chemische Umwandlung bedingt häufig mehrere Stufen, aber durch Anwendung von Katalyse können Selektivitäten von > 95 % in den einzelnen Stufen erreicht werden, sodass die Gesamtselektivität deutlich höher als in Fermentationen ist.^[1] Somit ist unser Ziel klar. Wir brauchen eine Entwicklung neuer Katalysatoren, die in der Lage sind, bekannte Biomassebestandteile, wie zum Beispiel Zucker und Fettsäuren, in hohen Ausbeuten in Plattformchemikalien und weiter in Großchemikalien, wie zum Beispiel Monomere für Polyamide, umzuwandeln. Zusätzlich sollen diese Katalysatoren sehr hohe Umsatzzahlen zeigen, um die Katalysatorkosten möglichst gering zu halten. Eine andere Herangehensweise ist die Entwicklung von Katalysatoren, die nicht auf Edelmetallen, sondern auf zum Beispiel Eisen, Cobalt oder Nickel basieren. Dies ist eine wichtige Richtung, die im Institut verfolgt wird.

aimed to replace currently used PET. Although the new material does not have exactly the same properties as the current PET, it surpasses this material when it comes to its gas barrier qualities, which is a great advantage particularly for its application in soda bottles.

Looking at the integral costs of a bulk chemical process the cost of the raw material and the selectivity of the conversion are determining. Here the role of catalysis becomes clear. Although fermentation can often be used for the conversion of sugars into bulk chemicals in a single step - succinic acid is a current ex-

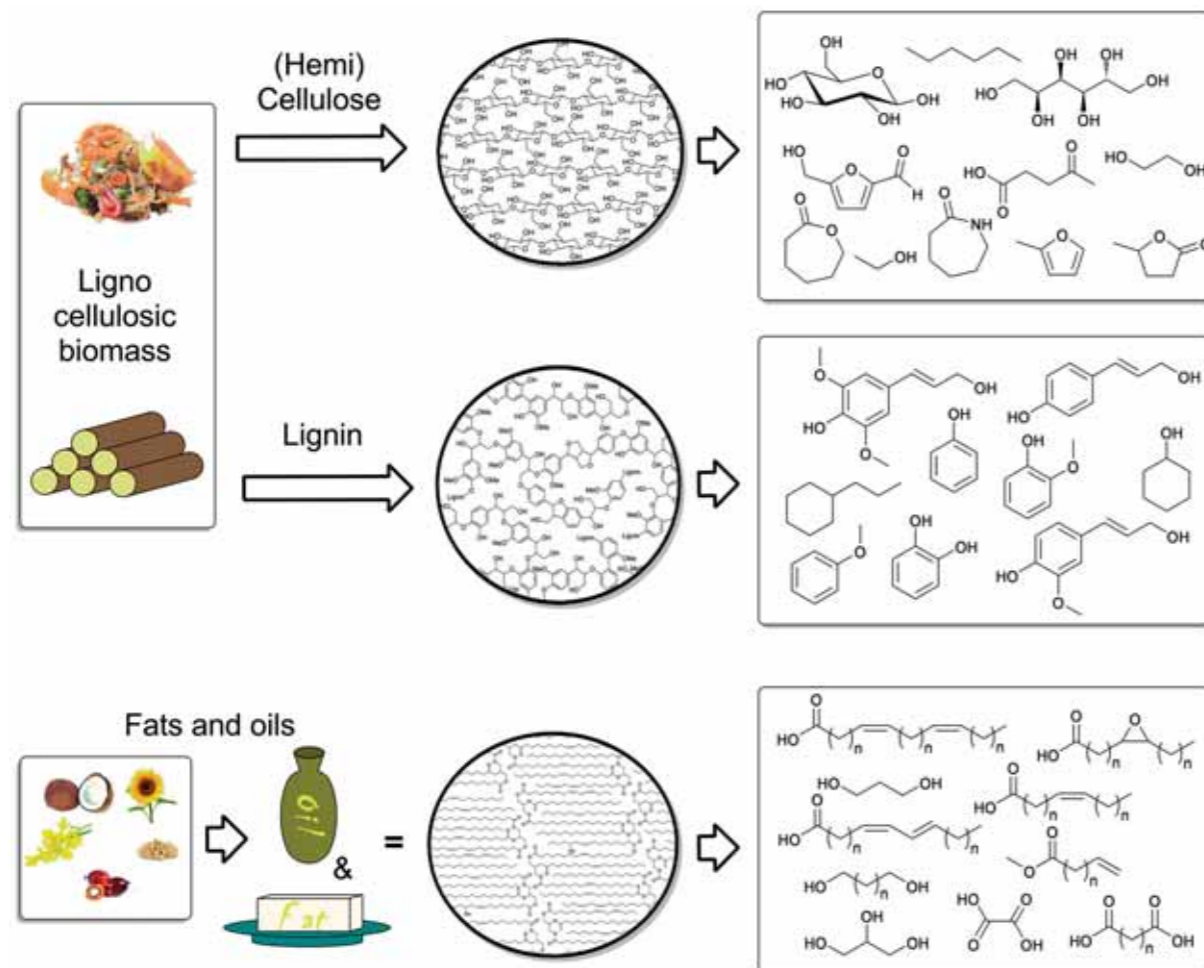


Figure 1. Methods to convert lignocellulosic biomass into chemicals

ample - the yield on sugars is often relatively low. In addition, the high dilution and low rates achieved in fermentation lead to high production costs. A chemical conversion often needs more steps, but using catalysis, selectivities of 95 % and more can often be achieved in every single step leading to an overall selectivity that is much higher than what can be achieved in fermentation.^[1] Thus our task is clear. We need to develop new catalysts that can convert the known biomass components, such as sugars and fatty acids with high yields into platform chemicals and further into bulk chemicals such as raw materials for nylons. In addition, these catalysts should catalyse these conversions with high rates and achieve very high turnovers in order to minimize the cost contribution of the catalyst. Another approach towards this goal is the development of catalysts based on non-noble metals such as iron, cobalt and nickel. This is another important research line within the department.

Literatur

- [1] Homogeneous catalysis for the conversion of biomass and biomass-derived platform chemicals. P. J. Deuss, K. Barta, J. G. de Vries, *Cat. Sci. Tech.* **2014**, 4, 1174-1196.


Dr. Heike Ehrich

Themenleiterin

 Tel.: +49 381 1281-270
 Fax: +49 381 1281-51270
 heike.ehrich@catalysis.de

Kooperationspartner für dieses Projekt

 Bayer Pharma AG, Berlin
 Reaxa Limited, Leeds, United Kingdom

Mikroverfahrenstechnik

Micro Reaction Engineering

Selektive Hydrierung von funktionalisierten Nitroaromaten in Mikroreaktoren

Mikrostrukturierte Reaktoren zeichnen sich unter anderem durch besonders kleine Reaktions- und Mischkanäle und die kontinuierliche Betriebsweise aus. Dadurch ergibt sich ein für den Stoff- und Energietransport besonders günstiges Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis, welches zum Beispiel das Mischen oder die Wärmeabfuhr im Vergleich zu herkömmlichen Reaktoren deutlich beschleunigt. Der Einsatz der Mikroverfahrenstechnik erlaubt eine kontinuierliche Reaktionsführung mit eng definierten Verweilzeiten und eine besonders präzise Kontrolle der Reaktionsparameter. So können Prozesse schneller, effizienter und sicherer gestaltet werden. Oftmals lassen sich auch höhere Selektivitäten erreichen.

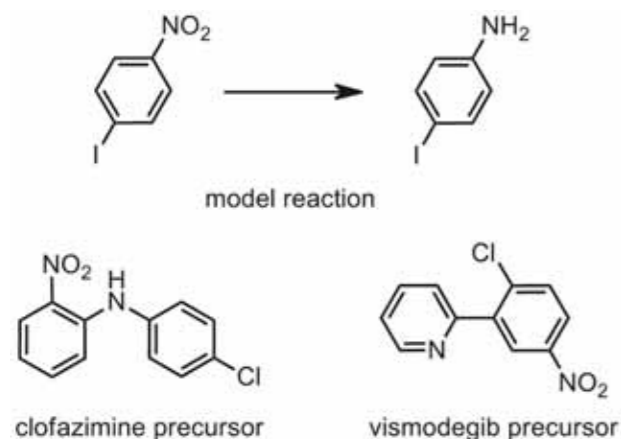


Figure 1. Modellreaktion zur selektiven Hydrierung und Wirkstoffintermediate

Neben Themen wie Abwasseraufbereitung und Wasserstoff-erzeugung aus Ethanol oder Essigsäure arbeitet die Themen- gruppe Mikroverfahrenstechnik zurzeit im Rahmen des von der IMI (Innovative Medicine Initiative) 2012 ins Leben gerufenen CHEM21 Projektes an der Entwicklung nachhaltiger Prozesse zur Herstellung von Arzneimitteln. Dieses Konsortium aus Uni- versitäten, Forschungsinstituten, privatwirtschaftlichen Unter- nehmen und Pharmaunternehmen (EFPIA - European Federation of Pharmaceutical Industries and Associations) wird mit EU-Mitteln (FP7/2007-2013) gefördert. In enger Zusammenarbeit mit der Bayer Pharma AG werden halogenierte Nitroaromaten selektiv zu Anilinen umgesetzt. Nitroaromaten sind leicht zugänglich und funktionalisierbar. Sowohl die durch Reduktion entstehenden Aniline, wie auch die Halogensubstituenten eröffnen vielfältige weitere Funktionalisierungsoptionen. Allerdings gelingt die selektive Reduktion der Nitrogruppe zum Anilin in vielen Fällen nur durch stöchiometrischen Einsatz von Reduktionsmitteln. Um

Selective hydrogenation of functionalized nitroarenes

Micro reactors are characterized by their narrow reaction and mixing channels and by a continuous operation mode. The resulting surface-area-to-volume ratio is highly advantageous for a fast mass and energy transport. This leads to enhanced mixing and/or heat dissipation compared to conventional reactors. Micro reaction engineering enables us to run reactions continuously, with well-defined residence times and precise parameter control. This allows the realization of faster, more efficient, and safer processes. In addition, higher selectivities can be obtained in many cases.



Figure 2. Kartuschenreaktor der Ehrfeld Mikrotechnik BTS für heterogen kataly- sierte Mehrphasenreaktionen



Figure 3. Zylinderförmige Kartusche zur Befüllung mit heterogenen Katalysatoren

diese Transformation effizienter und nachhaltiger zu gestalten, wurde im Rahmen dieses Projekts ein kontinuierliches, katalyti- sches Verfahren entwickelt.

Nach der Identifikation geeigneter Katalysatoren im Batch- reaktor wurde die selektive Hydrierung im Flowreaktor optimiert. Hierzu wurde das Modulare Mikroreaktionssystem der Fa. Ehr- feld Mikrotechnik BTS genutzt, das Mischer, Reaktoren, Wärmetauscher, Sensoren und Aktoren flexibel kombiniert. Aus- gehend von den Erfahrungen mit 1-Iod-4-Nitrobenzol als Mo- dellverbindung wurden Transformationen untersucht, die für die Herstellung der pharmazeutischen Wirkstoffe Clofazimin und Vismodegib wichtig sind. In beiden Fällen gelang die Überfüh- rung in ein kontinuierliches Verfahren im Mikroreaktor, obwohl bisher nur stöchiometrische Reduktionen beschrieben worden waren. Durch Verwendung auf Kobalt basierender Katalysatorsysteme in einem Kartuschen-Reaktor konnten beide Ani- line bei nahezu vollständigem Umsatz mit mehr als 88 % isolierter Ausbeute (Rei- heit > 98 %) hergestellt werden.

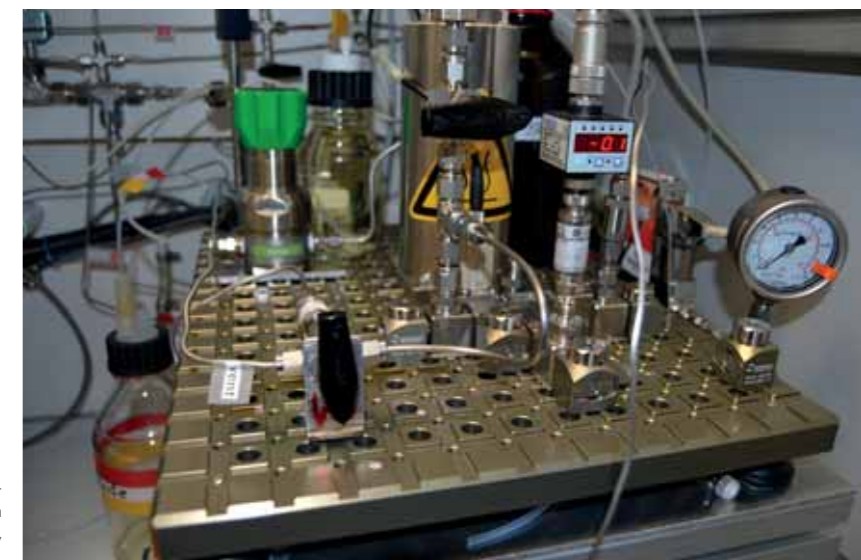


Figure 4. Setup der selektiven Hydrie- rung im modularen Mikroreaktionssystem mit Mischer, Reaktor, Wärmetauscher, Sensoren, Reglern und Ventilen

The group micro reaction engineering has been working on topics like waste water treatment and hydro- gen production from ethanol or acetic acid. Currently, we are developing processes for sustainable drug ma- nufacturing as part of the CHEM21 project, which was launched in 2012. This project was initiated by the IMI (Innovative Medicines Initiative) and is funded by the EU (FP7/2007-2013). The consortium consists of uni- versities, research institutes and EFPIA companies (Eu- ropean Federation of Pharmaceutical Industries and Associations). In close cooperation with Bayer Pharma AG as partner, halogenated nitro aromatics are con- verted to anilines with high selectivity. Aromatic nitro compounds are readily available and can be functio- nalized easily. After selective reduction, aniline as well as the retained halogen substituents can be used in a wide range of functionalization reactions. However, selective reduction of the nitro group requires utilizing stoichiometric amounts of reducing agents in many ca- ses. To make this transformation more efficient and sustainable, we have developed a continuous catalytic process.

After identifying suitable catalysts in batch, the selective hydro- genation was optimised in a flow reactor. The Modular Microre- action System of Ehrfeld Mikrotechnik BTS was used combining flexible mixers, reactors, heat exchangers, sensors and actua- tors. Based on the experiences with 1-iodo-4-nitrobenzene as a model substrate, we have investigated transformations, which are important for the synthesis of the actual API's (active phar- maceutical ingredient) Vismodegib and Clofazimine. Successful transfer to a continuous process in a micro reactor was realized for both substrates, whereas only stoichiometric reductions had been described previously. Using cobalt based catalyst systems in a cartridge reactor, both of these anilines could be obtained in over 88 % isolated yield (> 98 % purity).

Literatur

- [1] S. Hübner, N. Steinfeldt, K. Jähnisch, *Synthesis of Fine Chemicals, in: Microreactors in Preparative Chemistry*, Ed. W. Reschetilowski, Wiley VCH **2013**, 115, ISBN: 978-3-527-33282-3.
- [2] H. Alex, N. Steinfeldt, K. Jähnisch, M. Bauer, S. Hübner, *Nanotechnol. Rev.* **2014**, 3, 99.
- [3] E. Kraleva, S. Sokolov, G. Nasillo, U. Bentrup, H. Ehrich, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39, 209.
- [4] J. Baumgard, A.-M. Vogt, U. Kragl, K. Jähnisch, N. Steinfeldt, *Chem. Eng. J.* **2013**, 227, 137.
- [5] B. Siyo, M. Schneider, J. Radnik, M.-M. Pohl, P. Langer, N. Steinfeldt, *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, 478, 107.


Dr. Sebastian Wohlrab

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-328
 Fax: +49 381 1281-51328
 sebastian.wohrlab@catalysis.de

Kooperationspartner

 Céramiques Techniques Industrielles, CTI, Salindres, France
 Energy research Centre of the Netherlands (ECN), The Netherlands
 Dreyer & Bosse Kraftwerke, Berlin, Dr. R. Boback
 IBZ, Hohen Luckow, DI M. Orth

Anorganische Funktionsmaterialien

Inorganic Functional Materials

Materialien zur Gasreinigung

Für die adsorptive Sauerstoffentfernung aus Biomethan wurde die Sauerstoffdefizit-Struktur $YBaCo_4O_{7+\delta}$ genutzt. Es wurde ein Restsauerstoffgehalt von deutlich unter 10 ppmv erreicht. Dies ermöglicht die Einspeisung von Biomethan in das Hochdrucknetz.

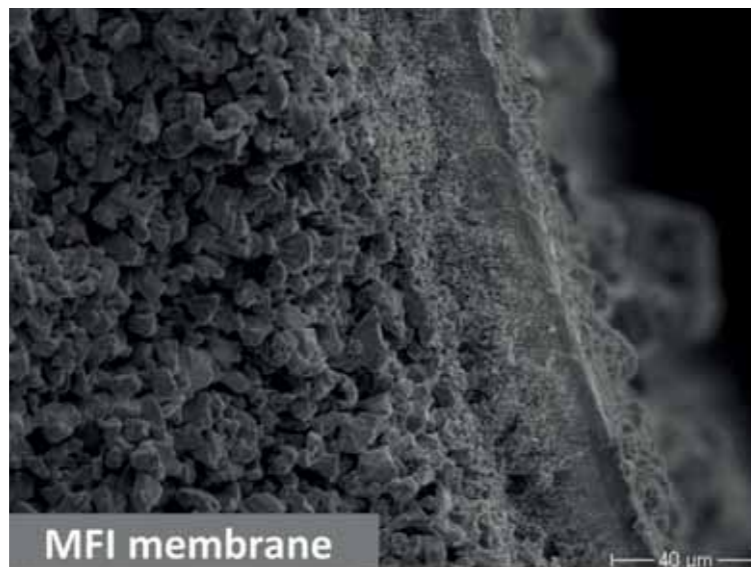
Für die Abtrennung kondensierbarer Komponenten (höhere Alkane, Wasser) aus Methan konnte der Einfluss der Desorption an porösen Membranen genutzt werden. Durch die verbesserte Desorption der adsorbierten Spezies auf der Permeatseite konnte eine signifikante Verbesserung der membranbasierten Methanreinigung mit Trennfaktoren von $\alpha > 100$ erreicht werden.

Durch die Entwicklung kolloidaler Zusätze für Aminwäschen konnte zudem die Arbeitstemperatur und somit die Prozessierung von Aminwäschen zur CO_2 -Entfernung aus Biogas unter 100 °C gesenkt werden.

Katalysatoren für die Oxidation von Methan

Vielversprechende katalytische Systeme für die Oxidation von Methan zu Formaldehyd (FA) basieren auf Vanadiumoxidspezies auf mesoporöser Silica. Wir konnten die Raum-Zeit-Ausbeute durch Ti-funktionalisiertes SBA-15 von 2,8 auf 3,6 $kg_{FA} kg^{-1} h^{-1}$ weiter steigern.

Die Verminderung von Methanemissionen muss durch neue Katalystorentwicklungen gestützt werden. Es wurde gefunden, dass Katalysatoralterung durch Kirkendall-Effekte zwischen Pd und Metallträgeroxiden u.a. zurückzuführen ist. Durch Integration in poröse Strukturen kann diese Alterung unterdrückt und Langzeitstabilität der Katalysatoren bei Arbeitstemperaturen von ~ 300 °C erreicht werden.


MFI membrane

Materials for gas purification

For absorptive oxygen removal the oxygen deficit structure $YBaCo_4O_{7+\delta}$ was used. The remaining oxygen concentration was below 10 ppmv. This allows feeding of biomethane into high pressure gas pipelines.

The impact of desorption on the separation performance of MFI-membranes for condensable components (higher alkanes, water) was evidenced. The enhanced separation with separation factors of

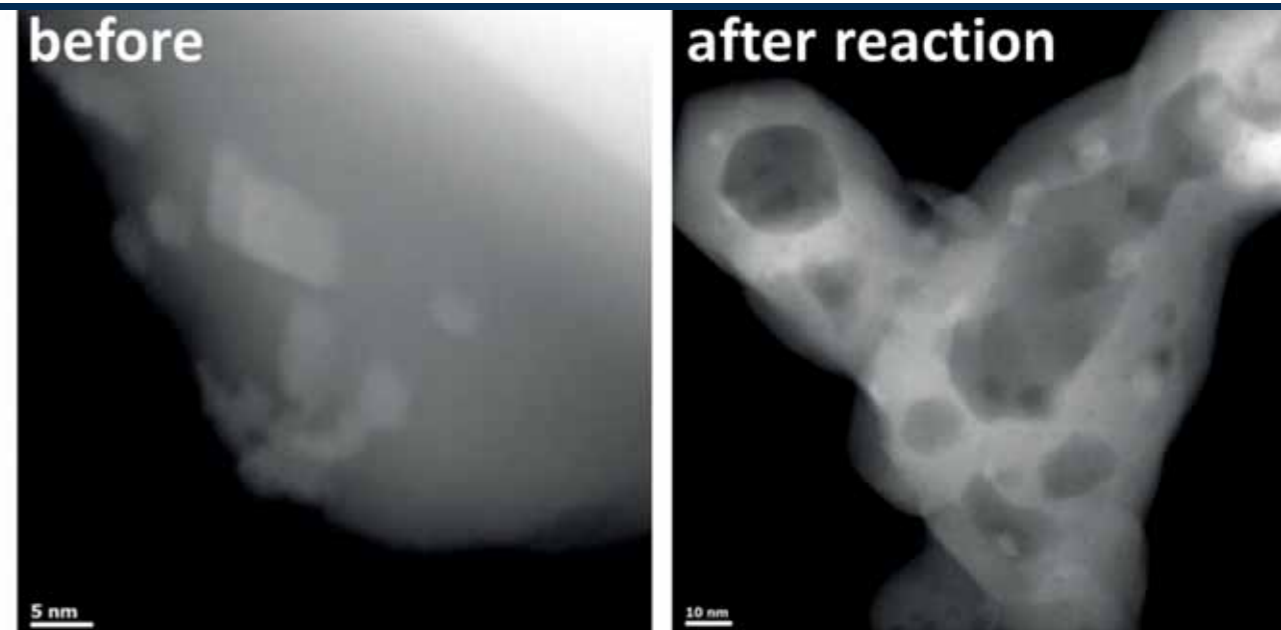
$\alpha > 100$ is governed to a great extent by the improved desorption of the mainly adsorbed species.

The development of colloidal additives led to a decreased process temperature (below 100 °C) of amine washings for CO_2 -removal from biogas.

Catalysts for the oxidation of methane

Promising catalytic systems for the oxidation of methane with enhanced selectivity towards formaldehyde are based on molecular vanadium oxide species supported on mesoporous silicas. We enhanced the catalytic properties of VO_x catalysts supported on mesoporous Ti functionalized SBA-15 and increased the space time yield from 2.8 to 3.6 $kg_{FA} kg^{-1} h^{-1}$.

The reduction of methane emissions is addressed to novel - not yet available - catalytic approaches. The changes of the Pd species take place in consequence of Kirkendall effects at the interfaces between Pd particles and the respective metal supporting oxide during the methane combustion. By incorporation within porous structures such catalysts were stabilized which resulted in long term stable catalysts working at 300 °C.

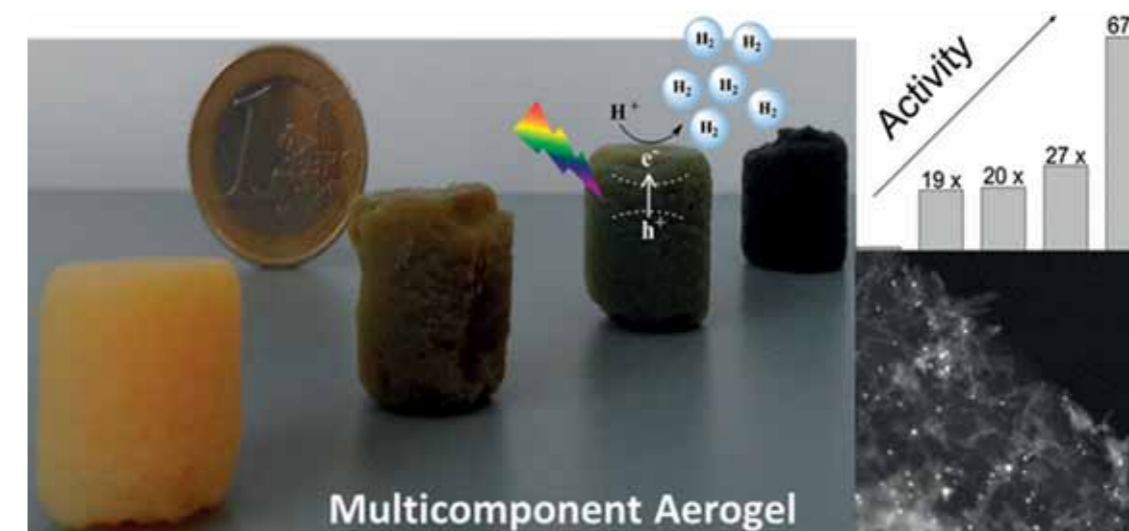


Multikomponentengele zur photokatalytischen Wasserspaltung

Durch die Kombination verschiedener Komponenten zu Aerogelstrukturen wurden neuartige Katalysatoren für die photokatalytische Wasserspaltung entwickelt. Verschiedene aktivitätssteigernde Komponenten, wie Co-Katalysatoren oder leitende Graphenschichten, wurden so dem Halbleitermaterial zugemischt, was wiederum zu einer Aktivitätssteigerung führte.

Multicomponent gels for photocatalytic water splitting

By combining the component that is essential for water splitting (semiconductor with suitable band gap) with components that enhances the charge carriers separation (metallic NP or conductive layer that transport and store photogenerated electrons) in one single piece of material a high-performance photocatalyst for hydrogen evolution under UV light was obtained.



Literatur

- [1] T. Meyer, J. B. Priebe, R. O. da Silva, T. Peppel, H. Junge, M. Beller, A. Brueckner, S. Wohlrab, *Chemistry of Materials* **2014**, 26, 4705-4711. Advanced Charge Utilization from $NaTaO_3$ Photocatalysts by Multilayer Reduced Graphene Oxide.
- [2] R. O. da Silva, F. J. Heiligtag, M. Karnahl, H. Junge, M. Niederberger, S. Wohlrab, *Catalysis Today*, **2015**, 246, 101-107. Design of multicomponent aerogels and their performance in photocatalytic hydrogen production.
- [3] R. Dragomirova, M. Stoehr, C. Hecker, U. Lubenau, D. Paschek, S. Wohlrab, *RSC Advances* **2014**, 4, 59831-59834. Desorption-controlled separation of natural gas alkanes by zeolite membranes.
- [4] K. Neubauer, R. Dragomirova, M. Stoehr, R. Mothes, U. Lubenau, D. Paschek, S. Wohlrab, *Journal of Membrane Science* **2014**, 453, 100-107. Combination of membrane separation and gas condensation for advanced natural gas conditioning.



Dr. Sandra Hübner

Themenleiterin

 Tel.: +49 381 1281-279
 Fax: +49 381 1281-51279
 sandra.huebner@catalysis.de

Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen & Plattformchemikalien

Catalysis with renewables & platform chemicals

Unsere Themengruppe wurde mit der Neuausrichtung des Fachbereiches durch Prof. de Vries zu Beginn des Jahres 2014 ins Leben gerufen. Die Gruppe wird durch Dr. Sandra Hübner in enger Zusammenarbeit mit Prof. de Vries geleitet. Derzeit arbeiten bereits 6 WissenschaftlerInnen in unseren neuen Laboratorien und ein weiterer Zuwachs wird in den kommenden Jahren erwartet.

Fossile Rohstoffe, wie z.B. Öl, waren und sind die wesentliche Basis für Infrastruktur, Prozesse und Produkte der Chemischen Industrie. Allerdings erfordert die begrenzte Verfügbarkeit fossiler Ressourcen ein Umdenken, wodurch die Umsetzung erneuerbarer Rohstoffe zu Basis- und Feinchemikalien außerordentlich an Bedeutung gewonnen hat. Viele Produkte werden bereits aus erneuerbaren Ressourcen, wie Zuckern oder Fettsäuren, zu wettbewerbsfähigen Preisen hergestellt. Wir legen den Fokus unserer Forschungsaktivitäten auf die katalytische Umsetzung nicht-essbarer Biomasse, wie Zellulose, Lignin oder Lignozellulose, die in eine Vielzahl von Plattformchemikalien umgewandelt werden können. Dazu zählen u.a. Ethanol, Levulinsäure, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) oder Furfural. Unser Ziel ist es, diese Plattformchemikalien hauptsächlich mittels homogener Katalyse in Polymerbausteine umzusetzen, z.B. Butadien, Caprolactam, Adipinsäure oder Adiponitril.

Die folgenden Beispiele geben einen Eindruck unserer Herangehensweise und Expertise.^[1]

Levulinsäure (LA) als Plattformchemikalie

Levulinsäure ist die einzige Plattformchemikalie, die direkt aus Lignozellulose, d.h. aus Holz oder Agrarabfällen, durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure bei sehr hohen Temperaturen gewonnen werden kann (Scheme 1, oben). Dabei wird LA mit einer Ausbeute von etwa 55-70 % erhalten. Im Vergleich dazu wird Bioethanol mit einer Ausbeute von 40 % erhalten. Welches Potential Levulinsäure als Plattformchemikalie hat, wurde an einem bei der DSM entwickelten Prozess für die Herstellung von Adipinsäure aus LA gezeigt (Scheme 1).^[2] Unser Ziel ist es nun, mithilfe homogener Katalysatoren Levulinsäure in eine Vielzahl weiterer Plattform- und Feinchemikalien umzusetzen.



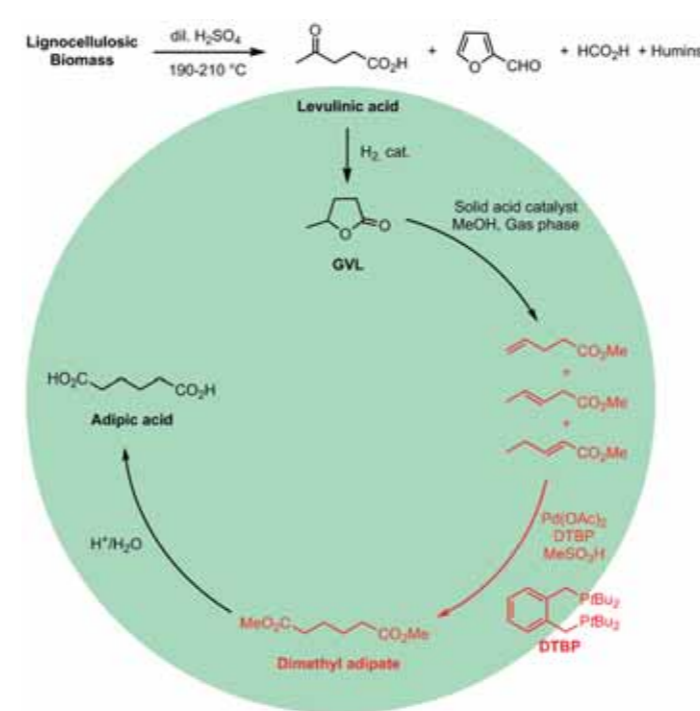
Our research group was newly established in early 2014 as part of the reorientation process of the department by Prof. Dr. Johannes G. de Vries. The group is supervised by Dr. Sandra Hübner in close collaboration with Prof. de Vries. Presently, there are 6 scientists working in our new laboratories and further growth is expected in the coming years.

Oil has dominated the processes, products and infrastructure of the chemical industry for a long period of time. This era is now coming to an end as the supply of fossil resources is limited. Therefore, research on the conversion of renewable feedstocks into bulk and fine chemicals has gained extraordinary importance. Many products are already made from renewable resources such as sugars and fatty acids at a competitive price. Our contribution to this research area focusses on 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, levulinic acid, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) or furfural. Using mostly homogeneous catalysis we want to convert these platform chemicals into raw materials for polymers, such as butadiene, caprolactam, adipic acid or adiponitrile. The following examples of the conversion of Levulinic acid and 2-Hydroxy-methylfurfural shall give an impression of the group's approach and expertise.^[1]

Levulinic acid (LA) as platform chemical

Levulinic acid is the only platform chemical which can be made directly from lignocellulose (wood, agro waste) by treatment with dilute acid at high temperatures (Scheme 1, top).

Yields are around 55-70 % LA. For comparison, bioethanol is obtained with a yield of 40 %. The potential of LA as platform chemical was proven by a process developed for the production of adipic acid from LA at DSM (Scheme 1).^[2] We aim to convert levulinic acid into a range of other bulk and fine chemicals using homogeneous catalysis.

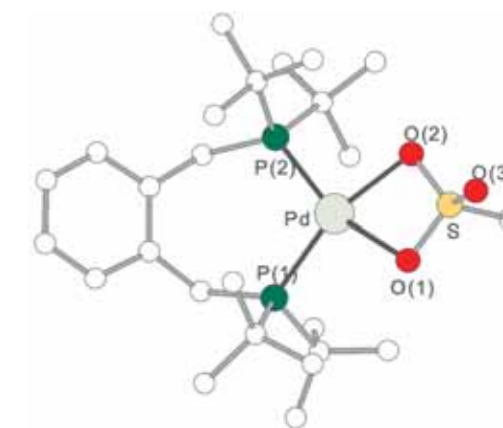


Scheme 1.

5-Hydroxymethylfurfural (HMF) als Plattformchemikalie

An der Universität Groningen, an der Prof. de Vries eine Teilzeitposition als Professor für Homogene Katalyse hat, wurde ein Prozess zur Umsetzung von HMF zu Caprolactam in nur vier Schritten entwickelt (Scheme 2).^[3] Der herkömmliche Prozess ausgehend von Benzol erfordert sieben Schritte. Damit konnte das enorme Potential von HMF als Plattformchemikalie bereits gezeigt werden.

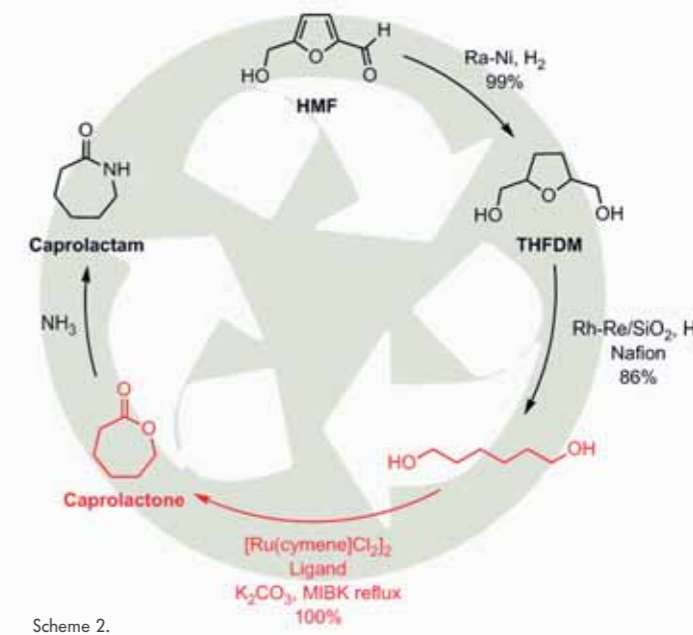
HMF erhält man im Allgemeinen in hohen Ausbeuten aus Fruktose durch Behandlung mit Säure unter Ausschluss von Wasser oder unter Zwei-Phasen-Bedingungen. Für den Durchbruch von HMF als Plattformchemikalie wird allerdings ein direkter Zugang aus Glukose oder besser noch Lignozellulose bevorzugt. Die wesentliche Herausforderung ist hierbei die Isomerisierung von Glukose zu Fruktose, die bislang entweder enzymatisch (teuer) oder in Gegenwart toxischer Chromsalze durchgeführt wird. Damit ergibt sich für uns als ein weiteres Forschungsziel, neue homogene Katalysatoren für diesen Isomerisierungsschritt zu entwickeln.



5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as platform chemical

At the University of Groningen, where Prof. Johannes G. de Vries has a part-time appointment as Professor for Homogeneous Catalysis, a process was developed for the conversion of HMF into caprolactam in only four steps (Scheme 2).^[3] This shows the huge potential of HMF as platform chemical, as the current process starting from benzene requires seven steps.

Generally, HMF can be made in high yield from fructose by treatment with acid under water-free or two-phase conditions. However, a route is desired from glucose but preferably from lignocellulose for a breakthrough of HMF as platform chemical. The isomerization of glucose to fructose is a considerable bottleneck of the process as it is usually either done enzymatically (expensive) or by using toxic chromium salts. Therefore, we aim to develop new homogeneous catalysts for the isomerization step.



Scheme 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] J. G. de Vries and co-workers WO 2013/107904, WO 2013/107902, WO 2012/131028, WO 2012/131027 all to DSM IP Assets B.V..
- [3] T. Buntara, S. Noel, P. H. Phua, I. Melián-Cabrera, J. G. de Vries, H. J. Heeres *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7083-7087.

Katalysatorentwicklung und Reaktionstechnik

Catalyst Discovery and Reaction Engineering



Dr. David Linke

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 1281-247

Fax: +49 381 1281-51247

david.linke@catalysis.de

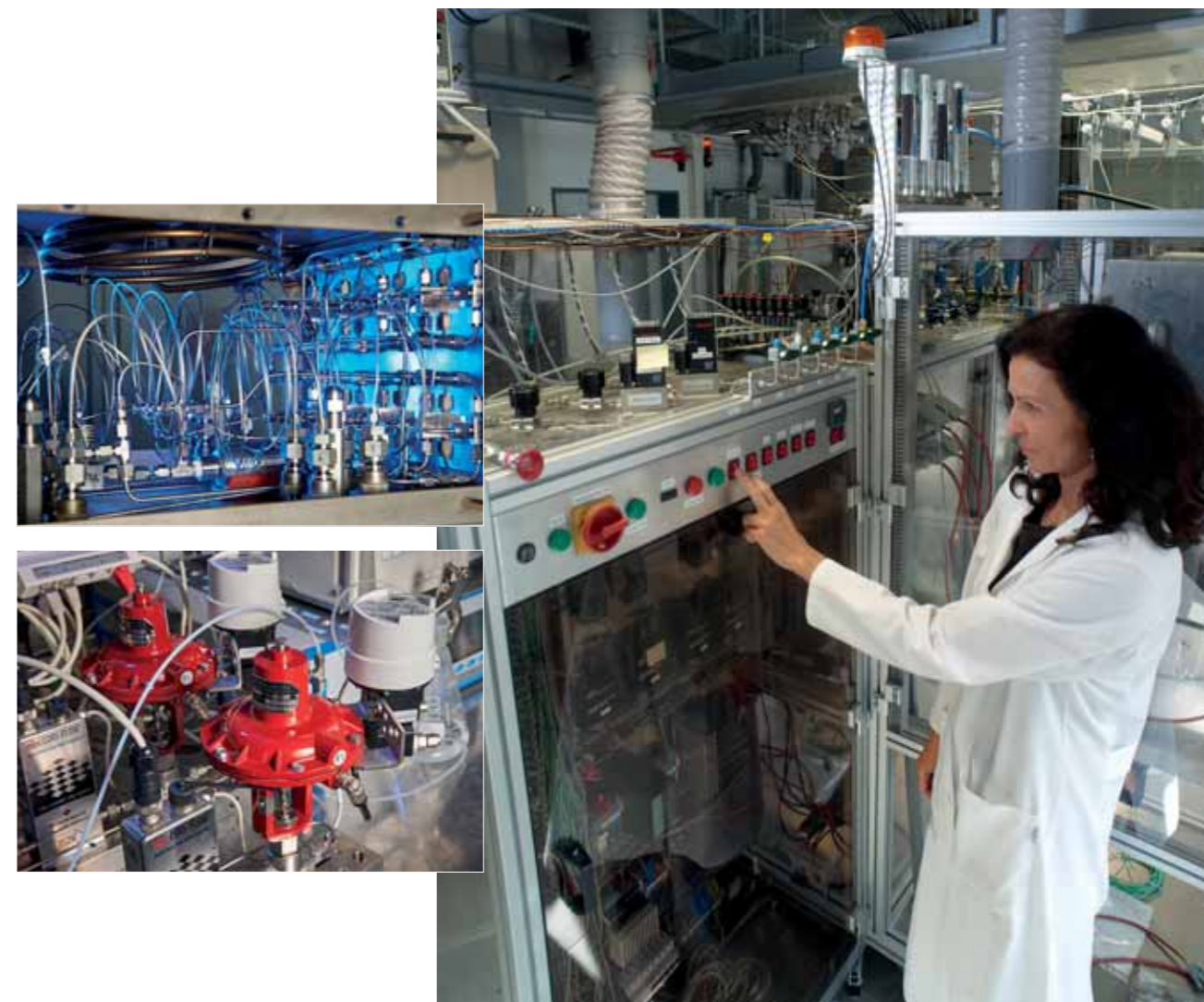
Der Forschungsbereich im Überblick

Im Bereich „Katalysatorentwicklung und Reaktionstechnik“ werden Aspekte der heterogenen Katalyse und der technischen Chemie untersucht. Ziel ist die Entwicklung und Anwendung von Methoden, Verfahren und Apparaten, die zu einer Beschleunigung der Entwicklung von neuen katalytischen Verfahren und Katalysatoren beitragen oder zu einem besseren Verständnis der katalytischen Prozessstufe führen. Reaktionsseitig liegt der Schwerpunkt auf heterogen katalysierten Reaktionen, die bereits technisch in großem Maßstab durchgeführt werden bzw. die in Zukunft eine Realisierung in großem Maßstab erwarten lassen.

An Overview of the Department's Activities

In the department 'Catalyst Discovery and Reaction Engineering' we focus on heterogeneous catalytic processes. We do catalyst development and reaction engineering studies mainly for (large-scale) 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.





Der Bereich verfügt über langjährige Erfahrungen und eine hervorragende technische Ausstattung. Angefangen von Geräten zur Katalysatorherstellung wie Syntheserobotern, 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 Aufklärung des Reaktionsmechanismus (SSITKA, Reaktoren für Pulsexperimente von Vakuum (TAP) bis 20 bar, Reaktoren mit ortsaufgelöster *in-situ* UV/VIS Spektroskopie, 8-Kanal TPO/TPR/TPD) bis hin zu einer flexiblen Miniplant für Festbett- oder Wirbelschichtreaktor-Betrieb (300 ml Katalysator, 100 bar).

Die Hauptanwendungen liegen im Bereich der Reaktionen von/ mit kleinen Moleküle, wie C1-C4 Kohlenwasserstoffe, CO, CO₂, C1-C3 Oxygenate, 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. Zudem beschäftigen wir uns auch mit der Wasserstoffherzeugung durch Wasserspaltung an heterogenen Katalysatoren unter UV-Licht. Darüber hinaus arbeiten wir seit Jahren – überwiegend mit industriellen Partnern – an der Katalysator- und Verfahrensentwicklung für die Herstellung von Großchemikalien wie Propylen, Vinylacetatmonomer, Styrol, Xylol, Essigsäure etc..

*The department has many years of experience and excellent experimental facilities. 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 oxidative and non-oxidative dehydrogenation, selective oxidation to oxygenates, metathesis, carbonylation reactions (FT and others), methane activation (OCM, PO,...), methanol conversion (MTO, DME). Recently, we adapted our high-throughput techniques also for developing catalysts for producing hydrogen by water splitting with UV light. We also work, mostly with industrial partners, on catalyst and process development for bulk chemicals such as propylene, vinyl acetate, styrene, or acetic acid.

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

Hochdurchsatztechnologien

- Schnelle Katalysatorentwicklung durch parallele Herstellung und Ausprüfung
- Evolutionäre Optimierstrategien, Dataming und Datamanagement in der Katalysatorentwicklung

Reaktionsmechanismen

- Aufklärung katalytischer Mechanismen mittels Transientenmethoden
- Kopplung von Transientenmethoden mit *in-situ* Charakterisierungsmethoden
- Elektronische Eigenschaften von heterogenen Katalysatoren

Reaktionstechnik

- Reaktor-Design und -Modellierung
- Entwicklung kinetischer Modelle
- Entwicklung von Prozesskonzepten

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

High-Throughput Technologies

- *High-throughput catalyst development for various reactions*
- *Robot-assisted automated material syntheses*
- *Development of high-throughput tools*
- *Optimisation strategies for catalyst development*

Reaction Mechanisms

- *Transient mechanistic studies with isotopic tracers*
- *Micro-kinetic analysis with the aim to predict catalytic performance under transient and steady-state conditions*
- *Transient and steady-state reactor operation*
- *Electronic properties in heterogeneous catalysis*

Reaction Engineering

- *Kinetics of catalytic reactions*
- *Reactor- and process design*
- *Modelling und optimisation*



Dr. Uwe Rodemerck

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-310
 Fax: +49 381 1281-51310
 uwe.rodemerck@catalysis.de

Kooperationspartner

 Dr. E. Wagner, GIANT AG, Schweiz
 Dr. Q. Smejkal, EnProCo Berlin GmbH
 Prof. em. Dr. M. Baerns, Fritz-Haber-Institut der MPG,
 Berlin

Hochdurchsatztechnologien High-Throughput Technologies

Entwicklung verbesserter Katalysatoren zur direkten Herstellung von längerkettigen Kohlenwasserstoffen aus CO₂

Zielsetzung

Der CO₂-Ausstoß in die Atmosphäre ist einer der Hauptgründe für die globale Erwärmung, die zukünftig zu einem drastischen Klimawandel führen kann. Daher wird derzeit intensiv nach Möglichkeiten gesucht, CO₂ chemisch umzusetzen. Ein wirklicher Einfluss ist dabei nur zu erwarten, wenn Massenprodukte, wie Treibstoffe oder Monomere für die Polymerproduktion erzeugt werden. Wir haben uns daher das Ziel gesetzt, verbesserte Katalysatoren für die Direkthydrierung von CO₂ zu Treibstoffen (C₅-C₁₅-Kohlenwasserstoffen) und niederen Olefinen (C₂-C₄) zu entwickeln. Diese Reaktion wurde bereits untersucht und geeignete Katalysatoren wurden entwickelt^[1]. Allerdings war die maximal erzielte Ausbeute an C₅-C₁₅-Kohlenwasserstoffen an einem optimierten FeKC uAl-Katalysator unter den typischen Fischer-Tropsch(FT)-Bedingungen (220-300 °C, 10bar) mit etwa 8 % nur gering.

Ausgewählte Ergebnisse

Zunächst suchten wir mit einem Genetischen Algorithmus als Optimierverfahren^[2] nach besseren Katalysatorzusammensetzungen. Auf Al₂O₃, SiO₂ oder TiO₂ geträgertes Fe und/oder Co mit Promotoren aus der Gruppe K, Cu, Ru, Zr, Mn, Zn, La und Mg waren die Basis für die Herstellung und Testung von 360 Katalysatoren mit Hochdurchsatzmethoden (Syntheseroboter, 50-fach-Parallelreaktor). Im Ergebnis fanden wir mehrere Katalysatorzusammensetzungen, die etwas bessere Ergebnisse als der Referenzkatalysator FeKC uAl erzielten. Auf Al₂O₃ oder TiO₂ geträgertes Fe mit Promotoren erwies sich als gut geeignet, während Co-basierte Katalysatoren oder Fe/SiO₂ entweder niedrige Aktivität oder schlechte Selektivität ergaben. Das wichtigste Ergebnis war, dass unter den typischen FT-Reaktionsbedingungen die Ausbeute an C₅-C₁₅ auf unter 10 % beschränkt zu sein scheint^[3].



Die Ursache dafür ist im Reaktionsmechanismus begründet. Der erste Schritt ist die Hydrierung von CO₂ zu CO (umgekehrte Wassergasshifftreaktion – RWGS). Diese endotherme Reaktion

Catalyst development for direct CO₂ hydrogenation to higher-molecular hydrocarbons

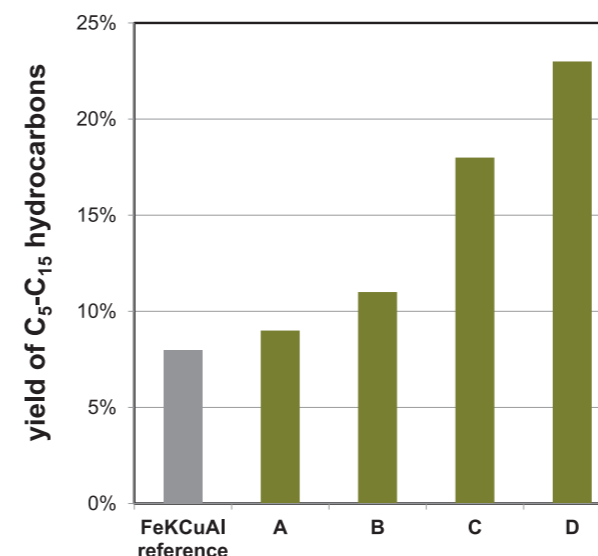
Motivation

CO₂ release to atmosphere is one of the major reasons for global warming which may result in drastic climate change in the near future. Therefore, besides CO₂ storage technologies also utilization of CO₂ is presently intensively discussed. To have a global impact CO₂ has to be converted to mass products. In this regard fuels and monomers for polymer production are a good choice. The aim of our research project was to develop new catalysts for direct hydrogenation of CO₂ to higher hydrocarbons that can be used as fuels (C₅-C₁₅) and feedstock for polymer industry (C₂-C₄ olefines). CO₂ hydrogenation to hydrocarbons has already been intensively studied during the last two decades and several catalysts have been developed^[1]. However, operating at typical Fischer-Tropsch (FT) conditions (temperature 220-300 °C, pressure 10 bar) over an optimized FeKC uAl catalyst a maximal yield of the desired C₅-C₁₅ hydrocarbons of only 8 % was reported.

Selected results

In a first stage new catalyst compositions were searched for by applying a genetic algorithm as optimization tool^[2]. Fe and/or Co catalysts supported on Al₂O₃, SiO₂ or TiO₂ together with promoters selected from K, Cu, Ru, Zr, Mn, Zn, La and Mg were the basis for preparing and testing by high-throughput techniques (synthesis robot, 50-channel fixed-bed reactors) 360 different catalyst compositions. The screening results in several promising compositions with slightly higher C₅-C₁₅ yields than the reference catalyst FeKC uAl. Best results were obtained with doped Fe catalysts supported on either Al₂O₃ or TiO₂. Supported Co catalysts or Fe on SiO₂ gave either very low CO₂ conversion or C₅-C₁₅ selectivity. The most important result obtained from these experiments was that under reaction conditions applied (220 or 300 °C, 10 bar, CO₂:H₂ ratio of 3) a limit of C₅-C₁₅ yield of ca. 10 % cannot be exceeded^[3].

The reasons for this limitation can be found in the reaction mechanism. The first step is CO₂ hydrogenation to CO, i.e. reverse water gas shift (RWGS) reaction followed by classical FT reaction

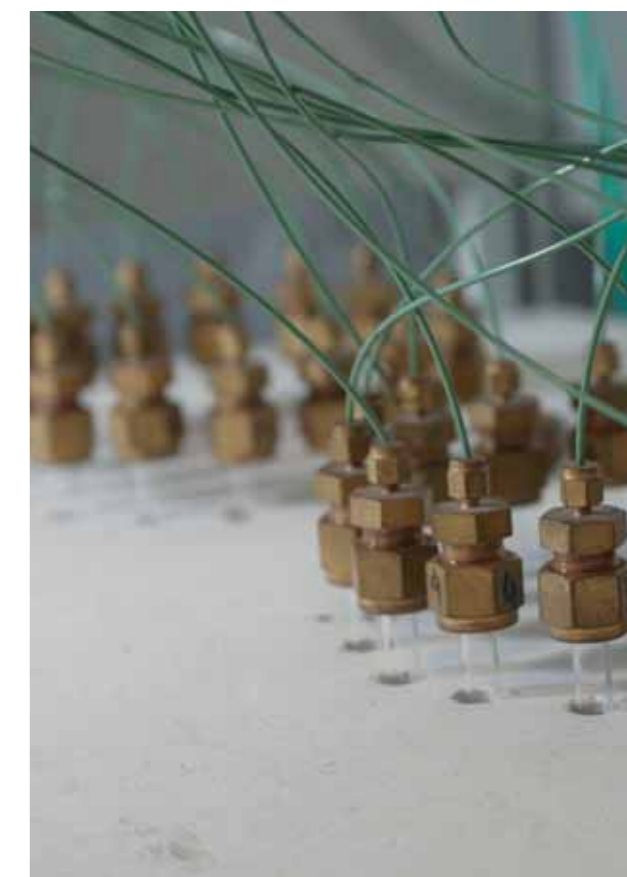


Comparison of obtained yield of fuel hydrocarbons from hydrogenation of CO₂ over literature reference catalyst and best catalysts developed by LIKAT for different reaction conditions: A – 300 °C, 10 bar, H₂:CO₂= 3, B – 350 °C, C – 350 °C, H₂:CO₂= 6, D – 350 °C, 15 bar, H₂:CO₂= 6.

ist bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch limitiert (max. 23 % CO₂-Umsatz bei 300 °C). Dieses Gleichgewicht kann durch die zweite Reaktion (FT) durch Verbrauch des CO verschoben werden, leider ist diese aber zu langsam.

Daher mussten Katalysatoren entwickelt werden, die auch unter Reaktionsbedingungen, unter denen die FT-Reaktion viel schneller abläuft (höhere Temperatur, höheres H₂:CO₂-Verhältnis) noch selektiv wirken. Gleichzeitig wird unter diesen Bedingungen auch das Gleichgewicht der RWGS-Reaktion auf die Seite des CO verschoben. Der Test von etwa 100 Katalysatoren unter diesen Reaktionsbedingungen ergab geeignete Katalysatoren, die Ausbeuten von 23 % an C₅-C₁₅-Kohlenwasserstoffen (Treibstoffe) und zusätzlich 23 % C₂-C₄ (zu 80 % Olefine, Ausgangsstoffe für Polymerproduktion) erzielten, ohne viel Methan zu bilden^[3]. In einer Folgearbeit unter der Federführung von Q. Smejkal (EnProCo Berlin GmbH) wurde die Ökonomie eines Verfahrens mit unserem Katalysator abgeschätzt^[5]. Die Kosten für aus CO₂ produzierten Kraftstoff sind höher als bei der Produktion aus Erdöl, was hauptsächlich am hohen Preis des benötigten Wasserstoffs liegt. Daher müssen für die Nutzung von CO₂ Zukunftstechnologien für die Produktion von billigerem H₂ entwickelt werden. Ein denkbarer Weg ist die Nutzung von Überschussenergie aus Windkraftwerken für die Herstellung von H₂ durch Wasserelektrolyse.

in the second step. The endothermic RWGS equilibrium is limited at the low temperatures applied to a maximal conversion of CO₂ of 23 % at 300 °C. However, the equilibrium can be shifted by CO conversion in the FT reaction but, unfortunately, the latter reaction is too slow.



Therefore, catalysts had to be developed that are selective under reaction conditions where the FT reaction is much faster, i.e. at higher temperatures and increased H₂:CO₂ ratio. Moreover, under such conditions the RWGS equilibrium is shifted to CO, too. Testing about 100 catalysts under these reaction conditions resulted in yields of fuel hydrocarbons (C₅-C₁₅) of up to 23 % accompanied by co-production of 23 % C₂-C₄ hydrocarbons that were mainly (80 %) olefines at moderate methane production^[3, 4]. To estimate the economics of such process the costs of fuel were calculated under the auspices of Q. Smejkal (EnProCo Berlin GmbH) for different plant sizes^[5]. The costs are higher compared to oil-based fuel production with the main cost factor being price of hydrogen. Therefore, future technologies delivering low-cost H₂ are necessary, e.g. exploiting currently non-used excess energy from windmills for electrochemical water splitting.

Literatur

- [1] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3703-3727; P. S. Sai Prasad, J. W. Bae, K.-W. Jun, K.-W. Lee, *Catal. Surv. Asia* **2008**, 12, 170-183.
- [2] M. Holena, T. Cukic, U. Rodemerck, D. Linke, *J. Chem. Information and Modelling* **2008**, 48, 274-282.
- [3] U. Rodemerck, M. Holeňa, E. Wagner, Q. Smejkal, A. Barkschat, M. Baerns, *ChemCatChem* **2013**, 5, 1948-1955.
- [4] EP 2 684 936 A1 vom 13.07.2012.
- [5] Q. Smejkal, U. Rodemerck, E. Wagner, M. Baerns, *Chem. Ing. Techn.* **2014**, 86, 679-686.



Dr. David Linke

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-247
 Fax: +49 381 1281-51247
 david.linke@catalysis.de


Reaktionstechnik

Reaction Engineering

Neue Erkenntnisse zur Metathese von Ethen und trans-2-Buten zur Produktion von Propen

Motivation

In einem DFG-finanzierten Vorhaben haben wir die Metathese von Ethen und trans-2-Buten zu Propen untersucht. Die Reaktion wird seit wenigen Jahren industriell angewendet, wobei ein WO_x/SiO_2 -Katalysator eingesetzt wird. Ein wachsender Propenmarkt führt zu weiterem Anlagenbedarf und großem Interesse an Prozess-Verbesserungen wie z.B. geringere Reaktions-temperatur, höhere Selektivität oder Stabilität, wofür u.a. ein Wechsel von Wolfram- zu Molybdän- oder Rhenium-basierten Katalysatoren diskutiert wird. Das Wissen zur Reaktion basierte überwiegend auf Arbeiten zur Umkehrreaktion; es kann nur eingeschränkt auf die Zielreaktion übertragen werden, da 2-Buten sowohl cis/trans- als auch 2-/1-Doppelbindungs-Isomerisierung unterläuft, was die Metathese zu Propen beeinflusst. Zudem war das Wissen, wie die Struktur des Katalysators die katalytischen Eigenschaften beeinflusst, sehr lückenhaft. Vor diesem Hintergrund haben wir mechanistische und kinetische Aspekte der Propenbildung und der Buten-Isomerisierung für verschiedene exakt definierte, geträgerte MeO_x -Spezies untersucht ($Me = Mo, W$).

Vorgehen

Durch Einsatz unserer Parallelreaktor-Technik konnten wir kinetische Messungen für eine Vielzahl an Katalysatoren und Bedingungen durchführen. Die Kombination dieser Ergebnisse mit solchen aus Transientenexperimenten und aus einer eingehenden Charakterisierung der Katalysatoren mittels ex- und in-situ Techniken führte zu folgenden Schlüsselergebnissen.

Ergebnisse

Im Gegensatz zu vorherigen Arbeiten, konnten wir zeigen, dass der Grad der Polymerisation der MeO_x -Spezies und ihre Azidität nicht unabhängig voneinander betrachtet werden können, wenn die Aktivität in der Metathese zu Propen erklärt wird. Für disperse tetraedrische und polymerisierte oktaedrische MeO_x -Spezies hängt die Propen-Bildungsgeschwindigkeit von der Brønsted-Azidität ab. Brønsted-OH-Gruppen sind für die Bildung metathese-aktiver Carben-Spezies nötig. Die Azidität kann über die Metallbeladung und/oder durch die Art des Trägermaterials eingestellt werden: Je höher die Beladung (unter Vermeidung von kristallinem Metalloxid) und/oder die Träger-Azidität, desto höher ist die Brønsted-Azidität der MeO_x -Spezies. Die Lewis-Azidität des Trägermaterials bestimmt den Grad der Polymerisation der MeO_x -Spezies. Diese Erkenntnisse erlau-

New insights into the metathesis of ethylene and trans 2-butene for propylene production

Motivation

In a DFG funded 3-years project we investigated the production of propylene via the metathesis of ethylene and 2-butenes. This reaction is performed on Industrial scale using WO_x/SiO_2 catalysts and is receiving increasing attention in recent years due to the growing demand for propylene. As an alternative to tungsten, molybdenum or rhenium based catalyst are discussed which may offer a lower operating temperature, better selectivity or stability. Most of the earlier mechanistic knowledge was obtained for the reverse reaction and cannot be simply applied to propylene production because 2-butene can participate in cis-/trans- and 2-/1- isomerization which may influence the target reaction. Moreover, knowledge about structure-activity relationships had been only sparse. Therefore, we elucidated mechanistic and kinetic aspects of propylene formation and isomerization reactions over catalysts with well-defined surface MeO_x ($Me=Mo, W$) species.

Approach

By applying our parallel-reactor facilities, we could investigate detailed kinetics for a large variety of different catalyst and reaction conditions. Combining this information with supplementary results obtained in transient kinetic tests and results from a thorough characterization of the catalysts by complementary ex and in situ techniques enabled us to derive the following main results.

Results

In contrast to previous knowledge, we established that the degree of polymerization of MeO_x species and their acidity cannot be separately discussed to explain the activity in the metathesis of ethylene and 2-butenes to propylene. The propylene production over highly dispersed tetrahedral and polymerized octahedral MeO_x species depends on their Brønsted acidity. Brønsted OH groups are required to generate the metathesis active carbene species. The acidity can be tuned by metal loading or/and by the kind of support with Brønsted acidity; the higher the loading (while avoiding formation of bulk metal oxides) or/and the support acidity, the higher the Brønsted acidity of the MeO_x species. Support Lewis acidity determines the degree of polymerization of MeO_x species. This knowledge allows to design the desired surface structures, which influence both metathesis and isomerization reaction pathways: We demonstrated for the first time that polymerized octahedral MeO_x species generate propylene

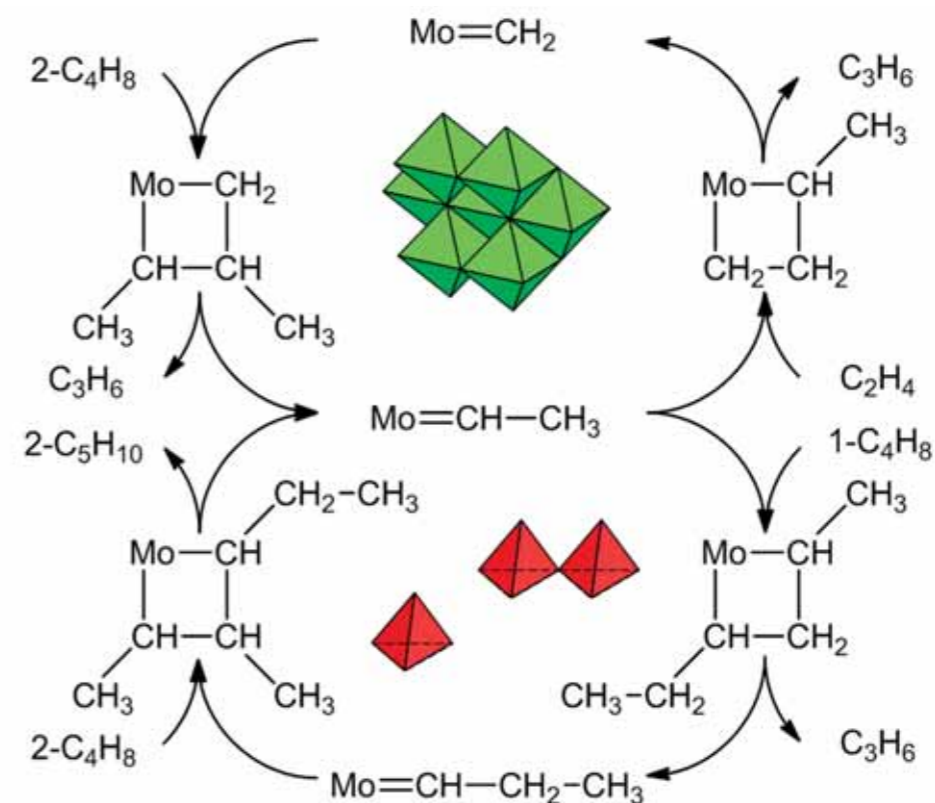


Abb./Fig. 1. In Abhängigkeit von der Struktur der MoO_x -Spezies dominieren unterschiedlich Reaktionswege./Depending on the structure of MoO_x species different reaction pathways dominate.

ben ein gezieltes Design der Oberflächen-Spezies. Dies ist vor allem bedeutend, weil wir erstmalig zeigen konnten, dass sich an polymerisierten oktaedrischen MeO_x -Spezies Propen als Primärprodukt aus Ethen und trans-2-Buten bildet, wohingegen die Propenbildung an isolierten tetraedrischen MeO_x -Spezies überwiegend in einer Folgereaktion über die Metathese von 2-Buten mit durch Isomerisierung entstandenen 1-Buten erfolgt. Der Unterschied beruht darauf, dass isolierte tetraedrische MeO_x -Spezies zum einen eine deutlich höhere Aktivität für die Isomerisierung von 2- zu 1-Buten haben und zum andern in deutlich geringerem Ausmaß Ethen zur Propenbildung verwenden können. Wie die kinetische Analyse von Transientenexperimenten ergab, ist letzteres eine Folge der starken Ethenadsorption.

Zusätzlich konnten wir zeigen, dass die Propenbildung erheblich beschleunigt werden kann, wenn sich vor einem MoO_x -Bett ein Vorbett mit CaO, Al_2O_3 oder Alumosilikat befindet. Der Grad der Beschleunigung nimmt mit dem Polymerisationsgrad der MoO_x -Spezies ab. Als mechanistische Ursache für die Beschleunigung nehmen wir an, dass sich im Vorbett eine reaktive gasförmige Verbindung bildet, die im MoO_x -Katalysatorbett für die Bildung zusätzlicher aktiver Mo-Carbene sorgt. Diese zusätzlichen Carbene verlieren ihre Aktivität in Abwesenheit dieser Verbindung.

directly form ethylene and 2-butenes, while propylene formation over their isolated tetrahedral counterparts mainly occurs through metathesis of 1- and 2-butenes. This difference is due to the fact that isolated tetrahedral MeO_x species i) show significantly higher activity for isomerization of 2- to 1-butene and ii) exhibit lower ability to engage ethylene in propene formation. The latter property is related to the strong ethylene adsorption as concluded from kinetic analysis of transient experiments.

In addition, we established that propylene formation is strongly accelerated by using CaO, Al_2O_3 or $Al_2O_3-SiO_2$ as a pre-bed upstream to a Mo-containing catalyst. The strength of the enhancing effect increases with a decreasing degree of polymerization of MoO_x species. From a mechanistic point of view, we suggest that a reactive gas-phase compound is formed over the pre-beds, which then participates in the generation/stabilization of catalytically active Mo-carbenes. These additional carbenes lose their high metathesis activity in absence of such compound.

Literatur

- [1] T. Hahn, U. Bentrup, M. Armbruster, E.V. Kondratenko, D. Linke, 'The Effect of Brønsted and Lewis Acidity on the Metathesis Activity and Selectivity of Supported MoO_x Catalysts', *ChemCatChem*, **2014**, 6, 1664-1672.
- [2] T. Hahn, E. V. Kondratenko, D. Linke, 'The effect of supported MoO_x structures on the reaction pathways of propylene formation in the metathesis of ethylene and 2-butene', *Chemical Communications*, **2014**, 50, 9060-9063. (highlighted as a back cover).



PD Dr. Evgenii Kondratenko

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-290
 Fax: +49 381 1281-51290
 evgenii.kondratenko@catalysis.de

Reaktionsmechanismen

Reaction Mechanisms

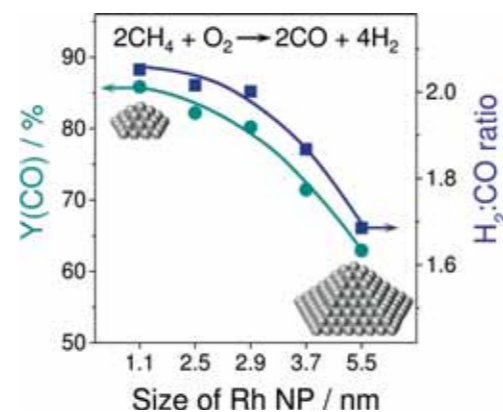
Nanostrukturierte Katalysatoren für umweltfreundliche Prozesse

Zielsetzung

Während der letzten zwei Jahrhunderte wurde Erdgas, Öl und Kohle für die großtechnische Herstellung einer Vielzahl von wertvollen Produkten sowie für die Energiegewinnung genutzt. Wegen den begrenzten fossilen Ressourcen in Kombination mit strengeren Umweltauflagen steht die moderne Chemieindustrie vor der Herausforderung, die Effizienz der laufenden Prozesse zu verbessern und alternative Wege zu entwickeln. Vor diesem Hintergrund befassen sich unsere Forschungsgebiete mit der Umsetzung von CH_4 (Erd- oder Biogas)^[1, 2] und CO_2 ^[3, 4] in wertvolle Produkte sowie die NH_3 -Oxidation zu NO ^[5]. Ein markantes Ziel unserer Forschung ist die Aufklärung der Reaktionsmechanismen auf elementarer Ebene sowie Beziehungen zwischen der Kinetik der selektiven und nicht-selektiven Reaktionswege und die Struktur/Art der aktiven Spezies abzuleiten. Diese bilden das Fundament für die zielgerichtete Katalysatorherstellung und die Entwicklung neuer bzw. verbesserter Reaktorkonzepte.

Ausgewählte Ergebnisse

Propen ist das zweitwichtigste Primärprodukt der Petrochemie. Es wird industriell hauptsächlich als Nebenprodukt beim Steamcracking und Fluid Catalytic Cracking von verschiedenen Ölfractionen hergestellt. Eine kontinuierlich wachsende Nachfrage an Propen treibt die Entwicklung neuer Direktverfahren zur Herstellung von Propen oder die Verbesserung der bestehenden Technologien an. Kürzlich^[4] haben wir zum ersten Mal über die CO_2 -Umsetzung mit C_2H_4 und H_2 zu Propanol an geträgerten Au/TiO_2 (Schema 1) berichtet. Da dieser Alkohol leicht zu Propen dehydriert werden kann, ermöglicht unser Konzept einen neuen Weg zu diesem wichtigen Baustein der chemischen Industrie. Dieser neue Ansatz ist nicht auf fossile Rohstoffe angewiesen, da C_2H_4 und H_2 aus Bioethanol bzw. H_2O hergestellt werden können. Aus mechanistischer Sicht wird zuerst CO_2 zu CO reduziert, welches anschließend durch die Hydroformylierung mit C_2H_4 und H_2 zu Propanal umgesetzt wird. Dieser Aldehyd wird sehr schnell zu Propanol hydriert. Durch Dotieren von Au/TiO_2 mit 2 bzw. 3 Gew.% Kalium konnte die Selektivität zu Propanol auf bis zu 100 % erhöht werden. Ausschlaggebend für die Selektivitätserhöhung ist die erhöhte Aktivität von Au-NP zur H_2 -Adsorption durch K-Dotierung. Die aktuellen Studien fokussieren auf die Entwicklung neuer Katalysatoren, um die unerwünschte C_2H_4 -Hydrierung zu C_2H_6 zu unterdrücken sowie den CO_2 -Umsatz zu erhöhen, ohne dabei die hohe Propanol-Selektivität zu verlieren.



Nano-structured catalysts for environmentally friendly processes

Purposes

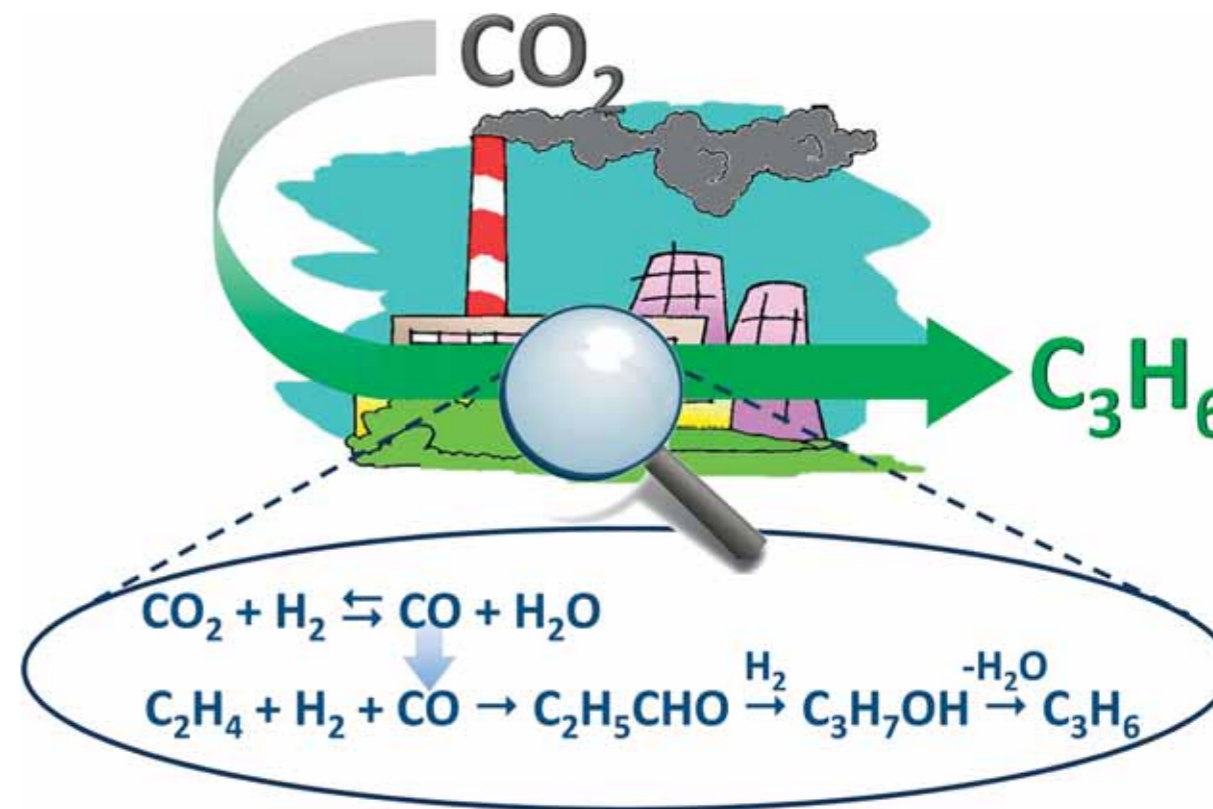
During the past two centuries, natural gas, oil, and coal have been essential for fulfilling our needs for a wide range of household and commercial products and for the production of energy. However, their limited resources together with stricter environmental regulations force chemical industry to improve the efficiency of current processes and to develop alternative routes. Based on this background, our research field comprised conversion of CH_4 (natural or biogas)^[1, 2] and CO_2 ^[3, 4] into valuable compounds and NH_3 oxidation to NO ^[5]. A dominant aim of our research is to elucidate reaction mechanisms on the level as elementary as possible and to establish relationships between the kinetics of selective and non-selective reaction pathways and the structure/kind of active species. Such fundamental knowledge is highly desired for rational design of catalysts and for reactor optimisation.

Selected results

Propene is one of the most important petrochemicals and is industrially produced as a by-product of steam and fluid catalytic cracking of various oil fractions. Nowadays, a continuously growing demand for propene drives intense exploration of new direct processes for propene production or ways to improve the existing technologies. Recently^[4], we have reported for the first time on CO_2 conversion into propanol in the presence of C_2H_4 and H_2 over TiO_2 -supported Au nanoparticles (Scheme 1). Since this alcohol can be easily dehydrated to propene, our concept opens a new way to this important building block of chemical industry. This novel approach must not rely on fossil feedstock because C_2H_4 and H_2 can be produced from bioethanol and H_2O respectively. From a mechanistic viewpoint, CO_2 is initially reduced to CO followed by C_2H_4 hydroformylation with CO to propanal and hydrogenation of the latter to propanol. Upon promoting Au/TiO_2 with K , a near to 100 % selectivity to propanol based on CO_2 was obtained owing to the fact that the promoter accelerated the hydroformylation step. Current studies are aimed at designing novel catalysts in order to suppress the non-desired C_2H_4 hydrogenation to C_2H_6 and to increase CO_2 conversion without losing high propanol selectivity.

Um die NO -Selektivität bei gleichzeitiger Abnahme der Produktion von N_2O (unerwünschtes Treibhausgas) in der NH_3 -Oxidation (erste Stufe des Ostwald-Verfahrens) zu erhöhen, haben wir vor Kurzem neuartige Katalysatoren auf der Basis von wohldefinierten geträgerten Rh- und Pt-Nanopartikeln entwickelt^[5]. Im Laufe der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Katalysatoren bereits mit einer Edelmetallbeladung von nur 0,005 Gew.% sehr aktiv und selektiv waren. Die NO -Selektivität an $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ war über 98 % und übertraf jene an einem industriell relevanten Pt-Draht-Katalysator. Die Ursache dafür ist ein Synergieeffekt zwischen dem Edelmetall und dem Trägermaterial. Diese Kombination stellt auf eine synergetische Weise adsorbierte und Gittersauerstoffspezies für die selektive NH_3 -Oxidation zur Verfügung. Dieses Ergebnis ist insbesondere aus industrieller Sicht sehr interessant, da die in der Industrie eingesetzten Pt-Rh-Netze deutlich teurer und weniger selektiv sind.

To increase NO selectivity with a simultaneous decrease in the production of N_2O (non-desired green-house gas) in NH_3 oxidation (first step of the Ostwald process), we have recently developed novel catalysts with supported well-defined Rh or Pt nanoparticles^[5]. The catalysts possessing only 0.005 wt.% of the metals were active and selective for NO formation. The selectivity over $\text{Pt}/\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ was above 98 % and exceeded that of industrially relevant Pt wire. This superior performance was related to a synergy effect between the noble metal and the support since they provided adsorbed and lattice oxygen species for selective NH_3 oxidation in a synergetic fashion. The obtained results are also attractive from an industrial viewpoint since the commercial applied Pt-Rh gauzes are less selective but more expensive than our novel catalysts.


 Scheme 1. Schematic representation of CO_2 conversion with C_2H_4 and H_2 into C_3H_6 .

Literatur

- [1] E. V. Kondratenko, U. Rodemerck, *ChemCatChem* **2013**, 5, 697-700.
- [2] V. A. Kondratenko, C. Berger-Karin, E. V. Kondratenko, *ACS Catalysis* **2014**, 4, 3136-3144.
- [3] E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G. O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 3112-3135.
- [4] S. J. Ahlers, U. Bentrup, D. Linke, E. V. Kondratenko, *ChemSusChem* **2014**, 7, 2631-2639.
- [5] J. Schäffer, V. A. Kondratenko, N. Steinfeldt, M. Sebek, E. V. Kondratenko, *J. Catal.* **2013**, 301, 210-216.

Koordinationschemische Katalyse

Coordination Chemistry and Catalysis



Prof. Dr. Uwe Rosenthal

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 1281-176

Fax: +49 381 1281-51176

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. Vier sich ergänzende Themen werden dazu derzeit bearbeitet.

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]

Kürzlich wurden in die Untersuchungen Alkine mit verschiedenen Heteroatomen (B, N, P, O, S) in α -Position eingeführt, um deren Reaktivität gegenüber Metallocenen des Titans und Zirconiums zu untersuchen. Dabei sind in Abhängigkeit vom Heteroatom unterschiedliche Reaktionswege wie Koordination, Kupplung, Spaltung und Dimerisierung beobachtet worden.^[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 Makrocyclus und enthält drei oder vier der seltenen 1-Metalla-2,5-dia-

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.^[1] At present four groups are working in connected fields.

Catalysis of early transition metals

Aim of our research involves the coordination chemistry as well as the catalytic features of metallocene and non-metallocene complexes to understand the chemistry and reactions of metallacycles of Ti, Zr und Hf, to optimize catalytic reactions. Starting from 'all-C'-metalla ring systems (3-, 4-, 5-membered rings) like metallocene alkyne complexes, the already known five-membered metallacyclocumulenes, -pentyne and -allenes as well as the analogous hetero-metalla ring systems were synthesized and characterized. In this context also smaller 'all-C'- and heteroring systems have found our extensive interest.^[2]



Projekttreffen in Riad 2014 / project meeting in Riyadh 2014.

We were interested in reactions of different alkynes with heteroatoms (B, N, P, O, S) in α -position with titanocene and zirconocene 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 studied also 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.^[4] A very interesting feature is also the formation and isolation of tri- or tetranuclear titanacycles by decamethyltita-

za-cyclopenta-2,4-dien-Einheiten.^[4e] Das Potential dieser auch ästhetisch ansprechenden Verbindungen für Katalysen konnte in der Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton gezeigt werden.

Cycloadditionen

Die Co(I)-katalysierten [2+2+2]-Cycloadditionsreaktionen von ungesättigten Funktionalitäten wie C-C-Dreifachbindungen sowie Heterocumulenen bilden den Einstieg in eine faszinierende Welt ungewöhnlicher Reaktionen und die selektive Bildung von strukturell unterschiedlichen Reaktionsprodukten. Im Zentrum unseres Interesses stehen der Aufbau und das Studium neuer Präkatalysatoren, insbesondere auch vor dem Hintergrund ihrer jeweiligen Stabilität und Reaktivität. 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 hochinteressante Forschungsgebiete. Daneben studieren wir den effizienten Aufbau von Molekülen mit einer hohen Funktionalität und Komplexität aus strukturell einfachen Vorstufen.^[5]

nocene which are obtained by a selective intermolecular nitrile-nitrile C-C-coupling of dicyano compounds as bifunctional substrates under formation of unusual new macrocycles.^[4e] 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 compounds was demonstrated by their catalytic activity in the ring-opening polymerization of ϵ -caprolacton.

Cycloadditions

The Co(I)-catalyzed [2+2+2] cycloaddition reaction of unsaturated functionalities, e.g. C-C triple bonds or heterocumulenes opens the entry into a fascinating world of unusual reactions and the selective formation of different reaction products. We focus on the development of novel precatalyst architectures in terms of reactivity and stability and their relationship. The comparison of molecular defined and in situ-generated catalyst systems as well as thermal vs. photochemical energy supply is a highly exciting and emerging field of research. Besides we are studying the construction of molecules possessing high functionality and molecular complexity from structurally simple precursors.^[5]



Koordinationschemische Wasserspaltung

In Zeiten knapper werdender fossiler Rohstoffe stellt die Wasserstoffwirtschaft einen von vielen möglichen Bausteinen zur Versorgung mit nachhaltiger und umweltverträglicher Energie dar. Dabei stehen vor allem die Untersuchung und Weiterentwicklung von Wasserstoffgewinnung und -speicherung im Fokus. In mechanistischen Studien an Übergangsmetallkomplexen werden sowohl Modelle für die lichtgetriebene Wasserspaltung, als auch für die Wasserstoffspeicherung betrachtet. Darüber hinaus erfolgt die gezielte Entwicklung und Optimierung molekular einfacher homogener Katalysatoren für die lichtgetriebene Wasserreduktion sowie für die Dehydrierung von wasserstoffreichen elementorganischen Verbindungen.^[6]

Organometallic water splitting

In light of diminishing fossil resources, the so-called hydrogen economy can be regarded as a promising part of future supply with sustainable and environmentally friendly energy. In this context, the development and optimisation of methods for hydrogen generation and storage are in the focus of interest for the scientific community. We are working on the investigation of transition metal complexes that can serve as models for light driven water splitting and hydrogen storage, respectively. Also, molecularly simple homogeneous catalysts for light driven water reduction as well as for the dehydrogenation of hydrogen rich main group compounds are developed and rationally optimised.^[6]

Selektivligomerisierung

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 verbesserter Aktivität und Selektivität gesucht. In diesem Zusammenhang wurde die Darstellung neuartiger PN Liganden und deren Metallkomplexe für die hochselektive Ethylenligomerisierung untersucht.^[7] Langjährige Projektpartner aus der Industrie sind die SABIC (Saudi Basic Industries Corporation) und der deutsche Anlagenbauer Linde.

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] SABIC (Saudi Basic Industries Corporation) and the German plant manufacturer Linde are partners for many years.



Literatur

- [1] 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.
- [2] a) M. Haehnel, J. Yim, L. Schafer, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11626, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11415,
b) M. Haehnel, S. Hansen, K. Schubert, P. Arndt, A. Spannenberg, H. Jiao, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17556,
c) M. Haehnel, J. B. Priebe, J. C. H. Yim, A. Spannenberg, A. Brueckner, L. L. Schafer, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7752,
d) A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659,
e) M. Haehnel, S. Hansen, J. Priebe, A. Spannenberg, P. Arndt, A. Brueckner, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7568.
- [3] a) K. Altenburger, J. Semmler, P. Arndt, A. Spannenberg, M. Meel, A. Villinger, W. Seidel, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4258,
b) K. Altenburger, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3200,
c) K. Altenburger, W. Baumann, A. Spannenberg, P. Arndt, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 5948,
d) K. Altenburger, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 44.
- [4] 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, V. Burlakov, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, H. Jiao, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4230,
c) L. Becker, F. Strehler, M. Korb, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, H. Lang, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3061,
d) L. Becker, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12595,
e) L. Becker, V. V. Burlakov, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, H. Jiao, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5614, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5523.
- [5] a) I. Thiel, M. Hapke, *Rev. Inorg. Chem.* **2014**, *34*, 217,
b) I. Thiel, H. Jiao, A. Spannenberg, M. Hapke, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2548,
c) I. Thiel, A. Spannenberg, M. Hapke, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2865.
- [6] a) D. Hollmann, K. Grabow, H. Jiao, M. Kessler, A. Spannenberg, T. Beweries, U. Bentrup, A. Brueckner, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13705,
b) C. Godemann, L. Dura, D. Hollmann, K. Grabow, U. Bentrup, H. Kiao, A. Schulz, A. Brueckner, T. Beweries, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3065,
d) S. Hansen, M.-M. Pohl, M. Klahn, A. Spannenberg, T. Beweries, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 92,
e) J. Thomas, M. Klahn, A. Spannenberg, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 14668.
- [7] a) S. Heinig, A. Woehl, W. Mueller, M. H. Al-Hazmi, B. H. Mueller, N. Peulecke, U. Rosenthal, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 514,
b) M. Gongoll, B. H. Mueller, S. Peitz, B. Aluri, N. Peulecke, A. Spannenberg, U. Rosenthal, M. H. Al-Hazmi, A. Woehl, W. Mueller, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* **2013**, 188, 1845,
c) S. Heinig, A. Woehl, W. Mueller, M. H. Al-Hazmi, A. M. Alqahtani, B. H. Mueller, N. Peulecke, U. Rosenthal, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3107,
d) S. Haerzschel, F. E. Kuehn, A. Woehl, W. Mueller, M. H. Al-Hazmi, B. Mueller, N. Peulecke, U. Rosenthal, *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5*, 1678.



Dr. Perdita Arndt

Themenleiterin

 Tel.: +49 381 1281-162
 Fax: +49 381 1281-51162
 perdita.arndt@catalysis.de

 Kooperationspartner
 Prof. Dr. L. Schafer, University of British Columbia,
 Vancouver, Kanada
 Dr. V. V. Burlakov, Prof. V. B. Shur, A. N. Nesmeyanov
 Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy
 of Sciences, Moskau, Russland
 S. Roy, Prof. E. D. Jemmis, Department of Inorganic and
 Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore,
 Indien

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 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-Metallaringssysteme wie Metallacyclomulene (1-Metallacyclopenta-2,3,4-trien), Metallacyclopentine (1-Metallacyclopent-3-in) sowie 1-Metallacycloallene (1-Metallacyclo-2,3-diene) und 1-Metallacyclopentadiene (1-Metallacyclo-2,4-diene) im Fokus stehen. Bildung und Reaktionen sind hinlänglich bekannt und aus unserem Arbeitskreis mit vielfältigen Beispielen belegt.

Synthesen und Reaktionen von 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^[1-6], 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 Metallaringssysteme (Metallacyclopentadiene, Metallafuranone und Metalladihydrofurane) überführt 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.

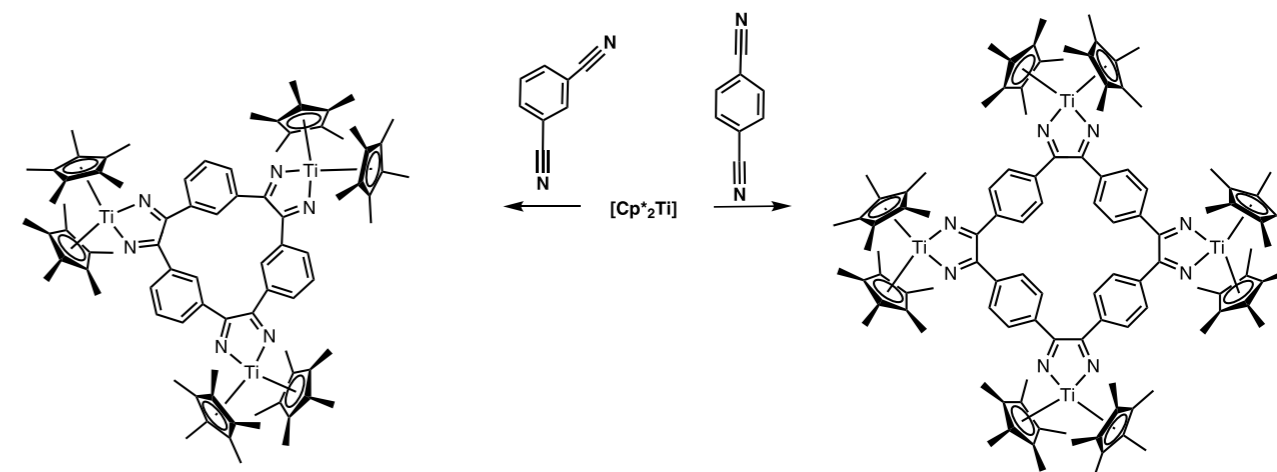
We are focussing on stoichiometric and catalytic reactions of metallocene complexes of early transition metals (Ti, Zr, Hf). On the basis of novel results in coordination and complex chemistry, catalytic reactions are developed to link basic research and applications.

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 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 metallacyclomulenes (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.^[1-6] 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 the heteroatom, unusual regioselectivities and further reactions (e. g. cleavage of the heteroatom-alkyne bond) were obtained, whereat sulfur and oxygen are very reactive.

When the *P*-substituted alkyne was used in the reaction with $[Cp_2Zr]$ a dimeric complex was isolated. In solution NMR spectroscopic investigations revealed this complex in equilibrium with a very spectacular four-membered zirconacycle.^[6]



Schema 1 / Scheme 1. Makrocyclen – Synthese und Struktur / Macrocyclus - synthesis and structure.

Das Phosphor-substituierte Alkin bildet mit $[Cp_2Zr]$ einen dimeren Komplex, der in Lösung mit einem viergliedrigen Zirconacyclus im Gleichgewicht vorliegt, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen.^[6] Für die Existenz derartiger gespannter viergliedriger Metallacyklen gibt es bisher nur wenige Beispiele. Weiterhin haben wir auch Reaktionen von Metallocen-Alkin-Komplexen mit Nitrilen ($R-C\equiv N$) untersucht^[8-12], 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.^[7] Für das Ferrocenyl-substituierte Nitril $Fc-C\equiv C-C\equiv N$ wurde eine Alkin-Nitril-Kupplung zweier Substrate beobachtet, die Molekülstruktur zeigt für $M = Zirkonium$ eine Stabilisierung durch Dimerisierung.^[9]

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 Dinitrils variiert die Größe des Ringes und enthält drei oder vier der seltenen 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dien-Einheiten (Schema 1). Das Potential dieser auch ästhetisch anspruchsvollen Verbindungen für Katalysen konnte in der Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton gezeigt werden.^[12]

We studied also the reaction of $Cp^*_2M(\eta^2-Me_3SiC_2SiMe_3)$ ($M = Ti, Zr$) with nitriles ($R-C\equiv N$)^[8-12], 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.^[7] In the case of the ferrocenyl-substituted nitrile $Fc-C\equiv C-C\equiv N$ an alkyne-nitrile coupling of two substrates gives also a strained five-membered metallacycle which is for $M = Zr$ stabilized by dimerization^[9].

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. (Scheme 1) The high potential of these new fascinating macrocycles was demonstrated by their catalytic activity in the ring-opening polymerization of ϵ -caprolacton.^[12]

weitere Kooperationspartner
 Prof. Dr. R. Beckhaus, Universität Oldenburg
 Prof. Dr. Heinrich Lang, TU Chemnitz
 Prof. Dr. M. Tamm, TU Braunschweig

Literatur

- [1] K. Altenburger, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 44-48.
- [2] Ö. Àrias, A. R. Petrov, T. Bannenberg, K. Altenburger, P. Arndt, P. G. Jones, U. Rosenthal, M. Tamm, *Organometallics* **2014**, 33, 1774-1786.
- [3] K. Altenburger, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3200-3205.
- [4] K. Altenburger, J. Semmler, P. Arndt, A. Spannenberg, M. Meel, A. Villinger, W. Seidel, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4258-4267.
- [5] K. Altenburger, W. Baumann, A. Spannenberg, P. Arndt, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 5948-5957.
- [6] M. Haehnel, S. Hansen, K. Schubert, P. Arndt, A. Spannenberg, H. Jiao, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17556-17565.
- [7] L. Becker, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 11607-11611, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11396-11400.
- [8] V. V. Burlakov, L. Becker, V. S. Bogdanov, M. V. Andreev, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 5304-5310.
- [9] L. Becker, V. Burlakov, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, H. Jiao, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 4230-4237.
- [10] L. Becker, F. Strehler, M. Korb, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, H. Lang, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 3061-3068.
- [11] Hot Paper: L. Becker, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 12595-12600.
- [12] L. Becker, V. V. Burlakov, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, H. Jiao, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 5614-5617, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5523-5526.



Dr. Marko Hapke

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-213
 Fax: +49 381 1281-51213
 marko.hapke@catalysis.de


Katalytische Cycloadditionen

Catalytic Cycloadditions

Cycloadditionen und Übergangsmetallkatalyse

Die Liaison von ungesättigten Funktionalitäten wie Doppel- und Dreifachbindungen mit Übergangsmetallkomplexen bilden den Ausgangspunkt für den Einstieg in eine faszinierende Welt ungewöhnlicher Reaktionen und die Bildung einer Vielzahl ganz unterschiedlicher Reaktionsprodukte. Der Aufbau von Molekülen mit einer hohen Funktionalität und Molekülkomplexität durch metallkatalysierte Cycloadditionsreaktionen ausgehend von Alkinen und heteroatomhaltigen Analoga stellt dabei eine besonders interessante Herausforderung dar. Die systematische Darstellung und Charakterisierung von Präkatalysatoren liefern hier die Blaupause für die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme und erleichtern das Verständnis von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen.^[1] Eine besonders interessante Komplexklasse stellen hierfür die Halbsandwich-Cobaltkomplexe dar.^[2] Ein rasches Screening von Versuchsbedingungen erlauben *in situ*-generierte Katalysatorsysteme aus einer Metallquelle, in der Regel einem Halogenidsalz, und einem Liganden und zusätzlichen Additiven wie Reduktionsmitteln, wobei der Einsatz chiraler Liganden asymmetrische Reaktionen gestattet. Die Nutzung photochemischer Reaktionsbedingungen ermöglicht sowohl ungewöhnlich milde Reaktionsbedingungen als auch außergewöhnliche Transformationen.

Ergebnisse

Cobalt(I)-Präkatalysatoren

Die systematische Darstellung von Cyclopentadienyl-(Cp)-Cobalt(I)-Komplexen mit unterschiedlichen Neutralliganden zur koordinativen Absättigung führte zum Zugang für neue Präkatalysatoren in Cyclootrimerisierungen. Es wurden generelle Zugänge sowohl zu CpCo(I)-Bisphosphit- als auch CpCo(I)-Olefin-Phosphit-Komplexen gefunden und die hohe Reaktivität dieser Komplexe in [2+2+2]-Cycloadditionen beispielsweise von Diinen und Nitrilen bei vergleichsweise niedrigen Reaktionstemperaturen eindrucksvoll belegt.^[3] Die Weiterentwicklung dieser Komplexsynthesen mit unterschiedlichen Neutralligandenkombinationen führte ausgehend von einer kommerziell erhältlichen Vorstufe zur Darstellung von luft-

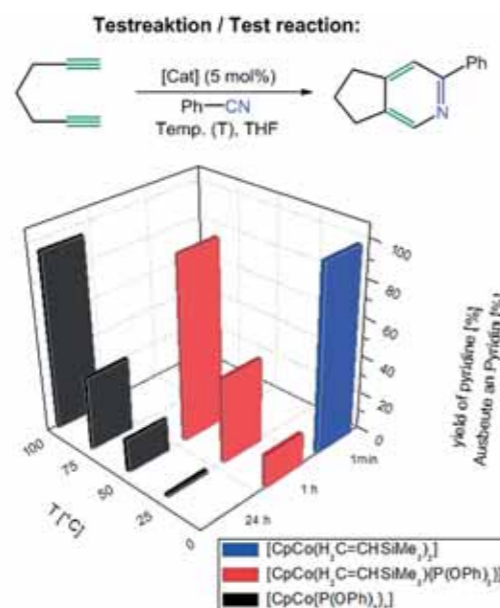
Cycloadditionen and Transition Metal Catalysis

The liaison of unsaturated substrates containing C-C double or triple bonds and transition metal complexes provides the entry into a fascinating world of unusual reactions and the formation of a wide spectrum of different reaction products. The construction of molecules with high functionality and molecular complexity by transition metal-catalysed cycloaddition reactions starting from alkynes and heteroatom-containing analogues constitutes a very interesting challenge. The systematic preparation as well as characterisation of precatalysts form the basis for the development of novel catalyst systems and facilitates the understanding of structure-reactivity relationships.^[1] A peculiar class of complexes for this reason are half-sandwich cobalt compounds.^[2] The generation of *in situ* catalyst systems from a metal salt (in general a metal halide), appropriate ligands and other additives like reduction agents allow for the rapid screening of reaction conditions. Here the use of chiral ligands also allows asymmetric reactions to be performed. The application of photochemical reaction conditions allows unusual mild conditions and exceptional transformations.

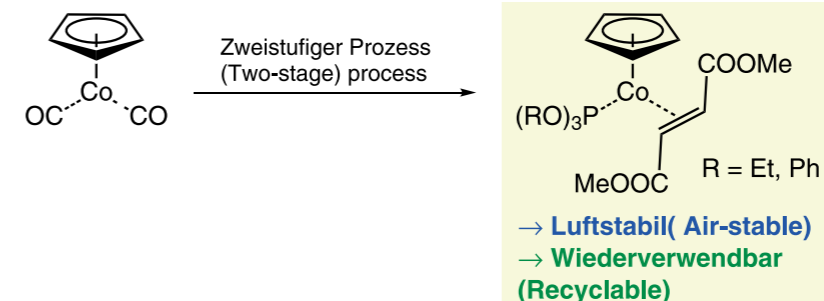
Results

Cobalt(I) Precatalysts

The systematic synthesis of Cyclopentadienyl (Cp) cobalt(I)-complexes possessing different neutral ligands to reach coordinative saturation yielded the access for novel precatalysts for cyclootrimerisation reactions. General entries were found for CpCo(I)-bisphosphite as well as CpCo(I)-olefin-bisphosphite complexes, which both exhibit high reactivities at rather low reaction temperatures in the [2+2+2] cycloaddition of diynes and nitriles.^[3] Further development of the complex synthesis with different neutral ligand combinations finally resulted in the preparation of air-stable and recyclable precatalysts from a commercially available precursor.^[4] These complexes were shown to be activatable by heating as well as photochemical irradiation. Furthermore it was demonstrated that this concept was transferable to the synthesis of Cp-functionalized Cp'Co(I)-complexes. The general possibility of attach-



stabilen und recycelbaren Präkatalysatoren, die sowohl photochemisch als auch thermisch aktivierbar sind.^[4] Es konnte demonstriert werden, dass sich dieses Synthesekonzept auch für die Synthese Cp-Ring-funktionalisierter Cp'-Co(I)-Komplexe eignet.^[5] Die Möglichkeit der Anbindung dieser Komplexe an eine feste Phase wurde untersucht und konnte für Silicagel exemplarisch nachgewiesen werden. Die Koordination kovalent



verknüpfter Olefin-Phosphit-Liganden an das CpCo(I)-Fragment wurde unter photochemischen Bedingungen untersucht und eine ungewöhnliche Umlagerung zu einem Butadien-Komplex beobachtet und analysiert.^[6] In Kooperation mit M. Lamač wurden funktionalisierte Cp-Liganden mit einer nitrilhaltigen Seitenkette in Cobaltkomplexe überführt und Cycloadditionen an der Seitenkette untersucht.^[7]

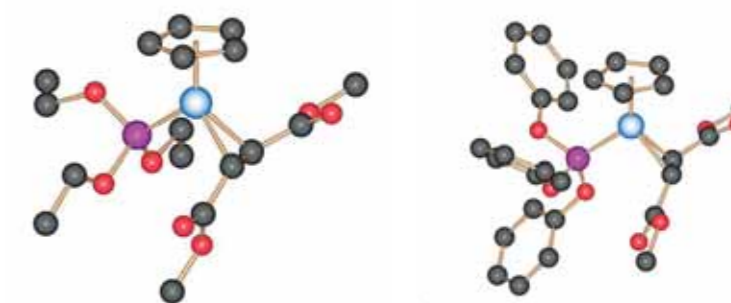
Axial-chirale (Hetero)Biaryle

Die stereoselektive Darstellung von axial-chiralen Biarylen, d.h. zweier miteinander verknüpfter aromatischer Systeme um eine nicht frei drehbare Verbindungssache, spielt eine wichtige Rolle in der organischen Synthesechemie. Die Biaryle mit der Axialchiralität als chiralem Element gewinnen sowohl in Naturstoffen als auch Pharmawirkstoffen zunehmend an Bedeutung, während sie in katalytischen Anwendungen als Liganden bereits fest etabliert sind. Die cobalt-vermittelte Cocyclootrimerisierung von chiralen Diinen mit Nitrilen zu chromatographisch einfach trennbaren diastereomeren Atropisomeren konnte etabliert werden.^[8] In Kooperation mit I. G. Stará wurde die asymmetrische Cyclisierung von Triinen zu Helicenen mit unterschiedlichen Katalysatoren evaluiert.^[9] Wir haben die Cycloadditionsreaktionen ebenfalls genutzt, um Biarylsysteme mit unterschiedlich funktionalisierten, annelierten Fünfringen im Rückgrat des Pyridinfragments aufzubauen und die Rotationsbarrieren der Biarylachsen zu bestimmen. Erste positive Ergebnisse wurden auch für asymmetrische Cyclisierungen zu Biarylsystemen basierend auf *in situ*-generierten chiralen Cobaltkomplexen erhalten.

ment of such complexes to a solid phase like silica gel was exemplarily investigated.^[5] The coordination behaviour of covalently linked olefin-phosphite ligands to the CpCo(I)-fragment was investigated under photochemical reaction conditions. The analyses of the reaction products led to the proposal of an unusual rearrangement of the formally bidentate ligand into a butadiene complex.^[6] The cooperation with M. Lamač in the area of novel alkylcyano-tethered Cp ligands led to the preparation of Co(I)-complexes of these ligands and in addition the cycloaddition with the nitrile group in the complex side chain was investigated afterwards.^[7]

Axially Chiral (Hetero) Biaryls

The stereoselective synthesis of axially chiral biaryls (two aryl rings connected by a single bond, which cannot rotate freely) presents a highly important topic in organic synthesis. Biaryls containing axial chirality as the stereogenic element play an increasingly important role in natural products as well as in pharmaceutical ingredients, while being long established ligands in catalytic applications. The cobalt-catalysed co-cyclootrimerisation of chiral diynes with nitriles provided diastereomeric atropisomers, which were simply separable by chromatography on silica gel.^[8] In cooperation with I. G. Stará the asymmetric cyclisation of triynes to helicenes was evaluated.^[9] The cyclootrimerisation reaction has been employed to prepare biaryl systems with differentially functionalised, annulated five-membered rings in the back-bone of the newly constructed pyridine ring. The rotational barriers around the atropochiral biaryl axis were determined by chromatographic methods. Initial promising results were also obtained for the first asymmetric cyclisation affording biaryl systems by applying *in situ*-generated chiral cobalt complexes.



Literatur

- [1] Übersicht/Overview: N. Weding, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4525-4538.
- [2] Aktuelle Übersicht/Recent review: I. Thiel, M. Hapke, *Rev. Inorg. Chem.* **2014**, 34, 217-245.
- [3] I. Thiel, H. Jiao, A. Spannenberg, M. Hapke, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 2548-2554.
- [4] I. Thiel, A. Spannenberg, M. Hapke, *ChemCatChem* **2013**, 5, 2865-2868.
- [5] I. Thiel, M. Hapke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, 383-384, 153-158.
- [6] I. Thiel, H. Jiao, A. Spannenberg, M. Hapke, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 763-764, 60-64.
- [7] I. Thiel, M. Lamač, H. Jiao, A. Spannenberg, M. Hapke, *Organometallics* **2013**, 32, 3415-3418.
- [8] F. Fischer, P. Jungk, N. Weding, A. Spannenberg, H. Ott, M. Hapke, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 5828-5838.
- [9] B. Heller, M. Hapke, C. Fischer, A. Andronova, I. Starý, I. G. Stará, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 723, 98-102.



Dr. Bernd H. Müller

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-159
 Fax: +49 381 1281-51159
 bernd.mueller@catalysis.de

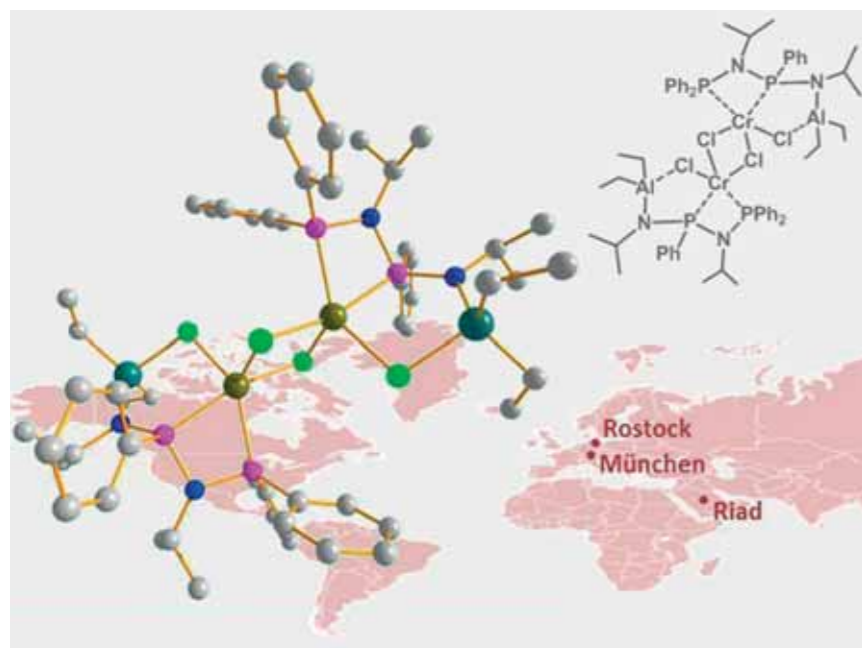
Kooperationspartner

 Linde AG, München
 Saudi Basic Industries Corporation, Riad,
 Saudi-Arabien

Selektive Oligomerisierungen Selective Oligomerizations

Selektivoligomerisierungen von Ethylen

Die homogenkatalytische, selektive Oligomerisierung von Ethylen zu n - α -Olefinen ist eine interessante wissenschaftliche Herausforderung, die auf großes Interesse seitens der chemischen Industrie stößt.^[1]



Molecular structure of the pre-catalyst to trimerize ethylene

Unverzweigte α -Olefine (linear alpha olefins, LAOs) sind wertvolle Zwischenprodukte für die industrielle Produktion von Reinigungsmitteln, synthetischen Schmierölen, Copolymeren, Weichmachern und vielem mehr. Mit prognostizierten 5 bis 10 % per anno ist die Wachstumsrate für LAOs so hoch wie bei nur wenigen anderen chemischen Zwischenprodukten. Marktführer im α -Olefingeschäft sind BP, Chevron Phillips und Shell. Bedingt durch deren Produktionsverfahren stellen sie aber jeweils ein Gemisch an n - α -Olefinen unterschiedlicher Kettenlänge her, das in der Regel aufwändig getrennt werden muss. Zudem entspricht die Mengenverteilung der verschiedenen α -Olefine nicht den Markterfordernissen. Nur wenige Technologien für die selektive Produktion von 1-Buten und 1-Hexen werden angewandt. Patente der südafrikanischen SASOL, in denen die selektive Oligomerisierung von Ethylen zu 1-Okten beschrieben wird, fanden in der Branche große Aufmerksamkeit.

In Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern Linde AG und der Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) mit Hauptsitz in Riad sollen homogenkatalytische Verfahren zur selektiven Oli-

Selective Ethylene Oligomerizations

Homogeneous catalyzed selective ethylene oligomerization resulting in n - α -olefins is a big challenge for both science and industry.^[1] Linear alpha olefins (LAOs) are important commodity chemicals with a variety of applications including the generation of detergents, synthetic lubricants, plasticizers and copolymerization with ethylene. The increasing demand for LAOs – 5 to 10 % per annum are predicted – exceeds the estimated demand of most intermediate goods. Market leaders in this business field are BP, Chevron Phillips and Shell. Due to their production techniques they gain a mixture of n - α -olefins with different chain lengths, which has to be separated expensively. Furthermore the product distribution does not always match the market demand. There are only a few applied technologies for the selective production of 1-butene and 1-hexene.

A patent from SASOL describes the selective ethylene tetramerization to 1-octene. This attracted a lot of attention.

Together with the co-operation partners Linde AG and Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) homogeneous catalyzed techniques for selective ethylene oligomerization are developed. Starting from scientific basics the aim is engineering and constructing a plant.

For improvement of the conventional (unselective) α -SABLIN-process of our partners a patent (WO 2009/095147 A1, WO 2011/009509) was granted. It is applied in a 150.000 tons per year plant in Al-Jubail at the Persian Gulf.

In most of the suggested mechanisms with reference to the well known selective ethylene oligomerizations metallacycles are postulated and they are regarded as essential for the observed selectivity. A two core mechanism for selective tetramerization of ethylene was suggested^[2] and a patent based on that was granted (WO 2009/068157 A1).

We were successful in developing a chromium based homogeneous, 1-hexene selective, catalytic system^[3], which was granted for a patent (WO 2009/006979 A2). An immobilized version of the catalytic system^[4] (WO 2009/121456 A1) and an option for higher activity (WO 2010/115520 A1) are available.

In co-operation with our partners the development of an adequate industrial process is pushed at full speed. Scale-up of the ligand syntheses was finished by Nitrochemie in Aschau (Bavaria).

gomerisierung von Ethen von den chemischen Grundlagen über die ingenieurtechnische Umsetzung bis hin zur Produktion geführt werden.

Eine Verbesserung des konventionellen (unselektiven) α -SABLIN-Verfahrens unserer Partner konnte ebenfalls zum Patent (WO 2009/095147 A1, WO 2011/009509) angemeldet werden und wird bereits in einer 150.000 Jahrestonnen-Anlage in Al-Jubail am Persischen Golf angewandt.

In den meisten vorgeschlagenen Mechanismen zu den bekannten selektiven Ethylenoligomerisierungen werden Metallacyklen postuliert und als essentiell für die beobachteten Selektivitäten angesehen. Ein zweikerniger Mechanismus für die selektive Tetramerisierung von Ethylen an Chromkomplexen wurde vorgeschlagen^[2] und darauf aufbauend ein Patent erstellt (WO 2009/068157 A1).

Es ist uns gelungen, ein homogenes, Chrombasiertes, 1-Hexen-selektives Katalysatorsystem^[3] zu entwickeln und zum Patent (WO 2009/006979 A2) anzumelden. Eine immobilisierte Variante des Katalysators^[4] (WO 2009/121456 A1), sowie eine Option zur Aktivitätserhöhung des Katalysators (WO 2010/115520 A1) stehen zur Verfügung.

Zusammen mit den Projektpartnern wird mit Hochdruck an der Entwicklung eines entsprechenden industriellen Verfahrens gearbeitet. Das Scale-up der Ligandsynthese wurde zusammen mit der Nitrochemie im bayerischen Aschau abgeschlossen.

Die durch Patente geschützten Erkenntnisse werden gemeinsam mit den Projektpartnern veröffentlicht und treffen sowohl auf wissenschaftlicher als auch auf industrieller Seite auf große Resonanz.^[5]

All scientific findings covered by patents were published in company with the project partners and made a lasting impression on both science and industry.^[5]



Martha Höhne and Marc Gongoll in front of a pressure reactor

Literatur

- [1] a) D. S. McGuinness, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2321. Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond.
 b) T. Agapie, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 861. Selective Ethylene Oligomerization: Recent Advances in Chromium Catalysis and Mechanistic Investigations.
- [2] S. Peitz, B. R. Aluri, N. Peulecke, B. H. Müller, A. Wöhl, W. Müller, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7670. An Alternative Mechanistic Concept for Homogeneous Selective Ethylene Oligomerization of Chromium-Based Catalysts: Binuclear Metallacycles as a Reason for 1-Octene Selectivity?
- [3] S. Peitz, N. Peulecke, B. R. Aluri, S. Hansen, B. H. Müller, A. Spannenberg, U. Rosenthal, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, A. Wöhl, W. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 8, 1167. A selective chromium catalyst system for the trimerization of ethene and its coordination chemistry.
- [4] N. Peulecke, B. H. Müller, S. Peitz, B. R. Aluri, U. Rosenthal, A. Wöhl, W. Müller, M. H. Al-Hazmi, F. M. Mosa, *ChemCatChem* **2010**, 2, 1079. Immobilized Chromium Catalyst System for Selective Ethene Trimerization to 1-Hexene with a PNP(H) Ligand.
- [5] a) M. Gongoll, B. H. Müller, S. Peitz, B. R. Aluri, N. Peulecke, A. Spannenberg, U. Rosenthal, M. H. Al-Hazmi, A. Wöhl, W. Müller, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2013**, 188, 1845-1854. Synthesis of Differently Substituted N- and P-Aminodiphosphinoamine PNP(H) Ligands.
 b) S. Heinig, A. Wöhl, W. Müller, M. H. Al-Hazmi, B. H. Müller, N. Peulecke, U. Rosenthal, *ChemCatChem* **2013**, 5, 3107-3113. The Effect of Substituents in PNP(H) Ligands on Activity and Selectivity of a Chromium-Based Catalyst System for Highly Selective Ethylene Trimerization.
 c) S. Heinig, A. Wöhl, W. Müller, M. H. Al-Hazmi, B. H. Müller, N. Peulecke, U. Rosenthal, *ChemCatChem* **2014**, 6, 514-521. Influence of Ph₂PN(R)P(Ph)N(R)H (R = *c*-Hex, *i*Pr) Ligand Substituents, Modifier, and Process Parameters on Reaction Kinetics of a Chromium-based Catalyst for the Selective Trimerization of Ethylene.
 d) J. A. Suttill, P. Wasserscheid, D. S. McGuinness, M. G. Gardinera, S. J. Evans, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 2574-2588. A survey of pendant donor-functionalised (N,O) phosphine ligands for Cr-catalysed ethylene trimerization and tetramerization.



Dr. Torsten Beweries

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-104
 Fax: +49 381 1281-51104
 torsten.beweries@catalysis.de

Kooperationspartner

 Prof. Dr. W. Bensch, Universität Kiel
 Prof. Dr. M. Bröring, TU Braunschweig

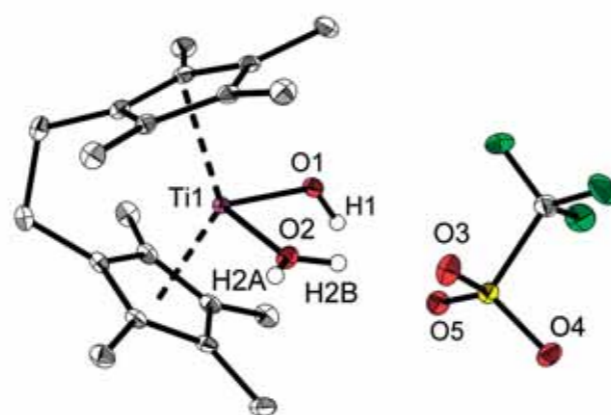
Koordinationschemische Wasserspaltung Organometallic Water Splitting

In Zeiten knapper werdender fossiler Rohstoffe stellt die Wasserstoffwirtschaft einen von vielen möglichen Bausteinen zur Versorgung mit nachhaltiger und umweltverträglicher Energie dar. Wasserstoff kann unter anderem lichtvermittelt und unter Verwendung von Photokatalysatorsystemen aus Wasser gewonnen werden. Untersuchungen zu den Elementarschritten dieser Reaktion sowie zur rationalen, erkenntnisgeleiteten Entwicklung molekular einfacher Katalysatorsysteme sind wesentlicher Gegenstand der Arbeiten in unserer Gruppe.

In Fortführung vorheriger Arbeiten zu den Elementarreaktionen der Wasserspaltung konnten wir zeigen, dass *ansa*-Titanocenkomplexe vom Typ $Cp'_2Ti(OH)(X)$ ($X = OH, OTf$) geeignet sind, um in einem Modellcyclus für die Wasserspaltung lichtvermittelt OH-Radikale als O_2 -Äquivalente zu generieren.^[1,2] Für den entsprechenden Triflatkomplex ($X = OTf$) gelang es darüber hinaus, die dabei gebildete Verbindung mit Wasser in den Ausgangskomplex zu überführen und formal den Cyclus zu schließen.^[2] In Untersuchungen zur lichtgetriebenen Wasserreduktion erfolgte die Entwicklung und rationale Optimierung von intermolekularen Mehrkomponentensystemen auf Basis von organischen Farbstoffen und Palladium-Wasserreduktionskomplexen mit zum Teil sehr hohen Langzeitstabilitäten.^[3] Außerdem werden Wasserreduktionskatalysatoren auf Basis von MoS_2 hinsichtlich des Einflusses von Parametern wie Zusammensetzung, Präparationsmethode und Partikelgröße auf die Aktivität untersucht.^[4] Zusätzlich untersuchen wir die Dehydrierung und Dehydrokupp-

In light of diminishing fossil resources, the so-called hydrogen economy can be regarded as a promising part of future supply with sustainable and environmentally friendly energy. Among other methods, hydrogen can be produced from water using light and photocatalyst systems. In our group, we are focusing on the investigation of the elementary steps of this conversion as well as the rational design of molecularly simple catalyst systems.

As an extension of previous work in our group on the elementary steps of water splitting, we have shown that *ansa*-titanocene complexes of the type $Cp'_2Ti(OH)(X)$ ($X = OH, OTf$) are capable of photochemically producing OH radicals (which can be regarded as an O_2 equivalent) in a model cycle for overall water splitting.^[1,2] In case of the corresponding triflate complex ($X = OTf$)

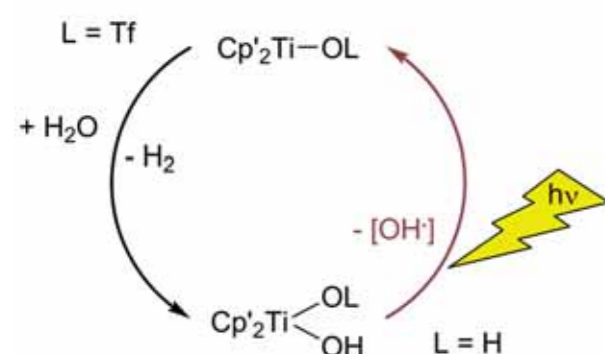


Ein Titanocen(IV)-Hydroxido-Aqua-Komplex

even the regeneration of the starting complex by reaction with water could be demonstrated.^[2] Also, we have developed and rationally optimised a variety of intermolecular multicomponent catalyst systems for light driven water reduction based on organic photosensitisers and Palladium water reduction complexes, some of them show remarkably good long term stabilities.^[3] In another project, we have investigated the influence of different parameters (e.g. composition, preparation method and particle size) on the hydrogen production activity of MoS_2 based water reduction catalysts.^[4]

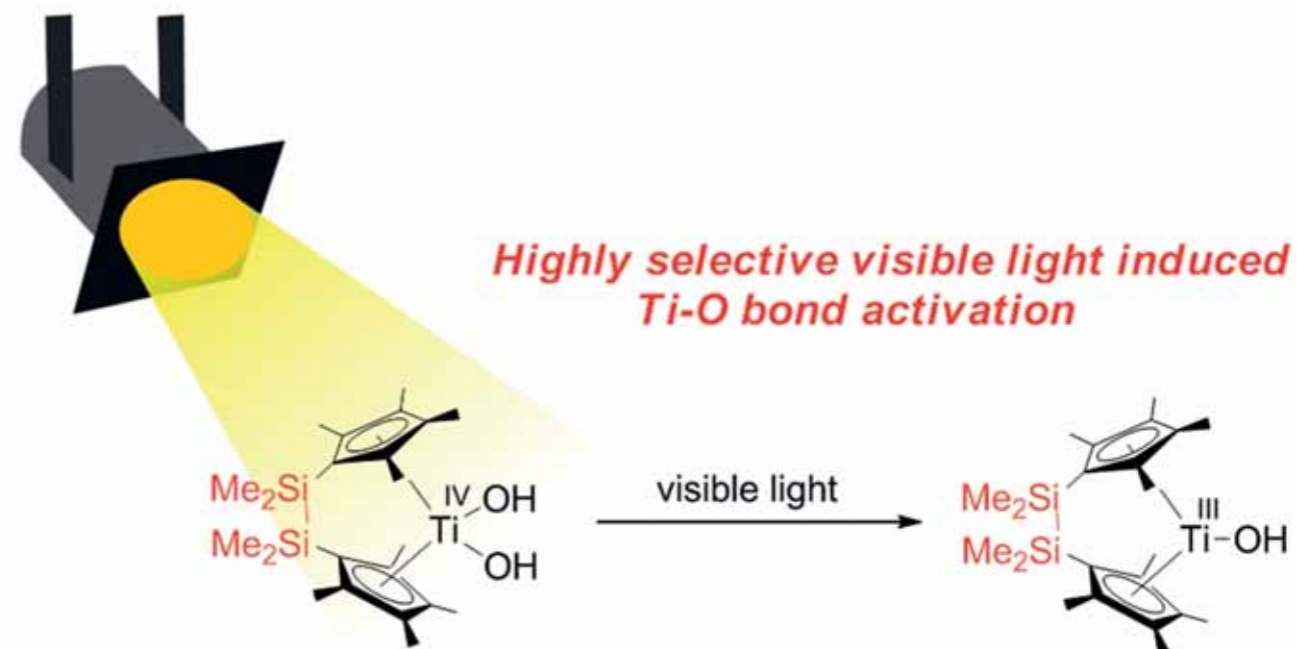
Additionally, we are working on the dehydrogenation and dehydrocoupling chemistry of amine borane systems for hydrogen storage as well as for the synthesis of new BN materials.^[5] Besides further studies on the release of hydrogen from dimethylamine borane, we have presented the first example for a transition metal complex catalysed dehydrogenation of the very hydrogen dense material hydrazine borane.

ansa-Titanocenkomplexe

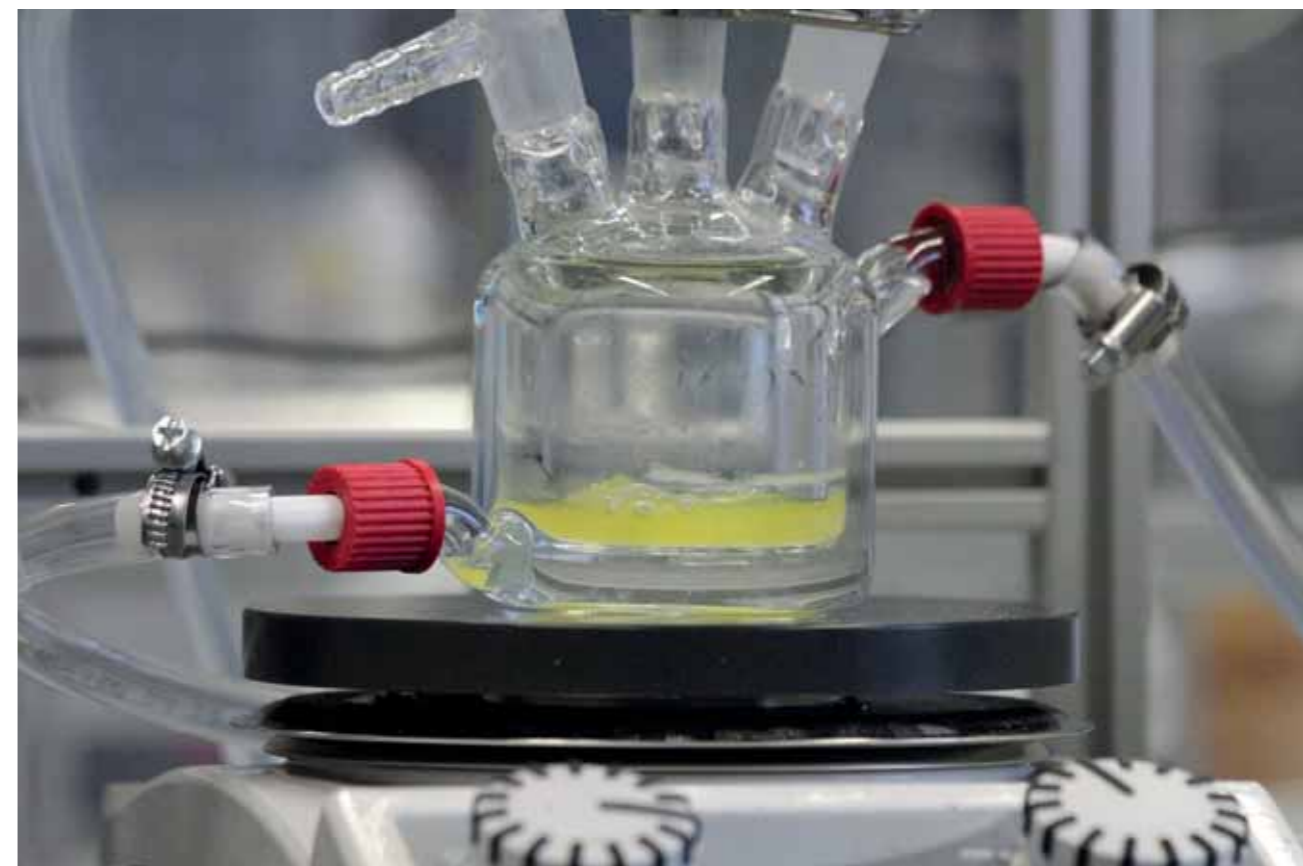


Ein Modellcyclus der Wasserspaltung mit Titanocenkomplexen.

lung von Amin-Boran-Addukten zur Wasserstoffspeicherung sowie zur Synthese neuer BN-Materialien.^[5] Neben weiteren Arbeiten zur Freisetzung von Wasserstoff aus Dimethylamin-Boran konnte erstmals gezeigt werden, dass auch das sehr wasserstoffreiche Material Hydrazin-Boran Übergangsmetallkomplexkatalysiert dehydriert werden kann.



Photoreduktion an einem Ti(IV)-Komplex



Literatur

- [1] a) C. Godemann, E. Barsch, A. Spannberg, R. Ludwig, T. Beweries, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4068.
b) C. Godemann, L. Dura, D. Hollmann, K. Grabow, U. Bentrup, H. Kiao, A. Schulz, A. Brückner, T. Beweries, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3065.
- [2] D. Hollmann, K. Grabow, H. Jiao, M. Kessler, A. Spannberg, T. Beweries, U. Bentrup, A. Brückner, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 13705.
- [3] in Kooperation mit J. Ahrens, M. Bröring.
- [4] in Kooperation mit J. Djamil, F. Niefind, W. Bensch.
- [5] a) J. Thomas, M. Klahn, A. Spannberg, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 14668.
b) M. Klahn, D. Hollmann, A. Spannberg, A. Brückner, T. Beweries, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 12103.

Asymmetrische Katalyse

Asymmetric Catalysis



Prof. Dr. Armin Börner

Bereichsleiter

 Tel.: +49 381 1281-202
 Fax: +49 381 1281-51202
 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 22jährige 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 unterschiedlichen Volumens, einschließlich zwei Parallelreaktoren mit jeweils 8 Einzelautoklaven zur Verfügung. Ein Up-scaling bis zu 1000 l ist in Kooperation mit einem ständigen Industriepartner möglich. Totalsynthesen, z.B. im Rahmen von Patentumgehungsverfahren, von bis zu 20 Reaktionsstufen unter Einbeziehung von Hydrier- bzw. Hydroformylierungsschritten werden ebenfalls durchgeführt. Seit einiger Zeit werden auch heterogen katalysierte Reaktionen und Biokatalysen untersucht.

Grundlagenuntersuchungen der letzten beiden Jahre betrafen die Formierung von Präkatalysatoren als wichtige Phase zu Beginn jeder Katalyse. Weiterhin wurde die Bildung von Metallhydridclustern studiert, die einen starken Einfluss auf die Katalyseeigenschaften z.B. bei der Hydrierung von Alkinen, haben können.

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 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-spectroscopie, 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 every catalytic reaction. In addition, the formation of metal hydrido complexes was studied in detail. These species are frequently formed during a homogeneous catalysis and may affect the outcome of the reaction in a very special manner. These studies were performed on the example of the hydrogenation of alkynes.

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 enger Zusammenarbeit mit der Industrie entwickeln wir anwendungsfähige Detaillösungen, die auf die Katalysatorsubstitution oder die Verfahrensneuentwicklung abzielen.

Zu unseren Kooperationspartnern zählten in den vergangenen beiden Jahren Evonik (Marl), Miltitz-Aromatics (Bitterfeld-Wolfen), ThyssenKrupp Industrial Solutions (Leuna), BASF (Ludwigshafen) und Hansen & Rosenthal (Hamburg). In den zurückliegenden Jahren wurde die Totalsynthese eines Parfüminhaltsstoffs in einem 2-Stufenverfahren in einem Loop-Reaktor bis zur Produktionsreife entwickelt. Bei der großtechnischen Hydrierung von Bitumen gelang die Optimierung bis zur Verfahreneinführung. Bei der Verwertung von Milchsäurederivaten und Polymilchsäuren, letztere finden insbesondere als nachwachsende Rohstoffe in verschiedensten Materialien (Tragetaschen, Haushaltsgeschirr etc.) Anwendung, wurden heterogen-katalysierte Verfahren entwickelt, die die Synthese chemisch reiner, teilweise sogar enantiomerenreiner Chemikalien im Rahmen eines effizienten Recyclings ermöglichen.

Der Forschungsbereich gliedert sich in die drei Themenbereiche:

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

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

In the last years a two-step protocol for the manufacture of a perfume ingredient was developed and up-scaled till the industrial application. The hydrogenation of bitumen components was optimized to the large scale. A particular interest was focused on the use of lactic acid and polylactic acid (PLLA) in the framework of sustainable chemistry. PLLAs are used for different applications (bags, disposable tableware etc.). New heterogeneous catalytic reactions were developed, which allow the recovery and selective transformation of these waste materials in valuable pure chemicals.

The department is divided into three topics:

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

Literatur

- [1] R. Franke, A. Börner, Hydroformylation – State of the Art. In *75 Jahre Oxo-Synthese*, Oxea GmbH, **2013**.
- [2] E. V. Gusevskaya, J. Jiménez-Pinto, A. Börner, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 382-411. Hydroformylation in the Realm of Scents.
- [3] M. Vilches-Herrera, L. Domke, A. Börner, *ASC Catal.* **2014**, *4*, 1707-1724. Isomerization-Hydroformylation Tandem Reactions.

Patente

- [1] I. Shuklov, M. Fritsch, A. Börner, Verfahren zur Herstellung von Dicarbonsäuren (ThyssenKrupp Uhde GmbH), *DE 102013000328.8*, 11.01.**2013**.
- [2] M. Fritsch, A. Boerner, I. Shuklov, Z. Knez, Process for the preparation and isolation of carboxylic esters (ThyssenKrupp, Industrial Solutions AG), *DE 102013225215*, 06.12.**2013**.
- [3] J. Holz, A. Börner, Verfahren zur Herstellung von Citronellal (Leibniz-Institut für Katalyse), *DE 102013103563*, 10.04.**2013**.
- [4] A. Börner, D. Selent, R. Franke, K. M. Dyballa, D. Hess, D. Fridag, B. Hamers, Neue vierzählige Phosphorliganden mit Hostanox O₃ Leitstruktur (Evonik Industries), *DE 102013208097*, 03.05.**2013**.
- [5] S. Lühr, A. Börner, D. Selent, E. Benetskiy, R. Franke, K. Dyballa, D. Fridag, Phosphoramiditderivate in der Hydroformylierung von ungesättigten Verbindungen (Evonik Industries), *DE 102013214373*, 23.07.**2013**.
- [6] A. Börner, D. Selent, E. Benetskiy, R. Franke, K. Dyballa, D. Fridag, Phosphoramiditderivate in der Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen (Evonik Industries), *DE 102013214378*, 23.07.**2013**.
- [7] A. Börner, D. Selent, E. Benetskiy, R. Franke, K. Dyballa, D. Fridag, Phosphoramiditderivate in der Hydroformylierung von ungesättigten Verbindungen (Evonik Industries), *DE 102013214382*, 23.07.**2013**.
- [8] A. Börner, S. Lühr, M. Vilches, R. Franke, K. Dyballa, Isomerisierungsarme Hydroformylierung von ölsäureesterhaltigen Gemischen (Evonik Industries), *EP 13198274*, 19.12.**2013**.
- [9] K. M. Dyballa, R. Franke, D. Fridag, D. Selent, A. Börner, Bisphosphite die einen unsymmetrischen Biaryl-Zentral-Baustein aufweisen (Evonik Industries), *EP 14196178*, 04.12.**2014**.
- [10] K. M. Dyballa, R. Franke, D. Selent, A. Börner, Bisphosphite die eine 2,3'-Biphenol-Einheit Zentral-Baustein aufweisen (Evonik Industries), *EP 14196179*, 04.12.**2014**.
- [11] M. Uhlemann, G. Geilen, K. M. Dyballa, R. Franke, D. Fridag, D. Selent, A. Börner, D. Hess, Monophosphite die ein Diphenol aufweisen (Evonik Industries), *EP 14196185*, 04.12.**2014**.
- [12] K. M. Dyballa, R. Franke, D. Selent, A. Börner, Eintopfsynthese zur Herstellung von Diphosphiten und Triphosphiten (Evonik Industries), *EP 14196183*, 04.12.**2014**.
- [13] K. M. Dyballa, R. Franke, D. Selent, A. Börner, Monophosphite die ein Menthol aufweisen (Evonik Industries), *EP 14196188*, 04.12.**2014**.
- [14] F. Geilen, K. M. Dyballa, R. Franke, D. Fridag, D. Selent, A. Börner, D. Hess, Monophosphite die ein Anthrol aufweisen (Evonik Industries), *EP 14196192*, 04.12.**2014**.
- [15] F. Geilen, K. M. Dyballa, R. Franke, D. Fridag, D. Selent, A. Börner, D. Hess, Monophosphite die ein Benzpinakol aufweisen (Evonik Industries), *EP 14196195*, 04.12.**2014**.
- [16] K. M. Dyballa, R. Franke, D. Selent, A. Börner, Monophosphite die einen unsymmetrischen Baustein aufweisen (Evonik Industries), *EP 14196197*, 04.12.**2014**.
- [17] K. M. Dyballa, R. Franke, D. Fridag, D. Selent, A. Börner, Bisphosphite die eine Naphthyl-Phenyl-Einheit als Flügel-Baustein aufweisen (Evonik Industries), *EP 14196189*, 04.12.**2014**.
- [18] K. M. Dyballa, R. Franke, D. Fridag, D. Selent, A. Börner, Bisphosphite die einen unsymmetrischen Biphenol-Flügel-Baustein aufweisen (Evonik Industries), *EP 14196187*, 04.12.**2014**.
- [19] F. Geilen, K. M. Dyballa, R. Franke, D. Fridag, D. Selent, A. Börner, D. Hess, Phosphoramidite welche eine Phenyl- Naphthyl-Einheit oder eine Phenyl-Naphthyl-Einheit aufweisen (Evonik Industries), *EP 14196196*, 04.12.**2014**.
- [20] F. Geilen, K. M. Dyballa, R. Franke, D. Fridag, D. Selent, A. Börner, D. Hess, Monophosphite die ein Naphthol aufweisen (Evonik Industries), *EP 14196194*, 04.12.**2014**.
- [21] K. M. Dyballa, R. Franke, D. Selent, A. Börner, Bisphosphite die eine Naphthyl-Phenyl-Einheit als Flügelbaustein und eine 2,3'-Bisphenol-Einheit als Zentral-Baustein aufweisen (Evonik Industries), *EP 14196191*, 04.12.**2014**.
- [22] M. Beller, R. Jackstell, A. Börner, X. Fang, Verfahren zur katalytischen Herstellung von symmetrischen und unsymmetrischen Ketonen (Leibniz-Institut für Katalyse), *DE 102014201126*, 22.01.**2014**.



Prof. Dr. Detlef Heller

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-183
 Fax: +49 381 1281-51183
 detlef.heller@catalysis.de


Kinetik von Selektionsprozessen

Kinetic of Selection Processes

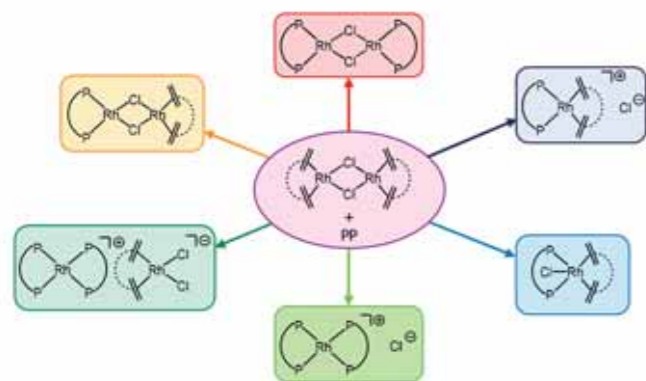
Zielsetzung

Das wissenschaftliche Ziel bestand in systematischen, vertiefenden Untersuchungen zur *in situ* Bildung von neutralen, zweikernigen Komplexen des Rhodiums und der Anwendung der Ergebnisse in der homogenen Katalyse.

In Kooperation mit der Firma Hansen & Rosenthal (Olwerke Schindler) wurde sowohl die Hydrierung polyzyklischer Aromaten unter Normaldruck und bei Raumtemperatur als auch die Gewinnung von Wertstoffen aus Bitumenrückständen näher untersucht.

Ergebnisse/Schlussfolgerung

In Fortführung der Arbeiten zur *in situ* Darstellung zweikerniger Rhodium-Neutralkomplexe des Typs $[Rh(PP)Cl]_2$, sehr häufig eingesetzter Prä-Katalysatoren, konnte für eine große Zahl experimentell variiert Parameter (Bisphosphanligand, Olefinvorstufe, Lösungsmittel, Temperatur und Zeit) gezeigt werden, dass das erwartete Ergebnis in deutlich weniger als 50 % aller Fälle eintritt.^[1] Vier dieser Systeme wurden erstmals kinetisch quantifiziert.^[2] Daneben entstehen aber auch unerwartete Komplexe, ausschließlich oder als Bestandteil von Gemischen. Das folgende Schema zeigt typische Spezies, die alle ausführlich charakterisiert sind, einschließlich Röntgenkristallstrukturanalyse.



Die Bildung der fünffach koordinierten Komplexe, in nebenstehender Abbildung ist die Molekülstruktur des $[Rh(DPPP)(COD)Cl]$ dargestellt, wurde vertiefend untersucht. Erstmals konnte mit Hilfe von UV/Vis / stopped-flow Methodik unter anaeroben Bedingungen (große Abbildung), gezeigt werden, dass solche Komplexe extrem schnell (bereits nach 8 ms zu detektieren) direkt aus der Olefinvorstufe in Gegenwart des Bisphosphanes gebildet werden, diese zudem autokatalytisch erfolgt.^[3]

Purpose

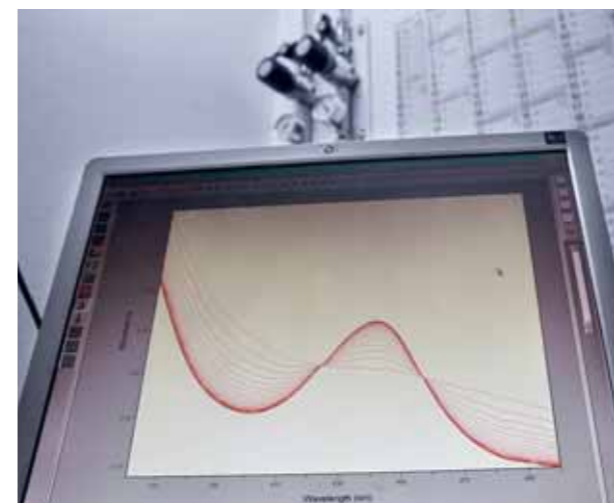
The scientific objective of the present proposal was the systematic, in depth investigation into the *in situ* formation of neutral, dinuclear rhodium complexes and the application of the results thereof in homogeneous catalysis.

Within the frame of the collaboration with the company Hansen & Rosenthal (Olwerke Schindler) both the hydrogenation of polycyclic aromatics under normal pressure and at room temperature and the extraction of valuable products from bitumen residues was further investigated.

Results/Conclusions

In continuation of the investigation into the *in situ* formation of dinuclear neutral rhodium complexes, very often used as pre-catalyst, it was possible to show, by variation of several experimental parameters (phosphine ligand, olefin in the precursor, solvent, temperature and reaction time), that in less than 50 % of the cases investigated the actual species is the expected one.^[1] Four of these systems were kinetically quantified for the first time.^[2] In addition, unexpected complexes were formed, either as the sole species or as component of a mixture. The following scheme shows the species which were identified and fully characterized, by means of X-Ray crystallography as well.

The formation of pentacoordinated complexes - in the side picture the molecular structure of $[Rh(DPPP)(COD)Cl]$ is presented - has been investigated in depth. It has been shown for the first time, by applying UV/Vis / stopped-flow methods under anaerobic conditions (big picture), that such complexes are formed quite fast (detectable already after 8 ms) directly from the olefin precursor in the presence of the diphosphine, a process which is indeed autocatalytic.^[3]



Die Anwendung der Ergebnisse in der Kooperation mit Prof. Breit (Freiburg) führte dazu, dass der postulierte Mechanismus zur propargylichen C-H-Aktivierung korrigiert wurde.^[4]

Aufgrund der von uns gewonnenen Erkenntnisse zur Bitumenextraktion konnte im Sinne einer Überführung die großtechnische Anlage (Jahreskapazität von 150 Tausend Tonnen) derart umgestellt werden, dass eine deutliche Erhöhung der Ausbeute an Wertstoffen (RAE und TDAE) erfolgt. Künftig werden auf diese Weise pro Jahr ca. 10 000 Tonnen Bitumenabfall eingespart und stehen als Wertstoff zur Verfügung.

Based on the results of the above mentioned investigations, the postulated mechanism of the rhodium promoted activation of propargylic C-H bonds has been revised and corrected, within of the collaboration with Prof. Breit (Freiburg).^[4]

We have developed an improved procedure for the extraction of added-value products from bitumen. The know-how has being directly transferred from laboratory to industrial scale (annual capacity of the involved plant 150 000 tons) thus substantially increasing the yield of valuable products (RAE and TDAE). Furthermore, the new procedure will allow to reduce the annual amount of bitumen waste by 10 000 tons.

Literatur

- [1] a) A. Meißner, A. Preetz, H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, A. König, D. Heller, *ChemPlusChem* **2015**, 80, 169–180.
 b) A. Meißner, E. Alberico, H.-J. Drexler, W. Baumann, D. Heller, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 3409-3425.
- [2] C. Fischer, A. König, A. Meißner, R. Thede, C. Selle, C. Pribbenow, D. Heller, *Eur. J. Inorg. Chem* **2014**, 5849-5855.
- [3] A. Meißner, A. König, H.-J. Drexler, R. Thede, C. Fischer, W. Baumann, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 14721-14728.
- [4] 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.



Dr. Jens Holz

Themenleiter

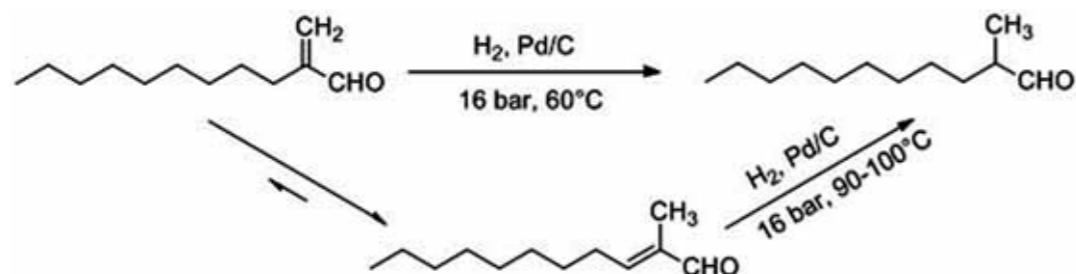
 Tel.: +49 381 1281-150
 Fax: +49 381 1281-51150
 jens.holz@catalysis.de


Asymmetrische Hydrierungen Asymmetric Hydrogenations

Zusammenfassung: Im Berichtszeitraum wurden im großen Umfang wissenschaftliche Projekte bearbeitet und fortgeführt, die aus Kooperationen mit verschiedenen nationalen Industriepartnern resultierten. Die Arbeiten auf dem Gebiet der Synthese prochiraler β^2 -Aminosäuren-Vorstufen sowie deren Untersuchungen zur enantioselektiven Hydrierung wurden zu einem Abschluss gebracht (Kooperation mit Chiroblock GmbH). Resultierend aus der früheren Zusammenarbeit mit der Miltitz Aromatics GmbH auf dem Gebiet der Kohlenmonoxid-freien Hydrierung des Citral zum Citronellal ergab sich ein weiterführendes Projekt mit BASF. Mit ersterem resultierten im Berichtszeitraum drei weitere kleine Projekte auf dem Gebiet der selektiven Hydrierung von C=C-Doppelbindungen. Die Arbeiten zum Thema der Herstellung bzw. Veredlung von Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen wurden in den letzten Jahren ebenfalls erfolgreich weitergeführt (ThyssenKrupp Industrial Solutions GmbH vorher UHDE GmbH).

Einzelne Aspekte: Mit der Publizierung der Ergebnisse zur stereoselektiven und Rh-katalysierten Hydrierung der prochiralen Vorstufen für die Herstellung von β^2 -Homoalanin-Derivaten bzw. β^2 -2-Aryl-homoalanin-Derivaten unter Verwendung chiraler Bisphospholan-Liganden wurden die Arbeiten auf diesem Gebiet beendet.

Begonnen wurde im Jahr 2013 eine Zusammenarbeit mit der BASF zur Darstellung neuartiger Phosphorliganden mit dem Ziel, diese in der regio-, chemo- und stereoselektiven Hydrierung des Neral und Geranials (als Bestandteile des Citral) zum Citronellol zu untersuchen. Letztere Verbindung dient u.a. als Vorstufe für die Menthol-Synthese. Der Hintergrund für dieses Projekt liegt in dem Versuch, für den aktuellen Prozess bei der BASF zur Darstellung von Citronellol via Hydrierung in Gegenwart des toxischen Kohlenmonoxids einen alternativen Zugang



zu ermöglichen. Durch umfangreiche Untersuchungen und Ausprobieren mehrerer Reaktionssequenzen konnte ein allgemeiner Zugang zu einer völlig neuen Ligandklasse gefunden werden. Darauf aufbauend konnte anschließend eine kleine Ligandenbibliothek erstellt werden. Da derartige chirale Liganden noch

Summary: During the period under review scientific projects, resulting from cooperations with national industrial partners, were processed and continued on a large scale. The endeavors on the field of synthesis of prochiral β^2 -amino acid precursors and their investigations in terms of the enantioselective hydrogenation were brought to a termination (cooperation with Chiroblock GmbH). Resulting from former working relationships with the company Miltitz Aromatics GmbH in the field of the carbon monoxide-free hydrogenation of citral to citronellol a pursuing project was established with BASF. With the former three other small projects in the field of selective hydrogenation of C=C-double bonds revealed. The investigations concerned to the synthesis and refinement of compounds from renewable resources were continued in the last years as well (ThyssenKrupp Industrial Solution GmbH earlier UHDE GmbH).

Detailed results: With publishing of the results regarding the stereoselective Rh-catalyzed hydrogenation of precursors for the synthesis of β^2 -homoalanine and β^2 -2-aryl-homoalanine derivatives by application of chiral bisphospholane-ligands the project of this subject matter was concluded.

A new cooperation with the BASF was commenced in 2013 with the aim to prepare an entirely new type of phosphor-ligands and to investigate their potentials in the regio-, chemo- and stereoselective hydrogenation, respectively, of neral and geranial (components of citral) to citronellol. The latter serves among others as precursor for the synthesis of menthol. The origin for these investigations results from the attempt to find an alternative way to substitute the present process for the synthesis of citronellol via hydrogenation at BASF, which is carry out in the presence of toxic carbon monoxide. By comprehensive investigations and trials of various reaction pathways a new and universal approach to these ligands were established. A new library of ligands piggybacks on these results.

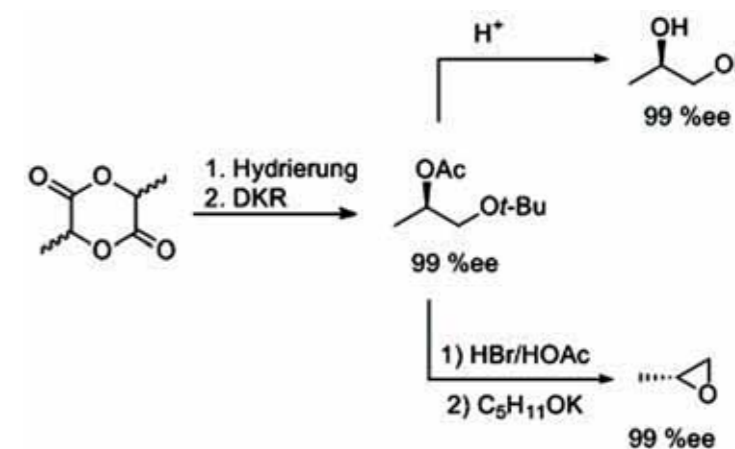
These chiral ligands have not been published in the literature up to now. Therefore they embody beside their potential application at BASF a new starting point for their proving in other asymmetric reactions.

Owing to the long-time and good cooperation with Miltitz Aromatics GmbH and the available technical equipment in our laboratory (two parallel reactor systems with each eight autoclaves) resulted further small research assignments for applicable processes concerning the exploration of optimized reaction conditions for the selective conversion of precursors for

nicht in der Literatur beschrieben wurden, stellen sie über die potentielle Anwendung bei der BASF einen neuen Ausgangspunkt für die Erprobung in anderen asymmetrischen Reaktionen dar.

Auf Grund der langjährigen guten Zusammenarbeit mit der Miltitz Aromatics GmbH und der bei uns vorhandenen technischen Ausrüstung mit zwei Parallelreaktorsystemen (je acht Autoklaven) ergaben sich weitere kleinere Forschungsprojekte mit Anwendungsnähe zur Erkundung optimaler Reaktionsbedingungen für die selektive Umsetzung relevanter Vorstufen zur Darstellung von Duftstoffen. So konnten wir dem Indus-triepartner eine Möglichkeit aufzeigen, wie sich in hohem Maße Mugetanol [1-(4'-Isopropylcyclohexanyl)-ethanol] durch Ru-katalysierte Hydrierung aus 4'-Isopropylacetophenone herstellen lässt und gleichzeitig die Bildung unerwünschter Nebenprodukte unterdrückt werden kann. In einem anderen Projekt beschäftigten wir uns mit der chemo-selektiven Hydrierung von 2-Methylen-undecanal zu 2-Methyl-undecanal. Die Herausforderung lag in der Erkundung einer Methode zur selektiven Hydrierung der C=C-Doppelbindung unter Erhalt der Aldehyd-Funktion. Gleichzeitig sollte die Isomerisierung zum stabileren internen Olefin unterbunden werden bzw. dann dieses ebenfalls selektiv zum gesättigten Aldehyd hydriert werden. Es stellte sich bei unseren Untersuchungen heraus, dass dieses interne Olefin nur relativ langsam hydriert wird. Daraufhin sollten Reaktionsbedingungen gefunden werden, die eine Anwendung dieser Reaktion im Loop-Reaktor von Miltitz-Aromatics erlaubt (Grenzen: ca. 20 bar Wasserstoffdruck und 110 °C Reaktionstemperatur). Letztendlich wurde eine zweistufige Reaktionsführung vorgeschlagen, bei dem im ersten Teil das externe Olefin bei niedriger Temperatur rasch hydriert wird. Die parallel auftretende Isomerisierung zum internen Olefin erfolgt unter diesen Bedingungen nur langsam, so dass diese geringen Anteile, dann im zweiten Teil der Reaktion bei erhöhter Temperatur mit deutlich verkürzter Gesamtreaktionszeit zum gleichen Produkt überführt werden können.

Das Ziel in der Zusammenarbeit mit der ThyssenKrupp Industrial Solutions GmbH lag weiterhin auf verschiedenen Aspekten der Veredlung von Milchsäure- und Bernsteinsäurederivaten sowie deren Folgechemie, die letztendlich zu hochwertigen Produkten (z.B. Aminen, Propylenoxid, Butandiol-1,4 und Propylenglycol) führt. Das Ziel ist es, auf der Basis von aus Biomasse stammenden natürlichen Carbonsäuren eine „grüne“ Chemie für Bioaffinerien zu etablieren. So wurden die Reduktionen von zyklischen und offenkettigen Estern der Milch- und Bernsteinsäure durch Hydrierung sowie die Reduktion von Bernsteinsäureanhydrid untersucht. Als ein Beispiel sei angeführt, dass es uns gelungen ist, Dilaktid unabhängig von seiner sterischen Zusammensetzung durch Hydrierung und dynamisch-kinetische Racematspaltung in das enantiomerenreine (R)-Propylenoxid bzw. (R)-Propylenglycol zu überführen.



the total synthesis of scents. Thus we could identify a possibility, how 4'-isopropylacetophenone can be transferred to mugetanol [1-(4'-isopropylcyclohexanyl)-ethanol] by Ru-catalyzed hydrogenation. The formation of undesired by-products could be suppressed significantly. In another project the chemoselective hydrogenation of 2-methylene-undecanal to 2-methyl-undecanal was investigated. The challenge was located in the efforts to find methods for the selective hydrogenation of the C=C-double bond without affecting the aldehyde group. Contemporary the isomerization of starting material to the more stable internal olefin should be prevented or in the case of formation it should be hydrogenated as well to the final product. It turned out that the hydrogenation of internal olefin went off only slowly. In addition reaction conditions should be identified which allow the application of the transformation in the Loop-Reactor at Miltitz Aromatics GmbH (limits: 20 bar of pressure; ca. 110 °C of reaction temperature). Finally a two-step procedure for the reaction was proposed. In the first step the starting material with external double-bond was fast hydrogenated. The coetaneous formation of internal olefin occurred under these conditions only slowly. These remaining parts of olefins could be hydrogenated to the same final product faster at elevated temperature. The total time for conversion could be reduced significantly by this procedure. The aim in the cooperation with ThyssenKrupp Industrial Solution GmbH contained various aspects for the refinement of lactic acid and succinic acid derivatives and their chemistry for the formation of more sophisticated products (e.g. amines, propylene oxide, 1,4-butanediol, propylene glycol). A new 'green' chemistry with potential for industrial application was targeted. Thus the reduction of open-chain and cyclic lactic acid and succinic acid derivatives and succinic acid anhydride was investigated. It was furthermore shown exemplarily that transfer of the dilactide (independently from its stereochemical composition) via hydrogenation and dynamic kinetic resolution into the enantiomerically pure (R)-propylene oxide and (R)-propylene glycol is feasible.

Literatur

- S. Lühr, J. Holz, O. Zayas, O. Seidelmann, L. Domke, A. Börner, *Tetrahedron: Asymmetry* **2013**, 24, 395-401.
 A. Börner, J. Holz, *WO* **2014**167014 (16.10.2014).
 I. A. Shuklov, M. Fritsch, A. Börner, *WO* **2014**108163 (17.07.2014).
 I. A. Shuklov, J. Schulze, W. Tietz, K. Kühlein, A. Börner, *WO* **2014**086840 (12.06.2014).
 W. Tietz, J. Schulze, A. Börner, K. Kühlein, I. A. Shuklov, *WO* **2013**010618 (24.01.2013).
 I. A. Shuklov, N. V. Dubrovina, J. Schulze, W. Tietz, A. *Tetrahedron Letters* **2014**, 55, 3495-3497.
 I. A. Shuklov, N. V. Dubrovina, J. Schulze, W. Tietz, K. Kühlein, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2014**, 957-960.
 N. V. Dubrovina, L. Domke, I. A. Shuklov, A. Spannenberg, R. Franke, A. Villinger, A. Börner, *Tetrahedron* **2013**, 69, 8809-8817.



Dr. Detlef Selent

Themenleiter

 Tel.: +49 381 1281-169
 Fax: +49 381 1281-51169
 detlef.selent@catalysis.de

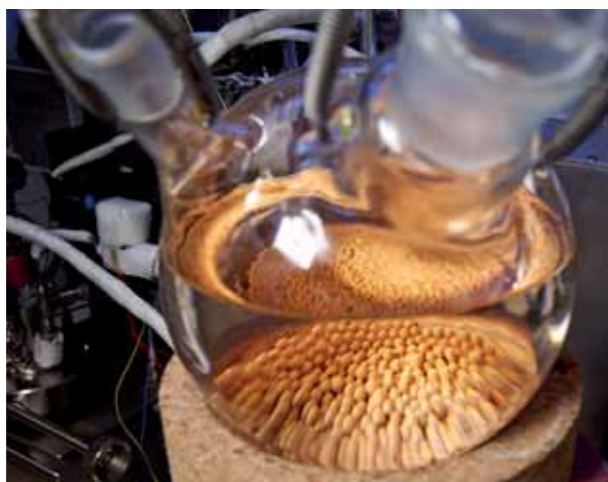
Kooperationspartner

 Prof. Dr. R. Franke, EVONIK Industries AG, Marl
 Projektpartner im BMBF-Projekt 'PROFORMING'
 Dr. S. Doerfelt, Miltitz-Aromatics GmbH, Bitterfeld
 DI M. Sperner, Warnow-Hydraulik GmbH, Bentwisch
 Prof. Dr. U. Siemeling, Universität Kassel

Hydroformylierungen Hydroformylations

Im Thema Neue Hydroformylierungskatalysatoren studieren wir sowohl die ‚klassische‘ Übergangsmetallkatalysierte Umsetzung doppelbindungsisomerer Olefine unterschiedlicher C-Zahl, als auch neue Reaktionswege zur Bildung von Aldehyden und Alkoholen. Die potentielle Anwendung neuer Katalysatoren erstreckt sich dabei vom großtechnischen Bereich bis hin zur Riech- und Wirkstoffsynthese. Ein besonderer Schwerpunkt ist die Synthese schutzrechtsfreier Phosphorverbindungen, welche als Kokatalysator zum Einsatz kommen. In ausgewählten Fällen erfolgt ein detailliertes Studium der Wechselwirkung des Katalysators mit dem eingesetzten Substrat unter Reaktionsbedingungen. Das Themengebiet ist gekennzeichnet durch Kontinuität in Forschung und Methodenentwicklung, sowie durch eine auf die Erweiterung von know-how ausgerichtete Personalstruktur. Dafür wirkt sich die mit gleichem Industriepartner seit 1997 bestehende Kooperation günstig aus.

Trotz erfolgreicher großindustrieller Anwendung sind viele Details zu den Eigenschaften von Hydroformylierungskatalysatoren bis heute nicht hinreichend 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 katalytischen Reaktion beizutragen. Wir sind in der Lage, während der Umsetzung des Olefins in sub-millimolarer Konzentration auftretende Metallkomplexe zu identifizieren und zeitaufgelöst zu quantifizieren. Auf diese Weise ergab sich z.B., dass der oft beobachtete druckabhängige Drift der Aldehydregioselektivität ursächlich nicht immer auf der viel diskutierten Gleichgewichtsbeziehung mit überschüssigem Phosphorliganden beruht, sondern auch durch eine Sättigung des Katalysators mit dem Kosubstrat Kohlenmonoxid bedingt sein kann. Als unverzichtbare Voraussetzung für derart detaillierte Aussagen hat sich die Kombination von wohlüberlegtem Design der HP-FTIR-spektroskopischen Untersuchungen mit einer auf geeigneten mathematischen Methoden beruhenden Spektralanalyse erwiesen. Mit Herrn Prof. Dr. Neymeyr und seinen Mitarbeitern vom Lehrstuhl für Numerische Mathematik der Universität Rostock existiert diesbezüglich eine lebhafte Kooperation, welche zur Entwicklung überaus leistungsfähiger Chemometrie-Tools beigetragen hat. Weiterhin erlaubte das uns zur Verfügung stehende analytisch-methodische Repertoire für homogen ka-



Within the topic ‚New catalysts for hydroformylation‘ we do investigate the respective transition metal-catalyzed reaction of olefins as well as new reaction principles directed to the formation of aldehydes and alcohols. 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 and patent-free phosphorus compounds useful as cocatalysts. From this work, a set of 13 patent applications resulted in 2014. Aside the extensive screening of reaction parameters, the interaction of selected catalysts with

substrate is studied in detail under reaction conditions. Within the last years we've been very successful in the continuation of our research and have established highly sophisticated methodology.

*Several facets of the hydroformylation reaction still are not well-known. 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 organo-*

*metallic complexes which form and vanish during olefin conversion. We found very recently, that the often observed pressure-dependent modulation of aldehyde selectivity is not necessarily due to the equilibrium involving metal complexes and excess ligand. Another mechanism might be working, which is predicated on a saturation of catalyst with the co-substrate carbon monoxide. The combination of a smart experimental design with appropriate mathematical treatment of FTIR spectroscopic data is indispensable to verify such basic result. Here, the fruitful cooperation going on with the group of Prof. Klaus Neymeyr, professorship of Mathematics at the University of Rostock, has contributed to the development of powerful tools for chemometric analysis. Two Ph. D. theses directed to hydroformylation chemistry were prepared. These theses have been finished successfully by M. Uhlemann in 2013 and by L. Domke in 2014, respectively. Our experience in applying flow cells for *in situ* NMR spectroscopy with compressed gases involved as reactants also allowed new insights to carbene reactivity. Analogous methodology has been transferred to *in situ* EPR measurements with the aim to allow a comprehensive description of chromium compounds active in alkene oligomerization. For more information see the first two references cited below for the year 2013.*

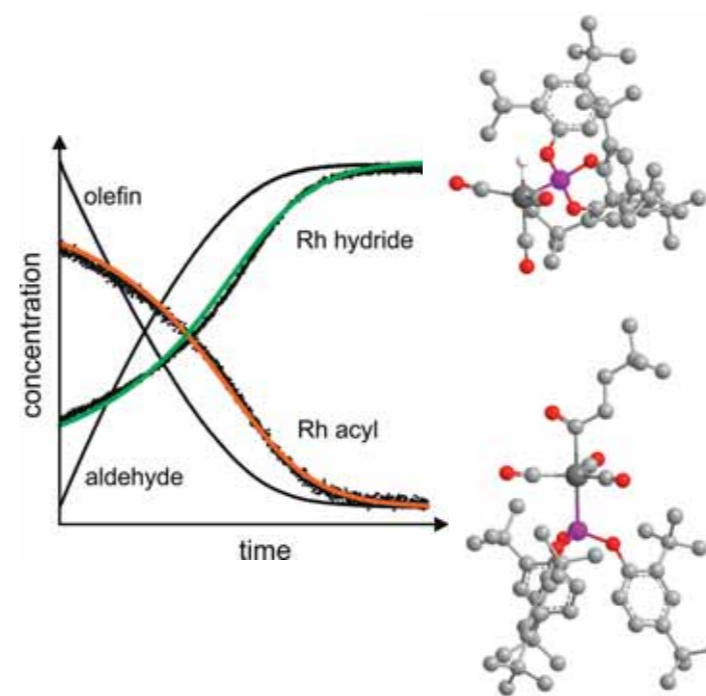
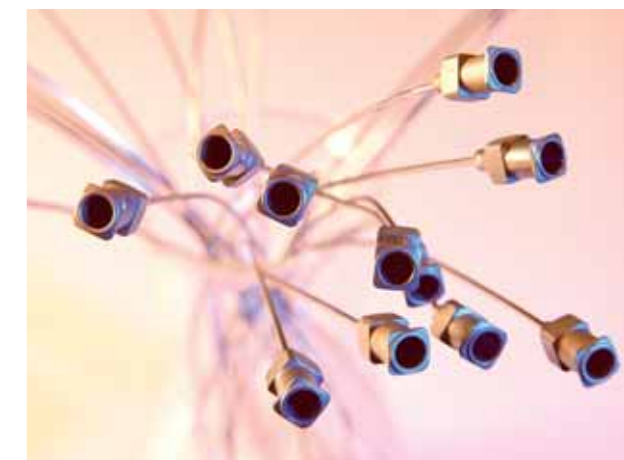


Fig.: Conversion-dependent mass balance of resting intermediates during Rh-catalyzed olefin hydroformylation. Calculated (solid lines) versus experimental values. Data fit to Michaelis-Menten type kinetics. See C. Kubis et al., *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 11921-11931.



talysierte Druckreaktionen einen Einblick in Carbonylierungsreaktionen von Carbenen, und, nach LIKAT-interner Übertragung methodischer Details auf *in situ* EPR-Messungen, Studien zur Cr-katalysierten Ethenoligomerisierung. Die beiden für das Jahr 2013 erstgenannten Publikationen beschäftigen sich mit diesen Fragestellungen. Unsere erfolgreichen Arbeiten zur Katalysatorentwicklung für die Hydroformylierungsreaktion mündeten in 13 Patentanmeldungen durch EVONIK Industries AG im Jahr 2014. Die von Herrn Uhlemann und Herrn Domke zum Thema Hydroformylierung angefertigten Dissertationen wurden erfolgreich abgeschlossen.



Literatur

- T. Schulz, C. Färber, M. Leibold, C. Bruhn, W. Baumann, D. Selent, T. Porsch, M. Holthausen, U. Siemeling, *Chem. Comm.* **2013**, 49, 6834-6836.
 J. Rabeah, M. Bauer, W. Baumann, A. E. C. McConnell, W. F. Gabrielli, P. B. Webb, D. Selent, A. Brueckner, *ACS Catalysis* **2013**, 3, 95-102.
 C. Kubis, M. Sawall, A. Block, K. Neymeyr, R. Ludwig, A. Boerner, D. Selent, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 11921-11931.
 C. Kubis, W. Baumann, E. Barsch, D. Selent, M. Sawall, R. Ludwig, K. Neymeyr, D. Hess, R. Franke, A. Boerner, *ACS Catalysis* **2014**, 4, 2097-2108.
 E. Benetskiy, S. Luehr, M. Vilches-Herrera, D. Selent, H. Jiao, K. Dyballa, R. Franke, A. Boerner, *ACS Catal.* **2014**, 4, 2130-2136.
 M. Sawall, Ch. Christoph, R. Franke, D. Hess, D. Selent, A. Boerner, K. Neymeyr, *ACS Catalysis* **2014**, 4, 2836-2843.

Olefin isomerization hydroformylation reaction with hemilabile tridentate phosphite modified rhodium catalysts. Lecture, D. Selent, 248th ACS National Meeting & Exposition, San Francisco, CA, United States, August 10-14, **2014**.
Phosphoramiditderivate in der Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen, E. Benetskiy, A. Boerner, K. Dyballa, R. Franke, D. Fridag, D. Selent, **DE 102013214378** (23.07.2013, Evonik Industries).
New quadridentate phosphorus ligands comprising Hostanox O3 backbone structure. K. M. Dyballa, R. Franke, D. Fridag, D. Hess, B. Hamers, A. Börner, D. Selent, **WO 2014177355 A1** (06.11.2014, Evonik Industries).



Prof. Dr. Klaus Neymeyr

Kooperative Arbeitsgruppe

 Tel.: +49 381 498-6640
 Fax: +49 381 498-6646
 klaus.neymeyr@uni-rostock.de

Faktoranalyse und Reinkomponentenzerlegung

Factor analysis and pure component decompositions

Moderne spektroskopische und computerunterstützte Messtechniken sind wertvolle Werkzeuge für die Analyse chemischer Reaktionssysteme sowie für die Strukturaufklärung. Bei hoher Frequenzauflösung und hoher Spektrenzahl (etwa bei der spektroskopischen Verfolgung einer chemischen Reaktion) fallen große Datenmengen an. Diese Daten können kaum mehr mittels klassischer chemometrischer Auswertungstechniken durchforstet werden.

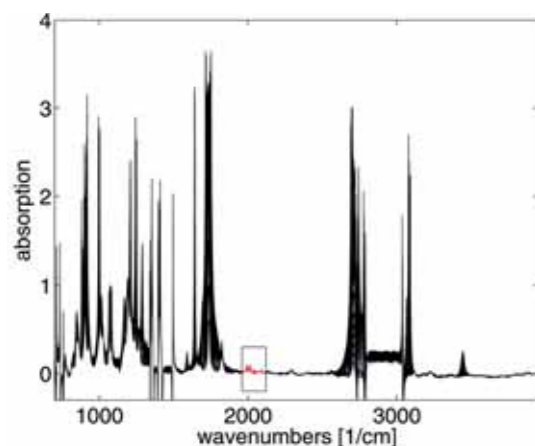
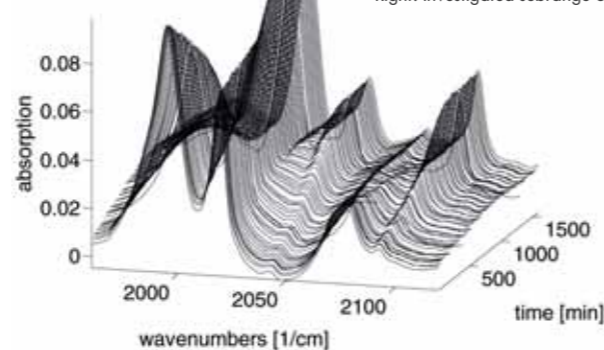


Figure 1: Left: Sequence of FT-IR spectra of rhodium-catalyzed hydroformylation^[6]. Right: Investigated subrange of frequencies.

Modern spectroscopic and computer-based measurement techniques are valuable tools for the analysis of chemical reaction systems and for structure elucidation. Large volumes of data are generated in the case of a high frequency resolution and with a large number of spectra, e.g. if a chemical reaction is monitored. These data cannot be inspected by classical non-computerized analyzing techniques. Instead mathematical methods and numerical algorithms can be used for a successful analysis.



Vielmehr können mathematische Methoden und numerische Algorithmen erfolgreich für die Analyse genutzt werden. Die Arbeitsgruppe beschäftigt sich unter anderem mit der sogenannten Faktoranalyse von Spektrenfolgen. Wird ein chemisches Reaktionssystem zu einer Zahl von n Messzeitpunkten auf einem Frequenzgitter von k Einzelfrequenzen vermessen, so lassen sich die Messungen in Form einer $k \times n$ Matrix zusammenfassen. Das Lambert-Beer Gesetz in Matrixform besagt, dass diese Matrix der Messdaten eine Faktorisierung in eine Matrix der Spektren der Reinkomponenten und in eine weitere Matrix der zeitlichen Verläufe der Konzentrationsprofile der Reinkomponenten faktorisieren lässt. Aus mathematischer Sicht ist das eine Faktorisierungsaufgabe für komponentenweise nichtnegative Matrixfaktoren. Diese Aufgabe hat im Regelfall keine eindeutige Lösung. Vielmehr ist durch geeignete Techniken eine spezielle, nämlich die chemisch richtige Lösung, zu extrahieren. Gelingt dies, so ist durch ein mathematisches Verfahren die komplette Information zu den Reinkomponenten des Reaktionssystems zugänglich. In enger Kooperation mit den Arbeitsgruppen von Prof. Armin Börner und Prof. Ralf Ludwig wurden neu entwickelte numerische Verfahren für die Reinkomponentenzerlegung für Probleme der homogenen Katalyse mit Fokus auf Übergangsmetallkatalysierten Carbonylierungen erfolgreich eingesetzt. Dabei hat sich die mathematische Entwicklungsarbeit im Bereich der numerischen Mathematik an der Universität Rostock in idealer Weise mit den Arbeiten zur Katalysatorforschung am LIKAT verzahnt.

The research group deals, among others, with the so-called factor analysis of sequences of spectra. If a chemical reaction system is monitored for a number of n times of measuring and on a frequency grid containing k single frequencies, then all spectra can be stored within a $k \times n$ matrix. The Lambert-Beer law says that this matrix can be factorized in a matrix containing the pure component spectra and a further matrix which contains the concentration profiles along the times axis of the pure components. Mathematically this is a nonnegative matrix factorization problem. Usually, this problem has no unique solution. Instead, appropriate techniques are used in order to extract a single and hopefully the chemically correct solution. If this step can be completed successfully, then the mathematical procedure has delivered the complete information on the pure components. In close cooperation with the research groups of Prof. Armin Börner and Prof. Ralf Ludwig we have successfully applied newly developed pure component factorization methods for transition metal catalyzed carbonylation reactions. In this project we have had a close interlocking between the mathematical fundamental work in numerical mathematics and the research work on catalytic systems at the LIKAT. On the one hand the new methods have provided new insight into the chemical reaction systems and on the other hand all the questions arising from the chemical application problem were the starting points for additional mathematical research work.

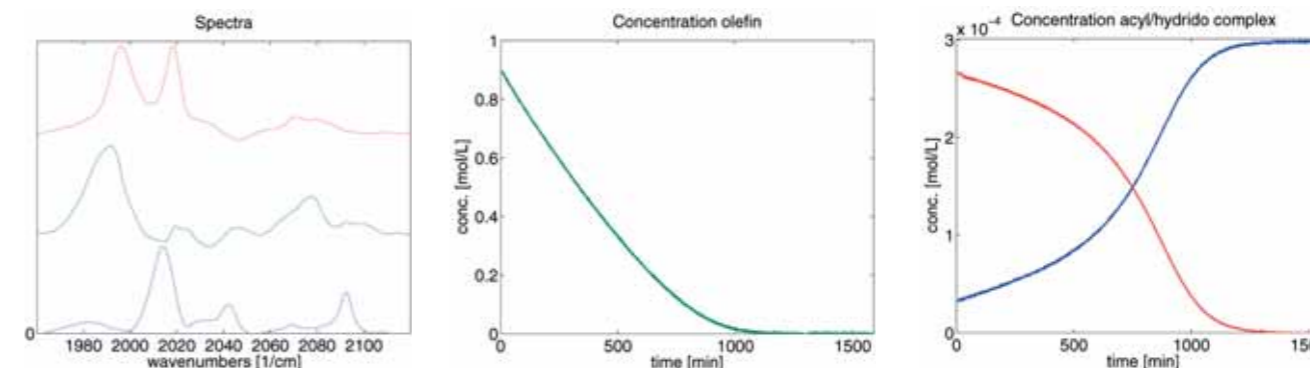


Figure 2: Results of a pure component factorization for the FT-IR data. The factorization has used a kinetic model and concentration profiles are given in absolute values.

Einerseits konnten die neuen Verfahren zum Erkenntnisgewinn über die Reaktionssysteme beitragen, und andererseits waren die von Seiten der Katalysechemie gestellten Anforderungen und Fragestellungen ein Ausgangspunkt für weitere mathematische Arbeiten.

Globale Methoden der Faktoranalyse

Ein vergleichsweise neuer und voraussetzungsloser Zugang zum beschriebenen Matrixfaktorisierungsproblem besteht darin, die Menge aller möglichen Lösungen zu berechnen und durch geeignete Reduktionstechniken graphisch darzustellen. Dies gelingt mit der sogenannten Area of Feasible Solutions (AFS). Mit Hilfe der im Rahmen unseres begleitenden DFG-Projekts entwickelten Software FACPACK kann die AFS für Dreikomponentensysteme erstmals sehr schnell bei gleichzeitig kontrollierbarer Approximationsgenauigkeit berechnet werden^[1, 2].

Kinetische Modellierung

Die Berechnung der AFS ist oft nur ein erster Schritt in der Faktoranalyse. Eine Anpassung an ein kinetisches Modell (etwa Michaelis-Menten Kinetik) kann sich anschließen. In einem hybriden Ansatz gelingt es, die Berechnung der Zerlegung und die Anpassung der kinetischen Parameter zu koppeln. Dieses grundsätzliche Vorgehen wurde mehrfach für Reaktionssysteme der homogenen Katalyse verwendet.

Mathematik als Bindeglied zu chemometrischen Anwendungen

Die interdisziplinäre Projektarbeit führte einerseits zu mathematisch-algorithmischen Neuentwicklungen und andererseits zu Fortschritten beim Verständnis der Rhodium- und Iridiumkatalysierten Hydroformylierung. Die Arbeitsgruppe freut sich auf weitere Kooperationen zu chemometrischen Fragestellungen.

Global methods of factor analysis

A comparatively new approach without further assumptions for the matrix factorization problem is to compute the set of all feasible solutions and then to plot an appropriate representation of this set. This results in the so-called Area of Feasible Solutions (AFS). Within a DFG funded project we have developed the FACPACK software which allows to compute the AFS very fast and with simultaneous control of the approximation accuracy^[1, 2].

Kinetic models

The computation of the AFS is often only the first step in a factor analysis. The subsequent adaption to a kinetic model (e.g. Michaelis-Menten kinetics) can be a second step. Within a hybrid approach the computation of the factorization can be coupled to the optimal adaption of the kinetic parameters. The basic procedure has been used multiple times for reaction systems from homogeneous catalysis.

Mathematics as the link to chemometric applications

The interdisciplinary project has resulted not only in mathematical-algorithmic developments but also in a deepened understanding of the rhodium- and iridium-catalyzed hydroformylation process. The research group is looking forward to further cooperations on chemometric problems.

Literatur

- [1] M. Sawall, C. Kubis, D. Selent, A. Boerner, K. Neymeyr: A fast polygon inflation algorithm to compute the area of feasible solutions for three-component systems. I: Concepts and applications., *J. Chemometrics* 27(5) **2013**, 106-116.
- [2] M. Sawall, K. Neymeyr: A fast polygon inflation algorithm to compute the area of feasible solutions for three component systems. II: Theoretical foundation, inverse polygon inflation and FAC-PACK implementation., *J. Chemometrics* 28(8) **2014**, 633-644.
- [3] M. Sawall, K. Neymeyr: On the area of feasible solutions and its reduction by the complementarity theorem., *Anal. Chim. Acta* 828 **2014**, 17-26.
- [4] C. Kubis, W. Bauman, E. Barsch, D. Selent, M. Sawall, R. Ludwig, K. Neymeyr, D. Hess, R. Franke, A. Boerner: Investigation into the equilibrium of Iridium catalysts for the hydroformylation of olefins by combining *in situ* high-pressure FTIR- and NMR-spectroscopy., *ACS Catalysis* 4 **2014**, 2097-2108.
- [5] C. Kubis, M. Sawall, A. Block, K. Neymeyr, R. Ludwig, A. Boerner, D. Selent: An Operando FTIR Spectroscopic and Kinetic Study of Carbon Monoxide Pressure Influence on Rhodium Catalyzed Olefin Hydroformylation., *Chemistry - A European Journal* 37 **2014**, 11921-11931.
- [6] M. Sawall, C. Kubis, R. Franke, D. Hess, D. Selent, A. Boerner, K. Neymeyr: How to apply the complementarity and coupling theorems in MCR methods: Practical implementation and application to the Rhodium-catalyzed hydroformylation., *ACS Catalysis* 4 **2014**, 2836-2843.

Verfahrensentwicklung chemokatalytischer Reaktionen

Process Design for Chemocatalytic Reactions



Prof. Dr. Udo Kragl

„Uni in Leibniz“

Tel.: +49 381 498-6450
 Fax: +49 381 498-6452
 udo.kragl@uni-rostock.de

Kooperationspartner

Henkel AG & Co. KGaA,
 Prof. Harndorf, MSF Rostock

Der Forschungsbereich im Überblick

Eine nachhaltige zukunftsfähige Entwicklung, sowohl in der Gesellschaft als auch und gerade in der chemischen Industrie, die zum Leitbild des beginnenden 21. Jahrhunderts geworden ist, lässt die Bedeutung nachwachsender Rohstoffe und verantwortungsvoller Nutzung existierender Ressourcen wachsen. Beiden Gebieten widmet sich der Bereich der technischen Chemie.

Bei der Nutzung nachwachsender Rohstoffe stellen natürliche Fette und Öle eine wichtige Rohstoffbasis dar. Sie werden hauptsächlich als Energieträger im Transportsektor in Form von Biodiesel verwendet. Perspektivisch wird die Bedeutung des Biodiesels weiter steigen, denn die EU schreibt ab dem Jahr 2020 einen Anteil von 10 % (5,7 % - 2012; Quelle: BMU) an regenerativen Energieträgern vor. Jedoch ergeben sich durch die Beimischung größerer Mengen bisher noch Probleme, welche vor allem auf die Ölverdünnung und Bildung von Ölschlamm zurückzuführen sind. Ziel der Arbeiten im Forschungsbereich ist es, durch Metathese der in den Fettsäuren enthaltenen Doppelbindungen mit Alkenen bei milden Reaktionsbedingungen zu Stoffgemischen zu gelangen, welche durch Absenkung der Siedekurve ein verbessertes Zündverhalten aufweisen. Anschließende Hydrierung erhöht die Oxidationsstabilität und damit die Lagerfähigkeit, wirkt sich allerdings negativ auf das Kälteverhalten aus. Wichtig ist auch die vollständige Entfernung des Katalysators, um eine rückstandslose Verbrennung zu gewährleisten. Bisher wurde Methyloleat mit drei verschiedenen Alkenen zu kraftstoffähnlichen Gemischen metathetisch umgesetzt. Untersuchungen zu den Kraftstoffeigenschaften der Metathesegemische werden im Betriebsstofflabor des Lehrstuhls Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren der Universität Rostock, Fakultät Maschinenbau und Schiffstechnik, vorgenommen. Ziel ist ein dem Diesel gleichwertiges Substitut.

An Overview of the Department's Activities

A sustainable mode of development - able to advance effectively into the future, both within society as a whole and particularly within the chemical industry - has become the paradigm for the early 21st century. This has caused a burst in the yearly growing of significance of renewable resources and its responsible exploitation in the chemical industry.

In the area of renewable resources, natural fats and oils represent important substrates. They are primarily used as energy sources in the transport sector. Here, Biodiesel is the most important resource and in perspective it becomes more and more important since, starting from 2020, the EU would provide a 10 % market share for renewable fuels. Currently 5.7 % of the fuel comes from renewable resources. The blending of biofuel into diesel leads to several problems especially for bigger amounts. Most of them can be attributed to oil dilution and accumulation of oil sledge due to biodiesels higher boiling point. The project in this research department focuses on the double bond metathesis of unsaturated fatty acids with alkenes at mild conditions. Thereby a reduction of the boiling point should be induced in order to prevent the enrichment of the biodiesel and thus, assure the durability of the engine. By means of hydrogenation, resistance against oxidation can be achieved and at the same time, performance e.g. ignition and shelf-life should be improved. Also important is the removal of the metal catalyst in order to obtain an ash-free burning of the fuel. By reaction with different alkenes under metathesis conditions, methyloleate has been successfully transformed into prospective fuels. These mixtures are subject to performance analysis in the Fuels' Laboratory of the Faculty of Engineering and Naval Technology of the Rostock University. The final goal of the project is the development of a suitable substitute to diesel.



Silikone, insbesondere Polymethylsiloxan(PDMS)-Derivate finden eine breite Anwendung in z.B. Klebern, Dichtstoffen und Isolatorren. Ein großer Teil des Marktes besteht hierbei aus Polymerverbindungen, welche unter Standardbedingungen und bei kleinen Temperaturen aushärten. Zinn-Organyle zeigen hervorragende Ergebnisse für Langzeitlagerung, Durchhärte-Zeit und Selektivität. Da von diesen Verbindungen eine hohe Toxizität ausgeht, ist die Entwicklung einer alternativen Katalysatorspezies mit vergleichbarer Performance angestrebt. In einem hierauf fokussierten Projekt werden verschiedene neue Katalysator-Systeme synthetisiert und getestet.

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt ist die Herstellung von Oligomeren und Polymeren, die als Vorstufen für Klebstoffe, Dichtmaterialien und Beschichtungen verwendet werden. Zusammen mit dem Kooperationspartner werden dabei einerseits neue Katalysatoren entwickelt, aber auch verfahrenstechnische Fragen behandelt. Für den Test in Formulierungen werden dabei Mustermengen von vielversprechenden Kandidaten hergestellt. Dabei geht es um Vermeidung von toxischen oder umweltgefährdenden Substanzen in den Klebstoffformulierungen. Die Herstellung von Polymeren mit geringen Polydispersitäten, durch Charakterisierung und Optimierung der Prozessparameter und Weiterentwicklung der Katalysatoren ist ein weiterer Schwerpunkt.

Zusätzlich steht die Entwicklung neuer Klebstoffkomponenten im Fokus, wodurch die Zugabe von Detergenzien wie z.B. Haftvermittlern zur Formulierung überflüssig wird.

Ausgewählte Methoden und Expertisen sind:

- Herstellung von Katalysatoren
- Arbeiten unter Druck in Autoklaven (50 – 1000 ml) mit Prozessgasen
- Bio- / Katalyse in ionischen Flüssigkeiten
- Nanofiltration zur Abtrennung niedermolekularer Verbindungen
- Mehrphasenkatalyse
- Polymerchemie /-analytik
- Messung von kinetischen Daten und Simulation von Prozessen

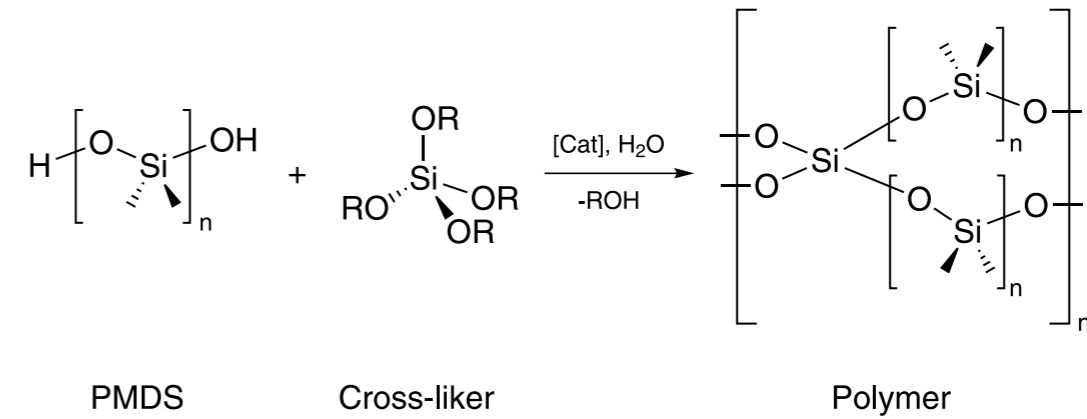


Experimental set-up for the analysis of bio-diesel in the Fuels Laboratory of the Faculty of Engineering and Naval Technology of Rostock University

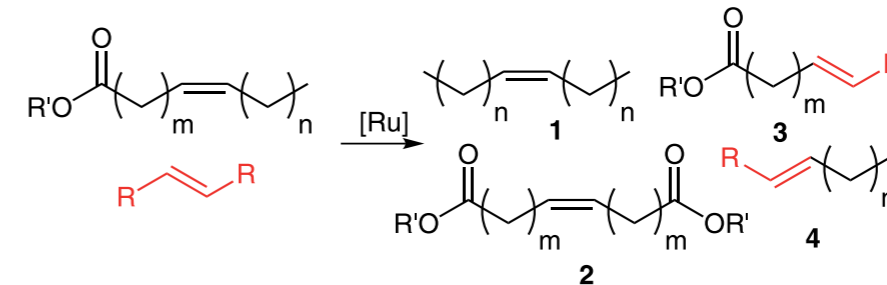
Silicone polymers, especially polymethylsiloxanes (PDMS) derivatives, are of paramount importance as adhesives, sealants, insulators, etc. Among these, those that vulcanize at low temperatures under ambient conditions represent a considerable fraction of the market. Traditionally, tin-organyls have been used as catalysts 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 of high interest.

In an additional project, the cooperation with the industrial partner aims to develop new catalysts and to investigate process engineering issues. In order to test promising substances in the product formulation, probe quantities up to 500 g are synthesized. Aim is the synthesis of polymers with narrow molecular weight distributions by judicious characterization and optimization of the process parameters and the catalytic system. The resulting polymers are mostly used as backbones for crosslinked adhesives.

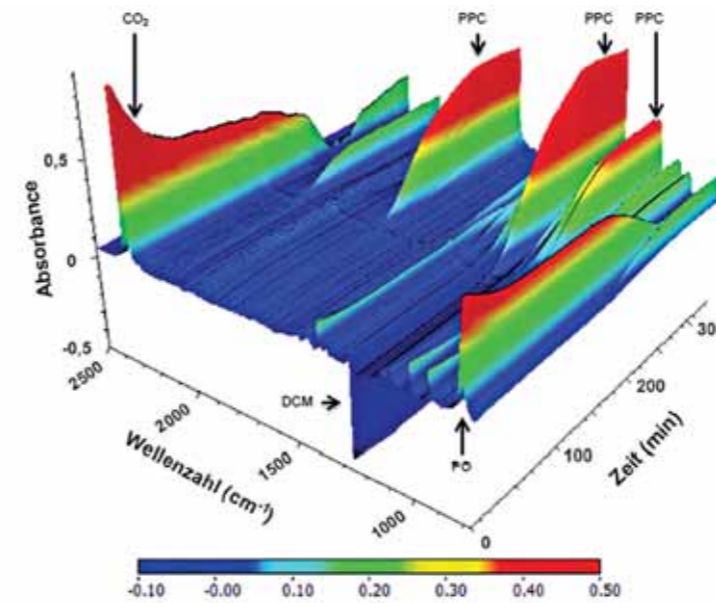
An additional focus is made in the development of new adhesive components which allow the exclusion of detergents and adhesion promoters in the polymer formulations.



Typical reaction for the synthesis of silicones (PDMS-based polymers), widely used as glues, insulators and sealants. The development of new non-toxic and environmentally friendly catalysts is ongoing in our laboratories.



Metathese von einem ungesättigten Fettsäureester mit einem symmetrischen Alken



In-situ IR Aufnahme der Copolymerisation von Propenoxid und CO₂



Selected methods and skills are:

- Design and synthesis of catalysts
- Work with pressurized gases in autoclaves (50 – 100 mL)
- Use of ionic liquids as reaction media in (bio) catalysis
- Separation of low-molecular weight compounds by nanofiltration
- Polyphasic catalysis
- Polymer chemistry and analysis
- Kinetic data analysis and process simulation

Organische Synthese

Organic Synthesis



Prof. Dr. Peter Langer

„Uni in Leibniz“

 Tel.: +49 381 498-6410
 Fax: +49 381 498-6412
 peter.langer@uni-rostock.de

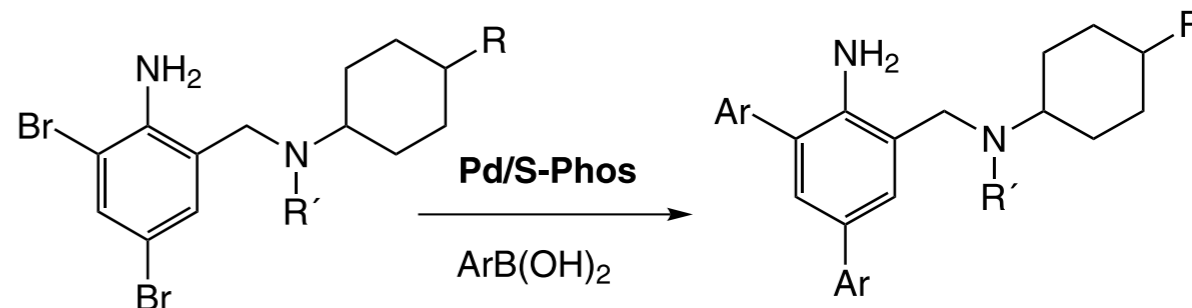
Der Forschungsbereich im Überblick

Der Forschungsbereich der AG Langer im Leibniz Institut für Katalyse beschäftigt sich mit der Organischen Synthesechemie in voller Breite. Die Kerngebiete liegen hierbei in der Entwicklung neuer katalytischer Reaktionen, neuer Synthesemethoden und -strategien und deren Anwendung zur Darstellung von pharmakologisch-, strukturell-, theoretisch- oder materialwissenschaftlich interessanten Molekülen.

Themenbereiche umfassen Dominoreaktionen, Pd(0)-katalysierte Reaktionen an polyhalogenierten Aromaten, CH-Aktivierungen und neuartige Pd-katalysierte Cyclisierungsreaktionen.

Die Arbeitsgruppe ist im LIKAT eng im Rahmen von Kooperationen vernetzt.

Kooperationen im Bereich Homogene Katalyse: Zusammen mit der Arbeitsgruppe Prof. Beller wurden neue Wirkstoffe unter Nutzung innovativer Pd-katalysierter Reaktionen bekannter Medikamente, wie z. B. Ambroxol, entwickelt. In diesem Zusammenhang wurde eine gemeinsame Nachwuchswissenschaftlergruppe (Dr. M. Sharif) durch Prof. Langer und Prof. Beller etabliert.



In Kooperation mit der Nachwuchs-Arbeitsgruppe Dr. Xiao-Feng Wu und Prof. Beller werden weiterhin Pd-katalysierte Cyclisierungen unter Verwendung neuartiger Kohlenmonoxid-Substitute entwickelt.

Kooperationen im Bereich Heterogenen Katalyse: Es konnten erfolgreiche Kooperationen mit Gruppen der Heterogenen Katalyse aufgebaut werden. In enger Kooperation mit der Arbeitsgruppe Prof. Brückner und Dr. Bentrup wurden unter Nutzung der *in-situ* Spektroskopie

An Overview of the Department's Activities

The department 'Catalysis and Organic Synthesis' acts on the whole spectrum of organic synthesis. Main targets of our research are the development of new synthetic methods- and strategies and their application for the preparation of natural products or new compounds which exhibit interesting properties. Our group belongs to the University of Rostock as well as to the Leibniz-Institute of Catalysis. In LIKAT main focus is on Cyclization- and Tandem-reactions and Pd(0) catalyzed cross-coupling-reactions on polyhalogenated aromatics, new Pd catalyzed cyclizations and CH activations.

The group has established a strong network of collaboration at LIKAT in terms of joint projects.

Cooperations in the field of homogeneous catalysis: In collaboration with Prof. Beller new drug candidates are prepared by application of innovative Pd-catalyzed reactions of known drugs, such as ambroxol. In this context, a joint subgroup (Dr. M. Sharif) has been established by Prof. Langer and Prof. Beller.

In addition, in cooperation with the group of the young scientist Dr. Xiao-Feng Wu and Prof. Beller, Pd-catalyzed cyclizations using novel substitutes of carbon monoxide are developed.

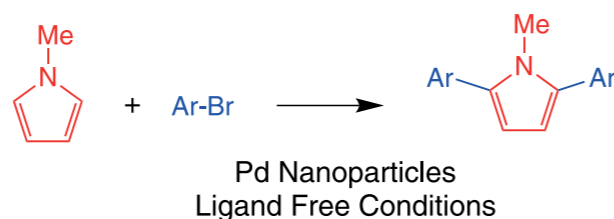
Cooperations in the field of heterogeneous catalysis: Strong collaborations were established with group of departments of heterogeneous catalysis. In collaboration with Prof. Brückner and Dr. Bentrup, using *in-situ* spectroscopy, mechanistic studies to newly developed cyclization reactions were performed.

mechanistische Untersuchungen zu Cyclisierungsreaktionen, die in der Arbeitsgruppe entwickelt wurden, erfolgreich durchgeführt.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Dr. Jähnisch / Dr. Steinfeldt wird eine gemeinsam betreute Promotion im Bereich der Mikroreaktionstechnik durchgeführt. In Kooperation mit anderen AGs am LIKAT wurden CH-Aktivierungen unter Nutzung von Nanopartikeln als Katalysatoren und von ionischen Flüssigkeiten durchgeführt.

Kooperationen im Bereich Analytik: Im Rahmen der physikochemischen Charakterisierung neuartiger Verbindungen erfolgt eine Kooperation mit Dr. Baumann und Dr. Michalik (NMR-Spektroskopie), Dr. Spannenberg (X-ray), Dr. Chr. Fischer (MS) und Dr. Haijun Jiao (Computerchemie). In Kooperation mit Prof. R. Ludwig und Prof. Lochbrunner erfolgte eine Kooperation in der Raman und Fluoreszenzspektroskopie. Mit der AG Beller wurde auf dem Gebiet der Cyclovoltammetrie (Dr. Surkus) zusammengearbeitet. In diesem Zusammenhang kommt auch der Einbindung in die Interdisziplinäre Fakultät (INF) der Universität Rostock (Profilinie Life, Light, Matter) eine besondere Bedeutung zu. Die Arbeitsgruppe hat im Rahmen vielfältiger int. Kooperationen zur Internationalisierung des LIKAT beigetragen (z.B. Kooperation mit der Univ. Debrecen, Ungarn, in der Pd-Katalyse).

In collaboration with the group Dr. Jähnisch / Dr. Steinfeldt, a jointly supervised doctoral thesis in the field of microreactors has been carried out. In cooperation with other LIKAT groups new CH-activation reactions using nanoparticles as catalysts and ionic liquids were developed.



Cooperation in the field of analytics: For the physicochemical characterization of novel molecules, cooperations with Dr. Baumann and Dr. Michalik (NMR-spectroscopy), Dr. Spannenberg (X-ray), Dr. Chr. Fischer (MS) and Dr. Haijun Jiao (computational chemistry) were successfully carried out. In cooperation with Prof. R. Ludwig and Prof. Lochbrunner Raman and fluorescence spectroscopic studies were performed. Together with the group of Prof. Beller cyclovoltammetric experiments were published (Dr. Surkus). In this context, the collaboration

Kooperationen im Bereich Biokatalyse: In Kooperation mit Prof. Kragl wurde weiterhin eine gemeinsam betreute Diplomarbeit zu enzymkatalysierten Reaktionen an fluorierten Substraten durchgeführt.

Internationales: Die Arbeitsgruppe hat im Rahmen vielfältiger int. Kooperationen zur Internationalisierung des LIKAT beigetragen (z.B. Kooperation mit der Vietnam National University Hanoi, Universität Debrecen, Ungarn, mit der COMSATS Universität, Pakistan, u.a).

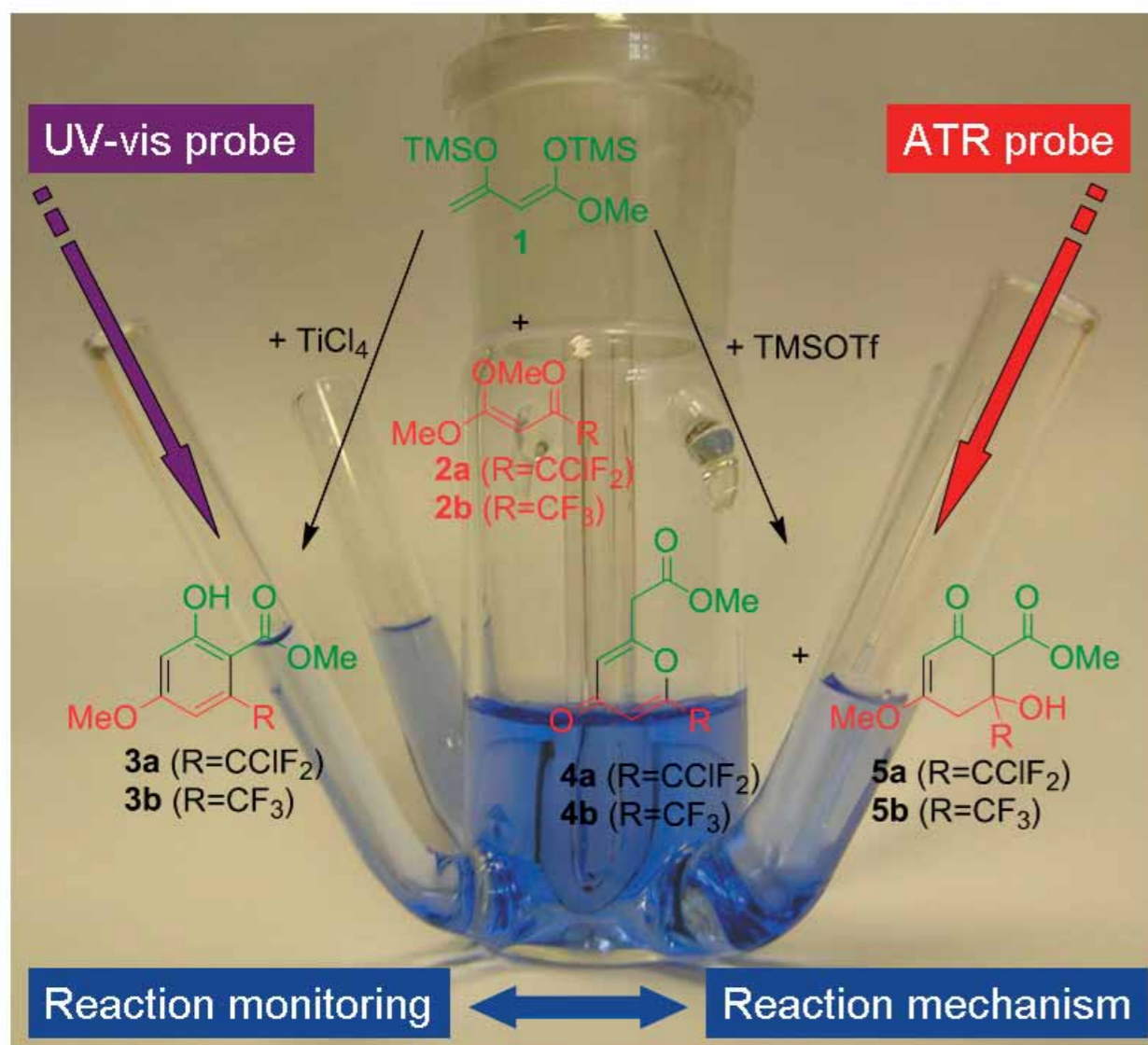
Output: Die Ergebnisse der Jahre 2013 und 2014 wurden in über 100 wissenschaftlichen Publikationen, viele davon interdisziplinär, in internationalen Journalen niedergelegt. Eine Reihe von Publikationen erfolgten in Journalen mit IF > 5. In den Jahren 2013 und 2014 wurden in der Arbeitsgruppe rund 20 Promotionen erfolgreich abgeschlossen. Die internationale Arbeit der Gruppe wurde durch vielfältige Ehrungen gewürdigt.

in the Interdisciplinary faculty (INF) of the University of Rostock played an important role (profil line Life, Light, Matter).

Cooperation in the field of biocatalysis: In cooperation with Prof. Kragl a jointly supervised diploma thesis related to enzyme catalyzed reactions of fluorinated substrates was carried out.

International: The group has established several int. cooperations and strengthened the internationalization of LIKAT (e.g. cooperation with Vietnam National University Hanoi, University of Debrecen, Hungary, COMSATS University, Pakistan).

Output: The results of the years 2013 and 2014 were published in about 100 scientific publications, many of them with interdisciplinary character in cooperation with other groups of LIKAT. Several papers were published in journals with IF > 5. In the years the years 2013 and 2014 about 20 doctoral theses were successfully completed. The international work of the group received recognition in terms of several honorary degrees.



Literatur

- X.-F. Wu, S. Oschatz, M. Sharif, A. Flader, L. Krey, M. Beller, P. Langer *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS* **2013**, 355, 3581-3585. Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Phthalimides from 1,2-Dibromoarenes with Molybdenum Hexacarbonyl as Carbon Monoxide Source.
- X.-F. Wu, M. Sharif, J. B. Feng, H. Neumann, A. Pews-Davtyan, P. Langer, M. Beller *GREEN CHEMISTRY* **2013**, 15, 1956-1961. A general and practical oxidation of alcohols to primary amides under metal-free conditions.
- P. Ehlers, A. Petrosyan, J. Baumgard, S. Jopp, N. Steinfeldt, T. V. Ghochikyan, A. S. Saghyan, C. Fischer, P. Langer *CHEMCAT-CHEM* **2013**, 5, 2504-2511. Synthesis of 2,5-Diarylpyrroles by Ligand-Free Palladium-Catalyzed CH Activation of Pyrroles in Ionic Liquids.
- P. Ehlers, A. Hakobyan, A. Neubauer, S. Lochbrunner, P. Langer *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS* **2013**, 355, 1849-1858. Tetraalkenylated and Tetraalkenylated Benzenes and Pyridines: Synthesis and Photophysical Properties.
- V. O. Iaroshenko, D. Ostrovskiy, K. Ayub, A. Spannenberg, P. Langer *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS* **2013**, 355, 576-588. Synthesis of 4-Trifluoromethylpyridines by [5+1]Cyclization of 3-Hydroxy-pent-4-yn-1-ones with Urea.
- J. Chen, K. Natte, A. Spannenberg, H. Neumann, P. Langer, M. Beller, X.-F. Wu *ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION* **2014**, 53, 7579-7583. Base-Controlled Selectivity in the Synthesis of Linear and Angular Fused Quinazolinones by a Palladium-Catalyzed Carbonylation/Nucleophilic Aromatic Substitution Sequence.
- M. Sharif, J.-L. Gong, P. Langer, M. Beller, X.-F. Wu *CHEMICAL COMMUNICATIONS* **2014**, 50, 4747-4750. A novel oxidative procedure for the synthesis of benzamides from styrenes and amines under metal-free conditions.
- M. Sharif, J. Opalach, P. Langer, M. Beller, X.-F. Wu *RSC ADVANCES* **2014**, 4, 8-17. Oxidative synthesis of quinazolinones and benzothiadiazine 1,1-dioxides from 2-aminobenzamide and 2-aminobenzenesulfonamide with benzyl alcohols and aldehydes.
- J. Diebler, J. von Langermann, A. Mell, M. Hein, P. Langer, U. Kragl *CHEMCATCHEM* **2014**, 6, 987-991. Synthesis of Aliphatic and α -Halogenated Ketone Cyanohydrins with the Hydroxynitrile Lyase from *Manihot esculenta*.
- F. Erben, D. Michalik, H. Feist, D. Kleeblatt, M. Hein, A. Matin, J. Iqbal, P. Langer *RSC ADVANCES* **2014**, 4, 10879-10893. Synthesis and antiproliferative activity of (Z)-1-glycosyl-3-(5-oxo-2-thioxoimidazolidin-4-ylidene)indolin-2-ones and (Z)-3-(2-glycosylsulfanyl-4-oxo-4,5-dihydro-thiazol-5-ylidene)indolin-2-ones.
- D. Kleeblatt, C. A. Cordes, P. Lebreuz, M. Hein, H. Feist, A. Matin, R. Raza, J. Iqbal, O. Munshi, Q. Rahman, A. Villingner, P. Langer *RSC ADVANCES* **2014**, 4, 22828-22839. Synthesis and antiproliferative activity of N-glycosyl-3,3-diaryloxindoles.
- S. Reimann, P. Ehlers, A. Petrosyan, S. Kohse, A. Spannenberg, A. E. Surkus, T. V. Ghochikyan, A. S. Saghyan, S. Lochbrunner, O. Kuehn, R. Ludwig, P. Langer *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS* **2014**, 356, 1987-2008. Site Selective Synthesis of Pentaarylpyridines via Multiple Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions.

Materialdesign

Material Design



Prof. Dr. Axel Schulz

„Uni in Leibniz“

Tel.: +49 381 498-6400
 Fax: +49 381 498-6382
 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

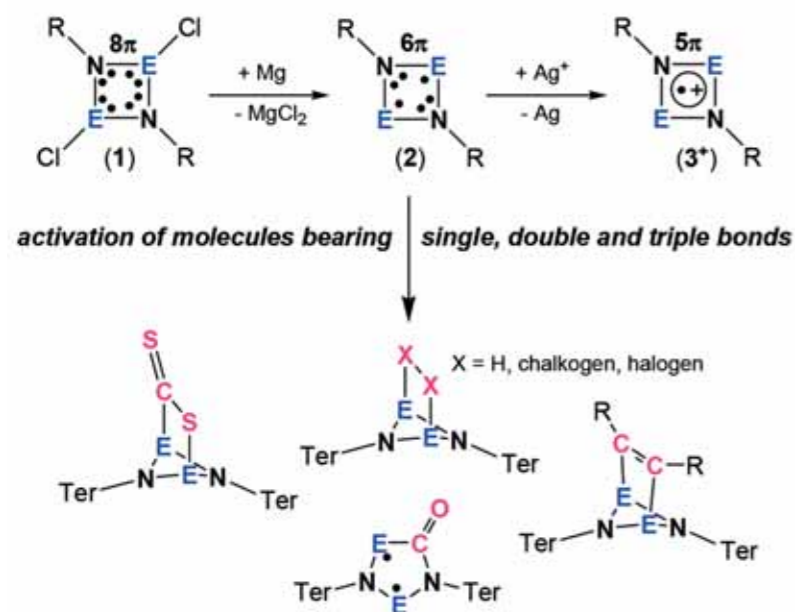


Abb./ Fig. 1: Aktivierung kleiner Moleküle durch „open shell“ Singulett- Biradikale.

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]

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 Titandioxide, 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.

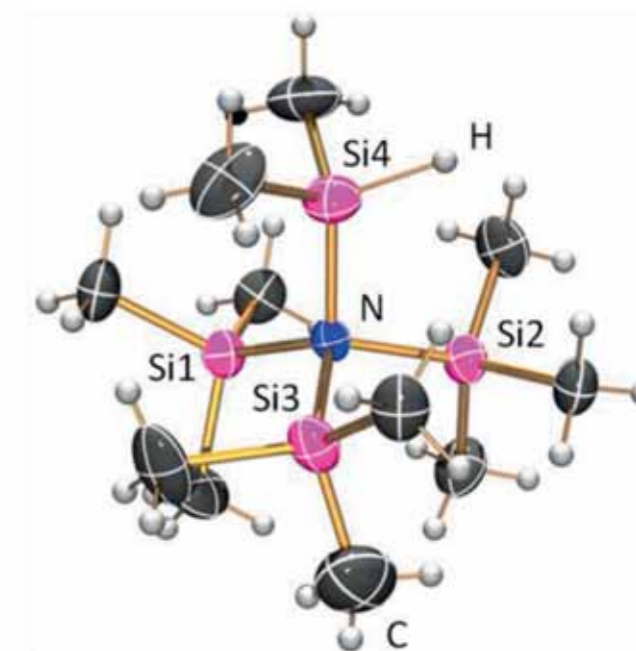


Abb./ Fig. 2: ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des $[(Me_3Si)_3NSi(H)Me_2]^+$ -Kations.

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

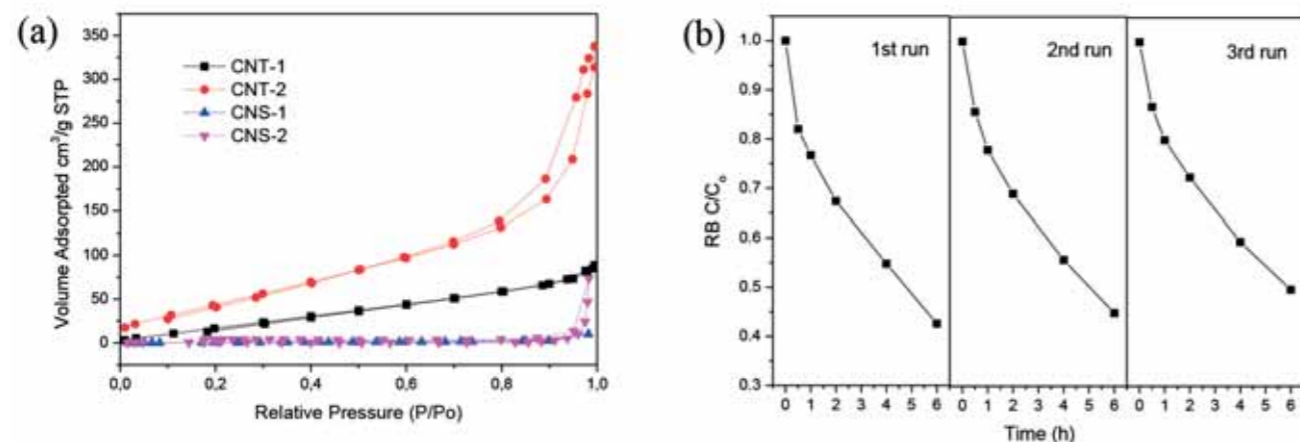


Abb./ Fig. 3: Stickstoff-Ad- und Desorptionsisothermen von porösen Carbonitriden (links) und photokatalytische Rezyklisierung-Experimente (rechts).

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.

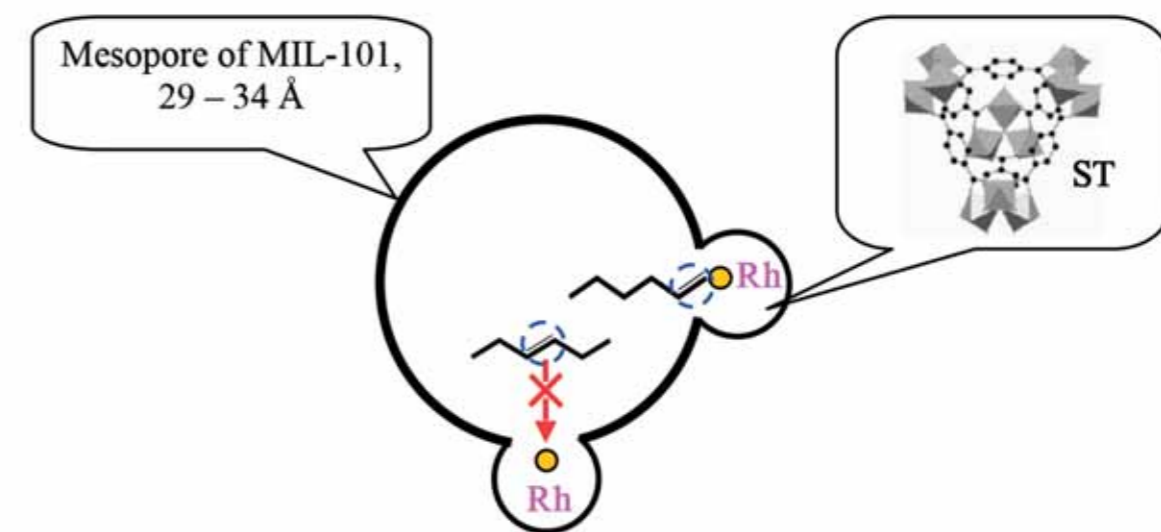


Abb./ Fig. 4: Schematische Darstellung der Hohlräume, große Pore und angrenzende mikroporöse STU. Sterisch behinderte Hydroformylierung innerer Olefine durch die mindere Zugänglichkeit der in den STU-Öffnungen lokalisierten Rh-Spezies.

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

Fax: +49 381 498-6524

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.

Weitere Forschungsaktivitäten

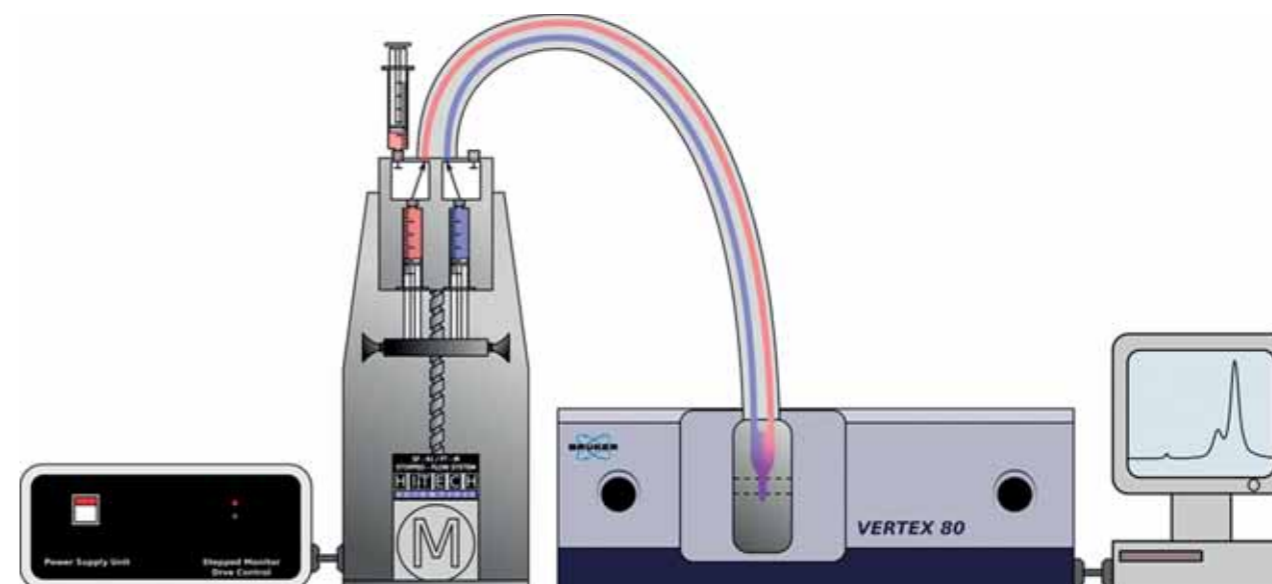
Darüber hinaus beschäftigt sich unsere Arbeitsgruppe „Physikalische und Theoretische Chemie“ mit der Untersuchung von Clustern, Flüssigkeiten und Grenzflächen. Mit einem geeigneten Methodenspektrum schlagen wir eine Brücke zwischen

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.

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



Experiment und Theorie. Dabei stehen der IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie quantenchemische Rechnungen, CPMD-Simulationen und klassische Molekulardynamische Simulationen gegenüber. Dieses Methoden-spektrum 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, Wasserstoffbrückennetzwerke, Hydratation von Ionen, organischen und biologischen Molekülen, hydrophobe Effekte, der Einfluss von Temperatur, Druck und Additiven auf das Aggregationsverhalten organischer Moleküle und auf die Struktur von Biomolekülen. Hauptziel ist die Vorhersage makroskopischer Eigenschaften auf Grundlage molekularer Wechselwirkungen.



Projekte in 2013/14

Neue Katalysatoren in der Hydroformylierung

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

Photokatalytische Wasserspaltung mit Sonnenlicht: „Light2Hydrogen“

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

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

Projects in 2013/14

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 and utilization of renewable energy sources is essential for the future. The use of solar energy must play a pivotal role. Great potential, to make this energy usable, lies in the photocatalytic water splitting to hydrogen and oxygen (project 'Light2Hydrogen'). In the department 'Applied homogenous catalysis' (Prof. Dr. Beller,

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. Auch die Freisetzung von Wasserstoff aus Ameisensäure ist eine interessante Reaktion, die mit Hilfe der IR-Spektroskopie und berechneten Schwingungsfrequenzen besser verstanden werden konnte.

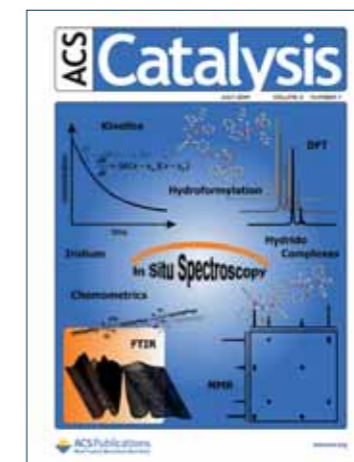
Stopped-Flow Rapid Scan Infrarot-Spektroskopie neu

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.

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. Another interesting reaction is the dehydration of formic acid, which can better understood due to IR spectroscopic and quantum chemical methods.

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.



Literatur

- [1] K. Fumino, P. Stange, V. Fossog, R. Hempelmann, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2013**, 12667-12670; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12439-12442.
- [2] P. Stange, K. Fumino, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3064-68; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2990-94.
- [3] K. Fumino, V. Fossog, K. Wittler, R. Hempelmann, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2425-2429; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2368-2372.
- [4] D. Paschek, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 11888-11890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 11699-11701.
- [5] D. Mellmann, E. Barsch, M. Bauer, K. Grabow, A. Boddien, A. Kammer, P. Sponholz, U. Bentrup, R. Jackstell, H. Junge, G. Laurency, R. Ludwig, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 13589-13602.
- [6] K. Fumino, S. Reimann, R. Ludwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 40, 21903-21929.
- [7] V. N. Emelyanenko, G. Boeck, S. P. Verevkin, R. Ludwig, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 11640-11645.
- [8] Christoph Kubis, Mathias Sawall, Axel Block, Klaus Neymeyr, Ralf Ludwig, Armin Börner, Detlef Selent, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 11921-11931.
- [9] S. Fischer, D. Hollmann, S. Tschierlei, M. Karnahl, N. Rockstroh, E. Barsch, P. Schwarzbach, S.-P. Luo, H. Junge, M. Beller, S. Lochbrunner, R. Ludwig, A. Brückner, *ACS Catalysis* **2014**, 4, 1845-1849.
- [10] C. Kubis, W. Baumann, E. Barsch, D. Selent, M. Sawall, R. Ludwig, D. Hess, R. Franke, A. Börner, *ACS Catalysis* **2014**, 4, 2097-2108.



Servicebereich Analytik Analytical Services



PD Dr. Wolfgang Baumann

Bereichsleiter

Tel.: +49 381 1281-201

Fax: +49 381 1281-51201

wolfgang.baumann@catalysis.de



Aufgaben

Der Servicebereich 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.

Der Schwerpunkt dieser Modernisierungsmaßnahmen lag in den Berichtsjahren bei der Chromatographie. Eine HPLC-Anlage konnte ersetzt werden, eine HPLC-MS-Kopplung und eine GC-MS-Kopplung wurden neu beschafft. Die beiden letztgenannten Kopplungstechniken sind sehr stark nachgefragte Methoden in der organisch-chemischen Routineanalytik und für die Arbeit in den präparativen Laboratorien sehr hilfreich. Als neue Methode konnte die Kapillarelektrophorese etabliert werden.

Weiterhin konnte ein neues Röntgen-Pulverdiffraktometer, als Ersatz für einen jahrzehntealten Vorgänger, installiert werden. Dieses Gerät soll künftig auch für *in situ*-Experimente eingesetzt und dazu mit einer Regelstrecke zur kontrollierten Versorgung mit Reaktiv- und Inertgasen ausgerüstet werden.

Solche *in-situ*-Messungen an arbeitenden Katalysatorsystemen, insbesondere mit Röntgen- und mit NMR-Methoden, erfordern vielfach methodische Entwicklungen, die über eine reine Dienstleistung hinausgehen, und werden nicht nur hausintern, sondern auch bei industriellen Kooperationspartnern nachgefragt. Die vorhandene Anlage zur Durchführung der NMR-Spektroskopie mit reagierenden Gasen unter Druck konnte im Rahmen einer Industriekooperation ausgebaut und mit zusätzlicher Sicherheitstechnik versehen werden. Es können jetzt reagierende Systeme bis zu einem Druck von 80 bar untersucht werden.

Derartige Methodenentwicklungen und die Beteiligung der Analytik-Wissenschaftler an der Auswertung und Interpretation der Messergebnisse (die bei Röntgenmethoden und Mikrosko-

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 adaptation 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.

The latest focus of modernisation pointed to chromatographic equipment. We replaced one of our HPLC devices and installed new HPLC-MS and GC-MS systems. Particularly the latter two, the 'hyphenated' methods, are very important for analytical support of preparative organic chemistry, so there is a strong demand for such measurements. Capillary electrophoresis, a new method in our department, was successfully established.

*Furthermore, a new X-ray powder diffractometer was installed, which replaced an outdated one. We intend to use it also for *in situ* experiments, observation of the working catalyst under reaction conditions, therefore it shall be equipped with a reaction chamber (oven) and a controlled supply for reactive and inert gases.*

*Such *in situ* measurements are special requirements to our work, often surpassing mere service, and are performed chiefly by X-ray diffraction or NMR methods. This kind of research is also requested by and done together with industrial cooperation partners. For instance, NMR under pressurized and reacting gases is now possible up to 80 bar, and so we had to take care of additional safety precautions. The respective installation was upgraded within the frame of an external cooperation.*

Development of methods and participation of Analytics scientists in evaluation and interpretation of experimental results, which is almost indispensable for the X-ray and microscopy techniques, have a perceptible impact on the publication activity of LIKAT. Transmission electron microscopy with Cs correction, which was established during the last years, may serve as an illustrative ex-

pie fast unumgänglich ist) schlagen sich in der Publikationstätigkeit des Instituts nieder. Dies sei am konkreten Beispiel der Cs-korrigierten Transmissionselektronenmikroskopie (in den letzten Jahren etabliert) gezeigt, die einen entscheidenden Schub zum Erkenntnisgewinn bei nanostrukturierten Katalysatorsystemen gebracht hat. So ist es jetzt möglich, Strukturen kleiner als 1.5 nm bis hin zu Einzelatomen bei geträgerten Katalysatoren nachzuweisen, die durch konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie nicht abgebildet werden können:

- Bei kolloidalen Edelmetallen, die als Starter für die Präparation geträgerter Katalysatoren benutzt werden, ist es möglich, Ergebnisse aus XRD, Röntgenkleinwinkelstreuung und TEM sinnvoll zu kombinieren (B. Siyo, M. Schneider, M.-M. Pohl, P. Langer, N. Steinfeldt *CATAL. LETT.* **2014**, 144, 498-506).
- In einer Langzeitstudie über 1 Jahr gelang es, an geträgerten Goldkatalysatoren den Einfluß der Probenlagerung und die damit verbundenen morphologischen Änderungen auf die Aktivität nachzuweisen und abzubilden (A. Kulik, A. Martin, M.-M. Pohl, Ch. Fischer, A. Köckritz *GREEN CHEM.* **2014**, 16, 1799-1806).
- In einer Zusammenarbeit mit der Uni Bochum, Prof. Grünert, konnte an Hand von hochauflösenden STEM-Untersuchungen gezeigt werden, dass sub-nm-Goldstrukturen und die Ablagerung von Gold-Einzelatomen auf der Trägeroberfläche bei der CO Oxidation temperaturabhängig unterschiedlich auftreten (W. Grünert, D. Großmann, H. Noei, M.-M. Pohl, I. Sinev, A. De Toni, Y. Wang, M. Muhler, *ANGEW. CHEM. INT. ED.* **2014**, 53, 3245-3249).
- Bei manchen Problemen ist allerdings ein Erfolg nur in Kombination mit anderen festkörperanalytischen Methoden zu erreichen, z. B. beim Nachweis leichter Elemente (F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, G. Wienhoefer, M.-M. Pohl, J. Radnik, A. E. Surkus, J. Rabeah, K. Junge, H. Junge, M. Niel-

ample. This technique now enables us to observe structural features in the range of 1.5 nm to single atoms which was formerly impossible. A significant increase in understanding of nano-structured supported catalyst systems is achievable, as indicated by the following examples:

- *Noble metals in colloidal dispersion are used as starters for preparation of supported catalysts. Results of XRD (wide-angle and small-angle) and TEM experiments on such systems can now be combined to a meaningful piece of knowledge (B. Siyo, M. Schneider, M.-M. Pohl, P. Langer, N. Steinfeldt, *CATAL. LETT.* **2014**, 144, 498-506).*
- *Morphological changes and the related effects on catalytic activity that occur during long-term storage of catalyst materials (particularly supported gold catalysts, over a period of one year) were proven and visualized (A. Kulik, A. Martin, M.-M. Pohl, Ch. Fischer, A. Köckritz, *GREEN CHEM.* **2014**, 16, 1799-1806).*
- *High-resolution STEM investigations revealed the appearance of sub-nm structures and deposition of single gold atoms on the catalyst support depending on experimental conditions when oxidizing CO at different temperatures (in cooperation with the University of Bochum, Prof. Grünert: W. Grünert, D. Großmann, H. Noei, M.-M. Pohl, I. Sinev, A. De Toni, Y. Wang, M. Muhler, *ANGEW. CHEM. INT. ED.* **2014**, 53, 3245-3249).*
- *Certain problems, however, require a clever combination of several analytical methods, for instance the detection of 'light' elements as C or N on layer-structured or 'core-shell' metal particles (F. A. Westerhaus, R. V. Jagadeesh, G. Wienhoefer, M.-M. Pohl, J. Radnik, A. E. Surkus, J. Rabeah, K. Junge, H. Junge, M. Nielsen, A. Brueckner, M. Beller *NATURE CHEMISTRY* **2013**, 5, 537-543; R. V. Jagadeesh, A. E. Surkus, H. Junge, M.-M. Pohl, J. Radnik, J. Rabeah, H. Huan, V. Schuenemann, A. Brueckner, M. Beller *SCIENCE* **2013**, 342, 1073-1076).*

sen, A. Brueckner, M. Beller, *NATURE CHEMISTRY* **2013**, 5, 537-543; R. V. Jagadeesh, A. E. Surkus, H. Junge, M.-M. Pohl, J. Radnik, J. Rabeah, H. Huan, V. Schuenemann, A. Brueckner, M. Beller *SCIENCE* **2013**, 342, 1073-1076).

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 Servicebereich 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)
- Infrarot-Spektroskopie (IR)
- Ultraviolett-Spektroskopie (UV-Vis)
- Circular dichroismus-Spektroskopie (CD/ORD)
- Element-Analytik (AAS, ICP-OES, RFA, Verbrennungsanalyse, Titration und Photometrie einschl. Aufschlußmethoden)
- Photoelektron-Spektroskopie (ESCA, XPS und UPS)
- Elektronenmikroskopie (TEM/STEM)
- Oberflächenbestimmung nach BET
- Kapillar-Elektrophorese (CE)

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)
- Infrared Spectroscopy (IR)
- Ultraviolet Spectroscopy (UV-Vis)
- Circular dichroism Spectroscopy (CD/ORD)
- Elemental Analysis (AAS, ICP-OES, RFA, combustion analysis, titration and photometry, sample pre-treatment/digestion)
- Photoelectron Spectroscopy (ESCA, XPS and UPS)
- Electron Microscopy (TEM/STEM)
- Active Surface according to BET
- Capillary Electrophoresis (CE)





Publikationen 2013

- 1.** Alberico E, Sponholz P, Cordes C, Nielsen M, Drexler H-J, Baumann W, Junge H, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 14162-14166. Selective Hydrogen Production from Methanol with a Defined Iron Pincer Catalyst under Mild Conditions.
- 2.** Boddien A, Gaertner F, Nielsen M, Losse S, Junge H in *Comprehensive Inorganic Chemistry II* edited by Reedijk J and Poeppelemer K, Elsevier, Oxford, **2013**, 6, 587-603. Hydrogen Generation from Formic Acid and Alcohols.
- 3.** Bornschein C, Werkmeister S, Junge K, **Beller M** *NEW JOURNAL OF CHEMISTRY* **2013**, *37*, 2061-2065. TBAF-catalyzed hydrosilylation for the reduction of aromatic nitriles.
- 4.** Dumrath A, Luebbe C, Beller M in *Palladium-Catalyzed Coupling Reactions* edited by Molár Á, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2013**, 445-489. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions – Industrial Applications.
- 5.** Eisenloeffel C, Schmoehle AC, Pews-Davtyan A, Brennfuehrer A, Kuznetsov SA, Huebner R, Frech S, Schult C, Junghans C, Beller M, Rols A, **Frech MJ** *BIOCHEMICAL PHARMACOLOGY* **2013**, *85*, 763-771. Interference of a Novel Indolylmaleimide with Microtubules Induces Mitotic Arrest and Apoptosis in Human Progenitor and Cancer Cells.
- 6.** **Enthaler S, Junge H, Fischer A**, Kammer A, Krackl S, Epping JD *POLYMER CHEMISTRY* **2013**, *4*, 2741-2746. Dual functionality of formamidine polymers, as ligands and as bases, in ruthenium-catalysed hydrogen evolution from formic acid.
- 7.** Fang X, Zhang M, Jackstell R, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 4645-4649. Selective Palladium-Catalyzed Hydroformylation of Alkynes to α,β -Unsaturated Aldehydes.
- 8.** Fang X, Jackstell R, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 14089-14093. Selective Palladium-Catalyzed Aminocarbonylation of Olefins with Aromatic Amines and Nitroarenes.
- 9.** Fleischer I, Dyballa KM, Jennerjahn R, Jackstell R, Franke R, Spannenberg A, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 2949-2953. From Olefins to Alcohols: Efficient and Regioselective Ruthenium-Catalyzed Domino Hydroformylation/Reduction Sequence.
- 10.** Fleischer I, Jennerjahn R, Cozzola D, Jackstell R, Franke R, **Beller M** *CHEMUSUSCHEM* **2013**, *6*, 417-420. A Unique Palladium Catalyst for Efficient and Selective Alkoxy carbonylation of Olefins with Formates.
- 11.** Fleischer I, Wu LP, Profir I, Jackstell R, Franke R, **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL* **2013**, *19*, 10589-10594. Towards the Development of a Selective Ruthenium-Catalyzed Hydroformylation of Olefins.
- 12.** Fleischer S, Zhou S, Werkmeister S, Junge K, **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL* **2013**, *19*, 4997-5003. Cooperative Iron-Bronsted Acid Catalysis: Enantioselective Hydrogenation of Quinoxalines and 2H-1,4-Benzoxazines.
- 13.** Fleischer S, Zhou S, Junge K, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 5120-5124. General and Highly Efficient Iron-Catalyzed Hydrogenation of Aldehydes, Ketones, and α,β -Unsaturated Aldehydes.
- 14.** Gao R, Cao D-B, Liu S, Yang Y, Li Y-W, Wang J, **Jiao H** *APPLIED CATALYSIS A: GENERAL* **2013**, *468*, 370-383. Density functional theory study into H_2O dissociative adsorption on the $Fe_3C_2(0\ 1\ 0)$ surface.
- 15.** Gowrisankar S, Federsel C, Neumann H, Ziebart C, Jackstell R, Spannenberg A, **Beller M** *CHEMUSUSCHEM* **2013**, *6*, 85-91. Synthesis of Stable Phosphonate Ligands and their Use in Ru-Catalyzed Hydrogenations of Bicarbonate and Related Substrates.
- 16.** Gowrisankar S, Neumann H, Goerdes D, Thurow K, Jiao H, **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL* **2013**, *19*, 15979-15984. A Convenient and Selective Palladium-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols.
- 17.** Guo CH, Wu HS, Hapke M, **Jiao H** *JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY* **2013**, *748*, 29-35. Theoretical Studies on Acetylene Cyclotrimerization into Benzene Catalyzed by Cplr Fragment.
- 18.** Jagadeesh RV, Junge H, Pohl MM, Radnik J, Brueckner A, **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2013**, *135*, 10776-10782. Selective Oxidation of Alcohols to Esters Using Heterogeneous $Co_3O_4-Ni@C$ Catalysts under mild Conditions.
- 19.** Jagadeesh RV, Surkus AE, Junge H, Pohl MM, Radnik J, Rabeah J, Huan H, Schuenemann V, Brueckner A, **Beller M** *SCIENCE* **2013**, *342*, 1073-1076. Nanoscale Fe_2O_3 -Based Catalysts for Selective Hydrogenation of Nitroarenes to Anilines.
- 20.** Junge K, Wendt B, Zhou S, **Beller M** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY* **2013**, 2061-2065. Iron-Catalyzed Reduction of Carboxylic Esters to Alcohols.
- 21.** Kelsen V, Wendt B, Werkmeister S, Junge K, **Beller M**, Chaudret B *CHEMCOMM* **2013**, *49*, 3416-3418. The Use of Ultrasmall Iron(0)Nanoparticles as Catalysts for the Selective Hydrogenation of Unsaturated C-C Bonds.
- 22.** Li Y, Molina de La Torre JA, Grabow K, Bentrup U, Junge K, Zhou S, Brueckner A, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 11577-11580. Selective Reduction of Amides to Amines by Boronic Acid Catalyzed Hydrosilylation.
- 23.** Li Y, Junge K, **Beller M** *CHEMCATCHEM* **2013**, *5*, 1072-1074. Improving the Efficiency of the Hydrogenation of Carbonates and Carbon Dioxide to Methanol.
- 24.** Li Y, Sorribes I, Yan T, Junge K, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 12156-12160. Selective Methylation of Amines with Carbon Dioxide and H_2 .
- 25.** Li Y, Wu LP, Neumann H, **Beller M** *CHEMCOMM* **2013**, *49*, 2628-2630. Copper-Catalyzed Trifluoromethylation of Aryl- and Vinylboronic Acids with Generation of CF_3 -Radicals.
- 26.** Li Y, Fang X, Junge K, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 9568-9571. A General Catalytic Methylation of Amines Using Carbon Dioxide.
- 27.** Li YN, Wang SG, Wang T Gao R, Geng CY, Li YW, Wang JG, **Jiao H** *CHEMPHYSICHEM* **2013**, *14*, 1182-1189. Energies and Spin States of $FeSO^-$, FeS_2O^- , $Fe_3S_2O^-$, $Fe_3S_4O^-$, and $Fe_4S_4O^-$ Clusters.
- 28.** Li Q, Li YN, Wang T; Wang SG, Huo CF, Li YW, Wang JG, **Jiao H** *CHEMPHYSICHEM* **2013**, *14*, 1573-1576. Electronic Structures and Energies of $Fe_n(CO)_n$ ($n=0-9$).
- 29.** Liu Q, Jackstell R, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 13871-13873. Oxidative Catalytic Coupling Reactions: Selective Formation of C-C and C-X Bonds Using Radical Processes.
- 30.** Liu Q, Wu L, Jiao H, Fang X, Jackstell R, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 8064-8068. Domino Catalysis: Palladium-Catalyzed Carbonylation of Allylic Alcohols to β,γ -Unsaturated Esters.
- 31.** Lu LQ, Li Y, Junge K, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 8382-8386. Iron-Catalyzed Hydrogenation for the In Situ Regeneration of an NAD(P)H Model: Biomimetic Reduction of α -Keto/ α -Iminoesters.
- 32.** Luo SP, Mejia E, Friedrich A, Pazidis A, Junge H, Surkus AE, Jackstell R, Denurra S, Gladiali S, Lochbrunner S, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 419 - 423. Photocatalytic Water Reduction with Copper-Based Photosensitizers: A Noble-Metal-Free System.
- 33.** Luo Q, Beller M, **Jiao H** *JOURNAL OF THEORETICAL & COMPUTATIONAL CHEMISTRY* **2013**, *12*, 1330001-1330028. Formic Acid Dehydrogenation on Surfaces – A Review of Computational Aspect.
- 34.** Luo Q, Wang T, Beller M, **Jiao H** *JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL* **2013**, *379*, 169-177. Hydrogen generation from formic acid decomposition on $Ni(2\ 1\ 1), Pd(2\ 1\ 1)$ and $Pt(2\ 1\ 1)$.
- 35.** Luo Q, Wang T, Beller M, **Jiao H** *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C* **2013**, *117*, 12715-12724. Acrolein Hydrogenation on $Ni(111)$.
- 36.** Manca G, Mellone I, Bertini F, **Peruzzini M**, Rosi L, Mellmann D, Junge H, **Beller M**, Ienco A, **Gonsalvi L** *ORGANOMETALLICS* **2013**, *32*, 7053-7064. Inner- versus Outer-Sphere Ru-Catalyzed Formic Acid Dehydrogenation: A Computational Study.
- 37.** Mejia E, Luo SP, Karnahl M, Friedrich A, Tschierlei S, Surkus AE, Junge H, Gladiali S, Lochbrunner S, **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL* **2013**, *19*, 15972-15978. A Noble-Metal-Free System for Photocatalytic Hydrogen Production from Water.
- 38.** Mellone I, **Peruzzini M**, Rosi L, Mellmann D, Junge H, Beller M, **Gonsalvi L** *DALTON TRANSACTION* **2013**, *42*, 2495-2501. Formic Acid Dehydrogenation Catalysed by Ruthenium Complexes bearing the Tripodal Ligands Triphos and Np_3 .
- 39.** Nielsen M, Alberico E, Baumann W, Drexler HJ, Junge H, Gladiali S, **Beller M** *NATURE* **2013**, *495*, 85-89. Low-Temperature Aqueous-Phase Methanol Dehydrogenation to Hydrogen and Carbon Dioxide.
- 40.** Pospech J, Fleischer I, Franke R, Buchholz S, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 2852-2872. Alternative Metals for Homogeneous Catalyzed Hydroformylation Reactions.
- 41.** Prat I, Font D, Company A, Junge K, Ribas X, **Beller M**, **Costas M** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS* **2013**, *355*, 947-956. $Fe(PyTACN)$ -Catalyzed cis-Dihydroxylation of Olefins with Hydrogen Peroxide.
- 42.** Schareina T, Beller M in *COPPER-MEDIATED CROSS-COUPLING REACTIONS* edited by Evano G and Blanchard N, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2013**, 313-334. Copper-Catalyzed Cyanations of Aryl Halides and Related Compounds.
- 43.** Schmoele A-C, Huebner R, Beller M, Rols A, **Frech MJ** *CURRENT PHARMACEUTICAL BIOTECHNOLOGY*, **2013**, *14*, 36-45. Small molecules in stem cell research.
- 44.** Schoch R, Desens W, **Werner T, Bauer M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL* **2013**, *19*, 15816-15821. X-ray Spectroscopic Verification of the Active Species in Iron-Catalyzed Cross-Coupling Reactions.
- 45.** Schranck J, Tlili A, Alsabeh PG, Neumann H, **Stradiotto M, Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL* **2013**, *19*, 12624-12628. Palladium-Catalyzed Carbonylative α -Arylation of Acetone and Acetophenones to 1,3-Diketones.
- 46.** Schranck J, Tlili A, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 7642-7644. More Sustainable Formation of C-N and C-C Bonds for the Synthesis of N-Heterocycles.
- 47.** Schranck J, Wu XF, Tlili A, Neumann H, **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL* **2013**, *19*, 12959 – 12964. A Novel Double Carbonylation Reaction of Aryl Halides: Selective Synthesis of 5-Arylfuranones.
- 48.** Sponholz P, Mellmann D, Junge H, **Beller M** *CHEMUSUSCHEM* **2013**, *6*, 1172-1176. Towards a Practical Setup for Hydrogen Production from Formic Acid.
- 49.** Tlili A, Schranck J, Pospech J, Neumann H, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 6293-6297. Ruthenium-Catalyzed Carbonylative C-C Coupling in Water by Directed C-H Bond Activation.
- 50.** Tlili A, Billard T *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 6818-6819. Formation of C-SCF₃ Bonds through Direct Trifluoromethylthiolation.
- 51.** Yu X, Li Y, Li YW, Wang JG, **Jiao H** *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C* **2013**, *117*, 7648-7655. DFT+U Study of Molecular and Dissociative Water Adsorptions on the $Fe_3O_4(110)$ Surface.
- 52.** Walter A, Surkus AE, Fledsig GU *ANALYTICAL & BIOANALYTICAL CHEMISTRY* **2013**, *405*, 3907-3911. Hybridization Detection of Enzyme-Labeled DNA at Electrically Heated Electrodes.
- 53.** Werkmeister S, Bornschein C, Junge K, **Beller M** *CHEMISTRY- A EUROPEAN JOURNAL* **2013**, *19*, 4437-4440. Selective Ruthenium-Catalyzed Transfer Hydrogenations of Nitriles to Amines with 2-Butanol.
- 54.** Werkmeister S, Bornschein C, Junge K, **Beller M** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY* **2013**, 3671-3674. Ruthenium-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Nitriles: Reduction and Subsequent N-Monoalkylation to Secondary Amines.
- 55.** Westerhaus FA, Jagadeesh RV, Wienhoefer G, Pohl MM, Radnik J, Surkus AE, Rabeah J, Junge K, Junge H, Nielsen M, Brueckner A, **Beller M** *NATURE CHEMISTRY* **2013**, *5*, 537-543. Heterogenized Cobalt Oxide Catalysts for Nitroarene Reduction by Pyrolysis of Molecularly Defined Complexes.
- 56.** Westerhaus FA, Wendt B, Dumrath A, Wienhoefer G, Junge K, **Beller M** *CHEMUSUSCHEM* **2013**, *6*, 1001-1005. Ruthenium Catalysts for Hydrogenation of Aromatic and Aliphatic Esters: Make Use of Bidentate Carbene Ligands.
- 57.** Wienhoefer G, Baseda-Krueger M, Ziebart C, Westerhaus FA, Baumann W, Jackstell R, Junge K, **Beller M** *CHEMICAL COMMUNICATIONS* **2013**, *49*, 9089-9091. Hydrogenation of Nitroarenes Using Defined Iron-Phosphine Catalysts.
- 58.** Wienhoefer G, Westerhaus FA, Junge K, **Beller M** *JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY* **2013**, *744*, 156-159. Fast and Selective Iron-Catalyzed Transfer Hydrogenations of Aldehydes.
- 59.** Wienhoefer G, Westerhaus FA, Junge K, Ludwig R, **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL* **2013**, *19*, 7701-7707. A Molecularly Defined Iron-Catalyst for the Selective Hydrogenation of α, β -Unsaturated Aldehydes.
- 60.** Wu H, Guo C, Jianfeng J, Rosenthal U, **Jiao H** *CHEMPHYSICHEM* **2013**, *14*, 3902-3905. Strain-Free [N]Ferrocenylenes and Cylo[10]ferrocenylenes.
- 61.** Wu LP, Fleischer I, Jackstell R, **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2013**, *135*, 3989-3996. Efficient and Regioselective Ruthenium-Catalyzed Hydroaminomethylation of Olefins.
- 62.** Wu LP, Fleischer I, Jackstell R, Franke R, **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2013**, *135*, 14306-14312. Ruthenium-Catalyzed Hydroformylation/Reduction of Olefins to Alcohols: Extending the Scope to Internal Alkenes.
- 63.** **Wu XF**, He L, Neumann H, **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL* **2013**, *19*, 12635-12638 . Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Quinoxalinones from 2-Aminobenzamide and Aryl Bromides.
- 64.** **Wu XF**, Neumann H, **Beller M** *CHEMICAL REVIEWS* **2013**, *113*, 1-35. Synthesis of Heterocycles via Palladium-Catalyzed Carbonylations.
- 65.** **Wu XF**, Neumann H, **Beller M** *CHEMUSUSCHEM* **2013**, *6*, 229-241. Palladium-Catalyzed Oxidative Carbonylation Reactions.
- 66.** **Wu XF**, Neumann H, Neumann S, **Beller M** *TETRAHEDRON LETTERS* **2013**, *54*, 3040-3042. Sequential One-Pot Synthesis of Benzoxazoles from Aryl Bromides: Successive Palladium- and Copper-Catalyzed Reactions.
- 67.** **Wu XF**, Oschatz S, Sharif M, Flader A, Krey L, Beller M, **Langer P** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS* **2013**, *355*, 3581-3585. Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Phthalimides from 1,2-Dibromoarenes with Molybdenum Hexacarbonyl as Carbon Monoxide Source.
- 68.** **Wu XF**, Petrosyan A, Ghochikyan TV, Saghyan AS, **Langer P** *TETRAHEDRON LETTERS* **2013**, *54*, 3158-3159. Metal-Free Oxidation of Benzyl Amines to Imines.
- 69.** **Wu XF**, Sharif M, Feng JB, Neumann H, Pews-Davtyan A, Langer P, **Beller M** *GREEN CHEMISTRY* **2013**, *15*, 1956-1961. A general and practical oxidation of alcohols to primary amides under metal-free conditions.
- 70.** **Wu XF**, Sharif M, Pews-Davtyan, Langer P, Ayub K, **Beller M** *EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY* **2013**, 2783-2787. The First Zn^{II} -Catalyzed Oxidative Amidation of Benzyl Alcohols with Amines under Solvent-Free Conditions.
- 71.** **Wu XF**, Sharif M, Shoaib K, Neumann H, Pews-Davtyan A, Langer P, Beller M *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL* **2013**, *19*, 6230-6233. A Convenient Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of 2-Amino-Benzoxazinones from 2-Bromoanilines and Isocyanates.
- 72.** **Wu XF**, Wu LP, Jackstell R, Neumann H, **Beller M** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL* **2013**, *19*, 12245-12248. A General Palladium-Catalyzed Carbonylative Synthesis of Chromenones from Salicylic Aldehydes and Benzyl Chlorides.
- 73.** **Wu XF**, Zhang M, Jiao H, Neumann H, Beller M *ASIAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY* **2013**, *2*, 135-139. Palladium-Catalyzed Synthesis of Furans from Double Carbonylative Coupling of Aryl Halides with Terminal Alkynes.
- 74.** Zhang M, Fang XJ, Neumann H, **Beller M** *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **2013**, *135*, 11384-11388. General and Regioselective Synthesis of Pyrroles via Ruthenium-Catalyzed Multicomponent Reactions.
- 75.** Zhang M, Neumann H, **Beller M** *ANGEWANDTE CHEMIE – INTERNATIONAL EDITION* **2013**, *52*, 597-601. Selective Ruthenium-Catalyzed Three-Component Synthesis of Pyrroles.
- 76.** Zhang M, **Wu XF** *TETRAHEDRON LETTERS* **2013**, *54*, 1059-1062. Zinc(II)-catalyzed oxidative amidation of arylaldehydes with alkylamines under solvent-free conditions.
- 77.** Ziebart C, Jackstell R, **Beller M** *CHEMCATCHEM* **2013**, *5*, 3228-3231. Selective Catalytic Hydrogenation of Diethyl Oxalate and Related Esters.
- 78.** Baier H, Kelling A, Jackstell R, Holdt HJ *ZEITSCHRIFT FUER ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE* **2013**, *639*, 1731-1739. Rhodium(I) and Silver(I) Complexes of 4, 5-Dicyano-1, 3-dimesityl- and 4, 5-Dicyano-1, 3-dineopentylimidazol-2-ylidene.
- 79.** Baumann W, Spannenberg A, Pfeffer J, Haas T, Koeckritz A, Martin A, **Deutsch J** *CHEMISTRY – A EUROPEAN JOURNAL* **2013**, *19*, 17702-17706. Utilization of Common Ligands for the Ruthenium-Catalyzed Amination of Alcohols.
- 80.** Ben-Homeid A, Kalevaru VN, Radnik J, Luecke B, Martin A *DGMK-TAGUNGSBERICHT* **2013**, *2*, 235-242. Influence of Pd-Precursor on the Acetoxylation Activity of Pd-Sb/TiO₂ Catalysts.
- 81.** Madaan N, Gatla S, Kalevaru VN, Radnik J, Pohl MM, Luecke B, Brueckner A, **Martin A** *CHEMCATCHEM* **2013**, *5*, 185-191. The Impact of Reaction Pressure on the Catalytic Performance of the Pd-Sb/TiO₂ Catalyst in the Acetoxylation of Toluene into Benzyl Acetate.
- 82.** Martin A *CONFERENCE REPORT: III IBERO AMERICAN CONFERENCE ON SUPERCRITICAL FLUIDS* **2013**, T0-07. Catalytic Hydroprocessing in Supercritical Ethanol.
- 83.** Martin A, Armbruster U, Gandarias I, Arias PL *EUROPEAN JOURNAL OF LIPID SCIENCE & TECHNOLOGY* **2013**, *115*, 9-27. Glycerol Hydrogenolysis into Propanediols Using in Situ Generated Hydrogen – A Critical Review.
- 84.** **Mowbray DJ, Migani AP**, Walther G, Cardamone DM, Rubio A *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS* **2013**, *4*, 3006-3012. Gold and Methane: A Noble Combination for Delicate Oxidation.

231. Imran M, Iqbal I, Abilov ZA, **Langer P** *PHOSPHORUS, SULFUR, AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS* **2014**, 189, 255-262. Synthesis of Methyl 2-aryltio-5-aryldiazanylbenzoates by Formal [3+3]Cyclizations of 3-aryltio-1-silyloxy-1,3-butadienes with 2-aryldiazanyl-3-silyloxy-2-en-1-ones.

232. Khaddour Z, Akrawi OA, Suleiman AS, Patonay T, Villinger A, **Langer P** *TETRAHEDRON LETTERS* **2014**, 55, 4421-4423. Regioselective Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions of the bis(triflate) of 4,7-dihydroxycoumarin.

233. Kleebblatt D, Cordes CA, Lebrecht P, Hein M, Feist H, Matin A, Raza R, Iqbal J, Munshi O, Rahman Q, Villinger A, **Langer P** *RSC ADVANCES* **2014**, 4, 22828-22839. Synthesis and antiproliferative activity of N-glycosyl-3,3-diaryloxindoles.

234. Pfeiffer W-D, Ahlers K-D, Falodun A, Villinger A, **Langer P** *PHOSPHORUS, SULFUR, AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS* **2014**, 189, 324-332. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Arylated Selenoureas.

235. Pfeiffer W-D, Ahlers K-D, Saghyan AS, Villinger A, **Langer P** *HELVETICA CHIMICA ACTA* **2014**, 97, 76-87. Unexpected Ring Enlargement of 2-Hydroxy-2,3-dihydro-1,3-thiazoles to 1,3,4-Thiadiazines.

236. Pfeiffer W-D, Junghans D, Saghyan AS, **Langer P** *JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY* **2014**, 51, 1063-1067. Cyclization of 4-Phenylthiosemicarbazide with Phenacylbromide Revisited. Formation of 1,3,4-Thiadiazines and of Isomeric 1,3-Thiazoles.

237. Reimann S, Ehlers P, Petrosyan A, Kohse S, Spannenberg A, Surkus AE, Ghochikyan TV, Saghyan AS, Lochbrunner S, Kuehn O, Ludwig R, **Langer P** *ADVANCED SYNTHESIS & CATALYSIS* **2014**, 356, 1987-2008. Site Selective Synthesis of Pentaarylpyridines via Multiple Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions.

238. Saghyan AS, Simonyan HM, Petrosyan SG, Mkrtchyan AF, Khachatryan LV, Geolchanyan AV, Samvelyan MA, Ghochikyan TV, Kelzhanova N, Saginayev AT, **Langer P** *ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG B - A JOURNAL OF CHEMICAL SCIENCES* **2014**, 69, 451-460. Asymmetric synthesis of enantiomerically enriched α -amino acids containing 2-furyl- and 2-thienyl-1,2,4-triazoles in the side-chain.

239. Emel'yanenko VN, Boeck G, **Verevkin SP, Ludwig R** *CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL* **2014**, 20, 11640-11645. Volatile Times for the Very First Ionic Liquid: Understanding the Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Ethylammonium Nitrate.

240. Fischer S, Hollmann D, Tschierlei S, Karnahl M, Rockstroh N, Barsch E, Schwarzbach P, Luo S-P, Junge H, Beller M, Lochbrunner S, **Ludwig R, Brueckner A** *ACS CATALYSIS* **2014**, 4, 1845-1849. Death and Rebirth: Photocatalytic Hydrogen Production by a Self-Organizing Copper-Iron System.

241. Fumino K, Fossog V, Stange P, Wittler K, Polet W, Hempelmann R, **Ludwig R** *CHEMPHYSICHEM* **2014**, 15, 2604-2609. Ion Pairing in Protic Ionic Liquids Probed by Far-Infrared Spectroscopy: Effects of Solvent Polarity and Temperature.

242. Fumino K, **Ludwig R** *JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS* **2014**, 192, 94-102. Analyzing the interaction energies between cation and anion in ionic liquids: The subtle balance between Coulomb forces and hydrogen bonding.

243. Fumino K, Reimann S, **Ludwig R** *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS* **2014**, 16, 21903-21929. Probing molecular interaction in ionic liquids by low frequency spectroscopy: Coulomb energy, hydrogen bonding and dispersion forces.

244. Herold E, Strauch M, Michalik D, Appelhagen A, **Ludwig R** *CHEMPHYSICHEM* **2014**, 15, 3040-3048. Dynamics of Methanol in Ionic Liquids: Validity of the Stokes-Einstein and Stokes-Einstein-Debye Relations.

245. Maria, Hanif M, Mahmood T, Ludwig R, **Ayub K** *JOURNAL OF MOLECULAR MODELING* **2014**, 20, 1-8. Aromaticity of azines through dyotropic double hydrogen transfer reaction.

246. Paschek D, **Ludwig R** *ANGEWANDTE CHEMIE - INTERNATIONAL EDITION* **2014**, 53, 11699-11701. Advancing into Water's 'No Man's Land': Two Liquid States?

247. Strauch M, Roth C, Kubatzki F, **Ludwig R** *CHEMPHYSICHEM* **2014**, 15, 265-270. Formation of 'Quasi' Contact or Solvent-separated Ion Pairs in the Local Environment of Probe Molecules Dissolved in Ionic Liquids.

248. Baumann W, Michalik D, Reiss F, **Schulz A, Villinger A** *ANGEWANDTE CHEMIE - INTERNATIONAL EDITION* **2014**, 53, 3250-3253. Isolation of a Labile Homoleptic Diazenium Cation.

249. Bendle M, Kuzora R, **Manners I, Rupa P, Schulz A, Villinger A** *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY* **2014**, 2014, 1735-1744. Synthesis and Oligomerization of Cyclodiphosphazene Adducts.

250. Blankschein B, **Schulz A, Villinger A, Wustrack R** *CHEMPLUSCHEM* **2014**, 79, 973-984. Silver Coordination Polymers Based on p-Cyanophenylsilanes as Ligands.

251. Bresien J, Hering C, **Schulz A, Villinger A** *CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL* **2014**, 20, 12607-12615. Dimers and Trimers of Diphosphenes: A Wealth of Cyclo-Phosphanes.

252. Choina J, Fischer C, Flechsig GU, **Kosslick H, Tuan VA, Tuyen ND, Tuyen NA, Schulz A** *JOURNAL OF PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY A: CHEMISTRY* **2014**, 274, 108-116. Photocatalytic properties of Zr-doped titania in the degradation of the pharmaceutical ibuprofen.

253. Harloff J, Karsch M, Lund H, **Schulz A, Villinger A** *ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE* **2014**, 640, 1330-1341. Coordination Networks Based on Nitrile-Functionalized Borate Anions.

254. Harloff J, Karsch M, **Schulz A, Villinger A** *EUROPEAN JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY* **2014**, 2014, 896-907. Nitrile-Rich Borate Anions - Application in Ionic Liquids.

255. Hering C, Hertrich M, **Schulz A, Villinger A** *INORGANIC CHEMISTRY* **2014**, 53, 3880-3892. Azidophosphonium Cations: Versatile Reagents in Inorganic Synthesis.

256. Hering C, **Schulz A, Villinger A** *CHEMICAL SCIENCE* **2014**, 5, 1064-1073. Diatomic PN - trapped in a cyclo-tetraphosphazene.

257. Hering C, von Langermann J, **Schulz A** *ANGEWANDTE CHEMIE - INTERNATIONAL EDITION* **2014**, 53, 8282-8284. The Elusive Cyanoforate: An Unusual Cyanide Shuttle.

258. Hinz A, Kuzora R, Rosenthal U, **Schulz A, Villinger A** *CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL* **2014**, 20, 14659-14673. Activation of Small Molecules by Phosphorus Biradicaloids.

259. Hinz A, **Schulz A, Seidel WW, Villinger A** *INORGANIC CHEMISTRY* **2014**, 53, 11682-11690. A New Class of Azadipnictiridines Generated by an Unusual Rearrangement Reaction.

260. Hinz A, **Schulz A, Villinger A** *CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL* **2014**, 20, 3913-3916. New P-N Cage Compounds Generated by Small-Molecule Activation.

261. Labbow R, Reiß F, **Schulz A, Villinger A** *ORGANOMETALLICS* **2014**, 33, 3223-3226. Synthesis of the First Persilylated Ammonium Ion, [(Me₃Si)₃NSi(H)Me₂]⁺, by Silylium-Catalyzed Methyl/Hydrogen Exchange Reactions.

262. Lund H, Harloff J, **Schulz A, Villinger A** *ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE* **2014**, 640, 1971-1982. [B(O-C₂H₄-CN)]₂-based Silver and Copper Coordination Polymers.

263. Reiß F, **Schulz A, Villinger A** *CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL* **2014**, 20, 11800-11811. Synthesis, Structure, and Reactivity of Diazene Adducts: Isolation of iso-Diazene Stabilized as a Borane Adduct.

264. **Schulz A** *ZEITSCHRIFT FÜR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE* **2014**, 640, 2183-2192. On The Steric Hindrance of Bulky Substituents - Determination of Their Cone Angles.

265. **Schulz A, Villinger A, Westenkirchner A** *INORGANIC CHEMISTRY* **2014**, 53, 3183-3193. The Reactivity of Silylated Amino(dichloro)phosphanes in the Presence of Silver Salts.

266. **Gruenert W, Großmann D, Noei H, Pohl M-M, Sinev I, De Toni A, Wang Y, Muhler M** *ANGEWANDTE CHEMIE - INTERNATIONAL EDITION* **2014**, 53, 3245-3249. Low-Temperature Oxidation of Carbon Monoxide with Gold(III) Ions Supported on Titanium Oxide.

267. **Gruenert W, Großmann D, Noei H, Pohl M-M, Sinev I, De Toni A, Wang Y, Muhler M** *CHEMIE INGENIEUR TECHNIK* **2014**, 86, 1883-1889. How Different Characterization Techniques Elucidate the Nature of the Gold Species in a Polycrystalline Au/TiO₂ Catalyst.

268. **Kruth A, Peglow S, Quade A, Pohl M-M, Foest R, Bruesser V, and Weltmann K-D** *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C* **2014**, 118, 25234-25244. Structural and Photoelectrochemical Properties of DC Magnetron-Sputtered TiO₂ Layers on FTO.

269. Nasr ABAA, Sinev I, Pohl M-M, Gruenert W, **Bron M** *ACS CATALYSIS* **2014**, 2449-2462. Rapid Microwave-Assisted Polyol Reduction for the Preparation of Highly Active PtNi/CNT Electrocatalysts for Methanol Oxidation.

270. Wu X-F in *SCIENCE OF SYNTHESIS KNOWLEDGE UPDATES*, edited by Krause N, Thieme Chemistry, **2014**, 1, 255-350. Organometallic Complexes of Zinc - Zinc-Catalyzed Organic Transformations.

271. Wu X-F, Barnard CFJ in *NEW TRENDS IN CROSS-COUPLING: THEORY AND APPLICATIONS*, edited by Colacot T, The Royal Society of Chemistry, **2014**, Chapter 10, 479-520. Palladium-Catalyzed Carbonylative Coupling and C-H Activation.

272. Alshammari A, Koeckritz A, Kalevaru VN, Bagabas A, Alromae A, Martin A *INT. J. CURR.RES.CHEM.PHARMA.SCI.* **2014**, 1(9), 25-34. Application of supported colloidal gold nanoparticles in the oxidation of benzyl alcohol.

Haushalt 2013/14

	2013	2014
1. Einnahmen	23.239	22.380
1.1. Grundfinanzierung inkl. Baumaßnahmen	15.312	14.069
1.2. Drittmittel	7.165	7.432
davon		
1.2.1. Industrie	3.064	3.999
1.2.2. BMBF	2.150	1.522
1.2.3. DFG	600	476
1.2.4. EU	210	200
1.2.5. Sonstige(AIF, DAAD, BMELV....)	1.142	1.235
1.3. Sonstige Einnahmen	762	880
davon		
1.3.1. Zinserträge, ATZ...	96	158
1.3.2. Entnahme aus Rücklagen	666	722
2. Ausgaben	23.239	22.380
2.1. Grundfinanzierung	15.357	15.665
davon		
2.1.1. Personalausgaben	6.038	6.484
2.1.2. Sachausgaben	3.062	3.564
2.1.3. Anlagekosten	1.257	1.707
Baukosten	5.000	3.911
Drittmittel	7.882	6.715
davon		
2.2.1. Personalausgaben	5.114	4.649
2.2.2. Sachausgaben	2.144	1.904
2.2.3. Anlagekosten	391	161
Baukosten	233	0
(alle Angaben in T EUR)		

Personalentwicklung 2013/14

	31.12.2013	31.12.2014
Anzahl VZÄ		
Finanzierung aus Haushalt	85,06	85,26
Wissenschaftliche Mitarbeiter/-innen	37,41	36,48
Technische Mitarbeiter/-innen	22,00	23,88
Institutsleitung inkl. Sekr.	5,65	6,40
Stab	2,50	2,50
Verwaltung	9,50	7,00
IT	2,00	2,00
Werkstatt	6,00	7,00
Annex-Personal (Stipendiaten)	5,00	12,50
Azubi	1,00	0
Anzahl Personen	31.12.2013	31.12.2014
Wissenschaftliche Mitarbeiter/-innen	193	193
Technische Mitarbeiter/-innen	41	45
Institutsleitung inkl. Sekr.	9	9
Stab	4	5
Verwaltung	14	15
IT	3	3
Werkstatt	9	9
Hilfskräfte/Praktikanten/Auszub.	24	22
Sonstige	2	1
Gesamt:	299	302
davon Gäste	49	65
Anzahl Personen	31.12.2013	31.12.2014
Finanzierung aus Haushalt	89	93
Gäste	49	65
Annex-Stipendiaten	6	15
Finanzierung aus Drittmitteln	155	129
davon Wissenschaftliche Mitarbeiter/-innen	119	91
incl. Doktoranden/ Postdoktoranden		
davon Technisches Laborpersonal	15	17
davon Personal im administrativen Bereich	13	14
davon Hilfskräfte	8	7
Gesamt:	299	302

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 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. Uwe Rosenthal (Stellvertretender Direktor / *deputy executive director*), Prof. Dr. Angelika Brückner, Prof. Dr. Johannes G. de Vries

Kuratorium

Das *Kuratorium* berät den Vorstand und die Mitgliederversammlung in grundsätzlichen Angelegenheiten, insbesondere den Wirtschafts- und den Forschungsplan sowie das Programmbudget betreffend. Das Kuratorium beruft den geschäftsführenden Direktor und seinen Stellvertreter sowie die Mitglieder des Wissenschaftlichen Beirates und hat Vorschlagsrecht bezüglich der Vereinsmitglieder. Das Kuratorium wird von einem Vertreter der Landesregierung MV geleitet. Es setzt sich aus berufenen Mitgliedern (Vertretern des Bundes und der Universität Rostock) sowie für vier Jahre gewählten Mitgliedern zusammen. Eine 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. Herbert Zeisel; Dr. Frank Wolf (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 Dröschner; 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 Association. On the basis of parity, it is jointly financed by its host state - Mecklenburg-West Pomerania (MV) - and the German federal government. In terms of the specialist subject matter, at host-state level the responsibility lies with the Ministry for Education, Science and Culture; at national level it lies with the Federal Ministry for Education and Research (BMBF). The institute's organisational structure is presented in the *organigramm*.

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 business plan and 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.-Ing. Norbert Stoll (Vorsitz, Universität Rostock / *chairman, University of Rostock*), Woldemar Venohr, BM MV / *Mecklenburg-Western Pomerania Ministry of Education*; Dr. Herbert Zeisel / Dr. Frank Wolf, BMBF / *Federal Ministry of Education and Research*; Prof. Dr. Wolfgang Schareck, Universität Rostock; Prof. Dr. Klaus Peseko; Prof. Dr. Ralf Ludwig, Universität Rostock; Prof. Dr. Manfred Hennecke, IFW Dresden; Prof. Dr. Christian Vogel, Universität Rostock; Hon.-Prof. Dr. h. c. Dipl. Finw. Rolf Pfrengele, IFW Dresden; Prof. Dr. Reinhard Schomäcker, TU Berlin; Dr. Ekkehard Schwab, BASF SE; Prof. Dr. 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, vom Kuratorium für vier Jahre berufen, eine zweimalige Wiederberufung ist möglich.

Prof. Dr. Carsten Bolm (Vorsitzender / *chairman*), RWTH Aachen; Prof. Dr. Holger Braunschweig, Julius-Maximilians-Universität Würzburg; Dr. Helmut Buschmann, Aachen; Prof. Dr. Peter Claus, TU Darmstadt; Prof. Dr. Robert Franke, Evonik Industries; Prof. Dr. Frank Glorius, Westfälische Wilhelms-Universität Münster; Dr. Johann Klein, Henkel AG; Prof. Dr. Elias Klemm, Universität Stuttgart; Prof. Dr. Johannes Lercher, TU München; Prof. Dr. Regina Palkovits, RWTH Aachen; Dr. Benoit Pugin, Solvias AG Schweiz; Prof. Dr. Robert Schlögl, FHI Berlin; Prof. Dr. Ferdi Schüth, MPI für Kohlenforschung, Mülheim; Prof. Dr. Matthias Tamm, TU Braunschweig; Dr. Friedhelm Balkenhohl, BASF SE.

Leitungsrunde

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 two re-election), by 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

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 technisches 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. Uwe Rosenthal, Prof. Dr. Angelika Brückner, Prof. Dr. Johannes G. de Vries, PD Dr. habil. Andreas Martin, Dr. David Linke 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; außerdem als Gäste die Leiter der Servicebereiche: PD Dr. Wolfgang Baumann, Dr. Johannes Treu, 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*: PD Dr. Wolfgang Baumann

Die Service-Bereiche *Verwaltung* und *Technik* und das Sachgebiet *IT* erfüllen alle notwendigen technischen und administrativen Aufgaben zur Unterstützung der wissenschaftlichen Arbeiten des LIKAT. Die Verwaltung ist in die Sachgebiete Finanzen, Personal/Soziales, Einkauf/Vermögen und Projektmanagement untergliedert. Vom Bereich Technik wird der gesamte Bereich der technischen Infrastruktur abgedeckt. Das Sachgebiet IT stellt den reibungslosen informationstechnischen Betrieb des LIKAT sicher.

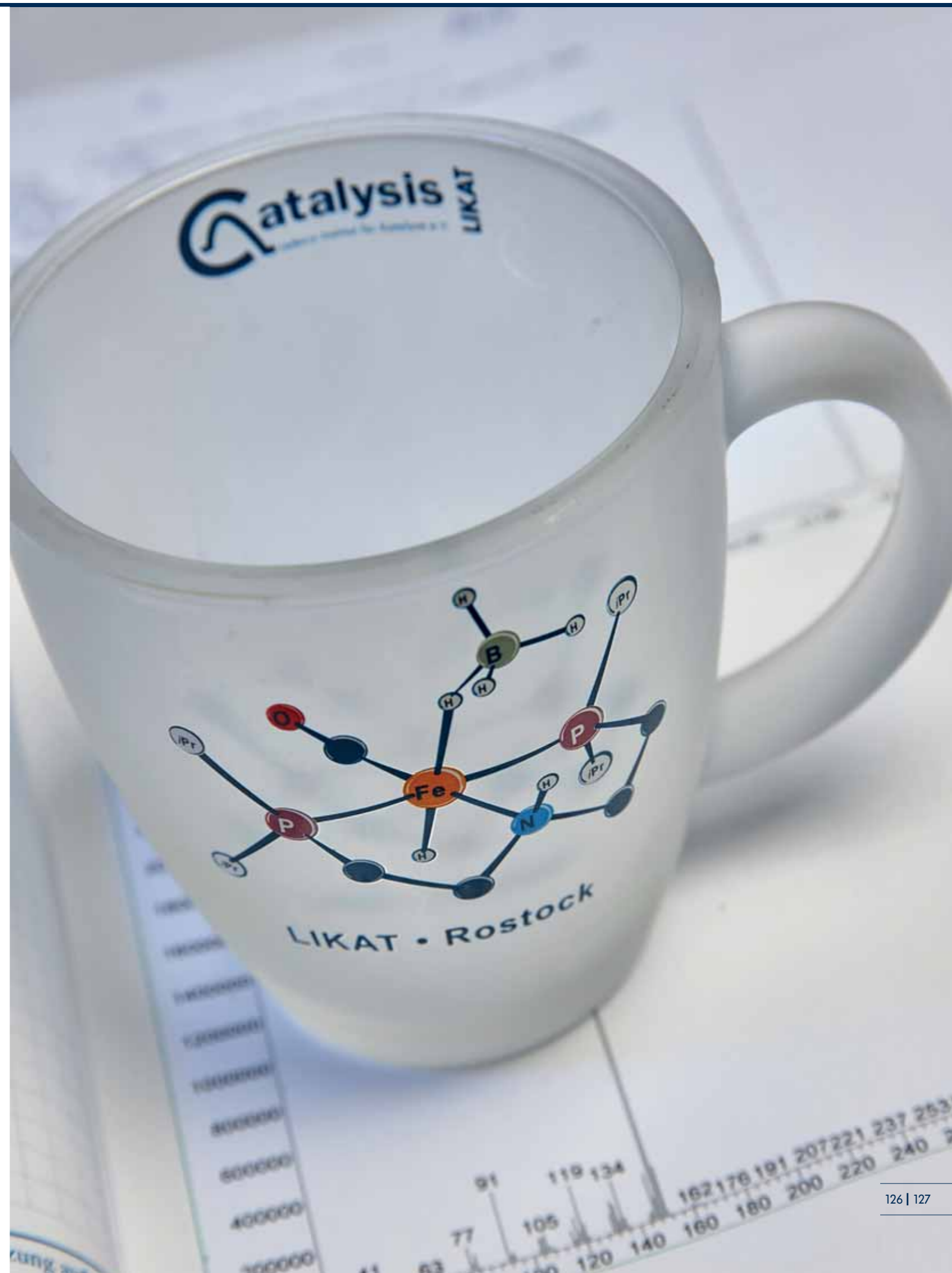
Leiter Verwaltung / *Head of Administration*: Dr. Johannes Treu; Leiter Technik / *Head of Technology*: Andreas Schupp; SGL IT / *Head of Specialist Area IT*: Jens Bindernagel

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



Personalia

Herausgeber oder Mitglieder des wissenschaftlichen Beirats von Fachzeitschriften

- Angewandte Chemie (M. Beller)
- Advanced Synthesis and Catalysis (M. Beller, J. G. de Vries)
- Biochemical Compounds (P. Langer)
- Catalysis Communications (A. Brückner, J. G. de Vries)
- Catalysis Science & Technology (J. G. de Vries)
- ChemCatChem (M. Beller, A. Börner)
- ChemSusChem (M. Beller)
- Current Bioactive Compounds (P. Langer)
- Current Org. Synthese (P. Langer)
- International Journal of Carbohydrate Chemistry (P. Langer)
- Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (M. Beller)
- Journal of Organometallic Chemistry (M. Beller)
- Journal of the Chemical Society of Pakistan (P. Langer)
- Materials (P. Langer)
- Mini-Reviews in Organic Chemistry (P. Langer)
- Organic Process Research & Development (M. Beller)
- Zeitschrift für Physikalische Chemie (R. Ludwig)
- Journal of Structural Chemistry (A. Schulz)
- International Journal of Inorganic Chemistry (A. Schulz, U. Rosenthal)
- Reviews in Inorganic Chemistry (A. Schulz)
- Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements (A. Schulz)

Teilnahme an Förderprogrammen des BMBF, der DFG, der EU usw.

- DGF-Sonderforschungsbereich 652 'Strong correlations and collective effects in radiation fields: Coulomb systems, clusters and particles' (R. Ludwig)
- Kompetenzzentrum „Celisca“ (Center for Life Science Automation; M. Beller)
- Light2Hydrogen „Energie für die Zukunft - Photokatalytische Spaltung von Wasser zu Wasserstoff“ BMBF-Programm „Spitzenforschung & Innovation in den Neuen Ländern“ (M. Beller, A. Brückner, R. Ludwig, U. Rosenthal)
- DFG-Schwerpunktprogramm 1613 „Regenerativ erzeugte Brennstoffe durch lichtgetriebene Wasserspaltung: Aufklärung der Elementarprozesse und Umsetzungsperspektiven auf technologische Konzepte“ (M. Beller, A. Brückner)
- DFG-Schwerpunktprogramm 1708 „Materialsynthese nahe Raumtemperatur“ (A. Schulz)
- EU: FP 7 NMP. 2012.2.2.6. EU Call: 'Photocatalytic Materials for Depollution (SICA), PCATDES' (A. Schulz)
- DFG-Schwerpunktprogramm 1807 'Control of London Dispersion Interactions in Molecular Chemistry' (R. Ludwig)
- PS4H - Einsatz und Funktion neuer Photosensibilisatoren für die photokatalytische Wasserstoffherzeugung, ESF ESF programme funded by the European Union (R. Ludwig, M. Beller)
- MASAK – Magnesiumsulfid-Akkumulator für die Elektroenergieerzeugung, BMBF/BMWi (R. Ludwig)
- ZIM-Programm, Entwicklung einer in-situ Infrarotspektroskopie für die Analytik von Reaktionen bei der Herstellung von Riech- und Aromastoffen, BMWi (R. Ludwig)
- BMBF-Förderprogramm „Innovation und neue Energietechnologien“ (A. Martin, J. de Vries)

- Mensch, Erde, Umwelt – Zweites BMBF Rahmenprogramm „Forschung für die Nachhaltigkeit“ (M. Beller, A. Brückner, J. de Vries)
- BMBF-Förderprogramm „Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft – WING“ (J. de Vries, M. Beller, A. Börner, A. Brückner, A. Martin)
- BMBF-Förderprogramm „Basistechnologien für eine nächste Generation biotechnologischer Verfahren“ (A. Martin)

Gutachter/Mitglieder in Gremien der Forschungsförderung und wissenschaftlichen Beiräten

- Gutachterin für die AvH-Stiftung (A. Brückner)
- RGC, Research Grants Council, Hong Kong (U. Rosenthal)
- German-Israeli Foundation for Scientific Research and Development (GIF) (U. Rosenthal)
- FWF, Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Österreich (R. Ludwig)
- DAAD Auswahlausschuss Ref. 326 und 442 (P. Langer)
- Mitglied Wissenschaftlichen Beirat Holland research School of Molecular Chemistry (J. G. de Vries)
- Vorstandsmitglied „CATCHBIO“ Programm für Katalytische Umsatz Nachwachsende Rohstoffen, Niederlande (J. G. de Vries)

Mitglieder in Ausschüssen oder Gremien wissenschaftlicher Gesellschaften

- Vizepräsident der Wissenschaftsgemeinschaft Gottfried Wilhelm Leibniz e.V. (Leibniz-Gemeinschaft) (M. Beller)
- Mitglied der Deutschen Akademie der Naturwissenschaften Leopoldina (M. Beller)
- Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Hamburg (M. Beller)
- Konvent für Technikwissenschaften der Union der deutschen Akademien der Wissenschaften (M. Beller)
- Vorsitzender der GDCh-Arbeitsgruppe „Nachhaltige Chemie“ (M. Beller)
- International Scientific Council of the TUM Catalysis Research Center (M. Beller)
- International Supervisory Board 'Fundamental Catalysis Research in the Netherlands' (M. Beller)
- Vorstandsmitglied der Deutschen Gesellschaft für Katalyse „GECATS“ (M. Beller)
- Vorstandsmitglied des Departments 'Science and Technology of Life, Light and Matter' der Universität Rostock (R. Ludwig)
- Mitglied im Strategierat Wirtschaft / Wissenschaft M-V (M. Beller)
- DFG-Fachkollegiat [302 Chemische Festkörper- und Oberflächenforschung] (A. Brückner)
- Wissenschaftlicher Beirat „Analytische Chemie“ der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (A. Brückner)
- Mitglied im Unterrichtsausschuss der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie (R. Ludwig)
- Geschäftsführender Direktor, Institut für Chemie der Universität Rostock (A. Schulz)
- Member of the Academic Council of COMSATS Institute of Information Technology, Pakistan (P. Langer)



Durchführung oder Vorbereitung wissenschaftlicher Tagungen / Workshops / Veranstaltungen

- 'Days of India' 2012/2013 in Germany: Scientific Colloquium, 19.01.2013, Rostock (B. Lücke, A. Martin, N. Kalevaru)
- „Parlamentarischer Informationsabend“, 16.04.2013, Schwerin (M. Beller, U. Rosenthal, B. Heller)
- „Lange Nacht der Wissenschaften“ 25.04.2013 10 Stationen – Rundgänge/Führungen mit 700 Besuchern (B. Heller)
- Workshop „Rostock's Eleven“ 13. – 15.06.2013, Rostock (B. Heller)
- „Workshop LIKAT-CaSus“ 16. – 18.09.2013 (M. Beller, B. Heller)
- „Tage der Forschung – Das LIKAT auf dem Forschungscampus Adlershof“, 19./20.09.2013, Berlin (J. Radnik, Schneider)
- „Experimentalkurs Angewandte Heterogene Katalyse“ Teil 2, 14. – 17.10.2013, Rostock (DECHEMA, A. Martin, D. Linke)
- „GrünTour“ 24.10.2013, Rostock (B. Heller)
- „Green Day im LIKAT“ Rostock 12.11.2013 (B. Heller)
- „El Dorado Wasserstoff – Erstaunliches vom Wasserstoff“ – Parlamentarischer Informationsabend, 13.11.2013, Berlin (M. Beller, H. Junge, B. Heller)
- „Phosphor-Campus I“ Vortragsreihe 25.11.2013, Rostock (M. Hapke, T. Werner)
- „Phosphor-Campus II“ Vortragsreihe 06.05.2014, Rostock (M. Hapke, T. Werner)
- „Sustainable Hydrogen and Fuels“ Symposium 14. – 16.05.2014, Rostock (M. Beller, H. Junge, B. Heller)
- Workshop „Rostock's Eleven“ 10. – 13.06.2014, Rostock (B. Heller)
- „Katalyse: ein Klassiker mit Zukunft“ Urania e.V.- Symposium, 25.6.2014, Rostock (B. Heller)
- „Phosphor-Campus III“ Vortragsreihe 20.08.2014, Rostock (M. Hapke, T. Werner)
- „Norddeutsches Doktoranden-Seminar“ Workshop, 10. – 11.09.2014, Rostock (U. Rosenthal, M. Hapke, T. Beweries)
- „Experimentalkurs Angewandte Heterogene Katalyse“, Teil 1, 22. – 25.09.2014, Rostock (DECHEMA A. Brückner, S. Wohlrab)

- „Tage der Forschung – Das LIKAT auf dem Forschungscampus Adlershof“, 25./26.09.2014, Berlin (J. Radnik, Schneider)
- Symposium 'Catalysis: 15 years of cooperation between Sassari and Rostock' 22.10.2014, Rostock (M. Beller, H. Junge, B. Heller)
- „Green Day im LIKAT“ Rostock 12.11.2014 (B. Heller)

Abgeschlossene Promotionen

2013: Bereich M. Beller: Andreas Dumrath, Sebastian Imm, Gerrit Wienhöfer, Qiquan Luo, Felix Westerhaus; Bereich Rosenthal: Monty Kessler, Johannes Thomas, Indre Thiel; Bereich Langer: Peter Ehlers, Sebastian Reimann, Luis Marcelo Vilches Herrera; Bereich Börner: Christina Kohrt, Marcus Uhlemann; Bereich Kragl: Christoph Stelt, Robert Bratsch; Bereich Analytik: Martin Adam, Mario Baseda-Krüger

2014: Bereich M. Beller: Marcel Hoffmann, Steffen Fleischer, Xianjie Fang, Johannes Schranck, Peter Sponholz, Svenja Werkmeister, Lipeng Wu, Carolin Ziebart; Bereich Martin: Anna Kulik, Ailing Qiao, Xuan Hoan Vu; Bereich Linke: Olga Schulz (extern); Bereich Rosenthal: Kai Altenburger, Martin Hänel; Bereich Börner: Lutz Domke; Bereich de Vries: Jens Baumgard, Baraa Siyo; Bereich Schulz: Van Toan Vu, Fabian Reiß

Abgeschlossene Diplom-, Bachelor- und Masterarbeiten

2013 Master: Bereich M. Beller: Christoph Cordes, Axel Block; Bereich Martin: Markus Vogt; Bereich Börner: Toni Dahlenburg; Bereich Kragl: Steve Hillbrandt

2013 Bachelor: Bereich M. Beller: Christoph Wulf, Jana Mariella Modenbach, Christoph Grimmer; Bereich de Vries: Stefanie Kreft; Bereich Börner: Sonja Keller; Bereich Kragl: Max Schaller, Daniel Riemer, Mark Jurrat; Bereich Langer: Tobias Täufer, Anika Flader; Bereich Analytik: Moritz Horstmann

2014 Diplom: Bereich Martin: Christin Anacker

2014 Master: Bereich Beller: Lydia Neumann; Bereich Martin: Felix Lange; Bereich Brückner: Sven Adomeit; Bereich Rosenthal: Markus Joks, Jana Ranke, Volkmar Trommer; Bereich de Vries: Dominik Seeburg

2014 Bachelor: Bereich M. Beller: Jacob Neumann, Patrick Piehl

Udo Kragl erhält BMBF-Forschungspreis

Im Rahmen des Strategieprozesses Biotechnologie 2020+ wurde Professor Udo Kragl im Februar 2013 als Würdigung seiner langjährigen innovativen Arbeiten zur Kombination von ionischen Flüssigkeiten und der Biokatalyse mit einem Forschungspreis des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) ausgezeichnet. Verbunden mit dem Preis ist eine Projektförderung in Höhe von 1,8 Millionen Euro über fünf Jahre. Die sehr speziellen Eigenschaften von sogenannten ionischen Flüssigkeiten ermöglichen ungewöhnliche Kombinationen von darin gelösten Stoffen, zum Beispiel für die Stabilisierung von Enzymen als Biokatalysatoren oder als selektives Extraktionsmittel für Biomoleküle. Die Anwendungsgebiete ionischer Flüssigkeiten sind schier unbegrenzt. Sie können bei der Zellospaltung oder Optimierung von Schmiermitteln eingesetzt werden, ebenso aber auch für neuartige Klebstoffe oder in der Medizin. Kragl setzt mit seinen Forschungen auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten eine lange Tradition der Chemiker in Rostock fort. Denn vor rund 100 Jahren war mit Paul Walden ein Pionier der Forschung zu ionischen Flüssigkeiten im Rostocker Institut für Chemie tätig, auch wenn der Begriff ionische Flüssigkeit für diese Substanzklasse erst deutlich später eingeführt wurde.



Udo Kragl receives research prize of Federal Ministry for Education and Research

In February 2013, within the framework of the Biotechnology 2020+ strategy process, Professor Udo Kragl's research was given an award by the Federal Ministry for Education and Research; this symbolised recognition for his many years of applying innovative approaches to the combination of ionic liquids and bio-catalysis. Linked with the prize is project-specific funding that amounts to EUR 1.8 million over five years. The very particular characteristics of so-called ionic liquids make it possible to have unusual combinations of substances dissolved within them; for instance, they are used for the stabilisation of enzymes as bio-catalysts, or as a selective means of extraction for biomolecules. The areas of application of ionic liquids are practically unlimited. They can be deployed in the splitting of cellulose or in the optimisation of lubricants, but also for new kinds of adhesives or in medicine. With his research into ionic liquids, Kragl is continuing a long tradition among Rostock-based chemists. This is because, around 100 years ago, Paul Walden at the Rostock Institute for Chemistry had a pioneering role in research into ionic liquids, even if it was only much later that the term 'ionic liquid' was introduced for this class of substance.

Professor Dr. Udo Kragl. Foto: privat

Jungius-Förderpreise 2013 für exzellente Forschungen an Felix Gärtner

In einer akademischen Festveranstaltung der Universität Rostock wurden am 5. Juli 2013 die von der Gesellschaft der Förderer der Universität Rostock e.V. (GFUR) ausgelobten Joachim-Jungius-Förderpreise der Universität Rostock 2013 an drei junge Nachwuchswissenschaftlerinnen und -wissenschaftler vergeben. Diese mit je 2.000 Euro dotierten Förderpreise werden jährlich für hervorragende Dissertationen, die in den letzten zwei Jahren an der Universität Rostock verteidigt wurden, verliehen. Einer der Preisträger 2013 war Dr. rer. nat. Felix Gärtner. Seine Promotion, die Gärtner im Bereich der angewandten homogenen Katalyse am LIKAT angefertigt hat, wurde mit „*summa cum laude*“ bewertet. „Seine komplexen Forschungsarbeiten auf dem Niveau der anwendungsorientierten Grundlagenforschung zielen auf die Entwicklung von alternativen Technologien zur Energiegewinnung, die in jeder Hinsicht nachhaltig sind und außerordentliche Bedeutung erlangen könnten, sind außergewöhnlich innovativ und stellen eine herausragende Leistung dar.“ So die Begründung zu diesem Förderpreis.



Catalysis LIKAT
Leibniz-Institut für Katalyse e.V.

Jungius Funding Prize 2013 for excellent research work goes to Felix Gärtner

On 5 July 2013, at a festive academic ceremony at the University of Rostock, the Joachim Jungius Funding Prizes of the University of Rostock for 2013 were awarded by GFUR (the Society of Financial Contributors to the University of Rostock), to three young up-and-coming scientists. These prizes, namely EUR 2,000 each, are awarded annually for outstanding theses defended over the last two years at the University of Rostock. One of the prize-winners in 2013 was Dr. rer. nat. Felix Gärtner. Gärtner's doctorate, produced in LIKAT's department of applied homogeneous catalysis, received the accolade 'summa cum laude'. The following grounds were stated for awarding the funding prize: "His complex research work, at the level of application-oriented basic research, is aimed at the development of alternative technologies for the sourcing of energy - technologies which are sustainable in every respect and could attain extraordinary significance; this work is uncommonly innovative and constitutes an outstanding accomplishment."

Dr. Felix Gärtner. Foto nordlicht

Paul N. Rylander Award an Johannes G. de Vries

Am 06. März 2014 zeichnete die „Organic Reactions Catalysis Society“ in den USA (Tucson, Arizona) Professor Johannes G. de Vries für seine herausragenden Arbeiten auf dem Gebiet der Katalyse mit dem Paul N. Rylander Award aus. De Vries hat bis zu seinem Wechsel an das Rostocker LIKAT im niederländischen Geleen bei der DSM gearbeitet. Gleichzeitig kommt Johannes de Vries seit 1999 einem Lehrauftrag (eine Professur für Homogene Katalyse) an der Universität in Groningen / NL nach. Durch seine jahrelange Tätigkeit in der Führungsspitze eines riesigen Industrieunternehmens und seine Arbeit mit Studenten und Forschern an der Universität verfügt de Vries über einen sehr breiten Einblick sowohl in industrielle als auch akademische Forschung und gilt weltweit als ausgewiesener Experte auf dem Gebiet der Katalyse. Mit seinem neuen Forschungsbereich „Katalyse mit erneuerbaren Rohstoffen“ und seinem innovativen Forschungsansatz setzt de Vries neue Impulse für eine nachhaltige Katalysatorforschung.

Paul N. Rylander Award an Johannes G. de Vries

On 6 March 2014, the 'Organic Reactions Catalysis Society' in the USA (Tucson, Arizona) gave the Paul N. Rylander Award to Professor Johannes G. de Vries, to honour his outstanding work on catalysis. Before taking up his post at LIKAT in Rostock, de Vries worked at DSM in Geleen, the Netherlands. At the same time, Johannes G. de Vries has held a teaching post since 1999 (a professorship in Homogeneous Catalysis) at Groningen University (NL). Because of his many years of top-level management at a huge industrial enterprise, and his work with university students and researchers, de Vries commands very wide-ranging insights into research undertaken both in industry and in the academic world; he is highly regarded worldwide as an acknowledged expert on catalysis. Taking on his new area of research - catalysis with renewable materials - with his innovative approach to research, de Vries is injecting new elements of impetus that advance sustainable research into catalysis.



Preisverleihung in Tucson (Arizona, USA) 2. v. l. Johannes G. de Vries. Foto: privat

Emil-Fischer-Medaille an Matthias Beller

Die Emil-Fischer-Medaille wird von der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) zu Ehren des Nobelpreisträgers Hermann Emil Fischer für herausragende Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Chemie verliehen. Am 16. September 2014 wurde Professor Matthias Beller mit dieser hohen Auszeichnung geehrt. Einer der herausragenden Industriechemiker des 20. Jahrhunderts, Carl Duisberg, ein Schüler von Adolf von Baeyer, stiftete zum 60. Geburtstag von Emil Fischer 1912 die gleichnamige Medaille, mit der die GDCh seit 1950 alle zwei bis drei Jahre exzellente Forscher würdigt. Der Preis ist mit der Verleihung einer Goldmedaille und einem Preisgeld verbunden. Die Liste der Preisträger ist lang und mit renommierten Namen wie Otto Hahn, Hanns Meerwein und Günther Wilke bestückt. Der Chemiker und Forscher Matthias Beller beschäftigt sich seit Jahren mit der Katalyse, einer der Schlüsseltechnologien des neuen Jahrtausends. Dabei setzt er unter anderem auf die Verwendung von natürlich vorhandenen Stoffen wie Kohlendioxid. So zeigen Matthias Beller und seine Forscherkollegen erstmalig, wie Kohlendioxid als Kohlenstoffquelle einfach und untoxisch zur Herstellung von wichtigen chemischen Grundbausteinen (Esterderivaten) genutzt werden kann. Als Grüne Chemie mit NanoRost lässt sich eine andere Forschungsarbeit von Beller befeuern. Zusammen mit seinen Mitarbeitern sucht er nach neuen Wegen für die Herstellung von verschiedensten chemischen Substanzen, die beispielsweise für den Energiesektor Bedeutung haben oder in Arzneimitteln als neue Wirkstoffe Verwendung finden oder auch als Zusatzstoffe für Farben bzw. Lebensmittelzusatzstoffe wichtig sind, auch diese Liste ist lang.

Emil-Fischer-Medaille an Matthias Beller

The Emil Fischer Medal is awarded by the German Chemical Society (GDCh) in honour of Nobel Prize winner Hermann Emil Fischer, for outstanding accomplishments in the field of organic chemistry. On 16 September 2014, Professor Matthias Beller received this great accolade. One of the 20th century's most outstanding industrial chemists, Carl Duisberg, a pupil of Adolf von Baeyer, launched the Emil Fischer Medal in 1912, on the occasion of Fischer's 60th birthday; with this distinction, the German Chemical Society (GDCh) has been honouring the accomplishments of excellent researchers, every two to three years since 1950. The prize involves the award of a gold medal and a sum of prize money. The list of prize-winners is long; its ranks include such eminent names as Otto Hahn, Hanns Meerwein and Günther Wilke. For years now, Matthias Beller, chemist and researcher, has been directing his efforts to the field of catalysis, one of the key technologies for the new millennium. In this pursuit, his focus is (among other things) on naturally available substances such as carbon dioxide. Accordingly, Matthias Beller and his researcher colleagues were the first to show how carbon dioxide as a source of carbon can be used, simply and non-toxically, so as to produce important basic building-blocks of chemistry (ester derivatives). 'Green Chemistry with Nano-Rust' was the title given to another of Beller's research projects. Together with his colleagues, he is seeking new paths leading to the manufacture of a rich diversity of chemical substances: these are of significance for the energy sector, for example, or as new active substances in pharmaceuticals; they are also important as additives for paints or for intermediate food products respectively - here too, the list of applications is a long one.



Matthias Beller (Mitte) neben seinem Doktorvater und Laudator L. F. Tietze (rechts) von der Uni Göttingen und E. Ottow, dem GDCh-Vize-Präsidenten. Im Hintergrund das Abbild der Emil-Fischer-Medaille. Foto: GDCh, Maik Schuck



Impressum – Imprint

Herausgeber:
Leibniz-Institut für Katalyse e. V.
LIKAT Rostock

Redaktion:
Dr. Barbara Heller
Tel.: +49 381 1281-146
Fax: +49 381 1281-51146
barbara.heller@catalysis.de
www.catalysis.de

Fotos:
fotoagentur nordlicht,
LIKAT Rostock

Layout und Satz:
Werbeagentur Piehl, Rostock

Druck:
Druckhaus Panzig

WISSENSCHAFTLICHER BEIRAT
Vors.: Prof. Dr. Carsten Bolm / RWTH Aachen

KURATORIUM
Vors.: Woldemar Voinov / BM-MV

MITGLIEDERVERSAMMLUNG
Vors.: Prof. Dr. Norbert Stoll / Universität Rostock

VORSTAND
DIREKTOR PROF. DR. MATTHIAS BELLER PROF. DR. UWE ROSENTHAL PROF. DR. ANGELIKA BRÜCKNER PROF. DR. JOHANNES DE VRIES
SEKRETARIAT UND STAB

ANGEWANDTE NACHHALTIGE KATALYSEPROZESSE PROF. MATTHIAS BELLER		01		02		03		SERVICE				
ANGEWANDTE HOMOGEN-KATALYSE PROF. M. BELLER	HETEROGEN-KATALYTISCHE VERFAHREN PD A. MARTIN	KATALYTISCHE STUDIEN IN SITU-ROHSTOFFEN PROF. J. DE VRIES	KATALYSE MIT ERNEUERBAREN ROHSTOFFEN PROF. J. DE VRIES	KATALYSATOR-ENTWICKLUNG UND REAKTIONSTECHNIK DR. D. LINKE	KATALYSATOR-ENTWICKLUNG UND REAKTIONSTECHNIK DR. D. LINKE	KOORDINATIONS-CHEMISCHE KATALYSE PROF. U. ROSENTHAL	ASYMMETRISCHE KATALYSE PROF. A. BÖRNER	ANALYTIK PD W. BAUMANN	VERWALTUNG DR. J. TREU			
<ul style="list-style-type: none"> • ORGANISCHE GROSSCHEMIKALIEN • ÜBERGANGSMETALLKATALYSIERTE SYNTHESEN VON FEINCHEMIKALIEN • KATALYSE FÜR ENERGIETECHNOLOGIEN • REDOXREAKTIONEN • THEORIE DER KATALYSE • ORGANOKATALYSE 	<ul style="list-style-type: none"> • FLÜSSIGPHASENOXIDATION • TECHNOLOGIE-ORIENTIERTE VERFAHREN • GASPHASENOXIDATIONEN 	<ul style="list-style-type: none"> • OPTISCHE SPEKTROSKOPIE UND THERMOANALYSE • MAGNETISCHE RESONANZ- UND RÖNTGENMETHODEN 	<ul style="list-style-type: none"> • MIKROVERFAHRENSTECHNIK • ANORGANISCHE FUNKTIONSMATERIALIEN • KATALYSE MIT ERNEUERBAREN ROHSTOFFEN & PLATTFORMCHEMIKALIEN 	<ul style="list-style-type: none"> • HOCHDRUCKSATT-TECHNOLOGIE • REAKTIONSTECHNIK • REAKTIONSMechanismen 	<ul style="list-style-type: none"> • KATALYSE FRÜHER ÜBERGANGSMETALLE • KATALYTISCHE CYCLOADDITIONEN • SELEKTIVE OLGOMERISIERUNGEN • KOORDINATIONS-CHEMISCHE WASSERSPALTUNG 	<ul style="list-style-type: none"> • KINETIK VON SELEKTIONS-PROZESSEN • ASYMMETRISCHE HYDRIERUNG • HYDROFORMYLIERUNGEN 	<ul style="list-style-type: none"> • CHROMATOGRAPHIE • EA • ESCA • IR • MS • NMR • TEM • UV/VIS • XRD 	<ul style="list-style-type: none"> • PERSONAL • FINANZEN • EINKAUF • PROJEKT-MANAGEMENT 	<ul style="list-style-type: none"> • TECHNIK ANDREAS SCHUPP • MECHANISCHE WERKSTÄTTEN • HAUSTECHNIK 			
<p>„UNI IN LEIBNIZ“ (ARBEITSGRUPPEN AUS DER UNIVERSITÄT ROSTOCK)</p> <table border="1"> <tr> <td>VERFAHRENS-ENTWICKLUNG PROF. U. KRAGL</td> <td>ORGANISCHE SYNTHESEN PROF. P. LANGER</td> <td>MATERIAL-DESIGN PROF. A. SCHULZ</td> <td>SCHWINGUNGS-SPEKTROSKOPIE PROF. R. LUDWIG</td> </tr> </table>								VERFAHRENS-ENTWICKLUNG PROF. U. KRAGL	ORGANISCHE SYNTHESEN PROF. P. LANGER	MATERIAL-DESIGN PROF. A. SCHULZ	SCHWINGUNGS-SPEKTROSKOPIE PROF. R. LUDWIG	INFORMATIONSTECHNIK JENS BINDERNAGEL
VERFAHRENS-ENTWICKLUNG PROF. U. KRAGL	ORGANISCHE SYNTHESEN PROF. P. LANGER	MATERIAL-DESIGN PROF. A. SCHULZ	SCHWINGUNGS-SPEKTROSKOPIE PROF. R. LUDWIG									
OMBUDEPERSON PD WOLFGANG BAUMANN	GLEICHSTELLUNG DR. SANDRA HÜBNER	BETRIEBSRAT CLAUDIA ZIELKE	DATENSCHUTZ DR. THOMAS SCHAREINA									

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

