

# Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

**Fachgebiet:** Chemie

Betreuer: Prof. Matthias Beller

Ihr Name: Fairoosa Poovan

(e-mail: Fairoosa.Poovan@catalysis.de)

## ***Earth abundant metals for circular economy: New avenues for renewables and polymer valorization***

### **Deutsche Zusammenfassung**

Die Allgegenwärtigkeit stickstoffhaltiger Strukturen in Pharmazeutika, Agrochemikalien und Hochleistungsmaterialien unterstreicht den stetigen Bedarf an nachhaltigen und praxisnahen Synthesemethoden für C-N-Bindungsknüpfungsreaktionen. Diese Dissertation beschreibt die Entwicklung innovativer Strategien zur selektiven Synthese stickstoffhaltiger Verbindungen durch den Ersatz konventioneller, erdölbasierter Ausgangsstoffe durch einfacher zugängliche und erneuerbare Ressourcen. Durch die Nutzung des Potenzials von basismetallhaltigen Katalysatoren und *End-of-Use*-Materialien wurden verschiedene stickstoffhaltige Verbindungen, darunter Amine, Aminoalkohole, Nitrile und Amide, im Einklang mit dem Ansatz der Kreislaufwirtschaft synthetisiert. Ein homogenes Cobalt-Triphos-Katalysatorsystem wurde für die Synthese von Aminoderivaten mittels hydrierender Aminierung von Polyestern, einschließlich *Post-Consumer*-Kunststoffen und gebrauchten Speiseölen, entwickelt. Diese Methodik ermöglicht die direkte Umwandlung von abfallbasierten Polyestern in eine Vielzahl funktionalisierter Amine mit hoher Selektivität und demonstriert so die Machbarkeit der Transformation von *End-of-Use*-Materialien in wertgesteigerte Chemikalien. Die selektive Bildung von primären Aminen aus Carbonsäuren und Estern unter Verwendung von Basismetallkatalysatoren stellt eine langanhaltende Herausforderung dar. Das entwickelte Cobalt-Katalysatorsystem wurde daher auf Carbonsäuren, Ester und pflanzliche Öle ausgeweitet, um primäre Amine, einschließlich industriell relevanter Fettsäureamine, mit exzellenter Selektivität für primäre Amine zu erhalten. Darüber hinaus wurde ein grünes, kupferbasiertes heterogenes Katalyseprotokoll für die aerobe oxidative Umwandlung von Alkoholen und Ammoniak in Nitrile und primäre Amide etabliert. Unter Verwendung von Luft als einzigem Oxidationsmittel erzielt diese Methode hohe Umsätze und ausgezeichnete Selektivitäten, was ihr Potenzial für eine skalierbare und umweltfreundliche Synthese unterstreicht. Sämtliche Arbeiten werden durch umfassende mechanistische Untersuchungen begleitet und sollen zukünftige Entwicklungen der Basismetallkatalyse in der C-N-Bindungsbildung inspirieren.

### **Englische Zusammenfassung**

The pervasiveness of nitrogen containing motifs in pharmaceuticals, agrochemicals and advanced materials highlights the constant demand for sustainable and practical synthetic

methodologies for C-N bond formation reactions. This thesis delineates the development of innovative strategies for the selective synthesis of nitrogen containing compounds by replacing conventional, petroleum-derived feedstocks with more abundant and renewable resources. Leveraging the catalytic potential of earth-abundant base metals and end of use materials, different N-containing compounds including amines, amino alcohols, nitriles and amides have been synthesized aligning with circular economy approach. A homogenous cobalt-triphos catalytic system is developed for the synthesis of amines derivatives using hydrogenative amination of polyesters, including post-consumer plastics and used cooking oils. This methodology enables the direct conversion of waste-derived polyesters into a diverse array of functionalized amines with high selectivity, demonstrating the feasibility of transforming end-of-life materials into high-value chemicals. The selective formation of primary amines from carboxylic acids and esters using base metal catalysts is a prolonged adversity and the developed cobalt catalytic system is extended to carboxylic acids, esters, and vegetable oils to afford primary amines including industrially pertinent fatty amines with excellent primary amine selectivity. In addition, a green, copper-based heterogeneous catalytic protocol was established for the aerobic oxidative transformation of alcohols and ammonia into nitriles and primary amides. Utilizing air as the sole oxidant, this method achieves high conversions and excellent selectivities, underscoring its potential for scalable and environmentally benign synthesis. All works are accompanied by comprehensive mechanistic investigations and are expected to inspire future developments of base metal catalysis in C-N bond formation.