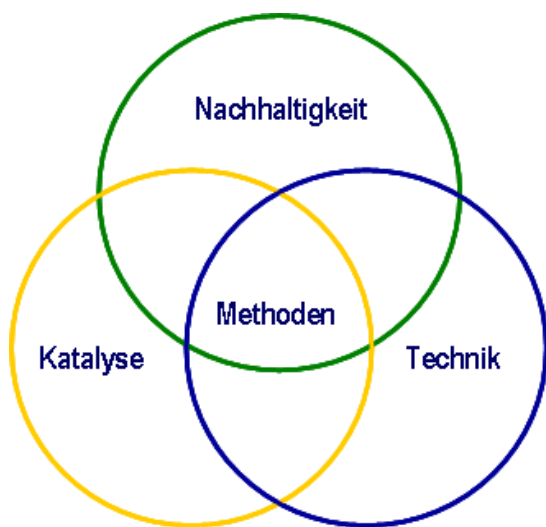


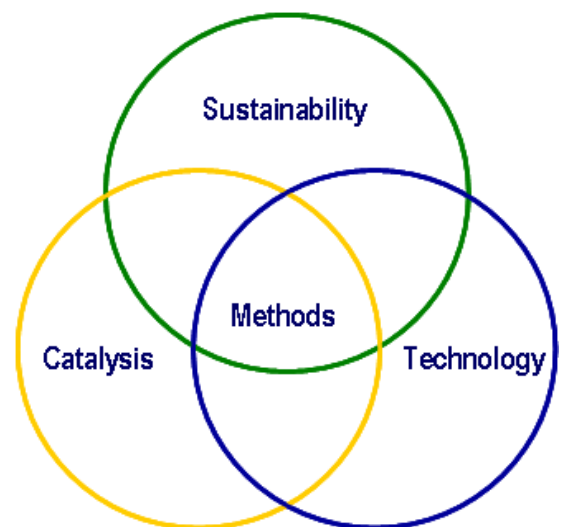
Arbeits- und Ergebnisbericht für das Graduiertenkolleg 1213

1. Förderperiode 2005-2008 (2009)

Neue Methoden für
Nachhaltigkeit in
Katalyse und Technik



New Methods for
Sustainability in
Catalysis and Technology



Gemeinsame Beantragung der:

Universität Rostock,
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät (MNF),
Institut für Chemie (IfCh),
Fakultät für Informatik und Elektrotechnik (IEF),
Institut für Automatisierungstechnik (IAT),
Center for Life Science Automation (celisca),
Interdisziplinäre Fakultät (INF)
und des
Leibniz-Instituts für Katalyse e. V. an der Universität Rostock (LIKAT)

Inhaltsverzeichnis

1.	Allgemeine Angaben	4
1.1	Thema	4
1.2	Am Bericht beteiligte Wissenschaftler	4
1.3	Berichtszeitraum	5
1.4	Anzahl der vom Graduiertenkolleg geförderten Stipendiaten/Kollegiaten	5
2.	Forschungsprogramm (Bilanz)	6
2.1	Umsetzung der zentralen Forschungs idee	6
2.2	Forschungsbeiträge der beteiligten Arbeitsgruppen	6
	A. Nachhaltige katalytische Reaktionen	8
	B. Alternative Reaktionsmedien	16
	C. Neue Methoden in Analytik und Automation	25
	Entwicklung neuer Methoden aus der Verbindung von Chemie und Technik	31
2.3	Auflistung aller bisher am Kolleg beteiligten Kollegiaten	32
2.4	Stellungnahme zu Hinweisen der DFG	32
3.	Qualifizierungskonzept (Umsetzung)	33
3.1	Auflistung kollegspezifischer Veranstaltungen	33
3.2	Aus dem allgemeinen Lehr- oder anderen Programmen in Anspruch genommene Veranstaltungen	33
3.3	Veranstaltungen zu Schlüsselqualifikationen	33
3.4	Auslandskontakte und -aufenthalte der Kollegiaten	34
4.	Betreuungskonzept (Fazit)	36
4.1	Ausschreibungsverfahren	36
4.2	Auswahlverfahren	36
4.3	Betreuung	37
5.	Gastwissenschaftlerprogramm	39
6.	Organisationsstruktur des Graduiertenkollegs	42
7.	Umfeld des Graduiertenkollegs	43
7.1	Einbindung des Graduiertenkollegs in das universitäre wissenschaftliche Umfeld	43
7.2	Verbindungen und Kooperationen mit außeruniversitären Forschungseinrichtungen	43
7.3	Weitere Angebote der Nachwuchsförderung	44
7.4	Einpassung des Kollegs in die bestehende Studienstruktur	44
7.5	Strukturelle Auswirkungen des Graduiertenkollegs	44
7.6	Unterstützung des GRK durch die Hochschule	44
8.	Zwischenbilanz	46

Anlagen

- I Tabellen zu den Kollegiaten
- II Einzelberichte der Kollegiaten
- III Neue Methoden
 - Apparatur zur automatischen Erfassung von Gasverbräuchen bzw. Gasentwicklungen unter Normaldruck (Detlef Heller)
 - Anpassung an unendliche Gasverbräuche bzw. Gasentwicklungen (Detlef Heller)
 - NMR-spektroskopische Verfolgung von gasverbrauchenden Reaktionen unter katalytischen Bedingungen (operando) (Detlef Heller)
 - UV/Vis-Spektroskopie unter anaeroben operando Bedingungen (Detlef Heller)
 - UV/Vis-Spektroskopie unter anaeroben operando Bedingungen: sehr schnelle Reaktionen Diodenarray-stopped flow Technik (Detlef Heller)
 - Prozess zur Herstellung von enantiomerenreiner Milchsäure im „grünen“ Lösungsmittel Propylencarbonat (PC) (Armin Börner)
 - Neue Methoden für Damfdruckmessungen (Sergey Verevkin)
 - Neue Methoden für die Verbrennungskalorimetrie (Sergey Verevkin)
 - Entwicklung der Ab-initio und Gruppen-Beitrags-Methoden für die Berechnung thermodynamischen Eigenschaften der „Green-Solvents“ (Sergey Verevkin)
 - Neue thermodynamische Methoden für Untersuchungen der Phasen Gleichgewichte in Mischungen mit Green Solvents. (Sergey Verevkin)
 - Enzymkatalysierte Polykondensation in wasserhaltigen binären Reaktionssysteme (Udo Kragl)
 - Autoklav für simultane ATR/UV-Vis/Raman-Untersuchungen von Mehrphasensystemen (Angelika Brückner)
 - Simultankopplungen verschiedener Röntgenmethoden mit Methoden der optischen Spektroskopie bei BESSY (Angelika Brückner)
 - Simultane operando-EPR/UV-Vis/Raman-Spektroskopie zur Verfolgung heterogenkatalytischer Gasphasen-Reaktionen unter Normaldruck (Angelika Brückner)
 - Multiparallelreaktor HP50-96 für die automatisierte Synthese (Norbert Stoll / Kerstin Thurow)
 - Algorithmus für die Auswertung hoch- und höchst aufgelöster Massenspektren (Kerstin Thurow / Norbert Stoll)
 - Automatische Volumenbestimmung für Nanodosiersysteme auf Basis der Piezotechnologie (Norbert Stoll / Kerstin Thurow)
- IV Übersicht über kollegspezifische Veranstaltungen und Vorträge

1. Allgemeine Angaben

1.1 Thema

Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik

New Methods for Sustainability in Catalysis and Technology

1.2 Am Bericht beteiligte Wissenschaftler

Antragsteller	Institution / Anschrift	Tel. FAX Email Internet	Fachgebiet
Prof. Dr. Uwe Rosenthal (Sprecher)	Leibniz-Institut für Katalyse e. V. Albert-Einstein-Str. 29a 18059 Rostock	(0381) 1281 – 176 (0381) 1281 – 51 176 uwe.rosenthal@catalysis.de www.catalysis.de	Anorganische Chemie
Prof. Dr. Matthias Beller	Leibniz-Institut für Katalyse e. V. Albert-Einstein-Str. 29a 18059 Rostock	(0381) 1281 – 113 (0381) 1281 – 51 113 matthias.beller@catalysis.de www.catalysis.de	Organische Chemie
Prof. Dr. Armin Börner	Universität Rostock, Institut für Chemie Albert-Einstein-Str. 3a 18059 Rostock	(03 81) 4 98 – 64 40 (03 81) 4 98 – 64 12 armin.boerner@uni-rostock.de www.chemie.uni-rostock.de	Organische Chemie
Priv.-Doz. Dr. Detlef Heller	Leibniz-Institut für Katalyse e. V. Albert-Einstein-Str. 29a 18059 Rostock	(0381) 1281 – 183 (0381) 1281 – 51 183 detlef.heller@catalysis.de www.catalysis.de	Physikalische und Anorganische Chemie
Prof. Dr. Udo Kragl	Universität Rostock, Institut für Chemie Albert-Einstein-Str. 3a 18059 Rostock	(03 81) 498 – 64 50 (03 81) 498 – 64 52 udo.kragl@chemie.uni-rostock.de www.chemie.uni-rostock.de	Technische Chemie
Prof. Dr. Norbert Stoll	Universität Rostock Institut für Automatisierungstechnik Richard-Wagner-Str. 31 18119 Rostock	(03 81) 4 98 – 77 04 (03 81) 4 98 – 77 02 norbert.stoll@uni-rostock.de www.iat.uni-rostock.de	Prozessmess- technik

Prof. Dr. Kerstin Thurow	Universität Rostock Center for Life Science Automation F.-Barnewitz-str. 8 18119 Rostock	(03 81) 4 9 – 78 00 (03 81) 4 98 – 78 02 kerstin.thurow@celisca.de www.celisca.de	Automatisierungstechnik / Life Science Automation
Priv.-Doz. Dr. Sergey Verevkin	Universität Rostock, Institut für Chemie Dr.-Lorenz-Weg-1 18059 Rostock	(03 81) 4 98 – 65 08 (03 81) 4 98 65 02 sergey.verevkin@uni-rostock.de www.chemie.uni-rostock.de	Physikalische Chemie

Eine erweiterte Zusammenstellung von Daten des GRK 1213 findet sich auf der Webseite: <http://www.uni-rostock.de/katalyseundtechnik>

Vom Zeitpunkt der Antragstellung des Einrichtungsantrags bis zur Stellung des Fortsetzungsantrags haben sich keine Veränderungen der Antragstellergruppe ergeben. Im Falle einer Weiterführung des GRK über die erste Förderperiode hinaus ist eine Erweiterung um die beiden Forscher **PD Dr. Angelika Brückner** (LIKAT) und **Prof. Dr. Peter Langer** (IfCh, Universität Rostock) vorgesehen. Mit beiden Kollegen bestehen intensive Kooperationen. Die mit den Kollegen innerhalb des GRK gemeinsam erzielten Ergebnisse sind im vorliegenden Arbeits- und Ergebnisbericht mit aufgeführt.

1.3 Berichtszeitraum

01. Juli 2005 bis 31. Dezember 2008.

1.4 Anzahl der vom Graduiertenkolleg geförderten Stipendiaten / Kollegiaten^[1]

	GRK-finanziert			Anderweitig finanziert		
	Summe	Stipendium	Stellen	Summe	Stipendium	Stellen
Doktoranden	35	31 (GS*)	04 je 0,75 E 13**	10	9	1
Postdoktoranden	08	08	0	09	09	0
Forschungsstudenten	04	04	0	-	-	-

*GS = Grundstipendium, ** Stellen nach TVL-Ost E 13

^[1] Mehrfachnennungen möglich, da Kollegiaten in unterschiedlichen Zeiträumen unterschiedlich finanziert wurden, wobei eine Doppelfinanzierung ausgeschlossen war. GS = Grundstipendium, E13 nach TVL.

2. Forschungsprogramm (Bilanz)

2.1 Umsetzung der zentralen Forschungs idee

Dem Titel des GRK „Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik“ folgend beinhaltet die zentrale Forschungs idee dieses Antrages in erster Linie die Erforschung moderner, nachhaltiger Katalyseprozesse durch eine verstärkte Verknüpfung von methodischen Entwicklungen aus Chemie und Technik mit konkreten nachhaltigen Synthesezielen. In den vergangenen Jahren ist einerseits das theoretische Wissen um den Zusammenhang von Katalysatorstruktur und Reaktion, Verfahren und Produkt enorm angestiegen; andererseits ermöglichen automatisierte Analyseverfahren, High-Throughput-Screening und Methoden der kombinatorischen Chemie eine effizientere Entwicklung und Bewertung von neuen, potenziellen Katalysatoren in vergleichsweise kurzer Zeit. Innerhalb des Berichtszeitraumes wurden sowohl eine stärker wissensbasierte als auch die empirische - stofflich orientierte - Forschung, kontinuierlich durch die Weiterentwicklung und Kombination neuer Methoden forciert.

Als ein wichtiges Ergebnis der ersten Förderperiode ist bei der zentralen Forschungs idee eine inhaltliche Schwerpunktverschiebung im Graduiertenkolleg von den „Methoden“ hin zur „Nachhaltigkeit“ für den Folgeantrag erkennbar. Auf den ersten Blick mag diese Veränderung marginal erscheinen; sie soll jedoch die veränderte und verstärkte Orientierung auf Fragen der Nachhaltigkeit dokumentieren, wie sie gerade in jüngster Zeit gefordert ist (Energieforschung, Wasserstofftechnologie, Kohlendioxidproblematik etc.).

In Übereinstimmung mit der Katalyseroadmap der Dechema und des BMBF sollen im GRK in den nächsten Jahren verstärkt zentrale Herausforderungen für die chemische Forschung wie die stoffliche Verwendung von Kohlendioxid oder die Anwendung von chemischen Methoden für Energietechnologien bearbeitet werden.

Um auch der zunehmenden Bedeutung der ganzheitlichen (!) Bewertung von chemischen Verfahren gerecht zu werden, soll in der zweiten Förderperiode mindestens ein jährlicher Workshop unter Beteiligung externer Experten (Dr. Peter Saling; BASF; Ökoeffizienzanalyse und Prof. G. Kreisel; Universität Jena; Bewertungsverfahren) durchgeführt werden. Dabei werden konkrete Fallbeispiele der Graduierten diskutiert, bewertet und weiterentwickelt.

2.2. Forschungsbeiträge der beteiligten Arbeitsgruppen

Im Rahmen des Graduiertenkollegs 1213 liegt ein wesentlicher Schwerpunkt der beteiligten Forschergruppen auf der Entwicklung innovativer Synthesemethoden, d.h. neuer Reaktionen bzw. Reaktionstypen unterstützt und begleitet durch die Einführung neuer Analysenmethoden und unter Einbeziehung der Laborautomation und der automatisierten Analytik. Ein grundlegendes Anliegen dabei ist, durch die Art der Bearbeitung und eine fachübergreifende Herangehensweise an einzelne, konkrete Projekte nachhaltige Ergebnisse für die Katalyse und chemische Technologie zu erreichen.

Zum Schwerpunkt der NMR-spektroskopischen Verfolgung metallorganischer Elementar-Reaktionen von Katalysen wurden vornehmlich Untersuchungen bei C-C-Verknüpfungen von Substraten wie Acetylen, Ethylen, Propylen etc. für Oligomerisierungen und Cyclisierungen (Rosenthal) bei Normaldruck unter Anwendung der Heller-Baumann-Apparatur ausgeführt. Durch den Aufbau einer Apparatur zur quantitativen Verfolgung homogen katalysierter Reaktionen (besonders Metallacyclenbildung aus Ethylen) in verschiedenen Druck- und Temperaturbereichen konnten diese verfolgt und analysiert werden. Dies erfolgte durch bruttokinetische Methoden (Heller: Gasverbräuche bzw. Gasentwicklungen, UV/Vis) im Vergleich mit *in-situ*-NMR-spektroskopischen Möglichkeiten (Baumann) unter stationären katalytischen Bedingungen.

Die in der vergangenen Förderperiode erarbeiteten Forschungsberichte der insgesamt acht beteiligten Hochschullehrer sind nachfolgend entsprechend der im Erst- bzw. Fortsetzungsantrag vorgestellten Strukturierung in unterschiedliche Projektbereiche (A – C) mit jeweils drei Untergruppen gegliedert:

A. Nachhaltige katalytische Reaktionen

- A1. Metall-katalysierte Aminierungen von Olefinen und Alkinen: Theorie und Praxis (Matthias Beller, LIKAT)
- A2. Katalytische C-C-Knüpfungen für Oligomerisierungen und Funktionalisierungen von Olefinen und Acetylen (Uwe Rosenthal, LIKAT)
- A3. Kinetische Untersuchungen in der homogenen Katalyse (Detlef Heller, LIKAT)

B. Alternative Reaktionsmedien

- B1. Organische Carbonate als ökologisch und ökonomisch attraktive Lösungsmittel für die asymmetrische, homogene Katalyse (Armin Börner, IfCh und LIKAT)
- B2. Physiko-chemische Eigenschaften von Mischungen, die Propylencarbonat enthalten (Sergey Verevkin, IfCh)
- B3. Enzymatische Polymersynthese in neuartigen Reaktionsmedien (Udo Kragl, IfCh und LIKAT)

C. Neue Methoden in der Analytik und Automation

- C1. Massenspektrometrische High-Throughput-Analytik - Analysenmethoden für die Anwendung in der Katalyse (Kerstin Thurow, IAT)
- C2. Innovative Reaktionstechnik für die Katalyse (Norbert Stoll, IAT)

A. Nachhaltige katalytische Reaktionen

A1. Metall-katalysierte Aminierungen von Olefinen und Alkinen: Theorie und Praxis (Matthias Beller, LIKAT)

Indolderivate sind interessante Bausteine für die pharmazeutische Industrie.^[2] Die wohl bekannteste Synthese zur Darstellung von Indolen ist die Fischer-Indol-Synthese.^[3] Durch Kombination der Hydroaminierung von Alkinen mit der Fischer-Indol-Synthese wurde eine neue Syntheseroute zur Darstellung von funktionalisierten Tryptamin- und Tryptopholderivaten entwickelt.^[4,5] Realisiert wurde diese katalytische Reaktion durch Umsetzung von Arylhydrazinen mit Chloralkylalkinen bzw. Silyloxyalkylalkinen (Hydrohydrazinierung) in Gegenwart eines Titan-Aryloxo-Katalysators. In Weiterentwicklung dieser Reaktion wurde die Addition von Arylhydrazinen an die bekannteste Klasse der funktionalisierten aliphatischen Alkine, die Propargylalkoholderivate, untersucht. Zum ersten Mal konnte eine Ti-katalysierte Hydrohydrazinierung von Propargylalkohol realisiert werden.^[6] Im ersten Reaktionsschritt der katalytischen Dominosequenz werden die entsprechenden Hydrazone in hoher Markownikow-Regioselektivität^[7] gebildet. Durch Zugabe einer geeigneten Lewis-Säure, im Allgemeinen $ZnCl_2$, bilden sich im zweiten Reaktionsschritt 3-Silyloxy-2-methyl-indole, die interessante Intermediate für potenzielle Arzneimittel darstellen. Solche Strukturelemente findet man in vielen schmerzlindernden und entzündungshemmenden Pharmaka.

Von den im Rahmen des GRK synthetisierten Indolderivaten war das 3-Silyloxy-5-bromo-indol für weitere Funktionalisierungen eine interessante Ausgangsverbindung. So konnten neue potenzielle bioaktive amino- und etherfunktionalisierte Indolderivate über C–N- bzw. C–O-Kupplungsreaktionen synthetisiert werden. Aminofunktionalisierte Derivate wurden durch Aminierung von 3-Silyloxy-5-bromo-indol mit primären und sekundären Aminen in Gegenwart des neuen Katalysatorsystems $Pd(OAc)_2/N$ -Phenyl-2-(di-1-adamantylphosphino)pyrrol synthetisiert.^[8] Das gleiche Katalysatorsystem bewährte sich auch bei C–O-Kupplungsreaktionen von verschiedenen alkylsubstituierten Phenolderivaten mit 3-Silyloxy-5-bromo-indol.^[9] Mit diesen Beispielen konnte gezeigt werden, dass auch mit elektronenreichen Indolen C–N- und C–O-Kupplungsreaktionen möglich sind, wobei wiederum eine neue Klasse von elektronenreichen Verbindungen gebildet wird.

Die Anwendungsbreite der Ti-katalysierte Hydrohydrazinierungen von Alkinen ist aufgrund der hohen Sensibilität der Titankomplexe gegenüber funktionellen Gruppen und der Verwendung von geschützten Arylhydrazinen vom Typ $ArR'NNH_2$ eingeschränkt. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass $ZnCl_2$ nicht nur die Fischer-Indol-Synthese begünstigt, sondern auch die Hydrohydrazinierung von Alkinen. Bei Reaktionen mit $ZnCl_2$ bzw. $Zn(OTf)_2$ wurde auch gefunden, dass sowohl die geschützten als auch die ungeschützten Arylhydrazine ($ArNHNH_2$) reagieren. Reaktionen mit Hydroxyalkylalkinen vereinfachen sich damit, da die OH-Gruppe nicht zusätzlich geschützt werden muss, wie es bei den Ti-katalysierten Reaktionen erforderlich war. So eröffnet sich erstmalig eine große Anwendungsbreite von Zn-vermittelten und Zn-katalysierten Hydrohydrazinierungen von

^[2] J. Holenz, P. J. Pauwels, J. L. Diaz, R. Merce, X. Codony, H. Buschmann, *Drug Discovery Today* **2006**, *11*, 2875-2911.

^[3] G. R. Humphrey, J. T. Kuethe, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2875-2911.

^[4] (a) A. Tillack, H. Jiao, I. Garcia Castro, C. G. Hartung, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2409-2420. (b) V. Khedkar, A. Tillack, M. Michalik, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3123-3126.

^[5] V. Khedkar, A. Tillack, M. Michalik, M. Beller, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7622-7631.

^[6] N. Schwarz, K. Alex, I. A. Sayyed, V. Khedkar, A. Tillack, M. Beller, *Synlett* **2007**, 1091-1095.

^[7] J. Seayad, A. Tillack, H. Jiao, M. Beller, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3448-3479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3368-3398.

^[8] N. Schwarz, A. Tillack, K. Alex, I. A. Sayyed, R. Jackstell, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2897-2900.

^[9] N. Schwarz, A. Pews-Davtyan, K. Alex, A. Tillack, M. Beller, *Synthesis* **2007**, 3722-3730.

Alkinen, die wiederum die Synthese einer Vielzahl von potenziellen bioaktiven Indolderivaten in einer Eintopfreaktion ermöglicht.^[10]

Gegenseitige Vernetzung:

Im Rahmen der Indol- und insbesondere der Aminsynthesen wurden Herrn PD Dr. Verevkin eine Reihe verschiedener Amine zur erstmaligen Bestimmung von wichtigen physikalischen Parametern zur Verfügung gestellt.

Mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Börner wurden neu-synthetisierte Liganden ausgetauscht und in mehreren katalytischen Reaktionen getestet. So konnten kürzlich gemeinsam signifikante Verbesserungen bei Kupplungsreaktionen mit Ammoniak und Wasser realisiert werden.^[11]

Im Bereich der Katalysatortestung wurden parallele Apparaturen, die in den AG Stoll/Thurrow entwickelt wurden, eingesetzt.

Zur wissenschaftlichen Weiterbildung und internationalen Kooperation war Frau Nicolle Schwarz für 3 Monate zu einem Forschungspraktikum an der Universität Durham (England) im Arbeitskreis von Prof. Todd Marder.

GRK-Publikationen im Berichtszeitraum:

1. N. Schwarz, K. Alex, I. A. Sayyed, V. Khedkar, A. Tillack, M. Beller, *Synlett* **2007**, 1091-1095.
2. N. Schwarz, A. Tillack, K. Alex, I. A. Sayyed, R. Jackstell, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2897-2900.
3. N. Schwarz, A. Pews-Davtyan, K. Alex, A. Tillack, M. Beller, *Synthesis* **2007**, 3722-3730.
4. K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2314-2317.
5. K. Krüger (nee Alex), A. Tillack, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2153-2167.
6. N. Schwarz, A. Pews-Davtyan, D. Michalik, K. Alex, A. Tillack, J. L. Diaz, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5425-5435.
7. K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4607-4609.
8. K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2377-2379.
9. Sayyed, K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, A. Spannenberg, D. Michalik, M. Beller, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4590-4595.
10. K. Alex, N. Schwarz, V. Khedkar, I. A. Sayyed, A. Tillack, D. Michalik, J. Holenz, J. L. Díaz, M. Beller, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1802-1807.
11. T. Schulz, C. Torborg, A. Zapf, B. Schöffner, A. Börner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *49*, 918-920.
12. C. Torborg, J. Huang, T. Schulz, B. Schöffner, A. Zapf, A. Börner, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1329-1336.
13. T. Schulz, C. Torborg, S. Enthaler, B. Schöffner, A. Dumrath, A. Spannenberg, H. Neumann, A. Börner, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2009**, in press; A General Palladium-catalyzed Amination of Aryl Halides with Ammonia.

^[10] K. Alex, A. Tillack, N. Schwarz, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2314-2317.

^[11] a) T. Schulz, C. Torborg, A. Zapf, B. Schöffner, A. Börner, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *49*, 918-920; b) C. Torborg, J. Huang, T. Schulz, B. Schöffner, A. Zapf, A. Börner, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1329.

A2. Katalytische C-C-Knüpfungen für Oligomerisierungen und Funktionalisierungen von Olefinen und Acetylen (Uwe Rosenthal, LIKAT)

Durch die Weiterentwicklung neuer Methoden unter Einbeziehung von vorhandenen Messmethoden, wie insbesondere der NMR-spektroskopischen Verfolgung von homogen katalysierten Reaktionen unter stationären *in-situ*-Bedingungen, ließen sich, wie in der Gruppe um Rosenthal geplant, bereits prinzipiell bekannte Reaktionen durch ein wesentlich tieferes Verständnis bezüglich Selektivität und Aktivität deutlich verbessern. Möglich wurde eine solche Entwicklung durch eine Reduzierung von empirischen Aspekten.

So konnten industrierelevante Umsetzungen für Olefine und Acetylene mit Katalysatoren der frühen (Ti, Zr) als auch der späten Übergangsmetalle (Ni, Co) realisiert und verifiziert werden. Dabei wurden Cyclopentadienyl-Liganden ("*bent*"-Metallocene, Halbsandwich-Komplexe) und auch entsprechende Alternativen (P-Liganden, Ylide, N-Liganden) verwendet, was weiter entwickelt werden soll. Dieses betrifft Cycloadditionen, Polymerisationen und Oligomerisierungen sowie (Hydro)-Hetero-Funktionalisierungen von Acetylenen und Olefinen.^[12] Dabei war die Synthese chiraler Pyridine ein Schwerpunkt.^[13]

Für bestimmte Katalysen wurden die metallorganischen Elementar-Reaktionen komplexchemisch vornehmlich mittels NMR-spektroskopischer Methoden für C-C-Verknüpfungen von Gasen (Acetylen, Ethylen, Propylen etc.) bei Oligomerisierungen und Cyclisierungen untersucht. Das diente dem Ziel, die genannten Katalysen besser verstehen zu können und Optimierungen zu ermöglichen.

Konkret wurden dabei Vorhaben der Olefinpolymerisation und -oligomerisation^[14], der Ringöffnungspolymerisation, C-F-, C-H-, Si-C- und C-C-Aktivierungen und die Darstellung axial chiraler Pyridine bearbeitet. Ausgewählte (Hydro)-Hetero-Funktionalisierungen wie Hydroaluminierungen wurden neben Dehydrofluorierungen untersucht.

Im Rahmen dieser Förderung gelang die Synthese des ersten Zusatzligand-freien Hafnocen-Alkin-Komplexes $\text{Cp}^*\text{Hf}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$.^[15] Darüber hinaus wurden die bei der Synthese entstehenden Nebenprodukte identifiziert und isoliert. Dadurch konnte ein Reaktionsschema erstellt werden, das die erhöhte Reaktivität von Hafnocenverbindungen gegenüber den entsprechenden Titan- und Zirconiumverbindungen darstellt. Diese erhöhte Reaktivität zeigt sich auch in Reaktionen der Metallocenverbindungen ($\text{Cp} = \text{Cp}^*$) in Gegenwart von THF in reduzierender Umgebung. Während für Titan keine Nebenreaktionen auftreten, entstehen für Zirconium und Hafnium THF-Ringöffnungsprodukte; für Hafnium bilden sich ausschließlich diese Verbindungen.^[16]

^[12] a) U. Rosenthal, V. V. Burlakov in *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis* Edited by Ilan Marek, Wiley-VCH Weinheim **2002**, 355. b) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg *Organometallics* **2003**, *22*, 884. c) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *22*, 4739. d) U. Rosenthal in *Acetylene Chemistry - Chemistry, Biology, and Material Science* (Eds.: F. Diederich, P. Stang and R. R. Tykwinski) Wiley-VCH, **2004**, 139. e) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2005**, *24*, 456. f) V. V. Burlakov, M. A. Bach, M. Klahn, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 48. g) U. Rosenthal, V. V. Burlakov, M. A. Bach, T. Beweries, *Chem Soc. Rev.* **2007**, *36*, 689.

^[13] a) A. Gutnov, B. Heller, C. Fischer, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, B. Sundermann *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3883. b) B. Heller, A. Gutnov, C. Fischer, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, D. Redkin, C. Sundermann, B. Sundermann, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *13*, 1117. c) B. Heller, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1085. d) B. Heller, D. Redkin, A. Gutnov, C. Fischer, W. Bonrath, R. Karge, M. Hapke, *Synthesis* **2008**, 69.

^[14] A. Wöhl, W. Müller, N. Peulecke, B. H. Müller, S. Peitz, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2009**, *297*, 1.

^[15] T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, B. Pathak, E. D. Jemmis, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7031-7035; *Angew. Chem, Int. Ed.* **2007**, *46*, 6907-6910.

^[16] T. Beweries, U. Jäger-Fiedler, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 3000-3004.

Außerdem gelang die Komplexierung von Butadiinen an Hafnocenfragmenten zu den fünfgliedrigen Hafnacyclocumulenen. Darüber hinaus wurde eine unterschiedliche Reaktivität der Hafnocen-Butadiin-Addukte gegenüber Isonitrilen beobachtet.^[17]

Zusammenarbeit mit bzw. Bezug zu anderen Projekten:

Teile dieser Resultate sind komplementär zu anderen DFG-Projekten. Sie ergänzen, komplettieren oder führen sowohl zeitlich als auch inhaltlich Untersuchungen anderer DFG-Projekte weiter, wie z. B. RO 1269/6-2, SPP 1118 Sekundäre Wechselwirkungen als Steuerungsprinzip zur gerichteten Funktionalisierung reaktionsträger Substrate: „Bedeutung und Potenzial unbeabsichtigter C-F-Aktivierungen“ und RO 1269/7-1 „Zur Chemie ungewöhnlicher Metallacyclocumulene und Metallacyclopentine“. Eine Doppelförderung ist dabei ausgeschlossen.

Gegenseitige Vernetzung:

Gegenseitige Vernetzungen innerhalb des GRK bestehen im Bereich der Verfolgung der metallorganischen Elementar-Reaktionen der Ethylen-Verknüpfung zu Metallacyclopentanen (Teilprojekt A3, Dr. Heller). Im GRK wurden UV/Vis-spektroskopische Experimente entwickelt: Tauchoptrode und stopped flow-Messungen unter anaeroben Bedingungen. Diese Methodik wurde bei der quantitativen Verfolgung obiger Elementar-Reaktionen erfolgreich getestet. Gemeinsame Betreuungen von Kolegiaten führten bisher zu drei Publikationen.

Des Weiteren wird mit den Teilprojekten C1 und C2 (Prof. Thurow und Prof. Stoll) beim Ligand-Screening für Selektiv-Oligomerisationen von Ethylen kooperiert, wofür gemeinsam eine brauchbare Methodik erarbeitet wurde.

Zur wissenschaftlichen Weiterbildung und internationalen Kooperation waren Herr DC Torsten Beweries für 3 Monate zu einem Forschungsaufenthalt an der Universität Chicago (USA) im Arbeitskreis von Prof. Richard Jordan und Herr DC Marc Bach für 3 Monate zu einem DAAD-finanzierten Forschungsaufenthalt am Indian Institute of Science In Bangalore (Indien) im Arbeitskreis von Prof. E. D. Jemmis.

GRK Publikationen im Berichtszeitraum:

1. U. Jäger-Fiedler, P. Arndt, W. Baumann, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2842-2849.
2. M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2005**, *24*, 3047-3052.
3. M. A. Bach, T. Beweries, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, W. Bonrath, *Organometallics* **2005**, *24*, 5916-5918.
4. Spannenberg, U. Jäger-Fiedler, P. Arndt, U. Rosenthal, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 253-254.
5. V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2006**, *25*, 519-522.
6. V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2006**, *25*, 1317-1320.
7. V. V. Burlakov, M. A. Bach, M. Klahn, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 48-53.
8. L. I. Strunkina, M. Kh. Minacheva, K. A. Lyssenko, P. V. Petrovskii, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, V- B. Shur, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2006**, *55*, 174-176.

^[17] T. Beweries, V. V. Burlakov, S. Peitz, M. A. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 6827-6831.

9. P. Arndt, U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4301-4304; *Angew. Chem, Int. Ed.* **2006**, *45*, 4195-4198.
10. U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2006**, *261*, 184-189.
11. T. Beweries, V. V. Burlakov, M. Bach, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 247-249.
12. T. Beweries, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 241-244.
13. Mit Cover: P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, A. Spannenberg, W. Baumann, U. Rosenthal, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **2007**, *72*, 475-491.
14. P. Arndt, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Inorg. Chem. Comm.* **2007**, *10*, 792-794.
15. T. Beweries, U. Jäger-Fiedler, M. A. Bach, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 3000-3004.
16. M. A. Bach, P. Parameswaran, E. D. Jemmis, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 2149-2156.
17. Review mit Cover: U. Rosenthal, V. V. Burlakov, M. A. Bach, T. Beweries, *Chem Soc. Rev.* **2007**, *36*, 689-820.
18. M. A. Bach, T. Beweries, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2007**, *26*, 4592-4597.
19. VIP mit Cover: T. Beweries, V. V. Burlakov, M. A. Bach, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, B. Pathak, E. D. Jemmis, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7031-7035; *Angew. Chem, Int. Ed.* **2007**, *46*, 6907-6910.
20. L. I. Strunkina, M. Kh. Minacheva, K. A. Lyssenko, P. V. Petrovski, N. E. Mysova, B. N. Strunkin, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4321-4326.
21. P. Arndt, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, M. Klahn, D. Heller, C. Fischer, U. Rosenthal, *Inorg. Chem. Comm.*, **2008**, *12*, 1452-1454.
22. M. Klahn, P. Arndt, A. Spannenberg, A. Gansäuer, U. Rosenthal, *Organometallics*, **2008**, *27*, 5846-5851.
23. V. V. Burlakov, V. C. Bogdanow, K. A. Lyssenko, P. V. Petrovskii, T. Beweries, P. Arndt, U. Rosenthal, V. B. Shur, *Russ. Chem. Bull. (Russ.)* **2008**, *57*, 1294-1295.
24. U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5196-5199; *Angew. Chem, Int. Ed.* **2008**, *47*, 5118-5121.
25. T. Beweries, V. V. Burlakov, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics*, **2008**, *27*, 3954-3959.
26. M. Schaffrath, A. Schulz, A. Villinger, U. Rosenthal, *Organometallics*, **2008**, *27*, 1393-1398.
27. A. Wöhl, W. Müller, N. Peulecke, B. H. Müller, S. Peitz, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2009**, *297*, 1.
28. M. Klahn, P. Arndt, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics*, **2009**, *28*, 915-918.
29. T. Beweries, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *im Druck*; Synthesis of Hafnacyclopentanes from Hafnocene Alkyne Complexes: Influence of Styrene Substituents on the C-C Coupling Regioselectivity.
30. T. Beweries, C. Fischer, S. Peitz, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, published online <http://pubs.acs.org> on March 10, 2009, DOI 10.1021/ja809368s.

A3. Kinetische Untersuchungen in der homogenen Katalyse (Detlef Heller, LIKAT)

Die in der Gruppe entwickelten Methoden zur Quantifizierung der Überführung der in der asymmetrischen Hydrierung verwendeten Diolefin-Präkatalysatoren in die eigentlich aktiven Spezies - eine Übersicht findet sich in^[18] - wurden ergänzt und erweitert.

Speziell für sehr langsam verlaufende Diolefinhydrierungen gab es bisher keine Möglichkeit, diese unter Normaldruck zu quantifizieren. Die Verwendung der *in situ* UV/Vis-Spektroskopie unter anaeroben Bedingungen (Tauchoptrode, siehe Anlage III, S. 6) erlaubt die Bestimmung der interessierenden Geschwindigkeitskonstanten aus stöchiometrischen Hydrierungen. Die Arbeiten sind methodisch entwickelt, gemessen und publiziert^[19] worden. (C. Fischer, Promotion im Rahmen des GRK; gemeinsame Betreuung der Promotion durch Heller/Rosenthal). Als Liganden für die Rhodium-Komplexe sind u. a. auch neue Liganden von Börner, wie das Catasium, verwendet worden.^[20]

Neben dem üblicherweise verwendeten Methanol als Lösungsmittel sind darüber hinaus neuartige Lösungsmittel wie Propylencarbonat (B1 Börner) in diese Untersuchungen einbezogen worden. Die Ergebnisse dieser Zusammenarbeit finden sich in^[19,21].

Im Ergebnis der Hydrierung der Präkatalysatoren entstehen die Solvenskomplexe, deren Bildung weltweit nur in unserem Arbeitskreis quantitativ untersucht wird. Erst die Anwendung dieser Solvenskomplexe führt zur maximalen Hydrieraktivität, weil die sonst üblichen Induktionsperioden ausgeschlossen werden.

Im Rahmen des GRK wurde die Anwendung dieser Solvenskomplexe für völlig neue Reaktionssysteme geprüft und erfolgreich umgesetzt. So gelingt die von Lautens et. al. untersuchte Rh-komplekxkatalysierte asymmetrische Ringöffnung von Oxabenzonorbondien zu pharmazeutisch wichtigen Zwischenprodukten^[22], mit Hilfe der Solvenskomplexe selektiver und mit erheblich höherer Aktivität als in der Originalliteratur angegeben. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen finden sich in den Berichten von A. Preetz (Promotion im Rahmen des GRK), aus patentrechtlichen Gründen wurde bisher keine Publikation eingereicht.

Im Rahmen der mechanistischen Betrachtungen zur asymmetrischen Hydrierung hat T. Schmidt (Promotion im Rahmen des GRK) die asymmetrische Hydrierung von alpha-Dehydroaminosäurederivaten, Enamiden sowie Itaconsäurederivaten intensiv untersucht. Im Ergebnis konnten für mehrere Katalysator-Substratsysteme entsprechende Intermediate isoliert und durch Röntgenkristallstrukturanalyse sowie NMR-Spektroskopie charakterisiert

^[18] D. Heller, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, „Catalyst Inhibition and Deactivation in Homogeneous Hydrogenation“, chapter 44 in „Handbook of Homogeneous Hydrogenation“ ed. by . H. G. deVries and C. Elsevier, 1483-1516, Wiley-VCH, 2007.

^[19] A. Preetz, H.-J. Drexler, C. Fischer, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1445-1451.

^[20] a) J. Holz, A. Monsees, H. Jiao, J. You, I. V. Komarov, C. Fischer, K. Drauz, A. Börner, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1701-1707.

b) J. Holz, O. Zayas, H. Jiao, W. Baumann, A. Spannenberg, A. Monsees, T. H. Riermeier, J. Almena, R. Kadyrov, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5001-5013.

^[21] J. Bayardon, J. Holz, B. Schöffner, V. Andrushko, S. Verevkin, A. Preetz, A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 6075-6078.

^[22] a) M. Lautens, K. Fagnou, *PNAS* **2004**, *101*, 5455. b) M. Lautens, K. Fagnou, M. Taylor, T. Rovis, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 259. c) M. Lautens, G. A. Schmid, A. Chau, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8043. d) M. Lautens, K. Fagnou, *Tetrahedron* **2001**, 5067. e) M. Lautens, K. Fagnou, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5650. f) M. Lautens, K. Fagnou, V. Zunic, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3465. g) M. Lautens, K. Fagnou, D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14884. h) M. Lautens, J.-L. Renaud, S. Hiebert, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1804. i) M. Lautens, K. Fagnou, S. Hiebert, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 48. k) P. Leong, M. Lautens, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2194. l) M. Lautens, K. Fagnou, M. Taylor, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1677. m) M. Lautens, K. Fagnou, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2319.

werden. Für einige Substratklassen wie Enamide und Itaconsäurederivate konnten erstmals überhaupt Intermediate isoliert und charakterisiert werden.^[23]

Der Einfluss von Druck und Temperatur auf die Selektivität und Aktivität wurde umfassend mit Hilfe von Simulationen auf der Basis experimenteller Geschwindigkeitskonstanten für die asymmetrische Hydrierung^[24] untersucht und als Publikation eingereicht. (T. Schmidt, Promotion im Rahmen des GRK).^[25]

Als Ergebnis dieser mechanistischen Betrachtungen konnte gezeigt werden, dass bisher unverstandene Phänomene wie z. B. die Erhöhung der Enantioselektivität mit steigendem Wasserstoffpartialdruck sowohl im Rahmen des Major/Minor- aber auch des Schlüssel/Schloss-Konzeptes erklärbar sind. Darüber hinaus wurde gefunden, dass das Major/Minor-Prinzip, welches durchaus als Basiskonzept in der homogenen Katalyse anzusehen ist, nur eine statistische Wahrscheinlichkeit von 25% hat!

Die methodische Weiterentwicklung der UV/Vis-Spektroskopie für anaerobe Bedingungen (Mikrodosierpumpen etc.) erlaubt die Bestimmung von Stabilitätskonstanten verschiedenster Substrate mit den Rhodium-Katalysatoren. Besonders wurden bisher dieselben von Aromatenkomplexen^[26] untersucht. Diese Daten erlauben erstmals die Abschätzung von deaktivierenden Faktoren in der asymmetrischen Hydrierung, auch für industriell relevante Substrate.

Neben der klassischen, statischen Methode zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten wurde parallel die dynamische Bestimmung analoger Daten entwickelt. Dazu wurde eine stopped flow-Apparatur in eine Glove-Box (anaerobe Bedingungen) transferiert (Anlage III, S. 8).

Auf diese Weise werden Stabilitätskonstanten sowie erstmals auch die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion durch direkte Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung zugänglich.

Als weitere methodische Neuentwicklungen im Rahmen des GRK wurde eine Gasverbrauchs-(bzw. Gasentwicklungs-)Messung aufgebaut und erfolgreich angewendet, die praktisch die Registrierung unendlicher Gasverbräuche unter Normalbedingungen erlaubt. Auf diese Weise ist eine besonders Industriepartner interessierende Katalysatoroptimierung im Sinne eines maximalen Substrat/Katalysator-Verhältnisses möglich.

Die vorhandenen und im Rahmen des GRK aufgebauten methodischen Möglichkeiten zur Charakterisierung und (gegebenenfalls in-situ) Verfolgung von homogenen Katalysen unter besonderer Berücksichtigung asymmetrischer Hydrierungen stehen natürlich den Kollegiaten des GRK zur Verfügung. Das hohe wissenschaftliche Niveau ist aber auch für Arbeitskreise außerhalb von Interesse. So wurde das vorhandene Arsenal bereits durch Kollegen des GRK's Aachen in Form einer Zusammenarbeit zur Charakterisierung und Austestung völlig neuer Liganden/Katalysatoren genutzt. Diese Zusammenarbeit wird fortgesetzt.

Gegenseitige Vernetzung:

Im Rahmen der Anwendung alternativer Reaktionsmedien (Börner, B 1) wurden Hydrierungen (Di- und prochirale Olefine) durchgeführt, auch mit neuen Liganden (Catasium-Typ, Börner).

Die im Rahmen des GRK aufgebauten UV/Vis-spektroskopischen Möglichkeiten (Tauchoptrode bzw. stopped flow-Messungen unter anaeroben Bedingungen) werden derzeit

^[23] T. Schmidt, Z. Dai, H.-J. Drexler, W. Baumann, C. Jäger, D. Pfeifer, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4469-4471.

^[24] C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1746-1754.

^[25] T. Schmidt, Z. Dai, H.-J. Drexler, M. Hapke, A. Preetz, D. Heller, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1170-1180.

^[26] D. Heller, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, B. Heller, J. You, W. Baumann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 814-817.

auf die Tauglichkeit zur quantitativen Verfolgung der metallorganischen Elementar-Reaktionen der Ethylen-Verknüpfung zu Metallacyclopentanen (Rosenthal, A 2) untersucht.

Die im Rahmen des GRK aufgebauten UV/Vis-spektroskopischen Möglichkeiten (Tauchoptrode bzw. stopped flow-Messungen unter anaeroben Bedingungen) wurden bisher sehr erfolgreich^[27] zur quantitativen Verfolgung der metallorganischen Elementar-Reaktionen der Ethylen-Verknüpfung zu Metallacyclopentanen (Rosenthal, A 2) eingesetzt.

GRK-Publikationen im Berichtszeitraum:

1. D. Heller, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, „*Catalyst Inhibition and Deactivation in Homogeneous Hydrogenation*“, chapter 44 in „*Handbook of Homogeneous Hydrogenation*“ ed. by . H. G. deVries and C. Elsevier, 1483-1516, Wiley-VCH, **2007**.
2. Preetz, H.-J. Drexler, C. Fischer, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1445-1451.
3. J. Bayardon, J. Holz, B. Schäffner, V. Andrushko, S. Verevkin, A. Preetz, A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 6075-6078.
4. T. Schmidt, Z. Dai, H.-J. Drexler, M. Hapke, A. Preetz, D. Heller, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1170-1180.
5. H.-J. Drexler, A. Preetz, T. Schmidt, D. Heller, „*Kinetics of homogeneous hydrogenations: measurement and interpretation*“, chapter 10 in „*Handbook of Homogeneous Hydrogenation*“ ed. by . H. G. deVries and C. Elsevier, 257-293, Wiley-VCH, **2007**.
6. T. Schmidt, Z. Dai, H.-J. Drexler, W. Baumann, C. Jäger, D. Pfeifer, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4469-4471.
7. P. Arndt, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, M. Klahn, D. Heller, C. Fischer, U. Rosenthal, *Inorg. Chem. Comm.*, **2008**, *12*, 1452-1454.
8. T. Beweries, C. Fischer, S. Peitz, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, published online <http://pubs.acs.org> on March 10, 2009, DOI 10.1021/ja809368s.

^[27] T. Beweries, C. Fischer, S. Peitz, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, published online <http://pubs.acs.org> on March 10, 2009, DOI 10.1021/ja809368s.

B. Alternative Reaktionsmedien

B1. Organische Carbonate als ökologisch und ökonomisch attraktive Lösungsmittel für die asymmetrische, homogene Katalyse (Armin Börner, IfCh – Organische Chemie und LIKAT)

Entsprechend der Themenstellung wurde die Eignung von organischen Carbonaten, wie Propylencarbonat (PC), Diethylcarbonat (DEC) und Butylencarbonat (BC) für verschiedene asymmetrische metallkatalysierte Reaktionen untersucht. Derartige Carbonate wurden bisher nur in wenigen Fällen in der Metallkatalyse getestet, obwohl ihre hervorragenden Eigenschaften als „grüne Lösungsmittel“ außer Zweifel stehen. Im Wesentlichen erstreckte sich ihr Einsatz (z.B. PC) bisher auf die Verwendung als Lösungsvermittler in Kosmetika, Farbstiften und Klebemitteln. Kürzlich veröffentlichte die BASF eine Ökoeffizienzanalyse, bei der die Vorteile der Substitution des ökologisch und toxikologisch nicht unproblematischen Kresols durch PC herausgearbeitet wurde.^[28]

Wir untersuchten zunächst die Eignung von PC in der Rh-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von Dehydroaminosäuren und anderen funktionalisierten Olefinen. In diesen Reaktionen konnten wir zum ersten Mal zeigen, dass PC als Lösungsmittel eine echte Alternative darstellt. Bei Hydrierung von unfunktionalisierten Olefinen mit chiralen Ir-Komplexen konnte nach der Reaktion das chirale Reaktionsprodukt n-Hexan extrahiert werden. Der Katalysator, der in der PC-Phase verbleibt, wurde noch 5 weitere Male ohne Selektivitäts- oder Aktivitätsverlust verwendet.

In einer anschließenden Untersuchung konnten wir die Eignung von organischen Carbonaten für die asymmetrische Hydrierung mit sogenannten selbstassoziiierenden Liganden zeigen. Derartige biomimetische monodentate Liganden haben die Eigenschaft über Wasserstoffbrücken Chelatkomplexe mit Metallen zu bilden, vorausgesetzt das Lösungsmittel stört nicht die Ausbildung der Wasserstoffbrücken. Überraschenderweise trifft dies auch für das sehr polare PC zu. Die Katalyseergebnisse waren vergleichbar bzw. übertrafen noch jene, die in den ökologisch bedenklichen Lösungsmitteln Methylenchlorid bzw. in fluorierten Alkoholen beobachtet wurden.

In einer Erweiterung dieser Untersuchungen wurde zuletzt die Eignung von organischen Carbonaten für Pd-katalysierte asymmetrische C-C-Kupplungsreaktionen bzw. Aminierungen gefunden.

Gegenseitige Vernetzung:

Aufgrund der äußerst interessanten Lösungsmiteleigenschaften von organischen Carbonaten kamen zahlreiche Kooperationen mit anderen Kollegiaten zustande, die derzeit verstärkt ausgebaut werden. So untersuchte die Gruppe von Heller die Generierung von katalytisch aktiven Spezies in PC mit Hilfe der neu entwickelten *in situ* UV/Vis-Spektroskopie. Die Gruppe von Verevkin unterstützte uns mit chemischen Rechnungen zur Stabilität von isomeren Olefinen und wird in Zukunft bei der Berechnung von Gaslöslichkeiten und Mischungsenthalpien einen großen Beitrag zur Weiterentwicklung des Themas leisten. Die Entwicklung eines technischen Verfahrens auf der Basis von PC mit der Gruppe von Kragl wird derzeit geprüft.

GRK-Publikationen im Berichtszeitraum:

1. J. Bayardon, J. Holz, B. Schäffner, V. Andrushko, S. Verevkin, A. Preetz, A. Börner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6075-6078. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5971-5974; Propylencarbonat - Ein neues Lösungsmittel für die asymmetrische Hydrierung.

^[28] <http://www.corporate.basf.com/en/sustainability/oekoeffizienz/label.htm>

2. A. Preetz, H.-J. Drexler, C. Fischer, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, 1445-1451; Rhodium complex catalyzed asymmetric hydrogenation - Transfer of pre-catalysts into active species.
3. B. Schäffner, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 768-771; Rhodium-catalyzed asymmetric hydrogenation with self-assembling catalysts in propylene carbonate.
4. B. Schäffner, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner, *ChemSusChem* **2008**, 1, 934-940; Organic Carbonates as Alternative Solvent for Palladium-catalyzed Substitution Reactions.
5. V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, S. A. Kozlova, S. P. Verevkin, V. Andrushko, N. Andrushko, A. Börner, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 4036-4045; Structure-Energy Relationships in Unsaturated Esters of Carboxylic Acids. Thermochemical Measurements and Ab Initio Calculations.
6. S. A. Kozlova, V. N. Emel'yanenko, M. Georgieva, S. P. Verevkin, Y. Chernyak, B. Schäffner, A. Börner, *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, 40, 1136-1140; Vapour Pressures and enthalpy of vaporization of aliphatic dialkyl carbonates.
7. R. Kadyrov, J. Holz, B. Schäffner, O. Zayas, J. Almena, A. Börner, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, 19, 1189-1192; Synthesis of Chiral β -Aminophosphonates via Rh-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of β -Amido-vinylphosphonates.
8. S. P. Verevkin, A. V. Toktonov, Y. Chernyak, B. Schäffner, A. Börner, *Fluide Phase Equilibria* **2008**, 268, 1-6; Alkyl Carbonates. Measurements and Evaluation of Vapour Pressures.
9. V. Andrushko, N. Andrushko, G. König, A. Börner, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4836-4839. Highly enantioselective catalytic hydrogenation of a 5-amino-3,5-dioxopentanoic ester.
10. S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, Y. Chernyak, B. Schäffner, A. Börner, *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, 40, 1428-1432; Cyclic Alkylene Carbonates. Experiment and First Principles Calculations for Prediction of Thermochemical Properties.
11. B. Schäffner, V. Andrushko, S. P. Verevkin, J. Holz, A. Börner, *ChemSusChem*. **2008**, 1, 934-940; Rh-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Unsaturated Lactate Precursors in PC.
12. J. Holz, B. Schäffner, O. Zayas, A. Spannenberg, A. Börner, *Adv. Synt. Catal.* **2008**, 350, 2533-2543; Synthesis of Chiral 2-Hydroxy-1-methylpropanoates by Rhodium-catalyzed Stereoselective Hydrogenation of α -(Hydroxymethyl)-acrylate Derivatives.
13. T. Schulz, Ch. Torborg, B. Schäffner, J. Huang, A. Zapf, R. Kadyrov, A. Börner, M. Beller, *Angew. Chem.* **2009** in press; Practical new Imidazole-based Phosphine Ligands for Selective Palladium-catalyzed Hydroxylation of Aryl Halides.
14. Ch. Torborg, J. Huang, T. Schulz, B. Schäffner, A. Zapf, A. Spannenberg, A. Börner, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2009** in press; Improved palladium-catalyzed Sonogashira coupling reactions of aryl chlorides.
15. B. Schäffner, V. Andrushko, J. Bayardon, J. Holz, A. Börner, *Chirality* **2009** in press; Organic Carbonates as Alternative Solvents for Asymmetric Hydrogenation.
16. T. Schulz, Ch. Torborg, S. Enthaler, B. Schäffner, A. Dumrath, A. Spannenberg, H. Neumann, A. Börner, M. Beller, submitted **2008** (*Chem. Eur. J.*); A General Palladium-catalyzed Amination of Aryl Halides with Ammonia.
17. K. N. Gavrilov, E. B. Benetskiy, T. B. Grishina, E. A. Rastorguev, M. G. Maksimova, S. V. Zheglov, V. A. Davankov, B. Schäffner, A. Börner, S. Rosset, G. Bailat, A. Alexakis, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, submitted; Bulky P^* -Chirogenic Diazaphospholidines as Monodentate Ligands for Asymmetric Catalysis.
18. T. Rahn, B. Appel, W. Baumann, H. Jiao, A. Börner, C. Fischer, P. Langer, *Org. Biomol. Chem.* 2009 submitted; Synthesis of chromones and 4-hydroxyquinolines based on uncatalyzed condensations of 1-methoxy-1,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadiene with 2-alkoxy- and 2-nitrobenzoyl chlorides and related reactions.

B2. Physiko-chemische Eigenschaften von Mischungen, die Propylencarbonat enthalten (Sergey Verevkin, IfCh - Physikalische Chemie)

Entsprechend der Themenstellung wurden die physikalisch-chemischen Eigenschaften von organischen Carbonaten (aliphatische, aromatische und cyclische Verbindungen) untersucht. Derartige Carbonate bieten hervorragende Voraussetzungen für den Einsatz als „grüne Lösungsmittel“ in der Industrie. Experimentelle Bestimmungen der Sättigungsdampfdrücke, Verdampfungsenthalpien und Verbrennungsenthalpien von Alkylcarbonaten wurden abgeschlossen. Die Daten sind auf interne Konsistenz geprüft und auch mit Ergebnissen aus modernen ab initio Rechnungen verglichen worden. Standardbildungsenthalpien und Enthalpien von Phasenänderungen (Verdampfung, Sublimation, Schmelzen) sind Basisdaten für die Berechnung von Energiebilanzen für die Verfahrens- und Sicherheitstechnik, u. a. auch in der Ökologie.

Die thermodynamischen Eigenschaften von Alkylcarbonaten lassen sich als Funktion ihrer Struktur darstellen. Somit sind die Eigenschaften neuer Materialien abschätzbar. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften neuer Substanzen werden durch einen Vergleich der Daten homologer Strukturen erhalten, üblicherweise mit additiven Inkrementen, die einzelnen Struktureinheiten zuordnet werden.

Die systematische Entwicklung von einem Gruppeninkrement-Verfahren („spannungsfreie Inkremente“) und die Anwendung von ab initio Rechnungen für die Berechnung der Spannung eines Moleküls werden als ein Konzept für die Vorhersage von thermodynamischen Eckdaten für die große Variabilität organischer Materialien und Werkstoffe vorgeschlagen. Die ermittelten Daten für Alkylcarbonate sind in ein Rechenschema eingeflossen. Es erlaubt die Vorhersage von physikalisch-chemischen Eigenschaften von organischen Carbonaten, so dass nur wenige weitere Experimente erforderlich sind.

Alkylcarbonate sind auch als Ausgangsprodukte für verschiedene chemische Reaktionen interessant. Wir haben die Alkoholyse von Ethylen- und Propylencarbonaten untersucht. Die Reaktionsenthalpien dieser Reaktionen sind wichtig für die Auswertung der Daten in stark assoziierten Lösungen.

Auch ionische Flüssigkeiten („ionic liquids“, ILs) eignen sich als „grüne Lösungsmittel“. Sie sind als Medium oder auch als Katalysatoren einsetzbar. Wir haben einige charakteristische ILs [BMIM][AlCl₃]_{1.5}, [PSPy][HSO₄], [BSPy][HSO₄] ausgewählt und für typische Alkylierungen von Benzol-Derivaten getestet.

Ionische Flüssigkeiten können auch als Mizellare Katalysatoren wirken. Eine Reihe von kalorimetrischen Untersuchungen des Mizellisationsvorganges (CMC und Mizellbildungsenthalpie) der oberflächenaktiven ionischen Flüssigkeiten C₁₆MIMCl und C₁₆MIMBF₄ in Wasser und in Ethylammoniumnitrat als Lösungsmittel wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Ionische Flüssigkeiten haben bekanntlich sehr kleine Dampfdrücke sogar bei höheren Temperaturen. Daran sind technische Anwendungen von ILs geknüpft. Dampfdrücke von Imidazolium, Ammonium und Pyrrolidinium ILs wurden mit Hilfe der Überführungsmethode vermessen. Verdampfungsenthalpien wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke abgeleitet und mit dem Resultat aus der Effusionsmethode nach Knudsen verglichen. Die Temperaturbeständigkeit der ILs wurde während der Messung durch GC-MS Analyse des Kondensats bestätigt. Damit waren verlässliche Dampfdrücke von unterschiedlichen ILs zum ersten Mal gemessen worden.

Ionische Flüssigkeiten sind bekanntlich nicht brennbar, aber Bildungsenthalpien von ILs sind wichtige Eckdaten, die in der Regel durch Verbrennungskalorimetrie bestimmbar sind. Wir haben eine neue Methode entwickelt, die die vollständige Verbrennung der Probe von ionischen Flüssigkeiten ermöglicht. Dadurch ist uns weltweit zum ersten Mal gelungen, die Bildungsenthalpien mehrerer ILs zu bestimmen.

Die systematische Entwicklung eines Gruppeninkrement-Verfahrens, das ursprünglich für Alkylcarbonate gedacht war, ist inzwischen weiter vorangeschritten. Einer der nicht-additiven Parameter in diesem Verfahren ist eine intramolekulare Wasserstoffbrücke. Wir quantifizieren aktuell die Stärke von Wasserstoffbrücken in ortho-substituierten Benzolen, Pyridinolen, Piperidinolen und Furanen durch thermochemische Messungen und „ab initio“ Rechnungen.

Gegenseitige Vernetzung

Die Gruppe von Börner (B1) wurde mit experimentellen und theoretischen Arbeiten zur Stabilität von isomeren Olefinen unterstützt. Die Entwicklung der Berechnungsmethoden und auch experimentelle Messungen von Gaslöslichkeiten in organischen Lösungsmitteln ist für mehrere Projektleiter aus dem LIKAT (Börner, Heller, Rosenthal) durchgeführt worden. In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Kragl (B3) wurde die experimentelle Bestimmung der Verbrennungsenthalpien der Edukte für ein biologisch abbaubares Polymer abgeschlossen.

GRK-Publikationen im Berichtszeitraum:

1. S. A. Kozlova, S. P. Verevkin, A. Heintz, T. Peppel, M. Köckerling, *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *41*, 330-333; Activity Coefficients at Infinite Dilution of Hydrocarbons, Alkylbenzenes, and Alcohols in the Paramagnetic Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrabromidocobaltate(II) Using Gas-Liquid Chromatography.
2. B. Schäffner, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 768-771; Rhodium-catalyzed asymmetric hydrogenation with self-assembling catalysts in propylene carbonate.
3. A. Börner, B. Schäffner, J. Holz, S. P. Verevkin, *Chem. Sus. Chem* **2008**, *3*, 249-253. Organic Carbonates as Alternative Solvents for Palladium-Catalyzed Substitution Reactions.
4. V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, S. A. Kozlova, S. P. Verevkin, V. Andrushko, N. Andrushko, A. Börner. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4036-4045; Structure-Energy Relationships in Unsaturated Esters of Carboxylic Acids. Thermochemical Measurements and Ab Initio Calculations.
5. S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *266*, 64-75; Transpiration method. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of some low-boiling esters.
6. S. P. Verevkin, A. V. Toktonov, Y. Chernyak, B. Schäffner, A. Börner. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, *268*, 1-6; Vapour Pressure and Enthalpy of Vaporization of Cyclic Alkylene Carbonates.
7. S. A. Kozlova, V. N. Emel'yanenko, M. Georgieva, S. P. Verevkin, Y. Chernyak, B. Schäffner, A. Börner. *J. Chem. Thermodynamics* **2008**, *40*, 1136–1140; Vapour Pressure and Enthalpy of Vaporization of Aliphatic Dialkyl Carbonates.
8. S. P. Verevkin, S. A. Kozlova. *Thermochimica Acta* **2008**, *471*, 33-42; Di-Hydroxybenzenes: Catechol, Resorcinol, and Hydroquinone. Enthalpies of Phase Transitions Revisited.
9. V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, A. Heintz, C. Schick. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8095-8098; Ionic Liquids. Combination of combustion calorimetry with the high-level quantum chemical calculations for deriving vaporisation enthalpies.
10. V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, A. Heintz, J.-A. Corfield, A. Deyko, K. R. J. Lovelock, P. Licence, R. G. Jones. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11734–11742; Pyrrolidinium Based Ionic Liquids. 1-Butyl-1-Methyl Pyrrolidinium Dicyanoamide: Thermochemical Measurement, Mass Spectrometry and Ab Initio Calculations.
11. S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, S. A. Kozlova. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10667-10673; Organic Carbonates: Experiment and ab Initio Calculations for Prediction of Thermochemical Properties.

12. S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, Y. Chernyak, B. Schöffner, A. Börner, *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 1428-1432. Cyclic Alkylene Carbonates. Experiment and First Principles Calculations for Prediction of Thermochemical Properties.
13. S. P. Verevkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5071-5074; Ionic Liquids. How to Get Enthalpy of Vaporization Predicted? Simple Rule for this Complex Property.
14. S. P. Verevkin, S. A. Kozlova, V. N. Emel'yanenko, P. Goodrich, C. Hardacre, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11273-11282; Thermochemistry of Ionic Liquid-Catalysed Reactions. Experimental and Theoretical Study of Chemical Equilibria of Isomerisation and Transalkylation of *tert*-Butyl-Benzenes.
15. V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 1661-1665; Thermodynamic Properties of Caffeine. Reconciliation of Available Experimental Data.
16. M. V. Roux, M. Temprado, R. Notario, C. Foces-Foces, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7455-7465; Structure-Energy Relationship in Barbituric Acid: A Calorimetric, Computational, and Crystallographic Study..
17. B. Schöffner, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner *ChemSusChem* **2008**, 249-253; Organic Carbonates as Alternative Solvent for Palladium-catalyzed Substitution Reactions.
18. S. P. Verevkin, M. Gerogjeva, S. V. Melkhanova, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 286-290; Vapor pressures and phase transitions of a series of the aminonaphthalenes.
19. S. P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 301-308; Vapor pressures and enthalpies of vaporization of a series of the 1,3-alkanediols.
20. S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. Klamt, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 499-510; Thermochemistry of Chlorobenzenes and Chlorophenols: Ambient Temperature Vapor Pressures and Enthalpies Phase Transitions. Experiment and Calculations.
21. V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, O. V. Krol, R. M. Varushchenko, N. V. Chelovskaya, *J. Chem. Thermodynamics* **2007**, *39*, 594-601; Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the ferrocene derivatives.
22. S. P. Verevkin, C. Schick, *J. Chem. Thermodynamics* **2007**, *39*, 758-766; Vapor pressures and heat capacity measurements on the C₇ – C₉ secondary aliphatic alcohols.
23. M. V. Roux, R. Notario, E. Vélez, M. Temprado, A. Guerriero, S. P. Verevkin, J. Quijano, J. Gaviria, *J. Chem. Thermodynamics* **2007**, *39*, 1377-1383; Experimental and computational thermochemical study of 3-hydroxypropanenitrile.
24. V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Amer. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3930-3937; The Gaseous Enthalpy of Formation of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Dicyanoamide from Combustion Calorimetry, Vapor Pressure Measurements, and Ab Initio Calculations.
25. M. P. Shevelyova, Dz. H. Zaitsau, Y. U. Paulechka, A. V. Blokhin, G. J. Kabo, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1360-1365; Solid-Liquid Equilibrium and Activity Coefficients for Caprolactam+1-Hexyl-3-Methylimidazolium bis(Trifluoromethylsulfonyl)imide and Cyclohexanone oxime+1-Hexyl-3-Methylimidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide Binaries.
26. J. Bayardon, J. Holz, B. Schöffner, V. Andrushko, S. P. Verevkin, A. Preetz, A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5971-5974; Propylene Carbonate - A New and Versatile (Green) Solvent for Asymmetric Hydrogenations.
27. V. N. Emel'yanenko, G. J. Kabo, S. P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 79-87; Measurement and Prediction of Thermochemical Properties. Improved Increments for the Estimation of Enthalpies of Sublimation and Standard Enthalpies of Formation of Alkyl Derivatives of Urea.

28. E. L. Krasnykh, S. P. Verevkin, B. Koutek, J. Doubsky, *J. Chem. Thermodynamics* **2006**, *38*, 717-723; Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of a Series of the n-Alkyl Acetates.
29. S. P. Verevkin, *J. Chem. Thermodynamics* **2006**, *38*, 1111-1123; Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear n-alkyl-benzenes.
30. D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7303-7306; Experimental vapor pressure of 1-Alkyl-3-Methyl-Imidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl) Imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids.
31. V. N. Emel'yanenko, S. A. Kozlova, S. P. Verevkin, G. N. Roganov, *J. Chem. Thermodynamics* **2006**, *39*, 10-15; Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the δ -lactones.
32. Sumartschenkowa, S. P. Verevkin, T. V. Vasil'tsova, E. Bich, A. Heintz, M. P. Shevelyova, G. J. Kabo. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *52*, 2138-2144; Experimental Study of Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium Ethyl Sulfate Using Gas-Liquid Chromatography and Transpiration Method.
33. A. Heintz, S. P. Verevkin, J. K. Lehmann, T. V. Vasil'tsova, D. Ondo, *J. Chem. Thermodynamics* **2006**, *39*, 268-274; Activity Coefficients at Infinite Dilution and Enthalpies of Solution of Methanol, 1-Butanol, and 1-Hexanol in 1-Hexyl-3-Methyl-Imidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl) Imide.
34. S. P. Verevkin, S. A. Kozlova, V. N. Emel'yanenko, E. D. Nikitin, A. P. Popov, E.L. Krasnykh. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1896-1905; Vapor pressures, enthalpies of vaporization, and critical parameters of a series of the linear aliphatic dimethyl esters of dicarboxylic acids.
35. Dabrowska, A. Sporzynski, S. P. Verevkin, *Fluid Phase Equilibria* **2006**, *249*, 115-119; Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of aromatic ethers of mono-, di- and triethylene glycol.
36. V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, B. Koutek, J. Doubsky, *J. Chem. Thermodynamics* **2005**, *37*, 73-81; Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of a Series of the Linear Aliphatic Nitriles.
37. Strutynska, A. Sporzynski, J. Serwatowski, S. P. Verevkin, *Fluid Phase Equilibria* **2005**, *227*, 283-286; Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of substituted phenyl isobutyl ethers.
38. S. P. Verevkin, S. A. Kozlova, V. N. Emel'yanenko, I. Smirnova, W. Arlt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *accepted*; Comprehensive Experimental and Theoretical Study of Chemical Equilibria in the Reacting System of the di-Alkyl Carbonate Synthesis.
39. B. Schäffner, S. P. Verevkin, A. Börner, *Nachrichten aus der Chemie* **2009**, *in press*; „Grüne“ Lösungsmittel für Synthese und Katalyse: Organische Carbonate.
40. B. Schäffner, V. Andrushko, J. Holz, S.P. Verevkin, A. Börner *ChemSusChem* **2009**, *accepted*; Rh-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Unsaturated Lactate Precursors in PC.
41. S. P. Verevkin; V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, J. Duwensee, U.Kragl; C. Schick, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *accepted*; Thermodynamics of Sebacic Acid and 1,4-Butanediol and their Biocatalytic Polymerisation.
42. B. Schäffner S .P. Verevkin, A. Börner, *Chemie in unserer Zeit* **2009**, *accepted*; Organische Carbonate als alternative Lösungsmittel in der Chemie.
43. V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, A. Heintz, R.J. Fouston, Al. Deyko, P. L. and R. G. Jones, K.n Voß, A. Schulz., *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, *accepted*; Imidazolium Based Ionic Liquids. 1-Methyl Imidazolium Nitrate: Thermochemical Measurement, Mass Spectrometry and Ab Initio Calculations.

44. S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, A. Leolko, J. Duwensee, U. Kragl, S. M. Sarge, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, submitted; Thermochemical and Ab Initio Studies of Biodiesel Fuel Surrogates: 1,2,3-Propanetriol Triacetate, 1,2-Ethanediol Diacetate, and 1,2-Ethanediol Monoacetate.

B3. Enzymatische Polymersynthese in neuartigen Reaktionsmedien (Udo Kragl, IfCh - Technische Chemie und LIKAT)

Im Rahmen des Projektes wurde die Polykondensation von hydrophilen Monomeren untersucht. Diese wurde zur Erhöhung der Monomerkonzentration in der Umgebung des Enzyms im binären Reaktionssystem mit integrierter Produktentfernung (IPR) durchgeführt. Dazu sollte eine möglichst hohe Konzentration der Monomere im Gesamtsystem sichergestellt sein und ebenfalls eine leichte Aufarbeitung der entstehenden Polyester resultieren. Dieses wird durch ein 2-Phasen System aus wässriger Phase, welche die Zucker und Carbonsäure in hoher Konzentration enthält, und organischer Phase, welche das Produkt nach der Reaktion aus dem Gleichgewicht entfernt, ermöglicht.

Im Falle der Polykondensation von Sebacinsäure und 1,4-Butandiol verläuft die Reaktion im binären Reaktionssystem mit Umsätzen von $> 90\%$ und Molekülmassen von $> 2000 \text{ g mol}^{-1}$ sehr gut. Limitierend auf die Reaktion wirken sich neben der Temperatur ($> 50^\circ\text{C}$) der pH-Wert und die Wahl des Extraktionsmittels aus. Besonders die Verteilungskoeffizienten der Substrate und Produkte beeinflussen die Molekülmasse und den Umsatz. Nach diesem Ansatz wurden Polyester mit verschiedenen Molgewichten im Maßstab bis zu 50 Gramm hergestellt und Partnern zur weiteren Untersuchung übergeben.

Der Polyester aus Glucose und Citronensäure lässt sich ebenfalls im binären Reaktionssystem herstellen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aufgrund der Hydrophilie der Monomere und deren voluminöser Struktur geringer. Bei der Betrachtung der Polymerstruktur fällt auf, dass sowohl das Poly(butylsebacat) wie auch das Poly(glucosylcitrat) als AABB-Polymer vorliegen. Genau ein Molekül Disäure wird mit einem Molekül Diol verknüpft und bildet so die Repeating Unit. Dieses ist im Falle von Glucose und Citronensäure ein interessantes Ergebnis, denn bei der Vielzahl von Verknüpfungsmöglichkeiten erfolgt die Kondensation immer an den endständigen Gruppen der Citronensäure und zwei OH-Gruppen der Glucose. Hiermit bleiben viele funktionelle Gruppen für weitere Reaktionen erhalten. Durch chemo-enzymatische Synthese wurden weitere Derivate hergestellt vor allem basierend auf Ribose.

Darüber hinaus konnte im Rahmen der Arbeit COSMO-RS, ein quantenchemisches Berechnungsprogramm, genutzt werden, um Verteilungskoeffizienten verschiedener Diole und Disäuren zu berechnen. In der Tendenz korrelieren die Ergebnisse mit den experimentellen Daten. Hiermit konnte COSMO-RS erfolgreich etabliert werden, um Verteilungskoeffizienten vorherzuberechnen. Der experimentelle Aufwand für die Übertragung der Modellsystem-Ergebnisse auf andere Monomere kann so verringert werden, denn anhand der berechneten Verteilungskoeffizienten können die Systemparameter abgeschätzt werden.

Zur wissenschaftlichen Weiterbildung und internationalen Kooperation war Frau DC Julia Duwensee für 3 Monate zu einem Forschungsaufenthalt an der Universität Dalian, China.

Gegenseitige Vernetzung:

Die Arbeiten erfolgten in enger Abstimmung mit Projekt B2 (Verevkin). Für die untersuchten Systeme wurden dort thermodynamische Daten der Monomere und Oligomere bzw. Polymere bestimmt. Darüber hinaus wurden die in Projekt B1 (Börner) genutzten cyclischen Carbonate für die Verwendung als Cosolventien in der enzymatischen Synthese eingesetzt. Diese führten aber bei den hier eingesetzten Enzymen zu einer starken Deaktivierung und wurden daher nicht weiter untersucht. Zur Testung weiterer Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen wurden mit Projekt C2 die Bedingungen für ein Roboterbasiertes Screening festgelegt, um das Robotersystem zukünftig auf die Erfordernisse enzymatischer Reaktionen abzustimmen.

GRK-Publikationen im Berichtszeitraum:

1. S. Dreyer, J. Lembrecht, J. Schumacher, U. Kragl in Patel R (Ed.): *Biocatalysis in the Pharmaceutical and Biotechnology Industries* **2006**, CRC-Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 791-828; Enzyme catalysis in non-aqueous media – past-present-future.
2. M. F. Eckstein, J. Lembrecht, J. Schumacher, W. Eberhard, A. Spiess, M. Peters, C. Roosen, L. Greiner, W. Leitner, U. Kragl *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, 348, 1597–1604. Maximise your equilibrium conversion in biphasic catalysed reactions: How to obtain reliable data for equilibrium constants?
3. S. P. Verevkin; V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, J. Duwensee, U. Kragl, C Schick *Industrial & Chemical Research* **2009**, submitted. Thermodynamics of Sebacic Acid and 1,4-Butanediol and their Biocatalytic Polymerisation.
4. J. Duwensee, U. Kragl, *Organic Process Research & Development* **2009**, submitted. Polycondensation in water – a new approach for polyester synthesis.
5. H. Ortera-Martinez, U. Kragl, C. Vogel, *Synthesis* **2009**, submitted. Peracetylated beta-allyl C-glycosides of D-ribofuranose and 2-deoxy-D-ribofuranose - mirages in the chemical literature so far.

C. Neue Methoden in Analytik und Automation

C1. Massenspektrometrische High-Throughput-Analytik - Analysemethoden für die Anwendung in der Katalyse (Kerstin Thurow, IAT und celisca)

Die wachsende Parallelisierung von Reaktionssystemen führt zu einer erheblichen Steigerung von Proben, die mittels analytisch-technischer Verfahren hinsichtlich des Reaktionserfolges, der Umsatzraten und der Reinheit verfolgt werden müssen. Klassische Verfahren auf Basis chromatographischer Trennungen und anschließender Detektion mittels unterschiedlicher messtechnischer Verfahren erreichen aufgrund der häufig langen Analysenzeiten nicht die erforderlichen Durchsätze. Werden schnelle analytische Verfahren (z.B. auf Basis der optischen Spektroskopie) eingesetzt, geht dies i.d.R. zu Lasten der Selektivität der Untersuchungen. Damit wird die analytisch-technische Untersuchung von Reaktionslösungen und -produkten zum Bottleneck in den Versuchsdurchführungen.

Eine mögliche Strategie zur Lösung des Problems ist die Entwicklung neuer, hochselektiver Verfahren auf Basis der hochauflösenden Massenspektrometrie, die ohne chromatographische Vortrennung auskommen. Diese Verfahren erfordern präsensoresch ein hohes Maß an Selektivität, das durch roboterunterstützte Derivatisierungen für chirale und achirale Spezies erreicht werden soll.

Im Rahmen des Graduiertenkollegs wurde eine Lösungsmengenreduktionsstrategie bei Summenformelbestimmungen in der höchstauflösenden Massenspektrometrie entwickelt. Ausgehend von der Tatsache, dass die Anzahl der bestimmmbaren Elementkombinationen mit zunehmender Ionenmasse und abnehmender Massengenauigkeit stark ansteigt, erfolgte die Entwicklung und Anwendung verschiedener Filter zur Reduktion der Lösungsmenge. Nach Reduktion der Lösungsmengen durch Begrenzung der Toleranz der Massenbestimmung (Exact Mass Filter) erfolgt zunächst unter Bestimmung der Doppelbindungsäquivalente eine Prüfung der chemischen Plausibilität. Chemisch nicht sinnvolle Spezies werden aus der Liste der Lösungen entfernt und für die weiteren Berechnungen nicht weiter berücksichtigt.

Durch den Vergleich der simulierten Isotopenmuster der verbleibenden Elementarkombinationen (EK) mit dem experimentellen Muster kann eine weitere Reduktion der Lösungsmenge erreicht werden. Dafür wurden drei Verfahren erprobt^[29], die eine Isotopenmustersimulation für beliebige EK ermöglichen und im Hinblick auf den Einfluss der Parameter Auflösung und Massengenauigkeit auf die Vergleichbarkeit mit experimentell bestimmten Isotopenmustern untersucht. Durch eine geeignete Auswahl des angewendeten Simulationsverfahrens kann eine Berechnungszeit von einigen ms bis zu wenigen s pro EK auf handelsüblichen PC's erzielt werden. Die Auswahl des Simulationsverfahrens erfolgt in Abhängigkeit von der instrumentellen Auflösung des verwendeten Massenspektrometers, um ggf. auch ultrahochaufgelöste Isotopenmuster präzise zu simulieren. Der sich unter Berücksichtigung des instrumentellen Rauschens anschließende Vergleich der Isotopenmuster lässt eine Aussage über das Maß der Übereinstimmung zwischen dem simulierten Muster der untersuchten EK und dem experimentellen Muster zu. Damit gelingt die Einbeziehung der Isotopenpeaks beliebiger Verbindungen in die Identifikation. Der Reduktionseffekt der Isotopenmusteranalyse auf die Lösungsmenge konnte an diversen Beispielen nachgewiesen werden.^[30]

Eine weitere Reduktion der Lösungsmengen gelingt durch die Einbeziehung aller hoch- und höchstauflösten Signale in einem Massenspektrum. Dabei werden für jedes einzelne Signal alle möglichen Elementarkombinationen berechnet. Anschließend erfolgt ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse unter Berücksichtigung möglicher Fragmentierungswege. Bei der Untersuchung einer Verbindung durch Massenspektrometrie

^[29] a) J. Yergey, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1983**, 57, 337.

b) A. L. Rockwood, S. L. Van Orden, R. D. Smith, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 2699.

c) A. L. Rockwood, P. Haimi, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, 17, 415.

^[30] E. Schmidt, N. Stoll, K. Thurow, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2006**, 1692-1699.

kommt dem Molekülion eine besondere Bedeutung zu, da es über die Molekülmasse die Bestimmung der EK des Moleküls ermöglicht. Bei den so genannten weichen Ionisierungsmethoden (ESI/APCI, MALDI,) treten Molekülionen häufig in mehrfacher Form als Addukte auf, die durch die Anlagerung eines Alkalimetallions (Na⁺, K⁺), eines Halogens (Cl⁻, Br⁻) oder anderer im Eluenten bzw. der Matrix enthaltener Ionen (NH₄⁺, OH⁻) entstehen können. Zwischen den verschiedenen Molekülionenspezies treten charakteristische Massendifferenzen auf die zur schnellen Identifizierung eines Molekülions verwendet werden. Nichtsdestoweniger treten in Massenspektren weitere Ionen auf, die aus dem Molekülion während des Messprozesses durch Fragmentierungsreaktionen entstehen, bei denen Neutralverluste abgespalten werden. Ein Molekülion stellt für alle aus ihm entstehenden Fragmente das Mutterion und damit den Ausgangspunkt aller Fragmentierungen dar. Zwischen den EK des Mutterions und den EK eines Tochterions muss eine chemisch sinnvolle EK existieren, die dem Neutralverlust zugeordnet werden kann. Dabei ist es unerheblich, ob das betrachtete Tochterion direkt aus dem Mutterion entsteht, oder über einen mehrstufigen Fragmentierungspfad über eine Reihe von Zwischenprodukten. Diese Regeln wurden in einen Konsistenztest eingebettet, welcher diese Überprüfung für alle EK des Mutter- und Tochterionen sowie dem berechneten Neutralverlusten durchführt und die Anzahl der möglichen EK für Mutter- und Tochterionen dadurch weiter reduziert.

Die Thematik wird derzeit mit einem Promotionsthema zur Algorithmierung und Deconvolution in der automatisierten Datenauswertung für Gemischanalysen mittels höchstauflösender Massenspektrometrie fortgeführt.

Gegenseitige Vernetzung: C2, A1, A2, B3

GRK-Publikationen im Berichtszeitraum:

1. D. Gördes, K. Thurow, *Journ. Ass. Lab. Aut. JALA* **2006**, 11 (3), 128-133; HTS Application for the Determination of Enantiomeric Excess using Mass Spectrometry.
2. N. Stoll, E. Schmidt, K. Thurow, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, 1692-1699; Isotope Pattern Evaluation for the Reduction of Compositons Assigned to High Resolution Mass Spectral Data from Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry.

Kongressbeiträge:

1. D. Gördes, K. Thurow, Proceedings, *LabAutomation 2006, Palm Springs (USA)*, 21.-25.01.**2006**, 141; HTS Application for the Determination of Enantiomeric Excess using ESI-Mass Spectrometry.
2. D. Gördes, K. Thurow, Proceedings, *4th International Forum "Life Science Automation"*, Rostock (D), 14.-15.09. **2006**, 56; Enantiomeric Excess Determination via ESI Mass Spectrometry: A Comparison of Different Automated Processing Systems for HTS Applications.
3. D. Gördes, K. Thurow, *17th IMSC*, Prague (CZ), 27.08.-01.09.**2006**, 197; HTS Application for the Determination of Enantiomeric Excess using ESI Mass Spectrometry.
4. D. Gördes, K. Thurow, *5th International Forum "Life Science Automation"*, Lawsdowne (USA), 28-30.10. **2007**, 64; HTS Suitable Automated Processing Systems for the Enantiomeric Excess Determination via ESI-MS. Proceedings.
5. D. Gördes, K. Thurow, *1st Symposium of Research Training Group 1213*, Universität Rostock, Rostock (D), 02.11.**2005**; Software Algorithms for the Interpretation of High Resolution MS Data.
6. E. Schmidt, K. Thurow, *4th International Forum "Life Science Automation"*, Rostock (D), 14.-15.09. **2006**, 75; Computer Aided Data Evaluaton in High Resolution Mass Spectrometry. Proceedings.

7. E. Schmidt, K. Thurow, Proceedings, 17th IMSC, Prague (CZ), 27.08.-01.09. **2006**, 226; "MassSpectral": A Software Program for Evaluation of High Resolved Mass Spectral Data.
8. E. Schmidt, K. Thurow, 3rd *Symposium of Research Training Group 1213*, Rostock (D) 06.-07.10.**2007**; Die Verwendung von Fragmentinformationen für die Reduktion kombinatorisch zugeordneter Elementarkombinationen in der hochauflösenden Massenspektrometrie.
9. K. Thurow, K., Invited Talk, *Agilent World Tour, Agilent Technologies*, Hamburg (D), 30.03.**2006**; Schnelle Bestimmung chiraler Wirkstoffe mittels ESI-MS.
10. N. Stoll, K. Thurow, *BioForum Europe* **2006**, 3, 33-35; Automating Analytical Processes.
11. N. Stoll, K. Thurow, *Bioforum* 29 **2006**, 3, 42-44; Trends in der Automatisierung Analytischer Verfahren.

C2. Innovative Reaktionstechnik für die Katalyse (Norbert Stoll, IAT)

Im Bereich von Reaktionssystementwicklung hat es in den letzten Jahren eine bedeutende Entwicklung gegeben. Dabei stand die Durchsatzerhöhung durch vollautomatisierte sequentiell arbeitende Automatisierungslösungen sowie teilautomatisierte parallelisierte katalytische Reaktionen im Zentrum des Interesses.

Im Rahmen des Graduiertenkollegs besteht das Ziel der Entwicklung neuer Automatisierungsstrategien für innovative Reaktionssysteme für die homogene Katalyse. Dabei ist neben der Erhöhung des Parallelisierungsgrades die Verkleinerung der Reaktionsvolumina bei weitreichender Beeinflussbarkeit von Durchmischung, Druck, Temperatur und Gaszufuhr (CO, H₂) unter gleichzeitiger Kontrolle der Variabilität und physikalisch bedingter systematischer Fehler, die im Rahmen des Kollegs untersucht werden sollen, von besonderem Interesse.

Um diese Systeme sinnvoll anwenden zu können, sind sie in neuartige flexible Automatisierungssysteme einzubinden, die auch Liquid-/Solid-Dosierungsprozesse bis in den Nanoliter-Bereich hinein beinhalten sollen. Die Reaktionsprodukte sind durch das Automatisierungssystem hochdurchsatzfähigen, hochselektiven und ggf. hochauflösenden Analytiksystemen zuzuführen, wobei hier die Minimierung des Probenahmevolumens systematisch untersucht werden soll.

Im Rahmen des Graduiertenkollegs wurden Module für ein multiparalleles Reaktionssystem entwickelt, das für unterschiedliche Syntheseapplikationen Anwendung finden soll. Der Reaktor ermöglicht die zeitgleiche Durchführung von bis zu 96 Gasreaktionen in einer Mikrotiterplatte unter Reaktionsgasdrücken von bis zu 50 bar und Temperaturen im Bereich von 0-100°C. Die Durchmischung der Reagenzien erfolgt mittels magnetisch antriebener Rührdiscen. Zur Steuerung kann ein lokales Leitsystem verwendet werden; die Einbindung in ein Laborroboterleitsystem oder die Anbindung in ein LIMS sind ebenfalls möglich.

Der Einsatz einer Mikrotiterplatte, die mit Hilfe einer Noppenmatte gasdicht verschlossen werden kann, ermöglicht das Arbeiten mit Reaktionsvolumina im zweistelligen µl-Bereich, selbst unter Gewährleistung von Inertgasbedingungen. Der Gasaustausch erfolgt durch die temporäre Öffnung der Mikrotiterplattenwells durch Abdrücken der Mikrotiterplatte von der Dichtmatte.

Einen wichtigen Parameter jeder chemischen Reaktion stellt die Temperatur dar. Die Temperierung eines Reaktionsgefäßes umfasst dessen Heizung und Kühlung. Das Heizen gewährleistet das sichere Erreichen der erforderlichen Reaktionstemperatur sowie ihre Stabilisierung bei endothermen Reaktionen. Eine Kühlung des Reaktors wird vorwiegend bei exothermen Reaktionen oder zur kurzfristigen Verringerung der Reaktionstemperatur im Gefahrenfall oder bei Ende der Reaktion notwendig. Bezüglich der Temperierung zeichnet sich das Reaktionssystem durch den Einsatz von Peltierelementen aus und setzt sich hierdurch von den Konkurrenzprodukten ab, die auf Basis eines Umlaufthermostaten funktionieren.

Im Vergleich zu anderen kommerziellen Systemen zeichnet sich das entwickelte Reaktionssystem besonders durch seine Integrationsmöglichkeit in Laborroboteranlagen aus. Dies beinhaltet neben der hardwaretechnischen Integration, die besonders auf seiner Kompaktheit und der offerierten Hardwareschnittstellen beruht, auch seine softwaretechnische Integration. Letztere basiert auf der COM+ - Schnittstelle, mit der der Reaktor von handelsüblichen Laborleitsystemen gesteuert werden kann.

Eine weitere Besonderheit des Systems besteht in der Möglichkeit, dass Experimente vollständig mit einem LIMS standortunabhängig verwaltet werden können. Hierzu gehört neben der Planung und Zusammenstellung der Methoden und Reaktionsparameter auch Auswertung und Zuordnung der Analytikergebnisse. Der Datenaustausch erfolgt mittels XML-Dateien.

Die Thematik wird derzeit mit einer Promotion zur Anbindung von Miniaturreaktoren an hochauflösende Massenspektrometer fortgeführt.

Weitere Promotionsarbeiten entstanden zur Thematik der Injektion von Flüssigkeiten in miniaturisierte Reaktoren unter Hochdruckbedingungen (Hawali 2006).

Gegenseitige Vernetzung:

C1, A1, A2, B3

GRK-Publikationen im Berichtszeitraum:

1. A. Allwardt, N. Stoll, C. Wendler, K. Thurow, *Journal of Automated Methods & Management in Chemistry* **1** (2005), 26-30; Multi Parallel Reactor HPMR 50-96- A New Step in Robot Integrated Reaction Systems.
2. A. Allwardt, S. Holzmüller-Laue, C. Wendler, N. Stoll, *Catalysis Today* **2008**, 137, 11-16; A High Parallel Reaction System for Efficient Catalyst Research.
3. N. Stoll, A. Allwardt, U. Dingerdissen, K. Thurow, *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry* **2006**, 1-9; An 8fold Parallel Reactor System for Combinatorial Catalysis Research.
4. K. Thurow, S. Decker, A. Allwardt, *Nachrichten aus der Chemie* **2005**, 53 (10), 1046-1050; Automatisierte Reaktionssysteme oder Syntheseautomaten - neue Entwicklungen in der Reaktionstechnik.

Kongressbeiträge

1. A. Allwardt, *Symposium of Research Training Group 1213*, LIKAT, Rostock (D), 17.10.2006; Multi Parallel High Pressure Reaction Systems - from 8 to 384.
2. A. Allwardt, S. Holzmüller-Laue, N. Stoll, C. Wendler, *Proceedings, LabAutomation 2006*, Palm Springs (USA), 21.-25.01.2006, 105. The HPMR 50-96 Advance - Always a Step Ahead.
3. A. Allwardt, S. Holzmüller-Laue, C. Wendler, N. Stoll, *Chemie- Ingenieur-Technik*, **2007**, 79 (9), 1491; Einsatzmöglichkeiten von miniaturisierten Reaktoren am Beispiel des HPMR 100-384.
4. A. Allwardt, S. Holzmüller-Laue, N. Stoll, C. Wendler, *Proceedings, 9th International Conference on Microreaction Technology*, Potsdam (D), 06.-08.09. **2006**, 174; Multi Parallel High Pressure Reactions in MTP Format – The HPMR 50-96 Advance.
5. A. Allwardt, C. Wendler, N. Stoll. *Proceedings. 4th International Forum Life Science Automation*, Rostock (D), 14.-15.09. **2006**, 50; The HPMR 50-384 - up to 384 Reactions at the same time.
6. A. Allwardt, S. Holzmüller-Laue, C. Wendler, N. Stoll, *Proceedings of LabAutomation 2007*, Palm Springs (USA), 27.01.2007, 115; Multiparalleler High Pressure Reactions in a 384 Microplate.
7. A. Allwardt, C. Wendler, S. Holzmüller-Laue, N. Stoll, *Proceedings of EuroCombiCat 2007 - European Conference on Combinatorial Catalysis Research and High-Throughput Technologies*, Bari, Italy, 70-71; A High-parallel Reaction System for Efficient Catalyst Research.
8. A. Allwardt, C. Wendler, S. Holzmüller-Laue, M. Steckel, N. Stoll, *Proceedings, 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar, 14.-16.03.2007, 433; Ein hochparalleles Reaktionssystem zur effizienten Katalysatorforschung.
9. A. Allwardt, S. Holzmüller-Laue, C. Wendler, N. Stoll, *Chemie - Ingenieur – Technik*, 79.2007, **2007**, 9, 1491; Einsatzmöglichkeiten von miniaturisierten Reaktoren am Beispiel des HPMR 100-384.
10. A. Allwardt, S. Holzmüller-Laue, C. Wendler, N. Stoll, *Proceedings, SENSOR Conference 2007*, Nürnberg (D), 22.-24.05.2007, 2, 255-260; High Parallel Pressure Reactions in μ l-scale.

11. A. Allwardt, C. Wendler, S. Holzmüller-Laue, N. Stoll, K. Thurow, *Proceedings IEEE Conf. Automation Science and Engineering (CASE) 2007*, Scottsdale, 22.09.-25.09.2007, 381-385; Enhancing the Throughput of Catalyst Screening Labs by Integration of a High Pressure Microplate Reactor.
12. K. Entzian, A. Allwardt, S. Holzmüller-Laue, S. Junginger, T. Roddelkopf, N. Stoll, K. Thurow, *VDI-Berichte 1883, GMA-Kongress 2005 "Automation als Interdisziplinäre Herausforderung"*, Baden-Baden (D), 07.-08.06.2005, 235-242; Automationslösungen für biologische und chemische Screeningverfahren.

Entwicklung neuer Methoden aus der Verbindung von Chemie und Technik

Wie bereits erläutert, kommt eine besondere Bedeutung bei den beschriebenen fachübergreifenden Kooperationen der Entwicklung und Etablierung neuer, innovativer Methoden und Techniken für Reaktionen und Analysenverfahren zu. Daher sollen im Folgenden einzelne neu etablierte apparative Methoden beschrieben und das damit verbundene neuartige Potenzial für die Untersuchungen im Rahmen des GRK vorgestellt werden.

Dabei ist besonders zu betonen, dass die hier entwickelten neuen Methoden und Techniken nicht kommerziell zu erwerben sind. Sie verdeutlichen in ihrer Einzigartigkeit hinsichtlich der erforderlichen Problemlösungen den in der ersten Förderperiode erzielten hauptsächlichen Fortschritt dieses GRK.

Diese Methoden, die in Anlage III – Neue Methoden zusammengefasst und näher beschrieben sind; sollen an dieser Stelle genannt werden:

- Apparatur zur automatischen Erfassung von Gasverbräuchen bzw. Gasentwicklungen unter Normaldruck (Heller)
- Anpassung an unendliche Gasverbräuche bzw. Gasentwicklungen (Heller)
- NMR-spektroskopische Verfolgung von gasverbrauchenden Reaktionen unter katalytischen Bedingungen (operando) (Heller)
- UV/Vis-Spektroskopie unter anaeroben operando Bedingungen (Heller)
- UV/Vis-Spektroskopie unter anaeroben operando Bedingungen: sehr schnelle Reaktionen Diodenarray-stopped flow Technik (Heller)
- Prozess zur Herstellung von enantiomerenreiner Milchsäure im „grünen“ Lösungsmittel Propylencarbonat (PC) (Börner)
- Neue Methoden für Dampfdruckmessungen (Verevkin)
- Neue Methoden für die Verbrennungskalorimetrie (Verevkin)
- Entwicklung der Ab-initio und Gruppen-Beitrags-Methoden für die Berechnung thermodynamischen Eigenschaften der „Green-Solvents“ (Verevkin)
- Neue thermodynamische Methoden für Untersuchungen der Phasen Gleichgewichte in Mischungen mit Green Solvents. (Verevkin)
- Enzymkatalysierte Polykondensation in wasserhaltigen binären Reaktionssystemen (Kragl)
- Autoklav für simultane ATR/UV-Vis/Raman-Untersuchungen von Mehrphasensystemen (Brückner)
- Simultankopplungen verschiedener Röntgenmethoden mit Methoden der optischen Spektroskopie bei BESSY (Brückner)
- Simultane operando-EPR/UV-Vis/Raman-Spektroskopie zur Verfolgung heterogenkatalytischer Gasphasen-Reaktionen unter Normaldruck (Brückner)
- Multiparallelreaktor HP50-96 für die automatisierte Synthese (Stoll / Thurow)
- Algorithmus für die Auswertung hoch- und höchst aufgelöster Massenspektren (Thurow / Stoll)
- Automatische Volumenbestimmung für Nanodosiersysteme auf Basis der Piezotechnologie (Stoll / Thurow)

2.3 Auflistung aller bisher am Kolleg beteiligten Kollegiaten

Die Anlage I zu diesem Bericht gibt entsprechend den Hinweisen der DFG eine tabellarische Übersicht über die personelle Entwicklung des Graduiertenkollegs in der ersten Förderperiode. Aus den Auflistungen (geordnet entsprechend der Strukturierung der Themen A - C mit den betreuenden Hochschullehrern– siehe 2.2, Seite 7) ist neben dem Thema insbesondere die Zeitdauer für die Arbeit an der Promotion ersichtlich. Die Tabellen haben folgende Inhalte:

- Doktorandinnen / Doktoranden des GRK finanziert durch Kollegmittel der DFG
- Doktorandinnen / Doktoranden des GRK anderweitig finanziert
- Postdoktorandinnen / PostDoc's des GRK finanziert durch Kollegmittel der DFG
- Postdoktorandinnen / PostDoc's des GRK anderweitig finanziert
- Qualifizierungsstipendiatinnen / Qualifizierungsstipendiaten
- Forschungsstudentinnen und Forschungsstudenten (studentische Hilfskräfte)

Anlage II beinhaltet die Einzelberichte aller Kollegiaten sowie eine Liste mit den Publikationen und Kongressbeiträgen

Hervorzuheben ist eine zügige Anfertigung der Promotionsarbeiten mit einer Reihe von ausgezeichneten Ergebnissen (siehe Publikationslisten mit Arbeiten in renomierten Journalen), die Zeit hierfür liegt im Mittel bei 2,5 bis 3 Jahren und ist oft deutlich kürzer als die anderer Doktoranden.

So hat Herr Beweries seine Dissertation in einer extrem kurzen Zeit von nur 1 Jahr und 11 Monaten mit Bestnote (*summa cum laude*) abgeschlossen. Außerdem war er in dieser Zeit zu einem 3-monatigen Forschungsaufenthalt in Chikago / USA bei Richard F. Jordan.

Im Februar 2009 verteidigte Frau Angelika Preetz und erhielt für die hohe Qualität ihrer Arbeit das Prädikat *summa cum laude*.

Es gibt gegenwärtig mehrere Promotionsvorhaben, die von verschiedenen Hochschullehrern gleichzeitig betreut werden. Beispiele dafür sind Torsten Beweris, Christian Fischer, Thomas Rahn.

Insgesamt sind in der ersten Förderperiode im Rahmen des GRK 19 Promotionen abgeschlossen worden, 20 Dissertationsprojekte laufen zur Zeit.

Die Beispiele dafür sind in den Einzelberichten näher ausgeführt.

2.4 Stellungnahme zu Hinweisen der DFG

Als Anlage zum Zuwendungsbescheid wurden Verwendungsrichtlinien beigelegt, deren Einhaltung einerseits durch das Projektmanagement und andererseits durch die Verwaltung der Universität Rostock abgesichert wurde. Gleichfalls sind innerhalb des Förderungszeitraums die Regeln guter wissenschaftlicher Praxis eingehalten worden. Der vorliegende Bericht ist nach dem Leitfaden für Abschlussberichte erstellt worden.

3. Qualifizierungskonzept (Umsetzung)

Die Förderung und Qualifizierung des wissenschaftlichen Nachwuchses ist eine der Kernaufgaben des Graduiertenkollegs. Neben der Betreuung der Stipendiaten (siehe Punkt 4) dienen auch Veranstaltungen und Auslandsaufenthalte diesem Ziel. Höhepunkt der Tätigkeit des GRK war die jährlich abgehaltene Zweitages-Veranstaltung, bei der Highlights des Graduiertenkollegs vorgestellt wurden und bei der diverse renommierte Wissenschaftler als Gäste Vorträge hielten (siehe Anlage IV). Diese Veranstaltungen boten eine Jahreszusammenfassung von Ergebnissen des Kollegs einerseits und machten andererseits auch einen fachlichen Vergleich zu den vorgestellten Ergebnissen der Gäste möglich. Gerade dadurch wurde den Antragstellern und auch den Kollegiaten eine kritische Wertung der eigenen Forschungsergebnisse angeboten.

3.1 Auflistung kollegspezifischer Veranstaltungen

Folgende zentrale Veranstaltungen des Graduiertenkollegs wurden realisiert, die von allen Antragstellern thematisch bestritten werden:

- Seminare und Vortragsveranstaltungen im Turnus von zwei Monaten der Kollegiaten mit Ergebnisberichten und zu Fragen der Organisation,
- Gastvorträge von in- und ausländischen Gastwissenschaftlern, Industriekollegen etc. (siehe Anlage IV),
- Spezielle Block-Vorlesungen unter besonderer Berücksichtigung industrierelevanter und technischer Fragestellungen,
- Jährliche Zweitages-Veranstaltung mit renommierten Gästen (4 Jahressymposien).

Zusammen mit dem Graduiertenkolleg 1166 der RWTH Aachen „BioNoCo – Biocatalysis using Non Conventional Media“ wurde 2006 ein zweitägiger Workshop in Rostock durchgeführt. In Vorträgen und Round Table Diskussionen wurden Aspekte diskutiert, die nachhaltige Verfahren auszeichnen. Vor allem die Lösungsmittel und ihre Eigenschaften spielen dabei eine wichtige Rolle. Unterschiede und Gemeinsamkeiten für chemo- und biokatalytische Reaktionen wurden diskutiert.

Darüber hinaus wurde in Kooperation mit dem Center for Life Science Automation ein jährliches International Forum Life Science Automation organisiert und durchgeführt (alternierend in den USA und Deutschland). Im Rahmen dieser Veranstaltung haben Wissenschaftler aus Universitäten, Forschungseinrichtungen und der Industrie die Möglichkeit, ihre aktuellen Forschungsergebnisse vorzustellen und über gegenwärtige und zukünftige Tendenzen im Bereich der Automation von Prozessen der Life Sciences zu diskutieren.

3.2 Aus dem allgemeinen Lehr- oder anderen Programmen in Anspruch genommene Veranstaltungen

Eine Vielzahl von Veranstaltungen wie Gruppenseminare, GDCh-Vorträge, interne LIKAT-Kolloquium, das allgemeine Vortragsprogramm des LIKAT und das IAT Scientific Seminar (14-tägig während der Semesterlaufzeit) wurden unter teilweise aktiver Einbeziehung der Kollegiaten sowie weiterer Wissenschaftler von IfCh, LIKAT, IAT und celisca realisiert.

3.3 Veranstaltungen zu Schlüsselqualifikationen

Verschiedenste Kurse zur Sprachvermittlung, zum Kommunikations-, Medien-, Präsentations- und Bewerbungstraining wurden im Rahmen des Graduiertenkollegs (auch in Einzelfällen institutsoffen) durchgeführt. (siehe Anlage IV)

3.4 Auslandskontakte und -aufenthalte der Kollegiaten

Die Beispiele dafür sind in den Einzelberichten näher ausgeführt:

- North Carolina State University (Raleigh, NC, USA): Zusammenarbeit im Bereich Cognitive Modelling, Studienaufenthalte amerikanischer Doktoranden
- Angelika Preetz, Pharmaunternehmen Dr. Esteve, Barcelona / Spanien, im Bereich von Dr. Helmut Buschmann/Dr. Antonio Torrens, 3 Monate
- Nicolle Schwarz, University of Durham /UK, bei Todd Marder, 4 Monate
- Torsten Beweries, University of Chicago / USA, bei Richard Jordan, 3 Monate
- Thomas Schmidt, Universität Stockholm, bei Jan Bäckvall, 6 Monate
- Julia Duwensee (geb. Lembrecht), Dalian University / China, State Key Laboratory of Fine Chemicals, 4 Monate. (durch einen mehrtägigen Besuch von Prof. Kragl Anfang November 2008 vertieft und ein Wissenschaftlertausch für Mitte 2009 vorbereitet)
- Marc Bach, Indian Institute of Science, Bangalore / Indien, bei E. D. Jemmies, 3 Monate
- Benjamin Schäffner, Tarragona / Spanien; 10.12.2008 – 28.02.2009
- Björn Loges, St Andrews, Schottland, bei D. Cole-Hamilton, geplant für 04/2009 – 07/2009
- Markus Klahn, Toronto / Kanada, bei D. Stephan, geplant für 04/2009 – 06/2009

Internationalität

Die kollegspezifischen Veranstaltungen (im Turnus von zwei Monaten, je 2-3 Stunden, alle Kollegiaten und Hochschullehrer, besondere Gäste) boten ein allgemeines bzw. auch spezielles Lehrprogramm mit Veranstaltungen zur Vermittlung von Schlüsselqualifikationen. Auslandskontakte und -aufenthalte der Kollegiaten wurden durch die verstärkte Einbeziehung von ausländischen Gastwissenschaftlern und Vortragsgästen in das Studienprogramm vorbereitet. Für diese Aktivitäten konnten die traditionell guten Verbindungen zu den Wissenschaftlern der osteuropäischen Staaten der neuen EU-Beitrittsländer wie Tschechien, Polen und Lettland zusätzlich zu den westeuropäischen Ländern genutzt werden. Neue Kontakte wurden nach China aufgebaut.

Weil die Doktoranden die Ergebnisse ihrer Arbeiten in Publikationen und auf internationalen Konferenzen, Symposien und Workshops in Postern und Vorträgen stets in englischer Sprache vorstellen, wurde durch ein fachlich und sprachlich integriertes Programm für die Kollegiaten ein schrittweises erweitertes Herangehen vom Graduiertenkolleg über die Nordregion zu deutschlandweiten, europäischen und weltweiten Kontakten realisiert (siehe Zusammenstellung von Vorträgen und Auslandsaufenthalten).

3.5 Übergang von der laufenden zur nachfolgenden Doktorandengeneration

Die durchschnittliche Promotionsdauer der Doktoranden beträgt 3 Jahre. Die Doktoranden erhalten für ca. 2,5 Jahre ein Promotionsstipendium im Rahmen des Graduiertenkollegs. Innerhalb dieser Zeit erfolgt die praktische Bearbeitung des gewählten Promotionsthemas. Im Anschluss an die Stipendienphase erhalten die Doktoranden eine halbjährige Übergangsförderung aus anderen Projekten der Antragsteller. Dadurch werden eine

frühzeitige Neubesetzung der jeweiligen Doktorandenstelle und eine ca. halbjährige Einarbeitung neuer Doktoranden ermöglicht. Dies ist insbesondere von Bedeutung, wenn Promotionsthemen erweitert und fortgeführt werden.

Der Übergang von den laufenden zu nachfolgenden Doktorandengenerationen erfolgte nahtlos, wobei durch die als Eigenanteil eingebrachten Mitarbeiter eine Kontinuität stets gewährleistet blieb.

4. Betreuungskonzept (Fazit)

Die qualitativ hochwertige und zugleich interdisziplinäre Betreuung aller Kollegiaten war und ist das zentrale Anliegen dieses GRK. Zur Erreichung dieses Ziels sind gemeinsame Arbeiten und Projekte ausgeführt worden, die sich in einer ganzen Reihe von Publikationen manifestieren. Die direkte Betreuung von Dissertationen durch zwei oder mehr Antragsteller wurde bis dato allerdings nur in Einzelfällen praktiziert.

Unabhängig von einer formalisierten bilateralen Betreuung wurde bisher vom GRK ein Betreuungskonzept realisiert, das von Anfang an von einer weitgehend interdisziplinären Betreuung der Doktoranden ausging, was den Doktoranden unmittelbar zum Zeitpunkt der Aufnahme ihrer Arbeit vermittelt wurde. Diese erstreckte sich fachlich auf Vorlesungen (Schwerpunktfach Katalyse; Anorganische, Organische, Physikalische und Technische Chemie), Vortragsveranstaltungen, Blockvorlesungen (vorwiegend Industrie), Besuche anderer GRK's, Symposia und auch Spezialkurse etc. Diese wurden sowohl von den einzelnen Antragstellern als auch mehreren Antragstellern zusammen mit den Doktoranden gemeinsam ausgewertet.

Dieses erfolgreiche Konzept soll in der zweiten Förderphase ausgeweitet und auf alle Promotionsverfahren ausgeweitet werden. Hier kann auf die Vergabeordnung für Stipendien der Interdisziplinären Fakultät für die dort eingerichteten Graduiertenschulen zurückgegriffen werden, die dies explizit vorsieht.

4.1 Ausschreibungsverfahren

Die Ausschreibung der Doktorandenstellen erfolgt entsprechend der gegebenen Bedingungen über die offizielle Ausschreibungsseite der Universität Rostock. Gleichzeitig wurde deutschlandweit über die Agentur für Arbeit ausgeschrieben. Darüber hinaus erfolgt eine Veröffentlichung aller Themen / Ausschreibungen auf den Internetseiten des Graduiertenkollegs sowie den Internetseiten der beteiligten Institute / Einrichtungen.

Außerdem gehen permanent zahlreiche Initiativbewerbungen ein, die sich auf die Webseiten des GRK bzw. die der Einzelinstitute der Antragsteller und die dort veröffentlichten Themenstellungen beziehen.

4.2 Auswahlverfahren

Die eingegangenen Bewerbungsunterlagen werden gesichtet und hinsichtlich der folgenden Parameter beurteilt: Vollständigkeit der Unterlagen, Studienfach und -themen des Bewerbers, Studiennoten des Bewerbers, besondere Kenntnisse und Fähigkeiten. Geeignet scheinende Bewerber werden zu einem Vorstellungsgespräch eingeladen. Die Vorstellungsgespräche sollen vor allem auch die Motivation der Bewerber und potenziellen Doktoranden offenlegen. Darüber hinaus erhalten die Kandidaten Einblick in die wissenschaftlichen Themenstellungen des GRK und die Anforderungen, die an Doktoranden im Rahmen des GRK gestellt werden. Gemeinsam mit geeigneten Bewerbern erfolgt dann die Feinentwicklung des Promotionsthemas, wobei sowohl die allgemeine Themenstellung des GRK als auch Interessen und Fähigkeiten der zukünftigen Doktoranden Beachtung finden.

Darüber hinaus erfolgt auch eine gezielte Akquisition von Studenten, die über die Diplomarbeit bereits eine Einarbeitung in das potenzielle Promotionsthema erhalten können. Dadurch kann die Anlauf- und Einarbeitungsphase der Promotion verkürzt werden; es werden schneller praktische Ergebnisse erhalten.

4.3 Betreuung

Neben der qualitativ hochwertigen Einzelbetreuung der Stipendiate war die zugleich interdisziplinäre Betreuung aller Kollegiaten der Schlüssel zum Erfolg des Graduiertenkollegs. Das Kernstück der gemeinsamen Betreuung waren die regelmäßigen GRK-Seminare, bei denen nicht nur die kooperierenden sondern alle Antragsteller mit den meist vortragenden Doktoranden diskutierten. Resultierend aus diesen Diskussionen entwickelten sich weitergehende Kooperationen innerhalb des GRK, die durch Teilnahme an den Arbeitsgruppentreffen vertieft wurden. Innerhalb der gesamten Betreuungskonzepte wurde permanent und in vielfältiger Weise die Selbständigkeit der Doktoranden gefördert.

Zu Beginn der Promotion erfolgt zunächst die ausführliche Besprechung und Abstimmung des Promotionsthemas zwischen Betreuer und Kollegiat. Daraus abgeleitet wird ein Arbeitsplan erstellt, der wichtige Meilensteine der Bearbeitung des Promotionsthemas enthält. Das Erreichen der Meilensteine wird regelmäßig durch die Betreuer kontrolliert; ein Nichterreichen kann zur Änderung des Themas oder sogar zum Abbruch der Promotion führen.

In den ersten vier Monaten erstellen die Doktoranden basierend auf der Recherche und Auswertung der aktuellen Literatur zum jeweiligen Thema ein Proposal. Danach wird die genaue Aufgabenstellung mit allen theoretischen und praktischen Fragestellungen abgeleitet; die generelle Struktur der Promotionsschrift wird festgelegt. Das Proposal dient nachfolgend der regelmäßigen Kontrolle des Standes der Arbeiten. Durch diese Verfahrensweise wurde erreicht, dass die schriftlichen Arbeiten schon während der Phase der praktischen Arbeiten begleitend durchgeführt werden. Dies ermöglichte eine frühzeitige Auswertung der erhaltenen Ergebnisse und eine ggfls. erforderliche Umstrukturierung der praktischen Arbeitsplanungen.

Aufgabe der Stipendiaten ist neben der Erstellung der Promotionsschrift auch die Veröffentlichung der wissenschaftlichen Ergebnisse. Die Doktoranden sind gehalten, möglichst viele Veröffentlichungen in renommierten Zeitschriften sowie Vorträge vorzuweisen. Zum Abschluss der Promotion wurde eine jeweilige Bilanz erstellt. Dies wurde aktiv durch Weiterbildungsmaßnahmen zur englischen Sprache und zum Abfassen von wissenschaftlichen Manuskripten unterstützt.

Im Rahmen des GRK erfolgt ein schrittweises Heranführen der Stipendiaten an die Präsentation wissenschaftlicher Ergebnisse. Neben der Vorstellung von Forschungsergebnissen im Rahmen des GRK-Seminars bzw. der institutsinternen Seminare erfolgten zunächst Beiträge (Poster und Vortrag) auf lokalen und regionalen Symposien und Konferenzen (z.B. dem Norddeutschen Doktorandenkolloquium). Dem folgte eine Vorstellung auf deutschlandweiten Veranstaltungen und kleineren internationalen Konferenzen, z. B. Doktorandentreffen wie Tschechien-Polen-Deutschland, die alternierend in Deutschland bzw. einem Gastland durchgeführt wurden sowie die Einreichung von Beiträgen auf großen internationalen Veranstaltungen im Ausland. So gab es u.a. die aktive Teilnahme von Stipendiaten an der 2nd International Conference on Automation Science and Engineering (CASE 2007, 22. – 25.09.2007, Scottsdale, USA), am 5th International Forum Life Science Automation (28. - 31.10.2007, Washington), an den deutschen Katalytikertagen in Weimar, an der EuChems in Turin, den 17. Ulmer Kalorimetrietagen (28-30.03.2007, Freiberg/Sa), „COIL-2“ Yokohama Japan (5-10 August 2007); dem GVC-Fachausschuss Thermodynamik, dem VDI-GET „Thermodynamik-Kolloquium (8-10. Oktober 2007, in Rostock); am 6th International Forum of Life Science Automation (12.-13.10.2008 in Rostock) sowie an mehreren anderen renommierten nationalen und internationalen Tagungen.

Auf großen internationalen Tagungen erfolgte in der Regel ein Posterauftritt. Das Beispiel von Angelika Preetz, die 2006 einen Vortrag auf der 37. ICCG, in Kapstadt, hielt, war eher eine Ausnahme. Auf internationalen Tagungen knüpften die Kollegiaten häufig Kontakte, die zu mehrfach praktizierten dreimonatigen Arbeitsaufenthalten in renommierten Arbeitskreisen an Universitäten oder in der Industrie weltweit führten. Durch diese Herangehensweise, die massiv seitens des GRK unterstützt wurde, ist „Nachhaltigkeit“ nicht nur in chemischer Weise gefördert worden, sondern auch im Hinblick auf eine sich der Graduierung anschließende Postdoc-Zeit.

An dieser Stelle sei beispielhaft ein Stipendiat genannt. Benjamin Schöffner absolvierte 2008/09 einen dreimonatigen Forschungsaufenthalt an der Universität Tarragona (Spanien), wo er unter Anleitung von Prof. Carmen Claver neue katalytische Reaktionen im Lösungsmittel Propylencarbonat untersucht. Dieser Aufenthalt dient gleichzeitig der Vorbereitung eines geplanten Postdoc-Aufenthaltes in den USA, der sich unmittelbar an die Verteidigung im Jahre 2009 anschließen soll.

Nachfolgend sind konkrete Beispiele für die initiierten Betreuungs-Kooperationen zwischen Antragstellern aufgezeigt. So wurde z. B. auf der Grundlage von physikalisch-chemischen Messungen und Rechnungen, die in Arbeitsgruppe von Verevkin durchgeführt worden, eine definitive kinetische Kontrolle über Hydrierungen in Propylencarbonat (in Zusammenarbeit mit B. Schöffner und A. Börner) festgestellt. Eine ähnliche Fragestellung betreffs der kinetischen oder thermodynamischen Kontrolle für die Polykondensation wurde in einer Zusammenarbeit der AG Kragl (Kollegiatin J. Duwensee) mit der AG Verevkin (Kollegiat A. Toktonov) untersucht. Außerdem war Frau J. Duwensee in das Biodiesel Projekt von Verevkin involviert. (Synthesen und Aufreinigung von Modelverbindungen, Datenauswertung).

Die Arbeiten zur Selektivligomerisierung und deren *in situ* – Verfolgung mittels spektroskopischer Methoden sind innerhalb von ausgezeichneten Kooperationsbeziehungen der Gruppen Rosenthal und Heller durch die Kollegiaten Fischer und Beweries ausgeführt worden, was zu zwei gemeinsamen Betreuungen von Doktorarbeiten verbunden mit bisher drei Publikationen geführt hat.

Zunächst wurden die Arbeiten über Propylencarbonat nur von Börner betreut. Nachdem erste viel versprechende Ergebnisse in der Katalyse offenbar wurden, intensivierten die Doktoranden und Postdoktoranden auch die Gespräche mit anderen Kollegiaten. Insbesondere die Diskussionen mit Kollegen aus den Bereichen von Verevkin, Heller und Kragl führten zu neuen Impulsen und Vernetzungen, so dass man nach gegenwärtigem Stand inhaltlich bereits von Mehrfachbetreuungen sprechen kann, obwohl diese formal nicht als solche innerhalb der Einreichung der Promotion beantragt wurden.

5. Gastwissenschaftlerprogramm

Die positive Entwicklung der internationalen Zusammenarbeit insbesondere der Antragsteller aber auch der Kollegiaten des Graduiertenkollegs drückt sich in der Zahl der ausländischen Gäste aus. Obwohl die Gewinnung von Gastwissenschaftlern speziell für einen längeren Aufenthalt sich schwieriger als erwartet gestaltete, kann eine positive Bilanz gezogen werden. Trotz knapper Zeitressourcen der eingeladenen Wissenschaftler waren die erfolgten Besuche sehr produktiv bezüglich der Ausbildung der Doktoranden und gemeinsamer Publikationen. Im zweiten Förderabschnitt ist eine Ausweitung des Gastwissenschaftlerprogramms geplant.

Der überaus wichtige Aspekt der Förderung der nationalen und internationalen Kooperationen im Bereich der Promotionsförderung wurde im Rahmen des GRK intensiviert. Beispielgebend sei hier auf Kontakte zu Gruppen, die auf dem Gebiet der koordinationschemischen Katalyse und der Organometallchemie weltweit arbeiten, verwiesen. Diese Kontakte stehen in einer langen Tradition des LIKAT und wurden kontinuierlich entwickelt: Prof. C. Marschner, Österreich; Dr. W. Bonrath, Schweiz; Prof. K. Mach, Tschechien; Prof. V. B. Shur, Russland; Prof. R. Choukroun, Frankreich; Prof. R. Jordan und Prof. J. Eisch, USA; Prof. T. Takahashi, Japan, Prof. Xengfeng Xi, China; Prof. E. D. Jemmis, Indien etc.

Summarisch wurde mit folgenden Arbeitskreisen ein gegenseitiger Austausch bei teilweise schon langjährigen Kooperationen realisiert, der innerhalb des geplanten Graduiertenkollegs ausgebaut und durch Einbeziehung von Promovenden intensiviert werden konnte.

Gastgeber	Gast	Tätigkeit im GRK	Aufenthaltsdauer
Beller	Prof. Serafino Gladioli (Department of Chemistry, University of Sassari, Italy)	Gastvorlesung	3 Wochen
Beller	Dr. Peter Saling (BASF, Ludwigshafen)	Gastvorlesung	1 Woche
Beller	Prof. Gabor Laurenzcy (Ungarn)	Studienaufenthalt	1 Wochen
Beller	Dr. Abdul Seayad (Indien)	Studienaufenthalt	2 Wochen
Rosenthal	Dr. Werner Bonrath (Basel)	Gastvorlesung	1 Woche
Rosenthal	Dr. Vladimir V. Burlakov (Moskau)	Studienaufenthalt	Mehrmals mehrere Wochen

Rosenthal	Prof. E. D. Jemmis (Bangalore, Indien)	Studienaufenthalt	
Heller	C. Severins (AK Salzer, Aachen)	Austausch mit GRK 440 ("Methoden in der asymmetrischen Synthese")	3 Wochen
Heller	N. Langenscheidt-Dabringhausen (AK Salzer, Aachen)	Austausch mit GRK 440 ("Methoden in der asymmetrischen Synthese")	1 Woche
Börner	Dr. Hans-Ulrich Blaser (Solvias, Schweiz)	Gastvorlesung „Asymmetrische Katalyse – Anwendung in der Industrie“	2 Wochen
Börner	Dr. Hans-Ulrich Blaser (Solvias, Schweiz)	Gastvorlesung „Asymmetrische Katalyse – Anwendung in der Industrie“	2 Wochen
Börner	Prof. Carmen Claver (University Tarragona, Spanien)	Gastvorlesung „Asymmetrische Katalyse – Grundlagen“	4 Wochen
Verevkin	Maryna Shavyalyova (Byelorussian State University, Minsk, Belorussia)	Forschungsaufenthalt	ab 1.10.2005 (3 Monate)
Verevkin	Dr. Miglena Georgieva, (Bulgarien Academy of Sciences, Sofia)	Forschungsaufenthalt	ab 4.1. 2006 (6 Monate)
Verevkin	Elena Stepurko (Mogilev University, Belorussia)	Forschungsaufenthalt	ab 1.10.2008 (3 Monate)
Verevkin	Elena Vishnevskaya (Samara State Technucal University)	Forschungsaufenthalt	ab 1.10.2008 (3 Monate)
Kragl	Dr. Pavel Izak (Prag)	Vorlesung & Antragsvorbereitung zum Thema Membranverfahren und Pervaporation	4 Wochen
Kragl	Weilang Daniel Tay Paulina Elena Salim (NUS Singapur)	Praktikum & Mitarbeit bei Promotinsarbeiten	6 Monate
Thurrow	Prof. Dr. Robin Felder (Medical Automation Research Center, Charlottesville, USA)	Hochdurchsatzanalytik und Automationslösungen für biologisch-medizinische Fragestellungen	
Thurrow	Prof. D. B. Kaber (North Carolina State University, Raleigh, USA)	Cognitive Task Analysis – Beurteilung und Evaluation von Softwarelösungen in Bezug auf physioergonomische Parameter	

Stoll	Prof. Dr. M.-Y. Chow (North Carolina State University, USA)	Modellierung von automatisierungstechnischen Anlagen im Life Science Bereich	
Stoll	Robert Lund (Beckman Coulter Inc., USA)	Integration von Multiparallelreaktoren in komplexe Roboterbasierte Anlagen	

Durch kurz- und auch langfristige Forschungsaufenthalte von Gastwissenschaftlern in der AG Verevkin ist eine intensive und kreative wissenschaftliche Zusammenarbeit entstanden, die sich in mehr als 30 gemeinsamen Publikationen wiedergespiegelt.

Außerdem wurde ein umfangreiches Vortragsprogramm mit Gästen von Universitäten und Hochschulen sowie aus der Industrie aus dem In- und Ausland angeboten. Besonders sollen an dieser Stelle die jährlich durchgeführten Symposien des GRK genannt werden. (siehe Anlage IV)

6. Organisationsstruktur des Graduiertenkollegs

Der Sprecher des Graduiertenkollegs war Prof. U. Rosenthal; er führte die laufenden Geschäfte des Graduiertenkollegs und vertrat es nach außen. Seine Stellvertreter waren PD Dr. D. Heller (LIKAT) und Prof. A. Börner (IfCh) sowie in den letzten beiden Jahren Prof. K. Thurow (IAT). Die Organisationsstruktur des Graduiertenkollegs ist flexibel und von Effektivität und kurzen Wegen gekennzeichnet. Im Anschluss an die monatlichen Fachvorträge erfolgt jeweils eine Zusammenkunft aller Antragsteller, bei der die anstehenden organisatorischen Fragen geklärt werden.

Die gesamten Koordinationsmittel sind für das Projektmanagement und die Verwaltung der Finanzmittel eingesetzt worden (zunächst Frau Radtke und danach Frau Schütt jeweils in Teilzeitbeschäftigung). Dies erwies sich als sehr effektiv für die Gesamtdurchführung des GRK. Als Spezifikum unseres GRK führte die universitätsübergreifende (Universität und außeruniversitäre Einrichtung) als auch fakultätsübergreifende (MNF und INF) Struktur zu einem erhöhten Verwaltungsaufwand, der allerdings durch die gute Zusammenarbeit von Projektmanagement und Universitätsverwaltung sehr effektiv bewältigt werden konnte. Nur in Sonderfällen, wie z. B. zur Erstellung und Pflege der GRK-Homepage, mussten deshalb wissenschaftliche Hilfskräfte eingestellt werden.

7. Umfeld des Graduiertenkollegs

7.1 Einbindung des Graduiertenkollegs in das universitäre wissenschaftliche Umfeld

Die ingenieurtechnischen Komponenten des GRK sind eng am Center for Life Science Automation (celisca) eingebunden. Als eines von 6 Zentren für Innovationskompetenz wurde celisca 2003 gegründet und bietet ein Dach für die interdisziplinäre Forschung an der Schnittstelle zwischen Ingenieurwissenschaften, Naturwissenschaften und Medizin. Die enge Zusammenarbeit von Elektrotechnikern, Informatikern, Medizinern, Chemikern und Biologen ermöglicht eine optimale Kooperation der Fachdisziplinen und damit eine optimale Bearbeitung interdisziplinärer Themen. Die Stipendiaten des GRK profitieren bei der Erstellung ihrer Promotionsarbeiten sowohl von der vorhandenen Ausstattung (die Arbeiten auf dem aktuellen Stand der Technik ermöglicht) als auch vom Know-how der Wissenschaftler der unterschiedlichen Teildisziplinen. Nach Beendigung des Stipendiums erhalten die Stipendiaten bei Interesse die Möglichkeit, einen PostDoc-Aufenthalt zu absolvieren, der sowohl den Übergang in eine industrielle Karriere als auch die Vorbereitung auf die Hochschullaufbahn (Habilitation / Junior Professur) beinhalten kann. Selbstverständlich stand den Kollegiaten das ausgedehnte Netzwerk von nationalen und internationalen Kontakten der Betreuer zur Kontaktaufnahme zur Verfügung. Die große Mehrzahl hat aber auf eigene Initiative direkt eine Weiterbeschäftigung gefunden.

Eine wichtige Erweiterung im Sinne der Ziele des Graduiertenkollegs ist die Einbindung von Kragl und Verevkin in den DFG-Schwerpunkt 1191 „Ionische Flüssigkeiten“. Diese neuartige Klasse von Lösungsmitteln gibt neue Impulse für die Forschung im Bereich Chemie und Anwendungstechnik, die über Vorträge von Kollegiaten und eingeladene Referenten sowie in den Vorlesungen natürlich auch Eingang in die Arbeiten innerhalb des Graduiertenkollegs gefunden haben. Gleiches gilt für die Beteiligung am Verbundprojekt „Biokatalyse auf Neuen Wegen“ im Rahmen des BMBF-Programms Bioindustrie 2021, an dem das LIKAT und das IfCh beteiligt sind. Ziele sind hier die bessere Verknüpfung von Chemo- und Biokatalytischen Syntheseschritten vor allem in Eintopfreaktionen.

7.2 Verbindungen und Kooperationen mit außeruniversitären Forschungseinrichtungen und Verbänden

Im Rahmen des GRK erfolgt u.a. eine enge Zusammenarbeit mit dem Institut für Mess- und Sensorsysteme e.V.

Auf der Grundlage der mit dem Center for Life Science Automation im GRK angesiedelten ingenieurtechnischen Komponenten bietet sich die Möglichkeit einer interdisziplinären Forschung an der Schnittstelle zwischen Ingenieurwissenschaften, Naturwissenschaften und Medizin. Die enge Zusammenarbeit von Elektrotechnikern, Informatikern, Medizinern, Chemikern und Biologen ermöglicht optimale Kooperationen auch mit anderen Instituten wie z.B. dem Institut für Mess- und Sensorsysteme und anderen Forschungsprojekten wie ROCCOCO, Pakt für Forschung etc.

Weiterhin sind Antragsteller des GRK Partner des seit Mai 2007 bundesweit agierenden Konsortiums „Nachhaltige Biokatalyse auf neuen Wegen – Biokatalyse 2021“. Durch die Zusammenarbeit von 15 auf dem Gebiet der Biokatalyse profilierten Großunternehmen, 19 kleinen und mittelständischen Firmen sowie 22 Forschergruppen aus Hochschulen und Forschungszentren soll die technische Umsetzung aus der Forschung gewonnener Erkenntnisse künftig beschleunigt werden.

Zur Koordination der Katalyseforschung in Deutschland wurde 2000 das nationale „Competence Network Catalysis“ - CONNECAT gegründet. Dieses Netzwerk dient der Bildung einer fest verankerten Forschungsinfrastruktur zwischen Industrie und nicht-industriellen

Forschungseinrichtungen für vorwettbewerbliche, anwendungsorientierte Katalysatorforschung. Antragsteller des GRK sind Mitglieder des Vorstandes von CONNECAT und der Fachsektion „Katalyse“ der Dechema.

Im europäischen Rahmen sind Antragsteller des GRK Partner des von der EU geförderten „Network of Excellence“ IDECAT, das zur Etablierung eines europäischen Katalysatornetzwerkes geschaffen wurde. Außerdem sind Antragsteller des GRK Mitglieder des spezielleren europäischen Netzwerkes CONCORDE (Coordination Action of Nanostructured Catalytic Oxide Research and Development in Europe), welches 42 akademische und industrielle Partner aus 16 europäischen Ländern umfasst.

7.3 Weitere Angebote der Nachwuchsförderung

Die Nachwuchsförderung ergab sich aus dem Gesamtkonzept des GRK und war mit der Universität verbunden.

Beispielsweise wurden die Vorlesungen zur asymmetrischen Synthese (Dr. Blaser, Prof. Claver) gleichzeitig von GRK-Stipendiaten und Studenten des 8. Semesters gehört.

Die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät bereitet derzeit in Folge des Bologna-Prozesses und aufbauend auf Vorarbeiten einen strukturierten Promotionsstudiengang vor. Es existiert bereits seit einigen Jahren der u. a. vom DAAD geförderte internationale Promotionsstudiengang „Physics, chemistry, biology and technology of new materials“. Die darin angebotenen Ringvorlesungen und Vortragsreihen standen den Kollegiaten und Stipendiaten ebenfalls offen. Eine Auswahl der Veranstaltungen und auch Vorlesungen, die von den Kandidatinnen und Kandidaten besucht werden sollten, wurden mit den Betreuern bei der Diskussion des Promotionsplans festgelegt, um Zusatzqualifikationen zu erwerben. Die bei 100% liegende Erfolgsquote für den Übergang der Absolventen in den Arbeitsmarkt beweist die Leistungsfähigkeit dieses Konzeptes.

7.4 Einpassung des Kollegs in die bestehende Studienstruktur

Für Absolventen der Fachhochschulen besteht an der Fakultät für Informatik und Elektrotechnik (IEF) die Möglichkeit zur Zulassung zur Promotion. Gemäß der aktuell geltenden Promotionsordnung der IEF müssen die Kandidaten im Rahmen eines Kolloquiums ihre prinzipielle Promotionsfähigkeit nachweisen. Dies beinhaltet einen Vortrag zum geplanten Promotionsthema sowie die Prüfung wesentlicher Fachkenntnisse durch eine Prüfungskommission. Ein analoges Verfahren sieht die Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät vor.

7.5 Strukturelle Auswirkungen des Graduiertenkollegs

Vorgesehen ist eine Erweiterung der Antragstellenden Einrichtungen um die im vorletzten Jahr an der Universität Rostock gegründete Interdisziplinäre Fakultät (INF), Department: Life, Light and Matter (LLM). Diese Entscheidung ist dadurch bedingt, dass gerade das Graduiertenkolleg „Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik“ mit seiner erprobten Interdisziplinarität in entscheidender Weise strukturbildend für die Gründung der INF im Jahre 2007 gewirkt hat. Beleg für diesen Sachverhalt ist u.a., dass sowohl der Gründungsdekan der Interdisziplinären Fakultät, Prof. Kragl (B3), als auch die Mitglieder des ersten Vorstandes der INF, Prof. Beller (A1) und Prof. Stoll (C2), alle Antragsteller dieses GRK sind.

Insgesamt wird durch das GRK eine nochmalige Verstärkung des Schwerpunktfaches Katalyse mit allen seinen Facetten wie Katalysatorsynthese und -charakterisierung, (Mikro)-Reaktoren, Analytik bis hin zu Anwendungen erreicht.

7.6 Unterstützung des GRK durch die Hochschule

Das GRK wurde in vielfältiger Weise durch die Universität unterstützt und mit deren Verwaltung abgestimmt.

Über inhaltliche Möglichkeiten, die auf einem Kooperationsvertrag des LIKAT mit der Universität basieren, manifestierte sich die Unterstützung z.B. in Nutzungen von Ganztags-Kita-Plätzen bereits bei Teilzeitbeschäftigung, IBZ, Akademisches Auslandsamt etc.

Das GRK wird bei der leistungsorientierten Mittelvergabe der Fakultäten berücksichtigt. Dabei werden sowohl die eingeworbenen Drittmittel als auch Promotionen und Publikationen als Parameter einbezogen.

Dazugekommen ist der schon o.g. strukturbildende Effekt mit Bedeutung für die gesamte Universität Rostock. In ähnlicher Weise wie schon im GRK realisiert, ist deutschlandweit einmalig eine interdisziplinäre Fakultät (INF) gegründet worden. Beleg für eine enge Verflechtung des GRK mit der INF ist die Tatsache, dass insgesamt drei Antragsteller (Prof. U. Kragl, M. Beller und N. Stoll) im Vorstand der INF tätig waren und Prof. U. Kragl sogar als Gründungsdekan! Aus diesem Grunde wurde entschieden, bei einer Förderung in der zweiten Phase das GRK in der MNF *und* der INF zu positionieren, denn gerade „Interdisziplinarität“ zu schaffen, war zu Beginn der Förderung die Hauptmotivation.

Übereinstimmend mit den erarbeiteten Profillinien der Universität würde das GRK außerordentlich stärkend für diese Initiativen und Strukturen wirksam werden können und hätte zudem auch räumlich erweiterte Möglichkeiten im geplanten neuen Gebäude der INF im Department „Life, Light and Matter“ (LLM) auf dem Campus der Universität.

Universität

Die Kompetenzbereiche des LIKAT als An-Institut der Universität Rostock:

- Asymmetrische Katalyse
- C-C Kupplungsreaktionen
- Carbonylierungsreaktionen
- Komplexkatalyse früher Übergangsmetalle
- Theoretische und mechanistische Untersuchungen

sowie alle geplanten und derzeit bearbeiteten Forschungsschwerpunkte des IfCh:

- Katalyse und Biokatalyse
- Stereoselektive Synthese
- Biogene Rohstoffe
- Neue Biorelevante Materialien
- Natur- und Wirkstoffe
- Komplexe Strukturen organischer Verbindungen.

wurden innerhalb des GRK zusammengeführt.

Eine qualitative Weiterentwicklung ergab sich durch Modifizierung und Einbindung in die Profillinie der INF. Mit der Profillinie „Life, Light and Matter“ entsteht an der Universität Rostock ein Zentrum strukturierter Forschung und Ausbildung, das auf den Wissenschafts- und Technikfeldern der Photonik, Katalyse und Engineering, Regenerative Medizin und Simulationstechniken deutschland- und europaweit ausstrahlen soll. Diese hoch interdisziplinäre Forschung wird wesentliche Elemente der Grundlagenwissenschaften Physik, Mathematik und Chemie mit den Anwendungsfeldern Maschinenbau, Elektrotechnik, Biologie und Medizin verbinden. Die Profillinie umfasst Expertisen aus vielen Forschungsdisziplinen. Diese werden nicht getrennt nebeneinander stehen, sondern sind durch stark miteinander verzahnte Forschungsachsen verbunden. Gleichzeitig ist die Profillinie offen und dynamisch angelegt, damit sie auf Änderungen, hervorgerufen durch neue wissenschaftliche Erkenntnisse oder unvorhergesehene Ereignisse, flexibel reagieren kann. Vier Säulen bilden die wissenschaftliche Startkonfiguration der Profillinie: Photonik, Katalyse und Technologie, Regenerative Medizin sowie Modellbildung und Simulation.

8. Zwischenbilanz

Die Zwischenbilanz der bisherigen Förderperiode ist insgesamt eindeutig positiv und kann zusammenfassend in mehreren Punkten bzw. Anmerkungen ausgedrückt werden:

Dabei müssen zuallererst die fachlich herausragenden Ergebnisse der Antragsteller und Stipendiaten / Kollegiaten genannt werden, die in gemeinsamen exzellenten Arbeiten, Publikationen und Vorträgen ausgedrückt sind, die die „Promotion der Promotion“ belegen. Das ist den Publikationsverzeichnissen zu entnehmen, wobei an der Schnittstelle von Chemie und Ingenieurwissenschaften künftig im Hinblick auf die zweite Förderperiode sicherlich noch Verbesserungsbedarf besteht.

Durch die neu erarbeiteten Methoden wird dieser gegenwärtige Mangel allerdings in jedweder Weise kompensiert, denn in den einzelnen Bereichen der Antragsteller aus der Chemie sind eindrucksvolle ingenieurwissenschaftliche und technischen Arbeiten zur Methodenentwicklung erfolgt. Diese machen den zweiten wichtigen Punkt in der Erfolgsbilanz aus, die ohne das GRK nicht möglich gewesen wäre. Hier zeigt sich auch das Potenzial für die zweite Förderperiode.

Der dritte Punkt betrifft den strukturbildenden Effekt mit großer Bedeutung für die gesamte Universität Rostock. Wie schon im GRK quasi als Vorläufer realisiert, ist deutschlandweit einmalig eine interdisziplinäre Fakultät (INF) gegründet worden, die eng mit unserem GRK verflochten ist.

Das GRK hat in jeder Weise Zusammenarbeiten und Austausch gefördert, regional, deutschland-, europa- und weltweit. Nur dadurch konnte das beschriebene Niveau erreicht werden, das eine solide Basis für Entwicklungen in der zweiten Förderperiode bildet.

Für eine Stabilisierung und eine optimale Durchführung aller Vorhaben, die im Fortsetzungsantrag näher beschrieben sind, bedarf es aus Sicht der Antragsteller und Kollegiaten rein organisatorisch folgender Veränderungen: (a) Ersatz der Stipendien durch halbe Stellen TVLöD 13/2, (b) der Genehmigung ausreichender Postdoktorandenstipendien und (c) der Zustimmung zur Erteilung der beantragten Mittel.

Anlagen:

- I Tabellen zu den Kollegiaten
- II Einzelberichte der Kollegiaten
- III Neue Methoden
- IV Übersicht über Kollegspezifische Veranstaltungen und Vorträge