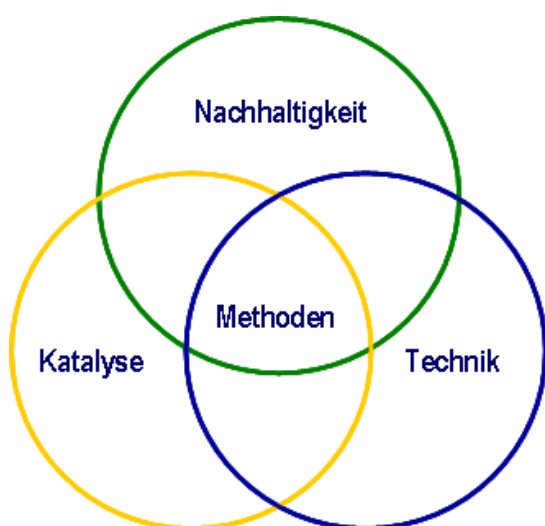


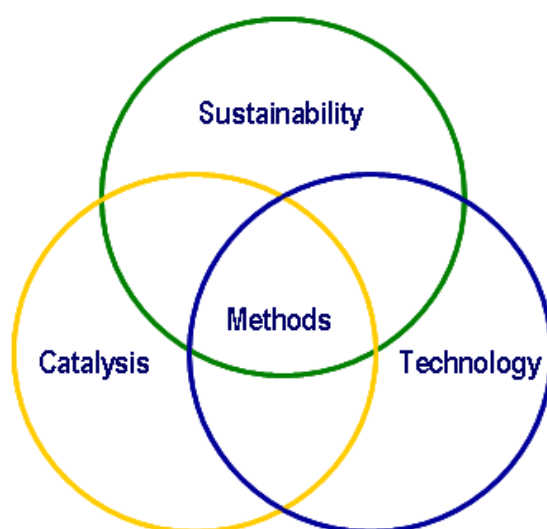
# Fortsetzungsantrag für das Graduiertenkolleg 1213

## 2. Förderperiode 2010-2014

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)  
Department of Life, Light and Matter (LLM)  
und des  
**Leibniz-Instituts für Katalyse e. V. an der Universität Rostock (LIKAT)**

## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Allgemeine Angaben</b> .....	<b>4</b>
1.1	Thema .....	4
1.2	Antragstellende Einrichtungen .....	4
1.3	Antragstellende Wissenschaftler .....	4
1.4	Zusammenfassung .....	5
	Summary .....	6
1.5	Antragszeitraum .....	7
1.6	Zahl der Doktoranden-, Postdoktoranden- und Gastwissenschaftlerstipendien .....	7
<b>2.</b>	<b>Profil des Graduiertenkollegs</b> .....	<b>8</b>
	<b>Ziele des Programms</b> .....	<b>8</b>
	Exzellenz .....	8
	Innovation .....	9
	Internationalität .....	10
	<b>Zentrale Forschungsidee</b> .....	<b>10</b>
<b>3.</b>	<b>Forschungsprogramm</b> .....	<b>11</b>
	Projektbereich A: Nachhaltige katalytische Reaktionen .....	12
	Projektbereich B: Alternative Reaktionsmedien .....	12
	Projektbereich C: Neue Methoden in der Analytik und Automation .....	12
<b>4.</b>	<b>Qualifizierungskonzept</b> .....	<b>42</b>
	Vorbemerkungen .....	42
	Betreuung .....	42
	Promotion der Promotion .....	43
	Internationalität .....	43
	Kollegiatenauswahl .....	44
	Erfolgskontrolle .....	44
<b>5.</b>	<b>Gastwissenschaftlerprogramm</b> .....	<b>45</b>
	Vorbemerkungen .....	45
	Planungen für Gastwissenschaftler: .....	46
<b>6.</b>	<b>Organisationsstruktur des Graduiertenkollegs</b> .....	<b>47</b>
<b>7.</b>	<b>Umfeld des Graduiertenkollegs</b> .....	<b>48</b>
	Nationale und internationale Kooperationen .....	48
	Sonstige Kooperationen .....	49
	Universität Rostock .....	50
<b>8.</b>	<b>Mittel/Kostenarten</b> .....	<b>52</b>
	Eigenanteil der Antragsteller .....	52
	Verteilung der Mittel und Kostenarten .....	52

---

8.1	Förderung von Doktoranden .....	53
8.2	Förderung von Postdoktoranden.....	53
8.3	Qualifizierungsstipendien .....	54
8.4	Mittel für Forschungsstudenten (studentische Hilfskräfte) .....	54
8.5	Finanzierung von Forschungssemestern .....	54
8.6	Sonstige Mittel .....	54
<b>9.</b>	<b>Erklärungen .....</b>	<b>56</b>
9.1	Thematische Beziehung .....	56
9.2	Anderweitige Einreichung des Antrages .....	56
9.3	Unterrichtung des DFG-Vertrauensdozenten.....	56
<b>10.</b>	<b>Verpflichtungen .....</b>	<b>56</b>
10.1	Allgemeine Verpflichtungen .....	56
10.2	Untersuchungen am Menschen .....	56
10.3	Untersuchungen mit humanen embryonalen Stammzellen .....	56
10.4	Tierversuche .....	56
10.5	Gentechnologische Experimente .....	56
<b>11.</b>	<b>Unterschriften.....</b>	<b>57</b>

## **Anhang:**

### **Anlage I: Gemeinsame Vorhaben**

### **Anlage II: Profile der antragstellenden Wissenschaftler**

<sup>[1]</sup> Im Folgenden wird zur Vereinfachung durchweg die männliche Form gebraucht, wo Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler, Antragstellerinnen und Antragsteller, Doktorandinnen und Doktoranden, etc. gemeint sind.

## 1. Allgemeine Angaben

### 1.1 Thema

*Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik*

*New Methods for Sustainability in Catalysis and Technology*

### 1.2 Antragstellende Einrichtungen

#### 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), Department: Life, Light and Matter (LLM)

#### und Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock (LIKAT)

Alle Antrag stellenden Professoren sind an der Universität Rostock berufen. Prof. Börner und Prof. Kragl sowie Prof. Langer sind am Institut für Chemie tätig und am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. assoziiert.

**Vorgesehen ist eine Erweiterung der Antrag stellenden 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, als auch Prof. Beller und Prof. Stoll als Mitglieder des Gründungsvorstandes der INF, Antragsteller dieses GRK sind.

### 1.3 Antragstellende Wissenschaftler

Die beteiligten Forschungsgruppen der ersten Förderperiode sollen um zwei Antragsteller erweitert werden: **Frau PD Dr. Angelika Brückner** und **Prof. Peter Langer**. Beide Personen sind aufgrund ihrer Expertise eine sinnvolle und notwendige Ergänzung des GRK (Langer für B4 und Brückner für C3, s.a. Punkt 3, Strukturierung).

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 <a href="mailto:uwe.rosenthal@catalysis.de">uwe.rosenthal@catalysis.de</a> <a href="http://www.catalysis.de">www.catalysis.de</a>	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 <a href="mailto:matthias.beller@catalysis.de">matthias.beller@catalysis.de</a> <a href="http://www.catalysis.de">www.catalysis.de</a>	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 <a href="mailto:armin.boerner@uni-rostock.de">armin.boerner@uni-rostock.de</a> <a href="http://www.chemie.uni-rostock.de">www.chemie.uni-rostock.de</a>	Organische Chemie
Priv.- Doz. Dr. Angelika Brückner (Erweiterung)	Leibniz-Institut für Katalyse e. V. Albert-Einstein-Str. 29a 18059 Rostock	(030) 6392 - 4301 (030) 6392 - 4454 <a href="mailto:angelika.brueckner@catalysis.de">angelika.brueckner@catalysis.de</a> <a href="http://www.catalysis.de">www.catalysis.de</a>	Analytische 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 <a href="mailto:detlef.heller@catalysis.de">detlef.heller@catalysis.de</a> <a href="http://www.catalysis.de">www.catalysis.de</a>	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 <a href="mailto:udo.kragl@chemie.uni-rostock.de">udo.kragl@chemie.uni-rostock.de</a> <a href="http://www.chemie.uni-rostock.de">www.chemie.uni-rostock.de</a>	Technische Chemie
Prof. Dr. Peter Langer (Erweiterung)	Universität Rostock, Institut für Chemie Albert-Einstein-Str. 3a 18059 Rostock	(0381) 498 - 64 10 (0381) 498 - 64 12 <a href="mailto:peter.langer@uni-rostock.de">peter.langer@uni-rostock.de</a> <a href="http://www.chemie.uni-rostock.de">www.chemie.uni-rostock.de</a>	Organische 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 <a href="mailto:norbert.stoll@uni-rostock.de">norbert.stoll@uni-rostock.de</a> <a href="http://www.iat.uni-rostock.de">www.iat.uni-rostock.de</a>	Prozessmess- technik
Prof. Dr. Kerstin Thurow	Universität Rostock Center for Life Science Automation F.-Barnewitz-str. 8 18119 Rostock	(03 81) 4 98 - 78 00 (03 81) 4 98 - 78 02 <a href="mailto:kerstin.thurow@celisca.de">kerstin.thurow@celisca.de</a> <a href="http://www.celisca.de">www.celisca.de</a>	Automatisie- rungstechnik / 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 <a href="mailto:sergey.verevkin@uni-rostock.de">sergey.verevkin@uni-rostock.de</a> <a href="http://www.chemie.uni-rostock.de">www.chemie.uni-rostock.de</a>	Physikalische Chemie

Eine erweiterte Zusammenstellung von Daten des GRK 1213 findet sich auf der Webseite:

<http://www.uni-rostock.de/katalyseundtechnik>

Im Anhang II zu diesem Antrag sind die Lebensläufe der Antragsteller einschließlich der Angaben zu deren wissenschaftlichen Originalarbeiten sowie Angaben zur wissenschaftlichen Nachwuchsbetreuung, u.a. eine Liste mit den betreuten Dissertationsthemen, sowie die wichtigsten Drittmittelprojekte der letzten fünf Jahre aufgelistet.

#### 1.4 Zusammenfassung

Die zentrale Idee des GRK besteht unverändert gegenüber der Zielstellung der ersten Förderperiode:

*„Moderne Katalysforschung als interdisziplinäres Gebiet wird zwischen den klassischen Bereichen der Chemie, Physik und den Ingenieurwissenschaften praktiziert und bedarf daher, um*

*innovativ zu sein, der verstärkten Zusammenarbeit von Fachleuten verschiedener Gebiete. Die Bedeutung der Katalyse für die Volkswirtschaften aller Industriestaaten liegt nicht nur im Produktionsumfang der mittels Katalyseprozessen hergestellten Stoffe, sondern vor allem darin, dass es allein durch verbesserte oder neuartige Katalysen möglich ist, die Effizienz (bezüglich Rohstoffbedarf, Energie- und Stoffbilanz, Abfall- und Nebenprodukte usw.) großtechnischer Prozesse zu verbessern. Katalysforschung ist folglich im Hinblick auf eine nachhaltige Entwicklung und lebenswerte Zukunft als sinnvolle Investition zu betrachten.“*

In diesem Sinne bringt das Graduiertenkolleg „Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik“ Doktoranden aus der Chemie und den Ingenieurwissenschaften zu gemeinsamer Forschung zusammen. Das Forschungsprogramm hilft, die Katalyse von der Empirie zur Theorie zu führen, wofür es grundlegender Untersuchungen an katalytisch aktiven Systemen und dazu geeigneter Modelle bedarf, die mit physikalisch-chemischen Verfahren (Spektroskopie, Thermodynamik, Kinetik, Computerchemie) durchzuführen sind. Letzteres fokussiert auf die verstärkte Einbeziehung methodischer Entwicklungen, die in der ersten Förderperiode erfolgten.

**Dementsprechend erfolgt eine Modifizierung des erprobten Grundkonzeptes, was nach der ersten Förderperiode mit dem Aufbau von Methoden die fortschrittsbedingte weitgehende Trennung von Methoden und Anwendungen überwindet und in der zweiten Förderperiode die Nutzung dieser erarbeiteten Methoden für nachhaltige Anwendungen möglich macht.**

Diese Entwicklung hin zu einer stärkeren „Nutzung von Methoden“ bewirkt und erfordert eine inhaltliche Schwerpunktverschiebung bei der zentralen Forschungsidee von den „Methoden“ zur „Nachhaltigkeit“ für den Folgeantrag.<sup>[2]</sup> Diese Veränderung mag ausgehend vom ursprünglichen Ansatz marginal erscheinen; sie soll jedoch die veränderte und verstärkte Orientierung auf Fragen der Nachhaltigkeit dokumentieren, wie sie gerade in jüngster Zeit gefordert ist.

## Summary

The central idea of the RTG remains unchanged:

*“Modern research in catalysis is done interdisciplinarily at the borderlines between the classical areas of chemistry, physics and engineering and thus benefits from permanent collaboration of experts in these different fields of work. The importance of catalysis for economics of all industrialised countries is given not only by the quantity and value of products brought forth by catalysed processes but by the possibility to make these industrial processes more efficient (regarding feedstock utilisation, needs of energy and material, unwanted byproducts or waste) solely by improved or novel catalyses. Research in catalysis may be in such a sense regarded as investment in sustainable development and a future worth living.”*

Having this in mind, the Research Training Group „*New Methods for Sustainability in Catalysis and Technology*“ intends to bring together doctoral students from several scientific disciplines in their research. The Research Programme is intended to further promote homogeneous catalysis from a pure “*empiric art*” to a theoretically “*understandable science*”. This will be achieved by basic research on catalytically active and related model systems, preferentially by physico-chemical procedures (spectroscopy, thermodynamics, kinetics, computational chemistry). Methodic

---

<sup>[2]</sup> **Auf den ersten Blick** mag der Begriff Nachhaltigkeit abgegriffen wirken und die Hinwendung darauf als fragwürdig erscheinen. Gerade aber in den letzten Jahren haben die Gesellschaft, Politik und chemische Industrie die zunehmende Bedeutung der nachhaltigen Nutzung aller verfügbaren Ressourcen erkannt und die Erforschung alternativer Quellen dafür forciert. Dementsprechend hat auch die akademische Forschung sich diesen Herausforderungen gestellt, die durch die Verringerung fossiler Brenn- und Rohstoffe bedingt sind. Noch immer ist die Verfügbarkeit von Rohöl als wichtigster Ressource sowohl für Energie als auch für viele Materialien entscheidend. Nachhaltigkeit in der Chemie bedeutet Nutzbarmachung von anderen Ressourcen als Öl. Gerade die Nutzung von Sonnenenergie wäre eine überaus attraktive Energiequelle, so dass Photokatalyse, -voltaik, -synthese etc. an Bedeutung gewinnen. Dazu müssen eine umweltschonende Nutzung von Kohle erreicht sowie die Wasserstofftechnologie und die Kohlendioxidchemie erforscht werden. „Das übergreifende Konzept für eine nachhaltige Chemie ist sicherlich die Katalyse in all ihren Spielarten. P. Göllitz *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6866.“

developments and improvements will be necessary to perform experiments, e. g. NMR or mass spectrometric measurements, under reaction conditions (*in situ*).

**Nevertheless, a shift of focus from Methods to Sustainability after the first period of funding can be pointed out as the central research topic for a follow-up period.**

This change from seems to be marginal, but it documents the change in view and increased orientation towards the issue of sustainability, that has received a lot of attention only recently. Over the last years society, policy makers and the chemical industry recognised the increasing relevance for the sustainable use of all available resources, which already led to an intensification of the exploration of alternative sources. Therefore it is the challenge also for academic research to bring new resources to light that can overcome the dependence and decline of the fossile raw materials and fuels. However, the availability of oil is still by far the most important and crucial basis for energy as well as for many materials. Sustainability in chemistry means the utilisation of different resources other than oil. Especially the utilisation of solar energy would be highly promising and topics like photocatalysis, photovoltaics or photosynthesis will increasingly gain a lot of attention. In addition the environmentally sound use of coal, hydrogen technology and the chemistry of carbon dioxide are further hot topics that can have a considerable impact for the future science and economy. "The embodiment of sustainable chemistry is no doubt catalysis in all its varieties"<sup>[3]</sup>

### 1.5 Antragszeitraum

01.01.2010 bis 30.06.2014 (4,5 Jahre).

### 1.6 Angestrebte Zahl der Doktoranden-, Postdoktoranden-und Gastwissenschaftlerstipendien

Doktoranden:	18
Postdoktorandenstipendien:	5
Studentische Hilfskräfte	1
Qualifizierungsstipendien:	0
Kollegiaten, die nicht von der DFG finanziert werden:	10

<sup>[3]</sup> P. Göllitz, *Angew. Chemie; Int. Ed.* **2007**, *46*, 6744.

## 2. Profil des Graduiertenkollegs

Das Ziel dieses Graduiertenkollegs „Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik“ besteht nach wie vor darin, Doktoranden aus der Chemie und den Ingenieurwissenschaften zu gemeinsamer Forschung zusammenzubringen. Dies ist eine logische Ergänzung und Fortsetzung des Schwerpunktfaches „Katalyse“ im Rahmen des reformierten (Bachelor/Master) Studienganges Chemie in Rostock. Das fixierte Forschungsprogramm hilft, die Katalyse von der Empirie zur Theorie zu führen, wofür es grundlegende Untersuchungen an katalytisch aktiven Systemen und dazu geeigneter Modelle bedarf, die mit physikalisch-chemischen Verfahren (Spektroskopie, Thermodynamik, Kinetik, Computerchemie) durchzuführen sind. Letzteres fokussiert auf die verstärkte Einbeziehung methodischer Entwicklungen, die in der ersten Förderperiode erfolgten (siehe Arbeits- und Ergebnisbericht der ersten Förderperiode als Anlage).

Vom Zeitpunkt der Antragstellung des Einrichtungsantrags bis zur Stellung des Fortsetzungsantrags haben sich keine Veränderungen der Antragstellergruppe ergeben. Allerdings ist die Erweiterung um zwei Forscher vorgesehen, um den Brückenschlag von der Katalyse zur Technik noch besser zu ermöglichen: Frau PD Dr. Angelika Brückner und Prof. Peter Langer. Beide Personen sind aufgrund ihrer Expertise eine sinnvolle und notwendige Ergänzung des GRK (Langer für B4 und Brückner für C3 der 3 Strukturierungen von Punkt 3).

Im Detail geht es bei Langer (B4) um eine Erweiterung der chemisch-stofflichen Bandbreite des GRK und zukünftig zu erwartende Synergieeffekte mit Börner (B1) sowie Verevkin (B2), die innerhalb der ersten Förderungsperiode beispielhaft herausragende Ergebnisse für gemeinsame Arbeiten der Zielsetzung des GRK erreichen konnten. Die Eignung des Teils Langer (B4) ist bereits jetzt durch breite Vorarbeiten und eine signifikante Zahl an gemeinsamen Publikationen mit den Antragstellern des GRK dokumentiert (siehe beigefügtes Publikationsverzeichnis in den Anlagen). Eine weitere Vernetzung wird angestrebt, wobei durch die stärkere Einbeziehung von Antragstellern aus dem IfCh auch die bisherige Ausgewogenheit von Universität und LIKAT erhalten bleiben soll.

Für den methodisch-technischen Teil des GRK ist die Einbeziehung von C3 Brückner außerordentlich wichtig. Hierdurch werden die Heterogene Katalyse und die „operando Spektroskopie“ im GRK verankert und die Interdisziplinarität gestärkt. Auch hier gibt es breite Vorarbeiten und schon jetzt mehrere gemeinsame Publikationen mit den Antragstellern des GRK als günstige Voraussetzungen (siehe auch hier beigefügtes Publikationsverzeichnis). Durch den Umzug von Frau Brückner von Berlin nach Rostock im Frühjahr 2009 liegen ideale Voraussetzungen für eine Verstärkung dieser Aktivitäten vor.

### Ziele des Programms

#### *Exzellenz*

Im zu verlängernden Graduiertenkolleg sollen Doktoranden weiterhin die Möglichkeit haben, eine besonders qualifizierte Dissertation in einem von Zusammenarbeit geprägten Forschungsumfeld anzufertigen. Die Exzellenz der beteiligten Hochschullehrer und Nachwuchswissenschaftler ist dafür eine wesentliche Voraussetzung. Näheres ist aus der beigefügten Zusammenstellung im Anhang zu entnehmen.

Das Programm wird primär durch eine fakultätsübergreifende interdisziplinäre Ausrichtung von Universitätsinstituten und einer außeruniversitären Forschungseinrichtung (LIKAT) gesichert. Die beteiligten Hochschullehrer sind in regionale Netzwerke, z. B. in das von DAAD, BMBF und DFG geförderte internationale Promotionsprogramm "Physik, Chemie, Biologie und Technologie Neuer Materialien", das BMBF-Kompetenzzentrum „Center for Life Science Automation“ (celisca) und mehreren DFG-Schwerpunktprogrammen aktiv eingebunden.



Durch diese umfangreichen Kontakte sind fachübergreifend günstige Bedingungen für überregionale Kooperationen auf bundesdeutscher und europäischer Ebene sowie weltweit gegeben. Das hilft die geforderten Merkmale eines Graduiertenkollegs für die Kollegiaten umzusetzen:

- Dissertationen in einem übergreifenden Forschungsprogramm
- Realisierung eines hervorragenden wissenschaftlichen Niveaus
- Integration in ein kollegspezifisches Studienprogramm
- Innovative Betreuungsstrukturen durch jeweils zwei kompetente Fachleute
- Schaffung von Mobilität und wissenschaftlicher Selbständigkeit
- Geringe Zeiten für Promotionen und Reduzierung des Promotionsalters.

**Das Studienprogramm ist ganz konkret mit dem Forschungsprogramm auf die o.g. kollegspezifischen Zielsetzungen ausgerichtet. Drei wesentliche Dinge befördern dieses Anliegen speziell im zweiten Förderungszeitraum ganz besonders: Das Potenzial der in der ersten Förderungsphase erarbeiteten und jetzt vorliegenden Methoden, die erprobte Interdisziplinarität und die Exzellenz.**

Neben diesem fachlichen Aspekt ist ein weiteres Ziel, die Weiterentwicklung der Promotionsphase voranzutreiben und damit zur Steigerung der Attraktivität der Promotion beizutragen. Im genannten Netzwerk mit der Einbindung des Graduiertenkollegs in regionale und überregionale Kooperationen werden neue Strukturen der Nachwuchsförderung geschaffen. Geradezu typisch für unser Graduiertenkolleg 1213 ist die Erprobung neuer Formen der strukturierten Promotionsförderung als Modell für andere Promotionsprogramme.

### *Innovation*

Es erfolgt eine Modifizierung des erprobten Grundkonzeptes, was nach der ersten Förderperiode mit dem Aufbau von Methoden die fortschrittsbedingte weitgehende Trennung von Methoden und Anwendungen überwindet und in der zweiten Förderperiode die Nutzung der Methoden für nachhaltige Anwendungen möglich machen soll. Diese Entwicklung hin zu einer stärkeren „Nutzung von Methoden“ bewirkt und erfordert gemäß Zielstellung eine inhaltliche Schwerpunktverschiebung bei der zentralen Forschungsidee von den „Methoden“ zur „Nachhaltigkeit“ für den Folgeantrag: „Nachhaltigkeit durch Katalyse mit neuen Methoden und Techniken“. Auf den ersten Blick mag diese Veränderung ausgehend vom ursprünglichen Ansatz und Thema „Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik“ marginal erscheinen; sie soll jedoch die veränderte und verstärkte Orientierung auf Fragen der Nachhaltigkeit dokumentieren.

Der Begriff Nachhaltigkeit mag abgegriffen wirken und die Hinwendung darauf als fragwürdig erscheinen. Gerade aber in den letzten Jahren haben Gesellschaft, Politik und chemische Industrie die zunehmende Bedeutung der nachhaltigen Nutzung aller verfügbaren Ressourcen erkannt und die Erforschung alternativer Quellen dafür forciert. Dementsprechend hat auch die akademische Forschung sich diesen Herausforderungen gestellt, die durch die Verringerung fossiler Brenn- und Rohstoffe bedingt sind. Noch immer ist die Verfügbarkeit von Rohöl als wichtigster Ressource sowohl für Energie als auch für viele Materialien entscheidend. Nachhaltigkeit in der Chemie bedeutet Nutzbarmachung von anderen Ressourcen als Öl, so z.B. von Kern-, Sonnen-, Wind-, Gezeiten- und Wasserkraft-Energie. Gerade die Nutzung von Sonnenenergie wäre eine überaus attraktive Energiequelle, so dass Photokatalyse, -voltaik, -synthese etc. an Bedeutung gewinnen. Dazu müssen eine umweltschonende Nutzung von Kohle erreicht sowie die Wasserstofftechnologie und die Kohlendioxidchemie erforscht werden. Ohne Beeinträchtigung der Nahrungsmittelproduktion müssen zunehmend nachwachsende Rohstoffe als Energie- und Rohstoffquellen genutzt werden. „Das übergreifende Konzept für eine nachhaltige Chemie ist sicherlich die Katalyse in all ihren Spielarten: heterogene und homogene Katalyse, Bio-, Photo- und Elektrokatalyse.“ [Peter Göllitz *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 6866.] Gerade diese wissenschaftlichen Fragestellungen des Forschungsprogramms für die kommende Förderphase halten wir für besonders innovativ und bearbeitenswert (s.a. Nutzung von Kohlendioxid und Aspekte der innovativen Wasserstoffherzeugung im Thema A1).

Ein weiteres Ziel des zu verlängernden Graduiertenkollegs ist, nicht nur zu einer qualitativen Weiterentwicklung der Promotionsphase beizutragen. Durch eine im Vergleich zu universitären Schwerpunkten verstärkte Praxisorientierung verknüpft mit vielfältigen ingenieurwissenschaftlichen Anbindungen soll eine Steigerung der Attraktivität der Promotion erreicht und das Absolventenprofil für Positionen in der Industrie geschärft werden.

Für die Universität wird so eine Möglichkeit geschaffen, neue Strukturen der Nachwuchsförderung bereitzustellen. Voraussetzung dafür sind die im Rahmen des Graduiertenkollegs angestrebten neuartigen Kooperationen:

- thematisch, zwischen Ingenieur- und Naturwissenschaften,
- zwischen Disziplinen (OC, AC, PC) und Teilgebieten (Kinetik, Theorie),
- Verknüpfungen von DFG-Projekten im NV und SPP sowie Kompetenzen, die sonst nicht erfolgen würden,
- institutionell, durch Kooperationen (Institut für Chemie, Leibniz-Institut, Industriepartner, Ingenieurwissenschaftliche Fakultät, vorhandene ausländische Kooperationspartner) zwischen Gruppen, die sonst keine Zusammenarbeit hätten.

#### *Internationalität*

Die Beantragung dehnt schon vorhandene und aktiv gelebte internationale Kooperationen auf den Bereich der Promotionsförderung aus. Dadurch wird insbesondere die Steigerung der Attraktivität deutscher Universitäten für ausländische Promovierende erreicht. Dieses soll durch Auslandsreisen der Kollegiaten, die Ausrichtung internationaler Veranstaltungen, Gastwissenschaftlerprogramme, die Aufnahme ausländischer Kollegiaten in das Kolleg und längerfristige Kooperationen mit Arbeitsgruppen im Ausland umgesetzt werden. (siehe Anlage I)

#### *Zentrale Forschungsidee*

Dem Titel des Fortsetzungsantrages „Nachhaltigkeit durch Katalyse mit neuen Methoden und Techniken“ folgend beinhaltet die zentrale Forschungsidee dieses Vorhabens in erster Linie die Erforschung moderner, nachhaltiger Katalyseprozesse durch eine neuartige Verbindung aus Chemie und Technik. Einerseits ist das theoretische Wissen um den Zusammenhang von Katalysatorstruktur und Reaktion, Verfahren und Produkt enorm angestiegen. Andererseits ermöglichen automatisierte Analyse, High-Throughput-Screening und Methoden der kombinatorischen Chemie die Entwicklung und Bewertung von neuen, potenziellen Katalysatoren in vergleichsweise kurzer Zeit. Innerhalb der nächsten Förderperiode sollen beide Richtungen, die theoretische als auch die empirische, kontinuierlich durch die Weiterentwicklung und Kombination neuer Methoden weiterentwickelt werden.

Nach der ersten Förderperiode lässt sich eine inhaltliche Schwerpunktverschiebung von den „Methoden“ hin zur „Nachhaltigkeit“ bei der zentralen Forschungsidee für den Folgeantrag erkennen: „Nachhaltigkeit durch Katalyse mit neuen Methoden und Techniken“. 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.).

Ein Schwerpunkt des Forschungsprogramms soll die Entwicklung neuartiger Prinzipien in der Katalyse darstellen. Dabei wird auch weiterhin das Potenzial von organischen Carbonaten wie z.B. Proylencarbonat als Lösungsmittel für homogene Katalysen im Mittelpunkt stehen. Schon in der ersten Förderungsphase konnte erstmals gezeigt werden, dass asymmetrische Hydrierungen und Alkylierungen in Carbonaten in vielen Fällen durch erheblich erhöhte Reaktionsgeschwindigkeiten und Stereoselektivitäten charakterisiert sind. Viele Carbonate zeigen eine hohe Umweltverträglichkeit und eine geringe Toxizität. Erste Untersuchungen zu Mehrphasenreaktionen verliefen äußerst erfolgreich, so dass man sie schon jetzt zu den „grünen Lösungsmitteln“ zählen kann. Um das Potenzial dieser neuen Lösungsmittelklasse in seiner ganzen Breite und Komplexität darzustellen, sollen nun auch andere katalytische Reaktionen untersucht werden. Gleichzeitig gilt es, physikalische und toxikologische Eigenschaften herauszuarbeiten und solche Technologien zu erschließen, die für den Einsatz der hoch polaren und hoch siedenden Carbonate besonders effektiv sind.

### 3. Forschungsprogramm

Ein wesentliches Merkmal des geplanten Graduiertenkollegs ist die Überlappung und enge Verzahnung sowohl der zu einer Untergruppe gehörenden als auch der einzelnen Themen-Gruppen untereinander, sprich die interdisziplinäre Zusammenarbeit. In der Bearbeitung katalytischer Fragestellungen aus verschiedenen Blickwinkeln, die neben der produktorientierten Katalyse ("Entwicklung nachhaltiger katalytischer Reaktionen" und "Alternative Reaktionsmedien") auch die intensive Einbeziehung sowohl physikochemischer als auch analytischer Aspekte berücksichtigt ("Neue Methoden in der Analytik und Automation") liegt unserer Meinung nach ein großes Potenzial, welches zur angestrebten interdisziplinären Ausbildung der Doktoranden führen soll. Der so im Graduiertenkolleg verfolgte Systemansatz ist ein wichtiges Element für eine „ganzheitliche“ Ausbildung im Bereich der homogenen Katalyse, die in der hier beantragten Weise an anderen Universitätsstandorten nicht verwirklicht ist. Hervorzuheben ist darüber hinaus die Tatsache, dass Chemiestudenten auch mit modernen Aspekten der Chemieingenieurtechnik durch die Zusammenarbeit mit ingenieurwissenschaftlich orientierten Kollegiaten aus dem Bereich der Laborautomation von Beginn an in Berührung kommen.

Im folgenden Teil werden zunächst die zu einer Gruppe gehörenden Themen kurz erläutert. Dabei werden jeweils der Stand der Forschung und Vorhaben kurz vorgestellt. Am Ende eines jeden Gruppenthemas finden sich die konkreten Projektvorschläge der beteiligten Hochschullehrer.

#### Strukturierung

Im Rahmen des geplanten Graduiertenkollegs geht es den beteiligten Forschungsgruppen einmal um die Entwicklung innovativer Synthesemethoden, d.h. neuer Reaktionen bzw. Reaktionstypen, aber auch um die Anwendung neuer Analysemethoden bzw. Ansätze für die Laborautomation und automatisierte Analytik. Besondere Betonung findet im Titel des geplanten Graduiertenkollegs der Begriff der Nachhaltigkeit. Damit soll zum Ausdruck gebracht werden, dass es ein wesentliches Ziel aller Arbeiten ist, weit über die konkreten Themen hinausgehend durch die Art der Bearbeitung und den innovativen Charakter der einzelnen Projekte nachhaltige Ergebnisse für die Katalyse und chemische Technologie zu erzielen. Gerade dieser Aspekt soll im Fortsetzungsantrag sowohl durch die Hinwendung zu besonders erfolgreich bearbeiteten Themen als auch die Einbeziehung neuer Themen ganz besonders verstärkt werden.

Dabei werden einerseits die Themen zu alternativen Reaktionsmedien von Börner (B1: Organische Carbonate als ökologisch und ökonomisch attraktive Lösungsmittel für die asymmetrische, homogene Katalyse) von Verevkin (B2: Physiko-chemische Eigenschaften von Mischungen, die Propylencarbonat enthalten) und Kragl (B3: Enzymatische Polymersynthese in neuartigen Reaktionsmedien) durch das Thema Langer (B4: Katalytische Organische Synthesen in neuartigen Solvenzien und Co-Solvenzien) verstärkt, aber auch die Themen zu nachhaltigen katalytischen Reaktionen. (A1: Nachhaltige Nutzung von Kohlendioxid und innovative Wasserstofferzeugung).

Die Themen der ursprünglich acht am Graduiertenkolleg beteiligten Antragsteller lassen sich zweckmäßig in drei Untergruppen einteilen, wobei nahezu alle Arbeitskreise aufbauend auf einer engen inhaltlichen Themenverwandtschaft intensiv und themenübergreifend in den Untergruppen zusammengearbeitet haben. Diese bewährte Strukturierung soll auch für den Fortsetzungsantrag unter Einbeziehung der beiden zusätzlichen Antragsteller (B4 Langer und C3 Brückner) mit jetzt insgesamt zehn beteiligten Hochschullehrern beibehalten werden:

**Projektbereich A: Nachhaltige katalytische Reaktionen**

- A1 Nachhaltige Nutzung von Kohlendioxid und innovative Wasserstofferzeugung (Prof. Beller, Rosenthal)
- A2 Katalytische C-C-Knüpfungen für hochselektive Oligomerisierungen, Polymerisationen und Funktionalisierungen von Olefinen und Acetylen (Prof. Rosenthal)
- A3 Kinetische Untersuchungen in der homogenen Katalyse (PD Dr. Heller)

**Projektbereich B: Alternative Reaktionsmedien**

- B1 Organische Carbonate als ökologisch und ökonomisch attraktive Lösungsmittel für die asymmetrische, homogene Katalyse (Prof. Börner)
- B2 Physiko-chemische Eigenschaften von Propylencarbonat und moderne „Green Solvents“ enthaltende Mischungen (PD Dr. Verevkin)
- B3 Enzymatische Polymersynthese in neuartigen Reaktionsmedien (Prof. Kragl)
- B4 Organische Carbonate als neuartige Solvenzien und Co-Solvenzien für die Organische Katalyse (Prof. Langer)

**Projektbereich C: Neue Methoden in der Analytik und Automation**

- C1 Massenspektrometrische High-Throughput-Analytik - Analysemethoden für die Anwendung in der Katalyse (Prof. Thurow)
- C2 Innovative Reaktionstechnik für die Katalyse (Prof. Stoll)
- C3 Operando-Spektroskopie (PD Dr. Brückner)

## **A. Nachhaltige katalytische Reaktionen**

In den letzten Jahren sind die zunehmende Bedeutung der nachhaltigen Nutzung aller verfügbaren Ressourcen erkannt und die Erforschung alternativer Quellen dafür forciert worden. Noch immer ist die Verfügbarkeit von fossilen Ressourcen wie Rohöl, Kohle und Erdgas als wichtigste Ressourcen sowohl für die Energieerzeugung als auch für Materialiensynthesen entscheidend. Deshalb bedeutet nachhaltige Chemie zukünftig besonders die Nutzbarmachung von erneuerbaren Ressourcen oder Kohlendioxid sowie energieeffizientere katalytische Transformationen und die Konversion Licht in chemische Energieträger, weshalb Photokatalyse und -synthese an Bedeutung gewinnen werden. Daneben sollten eine umweltschonende Nutzung von Kohle erreicht sowie die Wasserstofftechnologie und die Kohlendioxidchemie weiter erforscht werden. Gerade diese neuen wissenschaftlichen Fragestellungen des Forschungsprogramms für die kommende Förderphase halten wir für besonders innovativ und bearbeitenswert.

Die nachhaltige und ausreichende Bereitstellung von Energie stellt gegenwärtig und besonders zukünftig eine der größten globalen Herausforderungen der Menschheit dar. Eine ständige weitere Zunahme der Verbrennung fossiler Rohstoffe ist infolge der beschleunigten Erschöpfung der Brennstofflagerstätten und der klimatischen Auswirkungen der Freisetzung des Treibhausgases Kohlendioxid nur begrenzt möglich.

Deshalb ist zukünftig ein neues verbessertes Energieszenarium unter Berücksichtigung von Erschließung und Nutzung erneuerbarer Energiequellen unbedingt notwendig, wobei die nahezu unerschöpfliche Sonnenenergie eine Schlüsselrolle spielt. Gegenwärtig verwendete Photovoltaikanlagen und elektrochemische Solarzellen nutzen nur einen Bruchteil dieser Energie. Neue Technologien, die fossile Rohstoffe ersetzen und Lichtenergie in Energieträger umwandeln, sind deshalb notwendig. Ein großes Potenzial dafür besitzt die direkte photokatalytische Wasserspaltung zu Wasserstoff und Sauerstoff. Ziel ist deshalb die Entwicklung der Grundlagen für eine Technologie auf photokatalytischer Basis, die die Nutzung des Sonnenlichtes zur direkten Herstellung von Wasserstoff aus Wasser ermöglicht.

Vorteile der direkten photokatalytischen Wasserspaltung sind die Erzeugung von Wasserstoff in nur einem Schritt mit erneuerbarer Energie und ohne Freisetzung von Treibhausgasen. Für ein wissenschaftliches Katalysatordesign von Wasserspaltungskatalysatoren sind das genaue Verständnis der molekularen Wechselwirkungen und die Aufklärung der Reaktionsmechanismen der komplexen Redox-Prozesse notwendig. Dieses soll durch Kombination von molekülchemischen, katalytischen und analytischen Untersuchungen vorangetrieben werden. Die methodischen Voraussetzungen dafür wurden in den vergangenen Jahren entwickelt. Die im GRK angesiedelten spektroskopischen Methodenentwicklungen und geplanten Modelluntersuchungen können hier wesentliche Impulse liefern.

### **A1. Nachhaltige Nutzung von Kohlendioxid und innovative Wasserstofferzeugung (Matthias Beller und Uwe Rosenthal, LIKAT)**

#### **A1.1. Nachhaltige Nutzung von Kohlendioxid**

##### **A1.1.1 Beller**

###### *Fragestellung des Projekts*

Im Rahmen einer nachhaltigeren Entwicklung besteht zunehmend der Bedarf, die Rohstoffbasis für die Industrie weg von klassisch fossilen Ausgangsmaterialien zu verbreitern. Dabei ist die Entwicklung neuer katalytischer Prozesse mit gut verfügbaren Rohstoffen - die idealerweise CO<sub>2</sub> neutral erfolgen sollte - eine zentrale Herausforderung für die Katalyse. Die vergleichsweise unbegrenzte Verfügbarkeit von Kohlendioxid macht es aus ökologischer und ökonomischer Sicht wünschenswert, nach neuen technischen Anwendungen zu suchen. Demgegenüber stehen die

geringe Reaktivität und die hohe thermodynamische Stabilität von CO<sub>2</sub>. Aus energetischer Sicht sollte CO<sub>2</sub> vorzugsweise zu Kohlensäurederivaten umgesetzt werden bzw. zu Carbonsäuren reduziert werden.

Im Rahmen des geplanten Projektes sollen neuartige und verbesserte „katalytische Veredelungen“ und Domino-Prozesse von Kohlendioxid über Alkylformiate, besonders Methylformiat, hin zu wichtigen Plattformchemikalien entwickelt werden. Ausgehend von Kohlendioxid über Methylformiat ist die katalytische Herstellung von großtechnisch bedeutsamen Ameisensäure-, Essigsäure- und Propionsäurederivaten geplant. Auch interessante funktionalisierte Carbonsäuren (Hydroxy- und Aminocarbonsäuren) sollen aus Alkylformaten hergestellt werden. Die Katalysatorentwicklung wird sich dabei auf die Umsetzung der Formyleinheit HC(O)-O- zu Alkyl-CO-O-Derivaten konzentrieren.

#### *Arbeitsprogramm und Darstellung der Methoden zur Durchführung des Vorhabens*

Die sequentielle Umsetzung von Kohlendioxid zu Formiaten mit anschließender Kupplung von Olefinen (Styrol, aliphatische Olefine, Enaminderivate) zu großtechnischen Carbonsäurederivaten (Propionsäure, Aminosäuren) soll detailliert untersucht. Hierbei sind folgende Anätze geplant:

Erstmals soll der bei der photokatalytischen Wasserspaltung in Gegenwart von Titan-Katalysatoren freigesetzte Wasserstoff direkt in Lösung mit Kohlendioxid zu Reaktion gebracht werden. Dies würde die problematische Trennung von Wasserstoff und Sauerstoff bei der Wasserspaltung vorteilhaft umgehen. Um den Wasserstoff direkt mit Kohlendioxid zu Reaktion zu bringen, werden bimetallische Katalysatoren aus Titandioxiden oder Titandisiliciden und hydrieraktiven Übergangsmetallen verwendet. Im Erfolgsfalle könnten so völlig neuartige Synthesen von Carbonsäuren resultieren. Wesentliche Reaktionsparameter, die neben den Katalysatorsystemen genauer untersucht werden müssen, sind der pH-Wert und die CO<sub>2</sub>-Konzentration in Lösung.

Die anschließende Kupplung der Ameisensäurederivate mit einfachen Olefinen ist zwar prinzipiell bekannt, aber genügt nicht den Anforderungen einer nachhaltigen Chemie. Daher sollen hier wesentliche Verbesserungen erarbeitet und verschiedene Modellreaktionen zu Propionsäure, Pivalinsäure und Valin untersucht und rationalisiert werden. Als Katalysatorsysteme werden primär modifizierte Ruthenium-Komplexe zum Einsatz kommen. Dabei wollen wir sowohl neuartige Ru/carben- als auch Ru/phosphin-Katalysatoren synthetisieren und testen.

#### *Stand der Forschung*

CO<sub>2</sub> wird für die Synthese verschiedener Chemikalien in kommerziellem Maßstab benutzt, so z.B. für die Herstellung von Harnstoff durch Reaktion mit Ammoniak, für die Herstellung von Salicylsäure durch Carboxylierung von Alkaliphenolaten und von cyclischen Carbonaten und

Polycarbonaten durch Reaktion mit Oxirane.<sup>[4]</sup> Neben diesen kommerziellen Prozessen wird gegenwärtig eine Vielzahl von Reaktionen untersucht. Diese Reaktionen unterscheiden sich durch den Grad der Reduktion von CO<sub>2</sub> im Verlauf der chemischen Umwandlungen. Baiker zeigte kürzlich in einem Reviewartikel weitere Möglichkeiten der chemischen Nutzung z.B. für Synthesen von Methanol, Formiaten, Methylaminen u.a. auf.<sup>[5]</sup>

#### *Eigene Vorarbeiten*

In 2008 haben wir uns intensiv mit der Hydrierung und Dehydrierung von Kohlendioxid zu Formiaten beschäftigt. Wir konnten zeigen, dass beide Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt werden können. Neueste Arbeiten zeigen einen wissenschaftlich interessanten Einfluss von Licht auf diese Reaktionen.

<sup>[4]</sup> H. Arakawa, M. Aresta, J.N. Armor, M.A. Barteau, E.J. Beckman, A.T. Bell, J.E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D.A. Dixon, K. Domen, D.L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D.H. Gibson, W.A. Goddard, D.W. Goodman, J. Keller, G.J. Kubas, H.H. Kung, J.E. Lyons, L.E. Manzer, T.J. Marks, K. Morokuma, K.M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielsen, W.M.H. Sachtler, L.D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P.C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953.

<sup>[5]</sup> A. Baiker, *Appl. Organometallic Chem.* **2000**, *14*, 751.

*Dissertationsthemen*

- Entwicklung neuer metallorganischer Katalysatoren für die Synthese von Ameisensäurederivaten aus Kohlendioxid
- Mechanistische Untersuchungen zur Aktivierung von Kohlendioxid

*Forschungsthemen für Postdoktoranden*

- Entwicklung neuer metallorganischer Katalysatoren für die Umsetzung von Formiaten mit Olefinen

*Verknüpfungen mit anderen Projekten des GRK*

Katalysatorentwicklungen (Rosenthal A1; Börner B1) mechanistische (Heller A3) und spektroskopische Untersuchungen (C3 Brückner).

**A1.1.2 Rosenthal***Fragestellung des Projekts*

Neue Katalysatorsysteme sollten das Potenzial aufweisen, ungesättigte Vorläufermoleküle mit CO<sub>2</sub> zu verknüpfen, um auf diesem Wege einen Zugang zu neuen Stoffklassen zu finden, die in nachfolgenden Reaktionen weiter umgesetzt werden können.

*Stand der Forschung und eigene Vorarbeiten*

Einerseits haben wir langjährige Erfahrungen zu stöchiometrischen Reaktionen mit CO<sub>2</sub>.<sup>[6]</sup> Andererseits sind Übergangsmetallkatalysierte Cycloadditionsreaktionen sehr effiziente und vielseitige Werkzeuge im Arsenal des Synthesechemikers, um wertvolle carbo- und heterocyclische Systeme aufzubauen, wobei wir verschiedene Halbsandwichkomplexe des Typs Cp'Co(COD) (Cp' = Cyclopentadienylliganden; COD = 1,5-Cyclooctadien) in der photokatalysierten [2+2+2]-Cycloaddition von Nitrilen und Alkinen eingesetzt haben und Pyridine mit ungewöhnlichen Substitutionsmustern erhalten konnten.<sup>[7]</sup>

<sup>[6]</sup> V. V. Burlakov, V. V., A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, V. B. Shur, O. G. Ellert, U. Rosenthal, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 105-112.

P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 910-918 und Zitate.

P.-M. Pellny, F. G. Kirchbauer, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8313-8323.

U. Rosenthal, P.-M. Pellny, Kirchbauer, F. G., V. V. Burlakov, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 119-129.

U. Rosenthal, V. V. Burlakov in *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*, (Ed.: I. Marek) Wiley-VCH, **2002**, 355-390.

U. Rosenthal, P. Arndt, W. Baumann, V. V. Burlakov, A. Spannenberg, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 84-96.

U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884-900.

U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3972-3977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 3882 – 3887.

V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2004**, *23*, 4160-4165.

U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *22*, 4739-4750.

U. Rosenthal in *Acetylene Chemistry - Chemistry, Biology, and Material Science* (Eds.: F. Diederich, P. Stang and R. R. Tykwinski) Wiley-VCH, **2004**, 139-171.

U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2005**, *24*, 456-471.

V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2006**, *25*, 1317-1320.

U. Rosenthal, V. V. Burlakov, M. A. Bach, T. Beweries, *Chem Soc. Rev.* **2007**, *36*, 689-820.

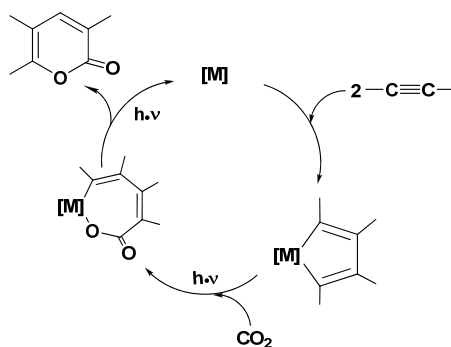
T. Beweries, V. V. Burlakov, S. Peitz, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2008**, *27*, 3954-3959.

<sup>[7]</sup> B. Heller, D. Redkin, A. Gutnov, C. Fischer, W. Bonrath, R. Karge, M. Hapke, *Synthesis* **2008**, 69-74.

B. Heller, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1085-1094.

A. Gutnov, B. Heller, C. Fischer, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, B. Sundermann, C. Sundermann, *Angew. Chem.* **2004**, *125*, 3883-3886.

### Arbeitsprogramm und Darstellung der Methoden zur Durchführung des Vorhabens



Es ist zu untersuchen, ob basierend auf diesem Prinzip Nitrile durch  $CO_2$  ersetzt werden können um zu Pyronen zu gelangen. Ein Zugang zu völlig neuen und attraktiven Reaktionen sowie Produkten ergibt sich dabei für Ethylen und  $CO_2$ , wobei sowohl ungesättigte Heterocyclen als auch diverse Verknüpfungsprodukte zu erwarten sind.

Mittels Mikroreaktionstechnik ergeben sich Möglichkeiten zur Steigerung der Selektivität und Aktivität sowie Anwendbarkeit der eingesetzten Katalysatoren. Dünne Schichten an Reaktionsmedium bringen eine weitaus effektivere Bestrahlung und damit Durchdringung des Mediums mit Strahlungsenergie mit sich, die zu einer höheren Aktivität der Katalysatoren im Vergleich zu den herkömmlichen Systemen mit Glasreaktoren führen. Auf diesem Wege scheinen solche Reaktionen auch in Wasser als einem „grünen Lösungsmittel“ möglich.<sup>[8]</sup>

#### Dissertationsthemen

- Photokatalytische Reaktionen von  $CO_2$  mit Acetylen und Ethylen

#### Forschungsthemen für Postdoktoranden

- Definierte stöchiometrische Reaktionen von  $CO_2$  mit Acetylen und Ethylen in ausgewählten Übergangsmetallkomplexen

#### Verknüpfungen mit anderen Projekten des GRK

- Katalytische Varianten (Beller A1)
- Metallorganischen Elementar-Reaktionen (Heller A3) und operando-Spektroskopie (C3 Brückner).

## A1.2 Innovative Wasserstoffherzeugung

### A.1.2.1 Beller

#### Fragestellung des Projekts

Der Verwendung von Wasserstoff als Energiespeicher für die Erzeugung von Wärme und elektrischer Energie beim Endverbraucher wird in der Idee einer nachhaltigen Wasserstoffwirtschaft Rechnung getragen.  $H_2/O_2$ -Brennstoffzellen erobern zunehmend Anwendungsfelder und eine Wasserstoffinfrastruktur ist im Aufbau. Es ist jedoch absehbar, dass sich Wasserstoff als wesentlicher Energieträger nur durchsetzen kann, sofern es gelingt, ihn wirtschaftlich und umweltfreundlich zu erzeugen. Auf der Erde kommt kein molekularer Wasserstoff vor: dieser kann also nicht „gefördert“ werden, sondern muss aus wasserstoffreichen Verbindungen unter Einsatz von Energie hergestellt werden. Gegenwärtig wird Wasserstoff fast ausnahmslos durch das sogenannte „Steam Reforming“ von Erdgas bzw. aus Kohle oder Erdöl bei

<sup>[8]</sup> B. Heller, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, 47, 9-14.



gleichzeitiger Freisetzung von CO<sub>2</sub>, durch Elektrolyse von Wasser (ca. 5%) unter Verbrauch von Elektroenergie oder in geringeren Mengen aus biogenen Quellen gewonnen. Dagegen ermöglichen die umweltverträgliche Erzeugung von Wasserstoff für den Energiesektor unter Verwendung der Sonnenenergie und die Kopplung dieses Verfahrens mit den bereits in fortgeschrittenen Entwicklungsstadien befindlichen Technologien der Wasserstoffwirtschaft wie Speicherung, Transport und Umwandlung des Wasserstoffs in elektrische Energie eine nachhaltige Energiewirtschaft ohne signifikante Erzeugung von Kohlendioxid!

Potenzial zur nachhaltigen Wasserstofferzeugung besitzt neben Weiterentwicklungen der Photovoltaik gekoppelt mit Wasser-Elektrolyseanlagen auch die direkte photokatalytische Wasserspaltung zu Wasserstoff und Sauerstoff. Diese ermöglicht eine Verbreiterung der energetischen Rohstoffbasis und ist perspektivisch sogar in der Lage, den Hauptteil des globalen Energieverbrauchs zu sichern. Grundlage ist die ubiquitäre Verfügbarkeit von (Salz)wasser. Eine effiziente Verstromung des Wasserstoffs vorzugsweise in Brennstoffzellen verläuft abfallfrei und ergibt anschließend wieder Wasser. Vor diesem Hintergrund sollen neue effizientere Katalysatoren – in Bezug auf die Quantenausbeute und Wasserstoffproduktion - entwickelt werden. Im Teilprojekt Beller sollen neue homogene und heterogene Katalysatoren für die o.g. Zielreaktion entwickelt. In Kooperation mit Projektpartnern aus dem Projektbereich C (Brückner, Thurow) soll grundlegendes Verständnis für ein rationales Katalysatordesign entwickelt werden. Im Bereich der Katalysatorherstellung werden Zusammenarbeiten mit Gruppe Rosenthal „molekulardefinierte metallorganische Katalysatoren“ und „heterogene Katalysatoren“ angestrebt.

#### *Arbeitsprogramm und Darstellung der Methoden zur Durchführung des Vorhabens*

Konkret soll der Katalysezyklus mit den beteiligten Elementarreaktionen der Wasserstoff- und Sauerstoffbildung untersucht werden. Das vorgesehene Katalysatorsyntheseprogramm beinhaltet die Herstellung von sowohl homogenen als auch heterogenen Katalysatoren. Im ersten Fall wollen wir in einem breit angelegten Screening bekannte aber auch neue Titan-, Zirkon-, Eisen – und Ruthenium-Komplexe mit verschiedenen N- und P-basierten Liganden einsetzen. Eigene Vorversuche (Dezember 2008) zeigen erstmals, dass auch solche metallorganischen Komplexe die Zielreaktion katalysieren. Daneben sollen bereits bekannte Materialien wie Titandisilicid oder andere Halbleiter in Kooperation mit der Gruppe Rosenthal modifiziert und optimiert werden. Hier sehen wir im Wesentlichen zwei innovative Ansätze: Zum einen werden die heterogenen Katalysatoren durch metallorganische Precursoren modifiziert und zum anderen sollen plasma-gestützte Immobilisierungen und Modifizierungen durchgeführt werden.

Aktive Katalysatoren werden im Folgenden hinsichtlich ihrer kritischen Reaktionsparameter (T, P, Additive, pH, etc.) optimiert. Dabei ist es besonders interessant, ob die Katalysatoren in salzhaltigen Lösungen ihre Aktivität beibehalten. Dies würde einerseits den Einsatz von „Meerwasser“ in der Wasserspaltung erlauben. Daneben sind bei carbonathaltigen Lösungen auch Folgehydrierreaktionen denkbar. Idealerweise kann hier ein zweiter Katalysator zugesetzt werden, um einen organischen Energieträger (Methanol, Ethanol, Formiate) direkt zu erzeugen. Erfolgswahrscheinlicher ist jedoch ein sequentielles Verfahren. Beide Varianten (direkt und zweistufig) sollen untersucht werden.

#### *Stand der Forschung*

Zum ersten Mal wurde die Fähigkeit zur Wasserspaltung mit UV-Licht am Halbleitermaterial Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) 1972 von Honda und Fujishima entdeckt (Honda-Fujishima-Effekt).<sup>[9]</sup> Seitdem wurden Untersuchungen an weiteren anorganischen, vorwiegend Halbleitermaterialien durchgeführt. Heute sind etwa 130 Materialien bekannt, die den Gesamt- oder einen Teilprozess der Wasserspaltung wie Oxidation zu Sauerstoff bzw. Reduktion zu Wasserstoff katalysieren.<sup>[10]</sup> Beispielsweise wurde kürzlich die Eignung des gut verfügbaren und kostengünstigen Titandisilicids (TiSi<sub>2</sub>) zur Wasserspaltung mit Sonnenlicht sowie zur reversiblen Speicherung des erzeugten

<sup>[9]</sup> K. Honda, A. Fujishima, *Nature*, **1972**, 238, 37.

<sup>[10]</sup> Reviews: a) F. E. Osterloh, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 35, b) A. Kudo, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, 32, 2673.

Sauerstoffs und Wasserstoffs entdeckt.<sup>[11]</sup> Während mit UV-Strahlung bereits Quantenausbeuten bis zu 56% erzielt werden können, ist mit Licht im sichtbaren Bereich, welches den Hauptteil des Sonnenlichts darstellt, bislang eine Effizienz von bis zu 10% möglich, die für eine technische Anwendung noch deutlich zu niedrig ist, so dass hier noch wesentliche Innovationen notwendig sind. Neben den o.g. heterogenen wurden auch wenige homogene Katalysatorsysteme eingesetzt, zumeist bestehend aus zwei verschiedenen Organometallkomplexen für die Lichtabsorption und die Redoxreaktionen sowie einem „Electron-Relay“, z.B. Methylviologen, zur Weitergabe der Elektronen.<sup>[12]</sup> Bis dato konnte kein homogenes Katalysatorsystem realisiert werden, das sowohl Sauerstoff als auch Wasserstoff produziert, sondern es wurden jeweils die „Halbreaktionen“ untersucht. In den sogenannten Drei-Komponenten-Systemen ist damit zusätzlich ein „Opferagens“ (z.B. tertiäre Amine) zur Regeneration des Photosensitizers notwendig. Mit neueren Drei-Komponenten-Systemen werden inzwischen Katalysatoraktivitäten mit Umsatzzahlen von bis zu etwa 1000 (1 Katalysatormolekül erzeugt bis zu 500 H<sub>2</sub>-Moleküle) erreicht.<sup>[13]</sup> Neuere Forschungsansätze versuchen, die Funktionen des Lichtabsorbers, des Elektronenüberträgers sowie des katalytischen Zentrums in einem Makromolekül (Dyade) zu vereinen. Für die im Projekt geplanten Untersuchungen sind insbesondere die Ergebnisse von Sakai, Rau und Brewer zur Wasserstoffhalbreaktion von Interesse.<sup>[14]</sup> Daneben wurde versucht, durch synthetische Nachbildung von Enzymen wie Hydrogenasen ([FeFe]; [FeNi]) aktive Systeme für die photochemische Wasserspaltung zu erhalten. [FeFe]-Hydrogenase-Enzyme zählen mit einer Produktivität von bis zu 9000 H<sub>2</sub>-Molekülen je Sekunde zu den effizientesten Katalysatoren für die Reduktion von Protonen, so dass deren schwierige Synthese lohnenswert erscheint. Jedoch konnte bis heute die genaue Struktur nicht aufgeklärt werden und alle Versuche der Herstellung ähnlicher Verbindungen ergaben bislang eine geringe oder keine Aktivität in der Wasserstoffhalbreaktion.<sup>[15a,b]</sup> Ein erster Fortschritt wurde kürzlich beim Einsatz eines modifizierten bioinspirierten Di-Eisenkomplexes als Katalysator für die Reduktion von Protonen in einem Dreikomponentensystem erzielt.<sup>[15c]</sup>

#### *Eigene Vorarbeiten*

In 2008 wurden mehrere Apparaturen zur Untersuchung der Wasserspaltung aufgebaut und eine entsprechende Wasserstoffanalytik installiert. Referenzkatalysatoren wurden synthetisiert und katalytisch getestet.

#### *Dissertationsthemen*

- Entwicklung von molekular-definierten Katalysatoren zur photokatalytischen Wasserspaltung
- Entwicklung von heterogenen Katalysatoren zur Wasserspaltung

#### *Forschungsthemen für Postdoktoranden*

- Mechanistische Untersuchungen zur Wasserspaltung

#### *Verknüpfungen mit anderen Projekten des GRK*

- Katalysatorentwicklungen (Rosenthal A1) und spektroskopische Untersuchungen (C3 Brückner).

<sup>[11]</sup> P. Ritterskamp, A. Kuklya, M.-A. Wüstkamp, K. Kerpen, C. Weidenthaler, M. Demuth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7917.

<sup>[12]</sup> z.B. M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1342.

<sup>[13]</sup> a) A. Fihri, V. Artero, A. Pereira, M. Fontecave, *Dalton Trans* **2008**, 5567; b) E.D. Cline, S.E. Adamson, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10378; c) P. Du, K. Knowles, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12576.

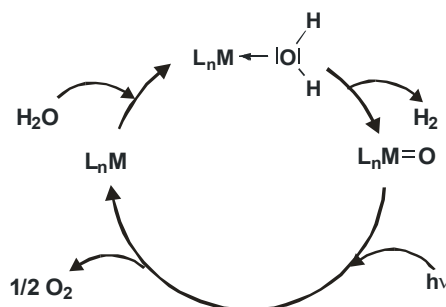
<sup>[14]</sup> a) K. Sakai, H. Ozawa *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2753; b) A.J. Esswein, D.G. Nocera *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4022; c) S. Rau, D. Walther, J.G. Vos, *Dalton Trans.* **2007**, 915; d) M. Elvington, J. Brown, S.M. Arachchige, K.J. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10.

<sup>[15]</sup> a) W. Gao, J. Liu, B. Åkermark, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9169; b) L. Sun, B. Åkermark, S. Ott, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1653; c) Y. Na, M. Wang, J. Pan, P. Zhang, B. Åkermark, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2805.

## A1.2.2 Rosenthal

### Fragestellung des Projekts

Für den speziellen Fall der photokatalytischen Wasserspaltung zu Wasserstoff und Sauerstoff sollen die beiden katalytischen Elementarreaktionen der Wasserstoff- und der Sauerstoffbildung untersucht und in Photokatalysen überführt werden, wobei Synergieeffekte zwischen Homogener und Heterogener Katalyse im Mittelpunkt stehen. Die Effizienz dieser Katalysatoren hängt nach unserer Auffassung entscheidend davon ab, wie sich beide Prozesse voneinander trennen lassen.



### Arbeitsprogramm und Darstellung der Methoden zur Durchführung des Vorhabens

An stöchiometrischen Modellen für metallorganische und komplexchemische Elementarprozesse ist zu klären, ob Wasserstoff- und Sauerstoffbildung zu trennen sind. Nachfolgende Heterogenisierungen dieser Systeme und katalytische Untersuchung sind auszuführen. Diese Modelluntersuchungen sollen in eine photokatalytische Wasserspaltung zu Wasserstoff und Sauerstoff einmünden.

### Stand der Forschung

Ein schönes Beispiel für dieses Prinzip ist kürzlich von Demuth und Mitarbeitern an einem Titansilicid heterogenkatalytisch beschrieben worden, bei dem unter Einstrahlung von Sonnenlicht beide Produktgase reversibel (Wasserstoff bereits bei Raumtemperatur und Sauerstoff erst bei 100°C) desorbiert und damit auf elegante Weise getrennt werden können.<sup>[16]</sup> Ein ähnliches Prinzip wird innerhalb dieses Projektes homogenkatalytisch verfolgt.

### Eigene Vorarbeiten

Diese betreffen bisher eingehende Untersuchungen zur Bildung von Wasserstoff aus Wasser beim Einsatz spezieller Titanocenkomplexe.<sup>[17]</sup> Für die Synthese von solchen geeigneten Verbindungen liegt eine umfangreiche Expertise vor.<sup>[18]</sup>

### Dissertationsthemen

<sup>[16]</sup> P. Ritterskamp, A. Kuklya, M.-A. Wüstkamp, K. Kerpen, C. Weidenthaler, M. Demuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7770.

<sup>[17]</sup> P.-M. Pellny, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 910-918.

<sup>[18]</sup> V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2004**, *23*, 4160-4165.  
 U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *22*, 4739-4750.  
 U. Rosenthal, V. V. Burlakov in *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis*, (Ed.: I. Marek) Wiley-VCH, **2002**, 355-390.  
 U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2003**, *22*, 884-900.  
 U. Rosenthal in *Acetylene Chemistry - Chemistry, Biology, and Material Science* (Eds.: F. Diederich, P. Stang and R. R. Tykwinski) Wiley-VCH, **2004**, 139-171.  
 U. Rosenthal, V. V. Burlakov, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, *Organometallics* **2005**, *24*, 456-471.

- Photokatalytische Wasserstofferzeugung bei Hydrolysen von Ti-, Zr- und Hf-organischen Verbindungen

#### *Forschungsthemen für Postdoktoranden*

- Definierte Hydrolysen von Titan-, Zirconium – und Hafnium-organischen Verbindungen

#### *Verknüpfungen mit anderen Projekten des GRK*

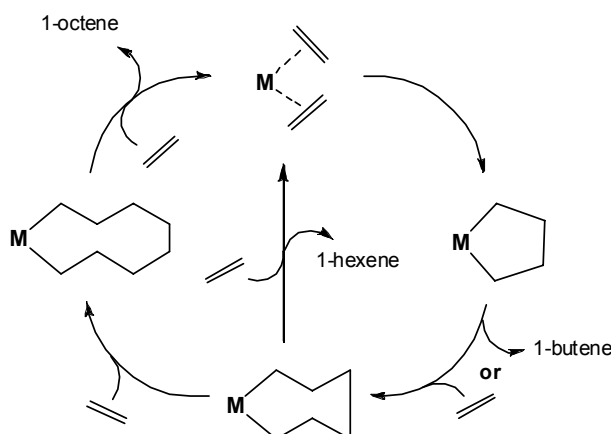
Metallorganischen Elementar-Reaktionen (Heller A3) und in operando Spectroskopie (C3 Brückner).

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

### *Fragestellung des Projekts*

Die Katalyse von der Empirie zur Theorie zu führen, um dadurch zielgerichtete Aktivitäts- und Selektivitätsverbesserungen bei Reaktionen von Acetylen und Ethylen zu erreichen, ist das zentrale Anliegen der Forschungsidee, das durch eine Kombination von verschiedenen Methoden erreicht werden kann.

### *Arbeitsprogramm und Darstellung der Methoden zur Durchführung des Vorhabens*



Die Anwendung der *Heller-Baumann*-Apparatur ermöglicht *"in-situ"*-Untersuchung von katalytischen Reaktionen, die für die Entwicklung des Fachgebietes von außerordentlichem Interesse sind. Der Schwerpunkt liegt in der Anwendung der Methoden wie NMR-Spektroskopie, kinetischen Untersuchungen, theoretischen Berechnungen, Synthesechemie und Automatisierung mit hochkarätiger metallorganischer Komplexchemie für Selektivologomerisierungen von Ethylen (Bild).

### *Stand der Forschung*

Im GRK wurden dabei innerhalb der ersten Förderungsperiode solche UV/Vis-spektroskopischen Messmethoden wie Tauchoptrode und stopped flow-Messungen unter anaeroben Bedingungen entwickelt, die zurzeit bei der quantitativen Verfolgung obiger Elementar-Reaktionen getestet werden. Ein methodischer Vergleich zu entsprechenden in situ NMR-Versuchen ist vorgesehen.

### *Eigene Vorarbeiten*

Es liegt eine Expertise bei der Verfolgung metallorganischer Elementar-Reaktionen von Katalysen vornehmlich bei C-C-Verknüpfungen von Gasen (Acetylen, Ethylen, Propylen etc.) für Oligomerisierungen und Cyclisierungen bei Normaldruck vor. Konkret ist eine breite Palette von industrierelevanten Umsetzungen für Olefine und Acetylen untersucht worden. Dieses betrifft die

selektive Oligomerisation, die Polymerisation und Derivatisierungen von Olefinen als auch Funktionalisierungen von Acetylen sowie Co-Cyclisierungen von Alkinen, was fortgesetzt werden soll.

#### *Dissertationsthemen*

- Ungewöhnliche fünfgliedrige Titana-, Zircona- und Hafnacyclen für Katalysen
- Ein- und mehrkernige Chromacyclen für hochselektive Olefinoligomerisierungen

#### *Forschungsthemen für Postdoktoranden*

- Hochselektive Olefinoligomerisierungen

#### *Verknüpfungen mit anderen Projekten des GRK*

- Metallorganischen Elementar-Reaktionen der Ethylen-Verknüpfung (Heller A3) und Ligand-Screening für Selektiv-Oligomerisationen von Ethylen (Thurow C1 und Stoll C2).
- Untersuchung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen von Chromkomplexen in der Ethylenoligomerisierung mit spektroskopischen operando-Methoden (C3 Brückner).

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

#### *Fragestellung des Projekts*

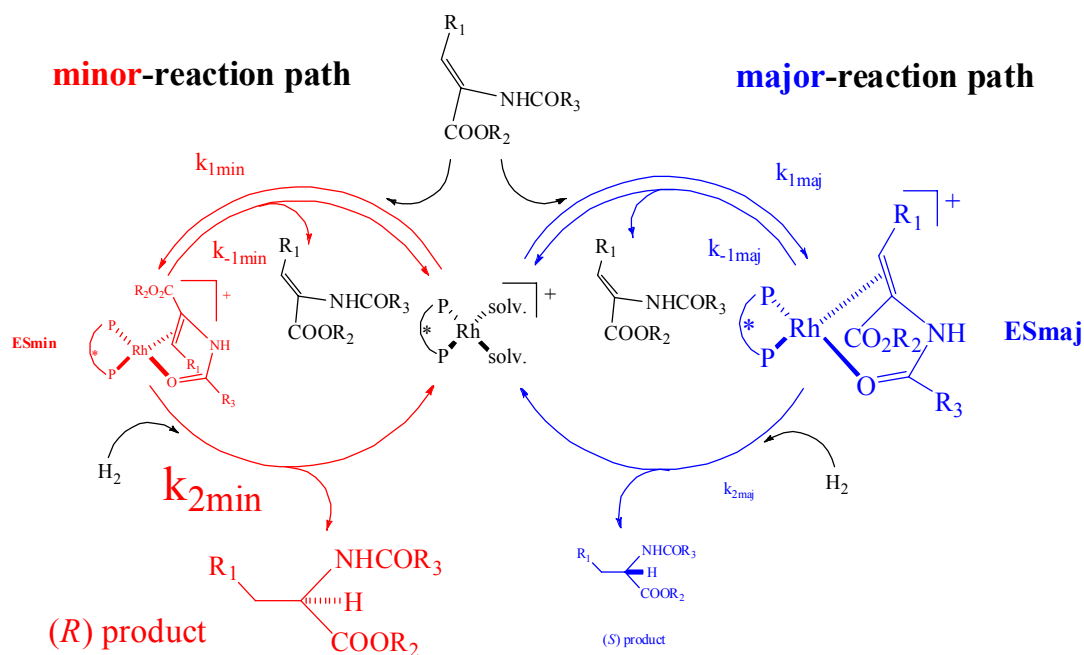
Systematische kinetische und mechanistische Untersuchungen, die sich in möglichst vielen Fällen unmittelbar an den von den anderer Kollegiaten untersuchten Reaktionen orientieren, die neuartigen Reaktionen und Reaktionsmedien bzw. Reaktionssysteme aus physikochemischer Sicht umfassend zu untersuchen und soweit wie möglich quantitativ zu beschreiben, ist Ziel dieses Teils.

#### *Arbeitsprogramm und Darstellung der Methoden zur Durchführung des Vorhabens*

Eine Einschränkung der Anwendung des üblichen Methodenarsenals kinetischer Untersuchungen hat seine Ursache in der für die homogene Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen typischen anaeroben Arbeitstechnik. Neben Gasverbrauchsmessungen (inklusive Gasmischungen) in verschiedenen Druck- und Temperaturbereichen sollen in situ (operando) UV/Vis- (inklusive stopped flow) sowie NMR-spektroskopische Messungen zur Bestimmung von Konzentrations-Zeit-Daten als Basis einer mechanistischen Interpretation (Teilreaktionsordnungen etc.) herangezogen werden. Als Reaktionen sind besonders die Hydrierung verschiedenster Substrate mit verschiedenen Katalysatoren (Rhodium- bzw. Eisen-Komplexe) sowie die von anderen Kollegmitgliedern geplanten homogenen Katalysen in die Untersuchungen einzubeziehen, beispielsweise die von Rosenthal untersuchten C-C-Knüpfungen sowie die [2+2+2]-Cycloadditionen.

#### *Stand der Forschung*

Auf dem Gebiet der Kinetik homogen katalysierter Reaktionen - einer der wichtigsten methodischen Ansätze in der Katalyse überhaupt - ist prinzipiell ein Nachholbedarf zu verzeichnen. Sichtbar wird das Defizit an kinetischen Untersuchungen beispielsweise an der Tatsache, dass es zwar tausende chiraler Liganden gibt, das Major/Minor-Konzept, welches durchaus als ein Basiskonzept der homogenen Katalyse anzusehen ist, aber nur für wenige Katalysatorsysteme belegt ist!



### Eigene Vorarbeiten

Wir beschäftigten uns im Rahmen unserer Untersuchungen an der bisher als Modellreaktion gewählten asymmetrischen Hydrierung mit Erweiterungen des Modells<sup>[19]</sup>, der Überführung der Präkatalysatoren in die aktiven Spezies<sup>[20]</sup>, dem Einfluss von intramolekularen und vorgelagerten Gleichgewichten<sup>[21]</sup>, dem Konzentrationsverhältnis sowie den Ursachen für die Reaktivitätsunterschiede der Intermediate. Darüber hinaus interessieren der Einfluss des Lösungsmittels<sup>[22]</sup> sowie äußerer Parameter, wie Temperatur und Druck auf die Selektivität und Aktivität<sup>[23]</sup>.

### Dissertationsthemen

- Kinetische und komplexchemische Untersuchungen an kationischen Rhodiumkomplexen
- Rhodium-Präkatalysatoren in der asymmetrischen Katalyse
- UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen in der homogenen Katalyse

### Forschungsthemen für Postdoktoranden

- UV/Vis-spektroskopische stopped flow-Messungen mit gasförmigen Reaktionspartnern

[19] a) T. Schmidt, Z. Dai, H.-J. Drexler, W. Baumann, C. Jäger, D. Pfeifer, D. Heller, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4469-4471. b) A. Preetz, W. Baumann, H.-J. Drexler, C. Fischer, J. Sun, A. Spannenberg, O. Zimmer, W. Hell, D. Heller, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1979-1982. c) H.-J. Drexler, W. Baumann, T. Schmidt, S. Zhang, A. Sun, A. Spannenberg, C. Fischer, H. Buschmann, D. Heller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1208-1212. d) H.-J. Drexler, J. You, S. Zhang, C. Fischer, W. Baumann, A. Spannenberg, D. Heller, *Org. Res. Proc. Dev.* **2003**, *7*, 355; e) J. You, H.-J. Drexler, S. Zhang, C. Fischer, D. Heller, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 942.

[20] a) 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. b) D. Heller, H.-J. Drexler, J. You, W. Baumann, K. Drauz, H.-P. Krimmer, A. Börner, *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 5196; c) H.-J. Drexler, W. Baumann, A. Spannenberg, C. Fischer, D. Heller, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 89.

[21] a) T. Schmidt, Z. Dai, H.-J. Drexler, M. Hapke, A. Preetz, D. Heller, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1170-1180. b) D. Heller, R. Kadyrov, M. Michalik, T. Freier, U. Schmidt, H.-W. Krause, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 3025; c) R. Kadyrov, T. Freier, D. Heller, M. Michalik, R. Selke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1745.

[22] a) J. Bayardon, J. Holz, B. Schäffner, V. Andrushko, S. Verevkin, A. Preetz, A. Börner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6075-6078. b) D. Heller, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, B. Heller, J. You, W. Baumann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 814; c) D. Heller, J. Holz, H.-J. Drexler, J. Lang, K. Drauz, H.-P. Krimmer, A. Börner, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6816.

[23] a) D. Heller, H. Buschmann, in *Topics of Catalysis* **1998**, *5*, 159; b) D. Heller, H. Buschmann, H.-D. Scharf, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1964.

- In situ (operando) NMR-Messungen mit gasförmigen Reaktionspartnern

*Verknüpfungen mit anderen Projekten des GRK*

Metallorganische Elementar-Reaktionen der Ethylen-Verknüpfung (Rosenthal A2)

Alternative Reaktionsmedien (Börner B1, Verevkin B2)

Entwicklung von Eisenkatalysatoren für die selektive Synthese (Beller A1)

## B. Alternative Reaktionsmedien

Die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ist von zentraler Bedeutung für das Gelingen und die ökologische und ökonomische Bewertung einer katalytischen Reaktion. Die Abtrennung des Lösungsmittels ist weiterhin eine wichtige Fragestellung bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung.

In diesem Zusammenhang beschäftigt sich eine zweite Themengruppe mit homogen katalysierten Reaktionen in neuartigen Reaktionsmedien. Der Ansatz von Börner basiert darauf, bekannte Reaktionen wie die asymmetrische Hydrierung im neuartigen Reaktionsmedium „organische Carbonate“ im Sinne einer Mehrphasenkatalyse durchzuführen. Die Anwendung von Carbonaten in der Homogenkatalyse wurde bisher nur in wenigen Fällen erforscht. Insbesondere die Gruppe von Behr hat die Anwendbarkeit für die *n*-regioselektive Hydroformylierung in einem Mehrphasensystem untersucht und dabei sehr positive Ergebnisse hinsichtlich Aktivität und Selektivität erhalten<sup>[24]</sup>.

In der Arbeitsgruppe des Antragstellers wird schon längere Zeit die enantioselektive Katalyse untersucht, insbesondere die asymmetrische Hydrierung<sup>[25]</sup> und die regioselektive Hydroformylierung<sup>[26]</sup>. Dabei reichen die Arbeiten von der Grundlagenforschung bis hin zur Anwendung<sup>[27]</sup>. Prinzipiell wird dabei ein umfassender Forschungsansatz gewählt, der von der Liganden- und Substratsynthese<sup>[28]</sup>, über die Herstellung und Charakterisierung metallorganischer Komplexe<sup>[29]</sup>, die Untersuchung von Kinetik und Mechanismus der Katalyse (siehe vorherige Themengruppe) bis hin zu chemischen Rechnungen (DFT, ab initio) und Anwendung in neuen Lösungsmitteln wie Wasser<sup>[30]</sup> alle Entwicklungsschritte und Spielarten moderner Katalysatorforschung umfasst. Sehr viel Know-how existiert auf dem Gebiet der Synthese von funktionalisierten Liganden (Hydroxyphosphine)<sup>[31]</sup>, die nun vorteilhaft z.B. für die Synthese von Liganden mit Carbonatgruppen genutzt werden können.

Auch bei der von Kragl geplanten *in-vitro*-Synthese von Polymeren mit Hilfe von isolierten Enzymen handelt es sich um einen neuen Reaktionstyp in neuartigen Reaktionsmedien. Die zu verwendenden Enzyme lassen sich mit Hilfe moderner evolutiver Methoden maßschneidern<sup>[32]</sup>. Dadurch haben die Enzyme bestimmte synthetische Eigenschaften, die im Hinblick auf eine Produktion optimiert werden könnten. Die Reaktionsbedingungen der enzymatischen Synthese sind sehr schonend (niedriger Druck und Temperatur) und laufen oft in Wasser ohne Zusatz von giftigen Substanzen ab, so dass es sich um nachhaltige Prozesse handelt. Dieser Charakter kann auch erhalten werden, wenn die in einigen Fällen notwendigen Lösungsmittel zur Produktextraktion oder zur Löslichkeitsvermittlung entsprechend ausgewählt werden. Es ist bekannt, dass die Reaktionsbedingungen und die Art der Reaktionsführung neben der Produktivität auch in starkem Maße die Polymereigenschaften, vor allem das erzielbare Molekulargewicht beeinflussen. Hier sollen nun vor allem Lösungsmittel eingesetzt werden, die großtechnisch genutzt werden und die im Sinne einer nachhaltigen Chemie akzeptiert sind bzw. in

<sup>[24]</sup> A. Behr, *Chem. Ing.-Tech.-Tech.* **1998**, *70*, 685. A. Behr, N. Toslu, *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*, 122; b) A. Behr, C. Fängewisch, *Chem. Eng. Technol.* **2002**, *25*, 143.

<sup>[25]</sup> A. Börner, J. Holz, Olefin Hydrogenation, in *Transition Metals for Fine Chemicals and Organic Synthesis*, Hrsg. M. Beller, C. Bolm, VCH-Wiley, Vol. 2., 2. Auflage, Weinheim **2003**.

a) D. Selent, D. Hess, K.-D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1739; b) D. Selent, D. Röttger, K.-D. Wiese, A. Börner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1694.

<sup>[27]</sup> Ein chiraler Ligandentyp wurde bereits kommerzialisiert. Die Anwendung von zwei weiteren industriellen Prozessen wird derzeit vorbereitet.

<sup>[28]</sup> Review: M. Ohff, J. Holz, M. Quirnbach, A. Börner, *Synthesis* **1998**, 1391.

<sup>[29]</sup> D. Selent, W. Baumann, R. Kempe, A. Spannenberg, D. Röttger, K.-D. Wiese, A. Börner, *Organometallics* **2003**, *22*, 4265.

<sup>[30]</sup> A. Börner, Catalysts for an Aqueous Catalysis, in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Hrsg. B. Cornils, W. A. Herrmann, Wiley-VCH, 2. Auflage, **2003**.

<sup>[31]</sup> Review: J. Holz, M. Quirnbach, A. Börner, *Synthesis* **1997**, 983.

<sup>[32]</sup> U. T. Bornscheuer, M. Pohl, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2001**, *5*, 137.



anderen Teilprojekten näher untersucht werden. Dies sind z.B. NMP, cyclische Kohlensäureester, ionische Flüssigkeiten<sup>[33]</sup>, überkritische Fluide<sup>[34]</sup> oder Mikroemulsionen.

Eigene Vorarbeiten des Antragstellers beschäftigen sich mit dem Einsatz von Enzymen in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten<sup>[35,36,37,38,39]</sup> oder organischer Lösungsmittel<sup>[40]</sup>, wodurch bessere Produktivitäten und höhere Umsätze erzielt werden können. Laccasen werden für C-N-Heterokupplungen benutzt<sup>[41]</sup>. Moderne Ultra- und Nanofiltrationsmembranen werden für die Katalysatorrückhaltung<sup>[42,43,44]</sup> und die Aufarbeitung von komplexen Reaktionsmischungen<sup>[45]</sup> eingesetzt, wobei die Filtration sowohl in überwiegend wässrigen Medien als auch in reinen organischen Lösungsmitteln erfolgt.

Auch die Einbeziehung der Thermodynamik ist bei der Bearbeitung dieser Fragen vorgesehen. So plant Verevkin Untersuchungen zu physikochemischen Eigenschaften von Propylencarbonat enthaltenden Mischungen. Leider gibt es bisher in der Literatur keine quantitativen Daten zur Charakterisierung derartiger Lösungsmittel. Aus diesem Grunde sind im Rahmen des Graduiertenkollegs die Bestimmung von Gaslöslichkeiten, Aktivitätskoeffizienten (inklusive deren Temperaturabhängigkeit) und Verdampfungsenthalpien vorgesehen.

In eigenen Vorarbeiten beschäftigt sich der Antragsteller vertieft mit experimentellen Untersuchungen von chemischen Gleichgewichten in katalysierten Reaktionen. Diese thermodynamische Untersuchungen sind beispielsweise die Grundlage für die Produktion von neuen alternativen Antiklopfmitteln<sup>[46]</sup>. Dabei sind die vorliegenden Erfahrungen eine wertvolle Grundlage für die geplante systematische Untersuchung von Reaktionsmischungen, die als wesentlichen Bestandteil, quasi in Form des Lösungsmittels, Propylenecarbonat enthalten. Ein weiterer Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten liegt auf dem Gebiet der systematischen Untersuchung von thermodynamischen Eigenschaften der sogenannten, zukunftssträchtigen "green solvents" auf der Basis ionischer Flüssigkeiten<sup>[47]</sup>. Auch diese Ergebnisse sind hilfreich bei den experimentellen Untersuchungen von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten sowie der Modellierung von Excessgrößen binärer Systeme die Propylenecarbonat enthalten.

Durch die Arbeitsgruppe Langer sollen neue Anwendungen organischer Carbonate (OC) und verwandter Verbindungen in der Organischen Synthese untersucht werden. Die Gruppe des Antragstellers besitzt eine langjährige Erfahrung in der Organischen Synthesechemie. Im Rahmen des vorliegenden Antrags sollen präparativ nützliche katalytische Transformationen unter Nutzung von OC und verwandten innovativen Reaktionsmedien entwickelt werden. Dies umfasst Lewis- und Brönstedt-Säure-katalysierte Cyclisierungen und Kondensationen, Palladium- und Kupfer-katalysierte Kreuzkupplungen und Cyclisierungen, Organokatalyse und Biokatalyse. Dabei sollen vorrangig solche katalytische Reaktionen untersucht werden, die selbst entwickelt wurden oder mit

[33] Review: P. Wasserscheid, T. Welton, (eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Weinheim, **2002**.

[34] T. Hartmann, E. Schwabe, T. Scheper, D. Combes: Enzymatic reactions in supercritical carbon dioxide in Stereoselective Biocatalysis; Patel, R. N. (Ed), Marcel Dekker, New York, pp 799-838, **2000**.

[35] Review: U. Kragl, M. Eckstein, N. Kaftzik, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2002**, *13*, 565.

[36] S. H. Schöfer, N. Kaftzik, P. Wasserscheid, U. Kragl, *Chem. Commun.* **2001**, 425.

[37] N. Kaftzik, P. Wasserscheid, U. Kragl, *Org. Process Res. Develop.* **2002**, *6*, 553.

[38] M. Eckstein, P. Wasserscheid, U. Kragl, *Biotechnology Lett.* **2002**, *24*, 763.

[39] M. Eckstein, M. Villela Filho, A. Liese, U. Kragl, *Chem. Comm.* **2004**, 1084.

[40] M. Eckstein, T. Daußmann, U. Kragl, *Biocatal. Biotrans.* **2004**, *22*, 89.

[41] R. Pilz, E. Hammer, F. Schauer, U. Kragl, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2003**, *60*, 708.

[42] Review: a) U. Kragl, T. Dwars, *Trends Biotechnol.* **2001**, *19*, 442; b) U. Kragl, C. Dreisbach, "Membrane Reactors in Homogeneous Catalysis", in: Cornils, B., Herrmann W. A. (eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley-VCH Weinheim, pp. 941-952 (**2002**).

[43] H. Fuhrmann, T. Dwars, D. Michalik, G. Holzhüter, C. Grüttner, U. Kragl, G. Oehme, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 202.

[44] N. Brinkmann, D. Giebel, G. Lohmer, M. T. Reetz, U. Kragl, *J. Catal.* **1999**, *183*, 163.

[45] J. Kröckel, U. Kragl, *Chem. Eng. Tech.* **2003**, *26*, 1166.

[46] a) S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 41; b) A. Heintz, S. P. Verevkin, *Fluid Phase Equilibria* **2001**, *179* (1-2), 85; c) S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 984. d) S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2002**, 728.

[47] a) A. Heintz, D. V. Kulikov, S. P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 1526; b) A. Heintz, D. V. Kulikov, S. P. Verevkin, *J. Chem. Thermodynamics* **2002**, *34*, 1341; c) A. Heintz, D. V. Kulikov S. P. Verevkin *J. Chem. Eng. Data* **2002**, *47*, 894.

denen bereits Erfahrungen bestehen. Darüber hinaus ist auch der (erstmalige) Einsatz von OC in bekannten katalytischen Transformationen geplant („Benchmarking“). Der Einfluss von OC auf die katalytische Aktivität, Effizienz (Ausbeute), Selektivität und Substratbreite soll dabei im Detail untersucht werden. Organische Carbonate besitzen interessante lösungsvermittelnde Eigenschaften, die für Reaktionen von normalerweise schwerlöslichen Substraten (wie z. B. ungeschützte Kohlenhydraten), gezielt genutzt werden sollen. Im Rahmen des Projektes soll außerdem die Palette der verwendeten OC erweitert und auch der Einsatz von Zweiphasensystemen und Mischungen (u. a. mit Wasser) untersucht werden. Die zu untersuchenden katalytischen Transformationen umfassen a) die enantioselektive Kondensation von Silylenolethern und Bis-Silylenolethern mit Aldehyden, b) katalytische Diels-Alder- und Hetero-Diels-Alder-Reaktionen, c) in der AG neu entwickelte Lewis-Säure-katalysierte Transformationen von Bis-Silylenolethern, und d) Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen. Weiterhin wird der Einfluss von OC auf Lewis-Base-katalysierte Reaktionen, organokatalytische und biokatalytische Reaktionen untersucht.

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

Organische Carbonate stellen Flüssigkeiten mit höchst interessanten Eigenschaften dar. Aufgrund ihres polaren Charakters mischen sie sich nicht mit unpolaren Verbindungen, beispielsweise Kohlenwasserstoffen. Weiterhin zeichnen sie sich durch einen relativ hohen Siedepunkt aus. Sie sind (z.B. Propylencarbonat = PC) nicht toxisch und werden in der Natur schnell abgebaut. Diese Eigenschaften machen sie als reine Lösungsmittel, aber auch für Reaktionen in Mehrphasensystemen attraktiv. Letztere Systeme könnten z. B. aus dem Carbonat und dem unpolaren Substrat oder Produkt bestehen. Am Ende der Reaktion werden die Reaktionsprodukte destillativ vom hochsiedenden Carbonat abgetrennt. Hinzu kommt, dass die Herstellung von organischen Carbonaten aus den entsprechenden Olefinen (z. B. Propylen) durch Oxidation und nachfolgende Reaktion mit Kohlendioxid äußerst billig ist und gleichzeitig einen Beitrag zur Reduktion von CO<sub>2</sub> in der Atmosphäre leistet. Erste Untersuchungen belegten weiterhin, dass die Carbonatgruppe sogar vorteilhaft zur Stabilisierung von „nackten“ Übergangsmetallen, wie Rhodium, beitragen kann.

Interessanterweise wurden organische Carbonate bisher kaum als Lösungsmittel in homogen katalysierten Reaktionen eingesetzt. In der ersten Förderungsphase konnte in dieser Hinsicht ein Durchbruch erzielt werden. So wurde gezeigt, dass sich PC sehr gut für die asymmetrische Hydrierung von Olefinen mit chiralen Rh- und Ir-Katalysatoren eignet.<sup>[48]</sup> Durch die Extraktion eines chiralen Produktalkans mit Hexan aus der PC-Phase konnte eine vorteilhafte Trennung von Katalysator und Hydrierprodukt erreicht werden. Der chirale Katalysator konnte anschließend noch mehrere Male für die Hydrierung eingesetzt werden, ohne dass ein Reaktivitäts- oder Enantioselektivitätsverlust eintrat. Propylencarbonat eignet sich ebenfalls zur Stabilisierung von Katalysatoren mit selbstassoziiierenden monodentaten Liganden.<sup>[49]</sup> Dabei bilden sich „Quasi-Chelat-Komplexe, wie sie bisher nur in unpolaren Lösungsmitteln<sup>[50]</sup> oder fluoridierten Alkoholen<sup>[51]</sup> gefunden wurden. Auch Pd-katalysierte Alkylierungen und Aminierungen können von organischen Carbonaten als Lösungsmittel erheblich profitieren.<sup>[52]</sup> In vielen Fällen wurden signifikante Verbesserungen im Vergleich zur Katalyse in konventionellen und teilweise umweltschädlichen Lösungsmitteln (z. B. Methylenchlorid) festgestellt. Auch bei der Herstellung von

<sup>[48]</sup> 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.

<sup>[49]</sup> B. Schäffner, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner, *Tetrahedron Lett.* **2007**, im Druck.

<sup>[50]</sup> M.-N. Gensow, N. V. Dubrovina, H. Jiao, D. Michalik, J. Holz, R. Paciello, B. Breit, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5896-5907.

<sup>[51]</sup> N. V. Dubrovina, I. A. Shuklov, M.-N. Birkholz, D. Michalik, R. Paciello, A. Börner, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2183-2187.

<sup>[52]</sup> B. Schäffner, V. Andrushko, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 934-940.

enantiomerenreiner Milchsäure konnte mit großem Erfolg Propylencarbonat eingesetzt werden.<sup>[53]</sup> Die Milchsäure dient zur Produktion von Polylactaten, die als ökologisch vorteilhafter Ersatz für Polyethylenterephthalat, weil biologisch abbaubar, angesehen wird. Die vielen Ergebnisse führten bereits jetzt zur Publikation von einem Review in „Chemie in unserer Zeit“<sup>[54]</sup> bzw. zur Einladung für einen Übersichtsartikel in „Chemical Reviews“.

Viele Resultate, die in der ersten Förderphase erzielt wurden, bedürfen einer detaillierten Verifizierung, Verbreiterung und theoretischen Durchdringung. So ergaben erste Messungen zur Wasserstoffsättigung in Propylencarbonat eine wesentlich geringe Kapazität im Vergleich zu herkömmlichen Lösungsmitteln. Trotzdem wurden höhere Hydriergeschwindigkeiten gemessen! Offensichtlich ändert sich der Katalysemechanismus, was unbedingt untersucht werden müsste. Der Einsatz von enantiomerenreinen PC in asymmetrischen Katalysen führte zu unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten, was auf die unterschiedliche Reaktivität von diastereomeren Katalysator-Substrat-Komplexen hinweist. Die Abtrennung von Reaktionsprodukten aus organischen Carbonaten bereitet insbesondere bei stark polaren bzw. hochsiedenden Produkten noch erhebliche Schwierigkeiten. Diese Probleme sollten durch geeignete technologische Verfahren, die auf die Reaktion, Edukte und Produkte zugeschnitten sein müssen, lösbar sein. Durch die Synthese von neuartigen Liganden, die mit Carbonatgruppen modifiziert sind, ergeben sich interessante Möglichkeiten, die Komplexe noch besser in der Carbonatphase lösen zu können.

Durch die bisher bereits bekannt gewordenen Aspekte der Katalysen mit organischen Carbonaten ergibt sich ein erheblicher Kooperationsbedarf mit anderen Kollegiaten. Ein Ausdruck dessen ist u.a. die Aufnahme von Peter Langer in das GRK, der nichtmetallkatalysierte Reaktionen in organischen Carbonaten untersuchen wird. Erste Untersuchungen auf dem Gebiet von Oxidationsreaktionen der Arbeitsgruppe Beller zeigen das Potenzial der neuen Lösungsmittel auch für diesen Reaktionstyp an. Die bereits bestehende und fruchtbringende Zusammenarbeit mit Dr. Verevkin soll zur Vertiefung der Erkenntnisse über thermodynamische Parameter von reinen Lösungsmitteln bzw. Mischungen beitragen. Die Kooperation mit Detlef Heller soll Fragen zur Generierung der katalytisch aktiven Spezies aus Prekatalysatoren in organischen Carbonaten beantworten. Eine zunehmende Rolle wird die Zusammenarbeit mit Udo Kragl auf technologischem Gebiet einnehmen. Hier gilt es geeignete Reaktionen und die Eigenschaften der beteiligten Reaktionspartner mit technologischen Lösungen der Reaktionsführung bzw. Produkt- und Katalysatorabtrennung miteinander zu kombinieren.

#### *Dissertationsthemen*

- Anwendung von chiralen Katalysatoren auf neuartige Zyklisierungsreaktionen in Carbonaten als Lösungsmittel
- Synthese von bidentaten Carbonat-funktionalisierten chiralen Liganden und deren Anwendung in der asymmetrischen Hydrierung
- Mechanistische Untersuchungen von asymmetrischen Hydrierreaktionen in Carbonaten

Die geplanten Postdoktoranden sollen kürzere Projekte bearbeiten. Aus den Arbeiten der Doktoranden und Postdoktoranden soll sich nach Abschluss des Kollegiums ein umfangreiches Bild zu physikalischen, chemischen und verfahrenstechnisch relevanten Eigenschaften ergeben.

## **B2. Physiko-chemische Eigenschaften von Reaktiven Mischungen, die Propylencarbonat und Verwandten Innovativen Solvenssystemen enthalten (Sergey Verevkin, IfCh – Physikalische Chemie)**

### *Fragestellung des Projekts*

In der Regel werden organische Synthesen in Lösungsmitteln durchgeführt. Aber die gewöhnlichen organischen Lösungsmittel sind leicht flüchtig, was im industriellen Maßstab zu

<sup>[53]</sup> B. Schäffner, J. Holz, S. P. Verevkin, A. Börner, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 249-253.

<sup>[54]</sup> B. Schäffner, S. Verevkin, A. Börner, *Chemie in unserer Zeit*. **2009**, im Druck.

einem bedeutenden Verlust und zur Verschmutzung der Umwelt führt. Deshalb ist die Entwicklung von umwelt- und ressourcenschonenden Verfahren und Stoffen ein rasch wachsendes Forschungsgebiet. Im Rahmen des GRK untersuchen wir als Schwerpunkt systematisch die physikalisch-chemischen Eigenschaften von drei Reaktionsmedien: organische Alkylcarbonate, ionische Flüssigkeiten und Polyether. Diese neuen alternativen Lösungsmittel – „Green Solvents“ weisen einen geringeren Sättigungsdampfdruck und niedrigere Toxizität auf. Außerdem sind diese Medien im Vergleich zu traditionellen Lösungsmitteln schwer entflammbar und schwer brennbar (besonders ionische Flüssigkeiten). Gerade diese Eigenschaften der alternativen Reaktionsmedien erschweren physikalisch-chemische Untersuchungen. Zum Beispiel haben ionische Flüssigkeiten sehr kleine Dampfdrücke (nur wenige Pa!) sogar bei höheren Temperaturen. Daran sind technische Anwendungen von ILs geknüpft. Die verlässliche Bestimmung der niedrigen Dampfdrücke fordert die Entwicklung neuer Methoden sowie eine sehr anspruchsvolle experimentelle Ausrüstung und präzise Vakuumtechnik. Ionische Flüssigkeiten sind, wie oben erwähnt, sehr schlecht brennbar, aber Bildungsenthalpien von ionischen Flüssigkeiten sind wichtige Eckwerte, die meist durch Verbrennungskalorimetrie gemessen werden. Die neu entwickelten Methoden sind erforderlich, um die vollständige Verbrennung einer Probe der ionischen Flüssigkeit zu ermöglichen. Ähnliche Probleme sind bei Untersuchungen organischer Alkylcarbonate und Polyether zu erwarten.

*Arbeitsprogramm und Darstellung der Methoden zur Durchführung des Vorhabens:*

Sättigungsdampfdrucke, 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. Eine systematische experimentelle Untersuchung der drei Typen der alternativen Reaktionsmedien ist geplant. Die experimentellen Daten sind immer notwendig, um die interne Konsistenz zu prüfen. Dafür entwickeln wir in unserer Arbeitsgruppe zwei Methoden: *Gruppenbeitragsmethode* und moderne *Ab-initio-Rechnungen*.

*Gruppenbeitragsmethode:* Die thermodynamischen Eigenschaften der organischen Stoffe lassen sich als Funktion ihrer Struktur darstellen und somit sind die Eigenschaften neuer Materialien abschätzbar. Die physikalisch-chemische Eigenschaft einer neuen Substanz wird durch Vergleich der Daten homologer Strukturen erhalten, üblicherweise mit additiven Inkrementen, die man einzelnen Struktureinheiten zuordnet.

*Ab-initio-Rechnungen:* Zur Bestimmung der molekularen Gleichgewichtsgeometrie wird die elektronische Energie als Funktion der Kernkoordinaten mit verschiedenen Verfahren minimiert. Die Geometrieoptimierung des elektronischen Grundzustands erfolgt in mehreren Schritten. Für solche Rechnungen sind Programmpakete GAUSSIAN erhältlich. Als Ergebnis der Ab-initio-Rechnungen sind theoretische Werte für Bildungsenthalpien, Entropien und Wärmekapazitäten des Moleküls erhältlich. Durch einen Vergleich der Ergebnisse der Ab-initio-Rechnung mit den entsprechenden Messungen ist eine weitere Entwicklung des Rechenverfahrens möglich. Organische Carbonate stellen Flüssigkeiten mit höchst interessanten Löslichkeitseigenschaften dar. Aufgrund ihres polaren Charakters mischen sie sich nicht mit unpolaren Verbindungen, beispielsweise Kohlenwasserstoffen. Unsere Untersuchungen in der enantioselektive Katalyse von Propylencarbonaten haben fundierte Effekte gezeigt. Leider gibt es bisher in der Literatur keine quantitativen Daten zur Charakterisierung derartiger Lösungsmittel. Aus diesem Grunde ist im Rahmen des Graduiertenkollegs die Bestimmung der Polarität von Alkylcarbonaten anhand einer Reihe von Reaktionen vorgesehen.

Kurz- und mittelfristig verschieben sich innerhalb der dominanten fossilen Rohstoffbasis der chemischen Industrie die Gewichte hin zu Erdgas und Kohle und weg vom Erdöl. Aber auch wegen des „hohen Potenzials“ für den Einsatz nachwachsender Rohstoffe für die Herstellung von Basischemikalien steigt deren Bedeutung. Tatsächlich sind Bioethanol, Glycerin und Milchsäure bereits etabliert als Ausgangsstoffe für die Mehrzahl der Wertschöpfungsketten der chemischen Industrie. Weil immer mehr Biodiesel hergestellt wird, fällt immer mehr Glycerin als Beiprodukt an, was eine Alternative für petrochemisches Glycerin ist. Die Möglichkeiten für die Verwertung des „Biodiesel-Glycerin“ werden systematisch untersucht.

Biomaterialien als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Kunststoffen sind auch von aktuellem Interesse für Wissenschaft und Industrie. Unter anderem sind Polylactide -die Polymeren der Milchsäure wichtig. Diese Polylactide können aus den verschiedensten, nachwachsenden Rohstoffquellen und sogar aus Abfallstoffen anderer Produktionsprozesse wie beispielsweise der Milchwirtschaft erzeugt werden. Hierbei wird zunächst durch biotechnologische Prozesse wie der Fermentation aus den natürlichen Ausgangsstoffen Milchsäure gewonnen. Diese wird dann nachfolgend dimerisiert und aufgereinigt. Es entstehen D- und L-Lactide, aus denen mittels Ringöffnungspolymerisation die Polylactide entstehen. Die resultierenden Polylactid-Homo- und -Copolymere lassen sich zu unterschiedlichen bioabbaubaren oder auch abbauresistenten Halbzeugen und Endprodukten weiterverarbeiten. In diesem Zusammenhang haben unsere vorläufigen Untersuchungen gezeigt, dass die Untersuchungen der Milchsäure-Derivate wichtig für die weitere Entwicklung unserer thermodynamischen Methoden sind. Weiter Forschungen sollen zur Optimierung der Synthese der Polylactide beitragen. Im Rahmen des GRK werden die Arbeiten zur Entwicklung von effizienten und umweltfreundlichen Methoden zu physiko-chemischen Untersuchungen der materialwissenschaftlich und anderweitig interessanten Produkte fortgeführt.

#### *Stand der Forschung:*

Der Schwerpunkt der physiko-chemischen Untersuchungen an reaktiven Mischungen lag meist im Bereich der Kinetik und Katalyse. Die geplanten experimentellen Arbeiten werden die thermodynamische Aspekten in den Vordergrund stellen.

#### *Eigene Vorarbeiten:*

Durch erfolgreiche Kooperationen von Antragstellern in Rahmen des GRK sind mehrere Publikationen entstanden (siehe 75,78,79,81,85,86,87 Anlage 1, Publikationsliste Verevkin), die wesentliche Richtungen der Forschung kennzeichnen.

#### *Dissertationsthemen:*

- Entwicklung der experimentellen Methoden für die Bestimmung Reaktionsenthalpien.
- B3 Kragl und B2 Verevkin. Neue Methoden für die Bestimmung der Polymerisationsenthalpien und Reaktortechnische Untersuchungen in Polyester-Synthesen
- B2 Verevkin und B1 Börner. Homogen Katalysierte Alkoxy- und Hydroxycarbonylierungen von Olefinen und Neue Methoden für die Bestimmung der Polarität von Alkylcarbonate
- B2 Verevkin mit C1 Thurow und C2 Stoll. Neue Methoden für Dampfdruckmessungen, Verbrennungskalorimetrie und Prognosen der Thermodynamischen Eigenschaften von Ökologisch Attraktiven Alternativen Reaktionsmedien
- B4 Langer mit B3 Kragl, B1 Börner, C3 Brückner und B2 Verevkin. *Neue Katalytische Transformationen in Organischen Carbonaten und Verwandten Innovativen Solvenssystemen*

#### *Forschungsthemen für Postdoktoranden*

- Entwicklung der Kombination von experimentellen, additiven und ab initio Methoden für die Prognose der thermodynamischen Eigenschaften der „Green Solvents“.
- Experimentelle Untersuchungen der chemischen Reaktionen und Modellschubstanzen mit Relevanz für Biodiesel.

#### *Verknüpfungen mit anderen Projekten des GRK:*

Doppelte Betreuung von Doktoranden und gemeinsame Forschungsprojekte mit B4 Langer, B3 Kragl, B1 Börner, C3 Brückner, C1 Thurow, C2 Stoll

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

#### *Fragestellung des Projekts*

Die enzymkatalysierte Synthese wird in letzter Zeit häufiger als wichtige Alternative zur

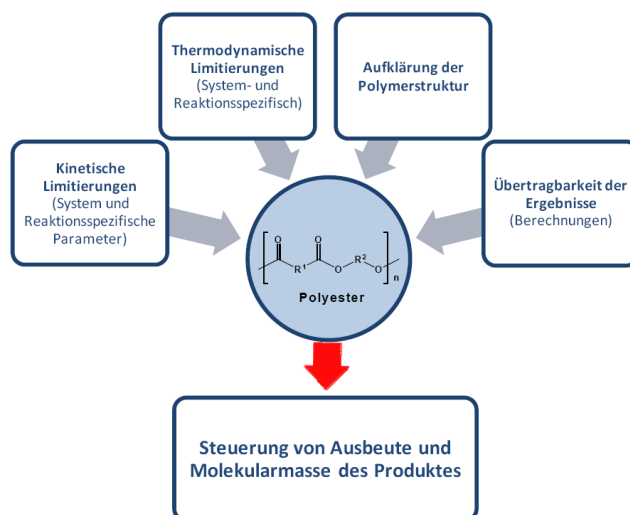
Chemokatalyse für die Synthese von maßgeschneiderten Polymeren mit bestimmten Eigenschaften diskutiert<sup>[55]</sup>. Hierbei geht es vorrangig um die *in-vitro*-Synthese von Polymeren mit Hilfe von isolierten Enzymen, ohne die biosynthetischen oder metabolischen Syntheseweg genau nachzuahmen. Dies bietet den Vorteil, dass mit Hilfe moderner evolutiver Methoden maßgeschneiderte Enzyme mit bestimmten synthetischen Eigenschaften gewonnen und in Hinblick auf die Produktion optimiert werden können. Die enzymatische Polymersynthese bietet darüber hinaus den Vorteil, dass nachwachsende Rohstoffe als Ausgangsmaterialien verwendet werden können<sup>[56]</sup>. Als Produkte sollen im Rahmen dieses Projektes Polyester und Polymere mit aromatischen Bausteinen hergestellt werden. Als Enzyme sollen vor allem Laccasen und Ligninasen eingesetzt werden, aber auch Esterasen und Lipasen oder Epoxidhydrolasen.

#### *Stand der Forschung und eigene Vorarbeiten*

Für die Lipasekatalysierte Synthese von Polyestern konnte ein Zweiphasensystem etabliert werden, in dem die organische Phase das gebildete Polymer kontinuierlich extrahiert und so zu einer höheren Ausbeute führt. Gleichzeitig wird die Verteilung der Molekulargewichte der gebildeten Oligomere deutlich enger und führt zu einem Produkt mit besseren Eigenschaften in Hinblick auf Schmelzpunkt oder Filmbildung.<sup>[57,58,59]</sup>

#### *Arbeitsprogramm und Darstellung der Methoden zur Durchführung des Vorhabens*

Als neuartiger Ansatz soll versucht werden, durch gleichzeitige Anwendung unterschiedlicher Enzyme eine Copolymerisation zu erreichen. Von besonderem Interesse sind hier vor allem Enzyme aus thermophilen Mikroorganismen, die eine höhere Reaktionstemperatur erlauben. Als Folge sind höhere Edukt- und Produktlöslichkeiten möglich. Durch Absenkung der Temperatur sollte es möglich sein, die gebildeten Oligo- oder Polymere zumindest teilweise auszufällen. Entsprechende Enzyme stehen aus Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen oder Firmen zur Verfügung. Neben der Ermittlung grundlegender kinetischer Daten zur Auslegung von Reaktoren und Dosierprofilen sollen u.a. genetische Algorithmen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen eingesetzt werden. Damit ist dann eine gezielte Analyse von Schwachstellen und Verfahrensverbesserung auf der Basis eines Formalkinetischen Modells möglich.



Die Integration von Trennschritten zur Produktabtrennung und gleichzeitigen Steuerung der Produkteigenschaften soll erweitert werden. Neben der klassischen physikalischen Extraktion

<sup>[55]</sup> (a) S. Kobayashi, H. Uyama, *Cur. Org. Chem.* **2002**, 6, 209.

(b) S. Kobayashi, H. Uyama in A. Steinbüchel (ed.), *Biopolymers* **2002**, Wiley-VCH Weinheim, 373.

<sup>[56]</sup> M. Ayyagari, J. A. Akkara, D. L. Kaplan in *Enzymes in Polymer Synthesis* **1996**, American Chemical Society, New Orleans, 6, 112.

<sup>[57]</sup> Mahapatro, A., B. Kalra, A. Kumar, R. A. Gross, *Biomacromolecules* **2003**, 4, 544.

<sup>[58]</sup> H. Azim, A. Dekhterman, Z. Z. Jiang, R. A. Gross, *Biomacromolecules* **2006**, 7, 3093.

<sup>[59]</sup> J. Duwensee, U. Kragl, *Org. Res. Develop.*, submitted.

sollen auch die Adsorption und Reaktivextraktion näher untersucht werden. In Hinblick auf eine vereinfachte Produktisolierung sind solche Lösungsmittelsysteme vorteilhaft, die ein temperaturabhängiges Phasenverhalten zeigen. Weiterhin sollen Ultra- und Nanofiltration für die Produktabtrennung und -reinigung eingesetzt werden.

#### *Dissertationsthemen*

- Enzymatische Polymersynthese in Carbonaten und anderen Lösungsmitteln (Schwerpunkt auf Polyestern, Lipasen, Esterasen).
- Laccasen und Ligninasen zur Synthese neuartiger funktionalisierter Polymere
- Prozessintensivierung durch Integration von Membranverfahren zur Katalysatorrückhaltung und Produktaufarbeitung

#### *Forschungsthemen für Postdoktoranden*

- Gezielte Modifikation von Enzymen zur Veränderung der Substratspezifität
- Einsatz von multifunktionalen Bausteinen und damit gezielte Erzeugung von Verzweigungen
- Membranverfahren für die/den Gasabtrennung/-eintrag

#### *Verknüpfungen mit anderen Projekten des GRK*

Neben den Wechselwirkungen mit anderen Teilprojekten, in denen unterschiedlichste Lösungsmittelsysteme (Polymerisationen im Substrat, Polymerisationen in organischen Lösungsmitteln<sup>[60]</sup> oder Polymerisationen in ionischen Flüssigkeiten<sup>[61]</sup>) eingesetzt werden, können von dort Know-how im Umgang mit den Polymerisationssystemen als auch synthetische Bausteine für die Polymersynthese erhalten werden. Dies sind insbesondere die Projekte B2 (Verevkin), B1 (Börner) und B4 (Langer).

Die vorhandene Expertise zur Reaktionstechnik (Reaktortypen, Mikroreaktoren, integrierte Produktabtrennung) und vor allem zu Membranverfahren bietet eine sehr gute Möglichkeit zur Zusammenarbeit mit anderen Projekten, vor allem A1 (Beller) und C2 (Stoll). Z. B. können selektive Membranen zur Gaspermeation zum gezielten Eintrag von z. B. CO<sub>2</sub> oder zur Entfernung von H<sub>2</sub> eingesetzt werden.<sup>[62]</sup> Auch die Rückhaltung homogener gelöster Katalysatoren ist mit modernen Ultra- und Nanofiltrationsmembranen möglich, um die Verweilzeit von Katalysator und Reaktanden zu entkoppeln und so bei hoher Katalysatorkonzentration einerseits hohe Produktivitäten bei trotzdem sehr hohen Turnoverzahlen zu erreichen.<sup>[63]</sup>

### **B4. Katalytische Organische Synthesen in neuartigen Solvenzien und Co-Solvenzien (Peter Langer, IfCh – Organische Chemie und LIKAT)**

#### *Fragestellung des Projekts*

Organische Carbonate (OC), wie z. B. Propylencarbonat (PC), stellen toxikologisch unbedenkliche Lösungsmittel dar. Im Rahmen des vorliegenden Antrags sollen präparativ nützliche katalytische und katalysatorfreie Transformationen unter Nutzung von OC und verwandten innovativen Reaktionsmedien entwickelt werden. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die katalytische Aktivität, Effizienz (Ausbeute), Selektivität und die Substratbreite soll im Detail untersucht werden. Organische Carbonate besitzen interessante Lösungseigenschaften, die für katalytische Reaktionen von normalerweise schwerlöslichen Substraten (entschützte Kohlenhydrate, polykondensierte Aromaten und Heterocyclen, u. a.) gezielt genutzt werden sollen.

#### *Stand der Forschung*

<sup>[60]</sup> A. Kumar, R. A. Gross, *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 133.

<sup>[61]</sup> H. Uyama, T. Takamoto, S. Kobayashi, *Polymer Journal* **2002**, *42*, 94.

<sup>[62]</sup> D. Höpfner, S. Przymusiński, U. Kragl, *Verfahrenstechnik* **2007**, *10*, 48.

<sup>[63]</sup> J. Kröckel, U. Kragl, *Chem. Eng. Tech.* **2003**, *26*, 1166.

Durch Börner (B1) wurde der Effekt organischer Carbonate in der asymmetrischen Katalyse untersucht. Darüber hinaus ist der Einsatz organischer Carbonate als innovative Lösungsmittel in der organischen Synthesechemie selten.

### Eigene Vorarbeiten

In der Arbeitsgruppe wurden zahlreiche Lewis-Säure-katalysierte Ein-Topf-Cyclisierungen und Domino-Reaktionen basierend auf formalen [3+2]-, [3+3]- und [4+3]-Cyclisierungen von Bis-Silylenolethern<sup>[64]</sup> mit Oxalylchlorid,<sup>[65]</sup> Pyrylium-<sup>[66]</sup> und Iminiumsalzen,<sup>[67]</sup> und vielen anderen Elektrophilen entwickelt.<sup>[68,69]</sup> Weiterhin wurden regioselektive Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen an polyhalogenierten Heterocyclen untersucht.<sup>[70]</sup> Hier konnten beispielsweise Suzuki- und Sonogashira-Reaktionen an Tetrabromthiophen,<sup>[71]</sup> -pyrrol<sup>[72]</sup> und -selenophen<sup>[73]</sup> bewerkstelligt werden. Kupfer-katalysierte [3+2]-Cycloadditionen<sup>[74]</sup> von 1,1-Dimethoxy-2-azidoethan, einem neuen Synthesebaustein, ermöglichen einen einfachen Zugang zu vielseitig nutzbaren funktionalisierten Triazolen.<sup>[75]</sup> In diesem Zusammenhang haben wir gefunden, dass Propylencarbonat zu einer Steigerung der Ausbeute in katalysatorfreien Cycloadditionen führt. Wir haben kürzlich gezeigt, dass Biaryle, unter Verwendung von Luftsauerstoff als Oxidationsmittel, durch Laccase-katalysierte C-C-Knüpfungsreaktionen hergestellt werden können (Biokatalyse).<sup>[76]</sup>

### Arbeitsprogramm und Darstellung der Methoden zur Durchführung des Vorhabens

Ein Schwerpunkt des Fortsetzungsantrages liegt auf dem Einsatz von Carbonaten als Lösungsmittel und Additive in Lewis-Säure- und Übergangsmetall-katalysierten Kupplungen, katalysatorfreien Cycloadditionen und Laccase-katalysierten C-C- und C-N-Knüpfungen. Zunächst soll der Einsatz organischer Carbonate in der Me<sub>3</sub>SiOTf-katalysierten Cyclisierung von 1,3-Bis-Silylenolethern mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan untersucht werden.<sup>77</sup> In diesem Zusammenhang soll einerseits die Optimierung der Ausbeuten der Produkte (Phenole) und – mit Blick auf Anwendungen im großen Maßstab – der Ersatz von Me<sub>3</sub>SiOTf durch einfache (kostengünstige) Brönstedt-Säuren untersucht werden. Weiterhin soll die Synthese von  $\gamma$ -Alkyldenbutenoliden, 4-Alkoxyacetylbutenoliden,<sup>[78]</sup> Maleinsäureanhydriden,<sup>[79]</sup> und 1,3,5-Tricarbonylverbindungen in

<sup>[64]</sup> Review: P. Langer, *Synthesis* **2002**, 441.

<sup>[65]</sup> Review: P. Langer, *Synlett* **2006**, 3369.

<sup>[66]</sup> Review: P. Langer, *Synlett* **2007**, 1016.

<sup>[67]</sup> Review: P. Langer, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2233.

<sup>[68]</sup> Review: H. Feist, P. Langer, *Synthesis* **2007**, 327.

<sup>[69]</sup> Review: E. Bellur, H. Feist, P. Langer, *Tetrahedron* **2007**, 63, 10865.

<sup>[70]</sup> Review: S. Schröter, C. Stock, T. Bach, *Tetrahedron* **2005**, 61, 2245.

<sup>[71]</sup> T. T. Dang, N. Rasool, T. T. Dang, H. Reinke, P. Langer, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 845.

<sup>[72]</sup> T. T. Dang, R. Ahmad, T. T. Dang, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 1698.

<sup>[73]</sup> T. T. Dang, A. Villinger, P. Langer, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2109.

<sup>[74]</sup> (a) Bourne, Y.; Kolb, H. C.; Radic, Z.; Sharpless, K. B.; Taylor, P.; Marchot, P. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, 101, 1449. (b) Lewis, W. G.; Green, L. G.; Grynszpan, F.; Radic, Z.; Carlier, P. R.; Taylor, P.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1053.

<sup>[75]</sup> M. Sher, H. Reinke, P. Langer, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 7923.

<sup>[76]</sup> S. Ciecholewski, E. Hammer, K. Manda, G. Bose, V. T. H. Nguyen, P. Langer, F. Schauer, *Tetrahedron* **2005**, 61, 4615.

<sup>[77]</sup> M. Sher, T. T. Dang, Z. Ahmed, M. A. Rashid, C. <sup>77</sup> Review: P. Langer, *Synthesis* **2002**, 441.

Review: P. Langer, *Synlett* **2006**, 3369.

Review: P. Langer, *Synlett* **2007**, 1016.

Review: P. Langer, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2233.

Review: H. Feist, P. Langer, *Synthesis* **2007**, 327.

Review: E. Bellur, H. Feist, P. Langer, *Tetrahedron* **2007**, 63, 10865.

Review: S. Schröter, C. Stock, T. Bach, *Tetrahedron* **2005**, 61, 2245.

T. T. Dang, N. Rasool, T. T. Dang, H. Reinke, P. Langer, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 845.

T. T. Dang, R. Ahmad, T. T. Dang, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 1698.

T. T. Dang, A. Villinger, P. Langer, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2109.

(a) Bourne, Y.; Kolb, H. C.; Radic, Z.; Sharpless, K. B.; Taylor, P.; Marchot, P. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, 101, 1449. (b) Lewis, W. G.; Green, L. G.; Grynszpan, F.; Radic, Z.; Carlier, P. R.; Taylor, P.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1053.

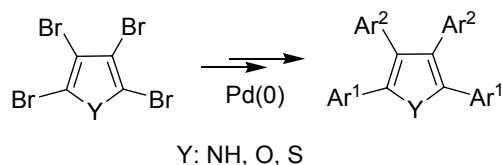
Fischer, P. Langer, *J. Org. Chem.* **2007** 72, 6284.

<sup>[78]</sup> R. Dede, L. Michaelis, D. Fuentes, M. A. Yawer, I. Hussain, C. Fischer, P. Langer, *Tetrahedron* **2007**, 63, 12547.

<sup>[79]</sup> S. Rotzoll, E. Ullah, H. Görls, P. Langer, *Tetrahedron* **2007**, 63, 2647.



organischen Carbonaten untersucht werden.<sup>[80]</sup> Das Studium des Einflusses organischer Carbonate auf katalytische und katalysatorfreie [4+2] und [3+2] Cycloadditionen ist, basierend auf unseren Vorarbeiten, ebenfalls sehr vielversprechend. Weiterhin soll die Verwendung Organischer Carbonate in der enantioselektiven Kondensation von Silylenolethern und Bis-Silylenolethern mit Aldehyden, katalysiert durch chirale Lewis-Säuren, im Detail untersucht werden.<sup>[81]</sup> Ein alternativer Ansatz besteht im Einsatz von chiralem Propylencarbonat und einer chiralen Induktion durch das Lösungsmittel bzw. Cosolvens.



Organische Carbonate sollen als innovative Solventien oder Cosolventien in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen untersucht werden. Wir fokussieren uns zunächst auf Suzuki-Miyaura-Reaktionen einfacher literaturbekannter Substrate (Benchmarking) und anschließend auf komplexere, in der AG entwickelte Transformationen. Basierend auf Vorarbeiten in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Beller<sup>[82]</sup> sollen weiterhin kupfer- und palladiumkatalysierte Perfluoralkylierungen von Arylhalogeniden entwickelt werden. Diese interessanten und präparativ wichtigen Transformationen sind bisher unter klassischen Bedingungen nicht möglich gewesen. Darüber hinaus sollen auch Kupfer-<sup>[83]</sup> und Eisen-katalysierte<sup>[84]</sup> Transformationen an 1,3-Diketonen in OC untersucht werden. Basierend auf unseren Vorarbeiten in Zusammenhang mit der kupferkatalysierten [3+2]-Cycloadditionen von 1,1-Dimethoxy-2-azidoethan untersuchen wir den Einfluss von OC auf die sog. CLICK-Reaktion, die auf Sharpless *et al.* zurückgeht. In diesem Zusammenhang wird versucht, die Anwendungsbreite der Reaktion (Verwendung anderer 1,3-Dipole) auszuweiten. Der Einsatz von OC soll auch mit Blick auf ihre Eigenschaften als neuartige Lewis-Base-Katalysatoren zur Aktivierung von Lewis-Säuren bearbeitet werden.<sup>[85]</sup> Basierend auf unseren Vorarbeiten in der Biokatalyse soll der Einfluss von OC auf Laccase-katalysierte oxidative Kohlenstoff-Kohlenstoff-Knüpfungen, die nachhaltige und umweltfreundliche Prozesse darstellen, untersucht werden. Schließlich beschäftigen wir uns auch mit der Substitution des toxischen HMPA durch OC als Cosolventien in ausgewählten Reaktionen.

#### Dissertationsthemen

- Organische Carbonate in Lewis-Säure-katalysierten Cyclisierungen und Kondensations-Reaktionen in der Organischen Synthesechemie.
- Organische Carbonate in Metall-katalysierten Kreuzkupplungen und Cyclisierungen.
- Organische Carbonate in Laccase-katalysierten oxidativen Kupplungen (Biokatalyse)

#### Verknüpfungen mit anderen Projekten des GRK

Im Rahmen des Projektes sind vielfältige Kooperationen zwischen den Antragstellern geplant: mit B2 Verevkin (thermodynamische Untersuchungen), C3 Brückner (in situ- und Operando-Spektroskopie), B3 Kragl (Kinetik, Up-Scaling Produktabtrennung, Flüssig-Flüssig-Extraktion, Membranverfahren) und B1 Börner (Ligandenscreening). Unabdingbar dafür ist ein Eigenanteil an der Förderung durch das LIKAT: mit Fischer (Massenspektrometrie), Baumann (*in situ*-NMR Spektroskopie) und Spannenberg (Röntgenstrukturanalyse).

<sup>[80]</sup> T. Rahn, V. T. H. Nguyen, T. H. T. Dang, Z. Ahmed, K. Methling, M. Lalk, C. Fischer, A. Spannenberg, P. Langer, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1957.

D. A. Evans, P. H. Carter, E. M. Carreira, A. B. Charrette, J. A. Prunet, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7540, und zitierte Literatur.

<sup>[82]</sup> A. Tewari, M. Hein, A. Zapf, M. Beller *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7703.

<sup>[83]</sup> A. Ali, I. Ullah, M. Sher, A. Villinger, P. Langer, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 118.

<sup>[84]</sup> R. Ahmad, A. Riahi, P. Langer, *Tetrahedron Lett.* **2009**, in print.

<sup>[85]</sup> S. E. Denmark, J. R. Heemstra, Jr., *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5668, und zitierte Literatur.

### C. Neue Methoden in Analytik und Automation

Der zunehmende Kostendruck in der Entwicklung neuer Materialien und Wirkstoffe hat in den vergangenen Jahren zu einer zunehmenden Automatisierung geführt. Während teil- und vollautomatisierte Systeme in der Pharmaindustrie bereits umfangreich zum Einsatz kommen, besteht im Bereich der chemischen Applikationen noch ein deutlicher Nachholbedarf. Biologische Screeningverfahren zeichnen sich durch eine hohe Uniformität aus, unabhängig von den jeweiligen Applikationen lassen sich hier einzelne Schritte und Prozesse sehr gut standardisieren. Diese Standardisierung ist im Bereich der chemischen Synthese – mit Ausnahme von Festphasensynthesen – nicht erreicht. Chemische Applikationen weisen eine hohe Individualität auf, so dass die Schaffung geeigneter Automationssysteme, die möglichst flexibel eingesetzt werden können, von hoher Bedeutung ist.

Im Bereich der Reaktionssystementwicklung hat es in den letzten Jahren eine bedeutende Entwicklung gegeben. Dabei stand die Durchsatzsteigerung durch vollautomatisierte sequentiell arbeitende Automatisierungslösungen sowie teilautomatisierte parallelisierte katalytische Reaktionen im Zentrum des Interesses. Typische Beispiele sind Systeme, die möglichst viele Reaktionen gleichzeitig durchführen können. Diese Gruppe beinhaltet die niedrig parallelisierten Systeme (bis zu 24 gleichzeitige Reaktionen), bei denen bei individueller Einstellung der anderen Reaktionsparameter entweder der Reaktionsdruck (z. B. Metz Syn von Radleys) oder die Temperatur in allen Reaktoren identisch ist (Endeavor von Argonaut, High Pressure Chem-SCAN von Hel). Des Weiteren sind in dieser Gruppe die hochparallelisierten Systeme mit bis zu 96 gleichzeitig ablaufenden Reaktionen vertreten. Ihr Nachteil besteht in der Eingrenzung der individuell regulierbaren Parameter. Systeme dieser Gruppe sind das SOPHAS M von Zinnser Analytic und das VANTAGE von Advanced ChemTech. Die dritte Gruppe umfasst die Mikroreaktionstechnik, die von großem wissenschaftlichem und applikativem Interesse sind. Diese Reaktionssysteme ermöglichen die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Vergrößerung der aktiven Reaktionsfläche. Weiterhin gestatten sie sehr schnelle Temperaturänderungen und sehr gute Vermischungen der Edukte. Ihr Einsatzbereich erstreckt sich zurzeit auf die Untersuchung verfahrenstechnischer Problemstellungen (höhere zeitliche Auflösung der Reaktionsabläufe) sowie die Optimierung großtechnischer Anlagen durch die Integration ihrer Vorteile, z.B. beim Mischen (Geräte der Firmen Ehrfeld Mikrotechnik AG, IMM-Mainz GmbH u.a.<sup>[86]</sup>).

Im Rahmen der bisherigen Projektbearbeitung des Graduiertenkollegs wurde ein Multiparallelreaktor entwickelt, der eine Integration in vollautomatisierte roboterunterstützte Laboranlagen und somit die vollautomatisierte Reaktionsdurchführung von der Eduktaufgabe bis zur Produktentnahme und Analyse unterstützt<sup>[87]</sup>.

Die Überwachung und Kontrolle von chemischen und biochemischen Prozessen in geschlossenen Reaktoren ist, sowohl für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen als auch zur Optimierung der Reaktionsführung, wichtig. Neben klassischen physikalischen Parametern wie Druck, Temperatur, Viskosität etc. sind auch der Verbrauch der eingesetzten Edukte, die Qualität der Produkte und der Verbrauch an Katalysatoren bzw. Additiven von Interesse. Nach der Entnahme einer Probe aus dem Reaktor und der weiteren Probenaufbereitung stehen verschiedene Analysemethoden zur Verfügung. Zu den klassischen Analysemethoden, die für die Quantifizierung sowie die Strukturaufklärung eingesetzt werden können, zählen u.a. die Gas- und Flüssigchromatographie, die NMR, optische Spektroskopiemethoden und die Massenspektrometrie.

<sup>[86]</sup> a) W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, *Microreactors*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2000**; b) P. Claus, D. Hönicke, T. Zech, *Catalysis Today*, **2001**, 67; c) M. Lucas, P. Claus, *Chemie Ingenieur Technik* **2001**, 73,3.

<sup>[87]</sup> a) A. Allwardt, N. Stoll, C. Wendler, K. Thurow, *Journal of Automated Methods & Management in Chemistry* **2005**, 1, 26-30, b) A. Allwardt, S. Holzmüller-Laue, C. Wendler, N. Stoll, *Journ. Ass. Lab. Aut. JALA* **2007**, 12 (6), 368-373. c) A. Allwardt, S. Holzmüller-Laue, C. Wendler, N. Stoll, *Chemie- Ingenieur-Technik* **2007**, 79, 1491; d) A. Allwardt, S. Holzmüller-Laue, C. Wendler, N. Stoll, *Catalyst Research. Catalysis Today* **2008**, 137, 11-16.

Ein nicht zu unterschätzendes Problem liegt auch in der Weiterentwicklung analytischer Methoden und der systematischen Weiterentwicklung der Laborautomation. Hier sind wir in der besonders günstigen Situation, dass es mit der Ingenieurwissenschaftlichen Fakultät der Universität eine langjährige, sehr gute Zusammenarbeit mit dem Institut für Automatisierungstechnik und dem Center for Life Science Automation gibt (Stoll/Thurow).

Große Anzahlen von Reaktionen und Reaktionsprodukten sind mit dem heute verfügbaren Methodeninventar in der Analytik nicht mehr sinnvoll zu bearbeiten. Die möglichen heute angewandten Strategien verzichten in der kombinatorischen Chemie und in der kombinatorischen Katalyse oftmals auf Durchsatz oder Selektivität.

Alternativen bestehen einerseits in einer Parallelisierung von Analysatoren, andererseits in der Entwicklung neuer, hochselektiver Verfahren auf Basis der hochauflösenden Massenspektrometrie, die ohne chromatographische Vortrennung auskommen. Diese Verfahren erfordern einerseits präsensorisch ein hohes Maß an Selektivität, das durch roboterunterstützte Derivatisierungen für chirale und achirale Spezies erreicht werden soll. Intrasensorisch soll neben niederauflösenden Triple-Quadrupolanalysatoren Selektivität auch durch den Einsatz von höchstauflösenden Messsystemen (FTICR-MS) erreicht werden<sup>[88]</sup>. Dies gelingt allerdings nur im Zusammenwirken mit postsensorischer Algorithmmierung bei der Auswertung der Gemischanalysen.

Auf den Ergebnissen von Thurow aufbauend sind von Stoll neue Automatisierungsstrategien für innovative Robotersysteme für die chemische Synthese - insbesondere für die homogene Katalyse – sowie intelligente analysenmesstechnische Verfahren geplant.

### **C1. Massenspektrometrische High-Throughput-Analytik - Analysenmethoden für die Anwendung in der Katalyse (Kerstin Thurow, IAT und CELISCA)**

#### *Fragestellungen des Projekts*

Im Rahmen des Projektes soll eine flexible Kopplung von Reaktoren an nieder- und hochauflösende Massenspektrometer entwickelt werden. Dazu ist zunächst ein aktorisches kontinuierliches Probenahmesystem zu entwickeln, das flexibel unterschiedliche Mengen und Durchflüsse an Proben bearbeiten kann.

Darüber hinaus müssen geeignete massenspektrometrische Analyse- und Auswerteverfahren entwickelt werden, die eine schnelle, hochdurchsatzfähige Bestimmung von Edukten und Produkten ermöglichen. Hierbei wird besonderes Augenmerk auf die Entwicklung von Verfahren zur messtechnischen Analyse chiraler Verbindungen unter HTS-Bedingungen gelegt.

#### *Arbeitsprogramm und Darstellung der Methoden zur Durchführung des Vorhabens*

Zentraler Bestandteil des Projektes ist zunächst die Kopplung eines Mikroreaktionssystems an ein hochauflösendes Time Of Flight - Massenspektrometer (TOF) mit ESI-Quelle (Elektrosprayionisation). Dazu muss ein geeignetes Probenahmesystem entwickelt werden, das die Entnahme von Proben in unterschiedlichen Reaktionsstadien (Intermediate, finale Produkte) ermöglicht. Weiterhin ist vor der Einbringung der Proben in das Massenspektrometer eine Probenvorbereitung durchzuführen, die einerseits die Möglichkeit bietet, die Probe in einem angemessenen Verhältnis zu verdünnen. Andererseits muss eine Zugabe polarer Lösungsmittel für die nachfolgende messtechnische Bestimmung mittels ESI-MS gewährleistet werden.

Windowsbasierend wird mit MFC eine Anwendersoftware entwickelt. Diese soll die Festlegung des Volumenstroms in das TOF-MS sowie die Probenlänge in Sekunden ermöglichen. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Kommunikation mit der Gerätesoftware auf der MS-Seite.

<sup>[88]</sup> a) R. Griffey, D. Ecker, H. Sasmor, S. Manalili, S. Hofstadler, K. Lowery, S. Crooke, *Massively Parallel High-Throughput Screening using Mass Spectrometry*, Proceedings ASMS **1999**, Dallas; b) C. W. Ross, S. K. Balani, H. G. Ramjit, *Does Exact Mass Provide Selectivity and Specificity to Characterize Products of Multicomponent invitro Studies?*, Proceedings ASMS **1999**, Dallas; c) C. Mark, S. Gaucher, N. Phillips, B. Gibson, J. Leary, *Structural Characterization of Metallated Lipooligosaccharides from Haemophilus influenzae Using ESI Ion trap and FT-ICR Mass Spectrometry*, Proceedings ASMS **1999**, Dallas.

Im Rahmen der Projektbearbeitung sind außerdem massenspektrometriebasierte Verfahren für die hochdurchsatzfähige messtechnische Bestimmung von Enantiomerenpaaren zu entwickeln und hinsichtlich Selektivität, Messbereich, Reproduzierbarkeit, Wiederfindung, Methodenstabilität und Matrixeffekten zu validieren. Dabei ist die Methode der kinetischen Racematspaltung einzusetzen und für weitere Applikationsbereiche zu etablieren. Darüber hinaus ist eine Verifizierung der erhaltenen Daten mit klassischen chromatographiebasierten Verfahren erforderlich. Im Mittelpunkt des Interesses stehen die Analyse komplexer Stoffgemische, in denen Enantiomere unterschiedlicher Verbindungen enthalten sind sowie die messtechnische Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von Verbindungen mit mehreren chiralen Zentren. Für die Datenauswertung ist ein Softwaremodul zu entwickeln, das eine automatische Extraktion der für die Berechnungen erforderlichen Rohdaten aus den generierten Datenfiles sowie die automatische Berechnung der Enantiomerenverhältnisse ermöglicht.

### Stand der Forschung

In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Kopplungen von Synthesystemen mit online-analytischen Messverfahren beschrieben. Dies betrifft hauptsächlich Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie (z.B. Fa. OPTEC<sup>[89]</sup> und Firma ThermoFisher Scientific<sup>[90]</sup>) und der Infrarotspektroskopie (z.B. Fa. POLYTEC<sup>[91]</sup>). Es gibt verschiedene Anwendungen der MS zur Online-Prozessüberwachung. Am häufigsten ist die Verwendung der MS zur Untersuchung von Gasen (z. B. von Reaktions- oder Abgasen). Die Firma IONICON stellt mit dem hochsensitiven PTR-MS<sup>[92]</sup> (Protone Transfer Reaction – Mass Spectrometry) eine online-Prozessüberwachung zu Verfügung; angebunden ist wahlweise ein TOF oder ein Quadrupol. Anwendung findet dieses System bei der Untersuchung von flüchtigen, organischen Gasen wie Benzen und Toluol. Das Fraunhofer Institut Chemische Technologie hat eine Membran entwickelt, welche es ermöglicht, eine Probe mit flüssiger und gasförmiger Phase zu trennen und die gasförmige Phase direkt in das MS zu leiten<sup>[93]</sup>. Die Firma „In Process“ bietet ein Gerät zur Überwachung des Trocknungsvorgangs bei der Herstellung pharmazeutischer Produkte mittels massenspektrometrischer Online-Gasanalytik<sup>[94]</sup>. Die direkte massenspektrometrische Analyse eines komplexen Probenstroms in der Acrylnitril-Produktion wurde mit Hilfe des FT-ICR-Massenspektrometers Quantra beschrieben<sup>[95]</sup>. Die direkte massenspektrometrische Analyse mittels EESI (Extractive Electrospray Ionisation) ermöglicht es, Proben in komplexen Matrizen zu untersuchen<sup>[96]</sup>; die Anbindung erfolgt an ein kommerzielles ESI-MS. Anwendung findet dieses Verfahren u.a. in der Biologie, Lebensmittelindustrie, Medizin, LifeScience, Pharmaindustrie<sup>[97]</sup>.

Der Stand der Forschung auf dem Gebiet der enantioselektiven Analytik mittels massenspektrometrischer Verfahren wird in Deutschland derzeit vor allem durch die Arbeiten von Reetz<sup>[98]</sup> und Finn *et al.*<sup>[99]</sup> bestimmt. Reetz *et al.* beschreiben den Einsatz einer auf Elektrospray-Ionisierungs-Massenspektrometrie basierenden Methode, die die Bestimmung der Enantioselektivität von ca. 1.000 katalytisch oder stöchiometrisch verlaufenden asymmetrischen Reaktionen pro Tag ermöglicht. Das zugrundeliegende Prinzip basiert auf der Verwendung von

[89] OPTEC Trübungssensoren, <http://www.optek.com/de/Products.asp> (Jan. 2008).

[90] ThermoFisher Scientific, Evolution 60, <http://www.bionity.com/products/d/70831/> (Jan. 2008).

[91] POLYTEC Spektrometer Systeme ; [http://www.polytec.com/ger/158\\_8882.asp](http://www.polytec.com/ger/158_8882.asp) (Jan.2008).

[92] Ionicon, PTR-MS; <http://www.ptrms.com/products/index.html>; (Dez.2007)

[93] Fraunhofer, Institut Chemische Technologie; Membraneinlasssystem; [http://www.ict.fraunhofer.de/fhg/Images/Online-AnalyseflchtigerStoffeinFlssigkeitenAnalyse1\\_tcm137-87306.pdf](http://www.ict.fraunhofer.de/fhg/Images/Online-AnalyseflchtigerStoffeinFlssigkeitenAnalyse1_tcm137-87306.pdf); (Dez.2007).

[94] InProcess; Dr. Hans-Erhard Zimmer, Dr. Michael Brudel; Optimierung von Trocknungsprozessen in der Pharmaindustrie; <http://www.in-process.de/download/pdf3/134.pdf>; (Dez.2007).

[95] Siemens ProcessNews 01/06; Analyse und Überwachung mit einem Gerät; [http://pia.khe.siemens.com/efiles/analytics/techn\\_publications/pa5c0313.pdf](http://pia.khe.siemens.com/efiles/analytics/techn_publications/pa5c0313.pdf); (Dez.2007).

[96] Huanwen Chen, Andre Venter and R. Graham Cooks; Extractive electrospray ionization for direct analysis of undiluted urine, milk and other complex mixtures without sample preparation; DOI: 10.1039/b602614a.

[97] Huanwen Chen, Shuiping Yang, Arno Wortmann, and Renato Zenobi; Neutral Desorption Sampling of Living Objects for Rapid Analysis by Extractive Electrospray Ionization Mass Spectrometry; DOI: 10.1002/ange.200702200.

[98] M. T. Reetz, M. H. Becker, H.-W. Klein, D. Stöckigt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1872.

[99] J. Guo, J. Wu, G. Siuzdak, M. G. Finn, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1868.

isotopenmarkierten Substraten in Form von pseudo-Enantiomeren oder pseudo-prochiralen Verbindungen<sup>[100]</sup>. Die bislang untersuchten Substanzklassen umfassen Phenylethylacetat, Phenylpropionsäure, Acetoxy-2-cyclo-penten-1-ol sowie sekundäre Alkohole, Dialkohole, Carbonsäuren und Amine.

#### *Eigene Vorarbeiten*

Die eigenen Vorarbeiten lassen sich dadurch charakterisieren, dass beim Antragsteller umfangreiche Erfahrungen auf dem Gebiet der chiralen Analytik mit unterschiedlichen chromatographischen (GC, LC, CE) und Detektionsverfahren (UV, FID, MS) existieren<sup>[101]</sup>. Im Mittelpunkt der Arbeiten stehen dabei gezielte Methodenentwicklungen für die enantioselektive Analyse unterschiedlichster Substanzklassen mittels GC/MS. Im Rahmen der bisherigen Bearbeitung eines Verbundprojektes mit der Industrie wurden zahlreiche Untersuchungen zur massenspektrometrischen Bestimmung von Enantiomeren ohne chromatographische Vortrennung durchgeführt, die eine schnelle Analytik ausgewählter Substanzklassen unter HTS-Bedingungen für die Substanzklassen Alkohole und Aminosäuren ermöglicht. Weiterhin bestehen weitreichende Erfahrungen auf dem Gebiet der „probenvorbereitungsfreien“ Analytik. Die Antragsteller arbeiten seit ca. 20 Jahren auf dem Gebiet der Massenspektrometrie und verfügen über umfangreiche Erfahrungen in der hochauflösenden MS.

Dies umfasst sowohl die messtechnische Bestimmung von Strukturen mittels HRMS als auch die Entwicklung geeigneter Algorithmen für die Auswertung hochaufgelöster Massenspektren<sup>[102]</sup>. Darüber hinaus bestehen Erfahrungen in der enantioselektiven messtechnischen Bestimmung chiraler Verbindungen im Hochdurchsatzbereich<sup>[103]</sup>.

#### *Dissertationsthemen*

- Automatisierte online-Anbindung von Reaktoren an Hochauflösende Massenspektrometer
- Automatisierte massenspektrometrische Verfahren für die HTS-fähige enantioselektive Analytik

#### *Forschungsthemen für Postdoktoranden*

- Applikationserweiterung enantioselektive Analytik und Online-MS

#### *Verknüpfungen mit anderen Projekten des GRK*

- Verbindung zu C2, C3, A1, A2, A3, B3, B4

## **C2. Innovative Reaktionstechnik für die Katalyse (Norbert Stoll, IAT und CELISCA)**

#### *Fragestellung des Projekts*

Das Ziel des Projektes besteht in der Planung, Entwicklung und Errichtung einer flexiblen Laborroboteranlage, die zum einen einen einfachen und herstellerunabhängigen Austausch von einzelnen Soft- und Hardwarekomponenten durch ein offenes Automatisierungskonzept

<sup>[100]</sup> a) J. B. Fenn, C. K. Mann, S. F. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1990**, *246*, 64-67. b) A. Horeau, A. Nouaille, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2707-2710. c) M. Sawada, H. Yamaoka, Y. Takai, Y. Kawai, H. Yamada, T. Azuma, F. Fujioka, T. Tanaka, *Chem. Commun.* **1998**, 1569-1570.

<sup>[101]</sup> a) K. Thurow, *Gegenwärtige und zukünftige Tendenzen in der Automatisierung von Analysensystemen für das High-Throughput-Screening*, ANACON 2001, Konstanz, pp. 45; b) K. Wende, C. Mügge, K. Thurow, T. Schöpke, U. Lindequist, Actaeaepoxide 3-O-β-D-Xylopyranoside, a New Cycloartane Glycoside from the Rhizomes of *Actaea racemosa* (*Cimicifuga racemosa*). *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 986-989; c) K. Thurow, H. Baudisch, N. Stoll, **1999**, *Combinatorial algorithm for automated interpretation of High Resolution Mass Spectra*, EuroLabAutomation99, London (Großbritannien), S.150 f.; d) K. Thurow, A. Koch, N. Stoll, (1999), *General Approaches for the Analysis of Arsenicals*, Proceedings NATO Workshop: "Environmental Aspects of Converting Former CW Facilities to Peaceful Purposes", Spiez (Schweiz), S. XXXVI; e) K. Thurow, **1999**, *Ein Methodenspektrum zur selektiven messtechnischen Bestimmung stofflicher Spezies durch spektroskopische Messsysteme am Beispiel ausgewählter Arsenverbindungen*, Habilitationsschrift, Universität Rostock

<sup>[102]</sup> E. Schmidt, N. Stoll, K. Thurow, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2006**, *17*, 1692-1699.

<sup>[103]</sup> D. Gördes, K. Thurow, *Journ. Ass. Lab. Aut. JALA*, **2006**, *11*, 128-133.

ermöglicht. Zum anderen soll ein Prozessleitsystem mit einer grafischen Benutzeroberfläche für den intuitiven prozessorientierten Methodenentwurf und dessen Überwachung entwickelt werden. Als dritten Schwerpunkt verfolgt diese Arbeit die Ausarbeitung eines Workflows, der sich auf die Handhabung von Einzelgefäßen optimieren lässt. Im Vordergrund stehen dabei die Parallelisierung und Verschachtelung von Einzelprozessen, um den Durchsatz von Laborroboteranlagen zu erhöhen und somit Zeit und Kosten zu sparen.

#### *Arbeitsprogramm und Darstellung der Methoden zur Durchführung des Vorhabens*

Ausgangspunkt für die Umsetzung der gesteckten Ziele ist eine Roboterplattform der Firma *Caliper*, für die eine entsprechende Automatisierungsstruktur entwickelt wird, die neben dem zentralen Robotersystem auch die Integration weiterer moderner Peripheriegeräte zum Temperieren, Schütteln oder Dispensieren von Proben für die Automatisierung von Teilaufgaben ermöglicht. Bisherige Arbeiten beschränken sich in der Regel auf das Handling von Mikrotiterplatten. Die Software muss daher so modifiziert werden, dass auch Substanzen in einzelnen Gefäßen (1 - 250 ml) verarbeitet werden können. Neben dem Programmieren der Integrationsmodule für die anzuschließenden Peripheriegeräte ist das PLS für die Abbildung der gesamten Anlage bis hin zur Visualisierung der Prozesse im Einzelgefäßhandling anzupassen. Bei der Entwicklung der Softwaremodule für diese Hardware wird darauf geachtet, dass diese Geräte zu einem späteren Zeitpunkt durch labor- und methodenspezifische Hardware unkompliziert ausgetauscht werden können. Dadurch wird man dem Anspruch gerecht, einen maximal hohen Grad an Modularität zu erreichen. Ein weiterer Schwerpunkt bei der Entwicklung der Softwaremodule ist die Nutzung der vom Scheduler zur Verfügung gestellten Funktionalität, um eine Verschachtelung und damit eine möglichst hohe Parallelität der Prozesse zu erreichen.

Um ein derartiges System sinnvoll anwenden zu können, sind auch Fragestellungen von Liquid-/Solid-Dosierungs- und Probenahmeprozessen bis in den Nanoliter-Bereich sowie die Anbindung an analysenmesstechnische Systeme (siehe auch C1) hinein zu berücksichtigen.

#### *Stand der Forschung*

Die zunehmende Prozessautomatisierung in den Laboren der Life Science ermöglicht den präzisen, zuverlässigen, wiederhol- und kontrollierbaren Ablauf von Methoden mit zum Teil gefährlichen Substanzen und resultiert in einer gestiegenen Produktivität bei gleichzeitiger Verringerung der Abfallprodukte.<sup>[104]</sup>

Im Bereich der Laborautomatisierung bestimmen derzeit zwei wesentliche Entwicklungsrichtungen den Markt. Zum einen führt der ständig steigende Druck im Bereich der Wirkstoffforschung Probenanzahlen von bis zu 100000 pro Tag zu untersuchen zu sehr komplexen und spezialisierten Inselautomationslösungen.<sup>[105]</sup> Beispielsweise realisiert die Tecan Genesis Plattform Aufgaben wie das Verdünnen und Normalisieren von DNA und die Verteilung der genomischen DNA von 96 „well“ DNA Lagerplatten auf 384 „well“ PCR-Platten für eine SNP Genotypisierung im Hochdurchsatz.<sup>[106]</sup>

Dieser Trend gipfelt in der Entwicklung von Mikrochips, in denen komplexe Laborprozesse (Pumpvorgänge, temperaturgeregeltere Reaktions- & Vermischungsprozesse, etc.) im Bereich von wenigen µl ablaufen.<sup>[107,108]</sup>

Das Schlagwort für die zweite Entwicklungsrichtung ist Flexibilität. Modulare Systeme, deren Komponenten über ein Prozessleitsystem (PLS) angesteuert und überwacht werden, versprechen

<sup>[104]</sup> Bocchicchio, K.: "Small Footprint, Big Impact - Find out what to examine before you select a robotic system", *Medical Design Technology*, **2007**, 20-22.

<sup>[105]</sup> Hüser, J.: "Schnelle Wirkstofffindung mit automatisierter 1536-Loch Screening Technologie", *BIOspektrum*, **2002**, *8*, 301-306.

<sup>[106]</sup> T. Illig, *BIOspektrum* **2004**, *10*, 670-675.

<sup>[107]</sup> T. Gehring, F. Gast, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **2006**, *50*, 129-131.

<sup>[108]</sup> H. R. Sahoo, J. G. Kralj, K. F. Jensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *30*, 5704-5708.

hohe Flexibilität im Hinblick auf eine sich ändernde Laborausrichtung.<sup>[109,110,111]</sup> BASF verwendet derartige Anlagen zur Qualitätskontrolle ihrer Produktpalette (z.B. von Carotinoid-Produkten).<sup>[112]</sup>

Verschmelzen beide Entwicklungsrichtungen, lassen sich sehr komplexe Problemstellungen automatisieren. Spezialisierte Inselautomatiken werden durch geeignete Industrieroboter, wie den von Beckman Coulter eingesetzten Motoman HP3JC oder den CRS von Thermo, verbunden. Die dadurch gesteigerte Wirtschaftlichkeit ermöglicht zum Beispiel die Routineverwendung synthetischer Genkonstrukte in vielen Bereichen der Genomforschung.<sup>[113]</sup>

Für die Konzipierung derartig komplexer jedoch gleichzeitig modularer und dadurch überschaubarer Anlagen steht der Einsatz geeigneter Systemsoftware, die Konfiguration von Schemata für die Verschachtelung und Synchronisation von Teilprozessen und die Entwicklung von grafischen Nutzeroberflächen für die intuitive und prozessorientierte Bedienung der Anlagen im Focus der Entwicklung.

#### *Eigene Vorarbeiten*

Die Antragsteller arbeiten seit Jahren erfolgreich im Bereich der Entwicklung innovativer Reaktionssysteme sowie vollautomatisierter Laborrobotersysteme. Die seit 1998 durchgeführten Vorarbeiten beziehen sich auf die Entwicklung von miniaturisierten Reaktionssystemen für die Katalyse und auf die Entwicklung von automatisierten Laborrobotersystemen für unterschiedliche Applikationen. Bezüglich der Reaktionssysteme gibt es beim Antragsteller Erfahrungen in der Entwicklung von Hochtemperatur-/ Hochdruck-Autoklaven im 2ml-Maßstab<sup>[114]</sup>. Diese Systementwicklung wurde parallelisiert / kaskadiert ausgeführt, so dass bis zu 24 Mikroreaktoren für Hydrierungen und Carbonylierungsreaktionen parallel bis 200 Grad Celsius / 200 bar betrieben werden können<sup>[115]</sup>. Im Rahmen der bisherigen Projektbearbeitung wurde ein 96fach Multiparallelreaktor entwickelt, der auch eine Integration in komplexe Laborrobotersysteme ermöglicht<sup>[116]</sup>. Vollautomatisierte Systeme wurden für chemische Applikationen und biologische Screeningprozesse etabliert.<sup>[117,118]</sup>

Für alle Entwicklungen wurde eine eigene Hardware-Software-Umgebung geschaffen, die einen flexiblen Zugriff auf alle Systemkomponenten und unabhängige Weiterentwicklungen ermöglicht<sup>[119]</sup>.

#### *Dissertationsthemen*

- Entwicklung einer flexiblen Roboterplattform für die Laborautomatisierung im Einzelgefäßhandling
- Strategien einer automatisierten Probenahme für Mikroreaktoren

#### *Forschungsthemen für Postdoktoranden*

- Applikationserweiterung des komplexen Robotersystems

#### *Verknüpfungen mit anderen Projekten des GRK*

- Verbindung zu C1, C3, A1, A2, A3, B3, B4

<sup>[109]</sup> D. Malthan, *LaborPraxis* **2006**, 30, 22-23.

<sup>[110]</sup> Systag AG Rüslikon, *G. I. T. Laboratory Journal Europe*, **2006** 10, 46-47.

<sup>[111]</sup> M. Düchting, *Bioforum* **2006**, 29, 12-13.

<sup>[112]</sup> E. Lüddecke, S. Bentz, *LaborPraxis* **2006**, 76-77.

<sup>[113]</sup> S. Arnold, G. Horn, M. Winter, *LABORWELT* **2007**, 8, 14-16.

<sup>[114]</sup> N. Stoll, A. Allwardt, U. Dingerdissen, K. Thurow, *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*, **2006**, 1-9.

<sup>[115]</sup> B. Bosch, T. Riermeyer, U. Dingerdissen, G. Geiss, N. Stoll, M. Krohn, R. Lemke, R. PCT, WO 0230557 **2002**.

<sup>[116]</sup> A. Allwardt, S. Holzmüller-Laue, C. Wendler, N. Stoll, *Journal of the Association for Laboratory Automation* **2007**, 12, 368-373.

<sup>[117]</sup> I. Schneider, P. Stoll, D. Haller, K. Thurow, *Journal Association Laboratory Automation* **2007**, 12, 219-22.

<sup>[118]</sup> a) C. Wendler, T. Krüger-Sundhaus, M. Beller, D. Gördes, K. Thurow, *Journ. Ass. Lab. Aut. JALA* **2005**, 10, 237-241; b) C. Wendler, D. Gördes, K. Thurow, *GIT Europe*, **2007**, 9-10, 36-38.

<sup>[119]</sup> N. Stoll, K. Thurow, B. Göde, B. *Organic Process Research & Development* **2004**, 12.8 A-M.

### C3. Operando-Spektroskopie (Angelika Brückner, LIKAT)

#### *Fragestellung des Projekts*

Für die wissenschaftsbasierte Entwicklung neuer Katalysatoren sind umfassende und relevante Kenntnisse von Struktur-Wirkungs-Beziehungen unabdingbar. Um dies zu erreichen, sollen verschiedene operando-Methoden, vorzugsweise simultan gekoppelt, für das Studium von Edelmetallkomplexen in Alkoxy- und Hydroxycarbonylierungen sowie von Cr-Komplexen in der Verknüpfung von Olefinen adaptiert werden. Neben der homogenkatalytischen Reaktionsführung sollen ausgewählte Katalysatoren als supported ionic liquids (SILP) heterogenisiert werden. Die vergleichende Auswertung der Ergebnisse soll Brückenschläge zwischen homogener und heterogener Katalyse ermöglichen.

#### *Arbeitsprogramm und Darstellung der Methoden zur Durchführung des Vorhabens*

Gegenstand der Untersuchungen sind ausgewählte Katalysatoren aus den Projekten B1 Börner, A2 Rosenthal und B4 Langer in den dort vorgesehenen Reaktionen. Es sollen die Simultankopplungen XAS/Raman (an BESSY II in Kooperation mit der BAM), UV/Vis/ATR/Raman und EPR/Raman adaptiert und deren Potenzial für das Studium von Edelmetallkatalysatoren (Pd, Rh, Cu) in Hydroxycarbonylierungen sowie Perfluoralkylierungen von Arylhalogeniden unter Verwendung neuartiger organischer Carbonate als Lösungsmittel ausgelotet werden. Dabei werden gleichzeitig Informationen zu Änderungen von Bindungen in den organischen Ligand- und Substratmolekülen (ATR, Raman) sowie von Koordinations- und Wertigkeitsänderungen der Metallzentren (XAS) erwartet.

Mit dem gleichen Ziel sollen die Kopplungen XAS/Raman und EPR/Raman beim Studium von Metall-Ligand-Komplexen in der Olefinoligomerisierung zum Einsatz kommen. Von der integrativen Auswertung der XAS- und EPR-Ergebnisse werden signifikante Beiträge zur Klärung der kontrovers diskutierten Frage nach dem Valenzzustand des aktiven Metall-Zentrums und dessen Beeinflussung durch unterschiedliche Liganden und Aktivatoren erwartet. Ergänzend soll getestet werden, ob die Bestimmung der paramagnetischen Momente der Metall-Zentren mittels NMR (Evans-Methode) verwertbare Ergebnisse liefert.

Um die Brücke zur heterogenen Katalyse zu schlagen, sollen ausgewählte Komplexe als supported ionic liquid phases (SILP-Katalysatoren) auf Trägern heterogenisiert werden. Da die Kopplungen XAS/Raman und EPR/Raman auch für Festkörperkatalysatoren eingesetzt werden können, sind ein direkter Vergleich der Ergebnisse und somit Schlussfolgerungen zum Einfluss der Reaktionsführung möglich.

Neben den katalytischen Reaktionen soll in beiden Reaktionstypen auch die Formierung der Katalysatorkomplexe aus Vorstufen sowie ggf. deren Desaktivierung untersucht werden.

#### *Stand der Forschung*

In der heterogenen Katalyse haben spektroskopische operando-Studien, auch mit Kopplungsmethoden, in den letzten Jahren eine stürmische Entwicklung und Anwendungen für unterschiedlichste Reaktionen erfahren<sup>[120]</sup>. Im Gegensatz dazu gibt es deutlich weniger Beispiele für Anwendungen in der homogenen Katalyse. Im Wesentlichen beschränken sich diese auf den Einsatz von NMR- und IR-Spektroskopie<sup>[121,122]</sup> z. B. für die Untersuchung von

<sup>[120]</sup> Proceedings of the 2nd International Congress on Operando Spectroscopy, Toledo 2006, *Catal. Today* **2007**, 126, issue 1-2.

<sup>[121]</sup> D. J. Darensbourg, J.L. Rodgers, R.M. Mackiewicz, A. L. Phelps, *Catal. Today* **2004**, 98, 485.

<sup>[122]</sup> A. Pintar, R. Malacea, C. Pinel, G. Fogassy, M. Besson, *Appl. Catal. A: General* **2004**, 264, 1.



Hydroformylierungen mit Rhodium-Komplexen<sup>[123]</sup>. Insbesondere wurden bisher bis auf wenige Ausnahmen<sup>[124]</sup> keine Methodenkopplungen für die homogene Katalyse beschrieben.

#### *Eigene Vorarbeiten*

Jüngste in situ-EPR-Untersuchungen von Cr-PNP-Komplexen unter statischem Ethylendruck zeigten, dass deren Stabilität und Redoxverhalten stark von der Natur der Liganden, Lösungsmittel und Aktivatoren abhängig ist.<sup>[125]</sup> Darüber hinaus sind solide Erfahrungen bei der Untersuchung heterogener CrO<sub>x</sub>-Katalysatoren mittels operando-EPR<sup>[126]</sup> sowie bei der Anwendung verschiedener operando-Techniken und deren Kopplungen vorhanden.<sup>[127,128,129]</sup> Die Simultankopplung UV/Vis/ATR/Raman wird gegenwärtig im Rahmen einer Doktorarbeit bei der Hydrierung N-haltiger Substrate an Edelmetallkatalysatoren mit chiralen Modifikatoren erprobt.

#### *Dissertationsthemen*

- Studium von Struktur-Wirkungs-Beziehungen an Chromkomplexen mit PNP-Liganden in der Olefinoligomerisierung mit magnetischen Resonanzmethoden
- Untersuchungen zur Wirkungsweise von Edelmetallkatalysatoren in Hydroxyformylierungen

#### *Forschungsthemen für Postdoktoranden*

- Entwicklung und Anwendung eines Messplatzes für operando-XAS/Raman-Kopplung in homogenkatalytische Reaktionen (In Kooperation mit der BAM an BESSY)

#### *Verknüpfungen mit anderen Projekten des GRK*

- Katalytische C-C-Knüpfungen für hochselektive Oligomerisierungen, Polymerisationen und Funktionalisierungen von Olefinen und Acetylen (A2 Rosenthal)
- Organische Carbonate als ökologisch und ökonomisch attraktive Lösungsmittel für die asymmetrische, homogene Katalyse" (B1 Börner)
- Katalytische Organische Synthesen in neuartigen Solvenzien und Co-Solvenzien (B4 Langer)

<sup>[123]</sup> L. Bettucci, C. Bianchini, A. Meli, W. Oberhauser, J. *Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *291*, 57-65.

<sup>[124]</sup> K. Kervinen, H. Korpi, J. G. Mesu, F. Soulimani, T. Repo, B. Rieger, M. Leskelä, B. M. Weckhuysen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2591.

<sup>[125]</sup> A. Brückner, J. K. Jabor, A. E. C. McConnell, P. B. Webb, *Organometallics*, **2008**, *27*, 3849.

<sup>[126]</sup> A. Brückner, J. Radnik, D.-L. Hoang, H. Lieske, *Catal. Lett.* **1999**, *60*, 183-189.

<sup>[127]</sup> A. Brückner, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2003**, *45*, 97-150.

<sup>[128]</sup> A. Brückner *Chem. Commun.* **2005**, *13*, 1761-1763.

<sup>[129]</sup> U. Bentrup, J. Radnik, U. Armbruster, A. Martin, J. Leiterer, F. Emmerling, A. Brückner, *Top. Catal.* **2009**, im Druck.

## 4. Qualifizierungskonzept

### ***Vorbemerkungen***

Mit dem beantragten Graduiertenkolleg wird das Ziel verfolgt, mit einem begleitenden Programm zum Promotionsstudium die fachlichen Grundlagen des Promotionsgebiets zu vertiefen und besonders spezielle Kenntnisse auf anderen Fachgebieten zu erwerben. Dadurch könnten Interdisziplinarität, Teamfähigkeit und besonders fachübergreifendes Denken gefördert werden.

Der Studiengang „Katalyse“, der gemeinsam von den Kollegen des LIKAT und des IfCs angeboten wird, legt in allen relevanten chemischen Teilbereichen die erforderlichen Grundlagen für das laufende Graduiertenkolleg. Dieser Studiengang „Katalyse“ ist hinsichtlich Art und Umfang deutschlandweit einzigartig und stellt die herausragende Besonderheit dar, die im Zusammenhang mit dem vorliegenden Antrag das "Rückgrat" des Graduiertenkollegs ausmacht.

Die Kollegiaten können nach dem Spezialstudium mit diesem Wissen die entsprechenden Spezialuntersuchungen entsprechend ihrer Themenwahl durchführen und sich somit weiterqualifizieren. Die Zielsetzung wird erreicht, Absolventen zu formen, die speziell auf dem Gebiet der Katalyse methodisch ausgebildet und sowohl in der Industrie- als auch in der Hochschulforschung einsetzbar sind. Neu hinzu kommt für die Chemiker der technische Aspekt. Dementsprechend finden alle Absolventen des GRK nach der Promotion einen Arbeitsplatz.

### ***Betreuung***

Es wird verbindlich festgelegt, dass bei den geplanten fachübergreifenden Untersuchungen, zwei oder mehr Hochschullehrer die Betreuung eines Kollegiaten übernehmen. Zur Vermeidung von Zugehörigkeitsproblemen wird jeder Kollegiat nur einem Hauptbetreuer zugeordnet. Diese Verbindlichkeit innerhalb der zweiten Förderperiode ersetzt die Freiwilligkeit der ersten, die trotz gemeinsamer Arbeiten nur in Einzelfällen praktiziert worden ist. Gerade von dieser geänderten Verfahrensweise versprechen wir uns eine qualitative und quantitative Verbesserung der Betreuung.

Ein wesentlicher Effekt besteht in der fächerübergreifenden Weiterbildung bei gemeinsamen Forschungs-Kolloquien, bei der Ingenieure naturwissenschaftliche Kenntnisse erwerben und Naturwissenschaftler direkt mit ingenieurwissenschaftlichen Aspekten konfrontiert werden. Dadurch wird eine Einseitigkeit vermieden und in beiden Richtungen Offenheit für jeweils andere Fragestellungen erzeugt. Es ist davon auszugehen, dass auch ausländische Kollegiaten teilnehmen. Dadurch ergibt sich die Notwendigkeit und Möglichkeit, entsprechende Kolloquien in englischer Sprache durchzuführen, was einen speziellen Weiterbildungseffekt bewirkt. Durch Vorstellen der beteiligten Bereiche zu Beginn des Kollegs soll schon von Anfang an allen Kollegiaten das Profil aller teilnehmenden Hochschullehrer und fachliche Möglichkeiten innerhalb und außerhalb des Kollegs in ihrer ganzen Breite vermittelt werden. Während der Forschungsarbeiten sind die Kollegiaten angehalten, Probleme der eigenen Forschung selbständig zu identifizieren, sie den entsprechenden Hochschullehrern vorzustellen und mit ihnen gemeinsam Lösungswege zu erarbeiten. Dieses Vorgehen ermöglicht es im Unterschied zur Betreuung durch einen Hochschullehrer, das katalytische bzw. technische Problem in seiner Gesamtheit zu analysieren und letztendlich zu lösen. Das Ergebnis solcher Teamarbeit sollten letztendlich Absolventen sein, die nicht nur ein spezielles Fach überblicken, sondern ebenso benachbarte Disziplinen, die gerade in der Katalyse notwendig sind, hinsichtlich Nutzen, Aufwand und Besonderheiten einschätzen können.

Die Kontakte zwischen den einzelnen Antragstellern sollen speziell durch die Kollegiaten mit Leben erfüllt werden, d.h. die Antragsteller sollten nur den Rahmen setzen, den die Kollegiaten dann selbständig ausfüllen.

### **Promotion der Promotion**

Die Promotionsphase erfährt durch das Graduiertenkolleg eine qualitativ einmalige Aufwertung. Rostocker Kollegiaten sollten nach Teilnahme ein hohes Maß an Allgemein- und Spezialwissen auf den Gebieten von Katalyse und Engineering haben. Durch die Profilbildung auf ein gemeinsames Thema wird gleichzeitig das Zusammenwirken der einzelnen Bereiche von LIKAT und natur- und ingenieurwissenschaftlicher Bereiche der Universität gestärkt, was wiederum zur Kompetenzbildung beiträgt.

Im Rahmen von Fachvorträgen werden sowohl die im Zusammenhang der Qualifizierung der Kollegiaten erzielten Ergebnisse, als auch beispielsweise neue Trends auf bestimmten Arbeitsgebieten durch die Hochschullehrer vorgestellt. Die geplanten Veranstaltungen sollen in Form von spezifischen Institutsseminaren durchgeführt werden, um die Ausstrahlung des Graduiertenkollegs im Rahmen der Universität zu erhöhen. In diesem Zusammenhang sollten auch Fachvorträge im Rahmen der von der Universität abgehaltenen "Tage der Lehre" oder der „Samstags-Vorlesungen“ genutzt werden. Auch ausgewählte GDCh-Vorträge sind Teil der kollegspezifischen Veranstaltungen. Die Vorträge der Kollegiaten dienen auch als regelmäßige Leistungskontrollen, die zu Beginn der Arbeitsaufnahme konkret vereinbart werden sollen.

Wie in der ersten Förderphase sind industrielle Kooperationspartner in die Ausbildung und auch in die Forschungsvorhaben des Graduiertenkollegs einzubeziehen, soweit die Projekte geeignete Problemstellungen beinhalten. Dies war und ist bei mehreren Industrieprojekten durchaus möglich. Konkrete Zusagen diverser Kollegen bestehen bereits, wobei diese industriellen Kontakte genutzt werden, um die Kollegiaten mit der Forschung aus industrieller Sicht vertraut zu machen.

Höhepunkt der Tätigkeit des GRK war und ist eine jährlich abzuhaltende Ganztagesveranstaltung, bei der Highlights des Graduiertenkollegs vorgestellt werden und zu der auch möglichst renommierte Wissenschaftler als Gäste eingeladen werden. Diese Veranstaltung bietet auch eine Jahreszusammenfassung von Ergebnissen des Kollegs und steht jeweils unter einem speziellen Motto.

Folgende zentrale Veranstaltungen des Graduiertenkollegs sind insgesamt vorgesehen, die von allen Antragstellern thematisch bestritten werden:

- Monatliche Seminare und Vortragsveranstaltungen der Kollegiaten mit Ergebnisberichten und zu Fragen der Organisation,
- Gastvorträge (in- und ausländische Gastwissenschaftler, Industriekollegen etc.),
- Jährlich abzuhaltende Ganztagsveranstaltung mit renommierten Gästen zu einem Motto.

### **Internationalität**

Die kollegspezifischen Veranstaltungen (monatlich, je 2-3 Stunden, alle Kollegiaten und Hochschullehrer, besondere Gäste) sollen sowohl durch ein allgemeines als auch spezielles Lehrprogramm mit Veranstaltungen zur Vermittlung von Schlüsselqualifikationen ergänzt werden. Auslandskontakte und -aufenthalte der Kollegiaten werden durch die verstärkte Einbeziehung von ausländischen Gastwissenschaftlern und Vortragsgästen in das Studienprogramm vorbereitet. Für diese Aktivitäten werden die traditionell guten Verbindungen zu den Wissenschaftlern der osteuropäischen Staaten künftig wichtiger, die besonders mit den neuen EU-Beitrittsländern wie Tschechien, Polen und Lettland zusätzlich zu den westeuropäischen Ländern erweitert werden sollen. Dabei ist auf alle speziellen Anforderungen von Forschungsstudenten und Bewerbern mit einem FH- oder BA-Abschluss einzugehen. Dabei ist anzumerken, dass die Promotionsordnung der MNF der Universität Rostock für Doktoranden mit FH- oder BA-Abschluss bzw. aus dem Ausland die Anerkennung bzw. Gleichwertigkeit der Abschlüsse als Befähigung zur Promotion unter bestimmten Voraussetzungen (auf Antrag bzw. durch eine mündliche Prüfung etc.) regelt, so dass auch in diesen Fällen eine Promotion in Rostock möglich ist.

Die Doktoranden müssen die Ergebnisse ihrer Arbeiten in Publikationen und auf internationalen Konferenzen, Symposien und Workshops in Postern und Vorträgen stets in englischer Sprache vorstellen. Dafür soll den Kollegiaten ein schrittweise erweitertes Herangehen (vom Graduiertenkolleg über die Nordregion zu deutschlandweiten, europäischen und weltweiten Kontakten) erleichtert werden.

### ***Kollegiatenauswahl***

Die Ausschreibungen der Kollegiatenstellen sollen überregional erfolgen, wobei die Ansprache der geeigneten Bewerber über die Universität, das Internet und übliche Fachzeitschriften erfolgt. Beim Auswahlverfahren nach Kriterien wie leistungsbezogene Auswahl, zügiges Hochschulstudium mit besten Abschlüssen, überdurchschnittliche Qualifikation, Alter unter 30 etc. sind die Abläufe gesichert, die schon in der Vergangenheit für exzellente Doktoranden und Mitarbeiter gesorgt haben.

### ***Erfolgskontrolle***

Regelmäßige Leistungskontrollen (Betreuer, alle Hochschullehrer, halbjährlich, jeweils nach den monatlichen Treffen) sollen den Promotionsfortschritt feststellen (Publikationen, Vorträge, Patente etc.). Die Doktoranden werden frühzeitig angehalten, die Ergebnisse ihrer Arbeiten neben Journalpublikationen auf nationalen und internationalen Konferenzen, Symposien und Workshops in Form von Postern und Vorträgen vorzustellen. Im Bereich der Ingenieurwissenschaften betrifft dies vor allem Veranstaltungen wie die LabAutomation (größte und wichtigste Konferenz im Bereich der Laborautomation), Achema, Analytica sowie Konferenzen zu Spezialthemen.

## 5. Gastwissenschaftlerprogramm

### Vorbemerkungen

Ein nach wie vor überaus wichtiger Aspekt ist die Förderung der nationalen und internationalen Kooperationen im Bereich der Promotionsförderung. Hier haben sich im ersten Förderzeitraum allerbeste Möglichkeiten ergeben, die in jeder Weise ausgebaut und vertieft werden sollen.

Kontakte zu allen Gruppen, die auf den im Forschungsprogramm aufgeführten Themen arbeiten sollen intensiviert werden. Neben diesen Kontakten, die teilweise in einer langen Tradition stehen, sollen neue geknüpft werden.

Beispiele für einen geplanten gegenseitigen Austausch bei teilweise schon langjährigen Kooperationen, die innerhalb des geplanten Graduiertenkollegs ausgebaut und durch Einbeziehung von Promovenden intensiviert werden können, sind hier aufgeführt:

### Projektbereich A: Nachhaltige katalytische Reaktionen

A1, Beller: Prof. S. Gladioli, Italien; Prof. K. J. Cavell, UK; Prof. J. Bäckvall, Schweden; Prof. R. Poli, Frankreich; Prof. C. Claver, Spanien.

A2, Rosenthal: Institut für Elementorganische Verbindungen, Moskau, Rußland; Prof. Ch. Marschner, Österreich; Prof. N. Suzuki und T. Takahashi, Japan; Prof. P. Le Gendre, Frankreich; Prof. K. Mach, Tschechien.

A3, Heller: Prof. M. Krische, USA; Prof. C. de Bellfon, Frankreich.

### Projektbereich B: Alternative Reaktionsmedien

B1, Börner: Prof. C. de Bellfon, Frankreich; Dr. H.-U. Blaser; Prof. R. Brückner, Prof. B. Breit.

B2, Verevkin: Dr. Dz. Zaitsau, Weißrußland.

B3, Kragl: Prof. R. A. Gross, USA; Prof. N. Turner, Manchester; Prof. S. Flitsch, Manchester, England; Prof. K. Faber, Graz; Prof. H. Ohno, Japan; Prof. Carrea, Italien; Prof. Drioli, Italien.

B4, Langer: Prof. R. Markovic, Serbien; Prof. O. A. Attanasi, Italien; Prof. H. Vancik, Kroatien.

### Projektbereich C: Neue Methoden in der Analytik und Automation

C1, Thurow: Prof. Dr. Deirdre Meldrum, USA; Prof. Dr. John Wen USA

C2, Stoll: Prof. Dr. Robin Felder, USA, Prof. Dr. David B. Kaber.

C3, Brückner: Prof. E. Payen, Frankreich.

Die konkreten Planungen für *Entsendungen von Kollegiaten* lassen sich tabellarisch zusammenfassen.

Antragsteller	Geplante Aktivität Stipendiat (Gastgeber/Ziel)	Zeitraum
Prof. Dr. M. Beller	NN (Sassari)	6 Monate
	NN (EPFL Lausanne)	3 Monate
Prof. Dr. A. Börner	Bisher noch keine Aktivitäten geplant	
PD Dr. A. Brückner	NN (Lille)	3 Monate
Priv.-Doz. Dr. D. Heller	Christina Kohrt (Texas, Austin)	3 Monate
	NN (London)	3 Monate
	NN (Lyon)	3 Monate
Prof. Dr. U. Kragl	NN (New York)	3 Monate
	NN (Manchester)	3 Monate
	NN (Mailand)	3 Monate
	NN (Graz)	3 Monate
Prof. Dr. U. Rosenthal	Stephan Peitz (Tokio)	3 Monate
	NN (Brisbane)	3 Monate
	NN (Prag)	3 Monate
	Marcus Klahn (Toronto)	3 Monate
Prof. Dr. N. Stoll	NN (MARC)	4 Wochen
	NN (NCState University RDU)	3 Monate
Prof. Dr. K. Thurow	NN (NCState University RDU)	4 Wochen
	NN (RPI Troy)	3 Monate
Priv.-Doz. Dr. S. Verevkin	(Prof. A. Pimersin, Russland)	3 Monate
	(Prof. W. Marczak, Polen)	3 Monate
Prof. Dr. P. Langer	NN (Zagreb)	3 Monate

*Planungen für die Einladung von Gastwissenschaftlern:*

#### **Projektbereich A: Nachhaltige katalytische Reaktionen**

- A1, Beller: Prof. S. Gladiali, Italien; Prof. G. Laurency, Schweiz; Dr. A. Sergeev, Rußland.
- A2, Rosenthal: Prof. Marschner, Österreich; Dr. Horacek, Tschechien.
- A3, Heller: Prof. M. Krische, USA; Prof. C. deBellofon, Frankreich.

#### **Projektbereich B: Alternative Reaktionsmedien**

- B1, Börner: bisher noch keine geplant.
- B2, Verevkin: Dr. Dz. Zaitsau, Weißrußland.
- B3, Kragl: Prof. Riva, Italien; Prof. Gross, USA; Prof. Drioli, Italien.
- B4, Langer: Prof. R. Markovic, Serbien; Prof. O. A. Attanasi, Italien; Prof. H. Vancik, Kroatien.

#### **Projektbereich C: Neue Methoden in der Analytik und Automation**

- C1, Thurow: Prof. D. Meldrum, USA; Prof. J. Wen, USA.
- C2, Stoll: Prof. R. Felder, USA; Dr. M. Crook England.
- C3, Brückner: Dr. E. Berrier, Frankreich.

## 6. Organisationsstruktur des Graduiertenkollegs

Die Organisationsstruktur des Graduiertenkollegs wird weitgehend unverändert in den zweiten Förderungszeitraum überführt. Der Sprecher des Graduiertenkollegs ist Prof. U. Rosenthal; er führt die laufenden Geschäfte des Graduiertenkollegs und vertritt es auch nach außen. Seine Stellvertreter sind PD Dr. D. Heller (LIKAT), Prof. K. Thurow (celisca) und Prof. A. Börner (IfCh).

Die derzeitige 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.

Über die Verteilung der sonstigen Mittel wird einvernehmlich in den monatlichen Zusammenkünften entschieden werden.

Für die Koordination des Graduiertenkollegs und die Verwaltung der Mittel ist eine Verwaltungskraft (halbe Stelle) eingestellt worden.

## 7. Umfeld des Graduiertenkollegs

### *Nationale und internationale Kooperationen*

Das an der Universität Rostock angesiedelte Graduiertenkolleg basiert auf intensiven Kooperationen des IfCh sowie der Ingenieurwissenschaften der Universität mit dem LIKAT und ermöglicht es so, interdisziplinär verschiedenste Forschungsgruppen miteinander zu verbinden. Basierend auf dem „Assoziierten-Modell“ fungieren gegenwärtig fünf Universitätsprofessoren als Forschungsbereichsleiter im LIKAT und greifen so aktiv in den Forschungsbetrieb ein. Andererseits nehmen Wissenschaftler des LIKAT Lehraufgaben an der Universität Rostock wahr. Das schon genannte Schwerpunktfach „Katalyse“, das in Rostock vom Institut für Chemie der Universität und dem LIKAT angeboten wird, nimmt deutschlandweit in Art und Umfang eine herausragende Position ein. Eine fakultätsübergreifende Kooperation zwischen dem LIKAT, dem Institut für Chemie und dem Institut für Automatisierungstechnik der Universität Rostock erlaubt die Etablierung moderner, nachhaltiger Katalyseprozesse durch die Verbindung von Chemie und Ingenieurtechnik. Damit wird der Weg zu einer modernen Katalysforschung als interdisziplinärem Gebiet zwischen den Naturwissenschaften und Ingenieurwesen beschritten. So konnten in der Vergangenheit neben dem Graduiertenkolleg (GRK 1213) mehrere BMBF-Projekte und auch das BMBF-Exzellenzzentrum „Center for Life Science Automation“ (celisca) gemeinsam etabliert werden.

Unter dem Dach von celisca erforschen Wissenschaftler aus den Disziplinen Engineering, Präventivmedizin, Natur- und Geisteswissenschaften gemeinsam wissenschaftlich anspruchsvolle Lösungen für aktuelle und zukünftige Problemstellungen der Automation im Life-Science-Bereich. Zur Einbindung der Katalysforschung in dieses interdisziplinäre Forschungsthema ist Matthias Beller Mitglied des „Board of Directors“ der Einrichtung.

Die genannten Kooperationen fördern die Bildung eines kritischen Forschungspotenzials vor Ort. Darüber hinaus tragen die Einbindung in die wichtigsten Profillinien der Universität Rostock und in deren erste interdisziplinäre Fakultät sowie gemeinsame Berufungen dazu bei, auch zukünftig fakultätsübergreifende Kooperationen zu realisieren.

Mit der Einbeziehung von Angelika Brückner werden die traditionell stabilen Kooperationen der LIKAT-Außenstelle Berlin zu den Berliner Universitäten und dem Fritz-Haber-Institut aus Rostock fortgeführt. Verbindungen zu einer größeren Anzahl gemeinsamer Forschungsvorhaben, die von der DFG, der EU oder dem BMBF gefördert wurden, sind dadurch gegeben wie auch die Fortsetzung langjähriger Kooperationen mit der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM). Beispielsweise entwickeln BAM und LIKAT gegenwärtig im Rahmen eines gemeinsamen DFG-Projektes einen Messplatz für neue operando-Techniken an der Beamline der BAM bei BESSY II.

Mit dem Sprecher des Exzellenzclusters „Unifying Concepts in Catalysis“ Berlin, Matthias Driess, wurden kürzlich gemeinsame Forschungsvorhaben im Bereich Katalyse & Energie vereinbart, die in Kooperationen mit dem neuen Berliner Katalyse-Exzellenzcluster durchgeführt werden sollen.

Weiterhin sind Teile des LIKAT Partner im seit Mai 2007 bundesweit agierenden Konsortium „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. Ziel ist es, innovative Produkte und Prozesse der weißen Biotechnologie zu entwickeln und schneller als bisher zu kommerzialisieren.

Zur Koordination der Katalysforschung in Deutschland wurde 2000 das nationale Netzwerk CONNECAT gegründet. Dieses Netzwerk dient der Bildung einer fest verankerten Forschungsinfrastruktur zwischen Industrie und nicht-industriellen Forschungseinrichtungen für



vorwettbewerbliche, anwendungsorientierte Katalysatorforschung. Mitglieder des Vorstands des LIKAT waren bzw. sind auch Mitglieder des Vorstandes von CONNECAT und der Fachsektion „Katalyse“ der Dechema (Matthias Beller bzw. Angelika Brückner).

Stellvertretend für viele multilaterale Kooperationsprojekte, an denen Antragsteller des GRK aus dem LIKAT beteiligt sind können hier die Anträge innerhalb des kompetitiven Leibniz-SAW-Verfahrens genannt werden, so das Projekt „Asymmetrische heterogen katalysierte Hydrierungen: Selektivkatalysatoren für die Wirkstoffsynthese“, in dem in den Jahren 2008–2010 bereichsübergreifend neue Hydrierkatalysatoren von acht verschiedenen Arbeitsgruppen des LIKAT zusammen mit Forschern der Universität Rostock bearbeitet werden. Das Thema „Neue Technologien zur Umwandlung von Biomasse in regenerative Energieträger“ wurde in 2008 positiv begutachtet. Projektziel der beteiligten Forschungsgruppen ist die Entwicklung nachhaltiger CO<sub>2</sub>-neutraler Verfahren zur Umsetzung von Biomasse in flüssige Energieträger. Ein weiteres Beispiel für die Entwicklung umweltfreundlicher Katalysatechnologien ist die Projektpartnerschaft im Forschungscluster „Novel Process Windows“, das innerhalb des Förderschwerpunktes „Nachhaltige Chemie“ der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) gefördert wird. Ziel ist es hier neue katalytische Verfahren in der Mikroverfahrenstechnik voranzutreiben.

Im europäischen Rahmen ist das Institut einer der vier deutschen Partner des von der EU geförderten „Network of Excellence“ IDECAT, das zur Etablierung eines europäischen Katalysatenetzwerkes geschaffen wurde. Außerdem ist das Institut Mitglied 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.

Seit vielen Jahren hält das Katalyseinstitut enge Kontakte zu vielen renommierten deutschen und ausländischen Forschungsgruppen. Stellvertretend sollen hier die Arbeitskreise von J. Bäckvall (Stockholm, Schweden), S. Nolan (ICIQ Tarragona, Spanien), S. Gladiali (Sassari, Italien), K. Cavell (Cardiff, UK), H. B. Kagan (Paris, Frankreich), J. F. Carpentier (Rennes, Frankreich) und I. Beletskaya (Moskau, Russland) genannt werden. Aktuell werden die Kontakte in den asiatischen Raum ausgebaut. Ein Kooperationsvertrag („Utilization of Carbon Dioxide“) mit dem Katalyseinstitut ICoS in Singapur wurde 2008 abgeschlossen. Seit einigen Jahren werden auch die Kooperationen mit Indien verstärkt ausgebaut. So gibt es bilaterale Kooperationen mit dem Indian Institute of Science in Bangalore (Prof. E. D. Jemmis).

### ***Sonstige Kooperationen***

Endziel aller Forschungen bleibt letztlich neben dem Erkenntnisgewinn die praktische Nutzung von Grundlagenergebnissen. Die engen Industriekooperationen haben das an einigen Beispielen möglich gemacht, denn die behandelten Forschungsthemen und die strategische Ausrichtung auch des GRK 1213 schaffen ideale Bedingungen für vielfältige überregionale Wirtschaftskooperationen im bundesdeutschen, europäischen oder auch weltweiten Rahmen, was aus Beteiligungen an Forschungsverbänden beispielsweise der DFG, der EU und des BMBF etc. ersichtlich ist. Die große Zahl verdeutlicht die intensive Vernetzung von Antragstellern des GRK mit großen und kleinen Unternehmen, der chemischen, petrochemischen und pharmazeutischen Industrie. Die Kooperationen beschränken sich dabei nicht nur auf den deutschen Raum sondern sind europa- und weltweit vorhanden, was großes Interesse der Wirtschaft an der Katalyse im Allgemeinen zeigt. So gibt es im Bereich der Industriekooperationen Zusammenarbeiten mit Evonik Degussa, BASF, Südchemie, Bayer Material Science, Sabic, Linde, DSM, Taminco, Esteve, Grüenthal, Ratiopharm, Clariant, BP, Sasol und Solvay aber auch eine Reihe von Kooperationen mit KMU's.

Die gewünschten thematischen Gebiete des Forschungsprogramms werden durch das wissenschaftliche Umfeld regional und überregional in nahezu idealer Weise gestützt. Auf einige Besonderheiten ist an mehreren Stellen hingewiesen worden. Die Integration des Kollegs in die universitäre und außeruniversitäre wissenschaftliche Umgebung ist wegen der gemeinsamen Antragstellung solcher Einrichtungen, d.h. dem IfCh der Universität, der Fakultät für Informatik und Elektronik, der INF mit dem Department LLM sowie dem Leibniz-Institut für Katalyse, einem An-

Institut der Universität Rostock als außeruniversitäre Einrichtung, optimal. Auf die strukturbildende Funktion des GRK 1213 ist an verschiedenen Stellen besonders hingewiesen worden, denn diese hat dazu beigetragen, dass es mit seiner erprobten Interdisziplinarität 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) Antragsteller dieses GRK sind.

Das Sachgebiet der Katalyse wird in Rostock sehr intensiv an der Universität an zwei Fakultäten sowie besonders dem Leibniz-Institut für Katalyse bearbeitet. Der Studiengang „Katalyse“, der gemeinsam von den Kollegen des IfCh und des LIKAT angeboten wird, bietet hinsichtlich Art und Umfang das Alleinstellungsmerkmal dieser Zusammenarbeit. Die beteiligten Wissenschaftler arbeiten dazu in einem Netzwerk bereits etablierter nationaler und internationaler Kooperationen innerhalb und außerhalb der Universität.

### Die **Universität Rostock**

mit den Forschungsschwerpunkten:

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

wird durch die Kompetenzbereiche des LIKAT als An-Institut der Universität Rostock:

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

insgesamt sehr gut ergänzt. Das LIKAT ordnet sich damit in alle geplanten und derzeit bearbeiteten Forschungsschwerpunkte des IfCh ein.

Innerhalb der Universität Rostock bestehen darüber hinaus diverse Querbeziehungen zu anderen Sachgebieten, die innerhalb der Profillinien der Universität fakultätsübergreifend (Medizin, Ingenieurwissenschaften) bearbeitet werden:

- Physikalische und chemische Grundlagen neuer Materialien
- Transplantationsmedizin, künstlicher Organersatz und Biomaterialien
- Biogene Rohstoffe
- Komplexe und zelluläre Sensorsysteme.

Insgesamt existiert in Rostock eine breite multidisziplinäre Basis mit exzellenten Fachleuten der Chemie, Physik, Biologie, Medizin, Informatik und Ingenieurwissenschaften in einem breiten wissenschaftlichen Umfeld mit guter wissenschaftlicher Infrastruktur, die exzellente Bedingungen für die Entwicklung weiterer Kooperationen und Fördermaßnahmen aufweist. Die dafür erforderliche Grundausstattung, zu der auch die entsprechenden Räumlichkeiten mit der notwendigen Ausstattung gehören, wird seitens des LIKAT und der Universitäts-Einrichtungen bereitgestellt. Besonders günstige Voraussetzungen werden wahrscheinlich künftig dadurch verstärkt gegeben, dass das Department Life, Light and Matter (LLM) der Universität Rostock voraussichtlich einen eigenen Forschungsneubau auf dem Campus Südstadt erhalten soll. Das Department vertritt eine der drei neuen Profillinien der Universität und gehört zu der vor einem Jahr gegründeten Interdisziplinären Fakultät (INF) der Universität Rostock. Bis Ende 2013 soll in der Rostocker Südstadt ein hochmodernes Zentrum für „Komplexe molekulare Systeme“ entstehen. Diese Investition ermöglicht es Naturwissenschaftlern, Ingenieuren und Medizinern, in enger

Zusammenarbeit Forschungsprojekte etwa zum Wirkstoffdesign, zu neuen Materialien und Biosensoren zu bearbeiten, denn in dem 2400 Quadratmeter großen Forschungsbau werden Labore zur Mikroskopie, Grenzflächenanalytik, Massenspektrometrie und Kernresonanz-Techniken eingerichtet, die von allen Arbeitsgruppen genutzt werden sollen. Zur Interdisziplinären Fakultät der Universität Rostock gehören neben LLM die Departments Maritime Systeme und Aging Sciences and Humanities.

Die Arbeiten des Graduiertenkollegs wurden und werden durch das LIKAT, das IfCh, die INF und die Fakultät für Informatik und Elektrotechnik besonders unterstützt. Dieses beinhaltet die Übernahme der Verwaltung der finanziellen Mittel für den Teilbereich, die Zurverfügungstellung von Büromaterial (Papier, Druckerbedarf etc.) sowie die Nutzung der vorhandenen Fachliteratur durch die Doktoranden. Darüber hinaus werden die räumlichen Ressourcen (Büroarbeitsplatz inkl. Rechentechnik sowie Laborarbeitsplätze und Geräte) zur Verfügung gestellt. Die wissenschaftlichen Arbeiten der Doktoranden werden durch angestellte wissenschaftliche Mitarbeiter an den betreffenden Einrichtungen unterstützt, die ihre Expertise einbringen und für Diskussionen zur Verfügung stehen.

## 8. Mittel / Kostenarten

### *Eigenanteil der Antragsteller*

Durch das LIKAT ist zur Stabilisierung des geplanten Graduiertenkollegs ein erhöhter jährlicher Zuschuss von ca. 200 T Euro für Stipendien geplant, d.h. ein Gesamtzuschuss von 900 T Euro innerhalb der Laufzeit der zweiten Förderungsperiode. Dieser sollte im Minimum in der angegebenen Höhe für Personen im Zentralbereich Analytik, für Stipendiaten und Gastwissenschaftler anteilig und flexibel vergeben werden.

Die Relation zu den im Antrag jährlich beantragten Personalmitteln von ca. 688 T Euro (geplant: 18 Doktoranden, Gastwissenschaftler, fünf Postdoktoranden sowie eine studentische Hilfskraft) belegt die starke Einbindung und gleichzeitige intensive Unterstützung des Gesamtanliegens "Graduiertenkolleg" seitens des LIKAT. Diese macht bei den Personalmitteln nach den vorliegenden Planungen ca. ein Drittel des beantragten Gesamtvolumens aus.

### *Verteilung der Mittel und Kostenarten*

Die folgende Tabelle listet die weiter unten im Detail beschriebenen Projektkosten der nunmehr 10 Antragsteller auf.

#### Zusammenfassung der Projektkosten

<b>Mittel/Kostenarten</b>	<b>Jährlich</b>	<b>Gesamtprojekt</b>
<b>Stellen und Stipendien</b>		
18 Doktorandenstellen (16 X 0,5 TVL E13 und 2 X 0,75 TVL E13)	570 T Euro	2.565 T Euro
5 Postdoktorandenstipendien	85 T Euro	382,5 T Euro
1 studentische Hilfskraft	5 T Euro	22,5 T Euro
<b>Sonstige Mittel</b>		
Gastwissenschaftler	28 T Euro	126 T Euro
Geräte und Verbrauchsmaterial	200 T Euro	900 T Euro
Reisekosten pauschal	30 T Euro	135 T Euro
Sonstige Kosten	13 T Euro	58,5 T Euro
Koordinationsmittel	15,5 T Euro	69,75 T Euro
Tagungen	10 T Euro	45 T Euro
Kommunikations- und Medientraining	3,5 T Euro	15,75 T Euro
Sprachkurse	2,5 T Euro	11,25 T Euro
<b>Gesamtsumme</b>	<b>962,5 T Euro</b>	<b>4.331,25 T Euro</b>

### 8.1 Förderung von Doktoranden

Die in der Tabelle ausgeführten Planungen beziehen sich auf jährliche Anforderungen:

Antragsteller	Geplante Aktivität Stellen TVL13	Gesamtkosten/Jahr
Prof. Dr. M. Beller	2 X 0,5	60 T Euro
Prof. Dr. A. Börner	2 X 0,5	60 T Euro
PD Dr. A. Brückner	2 X 0,5	60 T Euro
PD Dr. D. Heller	2 X 0,5	60 T Euro
Prof. Dr. U. Kragl	2 X 0,5	60 T Euro
Prof. Dr. P. Langer	2 X 0,5	60 T Euro
Prof. Dr. U. Rosenthal	2 X 0,5	60 T Euro
Prof. Dr. N. Stoll	1 X 0,75	45 T Euro
Prof. Dr. K. Thurow	1 X 0,75	45 T Euro
PD Dr. S. Verevkin	2 X 0,5	60 T Euro
<b>Gesamt</b>	<b>9,5</b>	<b>570 T Euro</b>

Im Bereich der Ingenieurwissenschaften sollen 0,75 TVL13 Stellen vergeben werden. Dieses soll keine Sonderstellung bedeuten, sondern ist durch die Spezifik zur Stellenbesetzung bedingt. Dabei ist davon auszugehen, dass die Mittel für insgesamt 54 Monate in einer Summe für Stellen und Sachmittel bereitgestellt werden, wobei die Laufzeit einer Stelle bis zu 24 Monate beträgt (Verlängerungsmöglichkeit um maximal 12 Monate).

Es handelt sich also jährlich insgesamt um eine Zahl von **18 Doktoranden**, die 9,5 volle Stellen mit einem jährlichen Finanzvolumen von 570 T Euro ausmachen.

### 8.2 Förderung von Postdoktoranden

Die beantragten Postdoktoranden sind notwendig, um solche Fragen zu untersuchen, deren Thematik für Doktoranden nicht geeignet ist. Es handelt sich dabei besonders um solche Querschnittsthemen, die risikoreiche Teilaufgaben der interdisziplinären Zusammenarbeit beinhalten, welche zudem den eigentlichen Wert des beantragten Kollegs ausmachen. Die geplante Einbindung der Postdoktoranden in das Forschungsprogramm des Graduiertenkollegs erscheint auch deshalb besonders wichtig, weil sie sowohl die Internationalität als auch die wissenschaftliche Breite durch die Mitarbeit vorwiegend ausländischer Postdoktoranden verbessert. Die im Kolleg erworbenen Qualifikationen erlauben es den ausländischen Wissenschaftlern dann in der Zukunft in ihren Heimatländern aktiv tätig zu werden und basierend darauf längerfristige neue Kooperationen aufzubauen. Andererseits werden durch die Mitarbeit von Postdoktoranden im Kolleg auch qualifizierte Arbeitsleistungen und ein motiviertes Engagement von jungen und oft gut ausgebildeten Nachwuchswissenschaftlern eingebracht, die für weitere Kontakte offen sind.

Die Umsetzung der großen Anzahl geeigneter Themenvorschläge mit den o.g. Besonderheiten, belegt den Bedarf an 5 Postdoktoranden, die sicherlich nur einen Bruchteil davon bearbeiten können.

Bisher sind folgende Postdoktoranden geplant:

#### Projektbereich A: Nachhaltige katalytische Reaktionen

A1, Beller:	NN	12 Monate
A2, Rosenthal:	Dr. V. V. Burlakov, Russland,	12 Monate

A3, Heller:	NN aus dem AK Prof. K. Mach, Tschechien	12 Monate
	NN aus dem AK Prof. Jemmis, Indien	3 Monate
	NN aus dem AK Prof. M. Krische, USA	12 Monate
	NN aus dem AK Prof. C. de Bellofon, Frankreich	12 Monate

### Projektbereich B: Alternative Reaktionsmedien

B1, Börner:	NN nach Ausschreibung	12 Monate
	NN nach Ausschreibung	12 Monate
B2, Verevkin:	NN aus dem AK Prof. S. Levanova, Rußland	12 Monate
	NN aus dem AK Prof. W. Marczak, Polen	2 Monate
B3, Kragl:	NN aus dem AK Prof. R. A. Gross, USA	6 Monate
	NN aus dem AK Prof. E. Drioli, Italien	6 Monate

### Projektbereich C: Neue Methoden in der Analytik und Automation

C1, Thurow:	NN aus dem AK D. Meldrum, USA	12 Monate
C2, Stoll:	NN aus dem AK D. Kaber, USA	12 Monate
C3, Brückner:	NN aus dem AK Prof. E. Payen	12 Monate

Insgesamt werden durch die Antragsteller jährlich fünf Postdoktorandenstipendien mit einer Laufzeit von 12 Monaten beantragt, was pro Antragsteller 6 Monate pro Jahr (also insgesamt 27 Monate) mit zusammen 85 T Euro jährlichen Kosten ergibt. Die Mittel sollen flexibel im Einvernehmen aller Antragsteller vergeben werden.

### 8.3 Qualifizierungsstipendien

Qualifizierungsstipendien sind nicht geplant.

### 8.4 Mittel für Forschungsstudenten (studentische Hilfskräfte)

Forschungsstudenten soll in dem Graduiertenkolleg die Möglichkeit einer intensiven, zielgerichteten Einarbeitung in selbstständiges wissenschaftliches Arbeiten eröffnet werden. Dabei geht es nicht um die Anfertigung von Arbeiten zum Studienabschluss, sondern um das Wecken von Interessen und die Gewinnung von zukünftigen Doktoranden. Jährlich ist eine studentische Hilfskraft mit 5 T Euro geplant; die Mittel werden flexibel im Einvernehmen aller Antragsteller vergeben.

### 8.5 Finanzierung von Forschungssemestern

Die Finanzierung von Vertretungskosten ist nicht vorgesehen.

### 8.6 Sonstige Mittel

Die für die einzelnen Antragsteller beantragten Mittel sind summarisch jeweils im jährlichen Bedarf und insgesamt aufgeführt, durch Bemerkungen teilweise erklärt und unterhalb der Tabelle zusammengefasst worden:

Mittelart	2010 ab Januar*	2011*	2012*	2013*	2014 bis Juni*	Summe*
Verbrauchsmaterial und Geräte	200	200	200	200	100	900
Reisekosten	30	30	30	30	15	135
Gastwissenschaftler	28	28	28	28	14	126

Aufträge an Dritte, Dokumentationsdienste	4	4	4	4	2	18
Spezialliteratur und projektbezogene Software	5	5	5	5	2,5	22,5
Tagungen u. Workshops	10	10	10	10	5	45
Sprachkurse	2,5	2,5	2,5	2,5	1,25	11,25
Vermittlung v. Schlüsselqualifikationen	3,5	3,5	3,5	3,5	1,75	15,75
Publikationsmittel	4	4	4	4	2	18
Koordinationsmittel	15,5	15,5	15,5	15,5	7,75	69,75
<b>Summe*</b>	<b>302,5</b>	<b>302,5</b>	<b>302,5</b>	<b>302,5</b>	<b>151,25</b>	<b>1.361,25</b>

\*Angaben in T EURO

### Geräte und Verbrauchsmaterial:

Chemikalien, Glasgeräte, Referenzmaterialien, allg. analytisches Verbrauchsmaterial, mechanische und elektronische Komponenten, Leitungsmaterial, Gase, Gasgeräte etc.

Kleinere Geräte: Sensoren, Aktoren, Schnittstellenkarten, Kühler, Peltiersysteme etc. für die Entwicklung der Parallelreaktoren etc.

### Reisekosten pauschal:

für länger als 30 Tage dauernde Auslandsaufenthalte (siehe geplante Entsendung von Stipendiaten, wobei im Verlauf der Arbeit an der Dissertation jeder Stipendiat mindestens einmal im Ausland gewesen sein sollte) nach Auslandspauschalen der DFG sowie Reisen mit Flug- und Übernachtungskosten, Tagungsgebühren etc. ist ein Gesamtbetrag von 30 T Euro pro Jahr vorgesehen. Das ergibt pro Doktorand jährlich einen Betrag von ca. 1,66 T Euro.

### Tagungen:

Organisation kleinerer Tagungen und Workshops, als Beispiel kann das jährliche Symposium des GRK in Rostock genannt werden.

### Koordinationsmittel:

Koordinationskosten (15,5 T Euro) werden für das gesamte Graduiertenkolleg beantragt, die jeweils nach Bedarf z.B. zur Zahlung eines teilzeitbeschäftigten wissenschaftlichen Mitarbeiters oder zur Finanzierung von Schreibarbeiten verwendet werden.

### Kommunikations- und Medientraining:

Vermittlung spezieller Schlüsselqualifikationen.

### Sprachkurse:

Englisch (und in Sonderfällen Deutsch).

### Gastwissenschaftler

Die konkreten Planungen (siehe Punkt 5.) für **Gastwissenschaftler** ergeben jährlich 28 Monate mit insgesamt 28 T Euro Kosten.

## **9. Erklärungen**

### **9.1 Thematische Beziehung**

Zwischen dem Graduiertenkolleg besteht am Ort weder eine thematische Beziehung zu einem Sonderforschungsbereich oder noch zu einer Forschergruppe.

### **9.2 Anderweitige Einreichung des Antrages**

Ein Antrag auf Finanzierung dieses Graduiertenkollegs wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Sollte ein solcher Antrag gestellt werden, wird die Deutsche Forschungsgemeinschaft unverzüglich benachrichtigt.

### **9.3 Unterrichtung des DFG-Vertrauensdozenten**

Der Vertrauensdozent der Universität, Prof. Weiss (IfB), ist von der Antragstellung unterrichtet worden.

## **10. Verpflichtungen**

### **10.1 Allgemeine Verpflichtungen**

- Die Empfänger verpflichten sich, die Regeln guter wissenschaftlicher Praxis gemäß der Verwendungsrichtlinien der DFG für Sachbeihilfen (DFG-Vordrucke 2.01 bzw. 2.02) einzuhalten.
- Die bewilligten Mittel werden ausschließlich zur zielstrebigem Verwirklichung der im Antrag genannten Ziele des Graduiertenkollegs eingesetzt. Bei der Verwendung und Abrechnung werden die einschlägigen Richtlinien der DFG, insbesondere die Verwendungsrichtlinien für die Graduiertenkollegs (DFG-Vordruck 2.22) beachtet und Nachweise über die Verwendung der Fördermittel vorgelegt.
- Die Empfänger verpflichten sich, der DFG zu den im Bewilligungsschreiben angegebenen Terminen über die Entwicklung des Graduiertenkollegs zu berichten und an der jährlichen Datenerhebung zur Evaluation des Programms mitzuwirken.

Der Veröffentlichung der Antragsteller- und Kollegdaten in elektronischer Form wird zugestimmt.

### **10.2 Untersuchungen am Menschen**

Es werden keine Versuche am Menschen geplant oder durchgeführt.

### **10.3 Untersuchungen mit humanen embryonalen Stammzellen**

Es werden keine Versuche mit humanen embryonalen Stammzellen geplant oder durchgeführt.

### **10.4 Tierversuche**

Es werden keine Tierversuche geplant oder durchgeführt.

### **10.5 Gentechnologische Experimente**

Es werden keine gentechnologischen Experimente geplant oder durchgeführt.



## 11. Unterschriften



Prof. Dr. Uwe Rosenthal  
Sprecher des Graduiertenkollegs



Prof. Dr. Wolfgang Schareck  
Rektor der Universität Rostock