Schlussbericht – Teil I: Kurzbericht

Förderkennzeichen:	03ZU1205LB
Name Zuwendungsempfänger:	Johannes Gutenberg-Universität Mainz (JGU)
Vorhabenbezeichnung:	**E-SCOPE 2.0**
Laufzeit des Vorhabens:	01.04.2023 – 30.03.2024
Berichtszeitraum:	01.04.2023 – 30.03.2024

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung

Die Arbeiten der JGU im Rahmen von E-SCOPE2.0 zielen darauf ab, die Grundlage für die Etablierung kombinierter statistischer Optimierungsverfahren zu schaffen, wobei die statistische Versuchsplanung (DoE) und die Bayes'sche Optimierung (BO) im Mittelpunkt stehen. Anhand bekannter Modellreaktionen wird die Eignung der mittels DoE gewonnenen Daten für die Weiterverwendung zur Initiierung eines Bayes'schen Optimizers getestet. Im Rahmen dessen wird neben den kontinuierlichen Reaktionsparametern auch ein Fokus auf die datengestützte Auswahl des optimalen Leitsalzes gelegt. Dies kann entweder experimentell mittels BO untersucht werden oder ein Modell auf Basis der quantenmechanisch (QM) zugänglichen Kationeneigenschaften erarbeitet werden. Das Modell wird anschließend zur raschen Vorhersage geeigneter Leitsalze für sowohl hohe Reaktionsausbeuten als auch -selektivitäten in der Optimierung der Modellreaktionen eingesetzt.

2. Wissenschaftlich-technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Für die systematische Untersuchung elektrochemischer Reaktionen mittels reinem DoE hinsichtlich kontinuierlicher Reaktionsparameter gibt es in unserer Gruppe und auch in der Literatur bereits umfangreiche Vorarbeiten. Darüber hinaus wurde vor Projektbeginn mit *LABS* ein Open Source Softwaretool zur Steuerung von automatisierten Versuchsaufbauten für elektrochemische Reaktionen im Durchfluss entwickelt. Im Bereich der Modellreaktionen existiert in der Gruppe Waldvogel ein großer Datensatz für anodische dehydrierende Kupplungen, als auch für weitere Modellreaktionen, die als alternative Testsysteme dienen können.

3. Ablauf des Vorhabens

Das Vorhaben wurde in sechs Arbeitspakete (AP) gegliedert. Die JGU sollte im Berichtszeitraum in AP 4 eine tragende Rolle übernehmen sowie mit den gewonnenen Erkenntnissen zu AP 1–4 beitragen.

In AP4.1 sollen zunächst die Modellreaktionen hinsichtlich der Reaktionsparameter (kontinuierlich und kategorial) untersucht werden. Die mittels DoE (nur kontinuierliche Parameter) systematisch gewonnenen Daten sollen als Grundlage für die Anwendbarkeit der BO-gestützten Optimierung beider Parameterklassen dienen. Die gewonnenen Erfahrungen sollen in AP 4.2 genutzt werden, um eine virtuelle Karte des Leitsalzraumes zu erstellen, auf deren Grundlage Vorhersagen für die Auswahl des besten Leitsalzes getroffen werden sollen. Wenn ein rein experimenteller Ansatz nicht möglich ist, sollte die Modellierung auf der Grundlage der molekularen Eigenschaften der Leitsalze erfolgen.

4. Wesentliche Ergebnisse

Eine Mehrkomponentenreaktion mit gelöstem SO_2 zur Darstellung von 2,5-Dimethoxybenzolsulfonsäureester konnte als Modellreaktion etabliert werden. Dazu wurde der

bestehende automatisierte Screening-Aufbau stark erweitert und die Reaktion konnte erfolgreich von geteilten Batchzellen auf eine ungeteilte Durchflusszelle übertragen werden. Durch automatisierte Optimierung mittels DoE konnte die Ausbeute von 20 auf 67% gesteigert werden. Im Bereich der Leitsalzanalyse konnte ein auf Kationeneigenschaften (QM) basierendes Modell mittels Hauptkomponentenanalyse erstellt und mit verschiedenen Kathodenreaktionen verifiziert werden. Eine gute Vorhersagekraft des Modells zur Bestimmung geeigneter Leitsalze mit wenigen Reaktionen als Datenpunkte konnte in drei verschiedenen Vergleichsreaktionen gefunden werden.

5. Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

In E-SCOPE 2.0 arbeitete die JGU eng mit den beiden anderen Projektpartnern (KIT und ESY) zusammen. Neben dem initialen Kick-off Meeting wurde der Projektfortschritt mit den Kooperationspartnern im Rahmen eines alle zwei Wochen stattfindenden Jour Fixe (Online) besprochen. Diese Zusammenarbeit wird in der Fortführung des Projekts am MPI CEC weitergeführt.

Schlussbericht – Teil II: Darstellung der durchgeführten Arbeiten

Förderkennzeichen:	03ZU1205LB
Name Zuwendungsempfänger:	Johannes Gutenberg-Universität Mainz (JGU)
Vorhabenbezeichnung:	**E-SCOPE 2.0**
Laufzeit des Vorhabens:	01.04.2023 – 30.03.2024
Berichtszeitraum:	01.04.2023 – 30.03.2024

1. Kernziel des Vorhabens

Das Ziel von E-SCOPE 2.0 ist die Etablierung moderner Methoden im Screening elektrochemischer Reaktionen. Es soll eine Vorausschau auf die Anwendbarkeit von kombinierten Optimierungsansätzen wie statistischer Versuchsplanung gekoppelt mit Bayes'scher Optimierung (BO) bieten. Zur Steigerung der Effizienz des Screenings und der Güte hinsichtlich des kommutierten Versuchsfehlers in der Gewinnung von Datenpunkten sollen die Synthesen automatisiert durchgeführt werden. Die Etablierung von BO ebnet anschließend den Weg zur Integration von In-Line-Analytik, wodurch ein selbstoptimierendes Closed-Loop-System realisiert werden kann.

2. Übersicht über die Arbeitspakete

Optimierungsverfahren durch Mapping und Regressionsverfahren	**2023**									**2024**		
	04	05	06	07	08	09	10	11	12	01	02	03
4 **Optimierungsverfahren durch Mapping und Regressionsverfahren**	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	X	M1

3. Durchgeführte Arbeiten und Kernergebnisse im Vergleich zur ursprünglichen Vorhabensbeschreibung

Arbeitspaket 4: Optimierungsverfahren durch Mapping und Regressionsverfahren
AP 4.1: Erprobung mit Hilfe bekannter Modellreaktionen
In AP 4.1 wurde am Transfer und der Optimierung einer geteilten Elektrolyse in Topfzellen in eine ungeteilte Flusselektrolysezelle als neues Modellsystem für die Erprobung von Bayes'scher Optimierung (BO) gekoppelt mit DoE untersucht. Die Etablierung der anspruchsvolleren Mehrkomponentenreaktion führte zu einem höheren Erkenntnisgewinn als die ursprünglich geplante Phenolkupplung. Die hier gewonnenen Daten können zudem in E-SONATA verwendet werden.
AP 4.2: Erstellung einer virtuellen Elektrolyt-Karte
Da die experimentelle Untersuchung nicht ausreichende Daten zur strukturierten Optimierung geliefert hat, wurde eine virtuelle Elektrolyt-Karte auf Basis von in-silico generierten Daten erstellt. Ursprünglich sollten die Erfahrungen aus AP 4.1 für eine virtuelle Elektrolyt-Karte genutzt werden, welche die notwendigen Eigenschaften abbildet und für die Elektrosynthese vorhersagt. Dieser alternative Lösungsweg war im ursprünglichen Arbeitsplan als Risikovermeidungsstrategie bereits vorgeschlagen.

4. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises und Stellungnahme zur Notwendigkeit der geleisteten Projektarbeiten

Im Zuge des Umzugs wurde eine Kürzung der Zuwendung um 259.832,97 € beantragt, so dass der JGU 145.415,59 € zur Verfügung standen. Die folgende Tabelle zeigt die im Kürzungsantrag vom Januar angegeben Planzahlen bis zum 31.03.2024 und die Abweichung von diesen Zahlen.

Position	Kostenart	Ausgaben	Geplante Ausgaben bis 31.03.2024	Abweichung zum Plan
812	Beschäftigte E12-E15	61.216,98 €	59.398,15 €	-1.818,83 €
843	Sachausgaben	713,81	2.532,64 €	1.818,83 €
846	Dienstreisen	632,22 €	632,22 €	0,00 €
850	Investitionen	58.616,65 €	58.616,65 €	0,00 €
861	Gesamtausgaben	121.179,66 €	121.179,66 €	0,00 €
864	Bundesmittel	121.179,66 €	121.179,66 €	0,00 €
865	Projektpauschale	24.235,93 €	24.235,93 €	0,00 €
866	Bundesmittel zzgl. PP	145.415,59 €	145.415,59 €	0,00 €

Die im Kürzungsantrag vorgesehenen Personalkosten wurden aufgrund des im Tarifvertrag vorgegeben Inflationsausgleichs überschritten, diese Differenz konnte auch nicht mehr ausgeglichen werden, so dass der fehlende Betrag aus eigenen Mitteln bereitgestellt werden musste, um das Projektkonto auszugleichen. In der Belegliste ist die Umbuchung in Pos 843 ausgewiesen.

Von den zur Verfügung stehenden 12 VZÄ für das erste Projektjahr wurden nur 10,5 in Anspruch genommen, da der zweite Mitarbeiter erst drei Monate nach Projektbeginn eingestellt werden konnte.

Über Projektmittel wurde eine Stabsonde für das in der Forschungsgruppe bereits vorhandene ReactIR 702 der Firma Mettler Toledo beschafft, die eine direkte Prozesskontrolle durch kontinuierliche IR-Messung möglich macht. Diese Daten lassen sich aus der bereits vorhandenen Software in das Prozessleitsystem integrieren und automatisiert verwerten, so dass eine kontinuierliche Kontrolle des Reaktionsgeschehen möglich ist.

Um unterschiedliche Elektrolytzusammensetzungen während des Screenings realisieren zu können, mussten die Bestandteile zunächst in einem Reservoir zusammengeführt und dort homogenisiert werden. Die beschafften Rührplatten von IKA eigneten sich ganz besonders aufgrund ihrer Steuerbarkeit über eine Verbindungsschnittstelle zur Integration in einen automatisierten Prozessablauf.

Um Schlauchverbindungen im Flow-System dynamisch schalten zu können, wurden Mehrwege-Ventile mit steuerbarem Ventilantrieb benötigt. Die Ventile von Knauer haben sich zeichnen sich durch eine gute Chemikalienbeständigkeit in den erprobten Modellreaktionen aus.

Im Rahmen des Antrags wurden außerdem zwei peristaltische Pumpen und eine Dosierpumpe bewilligt. Stattdessen wurden in Absprache mit dem Projektträger unter Angabe von Gründen drei, für unsere Zwecke besser geeignete, Kolbenpumpen beschafft.

Um diese Beschaffungen bereits im ersten Jahr zu tätigen und den Projekterfolg nicht zu gefährden, erfolgte ein Antrag auf Erhöhung der kassenmäßigen Bereitstellung von 110.000 € auf 122.869,34 €, dem auch stattgegeben wurde.

5. Verwertbarkeit der Ergebnisse inkl. Planungen für die nähere Zukunft

Die Ergebnisse dienen als Grundlage für die weiterführenden Arbeiten am Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion, Mülheim (MPI CEC), und werden dort nach Weiterführung verwertet.

6. Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

#	Bekannt gewordene Arbeit	Autor	Folgen für das Projekt
	Automated self-optimization, intensification, and scale-up of photocatalysis in flow, **2024** *Science*, *383*, *eadj1817* DOI:10.1126/science.adj1817	Aidan Slattery et al.	**keine**
	Autonomous closed-loop mechanistic investigation of molecular electrochemistry via automation, Nat Commun **2024**, *15*, *2781*. DOI: 10.1038/s41467-024-47210-x	Sheng, H et al.	**keine**

7. Publikationen

#	Titel der Publikation (ggf. vorläufig)	Veröffentlicht in (ggf. geplant)	Veröffentlicht am (ggf. geplant)
1	Choice of the Right Supporting Electrolyte in Electrochemical Reductions: A Principal Component Analysis	JACS	24.05.2024
2	Automated Optimization of the Synthesis of Alkyl Arenesulfonates in an Undivided Electrochemical Flow Cell	ChemElectroChem (in finaler Revision; celc.202400360R1)	Eingereicht: 09.05.2024.