



Forschung an der Fakultät für Technische Chemie, Verfahrenstechnik und Biotechnologie: Radikale in Graz

Radicals in Graz

Radikale sind überall, inzwischen auch an der TU Graz! Zum 1. September 2003 wurde Georg Gescheidt als Professor für Theoretische und Physikalische Chemie an die TU Graz berufen.

Die Hauptinteressen seiner Forschung liegen auf dem Gebiet paramagnetischer (radikalischer) Systeme.

Wo kommen solche Systeme vor und was kann man damit anfangen?

Radikale oder Radikationen sind chemische Verbindungen mit ungepaarten Elektronen und treten in zahlreichen Gebieten der Chemie, Biochemie und Technik auf. Man findet sie als höchst reaktive Zwischenstufen in (bio)chemischen Reaktionen oder in molekularen Stromleitern und Magneten. Zahlreiche im Alltag verwendete Materialien basieren auf radikalischen Verfahren. Als Beispiel sei die Härtung von Lacken (Möbel, Autos, Ski) oder die Herstellung elektronischer Prints angeführt.

Übergangsmetallkomplexe mit paramagnetischen Metallionen wiederum finden Einsatz z.B. als Katalysatoren für stereoselektive Synthesen; diese werden insbesondere zur Herstellung von Pharmaka benötigt.

Was will man wissen?

1. Wie sehen die reaktiven Spezies, welche im Verlauf der Reaktionen gebildet werden, aus, d.h. welche Geometrie besitzen sie?
2. Wie schnell verlaufen diese Reaktionen?

Die Antworten auf diese Fragen liefern nicht nur einen Einblick in die Grundsätze chemischer Reaktivität sondern sind entscheidend für die Optimierung industrieller und chemischer Prozesse. Eine detaillierte Kenntnis von Reaktionssequenzen und Reaktionsmechanismen gibt Aufschluss darüber, welche strukturellen Parameter auf molekularer Ebene dafür verantwortlich sind, dass Reaktionen möglichst effizient ablaufen.

Die Interessen der Forschungsgruppe Gescheidt liegen derzeit auf den Gebieten der Photoinitiatoren für radikalische Polymerisation (Lacke, Prints, Drucktechnik) [1-5], Photodynamischer Therapie [6], stereoselektiven Katalyse und elektroaktiven organischen Verbindungen [7-9]. Zurzeit laufen Vorbereitungen auf dem Gebiet der Enzymdynamik.

Wie macht man das?

Die Eigenschaften paramagnetischer Systeme werden spezifisch mittels Methoden der (para)magnetischen Resonanz untersucht. Während EPR (Electron Paramagnetic Resonance) Spektroskopie sowie fortgeschrittene Techniken wie die Mehrfachresonanz ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance), TRIPLE (electron nuclear TRIPLE resonance) und EIE (ENDOR Induced EPR) vor allem Auskunft über die Geometrie und molekulare Dynamik geben, liefert der Einsatz von Verfahren wie TR-EPR (Time-Resolved EPR) oder CIDEP (Chemically Induced Dynamic Electron Polarization) Daten über Reaktionsgeschwindigkeiten. Solche kinetischen Daten erlangt man auch über eine von der magnetischen Kernresonanz abgeleitete Methode, nämlich CIDNP (Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization), die zugleich in der Lage ist Reaktionsprodukte zu analysieren, die mittels Radikalreaktionen gebildet werden. Die hier genannten Techniken repräsentieren den Stand der Technik, umfassen den Einsatz von Lasern und erfordern eigene instrumentelle Entwicklungen.

Trotz allen technologischen Aufwandes darf man nicht übersehen, dass chemische Reaktivität im Zentrum der Forschung von G. Ge-

scheidt steht. Die Kenntnis und Beherrschung zahlreicher chemischer, elektro-, photo- und biochemischer Methoden bildet die Basis der wissenschaftlichen Arbeiten. Darüber hinaus werden quantenmechanische Rechnungen auf problemangepasstem theoretischem Niveau durchgeführt, um die experimentell erreichten Ergebnisse theoretisch zu untermauern.

Ein Beispiel: Wie funktioniert die Härtung von Lacken mittels Photoinitiatoren?

In dem aufzutragenden Lack befinden sich die zu polymerisierenden Monomere, Bindemittel, Additive zur Einstellung der gewünschten Eigenschaften, Farbstoffe oder Pigmente und der Photoinitiator. (Abb. 1).

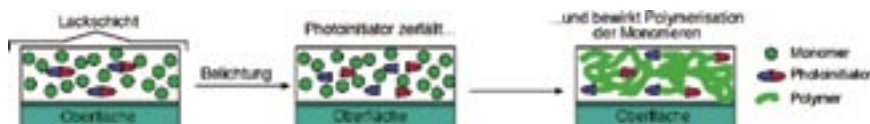


Abb. 1. Härtung mittels Photoinitiator

Die Bestrahlung mit Licht bewirkt die kontrollierte Spaltung des Photoinitiatormoleküls. Dabei entstehen sehr reaktive Molekülfragmente, sogenannte Radikale (Radikale (gezeigt als rote und blaue Bruchstücke in Abb. 1)). Diese Radikale initiieren eine Polymerisation indem sie mit einem Monomer reagieren. Nach dieser Startreaktion wächst ein Polymer. Die so gebildeten Polymerketten, die untereinander dreidimensional vernetzt sind, bilden die harte Schutzschicht. Für die Qualität der Beschichtung ist der Photoinitiator wesentlich verantwortlich. Der Initiator muss selektiv auf die verwendete Lichtquelle reagieren und die Belichtung zu einer möglichst quantitativen Spaltung des Initiatormoleküls führen, damit eine effiziente Polymerisation initiiert wird.

Wie stellt man auf molekularer Ebene fest, wie gut ein Photoinitiator ist?

Der Photoinitiator absorbiert das eingestrahelte Licht. Die so erhaltene Überschussenergie wird zur homolytischen Spaltung einer chemischen Bindung umgesetzt. An die so entstandenen Radikale addiert sich zunächst ein Monomermolekül (Startreaktion), anschließend weitere Monomere.

Diese entscheidenden Schritte der photoinitierten Polymerisation finden innerhalb weniger Nanosekunden (ca. 10^{-9} s) statt. Will man diese Schritte auf der entscheidenden Zeitskala – also zeitaufgelöst – untersuchen, muss man sich relativ aufwendiger Apparaturen bedienen. Zunächst benötigt man einen möglichst kurzen Lichtimpuls, der die Spaltung des Initiatormoleküls bewirkt. Dies wird am besten durch den Einsatz eines Lasers erreicht. Die durch den Laserpuls erzeugten Radikale müssen detektiert werden. Hier nimmt man die Elektronen-TR-EPR zur Hilfe. Diese Technik beruht darauf, dass Radikale im Magnetfeld spezifisch elektromagnetische Strahlung absorbieren. Eine solche Apparatur ist in Abb. 2 wiedergegeben. Abb. 3 zeigt ein typisches zeitaufgelöstes EPR Spektrum.

Untersuchungen an zahlreichen Photoinitiatorsystemen liefern Auskunft über ihre Struktur und Reaktivität. Der Vergleich zwischen experimentellen Daten und mittels theoretischer quantenmechanischer Rechnungen berechneten Größen führt zu Struktur-Wirkungsbeziehungen. Damit wird ein Beitrag zum Design neuer Photoinitiatoren geleistet.

Ein Kompetenzzentrum entsteht...

Zahlreiche Arbeitsgruppen an der Fakultät für Technische Chemie, Biotechnologie und Verfahrenstechnik an der TU Graz beschäftigen sich direkt oder indirekt mit der Chemie paramagnetischer Systeme.



Abb. 2. Zeitauflösendes EPR Spektrometers (TR-EPR).

Hier bietet die Kombination der von Prof. Gescheidt an die TU Graz gebrachten Methoden mit solchen, die bereits am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie vorhanden sind, ein außerordentlich breites und den modernstem Stand der Technik repräsentierendes Instrumentarium.

Neben den oben erwähnten Magnetresonanzmethoden steht folgendes zur Verfügung: Eine Synthese aus paramagnetischer Resonanz und Fluoreszenzspektroskopie stellt MARY (MAGnetic-field dependent Reaction Yield) dar. Zeitaufgelöste optische Spektroskopie (Laser)blitzlichtphotolyse und Photoleitfähigkeit liefern wichtige Informationen über Kinetik und Reaktivitätsmuster (Prof. Grampp). Instrumentelle Entwicklungen finden statt auf dem Gebiet optischer Spektroskopie: Miniaturisierte Geräte unter Ausnutzung modernster (Laser)diodentechnik führen zu neuen Einsatzgebieten für Modulations- und Fluoreszenzverfahren (Prof. Landgraf). Elektrochemische Techniken wie Cyclovoltammetrie, Photovoltammetrie runden die Spektroskopietechniken ab. Informationen über paramagnetische Eigenschaften von Festkörpern erhält man durch Suszeptibilitätsmessungen (Prof. Gatterer).

Hier ergeben sich Kooperationsmöglichkeiten auf zahlreichen Feldern der Naturwissenschaften, der (industriellen) Technologie und Medizin innerhalb der TU Graz im weltweit verzweigten Forschungsnetzwerk der Universitäten und mit Partnern aus der Industrie.

Es kann noch weiter gehen!

Der oben dargestellte Kompetenzumfang und die entsprechende apparative Ausstattung ist weltweit nur in einer Hand voll Institutionen zu finden. Um auch weiterhin den „state-of-the-art“ zu repräsentieren, werden in der nächsten Zeit Ergänzungen notwendig sein. Während in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte auf dem Gebiet zur Erforschung der Geometrie und Konnektivität von z. B. Enzymen, DNA und anderen (Bio)katalysatoren gemacht wurden, bleibt die Frage nach der Funktionalität solcher Systeme immer noch offen. Hier kann insbesondere die paramagnetische Resonanz zur Aufklärung wesentlich beitragen. Dieser Beitrag kann nur dann effizient geleistet werden, wenn auch neueste Entwicklungen wie FT-EPR und, entsprechend der NMR, die Hochfeldtechnik zum Einsatz kommen.

- [1] G. Gescheidt, D. Neshchadin, G. Rist, A. Borer, K. Dietliker, K. Misteli, Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, 5, 1071.
- [2] D. Neshchadin, I. Gatlik, G. Rist, N. J. Turro, G. Gescheidt, J.-L.

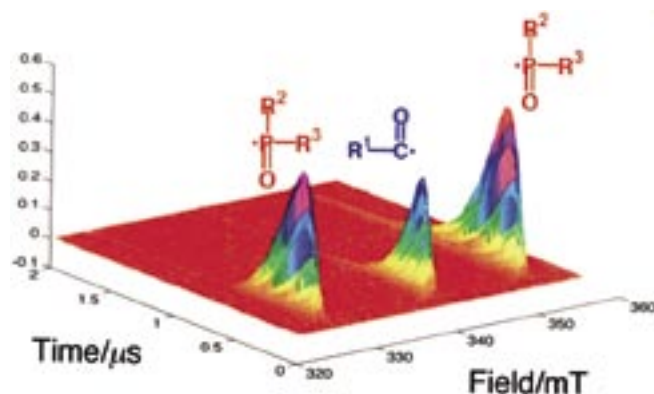


Abb. 3. Dreidimensionales TR-EPR Spektrum nach Belichtung eines Acylphosphin-Photoinitiators.

Birbaum, K. Dietliker, J.-P. Wolf, Radtec Europe Proceedings 2001, 711.

- [3] I. Gatlik, P. Rzadek, G. Gescheidt, G. Rist, B. Hellrung, J. Wirz, K. Dietliker, G. Hug, M. Kunz, J.-P. Wolf, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 8332.
- [4] M. Spichty, N. J. Turro, G. Rist, J.-L. Birbaum, K. Dietliker, J.-P. Wolf, G. Gescheidt, J. Photochem. Photobiol. A 2001, 142, 209.
- [5] M. Spichty, B. Giese, A. Matsumoto, H. Fischer, G. Gescheidt, Macromolecules 2001, 34, 723.
- [6] S. Rahimpour, C. Palivan, F. Barbosa, I. Bilkis, Y. Koch, L. Weiner, M. Fridkin, Y. Mazur, G. Gescheidt, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 1376..
- [7] C. Bolm, M. Martin, G. Gescheidt, C. Palivan, D. Neshchadin, H. Bertagnolli, M. Feth, A. Schweiger, G. Mitrikas, J. Harmer, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 6222.
- [8] E. Beer, J. Daub, C. Palivan, G. Gescheidt, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 2002, 1605.
- [9] B. Grossmann, J. Heinze, T. Moll, C. Palivan, S. Ivan, G. Gescheidt, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 4669.

Radicals in Graz

Radicals are everywhere, now even at Graz University of Technology!

In the research group of Georg Gescheidt, the properties of radicals, radical ions and paramagnetic metal complexes are investigated. These species are decisive for the functionality of enzymes, technological processes, chemical reactions and molecular based materials. Therefore the knowledge about the structure of such (mostly short-lived) paramagnetic stages of matter is not only of importance in terms of their activity but also for the optimization of technological processes. The state-of-the-art methods to specifically gain insight into these structures are based on magnetic resonance and include EPR (Electron Paramagnetic Resonance), CIDNP (Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization), advanced multiresonance, time-resolved techniques and their combinations with, e.g., electrochemical and photochemical methodology. Significantly, a detailed knowledge of chemical reactivity is necessary to generate the reactive species.

A short example of our work on photoinitiators for radical polymerizations for coatings is given. It involves the use of time-resolved EPR (Figures 1-3).

The methods introduced here together with the knowledge already present at Graz University of Technology is an excellent basis for co-operations in various fields within our University and the worldwide research network industrial partners.



Vertragsprof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Horst Bischof
Institut für Maschinelles Sehen und Darstellen
E-Mail: bischof@icg.tu-graz.ac.at
Tel: 0316 873 5014



Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Karl-Christian Posch
Institut für Angewandte Informationsverarbeitung und
Kommunikationstechnologie
E-Mail: Karl.Posch@iaik.tugraz.at
Tel: 0316 873 5517



Vertragsprof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Wotawa
Institut für Softwaretechnologie
E-Mail: wotawa@ist.tugraz.at
Tel: 0316 873 5724

Forschung an der Fakultät für Informatik *Research at the Computer Science Faculty*

Die Forschungsaktivitäten der jungen Fakultät für Informatik sind vielfältig und reichen von Projekten im Bereich der graphischen Datenverarbeitung und Multimedia hin zu Arbeiten im Bereich der Künstlichen Intelligenz und Neuronalen Netze. Exemplarisch werden drei angewandte Forschungsgebiete an der Fakultät näher vorgestellt (für eine Zusammenstellung aller Forschungsaktivitäten sei auf <http://www.informatik.tugraz.at> verwiesen).

Das erste Forschungsgebiet beschäftigt sich mit Anwendungen der Bildverarbeitung im medizinischen Bereich und wird von Horst Bischof vom Institut für Maschinelles Sehen und Darstellen betreut. Das zweite Projekt beschäftigt sich mit dem Einbruch in Smart Devices. Für weitere Auskünfte steht Karl-Christian Posch vom Institut für Angewandte Informationsverarbeitung und Kommunikationstechnologie zur Verfügung. Das dritte vorgestellte Forschungsgebiet beschäftigt sich mit Werkzeugen zur Verbesserung der Qualität in der Softwareentwicklung und wird von Franz Wotawa vom Institut für Softwaretechnologie betreut.

Angewandte Informatik in der Medizinischen Bildverarbeitung

Basierend auf dem Erfolg mit dem virtuellen Leberplanungssystem (siehe Abb.1), das heuer den Matrix Preis am Europäischen Radiologenkongress gewonnen hat, konnten das Institut für Maschinelles Sehen und Darstellen (ICG) im letzten halben Jahr drei neue medizinische Bildverarbeitungsprojekte starten. Das erste Projekt, das vom FWF finanziert wird, beschäftigt sich als Nachfolgeprojekt Leberplanungssystem mit dem Bereich der Beurteilung von medizinischen Daten. Die detaillierte Planung von Leberoperationen erfordert die Beurteilung der (Patho-)Anatomie und regionale Verteilung der

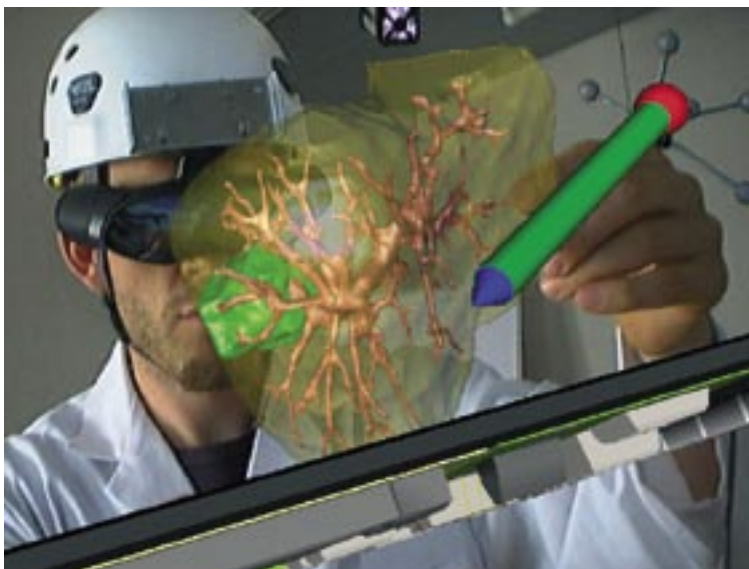


Abb. 1: Virtuelle Leberoperationsplanung mit dem Augmented Reality System am ICG.

hepatischen Funktionen. Das Ziel dieses Forschungsprojektes ist es, eine Methode zu entwickeln, die die zusätzliche Verwendung von Leberaufnahmen im virtuellen Leberoperationsplanungssystem,

ermöglicht. Im Vordergrund der Entwicklung stehen neben der Weiterentwicklung des Augmented Reality Systems neue Methoden zur Datenfusion. Ein zweites, ebenfalls vom FWF gefördertes Projekt, beschäftigt sich mit einer vollständig automatischen Methode zur Quantifizierung des Verlaufes der Rheumatoiden Arthritis basierend auf Röntgenaufnahmen. Diese Krankheit ist eine chronische Krankheit, die zu schmerzhaften Entzündungen der Gelenke führt. Die Folge sind schwere Gelenksschäden, die zu körperlicher Behinderung führen. Die Krankheit ist relativ häufig, sie ist für ca. 17 % aller Behinderungen von Personen die älter als 15 Jahre sind, verantwortlich. Der Schwerpunkt der Entwicklungen in diesem Bereich wird auf robusten Segmentierungsverfahren und der Reduktion von Trainingsdaten liegen. Dieses Projekt wird gemeinsam mit dem AKH Wien durchgeführt. Das dritte von der Firma Siemens (Bereiche PSE Graz und MED Erlangen) geförderte Projekt ist die Fusion von 3D Daten (CT) von Organen (insbesondere der Lunge) zum Thema. Im Rahmen dieses Projektes werden eine Reihe neuer Methoden für das noch weitgehend ungelöste Problem der nicht-rigidem Registrierung entwickelt. Durch diese Entwicklungen soll einerseits die Fusion von anatomischen und funktionalen Datenquellen sowie die Reduktion von Atmungsartefakten ermöglicht werden. In weiterer Folge können die Methoden zum besseren Verständnis der Physiologie der Atmung und Radiotherapieplanung herangezogen werden.

Links:

<http://liverplanner.icg.tu-graz.ac.at/>

<http://www.prip.tuwien.ac.at/Research/AAMIR/>

Über den routinemäßigen Einbruch in Smart Devices

Smart Devices stellen derzeit eine der interessantesten Herausforderungen aus sicherheitstechnischer Sicht dar. Darunter fallen nicht nur Chipkarten, sondern in zunehmenden Maße RFID-Tags (Radio Frequency Identification Chips oder auch Smart Wireless Devices genannt). Am Institut für Angewandte Informationsverarbeitung und Kommunikationstechnologie (IAIK) arbeitet man im Rahmen von zwei Europäischen Projekten (IST innerhalb von FP6) und drei nationalen Projekten (FIT-IT und FWF) intensiv an diesem Thema. In einem international angesehenen Labor werden am IAIK Chipkarten einem Intensivtest hinsichtlich ihrer Resistenz gegenüber so genannten Seitenkanal-Attacken unterzogen. Bei diesen Attacken wird der Energieverbrauch oder auch das abgestrahlte elektromagnetische Feld während des Betriebs von Smart Devices herangezogen, um den im Chip gespeicherten geheimen kryptografischen Schlüssel zumeist unberechtigt zu ermitteln. Das in diesem Labor vorhandene Knowhow dient vor allem auch dazu, geeignete Gegenmaßnahmen beim Entwurf von Chipkarten und Smart Devices zu entwickeln. Das IAIK wurde nicht zuletzt auf Grund der Resultate in diesem Labor eingeladen, als Partner im „European Network of Excellence in Cryptological Research“ die Forschung im Bereich Hardware-Sicherheit maßgeblich mitzubestimmen. Das IAIK ist zudem wissenschaftlicher Leiter des europäischen IST-Projektes SCARD (Side Channel Analysis Resistant Design Flow), in welchem neue Entwurfsmethoden für den sicheren Entwurf von Smart Devices untersucht werden. Der wichtigste Industriepartner in diesem Projekt ist Infineon Technologies. RFID-Tags sind derzeit ein noch „heißeres“ Thema als Chipkarten.