

Jahrbuch der  
Heinrich-Heine-Universität  
Düsseldorf

*Heinrich Heine*  
HEINRICH HEINE  
UNIVERSITÄT  
DÜSSELDORF

2005/2006

*Heinrich Heine*



**Jahrbuch der  
Heinrich-Heine-Universität  
Düsseldorf  
2005/2006**



**Jahrbuch der  
Heinrich-Heine-Universität  
Düsseldorf  
2005/2006**

**Herausgegeben vom Rektor  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf  
Univ.-Prof. Dr. Dr. Alfons Labisch**

**Konzeption und Redaktion:  
em. Univ.-Prof. Dr. Hans Süßmuth**

© Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2006  
Einbandgestaltung: Wiedemeier & Martin, Düsseldorf  
Titelbild: Schloss Mickeln, Tagungszentrum der Universität  
Redaktionsassistentz: Georg Stüttgen  
Beratung: Friedrich-K. Unterweg  
Satz: Friedhelm Sowa, L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X  
Herstellung: WAZ-Druck GmbH & Co. KG, Duisburg  
Gesetzt aus der Adobe Times  
ISBN 3-9808514-4-3

## Inhalt

<b>Vorwort des Rektors</b> .....	11
<b>Gedenken</b> .....	15
<b>Rektorat</b> .....	17
ALFONS LABISCH (Rektor)	
Die Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf ist eine Forschungsuniversität ..	19
HILDEGARD HAMMER	
Der Bologna-Prozess – Chancen und Schwächen einer erzwungenen Studienreform .....	29
CHRISTOPH AUF DER HORST	
Das Studium Universale der Heinrich-Heine-Universität zwischen „akademeia“ und „universitas“ .....	41
<b>40 Jahre Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf</b>	
HERMANN LÜBBE	
Universitätsjubiläen oder die Selbsthistorisierung der Wissenschaften .....	53
<b>Medizinische Fakultät</b>	
<i>Dekanat</i> .....	65
<i>Neu berufene Professorinnen und Professoren</i> .....	69
WOLFGANG H. M. RAAB (Dekan) und SIBYLLE SOBOLL	
Forschung und Lehre in der Medizinischen Fakultät .....	73
JÜRGEN SCHRADER	
Systembiologie – Neue Perspektiven für die Medizin? .....	79
ORTWIN ADAMS und HARTMUT HENGEL	
Husten, Schnupfen, Heiserkeit – Über alte und neue Respirationstraktviren .....	85
WILFRIED BUDACH und EDWIN BÖLKE	
Strahlende Zukunft – Radioonkologie 2010 .....	103
HILDEGARD GRASS und STEFANIE RITZ-TIMME	
Frauen- und Geschlechterforschung, Gewaltopfer und Rechtsmedizin .....	107
GESINE KÖGLER und PETER WERNET	
Die José Carreras Stammzellbank Düsseldorf – Entwicklung, klinische Ergebnisse und Perspektiven .....	119

NIKOLAS HENDRIK STOECKLEIN und WOLFRAM TRUDO KNOEFEL Disseminierte Tumorzellen bei gastrointestinalen Karzinomen – Molekular- genetische Analyse der relevanten Tumorzellen zum Aufsuchen therapeu- tischer Zielstrukturen für effektive adjuvante Therapien .....	137
---	-----

### **Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät**

<i>Dekanat</i> .....	151
----------------------	-----

<i>Neu berufene Professorinnen und Professoren</i> .....	153
--	-----

PETER WESTHOFF (Dekan)

Die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät – Der Weg im Jahr 2005 .....	159
--	-----

JÖRG BREITKREUTZ

Arzneizubereitungen für Kinder .....	161
--------------------------------------	-----

STEFAN U. EDELHAAF

Weiche Materie – Treffpunkt von Physik, Chemie und Biologie .....	173
---	-----

THOMAS HEINZEL

Nanoelektronik und mesoskopischer Transport .....	185
---	-----

MICHAEL LEUSCHEL und JENS BENDISPOSTO

Das ProB-Werkzeug zur Validierung formaler Softwaremodelle .....	199
--	-----

CHRISTINE R. ROSE

Doppelt hält besser – Elektrische und chemische Signalgebung in Gehirnzellen .....	209
---	-----

### **Philosophische Fakultät**

<i>Dekanat</i> .....	227
----------------------	-----

<i>Neu berufene Professorinnen und Professoren</i> .....	229
--	-----

BERND WITTE (Dekan)

Die Philosophische Fakultät auf dem Weg in die entgrenzte Wissensgesellschaft .....	231
--	-----

ANDREA VON HÜLSEN-ESCH, WILHELM G. BUSSE und

CHRISTOPH KANN

Das Forschungsinstitut für Mittelalter und Renaissance .....	237
--	-----

SABINE KROPP

Institutionenbildung in postsowjetischen Ländern – Entwurf eines Analysekonzepts .....	245
---	-----

KARL-HEINZ REUBAND

Teilhabe der Bürger an der „Hochkultur“ – Die Nutzung kultureller Infrastruktur und ihre sozialen Determinanten .....	263
--	-----



SHINGO SHIMADA	
Wozu „Modernes Japan“? Zur Konzeptualisierung des Lehrstuhls „Modernes Japan II mit sozialwissenschaftlichem Schwerpunkt“ .....	285
<b>Wirtschaftswissenschaftliche Fakultät</b>	
<i>Dekanat</i> .....	293
CHRISTOPH J. BÖRNER (Dekan)	
Bachelor und Master in der Betriebswirtschaftslehre – Der Düsseldorfer Ansatz .....	295
HEINZ-DIETER SMEETS und H. JÖRG THIEME	
Demographische Entwicklung und Globalisierung – Ökonomische Konsequenzen .....	311
HORST DEGEN und PETER LORSCHIED	
„Euro = Teuro“ – Lässt sich diese Gleichung statistisch belegen? .....	329
BERND GÜNTER und LUDGER ROLFES	
Wenn Kunden lästig werden – Kundenbewertung und Umgang mit unprofitablen Kundenbeziehungen durch Unternehmen .....	345
BERND GÜNTER	
Über den Tellerrand hinaus – „Studium laterale“ .....	359
<b>Juristische Fakultät</b>	
<i>Dekanat</i> .....	367
HORST SCHLEHOFER (Dekan)	
Das Bachelor-Master-System – Ein Modell für die Juristenausbildung? .....	369
ANDREAS FEUERBORN	
Der integrierte deutsch-französische Studiengang der Juristischen Fakultäten der Université de Cergy-Pontoise und der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf .....	379
ULF PALLME KÖNIG	
Die rechtliche Einordnung der Kooperationsvereinbarung zwischen Uni- versität und Universitätsklinikum nach nordrhein-westfälischem Recht .....	387
<b>Gesellschaft von Freunden und Förderern der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf e.V.</b>	
GERT KAISER	
Die Freundesgesellschaft der Heinrich-Heine-Universität .....	401
OTHMAR KALTHOFF	
Jahresbericht 2005 .....	405

## **Sonderforschungsbereiche der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

- CHRISTEL M. MARIAN und WILHELM STAHL  
 Der Sonderforschungsbereich 663  
 „Molekulare Antwort nach elektronischer Anregung“ ..... 409

## **Forscherguppen der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

- VICTORIA KOLB-BACHOFEN, MIRIAM CORTESE, JÖRG LIEBMANN,  
 SABINE KOCH und NICOLE FITZNER  
 Regulation der Entzündungsreaktion –  
 Eine wichtige Rolle für Stickstoffmonoxid ..... 421
- DIRK SCHUBERT und JOCHEN F. STAIGER  
 Die Analyse von „Was“ und „Wo“ in neuronalen Netzen  
 des primären somatosensorischen Kortex ..... 433

## **Graduiertenkollegs der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

- OSWALD WILLI  
 Das Graduiertenkolleg 1203  
 „Dynamik heißer Plasmen“ ..... 453
- AXEL GÖDECKE  
 Proteininteraktionen und -modifikationen im Herzen –  
 Das Graduiertenkolleg 1089 auf dem Weg  
 in das postgenomische Zeitalter ..... 459

## **Zentrale wissenschaftliche Einrichtungen der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

### *Humanwissenschaftlich-Medizinisches Forschungszentrum*

- DIETER BIRNBACHER  
 Das Humanwissenschaftlich-Medizinische Forschungszentrum  
 der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf ..... 475
- DIETER BIRNBACHER und LEONORE KOTTJE-BIRNBACHER  
 Ethische Fragen bei der Behandlung von Patienten  
 mit Persönlichkeitsstörungen ..... 477

## **Biotechnologie – Ein gemeinsamer Forschungsschwerpunkt der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf und des Forschungszentrums Jülich**

- KARL-ERICH JAEGER  
 Das Zentrum für Mikrobielle Biotechnologie ..... 491

CHRISTIAN LEGGEWIE, THOMAS DREPPER, THORSTEN EGGERT, WERNER HUMMEL, MARTINA POHL, FRANK ROSENAU und KARL-ERICH JAEGER Molekulare Enzymtechnologie – Vom Gen zum industriellen Biokatalysator .....	501
--	-----

JÖRG PIETRUSZKA, ANJA C. M. RIECHE, NIKLAS SCHÖNE und THORSTEN WILHELM Naturstoffchemie – Ein herausforderndes Puzzlespiel .....	519
--	-----

### **Institute an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

#### *Institut für umweltmedizinische Forschung*

JEAN KRUTMANN Das Institut für umweltmedizinische Forschung an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf gGmbH .....	535
--	-----

#### **Institute in Zusammenarbeit mit der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

##### *Düsseldorfer Institut für Dienstleistungs-Management*

WINFRIED HAMEL Das Düsseldorfer Institut für Dienstleistungs-Management – Eine virtuelle Forschungseinrichtung .....	561
--	-----

##### *Institut für Internationale Kommunikation*

CHRISTINE SCHWARZER und MATTHIAS JUNG Universitätsnah wirtschaften – Das Institut für Internationale Kommunikation in Zusammenarbeit mit der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf e.V. ....	573
---	-----

#### **Zentrale Einrichtungen der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

##### *Universitäts- und Landesbibliothek*

IRMGARD SIEBERT und CAROLA SPIES Aufbruch in die Zukunft – Der 94. Deutsche Bibliothekartag in Düsseldorf .....	589
---	-----

##### *Universitätsrechenzentrum*

STEPHAN OLBRICH, NILS JENSEN und GABRIEL GAUS EVITA – Effiziente Methoden zur Visualisierung in tele-immersiven Anwendungen .....	607
---	-----



# **CHRISTEL M. MARIAN und WILHELM STAHL**

## **Der Sonderforschungsbereich 663 „Molekulare Antwort nach elektronischer Anregung“**

Der Sonderforschungsbereich (SFB) 663 „Molekulare Antwort nach elektronischer Anregung“ nahm seine Arbeit im Juli 2005 auf. Dementsprechend soll hier vornehmlich über Ziele und Perspektiven des SFB berichtet werden. Des Weiteren wird das innovative Forschungspotenzial des SFB beleuchtet und ein Überblick über die breite Palette von Methoden gegeben, die den Projektgruppen zur Verfügung stehen.

### **Organisation**

Der SFB 663 wird an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät (mit den Wissenschaftlichen Einrichtungen Chemie und Biologie) und der Medizinischen Fakultät (mit dem Institut für Biochemie und Molekularbiologie) getragen. Verstärkt wird der Forschungsverbund durch die Beteiligung des Max-Planck-Instituts für Bioanorganische Chemie, des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung (beide in Mülheim an der Ruhr) sowie des Instituts für Biologische Informationsverarbeitung (IBI-2) am Forschungszentrum Jülich. Die Sprecherin des SFB 663 ist Univ.-Prof. Dr. Christel Marian (Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie), Stellvertretender Sprecher ist Univ.-Prof. Dr. Wilhelm Stahl (Institut für Biochemie und Molekularbiologie).

Ein besonderes Merkmal unseres Forschungsverbunds ist seine Interdisziplinarität. Ihm gehören Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler der Theoretischen und Physikalischen Chemie, der Organischen und Makromolekularen Chemie, der Biochemie, der Biophysik und der Molekularbiologie an: PD Dr. Timo Fleig (Projekt C3), Prof. Dr. Wolfgang Gärtner (Projekt B3), PD Dr. Markus Gerhards (Projekt A3), Univ.-Prof. Dr. Joachim Heberle (Projekt B3), Prof. Dr. Alfred Holzwarth (Projekt B2), Prof. Dr. Peter Jahns (Projekt B2), Univ.-Prof. Dr. Karl Kleineremanns (Projekt A4), Dr. Ralf Kühnemuth (Projekt B4), Prof. Dr. Wolfgang Lubitz (Projekt A7), Univ.-Prof. Dr. Christel Marian (Projekt C1), Univ.-Prof. Dr. Hans-Dieter Martin (Projekt B1), Univ.-Prof. Dr. Frank Neese (Projekt C2), Univ.-Prof. Dr. Helmut Ritter (Projekt B4), PD Dr. Klaus Schaper (Projekte A8 und B6), PD Dr. Michael Schmitt (Projekt A2), Univ.-Prof. Dr. Claus Seidel (Projekte A8 und B4), Univ.-Prof. Dr. Wilhelm Stahl (Projekt B1), Univ.-Prof. Dr. Claudia Staudt (Projekt B5), Prof. Dr. Walter Thiel (Projekt C4), Univ.-Prof. Dr. Rainer Weinkauff (Projekt A1). Die Forschungsaktivitäten der Arbeitsgruppen spannen einen Bogen von der Chemie über die Biologie bis hin zur Medizin.

Die Interdisziplinarität des SFB bietet großartige Chancen, die breit gefächerten Expertisen der Arbeitsgruppen für Synergien zu nutzen. Aufgrund der hochgradigen Spezialisierung von international konkurrenzfähiger Forschung erfordert sie auch besondere Maßnahmen im Bereich der Wissenskommunikation. Um den beteiligten Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern zu ermöglichen, die Wissenschaftssprache anderer Disziplinen zumindest in Grundzügen zu erlernen, haben wir zusätzlich zu den vierzehntägigen SFB-Kolloquien, in denen externe Gäste vortragen, ein SFB-Seminar eingerichtet, in dem Doktorandinnen und Doktoranden aus allen Projektgruppen im Wechsel ihre Forschungskonzepte vorstellen und Fortschrittsberichte geben. Das SFB-Seminar findet an zwei Nachmittagen im Semester unter Beteiligung aller Projektleiterinnen und -leiter statt. Zur Vorbereitung auf internationale Konferenzen werden Vorträge und Diskussion in englischer Sprache gehalten.

## Forschungsziele und Perspektiven

Im Fokus des SFB 663 stehen die mechanistischen Grundlagen dreier Phänomene: *Photostabilität*, *Photoprotektion* und *Photoreaktivität*. Ziel ist es, die hierbei auftretenden intra- und intermolekularen Prozesse detailliert aufzuklären und insbesondere die elektronischen Zwischenzustände der Reaktionspfade zu analysieren. Nur ein grundlegendes Verständnis der diesen Prozessen zugrunde liegenden Mechanismen ermöglicht es langfristig, gezielt neue, verbesserte photoaktive Substanzen zu entwickeln.

Photostabile Substanzen zeichnen sich durch effiziente Selbstschutzmechanismen aus: Ihre elektronisch angeregten Zustände werden über schnelle Relaxationswege in den elektronischen Grundzustand überführt, so dass langlebige, reaktive Anregungszustände, die zur Zerstörung des Moleküls führen könnten, nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit besetzt werden. Substanzen, die selbst nicht ausreichend photostabil sind, benötigen zur Stabilisierung bei Lichtexposition einen externen Schutz. In biologischen Systemen dienen bestimmte Substanzklassen wie Carotinoide als solche Photoprotektoren. Sie sind selbst photostabil und löschen langlebige, reaktive Anregungszustände anderer Moleküle durch Energieübertragungsprozesse. Eine elektronische Anregung kann aber auch gezielt eingesetzt werden, um chemische Reaktionen zu initiieren, die thermisch nicht freiwillig ablaufen. Die photochemische Reaktivität chromophorer Gruppen wird entscheidend durch ihre molekulare Umgebung bestimmt. Dies wird besonders deutlich, wenn das Chromophor in eine komplexe, heterogene Umgebung eingebunden ist, wie sie ein Protein darstellt.

Die Photostabilität einer Substanz, ihre Reaktivität im elektronisch angeregten Zustand, ihre photoprotektiven Eigenschaften sowie die Umwandlung der photonischen Anregung in andere Energieformen sind für viele wissenschaftliche Fachgebiete von zentraler Bedeutung. Innerhalb des SFB spannt sich der Bogen von photochemischen Themen (photolabile Schutzgruppen, photostabile Farbstoffe, photosteuerbare Katalysatoren) über biologisch-medizinische Fragestellungen (endogener Sonnenschutz, Photoprotektion des Chlorophylls bei der Photosynthese, Wechselwirkung von DNA-Basen und aromatischen Aminosäuren mit UV-Licht) bis hin zu materialwissenschaftlichen Aspekten (photovernetzbar Membranen, optische Kraftsensoren für Polymere, biosensorische, biomimetische Systeme).

In der ersten Förderperiode steht die Analyse der elektronischen und geometrischen Strukturen der Chromophore, der Energien und Kopplungen der Zustände sowie ihrer magnetischen Eigenschaften im Vordergrund. So ist ein direkter Vergleich von theoretischen Berechnungen und spektroskopischen Daten möglich. Dieser Ansatz soll ergänzt werden durch eine Variation der vorgegebenen Chromophorleitstrukturen, die mittels gut etablierter präparativer Methoden möglich ist. Hierbei dienen die bisher gewonnenen Kenntnisse über Veränderungen der elektronischen Eigenschaften (Veränderung der Absorptionsmaxima und -querschnitte, der Fluoreszenzeigenschaften usw.) als Vorgaben.

Wir wollen uns zunächst auf definierte Umgebungen unterschiedlichen Komplexitätsgrads konzentrieren. Die Untersuchungen umfassen Studien in der Gasphase bei ultrakalten Bedingungen sowie in glasartigen Matrizen und Lösungen, Modellmembranen, kleinen Peptiden und Polymeren bei Raumtemperatur. Im biomedizinischen Bereich wird das Verhalten der Chromophore in ganzen Zellen oder Zellverbänden untersucht.

Im Hinblick auf chemische, materialwissenschaftliche und biologisch-medizinische Fragestellungen stellt die Synthese neuer oder verbesserter Substanzen ein wesentliches Forschungsziel dar. Mittelfristig wird dabei angestrebt, den empirischen Ansatz durch gezielte Vorgehensweisen zu ersetzen, um

- a) photoprotektive Mikronährstoffe für Menschen und Pflanzen zu entwickeln,
- b) bichromophore Fluoreszenzfarbstoffe maßzuschneidern, die eine erhöhte Photostabilität aufweisen,
- c) die gezielte Freisetzung pharmazeutischer Stoffe zu verbessern, z. B. durch die Synthese neuer photolabiler Schutzgruppen (*caged compounds*) oder durch die Entwicklung von Depotsystemen mit photochemisch umschaltbaren Membranen,
- d) optische Kraftsensoren für Polymere zu entwickeln und
- e) durch gezielte Änderung der Kofaktorumgebung biosensorische, biomimetische Systeme zu optimieren.

Obwohl sich der SFB 663 in der ersten Förderperiode nicht schwerpunktmäßig der photodynamischen Therapie zuwendet, möchten wir langfristig grundlegende Erkenntnisse gewinnen, die es erlauben, eine neue Generation von Photosensibilisatoren zu entwickeln, um mit einer gezielten Substanzauswahl zu einer Verbesserung dieser modernen Therapieform beizutragen.

## **Konzept des Sonderforschungsbereichs**

Um eine detaillierte Aufklärung der Reaktionsabläufe photoinduzierter Prozesse in komplexen Systemen mit biochemischer, materialwissenschaftlicher und medizinischer Relevanz zu erreichen, hat der SFB 663 folgende Strategien gewählt:

1. enge Verzahnung von Experiment und Theorie;
2. Bündelung der Expertisen von mechanistisch orientierten und anwendungsbezogenen Forschungsgruppen aus Chemie, Biologie und Medizin, um eine synergetische Verstärkung zu erreichen;
3. Anwendung und Entwicklung komplementärer, möglichst exakter, hochempfindlicher Methoden für Systeme in elektronisch angeregten Zuständen;

4. Definition molekularer Modelle ausgehend von den komplexen Systemen, ihre Charakterisierung in unterschiedlichen Umgebungen sowie Formulierung und Validierung von Hypothesen zu Reaktionsmechanismen (siehe Abb. 1);
5. Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf komplexe Systeme und deren iterative Optimierung auf die gewünschten Eigenschaften hin.

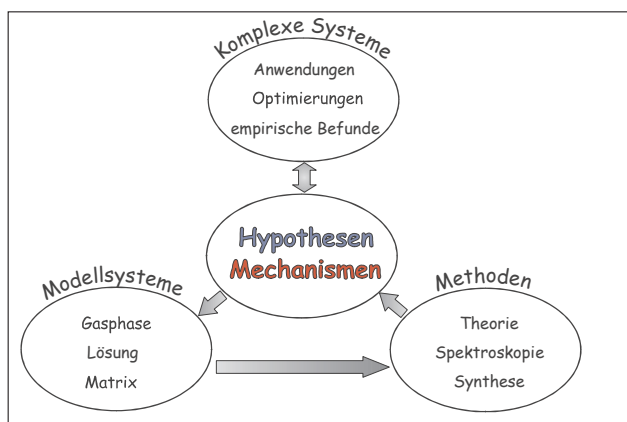


Abb. 1: Arbeitsweise des Sonderforschungsbereichs

Entsprechend dieses Konzepts gliedert sich der SFB in drei Teilbereiche:

- A *Photoinduzierte Prozesse in Modellsystemen*
- B *Photoinduzierte Prozesse in komplexen Systemen*
- C *Theoretische Modellierung*

Der grundlagenorientierte Projektbereich *A Photoinduzierte Prozesse in Modellsystemen* hat sich zum Ziel gesetzt, intra- und intermolekulare Deaktivierungsmechanismen und Reaktionsverläufe auf elektronisch angeregten Potenzialflächen experimentell unter möglichst gut definierten Bedingungen aufzuklären. Dazu ist es notwendig, an Modellsystemen die elektronischen Zustände herauszufiltern, die an der molekularen Antwort beteiligt sind. Um einen Ausgangspunkt zu schaffen, steht die Charakterisierung der intramolekularen Eigenschaften der Chromophore im Vordergrund. Die Brücke zum Projektbereich *B* wird geschlagen, indem wir schrittweise ein Verständnis von intermolekularen Effekten und Wechselwirkungen von elektronisch angeregten Chromophoren mit ihrer Umgebung aufbauen.

Im zweiten Projektbereich, *B Photoinduzierte Prozesse in komplexen Systemen*, reichen die komplexen Umgebungen von der Lösung über Grenzflächen und Lipidmembranen, Intrapolymer- und Intraproteinmatrizen bis hin zu ganzen Zellen. Wichtige Aspekte sind die Vororientierung von Reaktionspartnern, die Steuerung der lokalen Konzentration und Stöchiometrie sowie die Strukturierung der Matrixumgebung. Auf diese Weise wird eine Steuerung der Reaktivität erreicht und es werden spezifische Reaktionspfade eröffnet, die in freier Lösung unter Umständen nicht zugänglich sind.



Der Projektbereich *C Theoretische Modellierung* entwickelt Methoden zur besseren theoretischen Beschreibung von Molekülen auf elektronisch angeregten Born-Oppenheimer-Flächen und wendet diese sowie vorhandene etablierte Verfahren an, um die in den Projektbereichen *A* und *B* untersuchten Prozesse zu modellieren. Ein Schwerpunkt der Anwendungen ist die Vorhersage und Interpretation der elektronischen Spektren von Molekülen in der Gasphase und in Lösung. Einen weiteren Schwerpunkt der Anwendungen bildet die Aufklärung der Mechanismen photochemischer Reaktionen, wobei der Charakterisierung transienter Triplettzustände und den Mechanismen der Triplettübertragung und Triplettlöschung besondere Aufmerksamkeit gilt.

## **Methoden**

Durch das breit gefächerte Methodenspektrum und die Expertise der beteiligten Arbeitsgruppen existieren im SFB ideale Voraussetzungen dafür, das mechanistische Verständnis molekularer Prozesse nach Photoanregung einen entscheidenden Schritt nach vorne zu bringen und verbesserte photoaktive Substanzen zu entwickeln.

## **Theoretische Chemie und Computerchemie**

Verlässliche Methoden zur quantenchemischen Bestimmung von elektronisch angeregten Zuständen größerer organischer Moleküle existieren erst seit wenigen Jahren und befinden sich in einem Stadium ständiger Weiterentwicklung. Die Theoriegruppen an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf und den Max-Planck-Instituten in Mülheim bringen komplementäre Erfahrungen in den SFB ein. Ihre Expertise soll genutzt werden, um auf lange Sicht elektronisch angeregte Singulett- und Triplettzustände von Molekülen in Lösung oder einer Proteinmatrix zu charakterisieren. Da es sich vorwiegend um offenschalige Systeme handelt, spielen neben der energetischen Lage und der elektronischen Struktur die magnetischen Wechselwirkungen der Zustände eine besondere Rolle. Bei der Entwicklung von Methoden zur theoretischen Bestimmung dieser Effekte besitzen die Arbeitsgruppen Marian und Neese hohe Kompetenz. Zur Berücksichtigung von Umgebungseffekten im elektronischen Grundzustand sind QM/MM-Methoden hervorragend geeignet. An ihrer Entwicklung hatte die Arbeitsgruppe Thiel maßgeblichen Anteil. Die Erweiterung von QM/MM-Methoden auf elektronisch angeregte Zustände und ihre spinmagnetischen Wechselwirkungen ergibt sich aus einer engen Kooperation dieser Arbeitsgruppen und ist für den SFB essenziell. Die erfolgreiche Umsetzung dieses Ziels wird nicht nur die theoretische Behandlung von photophysikalischen und photochemischen Fragestellungen vorantreiben, sondern auch eine Vielzahl weiterer Anwendungen ermöglichen, z. B. im Bereich der Biokatalyse.

## **Spektroskopie isolierter Moleküle und Komplexe**

Die Experimente an isolierten Systemen schlagen die Brücke von der Theorie zu den komplexen Systemen. Die Untersuchungen erfolgen mit Fluoreszenzspektroskopie, Doppelresonanzmethoden, Massenspektroskopie und Photoelektronenspektroskopie sowie der Kopplung dieser Methoden. Das Institut für Physikalische Chemie ist ein Zentrum für hoch und höchst aufgelöste Molekularstrahlspektroskopie an neutralen und ionischen Mo-

lekülen sowie Molekülaggagaten (Kleinermanns, Schmitt, Gerhards). Die Kombination von Laserdesorption, IR-Spektroskopie, UV-Spektroskopie und Massenspektrometrie in einem Experiment liefert tautomerspezifische Information über elektronisch angeregte Zustände in Chromophorengemischen. Durch das Entfernen eines Elektrons aus dem Radikalanion werden die in neutralen Molekülen geltenden optischen Auswahlregeln unterlaufen: Singulett- und Triplettzustände werden mit vergleichbarer Wahrscheinlichkeit erreicht (Weinkauf). Dadurch ist es möglich, die Energien der Triplettzustände der SFB-relevanten Systeme exakt zu bestimmen.

### **Optische Spektroskopie in kondensierter Phase**

Die Palette der spektroskopischen Methoden wird durch die Arbeitsgruppe Seidel um die Einzelmolekül- und Ensemble-Fluoreszenzspektroskopie in Lösung und an Grenzflächen ergänzt. Die Kopplung der letztgenannten Methoden mit der atomaren Kraftmikroskopie ist das Arbeitsgebiet von Ralf Kühnemuth. Hoch zeitaufgelöste (Pikosekunden bis Sekunden) Fluoreszenzkorrelationspektroskopie zur Bestimmung von Triplettlebensdauern ist nur in der Arbeitsgruppe Seidel verfügbar. Die schnelle Kinetik der Primärprozesse nach Ein- oder Zweiphotonenanregung wird mit einer breiten Methodenvielfalt (Fluoreszenz-, transiente Absorptionsspektroskopie und Photonechomethoden) mit Femtosekunden-Zeitauflösung in der Arbeitsgruppe Holzwarth untersucht. Die Arbeitsgruppe Heberle kann als einzige Gruppe durch zeitaufgelöste FT-IR-Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion Photoprozesse in biologischen Systemen untersuchen. Des Weiteren wird als neue Methode die oberflächenverstärkte IR-Spektroskopie entwickelt.

### **EPR-Spektroskopie**

Durch den Einsatz hochempfindlicher gepulster/zeitaufgelöster EPR- und ENDOR-Techniken in verschiedenen Frequenzbändern mit Laseranregung (Zeitauflösung im Nanosekunden- bzw. Mikrosekundenbereich) können in der Arbeitsgruppe Lubitz elektronische Strukturdaten von Triplettzuständen gewonnen werden, die bisher nicht zugänglich waren, z. B. g-Tensoren, Hyperfein- und Kernquadrupolensoren von kurzlebigen Triplets in Modellen und auch direkt in biologischen Systemen. Diese Technik ist nur an wenigen Orten auf der Welt vorhanden und wird kaum für Triplettzustände eingesetzt. Sie ist auf alle im SFB untersuchten paramagnetischen Systeme mit ausreichender Lebensdauer anwendbar. Wichtig in diesem Zusammenhang sind die parallel geplante Berechnung der Wechselwirkungsparameter im Projektbereich C und die sich daraus ergebenden Strukturinformationen. Die geplanten Untersuchungen können wichtige Beiträge leisten, z. B. zu der noch sehr unvollständig verstandenen Thematik der Photoprotektion im Photosystem der oxygenen Photosynthese.

### **Präparative Methoden**

Die Arbeitsgruppen Martin und Schaper besitzen umfangreiche Erfahrungen bei der Synthese von Flavonoiden und Terpenoiden, die einen Schwerpunkt im SFB bilden. Auf dem Gebiet der Synthese von Carotinoiden gehört die Arbeitsgruppe Martin zu den führenden. Durch die bisherigen Arbeiten steht neben den natürlichen Substanzen auch eine Vielzahl

von synthetischen Derivaten und bifunktionellen Farbstoffen zur Verfügung. Bei Bedarf können neue Derivate basierend auf der vorhandenen Expertise maßgeschneidert werden. Zur Synthese von photolabilen Schutzgruppen existieren im Arbeitskreis Schaper maßgebliche Vorarbeiten. In der Arbeitsgruppe Gärtner gibt es weit reichende synthetische Erfahrungen auf dem Gebiet der Flavine. Auf der Basis einer automatisierten Peptidsynthese (*Peptide synthesizer Advanced ChemTech A348*) werden unter Verwendung der Fmoc-Methode gegenwärtig zwei Dissertationen angefertigt, die, basierend auf natürlich vorkommenden Sekundär- und Tertiärstrukturmotiven ausgewählter Proteine, die Einbindung von Liganden (Porphyrinsysteme) und die Erzeugung von  $[\text{FeS}]_4$ -Zentren in einer vorgegebenen Proteinumgebung zum Inhalt haben. Unter Normalbedingungen werden Peptide mit einer Länge von bis zu 40 Aminosäuren mit guten Ausbeuten dargestellt. Aufreinigung mittels eines präparativen HPLC-Systems und Identifizierung durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie werden routinemäßig angewandt. Die Arbeitsgruppe Ritter bringt umfangreiche Erfahrungen bei der Synthese und Charakterisierung von neuen Monomeren und funktionalisierten Polymeren ein. Darüber hinaus liegen dort ausgiebige Kenntnisse im Bereich von photosensiblen Polymeren vor. Die Expertise der Arbeitsgruppe Staudt erstreckt sich über die Durchführung polymeranaloger Reaktionen (insbesondere kovalente Vernetzung) hinaus auf die Modifizierung von Oberflächen. Im Arbeitskreis Stahl sind die Methoden zur Präparation von Liposomen unterschiedlicher Zusammensetzung und zur Analyse von Carotinoiden in komplexen Matrizen (Blut, Geweben usw.) etabliert. Des Weiteren sind Methoden zum Nachweis von Biomarkern oxidativer Schädigungen vorhanden. Die Gruppe verfügt über erhebliche Erfahrungen mit Zellkulturexperimenten und der Mikroinjektionstechnik (Farbstofftransferassay), die für die Bestimmung der Zell-Zell-Kommunikation über *Gap Junctions* notwendig ist. Peter Jahns und sein Arbeitskreis besitzen die Expertise zur Herstellung und Isolation (in nativer und rekombinanter Form) von Antennenproteinen des PSII mit variabler Carotinoidausstattung.

Um ein umfassendes Verständnis von molekularen Mechanismen in biologischen Systemen und komplexen Materialien zu erlangen, ist es notwendig, bestehende spektroskopische und theoretische Methoden fortzuentwickeln. Methodenentwicklung stellt besonders im Bereich der Theoretischen Chemie ein eigenständiges Ziel dar. Es wird angestrebt, quantenchemische Methoden zur Verfügung zu stellen, die eine vergleichbare Genauigkeit und Effizienz für elektronisch angeregte Zustände komplexer Systeme aufweisen wie heutige Methoden zur Berechnung von elektronischen Grundzuständen. Methodische Weiterentwicklungen sind ebenfalls im Bereich der experimentellen Spektroskopie notwendig, da wir darauf abzielen, alle im SFB bearbeiteten Chromophore mit einer möglichst umfassenden Methodenpalette zu untersuchen, um komplementäre Informationen zu gewinnen. Für einige Chromophore ist ein solch breit angelegtes Studium bereits heute durchführbar, wie im Folgenden an Hand der Carotinoide, die eine zentrale Rolle in unserem Forschungsprogramm einnehmen, erläutert werden soll.

### **Photoprotektive Wirkmechanismen von Carotinoiden: ein Fallbeispiel**

Carotinoide sind am Lichtsammelprozess der Photosynthese beteiligt, spielen aber auch eine wichtige Rolle beim Schutz der Pflanzen vor photooxidativen Schäden. Als Antioxidantien werden sie zudem zur Photoprotektion beim Menschen eingesetzt.

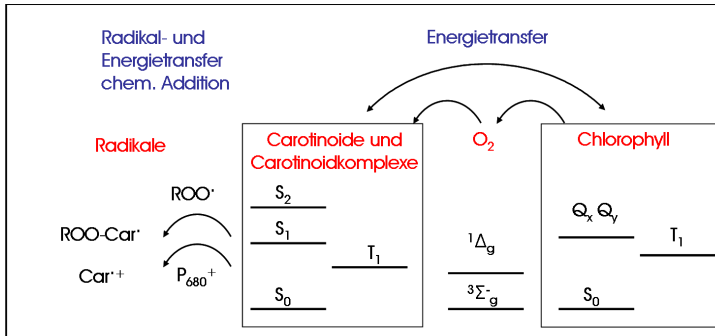


Abb. 2: Die Multifunktionalität der Carotinoide: Energietransfer, Singulett- und Triplettsauerstoffflöschung von Chlorophyll, Singulett- und Triplettsauerstoffflöschung

Basis für das Verständnis photoprotektiver Wirkmechanismen von Carotinoiden ist die Identifikation der beteiligten elektronisch angeregten Zustände. Die Eigenschaften der tief liegenden angeregten Singulett- und Triplettsauerstoffzustände von Carotinoiden werden in der aktuellen Literatur kontrovers diskutiert, und es fehlt an einem allgemeinen Verständnis der Energien, der Dynamik der gegenseitigen Umwandlung und der genauen Beschreibung ihrer elektronischen Struktur. Mit einem breiten Spektrum modernster Methoden werden Energiezustände der Carotinoide als isolierte Moleküle, in Komplexen und in definierter Umgebung in kondensierter Phase untersucht. Hierzu werden Singulett- und Triplettsauerstoffzustände isolierter Carotinoide mit Hilfe der Anionenphotodetachmentspektroskopie unter Umgehung der optischen Auswahlregeln studiert. Lösungsmittel- und Umgebungseinflüsse auf die Energien und Lumineszenzeigenschaften der tief liegenden elektronisch angeregten Zustände werden mittels hochempfindlicher optischer Spektroskopiemethoden untersucht. Durch Immobilisierung von Carotinoiden an einer funktionalisierten Polymeroberfläche kann die Aggregatbildung verhindert werden. Die Dynamik der angeregten Singulettzustände kann vermittels der Femtosekundenspektroskopie verfolgt werden. Parallel zu diesen optisch-spektroskopischen Methoden werden die Triplettsauerstoffzustände der Carotinoide in kondensierter Phase mittels Elektronenspinresonanz charakterisiert.

Ein besonderes Merkmal des SFB ist die starke Wechselwirkung zwischen den experimentell und den theoretisch orientierten Gruppen. Die Zusammenführung ihrer Resultate ist für die Interpretation der Daten von entscheidender Bedeutung und nimmt einen zentralen Stellenwert innerhalb des SFB ein. Die angeregten Molekülzustände der isolierten Carotinoide werden in den Theorieprojekten quantenchemisch charakterisiert und in Lösung sowie in komplexer biologischer Umgebung mit QM/MM-Methoden modelliert. Berechnete magnetische Eigenschaften von Triplettsauerstoffzuständen können direkt mit EPR-Messungen verglichen werden. Neben spinerlaubten Wechselwirkungen der elektronischen Zustände können auch spinverbotene Prozesse (*Inter-System-Crossing*, Phosphoreszenz) theoretisch ermittelt und experimentell überprüft werden.

Detaillierte theoretische Studien zu Reaktionen mit Singulett- und Triplettsauerstoff können in Kombination mit Molekularstrahlexperimenten und spektroskopischen Untersuchungen in der

kondensierten Phase zum Verständnis des Löschprozesses und somit zum Verständnis der Schutzfunktionen der Carotinoide beitragen. Die Löschung von Triplett-Chlorophyll durch Carotinoide in photosynthetischen Systemen wird durch transiente EPR-Spektroskopie verfolgt. An Carotino-Proteinen der Photosynthese werden Struktur-Funktionsbeziehungen erarbeitet. Bichromophore Substanzen, in denen das Carotinoid durch einen *Spacer* kovalent an bekannte Fluoreszenzfarbstoffe gebunden wird, werden mit dem Ziel synthetisiert und spektroskopiert, höhere Photostabilität zu erreichen. Basierend auf den abgeleiteten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen werden gezielt neue Carotinoide, Carotinolipide und Carotinoflavonoide synthetisiert und die Schutzsysteme iterativ verbessert.

Wie an diesem Beispiel deutlich wird, liegt in der Kombination der Spektroskopie, der Theoretischen und Präparativen Chemie, der Biochemie und der Molekularbiologie eine besondere Stärke des SFB. Aus dieser Konstellation heraus erwarten wir neue grundlegende Erkenntnisse zum Verständnis der unterschiedlichen Phänomene der Photoprotektion.

## **Zusammenfassung und Ausblick**

Die Photostabilität einer Substanz, ihre Reaktivität in elektronisch angeregten Zuständen, ihre photoprotektiven Eigenschaften sowie die Umwandlung der photonischen Anregung in andere Energieformen sind für viele wissenschaftliche Fachgebiete von Belang. Hierzu gehören die klassische Photochemie ebenso wie verschiedene Bereiche der Medizin und der Biologie (z. B. endogener und exogener Sonnenschutz, photodynamische Therapie, Vorgänge bei der Photosynthese und dem Sehprozess oder sensorische Reaktionen), aber auch die Materialforschung (z. B. im Bereich der optischen Datenspeicher, der Lichtecktheit von Farben oder der Effizienz künstlicher Antennensysteme für die Energiegewinnung). Nur wenn es gelingt, die auf eine Photoanregung folgenden intra- und intermolekularen Prozesse auf mikroskopischer Ebene detailliert aufzuklären und dabei insbesondere die elektronischen Zwischenzustände der Reaktionspfade zu identifizieren, wird es langfristig möglich sein, gezielt verbesserte oder neue photoaktive Substanzen zu konzipieren.

Im SFB 663 wollen wir uns zunächst auf Chromophore in definierten Umgebungen konzentrieren. Diese erstrecken sich von der Gasphase bei ultrakalten Bedingungen über glasartige Matrizen und Lösungen bis hin zu Modellmembranen, kleinen Peptiden und Polymeren bei Raumtemperatur. Langfristig ist geplant, eine Brücke zu Forschungsaktivitäten der Medizinischen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität zu schlagen. Dort werden Fragestellungen zur lichtinduzierten Schädigung von Zellen, Zellverbänden und Organen sowie zur Auslösung von Reparaturmechanismen untersucht. Die Forschungsaktivitäten sind damit komplementär zu denen des SFB 663. Eine engere Vernetzung dieser Forschungsverbände bietet ein einzigartiges Potenzial zur Erforschung lichtinduzierter Prozesse in biologischem Material.

