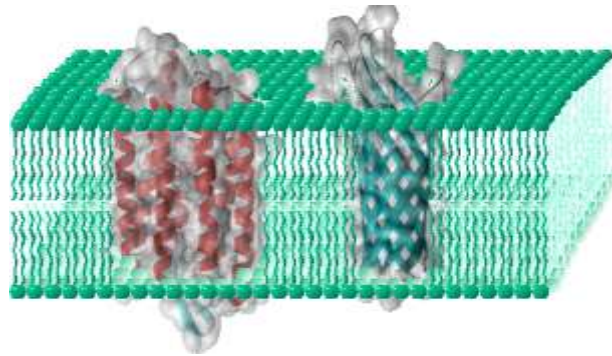
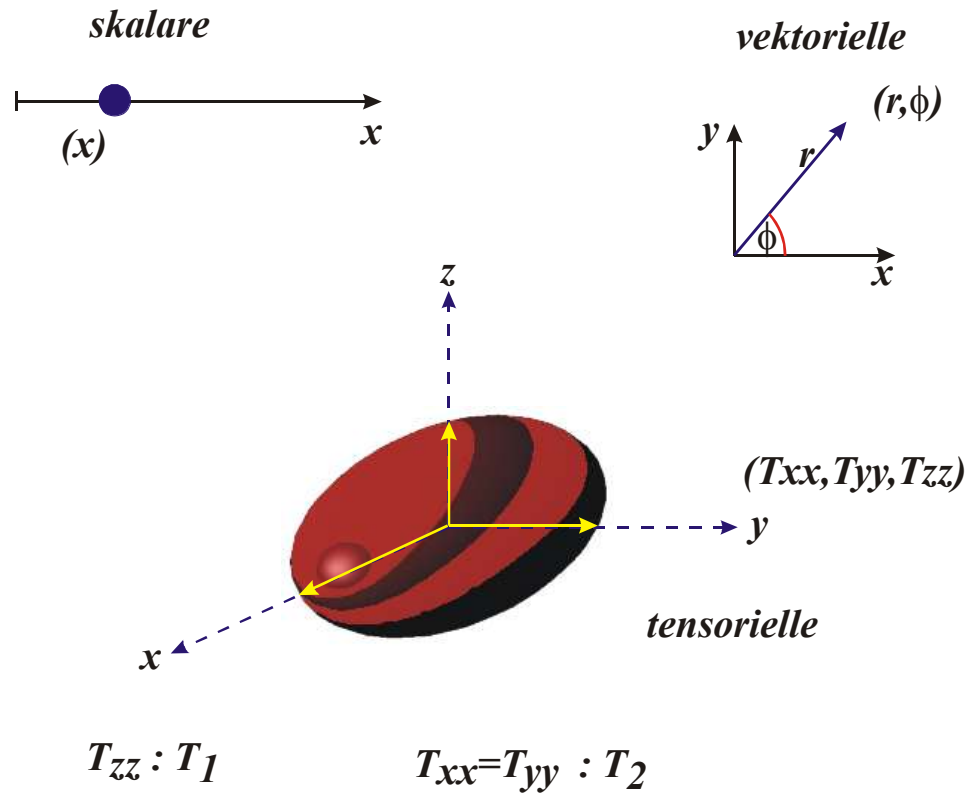




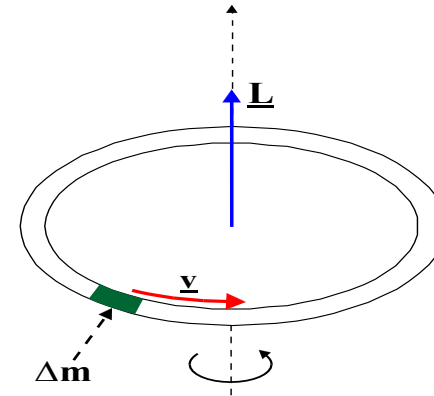
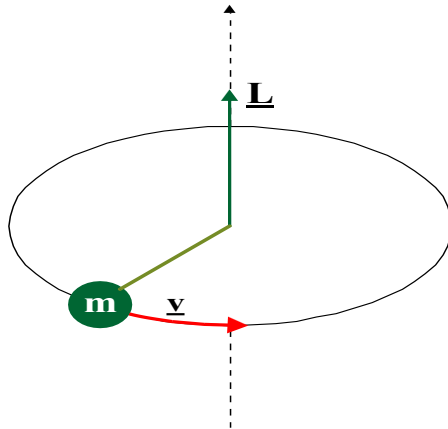
Spezielle Untersuchungsmethoden der Liposomen Elektronspin-Resonanz-Spektroskopie



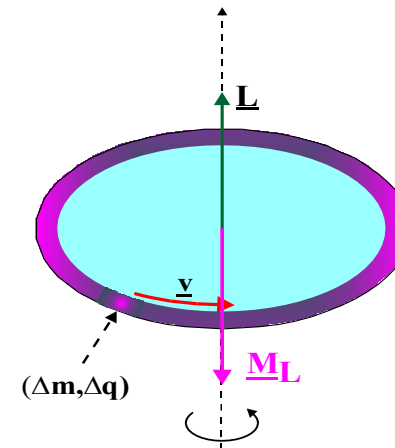
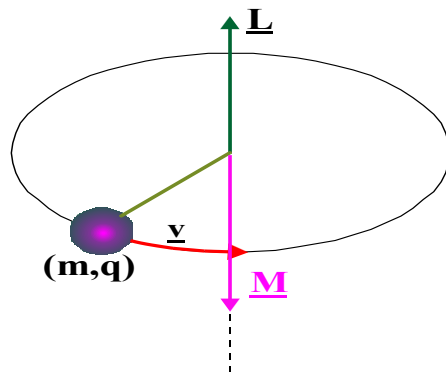


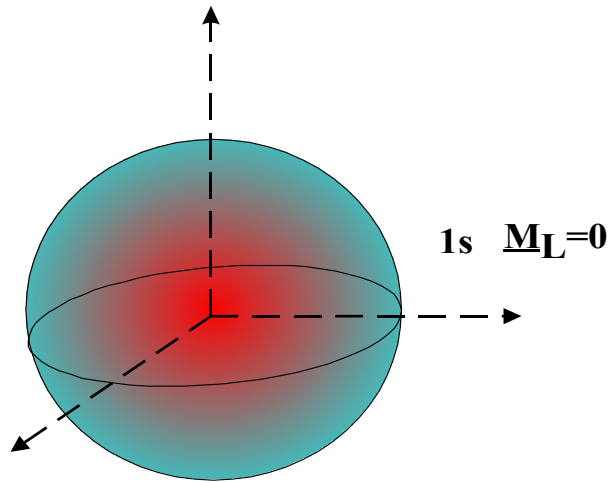
Beschreibung des(r) Zustandes/Energie eines Elektrones Hauptquantenzahl — n
Nebenquantenzahl — l
magnetische Quantenzahl — m
Spinquantenzahl — s

Magnetische Eigenschaften: — paramagnetische Subst.
— paramagnetische Subst.

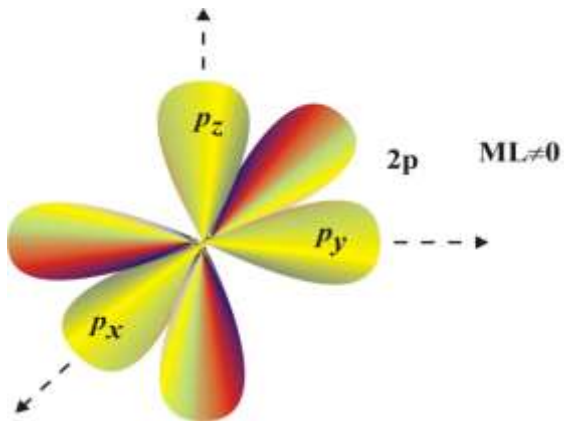


Physikalische Größen:
Drehmoment — \underline{L}
Magnetisches Moment — \underline{M}

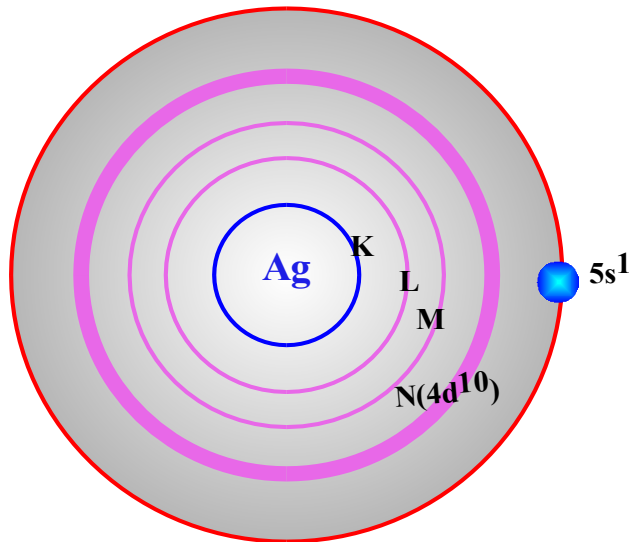




**Für s-Elektronen Orbital Drehmoment
Null Orbital magnetisches Moment Null**



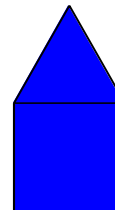
**Für nicht vollständig besetzte
Bahnen/Nebenbahnen Orbital
Drehmoment / Orbital magnetisches
Moment ist von Null unterschiedlich**



**Das resultierende orb.-magn. Moment ist wegen der vollständiger Besetzung der Schalen/Unterschale ($4d^{10}$) gleich Null; für die 5s Bahn ist \underline{M}_L auch gleich Null.
Hypothese: Ag-Atom besitzt kein magnetisches Moment; diese Atome bewegen sich im inhomogenen magnetischen Feld an derselben Bahn.**

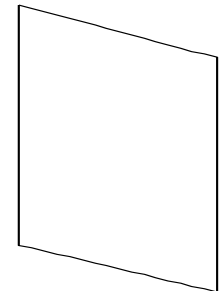
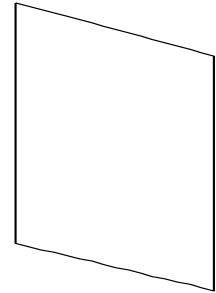


Stern-Gerlach Versuch



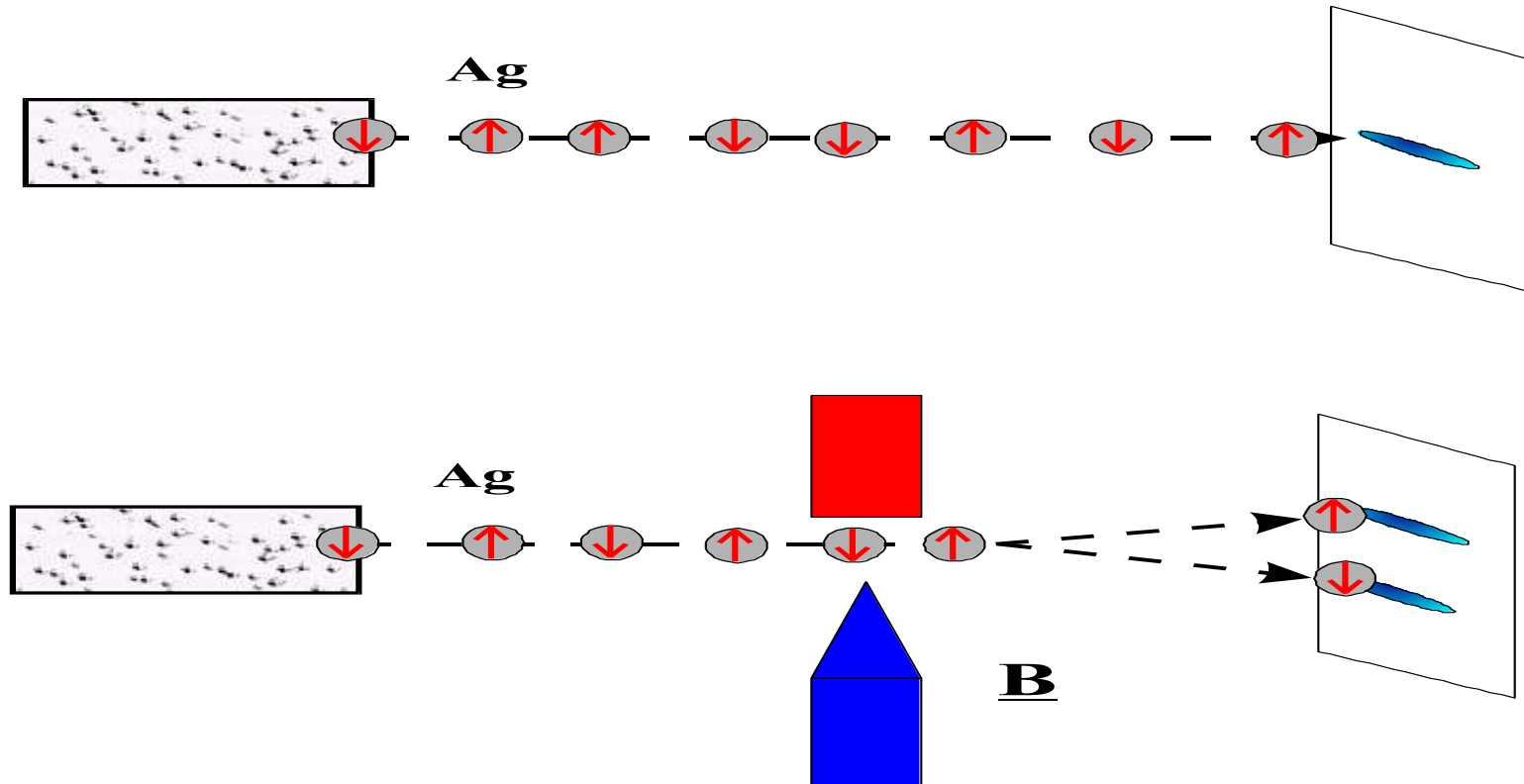
B

Inhomogenes magnetisches Feld





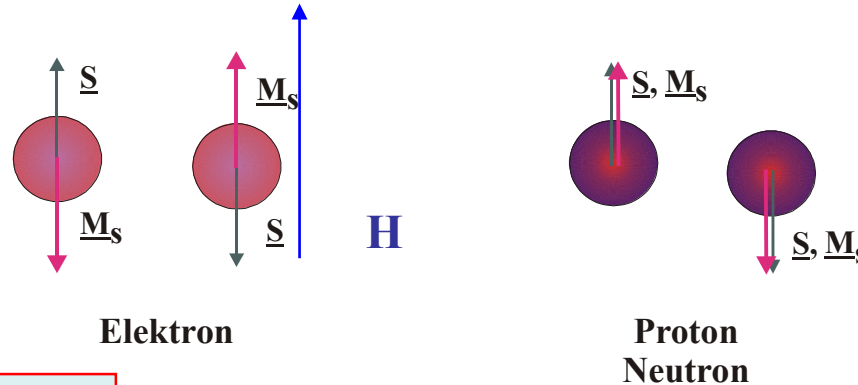
Stern-Gerlach:



Schlußfolgerung:

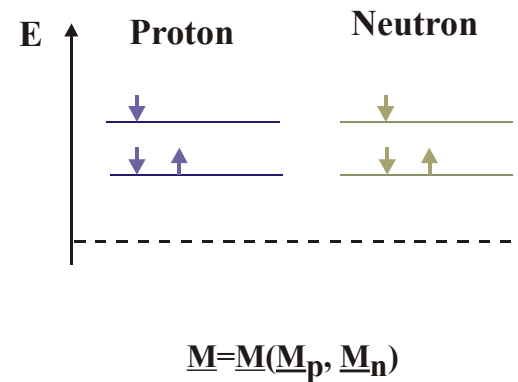
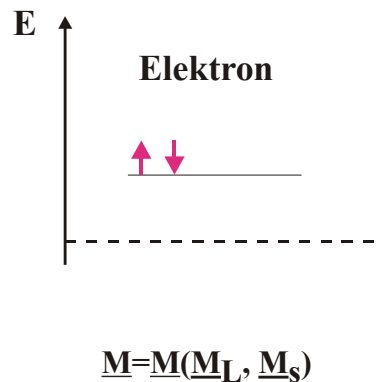


Elektronen besitzen ein von dem Orbital unabhängiges, eigenes Drehmoment und eigenes magnetisches Moment: *Spin*



\underline{S} — eigenes Drehmoment
 \underline{M}_s — eigenes magn. Moment

Im Atomkern:





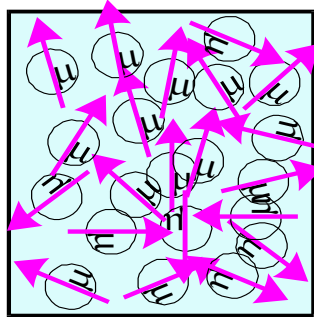
Der Spin eines Elektrons, Protons und Neutron ist $1/2$.

Wenn sich ungepaarte Elektronen an einer Bahn/Nebenbahn befinden, besitzen die Atome paramagnetische Eigenschaft: das resultierende magnetische Moment ist von Null unterschiedlich.

zB.: freie Radikale (Singlet Sauerstoff, hydroxyl-Radikale), stabiles Radikal (Nitroxid Verbindungen), Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} .

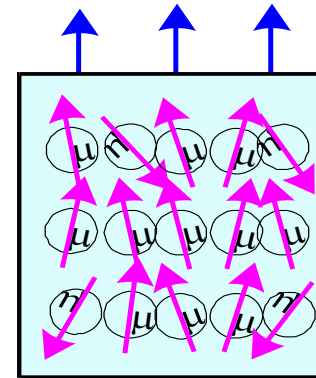


μ : elementares magnetisches Moment

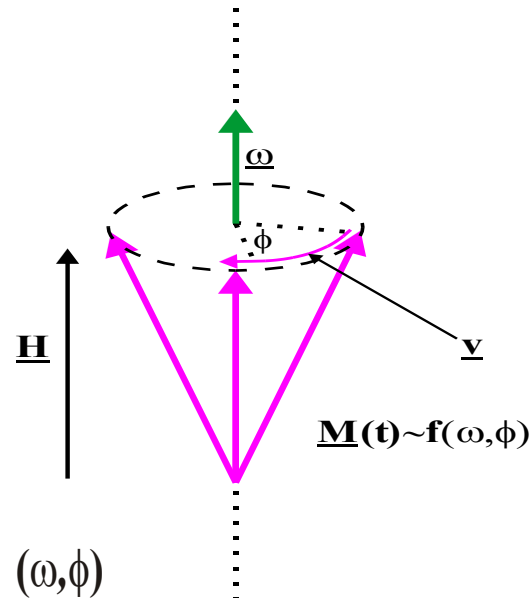


$\underline{H}=0; \underline{M}=0$

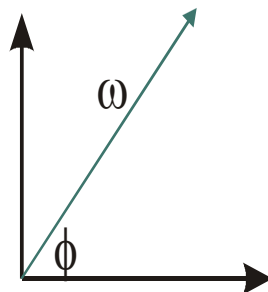
$$\underline{M} = \sum \underline{\mu}_i$$



$\underline{H}>0; \underline{M}>0$

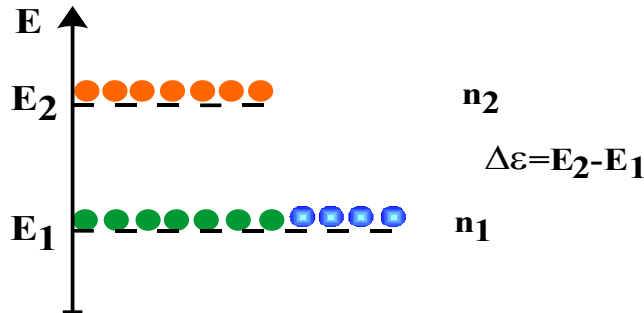
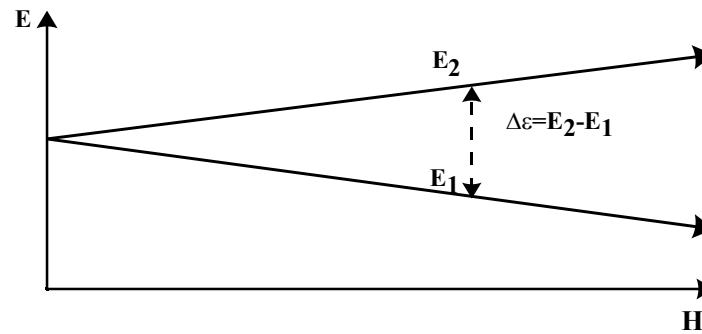


(ω, ϕ)



$$\omega = 2\pi \nu$$

ν : Larmor-Frequenz



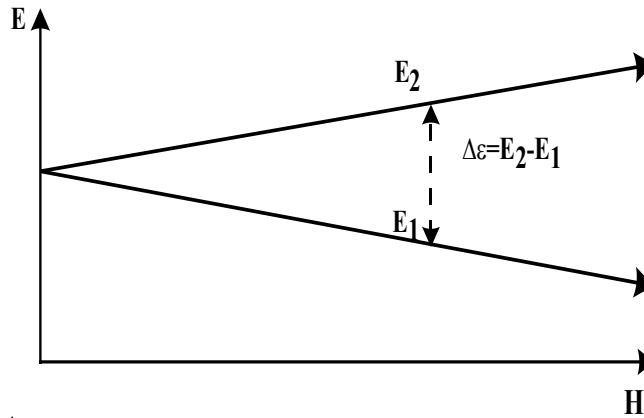
$$\Delta n = ?$$

Boltzmann-Verteilung:

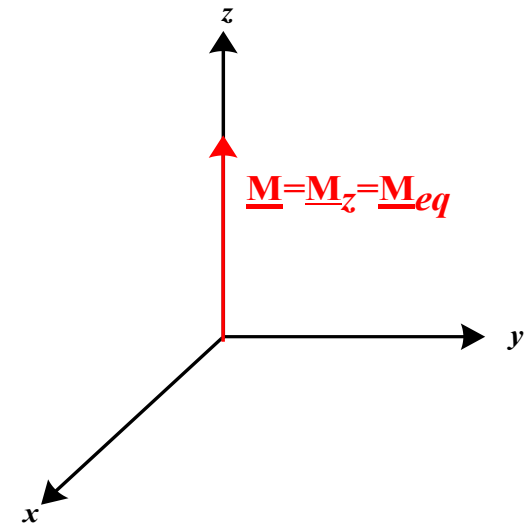
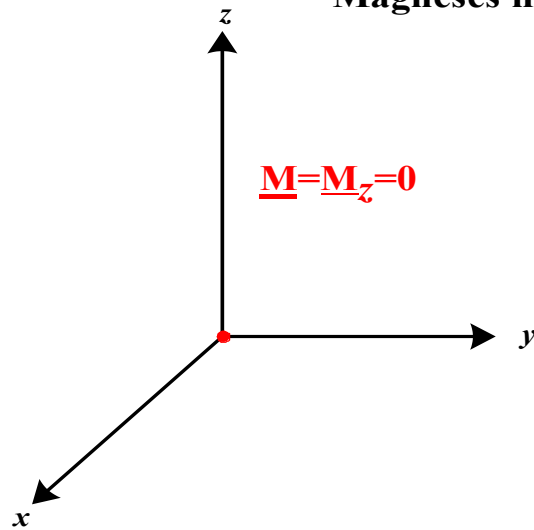
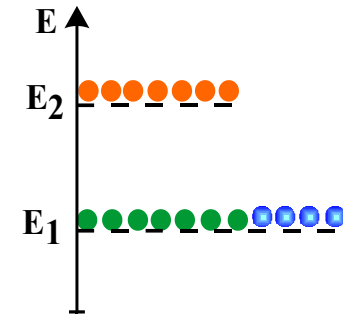
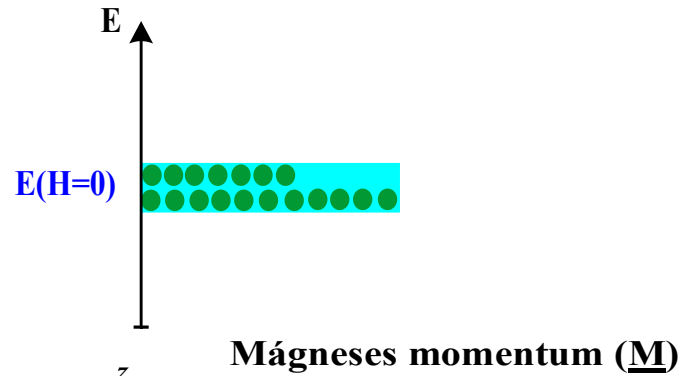
- a.) im thermischen Gleichgewicht;
- b.) Energieminimum-,
- c.) Entropiemaximum

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\Delta \varepsilon / kT}$$

Wirkt kein magnetisches Feld, so ist der energetische Zustand eines Elektron derselbe. Das Zustand ist degeneriertem Zustand (degenerate state) genannt. Im magnetische Feld spaltet ein degen. Zustand auf (Zemmansche Aufspaltung); die Besetzung eines Zustd. Ist durch die Boltzmannsche Verteilung beschrieben.

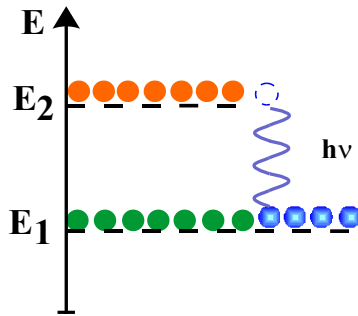


$$\Delta\varepsilon \sim H$$





Grunderscheinungen



$$\Delta\varepsilon = E_2 - E_1 \sim H$$

$$\Delta\varepsilon = h\nu \sim H$$

Eine Anregung der Elektronen aus dem Grundzustand in energetisch höheren Zstd. ist bei magnetischem Feld entsprechender Stärke möglich; für ESR ist die entsprechende Frequenz im GHz Bereich; Feldstärke etwa 3000-4000 Gauss.



Messmethode der ESR Spektroskopie:

— neben kontinuierliche Bestrahlung mit elektr. Welle wird ein zur Absorption proportionales Signal gemessen.

— Maß der Absorption ist proportional zur Konzentration der absorptionsfähigen Elektronen;

>> ESR Spektrum: Absorbierte Energie in der Funktion der Anregungsenergie/Frequenz/Feldstärke

— Bedeutung der lokalen Feldstärke: durch die unterschiedlichen molekularen Umgebungen ist die Anregungsenergie der jeweiligen Elektronen unterschiedlich



Eine der Aufgaben der ESR Spektroskopie besteht genau im Erfassen der Ähnlichkeit/Unterschiede in molekularen Umgebungen.

Atom	ungepaarte Protonen	ungepaarte Neutronen	resultierender Spin	(MHz/T)
^1H	1	0	1/2	42,58
^2H	1	1	1	6,54
^{31}P	0	1	1/2	17,25
^{14}N	1	1	1	3,08
^{13}C	0	1	1/2	10,71
^{19}F	0	1	1/2	40,08
<i>Elektron</i>			1/2	28,03 GHz/T



Elektronspin Resonanz (ESR) Spektroskopie

intrinsic paramagnetische Zentren
extrinsic paramagnetische Zentren

<i>Frequenzbereich:</i>	<i>9 — 250 GHz</i>
<i>magnetische Feldstärke</i>	<i>0,1 — 10 T</i>

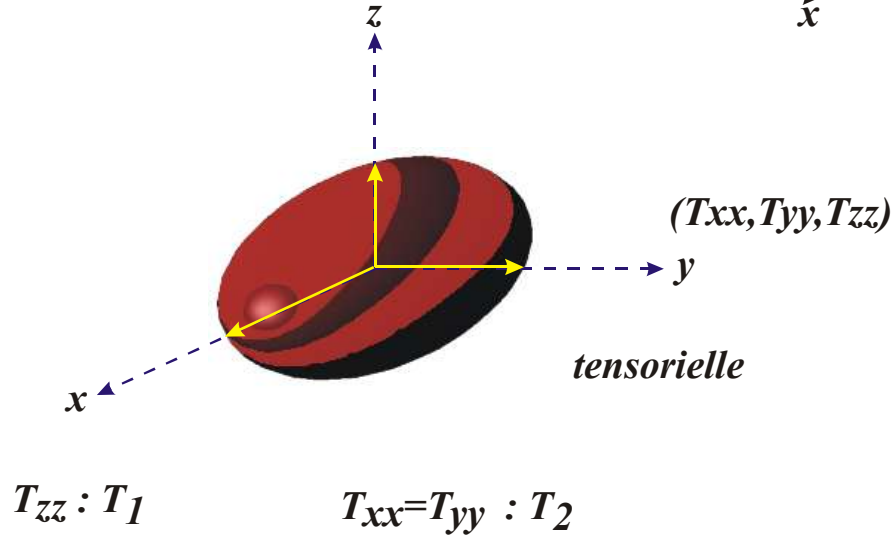
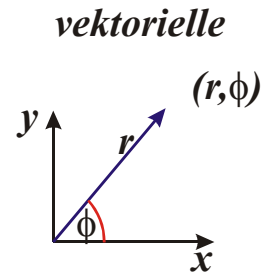
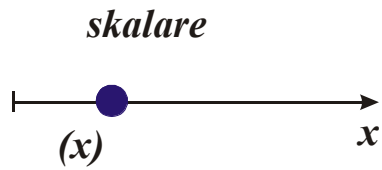
Anwendungsgebiete:

- **Strukturuntersuchungen der Metalloproteinen; Änderung im Oxydationszustand der Metallionen/Konformation des Proteins;**
- **Untersuchung der Enzyme-Substrate Ww.;**
- **molekulare Beweglichkeit der Proteinsegmenten;**
- **biologische und künstliche Membrane;**
- **Lipid-Lipid, Lipid-Protein Wechselwirk.;**
- **Freie Radikale (auch in biol. Geweben)**



Informationen:

- **Polarität der Mikroumgebung;**
- **Abstand der paramagnetische Zentren;**
- **Bestimmung der Rotationsdiffusion;**
- **Molekulare Anordnung (mikroskopische und makroskopische) ;**
- **Membranfluidität;**
- **Lebensdauer, Typ der freien Radikale**



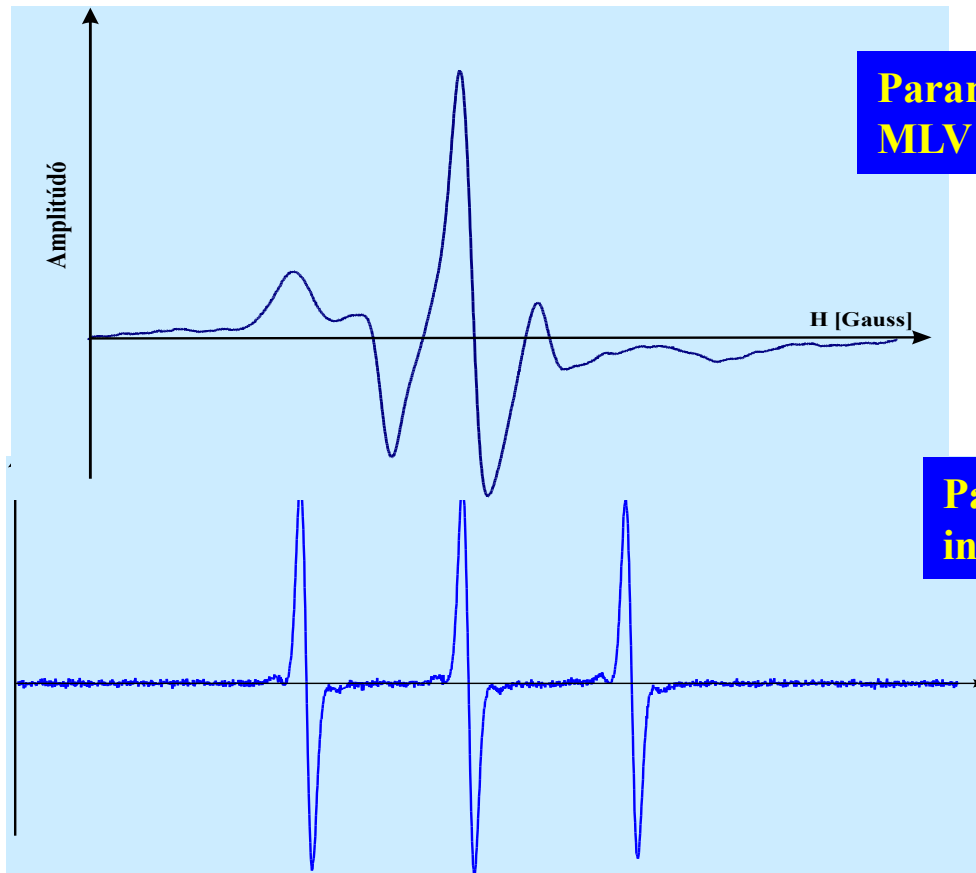
Anisotrope Eigenschaften — Spektrale Konsequenzen
zeitlich und/oder räumlich gemittelte physikalische Eigenschaften



Abhängigkeit der beobachteten Werte von Untersuchungsfrequenz

- I. $\omega_U \gg \omega_{mB}$
- II. $\omega_U \ll \omega_{mB}$

- I.) Frequenz der molekularen Bewegung \ll Beobachtungsfrequenz
räumlich gemittelte Eigenschaft (kann richtungsabhängig sein)
- II.) Frequenz der molekularen Bewegung \gg Beobachtungsfrequenz
zeitlich gemittelte Eigenschaft (isotrop, richtungsunabhängig)



Paramagnetische Fettsäure in MLV

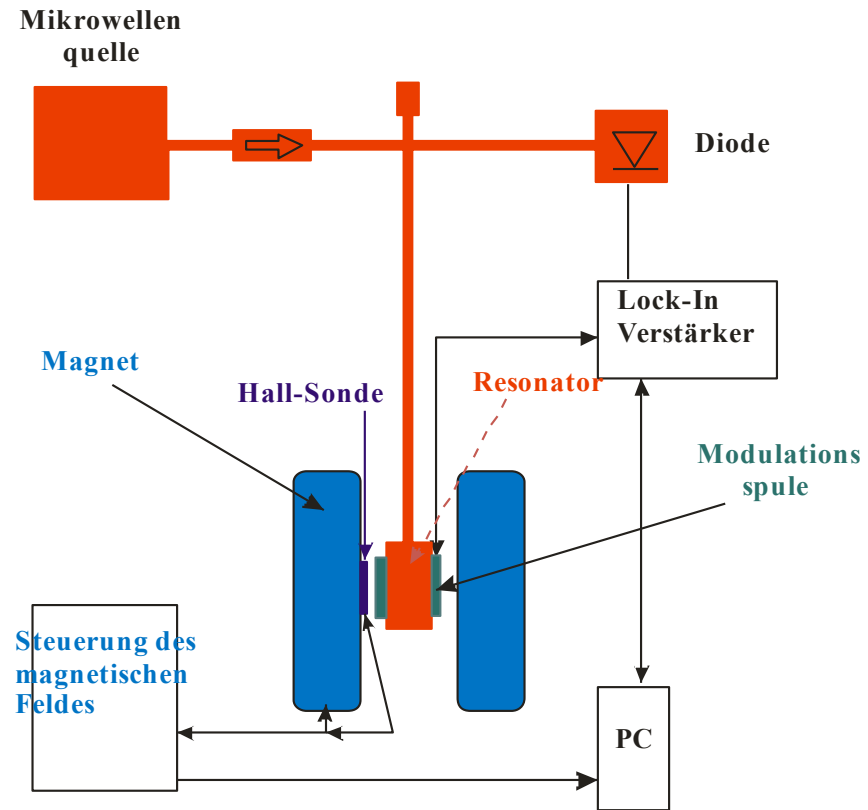
Paramagnetische Fettsäure in isotonische Lösung

Spektrale Informationen:

**Relative Amplituden der Maxima/Minima;
Ort der Maxima/Minima aufgrund der Feldstärke;
Abstand der Maxima/Minima;
LinienForm der Spektren**



Schematischer Aufbau eines ESR Spektrometers

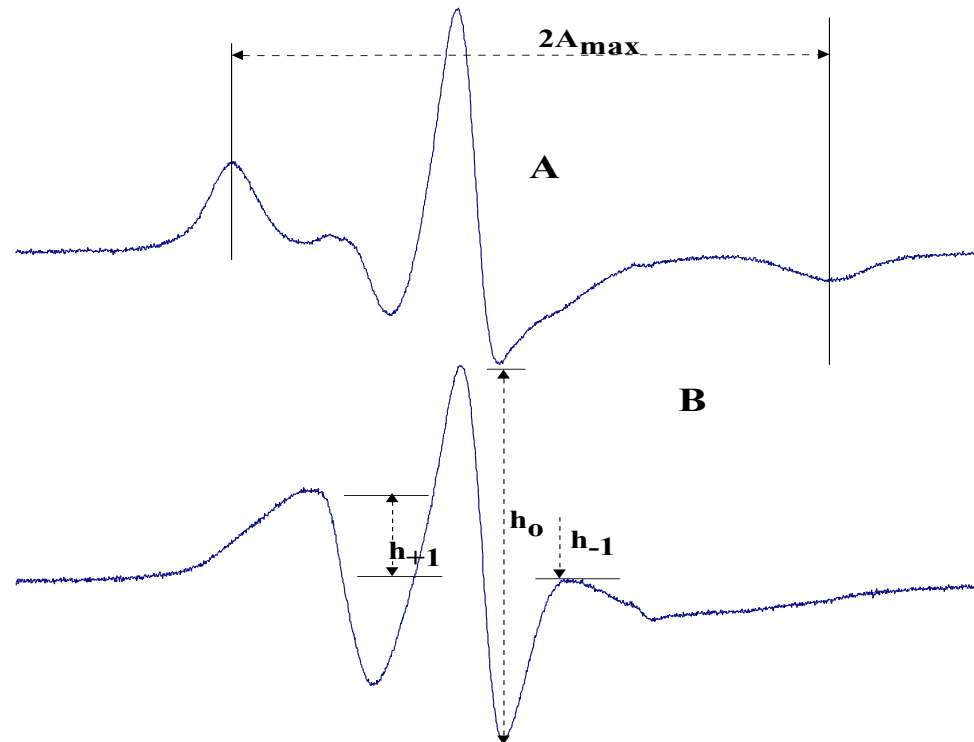




Hauptparameter der ESR Spektren:

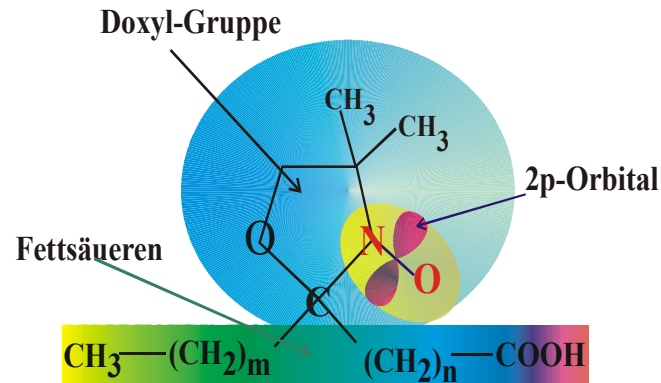
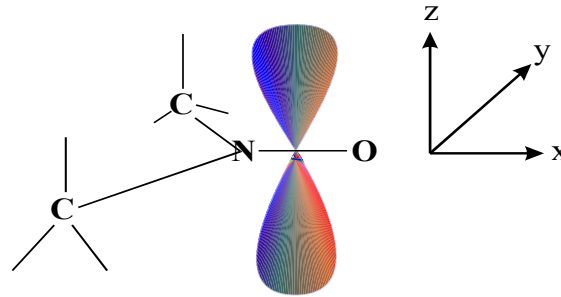
A_{\max} : Kopplungskonstante

$h_{0,-1,+1}$: Amplituden





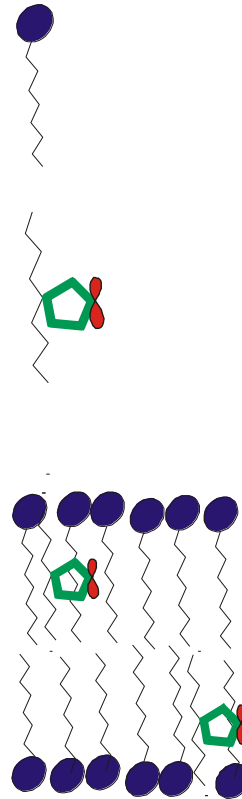
Schematische Darstellung einer paramagnetischen Nitroxid-Gruppe





Nitroxid-Verbindungen in Liposomenuntersuchungen

**Spinmarkierte
Membran**

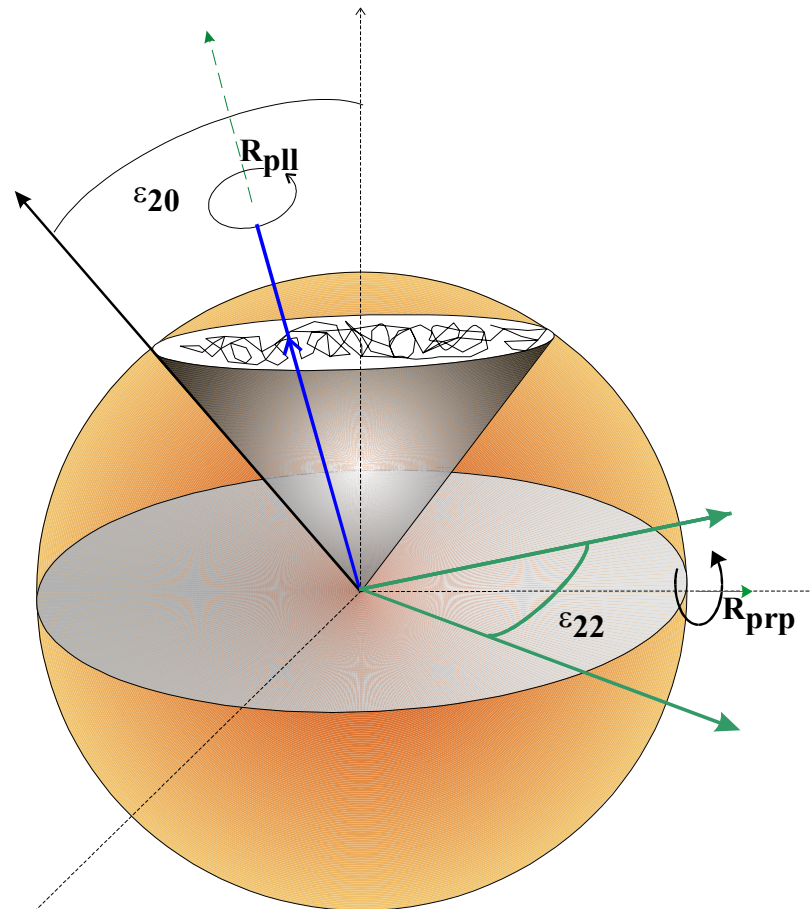




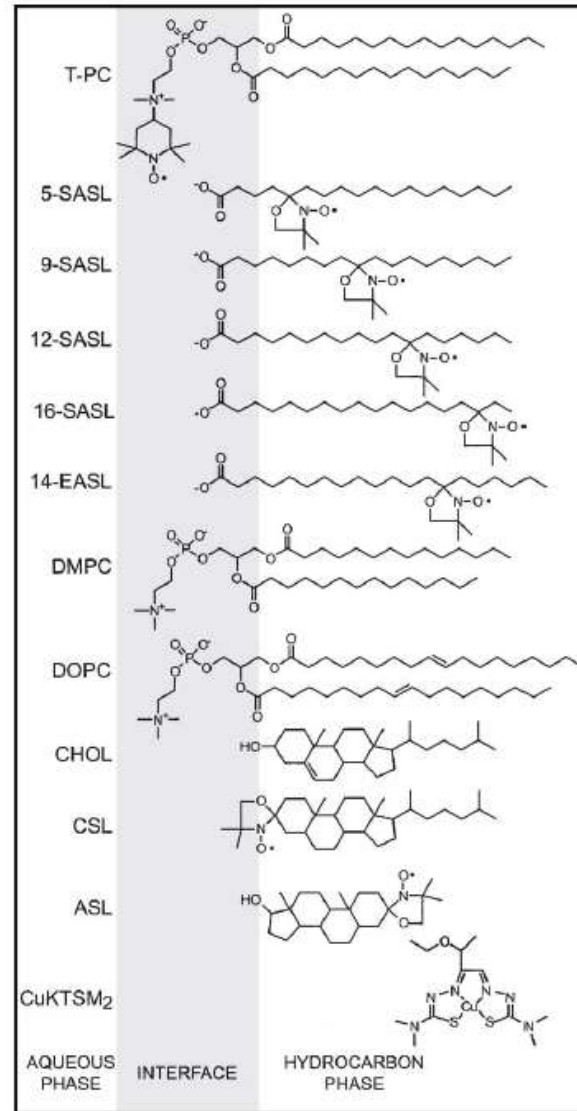
Charakterisierung der Fluidität

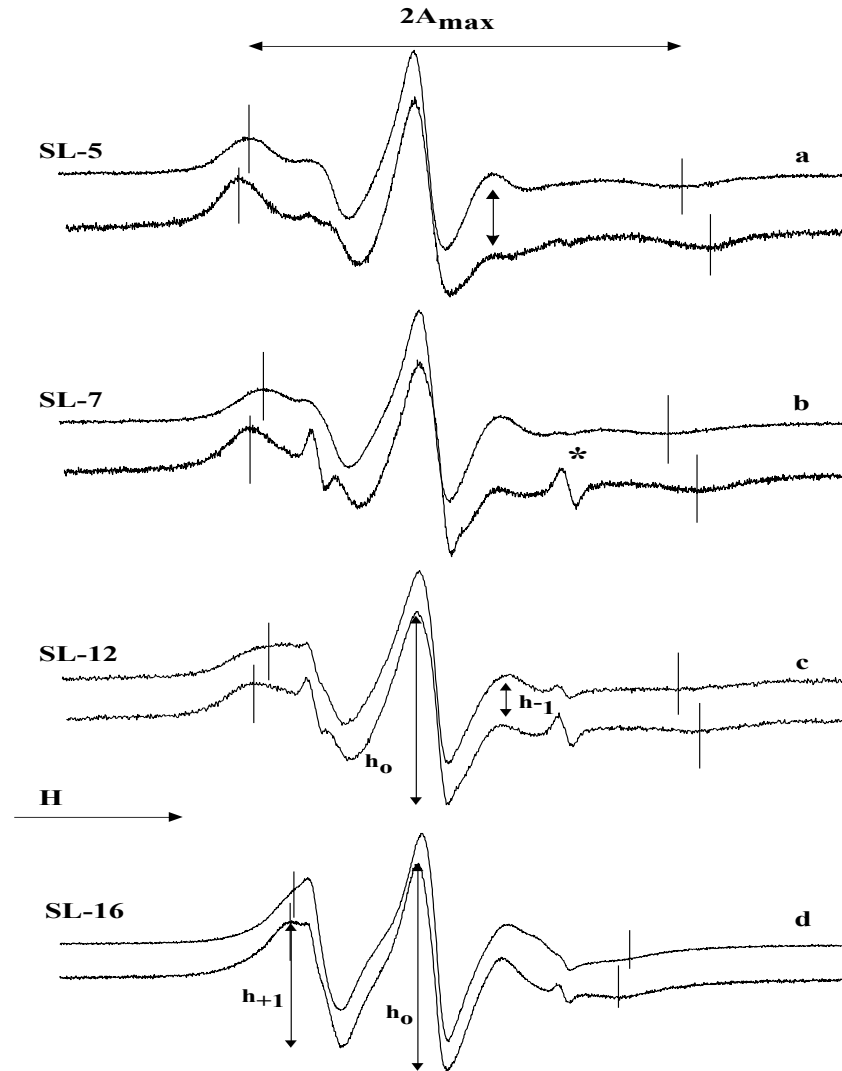
a.) Rotationsdiffusions-Tensor (R_{prp}, R_{pll})

b.) Potential für räumliche Beschränkung der Bewegung ($\epsilon_{20}, \epsilon_{22}$)



$R, \epsilon \uparrow$ Fluidität \uparrow





Methyl-Ende

