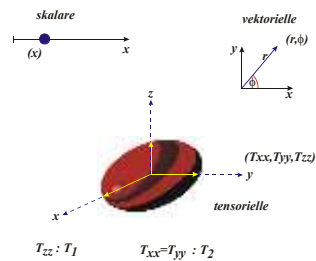


Spezielle Untersuchungsmethoden der Liposomen Elektronspin-Resonanz-Spektroskopie



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

1. D.

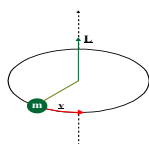


Beschreibung des(r) Zustandes/Energie eines Elektrones Hauptquantenzahl — n
Nebenquantenzahl — l
magnetische Quantenzahl — m
Spinquantenzahl — s

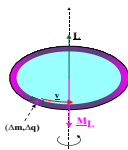
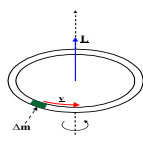
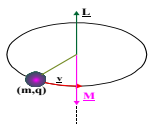
Magnetische Eigenschaften: — paramagnetische Subst. (magnetisch. dipol)
ungepaartes Elektron

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

2. D.

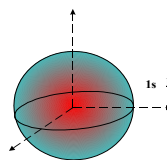


Physikalische Größen:
Drehmoment — \underline{L}
Magnetisches Moment — \underline{M}

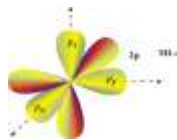


09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

3. D.



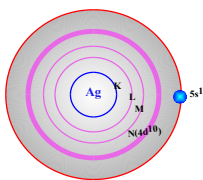
Für s-Elektronen
Orbital Drehmoment Null
Orbital magnetisches Moment Null



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

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

4. D.

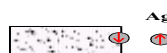


Das resultierende orb.-magn. Moment ist wegen der vollständiger Besetzung der Schalen/Unterschale ($4d^{10}$) gleich Null; für die 5s Bahn ist \underline{M}_L auch gleich Null.
Hypothese: Ag-Atom besitzt kein magnetisches Moment; diese Atome bewegen sich im inhomogenen magnetischen Feld an derselben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

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

5. D.

Stern-Gerlach Versuch



\underline{B}

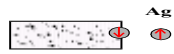
Inhomogenes magnetisches Feld

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

6. D.



Stern-Gerlach:



Inhomogenes magnetisches Feld

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

7. D.



Stern-Gerlach:



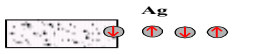
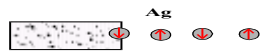
Inhomogenes magnetisches Feld

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

8. D.



Stern-Gerlach:



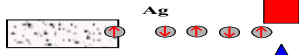
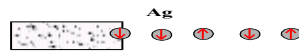
Inhomogenes magnetisches Feld

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

9. D.



Stern-Gerlach:



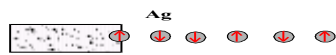
Inhomogenes magnetisches Feld

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

10. D.



Stern-Gerlach:



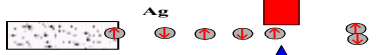
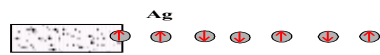
Inhomogenes magnetisches Feld

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

11. D.



Stern-Gerlach:



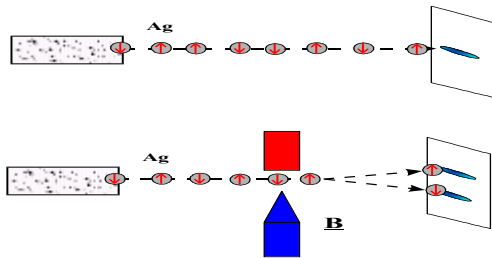
Inhomogenes magnetisches Feld

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

12. D.



Stern-Gerlach:



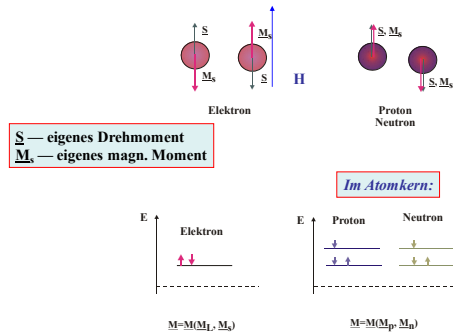
Schlußfolgerung:

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

13. D.



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



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

14. D.

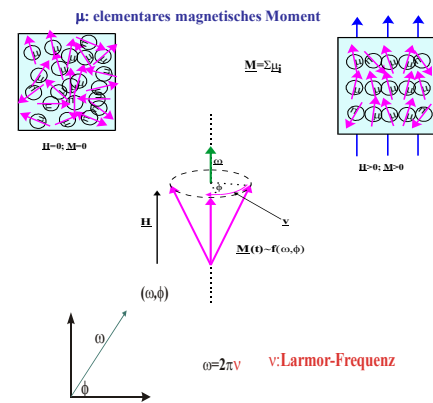


Der Spin eines Elektrons, Protons und Neutron ist 1/2.

Wenn sich ungepaarte Elektronen an einer Bahn/Nebenbahn befinden, besitzen die Atome paramagnetische Eigenschaft: das resultierende magnetische Moment ist von Null unterschiedlich.
z.B.: freie Radikale (Singlet Sauerstoff, hydroxyl-Radikale), stabiles Radikal (Nitroxid Verbindungen), Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} .

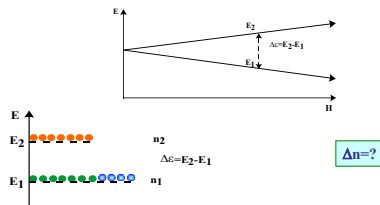
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

15. D.



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

16. D.



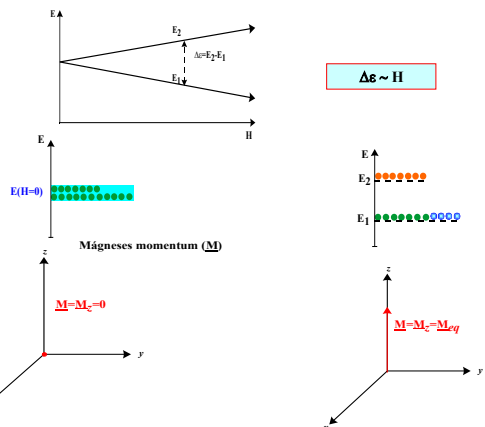
Boltzmann-Verteilung:
a.) im thermischen Gleichgewicht;
b.) Energieminimum-,
c.) Entropiemaximum

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

Wirkt kein magnetisches Feld, so ist der energetische Zustand eines Elektron derselbe. Das Zusatznd 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.

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

17. D.

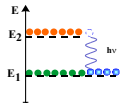


09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

18. D.



Grunderscheinungen



$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

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 elektrm. 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

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

19. D.

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

20. D.



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
Elektron			1/2	28,03 GHz/T



Elektronspin Resonanz (ESR) Spektroskopie

intrinsic paramagnetische Zentren
extrinsic paramagnetische Zentren

Frequenzbereich: 9 — 250 GHz
magnetische Feldstärke 0,1 — 10 T

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)

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

21. D.

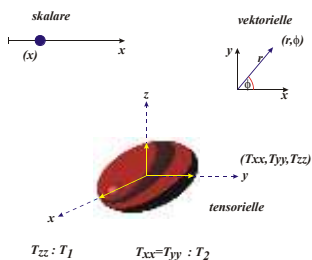
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

22. D.



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

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

23. D.

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

24. D.



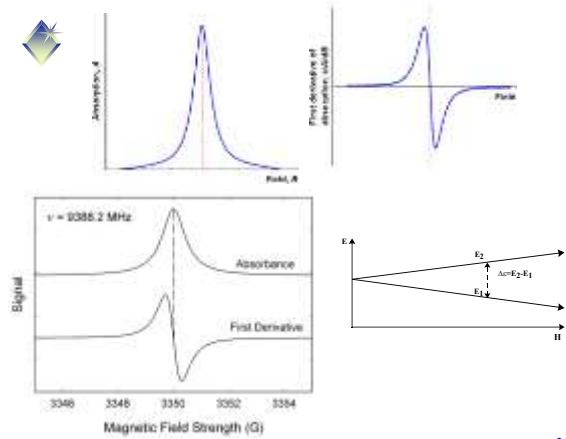
Abhängigkeit der beobachteten Werte von Untersuchungsfrequenz

- 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)

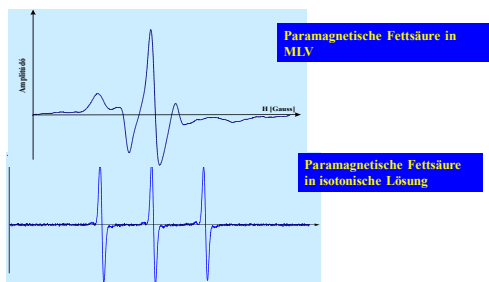
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

25. D.



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

26. D.



Spektrale Informationen:

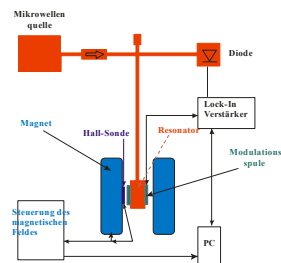
Relative Amplituden der Maxima/Minima;
Ort der Maxima/Minima aufgrund der Feldstärke;
Abstand der Maxima/Minima;
Linienform der Spektren

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

27. D.



Schematischer Aufbau eines ESR Spektrometers

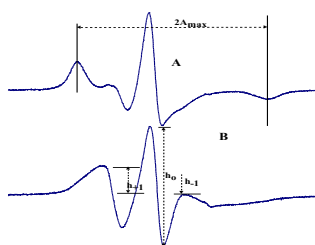


09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

28. D.



Hauptparameter der ESR Spektren:
 A_{max} : Kopplungskonstante
 $h_{0, \pm 1, \pm 1}$: Amplituden



$$E = g\mu_B B_0 M_S + a M_S m_I$$

Kopplung

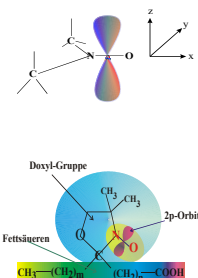


09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

29. D.



Schematische Darstellung einer paramagnetischen Nitroxid-Gruppe

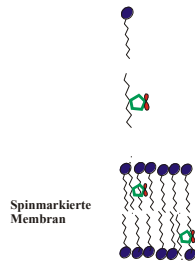


09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

30. D.



Nitroxid-Verbindungen in Liposomenuntersuchungen



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

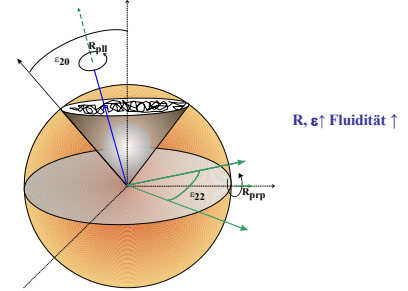
31. D.



Charakterisierung der Fluidität

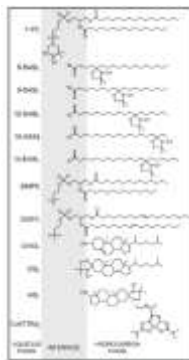
a.) Rotationsdiffusions-Tensor (R_{prp}, R_{pll})

b.) Potential für räumliche Beschränkung der Bewegung (ϵ_{20} , ϵ_{22})



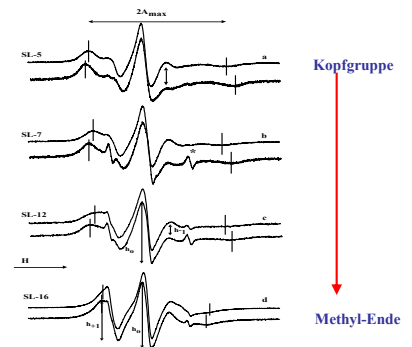
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

32. *D.*



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

33. *D.*

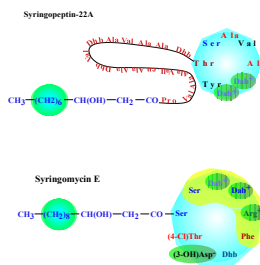


09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

34. D.



Kanalbildende Verbindungen

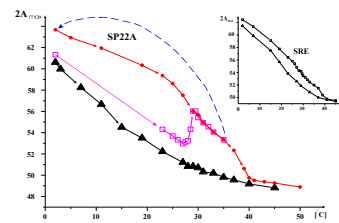


09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

35. *D.*



Phasenübergang



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

36. *D.*