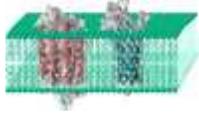
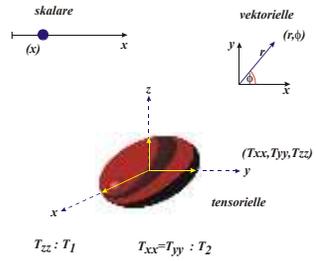


## Spezielle Untersuchungsmethoden der Liposomen Elektronspin-Resonanz-Spektroskopie



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.

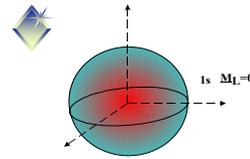


Physikalische Größen:  
Drehmoment —  $L$   
Magnetisches Moment —  $M$

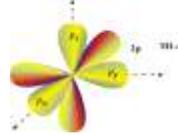


09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

3. D.



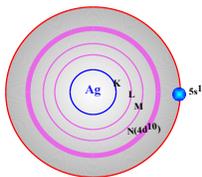
Für s-Elektronen  
Orbital Drehmoment Null  
Orbital magnetisches Moment Null



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

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

4. D.

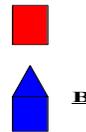
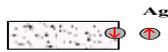
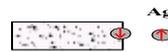


Das resultierende orb.-magn. Moment ist wegen der vollständiger Besetzung der Schalen/Unterschale ( $4d^{10}$ ) gleich Null; für die 5s Bahn ist  $M$ , auch gleich Null. Hypothese: Ag-Atom besitzt kein magnetisches Moment; diese Atome bewegen sich im inhomogenen magnetischen Feld an derselben Bahn.

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

5. D.

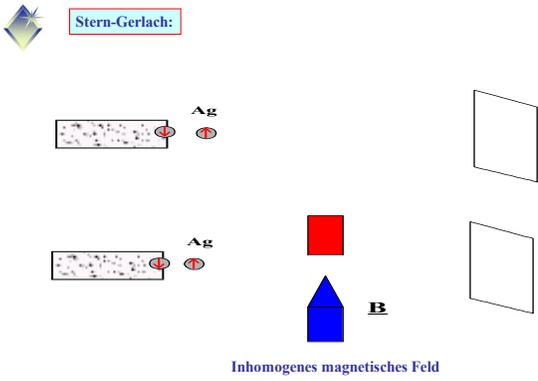
### Stern-Gerlach Versuch



Inhomogenes magnetisches Feld

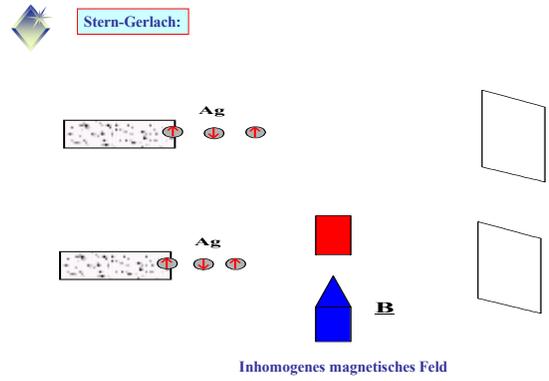
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

6. D.



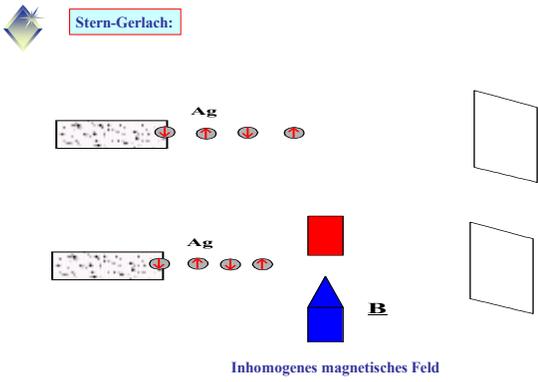
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

7. D.



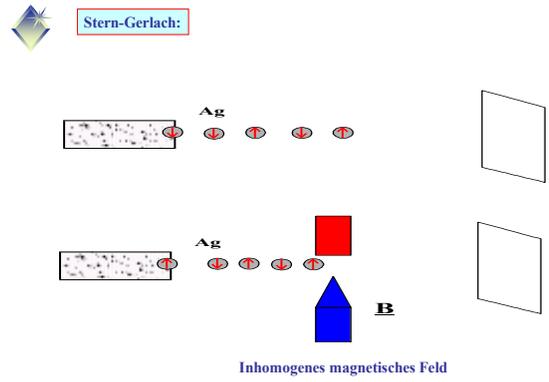
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

8. D.



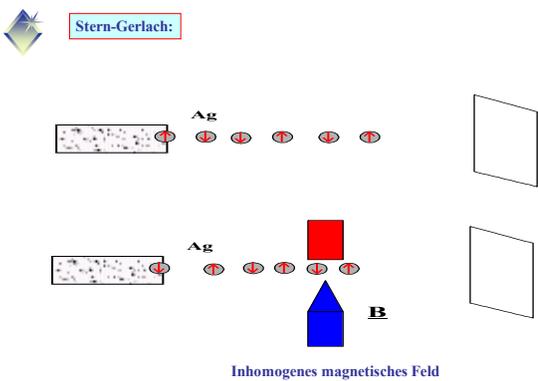
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

9. D.



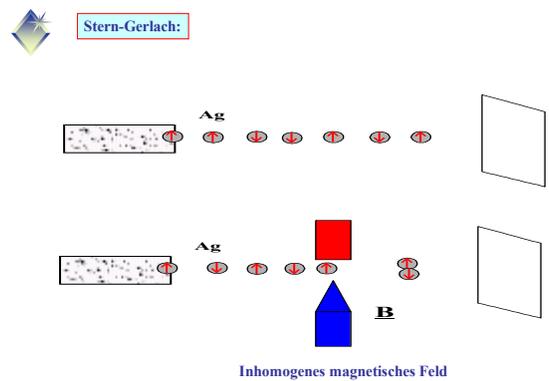
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

10. D.



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

11. D.

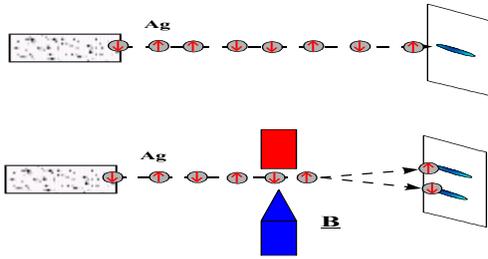


09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

12. D.



### Stern-Gerlach:



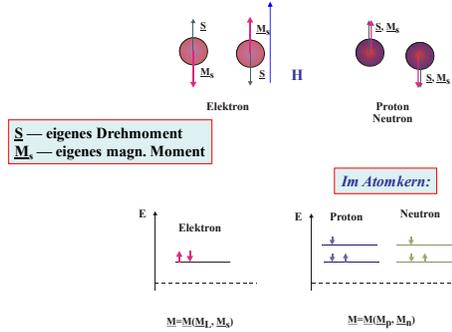
### Schlussfolgerung:

09.12.2018 Wahfach: Modellmembrane

13. D.



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



09.12.2018 Wahfach: Modellmembrane

14. D.

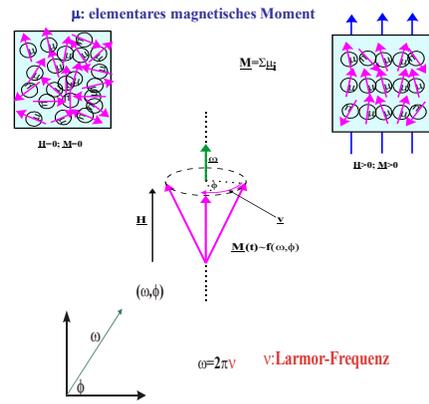


### Der Spin eines Elektrons, Protons und Neutron ist 1/2.

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),  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ .

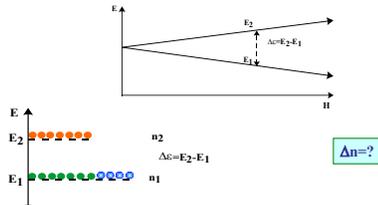
09.12.2018 Wahfach: Modellmembrane

15. D.



09.12.2018 Wahfach: Modellmembrane

16. D.



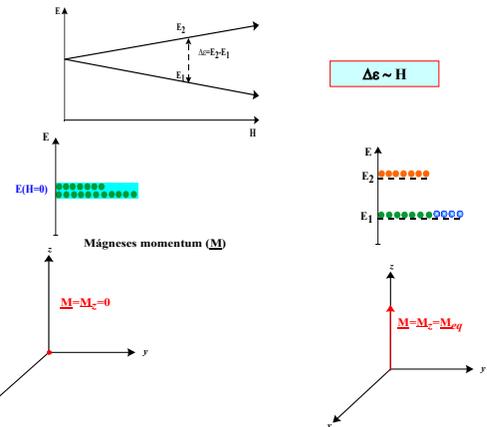
**Boltzmann-Verteilung:**  
a.) im thermischen Gleichgewicht;  
b.) Energieminimum-,  
c.) Entropiemaximum

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

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 Wahfach: Modellmembrane

17. D.



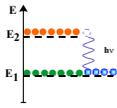
$$\Delta E \sim H$$

09.12.2018 Wahfach: Modellmembrane

18. D.



### Grunderscheinungen



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

$$\Delta E = h \nu = H$$

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 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)
<sup>1</sup> H	1	0	1/2	42,58
<sup>2</sup> H	1	1	1	6,54
<sup>31</sup> P	0	1	1/2	17,25
<sup>14</sup> N	1	1	1	3,08
<sup>13</sup> C	0	1	1/2	10,71
<sup>19</sup> 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.

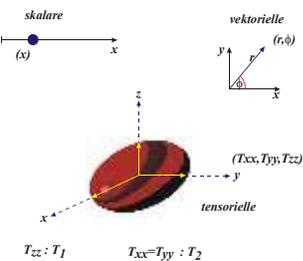
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

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.



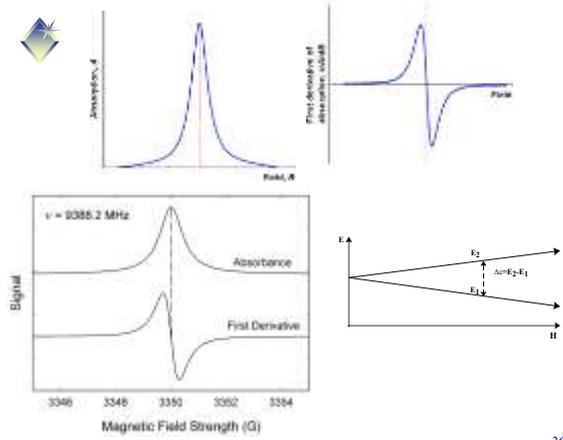
Abhängigkeit der beobachteten Werte von Untersuchungsfrequenz

- 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)

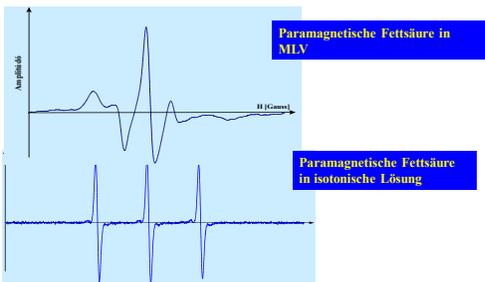
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

25. D.



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

26. D.



Spektrale Informationen:

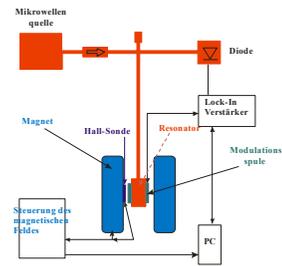
- Relative Amplituden der Maxima/Minima;
- Ort der Maxima/Minima aufgrund der Feldstärke;
- Abstand der Maxima/Minima;
- Linienform der Spektren

09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

27. D.



Schematischer Aufbau eines ESR Spektrometers

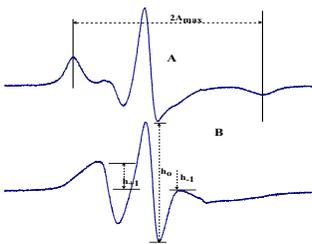


09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

28. D.

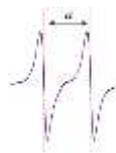


Hauptparameter der ESR Spektren:  
 $A_{max}$ : Kopplungskonstante  
 $h_{0,1,2}$ : Amplituden



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

Kopplung

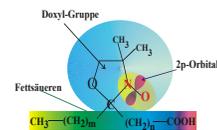
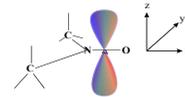


09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

29. D.



Schematische Darstellung einer paramagnetischen Nitroxid-Gruppe

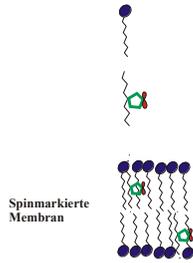


09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

30. D.



### Nitroxid-Verbindungen in Liposomenuntersuchungen



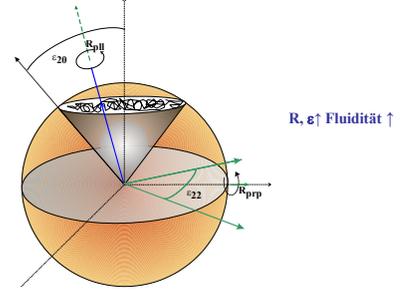
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

31. D.



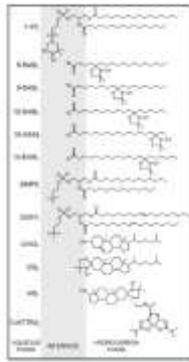
### Charakterisierung der Fluidität

- a.) Rotationsdiffusions-Tensor ( $R_{ppp}, R_{pll}$ )
- b.) Potential für räumliche Beschränkung der Bewegung ( $\epsilon_{20}, \epsilon_{22}$ )



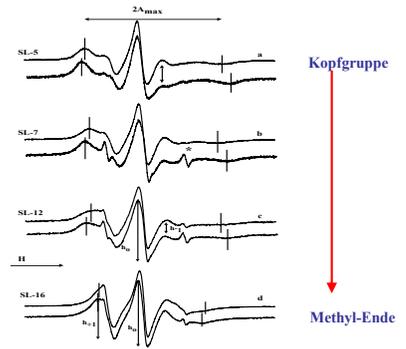
09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

32. D.



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

33. D.

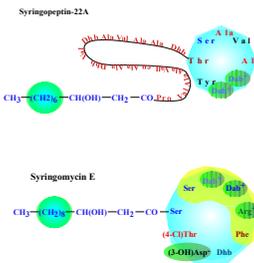


09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

34. D.



### Kanalbildende Verbindungen

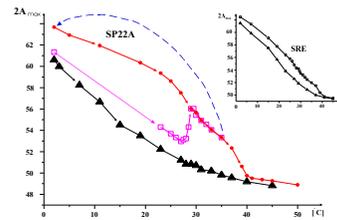


09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

35. D.



### Phasenübergang



09.12.2018 Wahlfach: Modellmembrane

36. D.