

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	3
1 Einleitung	7
2 Das biologische Interesse an dem Protein Ras	11
2.1 Signalübertragung in biologischen Systemen	11
2.2 Guanin-nukleotidbindende Proteine	12
2.3 Ras als Musterbeispiel kleiner GTP-bindender Proteine	13
2.4 Biochemische Eigenschaften und Struktur von p21 ^{ras}	15
2.4.1 Hinweise auf Dynamik	16
3 Festkörper-NMR an ³¹P-Kernen	19
3.1 Überblick: Wechselwirkungen der Kernspins im Festkörper	20
3.2 Die chemische Abschirmung/Verschiebung	22
3.3 Die dipolare Wechselwirkung	26
3.3.1 Säkularnäherung	27
3.3.2 Die dipolare Wechselwirkung in der Säkularnäherung	28
3.4 Verwendete NMR-Experimente	28
3.4.1 NMR am Einkristall	28
3.4.2 NMR an Pulverproben — Magic-Angle Spinning	33
3.5 Bestimmung der chemischen Verschiebungstensoren	34
4 Entwurf und Aufbau des Spektrometers	37
4.1 Einführung	37
4.2 Grundlegende Überlegungen zur Empfindlichkeit	38
4.3 Aufbau des Probenkopfes	43

4.3.1	Die Spule	43
4.3.2	Der Schwingkreis	44
4.4	Aufbau des Spektrometers	49
4.4.1	Bereitstellung der HF-Impulse und des Referenzsignals für den Empfänger	49
4.4.2	Aufbereitung des Kernsignals im Empfänger	50
4.5	Leistungsdaten des Spektrometers	53
4.5.1	90°-Pulslängen	53
4.5.2	Instrumentelle Linienbreite	54
4.5.3	Protonen-Entkopplung	55
4.5.4	Abschätzung des erzielbaren S/N	56
4.5.5	Effektivität und Bandbreite der Kreuzpolarisation	59
5	³¹P Einkristall-NMR an PEP und CdP₂	65
5.1	Bestimmung des ³¹ P-CS-Tensors in Phosphoenolpyruvat (PEP)	65
5.1.1	Die Lage des ³¹ P-CS-Tensors im PEP-Molekül	75
5.2	Chemische Abschirmungstensoren von ³¹ P in Cd(NO ₃) ₂ · 2P Ph ₃	78
6	³¹P-NMR-Messungen an Proteinkristallen von Ras	85
6.1	Einkristall-Messungen an p21 ^{ras}	85
6.1.1	Probenpräparation	85
6.1.2	Bestimmung der Kristallorientierung	86
6.1.3	Experimentelles	88
6.1.4	³¹ P-NMR-Spektren an Einkristallen von p21 ^{ras} :GppNHp	91
6.1.5	Dipolare Wechselwirkungen in GppNHp	93
6.1.6	Unterdrückung heteronuklearer ¹⁴ N- ³¹ P-Dipolkopplung	94
6.1.7	Unterdrückung der ³¹ P- ³¹ P Dipol-Wechselwirkung durch Multi-Puls NMR	98
6.1.8	Orientierungsabhängige ³¹ P-NMR-Messungen an einem p21 ^{ras} :GppNHp Kristall	104
6.2	³¹ P-NMR Messungen mit MAS an einer Pulverprobe von p21 ^{ras}	110
6.2.1	Probenpräparation für MAS-NMR	111
6.2.2	MAS-NMR-Messungen	113

6.2.3 Bestimmung der Hauptwerte der chemischen Abschirmung der ^{31}P -Kerne aus den MAS-Spektren	115
7 Zusammenfassung und Ausblick	127
Literatur	131