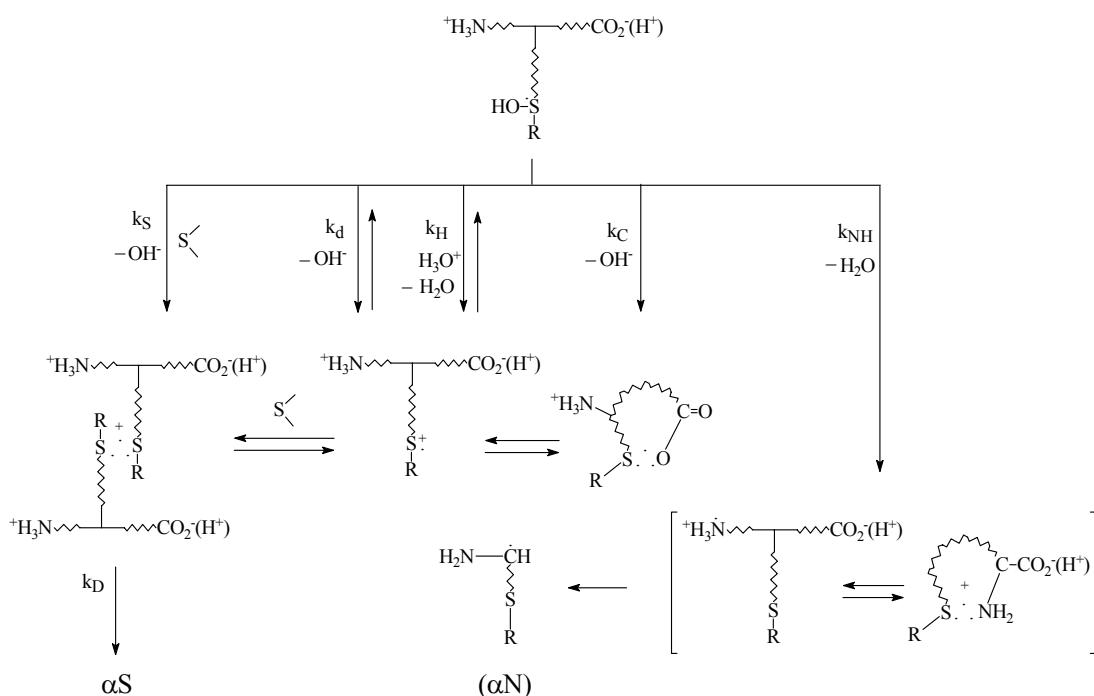


5. WNIOSKI

Na podstawie wyników zaprezentowanych w pracy zaproponowano uogólniony mechanizm utleniania aminokwasów (schemat 12) i peptydów (S-alkiloglutationów) (schemat 11) zawierających grupę tioeterową rodnikami wodorotlenkowymi, w roztworach wodnych.

Schemat 12



♦ Pierwszym etapem reakcji, niezależnie od struktury aminokwasu, jest utworzenie rodnika hydroksysulfuranylowego.

♦ Rodnik hydroksysulfuranylowy zanika w (i) reakcji spontanicznej dysocjacji (k_d), (ii) katalizowanej protonami środowiska reakcji eliminacji cząsteczki wody (k_H), (iii) reakcji podstawienia anionu OH^- przez drugą cząsteczkę aminokwasu (k_S), (iv) reakcji podstawienia anionu OH^- przez grupę karboksylową (k_C) oraz (v) reakcji wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu, w której bierze udział protonowana grupa aminowa (k_{NH}).

♦ Wydajność tych procesów jest uwarunkowana: (i) geometrią cząsteczki aminokwasu (związaną z liczbą wiązań kowalencyjnych oddzielających atom siarki i heteroatom), (ii) liczbą grup funkcyjnych (aminowych i karboksylowych) w

cząsteczce, (iii) stężeniem aminokwasu i (iv) stężeniem protonów w środowisku reakcji.

♦ Utlenianie azotu w grupie aminowej (prowadzące do dekarboksylacji cząsteczki) odbywa się na drodze wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu z protonowanej grupy aminowej do rodnika hydroksysulfuranylowego (z jednoczesnym przeniesieniem elektronu). Proces ten może konkurować z katalizowaną przez protony środowiska eliminacją anionu OH^- (prowadzącą do deprotonacji), nawet w warunkach bardzo wysokiego stężenia protonów w środowisku reakcji.

♦ Proces dekarboksylacji nie musi zachodzić z udziałem kationorodników z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem trójelektronowym pomiędzy siarką i azotem stabilizowanych pięcioczłonową strukturą pierścienia (proponowany wcześniej dla metioniny).

♦ Udział grupy aminowej w procesach rodnikowych w cząsteczkach aminokwasów tioeterowych sprowadza się do: (i) roli wewnątrzcząsteczkowego donora protonu w procesie zaniku rodnika hydroksysulfuranylowego, (ii) stabilizacji utlenionego centrum siarkowego ($>\text{S}^+$) poprzez tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań trójelektronowych, (iii) stabilizacji produktów wtórnych reakcji rodnikowych (rodniki α -aminoalkilowe), a także (iv) do roli drugiego centrum nukleofilowego (w $\text{pH} > \text{pK}_a(\text{NH}_3^+)$) konkurencyjnego wobec grupy tioeterowej w procesie utleniania aminokwasów rodnikiem wodorotlenkowym.

♦ Rodniki α -aminoalkilowe powstające w procesie dekarboksylacji w aminokwasach z grupą tioeterową w pozycji β do węgla C_α ulegają β -fragmentacji wiązania C-S. Fragmentacja (charakterystyczna dla rodników z miejscem rodnikowym zlokalizowanym na węglu zawierających heteroatom w pozycji β) prowadzi do powstania rodników alkilosulfanylowych ($\text{RS}\cdot$) i odpowiedniej winyloaminy. Proces ten jest kontrolowany przez wzrost entropii będący konsekwencją wzrastającej w reakcji liczby indywiduów chemicznych oraz przez entalpię tworzenia produktów.

♦ Udział grupy karboksylowej w procesach rodnikowych w cząsteczkach aminokwasów tioeterowych (oprócz funkcji grupy opuszczającej w reakcji dekarboksylacji) sprowadza się do stabilizacji utlenionego centrum siarkowego ($>\text{S}^+$) poprzez tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań trójelektronowych.

♦ Tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań trójelektronowych pomiędzy siarką i heteroatomem (N, O) jest uwarunkowane geometrią cząsteczki aminokwasu. Nałożenie się efektów kinetycznych (szybkości tworzenia struktury cyklicznej) i stabilności termodynamicznej sprawia, że szczególnie uprzywilejowaną konformacją

kationorodników i rodników z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami trójelektronowymi jest pięcioczłonowa struktura cykliczna.

♦ Mechanizm utleniania aminokwasów zawierających grupę tioeterową wyjaśnia większość procesów rodnikowych zachodzących w S-alkiloglutacjach. Dodatkowym procesem występującym w tej klasie związków jest stabilizacja utlenionego centrum siarkowego ($>\text{S}^{\cdot+}$) poprzez utworzenie rodników z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem trójelektronowym pomiędzy siarką tioeterową i tlenem karbonylowym (w wiązaniu peptydowym) o szczególnie uprzywilejowanej pięcioczłonowej strukturze cyklicznej.