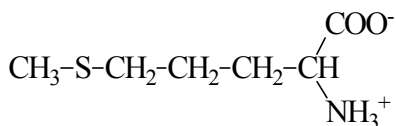
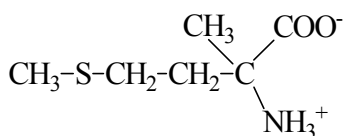


4.2.4. Homologi metioniny

Badane związki



D,L-homometionina [D,L-Hme]

D,L- α -metylomietionina [D,L-Met(2Me)]

Taki dobór związków modelowych umożliwił:

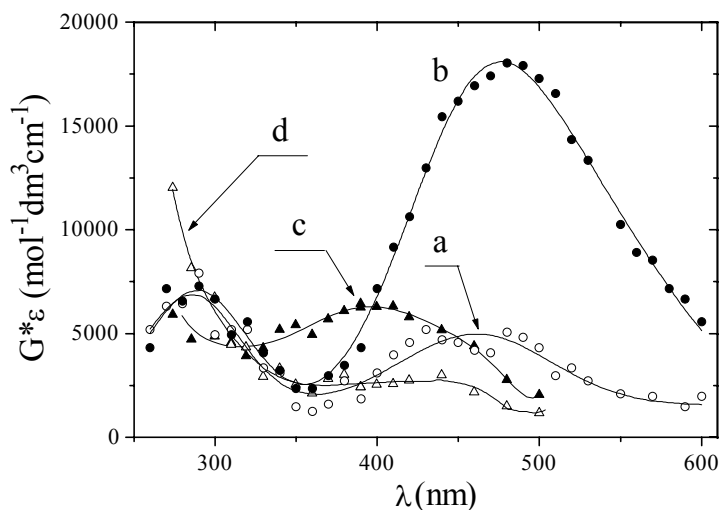
- (i) zbadanie wpływu długości bocznego łańcucha aminokwasu oraz wpływu podstawienia wodoru przy węglu α grupą metylową na wydajność produktów przejściowych i końcowych utleniania;
- (ii) oszacowanie stałej szybkości reakcji wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu z grupy -NH_3^+ do rodnika hydroksysulfuranylowego w homometioninie. Proces ten powinien prowadzić do wytworzenia sześcioczłonowego, cyklicznego kationorodnika z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem trójelektronowym pomiędzy siarką tioeterową i azotem grupy aminowej;
- (iii) identyfikację rodnikowych produktów dekarboksylacji homometioniny (rodników α -aminoalkilowych) poprzez reakcję z p-nitroacetofenonem.

4.2.4.1. Wyniki badań i ich omówienie

D,L-homometionina (Hme) - W środowisku silnie kwaśnym (pH 1 - 3,5) reakcja rodników OH z homometioniną w mikrosekundowej skali czasowej prowadzi do powstania pasma absorpcji charakterystycznej dla kationorodnika z międzycząsteczkowym wiązaniem S.. S z $\lambda_{\text{max}} \sim 480$ nm (rysunek 4.2.4_1 krzywa b),, któremu towarzyszy pasmo rodników α -(alkilotio)alkilowych z $\lambda_{\text{max}} \sim 290$ nm. W odróżnieniu od metioniny nie obserwuje się tutaj pasma z maksimum absorpcji $\lambda_{\text{max}} \sim 390$ nm (rysunek 4.2.4_1 krzywe a i b), które można by przypisać kationorodnikowi z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem S.. N .

W środowisku słabo kwaśnym, obojętnym i zasadowym (pH 5,7 - 9,8) dominującym pasmem absorpcji w skali czasowej kilkudziesięciu nanosekund jest pasmo kationorodnika z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem S.. N z $\lambda_{\text{max}} \sim 390$ nm

(rysunek 4.2.4_1 krzywa c). Pasma to w czasie około 0,2 μ s przekształca się w pasmo z maksimum w $\lambda < 260$ nm przypisane rodnikom α -aminoalkilowym, któremu towarzyszy słabsze pasmo kationorodnika dimerowego z międzycząsteczkowym wiązaniem S $\cdot$:S z $\lambda_{\max} \sim 460$ nm (rysunek 4.2.4_1 krzywa d).

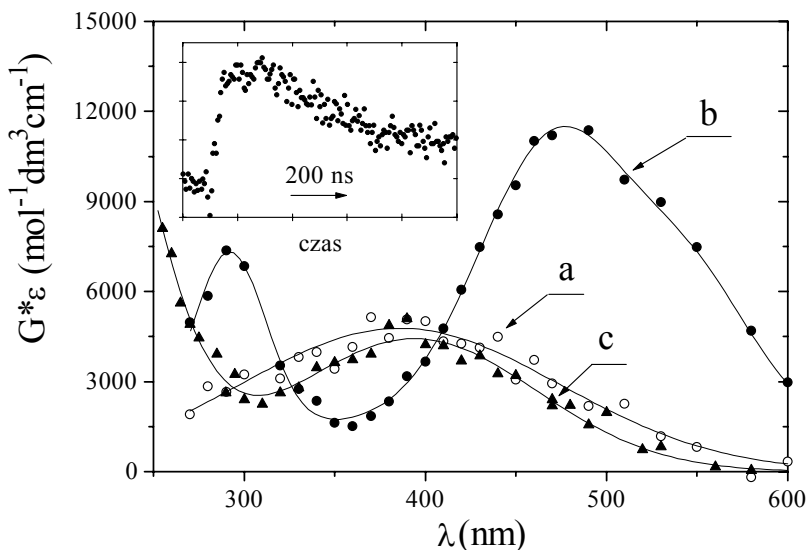


Rys. 4.2.4_1 Widma absorpcyjne produktów przejściowych $2 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} roztworów Hme, nasyconych N_2O , w pH 1 130 ns (a) i 1,4 μ s po impulsie (b) oraz w pH 5.8 40 ns (c) i 210 ns po impulsie (d).

D,L- α -metylometyonina D,L-Met(2Me) - W środowisku silnie kwaśnym (pH 1 - 3,5) reakcja rodników OH z D,L-Met(2Me) w skali czasowej kilkudziesięciu nanosekund prowadzi do powstania szerokiego pasma z maksimum absorpcji $\lambda_{\max} \sim 390$ nm (rysunek 4.2.4_2 krzywa a). Pasma z $\lambda_{\max} \sim 390$ nm (o intensywności zbliżonej do analogicznego pasma występującego w metioninie) odpowiada kationorodnikowi z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem S $\cdot$:N. Analogicznie jak w Met w skali mikrosekundowej wybudowuje się pasmo absorpcji z $\lambda_{\max} \sim 480$ nm (rysunek 4.2.4_2 krzywa b), charakterystyczne dla kationorodnika z międzycząsteczkowym wiązaniem S $\cdot$:S, któremu towarzyszy pasmo rodników α -(alkilotio)alkilowych $\lambda_{\max} \sim 290$ nm.

W środowisku zbliżonym do obojętnego (pH 6,7) obserwuje się pasmo absorpcji z $\lambda_{\max} \sim 390$ nm (S $\cdot$:N), któremu towarzyszy pasmo rodników α -aminoalkilowych z $\lambda_{\max}$ w zakresie nadfioletu (rysunek 4.2.4_2 krzywa c). Pasma absorpcji kationorodników z wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem S $\cdot$:N ma

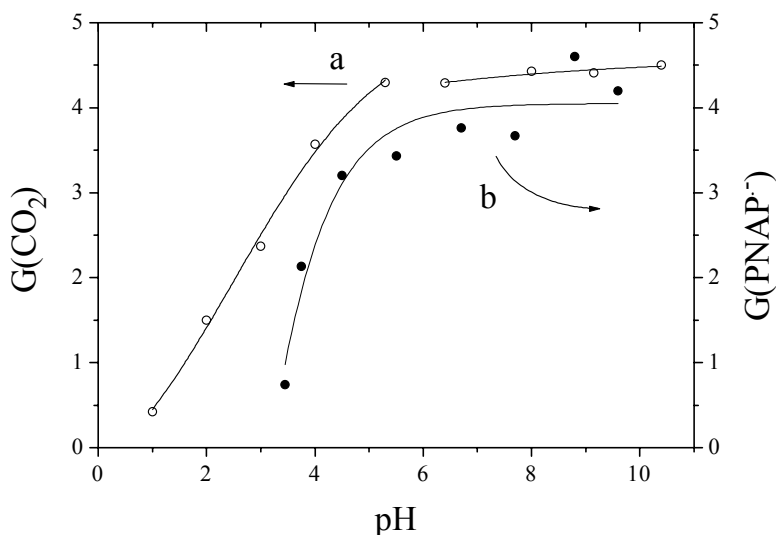
dwukrotnie niższą intensywność niż w metioninie i zanika w czasie $\sim 1 \mu\text{s}$ (wstawka w rysunku 4.2.4_2).



Rys. 4.2.4_2 Widma absorpcyjne produktów przejściowych $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ roztworów D,L-Met(2Me), nasyconych N_2O , w pH 1 40 ns (a) i $2 \mu\text{s}$ po impulsie (b), i w pH 6.7 40 ns po impulsie (c). Wstawka kinetyka narastania i zaniku pasma absorpcji zarejestrowanego w $\lambda = 390 \text{ nm}$ (pH 6,7).

$\text{G}(\text{CO}_2)$

Dla Hme dekarboksylacja zachodzi w całym badanym zakresie pH (1 - 10,4). Wydajność $\text{G}(\text{CO}_2)$ w Hme rośnie wraz ze spadkiem kwasowości roztworu osiągając w $\text{pH} > 5$ 75 - 80% wydajności początkowej rodników OH (rysunek 4.2.4_3 krzywa a). Wydajność ta odpowiada wydajności rodników α -aminoalkilowych zarejestrowanych w reakcji redukcji metylowego viologenu (Hiller *i in.* 1981, Hiller i Asmus 1983).



Rys. 4.2.4_3 Wydajności chemoradiacyjne $G(\text{CO}_2)$ (krzywa a) i $G(\text{PNAP}\cdot^-)$ (krzywa b) w Hme w zależności od pH. W pomiarach wydajności chemoradiacyjnej CO_2 w zakresie pH 0 - 4 stężenie Hme wynosiło $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, a w pH > 4 $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; pomiary $G(\text{PNAP}\cdot^-)$ zostały wykonane w $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ roztworach Hme zawierających $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ PNAP.

$G(\text{PNAP}\cdot^-)$

Pomiary wydajności produktów dekarboksylacji Hme z p-nitroacetofenonem pokazały, że powstające rodniki α -aminoalkilowe redukują PNAP do $\text{PNAP}\cdot^-$ z pełną wydajnością (rysunek 4.2.4_3 krzywa b)

EPR

Podobnie jak dla Met, napromienionej w temperaturze 77 K, próbce zawierającej $1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ Hme w $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$, w temperaturze 77 - 120 K obserwuje się widmo pułapkowanych rodników OH zbliżone do obserwowanego przez Riederer'a *i in.*, 1983, w polikrystalicznym lodzie heksagonalnym. Po rozmrożeniu do temperatury 120 - 160 K, obserwuje się tryplet o wartości współczynnika $g = 2,004$ i sprzężeniu nadsubtelnym $A_H = 2 \text{ mT}$. Świadczy to o powstawaniu rodnika zlokalizowanego na atomie węgla, w którym niesparowany elektron oddziałuje z dwoma protonami związanymi z tym samym atomem węgla. Widmo to wskazuje na powstawanie rodników α -(alkilatio)alkilowych. Tego typu rodniki powstają w Hme podczas deprotonacji, w pozycji α do atomu siarki. Dalsze ogrzewanie próbki, do temperatur 180 - 200 K prowadzi do obserwacji singletu z $g = 2,01$ i szerokości sygnału $\Delta H = 2,5 \text{ mT}$ charakterystycznego dla kationorodnika dimerowego $(\text{S}:\cdot\text{S})^+$ (Pogocki *i in.* 1994).