

Spis treści

1.	WPROWADZENIE	1
1.1.	Rola rodników w procesach uszkodzenia komórek i tkanek	1
1.2.	Rola aminokwasów zawierających grupę tioeterową w cząsteczkach białkowych	2
1.2.1.	Lokalizacja w cząsteczkach i własności chemiczne	2
1.2.2.	Udział w procesach przenoszenia elektronu	5
1.2.3.	Udział w procesach fragmentacji	6
1.3.	Radiacyjne metody badania procesów rodnikowych	6
1.3.1.	Radioliza wody	7
2.	CZĘŚĆ LITERATUROWA	9
2.1.	Utlenianie aminokwasów, peptydów i białek rodnikiem OH	9
2.1.1.	Utlenianie aminokwasów	9
2.1.2.	Utlenianie peptydów i białek	12
2.2.	Utlenianie związków zawierających grupę tioeterową	13
2.2.1.	Utlenianie alkilowych tioeterów (siarczków)	13
2.2.2.	Stabilizacja utlenionego centrum siarkowego w tioeterach. Tworzenie wiązań trójelektronowych. Absorpcja optyczna cząsteczek z wiązaniem trójelektronowym	15
2.2.3.	Utlenianie pochodnych tioeterów	18
2.3.	Utlenianie aminokwasów i peptydów zawierających grupę tioeterową	24
2.3.1.	Utlenianie aminokwasów tioeterowych	24
2.3.2.	Utlenianie prostych peptydów zawierających pojedyncze grupy tioeterowe	29
2.3.3.	Procesy nieodwracalne deprotonacja: dekarboksylacja i β -fragmentacja, i ich produkty rodnikowe	32
2.4.	Podsumowanie aktualnego stanu badań procesów rodnikowych w aminokwasach i peptydach zawierających grupę tioeterową	34
3.	CEL I OBIEKT BADAŃ	36
4.	CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	38
4.1.	Metodyka wykonywania pomiarów	38
4.1.1.	Odczynniki. Przygotowanie próbek do pomiarów	38
4.1.2.	Radioliza impulsowa	39
4.1.2.1.	Źródła impulsów jonizujących. Akceleratory elektronów	39
4.1.2.2.	Pomiary absorpcji optycznej	40

4.1.2.3.	Dozymetria promieniowania impulsowego	43
4.1.3.	Stacjonarna γ -radioliza z detekcją chromatograficzną	45
4.1.3.1.	Chromatografia gazowa	45
4.1.3.2.	Wysokosprawna chromatografia jono-wykluczająca (HPICE)	51
4.1.3.3.	Analiza i statystyczna ocena wyników	54
4.1.4.	Metoda elektronowego rezonansu paramagnetycznego	56
4.1.5.	Obliczenia energii stabilizacji i potencjałów jonizacji wybranych rodników	57
4.2.	Wyniki doświadczeń	58
4.2.1.	Związki modelowe - kwasy alkilotiokarboksylowe	58
4.2.1.1.	Wyniki badań i ich omówienie	59
4.2.2.	Metionina i jej pochodne	68
4.2.2.1.	Wyniki badań i ich omówienie	69
4.2.3.	Pochodne cysteiny	77
4.2.3.1.	Wyniki badań i ich omówienie	78
4.2.4.	Homologi metioniny	89
4.2.4.1.	Wyniki badań i ich omówienie	89
4.2.5.	S-alkilowe pochodne glutationu i γ -glutamylo-metionylo-glicyna	93
4.2.5.1.	Wyniki badań i ich omówienie	94
4.3.	Dyskusja wyników	100
4.3.1.	Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu	100
4.3.2.	Dekarboksylacja	114
4.3.3.	Fragmentacja rodników α -aminoalkilowych	117
4.3.4.	Tworzenie wewnątrzcząsteczkowych wiązań trójelektronowych	120
4.3.5.	Addycja rodnika wodorotlenkowego do nukleofilowego atomu azotu	122
4.3.6.	Reakcje rodnikowe w S-alkilowych pochodnych glutationu	123
5.	WNIOSKI	128
6.	UZUPEŁNIENIA	131
6.1.	Własności kwasowo-zasadowe badanych związków	131
6.2.	Własności termodynamiczne rodników α -aminoalkilowych (energie stabilizacji i potencjały jonizacji)	133
7.	LITERATURA	134
8.	STRESZCZENIE	148