

Streszczenie rozprawy doktorskiej

„Study of the mechanism of radiation- and photo- induced oxidation of methionine containing peptides”

W ramach pracy doktorskiej przebadano mechanizm reakcji jedno-elektronowego utleniania peptydów zawierających metioninę (np. Met-Lys, Lys-Met, Met-Lys-bradykininę, neurokininę B) wykorzystując metody czasowo-rozdzielczej nanosekundowej laserowej fotolizy błyskowej i radiolizy impulsowej. Scharakteryzowano także produkty trwale powstałe w wyniku reakcji z fotosensybilizatorem (3-karboksybenzofenonem, 3CB) i rodnikiem hydroksylowym ($\cdot\text{OH}$) wykorzystując metody chromatografii cieczowej i spektrometrii mas. W oparciu o uzyskane wyniki zaproponowano mechanizm modyfikacji peptydów zawierających Met zachodzących i wykazało, iż pierwsze etapy tych reakcji są podobne dla foto- i radiacyjnie indykowanego utleniania. Wykazano także, że głównym produktem trwałym powstałym w wyniku reakcji z rodnikami hydroksylowymi w warunkach beztlenowych jest sulfotlenek metioniny, którego strukturę potwierdzono wykorzystując technikę spektroskopii IRMPD (wielofotonowa fragmentacja w podczerwieni) sprzężoną z spektrometrem mas (FTICR-MS-TOF). Pomimo podobieństw w pierwszych etapach utleniania, produkty otrzymane dla poszczególnych metod utleniania były odmienne. Wykryto tworzący się addukt z wiązaniem kowalencyjnym C-C pomiędzy resztą metioninową i cząsteczką 3CB. W drugiej części pracy przebadano foto-stabilność komercyjnie stosowanych filtrów słonecznych na bazie chromoforu benzofenonu (oksybenzonu, sulisobenzonu) wykazując tworzenie się reaktywnych rodników fenoksylowych pod wpływem naświetlania UVA/UVB.