

Mechanizmy i kinetyka utleniania wybranych disiarczków przez tlen singletowy i utleniacze jednoelektronowe

Tomasz Pędziński, Zakład Chemii Fizycznej i Fotochemii

Badania naukowe prowadzone przez prof. UAM dr. hab. Tomasza Pędzińskiego koncentrują się na fotofizyce i fotochemii związków organicznych i nieorganicznych, ze szczególnym uwzględnieniem procesów przeniesienia energii i przeniesienia elektronu oraz mechanizmów reakcji wolnorodnikowych. Głównym nurtem jego działalności badawczej jest poznanie mechanizmów fotochemicznego i radiacyjnego utleniania związków o znaczeniu biologicznym, w szczególności aminokwasów, peptydów, disiarczków oraz ich modeli biomimetycznych. Badania prowadzone są z wykorzystaniem zaawansowanych technik spektroskopowych, takich jak laserowa fotoliza błyskowa, femto- i nanosekundowa spektroskopia absorpcyjna, czasowo-rozdzielcza spektroskopia emisyjna w bliskiej podczerwieni do badań tlenu singletowego, a także wysokorozdzielcza spektrometria mas. Zastosowanie tych metod umożliwia szczegółową identyfikację krótkotrwałych stanów wzbudzonych, rodników i produktów przejściowych, a także ilościowy opis mechanizmów reakcji i zależności struktura–reaktywność.

Podczas prezentacji omówiony zostanie wpływ struktury modelowych disiarczków na ich reaktywność względem tlenu singletowego oraz rodzaj powstających produktów utleniania. Kinetykę usuwania tlenu singletowego monitorowano przy użyciu czasowo-rozdzielczej fosforescencji (przy dł. fali 1270 nm). Uzyskane stałe szybkości wykazały dużą zmienność (od $3,6 \times 10^4$ do $2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) w zależności od struktury disiarczku. Wykazano, że disiarczki cykliczne (np. kwas liponowy, lipoamid) reagują zauważalnie szybciej niż ich analogi liniowe (np. cystamina). Podobny trend zaobserwowano dla reakcji jednoelektronowego utleniania disiarczków z zastosowaniem wzbudzonego stanu trypletowego 3-karboksybenzofenonu jako fotosensybilizatora reakcji. Analizy LC-MS pozwoliły wykazać powstawanie szeregu trwałych produktów utleniania wybranych disiarczków wskazując na trzy pierwotne drogi reakcji: deprotonację kationorodnika siarkowego, pęknięcie wiązania disiarczkowego oraz wiązania węgiel-siarka.

Uzyskane wyniki sugerują, że podobna zmienność reaktywności i selektywności może dotyczyć także disiarczków w białkach, co może mieć istotne znaczenie dla zrozumienia selektywnego utleniania i funkcjonalności białek.

Literatura:

Q. Gao, K. Grzyb, L. Gamon, P. Ogilby, T. Pędziński, M. Davies; The structure of model and peptide disulfides markedly affects their reactivity and products formed with singlet oxygen; *Free Radical Biology and Medicine*, 2023, 207, 320–329.