

STRESZCZENIE PRACY W JĘZYKU POLSKIM

α,β -Dehydroaminokwasy to niekodowane aminokwasy pojawiające się w naturalnych peptydach o interesujących właściwościach biologicznych. Jak powszechnie wiadomo, o aktywności związków decydują ich właściwości konformacyjne. Do tej pory zbadano i opisano preferencje konformacyjne dehydroaminokwasów z niepolarnym łańcuchem bocznym, w szczególności dehydrofenyloalaniny Δ Phe, dehydroalaniny Δ Ala, dehydrobutyryny Δ Abu, dehydrowaliny Δ Val i dehydroleucyny Δ Leu. W przyrodzie istnieją również dehydroaminokwasy z polarnymi grupami funkcyjnymi, dlatego w ramach niniejszej Pracy Doktorskiej zbadano właściwości konformacyjne: β -chlorodehydroalaniny Δ Ala(β -Cl), O-metylodehydroseryny Δ Ser(O-Me) i β -aminodehydroalaniny Δ Ala(β -NH).

Wstępny obraz preferencji konformacyjnych uzyskano na podstawie wyników badań z wykorzystaniem metod obliczeniowych. Dla obu izomerów geometrycznych *Z/E* każdego badanego dehydroaminokwasu sporządzono mapy energii potencjalnej $E = f(\phi, \psi)$ w trzech środowiskach (fazie gazowej, chloroformie i wodzie). Następnie znaleziono możliwe konformacje, identyfikując minima lokalne. W kolejnym etapie zsyntezowano związki modelowe, które poddano rentgenowskiej analizie strukturalnej i badaniom spektroskopowym (NMR, IR), pozwalającym na przypisanie izomerii geometrycznej *Z/E* łańcucha bocznego oraz zidentyfikowanie konformacji przyjmowanych w roztworze i strukturze krystalicznej.

Ustalono, że polarne grupy funkcyjne w łańcuchu bocznym, takie jak atom chloru, grupa metoksylova czy grupa aminowa, wpływają na właściwości konformacyjne dehydroaminokwasów poprzez tworzenie wiązań wodorowych oraz uczestniczenie w sprzężeniu π -elektronowym i stabilizowanie przez to pewnych konformacji. β -Chlorodehydroalanina, będąca elementem strukturalnym wiktoryn, posiada różne preferencje konformacyjne w zależności od izomerii łańcucha bocznego. Izomer *Z* ma tendencję do przyjmowania konformacji α , β i β_2 , natomiast izomer *E* występuje głównie w konformacji C5. W środowisku wody może również przyjmować konformacje β i α . Obecna w cyrmeninach O-metylodehydroseryna preferuje konformacje C5 i β_2 w słabo polarnym środowisku, natomiast w otoczeniu polarnego rozpuszczalnika chętnie przyjmuje konformacje α i β . Element strukturalny kalyaeryn i kalynorminy A, β -aminodehydroalanina, wykazuje tendencję do przyjmowania konformacji β_2 w słabo polarnym oraz konformacji α w polarnym środowisku.

W Pracy zaproponowano również nowe metody syntezy β -chlorodehydroalaniny i β -aminodehydroalaniny. Pierwszy z nich otrzymano poprzez chlorowanie dehydroalaniny, drugi w wyniku aminowania β -bromodehydroalaniny. Uzyskane wyniki badań pozwoliły na lepsze zrozumienie zależności pomiędzy strukturą analizowanych dehydroaminokwasów a ich właściwościami. Otrzymane informacje mogą zostać wykorzystane w medycynie do projektowania nowych leków lub dla celów rolniczych w pracach nad środkami ochrony roślin.