

Abstrakt:

Práce je zaměřena na studium specifických projevů disulfidové a neplanární amidové skupiny ve spektrech Ramanovy optické aktivity (ROA) s cílem ukázat, že ROA umožňuje získat informace o konformaci peptidů a proteinů, které je obtížné nebo dokonce nemožné získat pomocí jiných spektroskopických technik. Jako modelové systémy pro studium neplanární amidové vazby jsou použity speciálně navržené malé rigidní molekuly s dobře definovanou strukturou – tricyklické spirodilaktamy. Možnost detekce disulfidové skupiny je studována v ROA spektrech modelových peptidů s jednou až dvěma disulfidovými skupinami, z nichž některé jsou biologicky aktivní (neurohypofyzární hormony a jejich agonistické a antagonistické analogy, antimikrobiální peptid lasiocepsin a jeho analogy s různým disulfidovým přemostěním). Kromě ROA jsou tyto systémy studovány také pomocí komplementárních chiroptických metod – vibračního (VCD) a elektronového (ECD) cirkulárního dichroismu, a to v rozšířeném spektrálním oboru (pod 180 nm) s využitím synchrotronového zdroje (SRCO). Současné využití těchto technik umožňuje získat komplexní informaci o struktuře studovaných molekul. Experimentální chiroptická data jsou dále srovnána s teoretickými ab initio výpočty. V chiroptických spektrech se nám podařilo identifikovat a interpretovat signály odrážející neplanaritu amidové skupiny. Ve spektrech ROA se nám dále podařilo identifikovat signál příslušející valenčním vibračním disulfidové vazby, který pravděpodobně může odrážet smysl torze disulfidové skupiny.