

## Povzetek

Sintetizirali smo nov tip vinilognih peptidov s C=C fragmentom vstavljenim v C–N vez peptida. V prvi stopnji smo iz izbranih Boc-zaščitenih  $\alpha$ -aminokislin **1** pripravili ustrezne etinil ketone **3**, katere smo z 1,4-adicijo dimetilamina pretvorili v njihove enaminonske derivate **4**, z adicijo različnih aminokislinskih estrov **7** pa smo pripravili vinilogne dipeptide **5**. *N,N*-disubstituirane vinilogne amide smo izolirali kot (*E*)-izomere, *N*-monosubstituirane pa kot zmes večinskih (*Z*)-in manjšinskih (*E*)-izomerov. Za aciliranje N-terminala smo morali acidolitsko labilno enaminsko skupino najprej začasno zaščititi. Ciklizacija inona **3** ali enamina **4** s hidroksilaminom je vodila do nastanka ustreznih diastereomernih izoksazolinov **11**, v naslednji stopnji pa je hkrati z odstranitvijo Boc skupine s HBr-AcOH potekla tudi dehidracija do izoksazolov **13**. Tako dobljene proste amine smo z Boc-glicinom (**1a**) acilirali do ustreznih dipeptidov **15**, zaščitno skupino enaminskega fragmenta pa smo nato pod hidrogenolitskimi pogoji v prisotnosti GlyOMe·HCl (**7a**) pretvorili v tripeptide **17** z eno vinilno skupino.

V drugem delu raziskovalnega dela smo iz inona **3b** in njegovega sinteznega ekvivalenta enamina **4b** pripravili nekaj kiralnih (*S*)-1-(heteroaril)-1-aminoetanov. Pri ciklizaciji **3b** ali **4b** z amidini **20** so nastali ustrezni (*S*)-1-(pirimidin-4-il)-1-aminoetani **21**, pri reakcijah z nesimetričnimi cikličnimi amidini **23** pa regioizomerni (*S*)-1-(pirazolo[1,5-*a*]pirimidin-5-il)-1-aminoetani **24'** in (*S*)-1-(pirazolo[1,5-*a*]pirimidin-7-il)-1-aminoetani **24**. Z acidolitsko odstranitvijo Boc skupine smo iz **21** in **24** pripravili proste amine, s katalitskim hidrogeniranjem **24a** in **24c** pa diastereomerne 4,5,6,7-tetrahidropirazolo[1,5-*a*]pirimidine **27/27'a** in **27/27'c**.

V nadaljevanju dela smo sintetizirali nekatere nove 1,4,5-trisubstituirane pirazole. Z uporabo različnih hidrazinov **35** smo na mesto N(1) uvedli različno velike skupine, ki bi upočasnile rotacijo aromatskih obročev. S tem smo želeli doseči, da bi bila diastereomera **37/37'** z enim centrom kiralnosti, ki ju s pomočjo NMR spektroskopije razlikujemo zaradi prisotnosti osi kiralnosti, ločljiva. Rotacijo smo poskušali omejiti tudi z reduktivnim alkiliranjem nitrokarboksamidov **37/37'** in derivatizacijo aminokarboksamidov **38/38'**. Tako smo pripravili nekatere nove derivate pirazola. Z različnimi NMR tehnikami smo študirali dinamiko rotacije okrog enojne C(5)–C(1') vezi zmesi nitrokarboksamidov **37/37'd**.

Ključne besede: aminokisliline, peptidi, enamini, ciklizacija, atropizomerija.