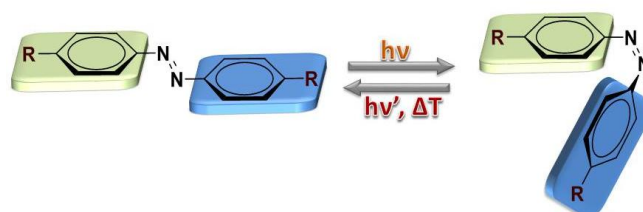


W ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie możliwością wykorzystania biopolimerów jako rusztowań do budowy struktur i urządzeń fonicznych. Niewątpliwie, najważniejszym biopolimerem w tego typu zastosowaniach jest DNA - rusztowanie w skali nano, które może posłużyć do wprowadzenia cząsteczek reagujących na światło z potencjalnym zastosowaniem w dziedzinach takich jak inżynieria materiałowa, biologia czy fizyka. Pośród różnych kanonicznych i niekanonicznych struktur DNA, G-kwadrupleksy (G4es) – czteroniciowe struktury składające się z ułożonych π - π G-kwartetów, stabilizowanych poprzez wiązania wodorowe Hoogsteen'a oraz centralnie skoordynowany jon metalu np.: Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , skupiają na sobie szczególną uwagę. Spowodowane jest to ich udziałem w kluczowych procesach komórkowych, szczególnie tych, które są związane z chorobami i starzeniem. Niemniej jednak, struktury te są również atrakcyjne do budowy, opartych na DNA, nanoarchitektur. Ich zdolność do tworzenia struktur wyższego rzędu stanowi doskonały moduł, który można wykorzystać w projektowaniu nanourządzeń. Kluczem do osiągnięcia praktycznych zastosowań, takich opartych na DNA nanosystemach, jest możliwość kontrolowania ich działania za pomocą zewnętrznego bodźca. Najbardziej odpowiednim bodźcem jest światło, jako że rozdzielczość czasoprzestrzenną, regulację wzbudzenia czy biokompatybilność osiąga się poprzez zdalne sterowanie. Szczególnie ważną grupę związków, w tym przypadku, stanowią azobenzeny, dobrze znane przełączniki fotochromowe. Ich względnie łatwa synteza i możliwość modyfikacji sprawiają, że związki te są szeroko wykorzystywane w różnych zastosowaniach. Pochodne azobenzenu mogą występować zarówno w konformacji *trans* (E) jak i *cis* (Z) aczkolwiek, w stanie równowagi, w ciemności, dominuje bardziej stabilny izomer *trans*. Naświetlanie próbki światłem o odpowiedniej długości fali indukuje zmianę geometrii, prowadząc do powstania izomeru *cis*, który może powrócić do formy wyjściowej termicznie lub na skutek naświetlania (Rys. 1). Z uwagi na to, że izomery te mają inną geometrię, ich właściwości różnią się znacznie: izomer *trans* jest prawie płaski i nie ma momentu dipolowego, podczas gdy forma *cis* ma geometrię kątową i moment dipolowy 3,0 D. Te cechy sprawiają, że azobenzen jest doskonałym narzędziem molekularnym do tworzenia inteligentnych, hybrydowych, opartych o motyw DNA nanostruktur.



Rysunek 1. Proces izomeryzacji azobenzenu.

Głównym chiralnym motywem występującym w naturze jest helikalność, zauważona na poziomie makro- i supramolekularnym w licznych strukturach biomolekuł, takich jak białka czy kwasy nukleinowe. To naturalnie chiralne środowisko, stwarza możliwości opracowania złożonych układów hybrydowych o zmienionych właściwościach optycznych, głównie ze względu na to, że związki chiralne wykazują selektywność wiązania z naturalnie chiralnymi matrycami DNA. W tym kontekście wprowadzenie chiralnych pochodnych azobenzenu do chiralnego biopolimeru może prowadzić do utworzenia przełomowych, inteligentnych, chiroptycznych układów z ulepszoną kontrolą czasoprzestrzenną.

Niniejszy projekt proponuje syntezę nowych, rozpuszczalnych w wodzie chiralnych sond molekularnych opartych o motyw azobenzenowy. Następnie, te bistabilne, chiralne, reagujące na bodźce zewnętrzne chromofory, zostaną wprowadzone w prawo- i lewoskrętne sekwencje oligonukleotydów, tworzące G-kwadrupleksy, w celu zbadania właściwości chiroptycznych, powstałych inteligentnych systemów reagujących na światło. Ponadto zsyntetyzujemy chiralne pochodne azobenzenu, w których dwa motywy azobenzenowe zostaną połączone różnej długości poli(tlenkiem etylenu). To podejście pozwoli na znalezienie optymalnej długości łącznika między dwoma ugrupowaniami fotochromowymi, w celu zaprojektowania ligandów reagujących na światło, rozpoznających G-kwadrupleksy wyższego rzędu. Ta koncepcja powinna utworzyć drogę w kierunku nowych, opartych na G-motywach wyższego rzędu, aktywowanych światłem, zaawansowanych materiałach.