

## STRESZCZENIE POPULARNONAUKOWE

*(cel projektu, opis badań, powody, dla których podjęta została ta tematyka badawcza, a także najważniejsze spodziewane efekty)*

Chociaż pochodzenie życia na Ziemi pozostaje nieznane, najbardziej prawdopodobne hipotezy są testowane w licznych laboratoriach na całym świecie, starając się wyjaśnić skomplikowane ścieżki tworzenia złożonych makrocząsteczek biologicznych, takich jak białka, lipidy i kwasy nukleinowe z prostych prebiotycznych cząsteczek. Najwcześniejsze oznaki życia datowane są na okres, kiedy warunki na powierzchni Ziemi były wyjątkowo nieprzyjazne dla cząsteczek organicznych, gdyż przepływy cieplne z wnętrza Ziemi, aktywność wulkaniczna i światło słoneczne, w tym szkodliwe promieniowanie ultrafioletowe (UV) docierające do powierzchni Ziemi były zapewne znacznie intensywniejsze niż obecnie. W szczególności, wyniki uzyskane przez wiele grup badawczych sugerują, że promieniowanie UV odgrywało istotną rolę w kształtowaniu i preselekcji cząsteczek bioorganicznych na młodej Ziemi. Świadczy o tym choćby fakt, że fragmenty cząsteczek DNA i białek, z których zbudowane są organizmy żywe, a występujące dzisiaj jako ostateczna forma zachodzącej w tamtym czasie ewolucji, wykazują cechy fotostabilności. Oznacza to, że badane układy pojedynczych zasad azotowych, ich dimerów, struktur nukleozydów oraz fragmentów nici kwasów nukleinowych, będących nośnikiem informacji genetycznej, ulegają pod wpływem światła UV szeregom strukturalnych zmian, prowadzących do ultraszybkiej deaktywacji groźnego dla integralności układu stanu wzbudzonego (stanu o podwyższonej energii). Ta niezwykle właściwość i niedawno odkryte mechanizmy autonaprawcze krótkich fragmentów DNA mogą wskazywać na odnalezienie istotnego kryterium selekcji naturalnej, a tym samym przybliżyć nas do odkrycia mechanizmów powstania życia na Ziemi.

Tak naprawdę nie wiemy, czy makrocząsteczki RNA i DNA pojawiły się już w Archaiku i pozostały niezmienione od tego czasu, czy też, co może bardziej prawdopodobne, ich prekursorzy przeszły swego rodzaju ewolucję prebiotyczną. Niemniej jednak, skupienie się na cesze fotostabilności wydaje się ważne niezależnie od tego, czy protonukleotydy złożone były ze znanych nam nukleozasad, rybozy i fosforanów, czy też pojawiły się na drodze bezpośredniej syntezy z prebiotycznymi cząsteczkami. Eksperymentalnie nie powiodło się bezpośrednio połączenie rybozy i nukleozasad. Dlatego zakładamy, że heterogeniczność szkieletu nie była dziedziczona, lecz wspierana przez obecność alternatywnych nukleotydów w polimerze kwasu nukleinowego. Analiza porównawcza i weryfikacja mechanizmów bezpromienistej dezaktywacji stanów wzbudzonych, zarówno w kanonicznych, jak i niekanonicznych zasadach, może w znaczący sposób przyczynić się do określenia zachowania kwasów nukleinowych pod wpływem promieniowania UV, co jest głównym celem projektu. Badania spektroskopowe dostarczyły wyników potwierdzających ultraszybką dezaktywację stanu wzbudzonego w parze zasad guanina-cytozyna (G-C). W latach 2004-2006 Sobolewski i jego współpracownicy zaproponowali wyjaśnienie tego procesu, wysuwając hipotezę, że wspomagane elektronowo przeniesienie protonu (ang. electron-driven proton transfer, EDPT) jest w dużej mierze zaangażowane w relaksację bezpromienistą. Mechanizm ten zachodzi poprzez przeniesienie elektronu pod wpływem fotowzbudzenia z jednej zasady na drugą, co jest siłą napędową przeniesienia protonu, a w konsekwencji rozproszenia energii. Szereg późniejszych artykułów, zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych, zdawał się potwierdzać hipotezę Sobolewskiego. Zaproponowany mechanizm przeniesienia protonu w wyniku przeniesienia elektronu nie został jednak eksperymentalnie potwierdzony dla kanonicznej pary zasad adenina-tymina (A-T), i jest to otwarta przestrzeń do podjęcia próby opisu charakteru wspomnianego procesu w tym projekcie. Istnieją dowody doświadczalne, że w przypadku dimeru A-T, po wzbudzeniu do najniższego stanu elektronowego, wewnętrzna konwersja prowadzi do stanu o znacznie dłuższym czasie życia, z którego układ nie może emitować promieniowania elektromagnetycznego (tzw. stan ciemny). Badania przeprowadzone w naszej grupie doprowadziły do sformułowania hipotezy badawczej, że istnieje kilka alternatywnych kanałów relaksacji poprzez przeniesienie ładunku w wyniku oddziaływania między zasadami azotowymi. Prócz wspomnianego mechanizmu EDPT, planujemy również scharakteryzować relaksację zachodzącą innymi kanałami dzięki populacji repulsywnych stanów o charakterze przeniesienia ładunku. Proponowane przez nas badania pozwolą na weryfikację opisanych hipotez i pogłębienie wiedzy o naturze i roli procesów przenoszenia ładunku po fotowzbudzeniu par zasad kwasów nukleinowych.