Povzetek

V okviru doktorske disertacije sem razvila sistem za fotoinducirano polimerizacijo z odpiranjem obroča (ROP) *N*-karboksianhidridov (NCA) za pripravo zamreženih polipeptidnih gelov, z namenom razvoja metode tridimenzionalnega (3D) tiskanja s fotopolimerizacijo v kadi. Ključnega pomena je bilo polimerizacijo sprožiti in ustaviti z uporabo svetlobe, da bi dosegli časovni in prostorski nadzor, kar omogoča pripravo polipeptidnih gelov kompleksnih oblik brez uporabe kalupa. V prvem delu doktorske naloge sem razvila sistem za fotoinducirano sprožitev ROP γ-benzil-L-glutamat (BLG) NCA-monomera. Ker NCA-monomeri niso fotoaktivni, za sprožitev ROP ob izpostavljenosti svetlobi potrebujemo fotoaktivni katalizator – fotobazo. Fotoinducirano ROP NCA sem preučevala v različnih topilih, pri čemer sem uporabila fotobaze iz dveh različnih skupin: kvarterne amonijeve soli in karbamatne fotobaze. Ključnega pomena je bilo izbrati ustrezno fotobazo, ki zagotavlja časovni nadzor nad reakcijo, kar pomeni, da v odsotnosti svetlobe ne sproži ROP NCA-monomerov, medtem ko ob izpostavljenosti svetlobi sproži hitro ROP. Kot najustreznejša fotobaza se je izkazala 2-nitrobenzil dibutilkarbamat (PB-DBA), ki ob izpostavljenosti svetlobi valovne dolžine 365 nm sprosti bazični katalizator dibutilamin. Pristop sem razširila na pripravo zamreženega gela, s čimer sem dosegla prostorski nadzor nad reakcijo. Izvajala sem fotoinducirano kopolimerizacijo z odpiranjem obroča monofunkcionalnega monomera BLG NCA in dvofunkcionalnega zamreževala L-homocistin (HCys) NCA, sproženo s PB-DBA. Za dodatno izboljšavo prostorskega nadzora sem dodala kislinski inhibitor, ki je preprečil polimerizacijo izven osvetljenega območja, katero povzročijo aktivne zvrsti, ki tja difundirajo med obsevanjem. Pokazala sem izjemen dvodimenzionalni prostorski nadzor nad reakcijo, kar je bilo razvidno iz nastanka zamreženega gela samo na obsevanem območju, medtem ko je neosvetljeno območje ostalo tekoče. V drugem delu doktorske naloge sem se osredotočila na razvoj sistema za zaustavitev ROP NCA-monomerov z uporabo fotokisline. Najustreznejša je bila kislina na osnovi merocianina, ki je po obsevanju s svetlobo valovne dolžine 470 nm uspešno ustavila ROP NCA-monomera, vendar je njena pomanjkljivost aktivnost tudi pri svetlobi valovne dolžine 365 nm, pri kateri je aktivna fotobaza. V tretjem delu sem preučevala 3D-tiskanje z metodo digitalne obdelave svetlobe (angl. digital light processing – DLP). Optimizirala sem parametre, pomembne za uspešno izvajanje tiskanja, ki zagotavljajo uspešno pritrditev gela na gradilno platformo in nastanek gela želenih dimenzij. Na podlagi tega sem natisnila objekt iz 6 slojev polipeptidnega gela. Razviti fotokemijski pristop predstavlja temelj za integracijo sintetičnih polipeptidov in 3D-tiskanja s fotopolimerizacijo v kadi.

Ključne besede: *N*-karboksianhidrid, polimerizacija z odpiranjem obroča, sintetični polipeptidi, fotobaza, fotokislina, 3D-tiskanje.