



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Petra Katalinić

Studentica 1. godine poslijediplomskog sveučilišnog studija Kemija

# **Fotofizički procesi i prijenos energije u DNA**

**Kemijski seminar I**

Zagreb, 27. svibnja 2026.



# Sadržaj

<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. UV-inducirani procesi u DNA: pobuđena stanja i prijenos energije .....</b>	<b>2</b>
2.1.1. UV zračenje i oštećenja u molekuli DNA.....	2
2.1.2. Singletna i tripletna stanja u DNA.....	4
2.1.3. Ovisnost triplet-triplet prijenosa energije o udaljenosti.....	5
2.1.4. Försterov i Dexterov prijenos energije.....	6
<b>2.2. Sinteza i karakterizacija modificiranih DNA sustava s ugrađenim donorsko-akceptorskim parom .....</b>	<b>7</b>
2.2.1. Fotosenzitizatori u molekuli DNA.....	7
2.2.2. Sinteza modificirane molecule DNA .....	9
2.2.3. Karakterizacija tranzijentnom apsorpcijskom spektroskopijom.....	10
2.2.4. Prijenos energije u molekuli DNA .....	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
<b>§ 3. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>14</b>
<b>§ 4. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>XV</b>

## § 1. UVOD

Izloženost sunčevom ultraljubičastom zračenju predstavlja značajan rizik za integritet molekule DNA jer inducirana oštećenja, u najtežim slučajevima, mogu dovesti do razvoja različitih oblika raka kože. Najčešći oblik takvih oštećenja su ciklobutanski pirimidinski dimeri (CPD), koji nastaju putem singletnih fotokemijskih reakcija gotovo neposredno nakon apsorpcije energije. Međutim, novija istraživanja ukazuju na to da, uz dobro istražena singletna stanja, ključnu ulogu u procesima oštećenja, poput jednoelektronske oksidacije i stvaranja CPD-a, imaju i pobuđena tripletna stanja.<sup>1,2</sup>

Razumijevanje dinamike prijenosa energije unutar DNA ključno je za dokučivanje puteva nastanka oštećenja, no ono je otežano zbog složenosti same molekule. Dok se singletni prijenos energije (FRET) odvija putem dugodosežnih dipol-dipolnih interakcija, tripletni prijenos (TTET) primarno se oslanja na Dexterov mehanizam izmjene. Ovaj mehanizam zahtijeva izravno preklapanje orbitala donora i akceptora, što podrazumijeva njihovu prostornu blizinu. Doseg ovog prijenosa može se dodatno povećati uvođenjem specifičnih "mostnih" jedinica koje omogućuju kretanje energije kroz kemijske veze putem tuneliranja ili mehanizma "skakanja" (eng. *hopping*), ovisno o termodinamičkim barijerama unutar sustava.<sup>1,3</sup>

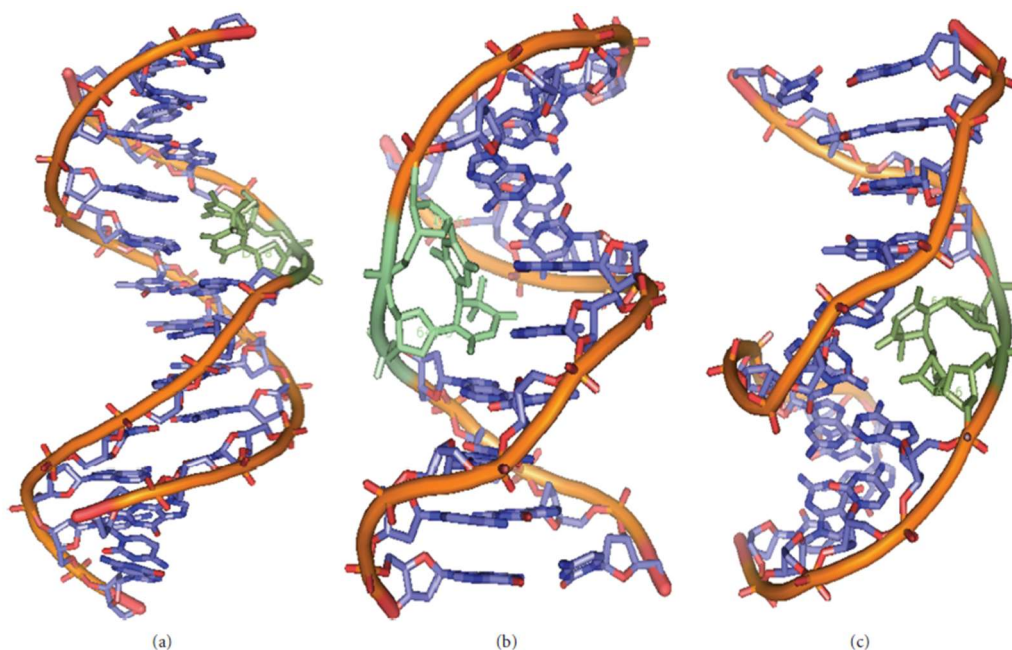
Ovo istraživanje predstavlja važan doprinos razumijevanju prijenosa energije u DNA jer donosi jedan od prvih izravnih dokaza tripletnog prijenosa energije tipa izmjene kroz molekulu DNA. Korištenjem metode tranzijentne apsorpcijske spektroskopije, istraživači pokušavaju nadvladati ograničenja prethodnih studija i nedvosmisleno potvrditi postojanje Dexterovog mehanizma.<sup>1</sup>

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. UV-inducirani procesi u DNA: pobuđena stanja i prijenos energije

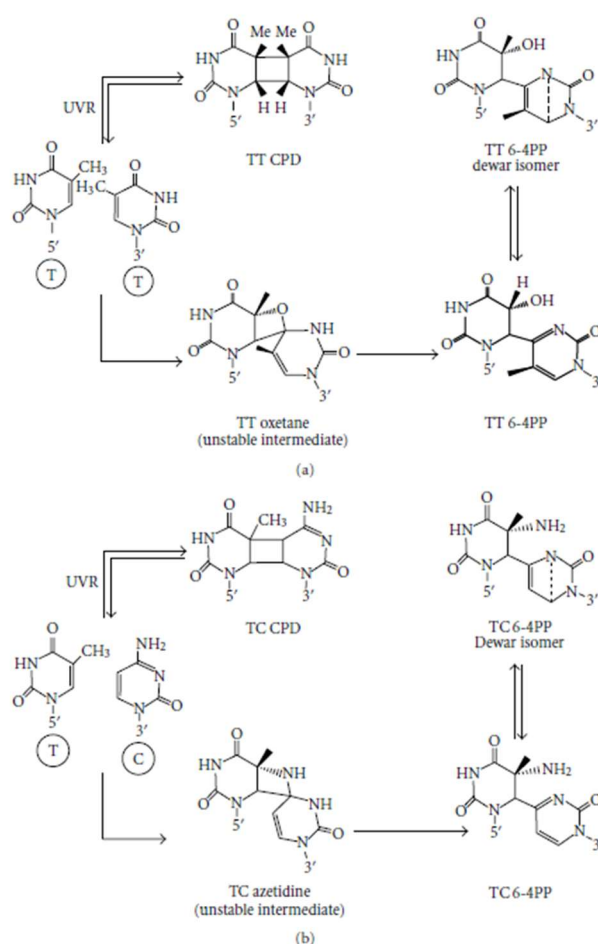
#### 2.1.1. UV zračenje i oštećenja u molekuli DNA

Ultraljubičasto zračenje jedan je od glavnih uzročnika fotofizičkih procesa u DNA. Nukleotidne baze snažno apsorbiraju UV-B zračenje u području oko 260 nm, pri čemu se generiraju kratkoživuća pobuđena elektronska stanja. Ta pobuđena stanja se, u većini slučajeva, vrlo brzo relaksiraju natrag u osnovno stanje putem unutarnje konverzije i vibracijske relaksacije. Međutim, dio apsorbirane energije vodi u fotokemijske reakcije koje rezultiraju stvaranjem kovalentno povezanih fotoprodukata između susjednih baza. Najvažniji među njima su ciklobutanski pirimidinski dimeri (CPD) i 6-4 fotoprodukti (6-4PP), kao i njihovi Dewarovi izomeri, pri čemu CPD čine oko 75%, a 6-4PP oko 25% ukupnog fotokemijskog oštećenja. Oštećenja su prikazana na Slici 1.



Slika 1. Strukture DNA dupleksa koje prikazuju prisutnost lezija (zeleno): (a) CPD, (b) 6-4PP i (c) 6-4 Dewarov dimer.<sup>4</sup>

Nastanak CPD temelji se na [2+2] cikloadiciji između C5–C6 susjednih pirimidina, dok 6-4PP nastaju dvostupanjskim mehanizmom preko oksaetanskog (za 3' timin) ili azetidinskog (za 3' citozin) međuprodukta i naknadnog preuređenja u kovalentnu vezu C4–C6. Daljnja apsorpcija fotona od strane 6-4PP omogućuje fotoizomerizaciju u Dewarove izomere, pri čemu novi vezni odnosi (npr. N3–C6 u pirimidinu) odražavaju dodatnu redistribuciju apsorbirane energije u kemijsku vezu. Nastali fotoproducti, čiji je mehanizam nastajanja prikazan na Slici 2., bitno mijenjaju lokalnu i globalnu konformaciju dvostruke zavojnice te time mijenjaju način na koji se energija i elektroni prenose duž DNA. Strukturne studije NMR i rendgenske kristalografije pokazuju da cis-CPD uzrokuje promjenu lokalnog usmjerenja zavojnice iz lijevo- u desno-orijentiranu. Ove konformacijske promjene mijenjaju elektronsku strukturu lokalnog segmenta DNA, utječu na razinu delokalizacije  $\pi$ -sustava baza te na učinkovitost i smjer naknadnih prijenosa energije i elektrona, uključujući interakcije s proteinima.



Slika 2. Put nastanka lezija induciranih ultraljubičastim zračenjem; (a) T-T i T-C (b) CPD, 6-4PP-ova i njihovih Dewarovih izomera.<sup>4</sup>

Fotofizički procesi u DNA nisu ograničeni na izravnu apsorpciju na bazama. Osim direktne fotokemije, UV-A i dio UV-B spektra pokreću fotofizički prijenos energije s endogenih kromofora na molekularni kisik, generirajući singletni kisik i slobodne radikale (ROS, eng. *reactive oxygen species*). Spomenuti ROS oksidiraju baze u više od stotinu različitih produkata, uključujući formamidopirimidine, 8-oksogvanin i 2-hidroksiadenin, te napadaju šećerno-fosfatnu okosnicu uzrokujući jednolančane prekide koji se, kada su prostorno bliski, pretvaraju u dvostruke lomove.<sup>4</sup>

### 2.1.2. Singletna i tripletna stanja u DNA

UV apsorpcija u DNA u prvom se koraku odvija na razini pojedinih baza. Zbog toga je važno razumjeti gdje se nalaze njihova najniža tripletna stanja te koje su njihove geometrijske i elektronske značajke. Upravo one određuju vjerojatnost međusustavnog križanja, stabilnost pobuđenih stanja i mogućnost prijenosa energije. Elektronske strukture uracila, timina, citozina, gvanina i adenina, kao i halogeniranih derivata uracila, proučavane su metodama kvantne kemije visokog stupnja pouzdanosti, čime se dobivaju konzistentne vrijednosti singlet–triplet razlika energije. Dobiveni rezultati pokazuju da se najniže tripletno stanje svih razmatranih baza nalazi približno 3.5–3.8 eV iznad osnovnog singletnog stanja, ali i oko 1 eV ispod prvog pobuđenog singleta, što znači da je triplet u izoliranoj bazi zapravo prvo pobuđeno stanje. Time se potvrđuje da je međusustavno križanje iz  $S_1$  u  $T_1$  energetski povoljan proces, a tripletna stanja postaju prirodni „rezervoari“ energije iz kojih se nadalje mogu odvijati fotokemijske reakcije ili prijenos energije na susjedne kromofore. Strukturna analiza pokazuje da su tripletna stanja dominantno valentnog  $\pi \rightarrow \pi^*$  karaktera, pri čemu ključne promjene zahvaćaju C=C veze u prstenovima (primjerice C5–C6 u pirimidinima) koje izraženo dvostrukog karaktera u osnovnom stanju prelaze u duljine bliže jednostrukoj vezi, uz izražene izlaske vodikovih atoma iz ravnine. Takva geometrijska relaksacija pridonosi stabilizaciji tripletnog stanja za oko 0.7–0.8 eV u odnosu na vertikalnu pobudu, što implicira da fotofizički put  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1$  uključuje i značajnu reorganizaciju strukture prije nego što triplet sudjeluje u daljnjim procesima prijenosa energije.<sup>5</sup>

### 2.1.3. Ovisnost triplet-triplet prijenosa energije o udaljenosti

Kada se govori o tome koliko daleko energija može putovati unutar molekule DNA, ključno je razumjeti odnos između brzine prijenosa i udaljenosti donora i akceptora. Taj se odnos matematički opisuje logaritamskom jednačinom (1) u kojoj središnju ulogu igra faktor slabljenja, poznat kao  $\beta$ . Ovaj faktor nam zapravo govori kolika je energetska barijera koja se mora svladati. Što je  $\beta$  veći, to energija brže opada s udaljenošću, što znači da je medij kroz koji putuje, u ovom slučaju DNA, lošiji vodič.

$$k_{DA} = k_0 \cdot \exp(-\beta \cdot r_{DA}) \quad (1)$$

U svijetu molekularne fotokemije, energija se može prenositi na dva glavna načina: tuneliranjem ili skakanjem (eng. *hopping*). Tuneliranje je moguće samo na vrlo kratkim udaljenostima. S druge strane, mehanizam skakanja funkcionira i na većim udaljenostima. Dosadašnja istraživanja sugerirala su da DNA dopušta mehanizam skakanja.<sup>1</sup>

## 2.1.4. Försterov i Dexterov prijenos energije

U molekuli DNA prijenos pobudne energije između kromofora odvija se putem različitih fotofizičkih mehanizama, čija učinkovitost snažno ovisi o međusobnoj udaljenosti i orijentaciji molekula.<sup>1</sup> Najvažniji među njima su Försterov rezonantni prijenos energije (FRET) i Dexterov mehanizam, koji se razlikuju po prirodi interakcije i prostornom dosegu djelovanja. Försterov rezonantni prijenos energije (FRET) temelji se na Coulombovoj interakciji između prijelaznih dipolnih momenata donora i akceptora pa ne traži izravno preklapanje orbitala. Ključni uvjet je spektralno preklapanje emisijskog spektra donora i apsorpcijskog spektra akceptora, što se opisuje Försterovim integralom preklapanja  $J_{int}$ . Brzina FRET-a proporcionalna je radijativnoj brzini donora,  $J_{int}$ , orijentacijskom faktoru  $\kappa^2$ , te obrnuto proporcionalna potenciji udaljenosti (ovisnost  $\propto r^{-6}$ ), što FRET čini učinkovitim na udaljenostima do nekoliko nanometara.<sup>6</sup>

Dexterov prijenos energije je razmjenski proces u kojem dolazi do simultane razmjene elektrona između donora i akceptora, pa zahtijeva značajno preklapanje molekulskih orbitala tih dviju jedinki. Zbog toga brzina opada eksponencijalno s udaljenošću i efektivni doseg je reda nekoliko Å, što znači da je presudna lokalna geometrija i konjugacija u području spoja. Dexterov mehanizam u konačnici ima mogućnost očuvanja spina elektrona.<sup>6</sup>



Slika 3. Dijagram Jablonski mehanizma prijenosa energije u donor–most–akceptor (DBA) sustavima. Putevi Försterovog tipa prijenosa energije prikazani su narančastim punim linijama, a putovi Dexterovog tipa zelenim isprekidanim linijama. Energije singletnog stanja akceptora određene su eksperimentalno i prikazane kao procjene 0–0 prijelaza, dok su energije tripletnog stanja akceptora izračunate TD-DFT metodom koristeći geometriju osnovnog singletnog stanja.<sup>6</sup>



fluorescencijsko vrijeme života i svojstva tripletnog stanja postaju slična onima u organskim otapalima. Triplet–triplet apsorpcijski pojasevi se sužavaju, a gašenje tripleta molekularnim kisikom usporava. Strukturna modeliranja ukazuju na tipove geometrije koje osiguravaju djelomičnu zaštitu kromofora uz zadržavanje određene konformacijske fleksibilnosti. Takva prostorno ograničena i relativno hidrofobna mikrookolina konceptualno je analogna interkalacijskim veznim mjestima u DNA, gdje baze ili vezani aromatski ligandi mogu imati produljena vremena života pobuđenih stanja i povećanu populaciju tripletnih stanja, čime se povećava potencijal za prijenos energije ili elektrona unutar DNA.<sup>8,9</sup>

Dokazano je da isti aromatski sustav nakon metaboličke aktivacije može tvoriti stabilne DNA komplekse, pri čemu metabolit 1,2-naftokinon pokazuje znatno veću reaktivnost u odnosu na polazni spoj. Time se fotofizička svojstva aromatskog  $\pi$ -sustava, posebice formiranje dugovječnih tripletnih stanja i njihova osjetljivost na okoliš, povezuju s biološkim ishodima, odnosno kemijskom modifikacijom DNA. Zajedno, ovi rezultati naglašavaju da su fotofizika aromatskih kromofora, utjecaj otapala i supramolekulskog okruženja te prijenos energije i elektrona na DNA međusobno nerazdvojni u razumijevanju nastanka fotokemijskih oštećenja i DNA adukata potencijalno kancerogenih spojeva.<sup>9</sup>

Sustavno se ispitivao i utjecaj polarnosti i sposobnosti stvaranja vodikovih veza otapala na kinetiku međudusustavnog križanja (ISC) tioksantona. Primjenom apsorpcijske spektroskopije pokazano je da nastajanje tripletnog stanja ne slijedi jednostavan mehanizam  $S_1 \rightarrow T_1$ , već uključuje dvije singletne ( $S_2$ ,  $S_1$ ) i dvije tripletne razine ( $T_2$ ,  $T_1$ ). Tripletno stanje nastaje dvostrukom kinetikom: vrlo brzim prijelazom iz višeg singletnog stanja  $S_2$  izravno u  $T_1$  te sporijim putem koji uključuje slijed  $S_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$ . U DNA i DNA-modificiranim sustavima lokalna polarnost, vodikove veze i prostorna ograničenja mogu presudno utjecati na dinamiku pobuđenih stanja što je bitno za razumijevanje učinkovitosti triplet–triplet prijenosa energije.<sup>10</sup>

### 2.2.2. *Sinteza modificirane molekule DNA*

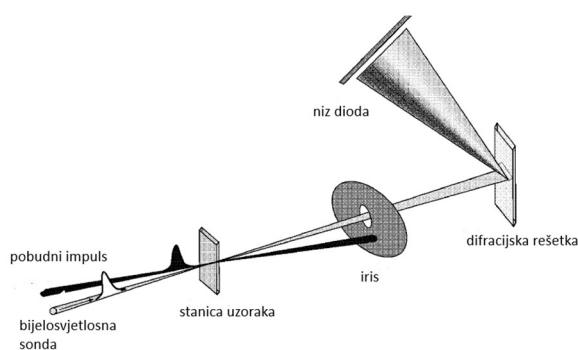
Središnji dio ovog istraživanja temelji se na dizajnu donorsko-akceptorskog para ugrađenog u strukturu DNA kako bi se izravno pratila migracija tripletne energije. Kao donor tripletne energije odabran je tioksanton (TX), dok je naftalen (Ntl) poslužio kao akceptor. Ovaj je par izabran zbog svojih izrazito povoljnih spektroskopskih i kinetičkih svojstava; oba kromofora posjeduju duga životna vremena tripletnih stanja koja premašuju 10  $\mu$ s, što omogućuje detekciju čak i sporijih procesa gašenja energije koji se javljaju pri većim međusobnim udaljenostima. Važna karakteristika ovog sustava je činjenica da energija tioksantona nije dostatna za izravnu senzibilizaciju baza DNA, čime se osigurava da se opaženi procesi odnose isključivo na prijenos energije između odabranog para, a ne na pozadinske reakcije s okosnicom DNA. Eksperimentalni model obuhvatio je tri dvolančana DNA sustava (TX–Ntl– $n$ , gdje je  $n = 0, 1, 2$ ), u kojima su donor i akceptor razmaknuti različitim brojem adenin-timin baza. Ti su kromofori integrirani kao C-nukleozidi u komplementarne lance. Kako bi se dobila precizna procjena utjecaja akceptora na fotokemiju sustava, pripremljeni su i referentni uzorci (TX– $n$ ) u kojima je naftalenska jedinica zamijenjena prirodnom bazom timinom. Ovakav sustavan pristup omogućuje izravno praćenje ovisnosti prijenosa energije o udaljenosti unutar dvostruke zavojnice.

Sinteza ovih specifičnih modificiranih gradivnih jedinica zahtijevala je precizan kemijski pristup. Naftalenski C-nukleozid pripremljen je Heckovom reakcijom, pri čemu su kao ključne komponente korišteni TBDMS-zaštićeni glikal i 1-bromonaftalen. U ovoj se reakciji katalitički sustav sastavljen od Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> i liganda Q-Phos pokazao najučinkovitijim, postigavši visok prinos od 79 %. Posebno je značajna stereoselektivnost reakcije; zaštitna TBDMS skupina u 2'-položaju usmjerila je napad tako da se dobio isključivo prirodno srodan  $\beta$ -anomer. Nakon početne sinteze, uslijedili su koraci uklanjanja zaštite, stereoselektivne redukcije karbonilne skupine te završna pretvorba u fosforamiditni oblik prikladan za automatsku sintezu oligonukleotida. Završna faza pripreme uzoraka uključivala je automatiziranu sintezu DNA na čvrstoj fazi, nakon čega je uslijedilo rigorozno pročišćavanje metodom RP-HPLC s frakcijskim skupljanjem. Identitet i čistoća sintetiziranih lanaca potvrđeni su naprednim analitičkim tehnikama poput NMR spektroskopije i MALDI-TOF-MS masene spektrometrije. Formiranje dvolančanih struktura (hibridizacija) postignuto je kontroliranim postupkom zagrijavanja na 90 °C i sporim hlađenjem na sobnu temperaturu, čime je osigurano pravilno sparivanje baza.<sup>1</sup>

### 2.2.3. Karakterizacija tranzijentnom apsorpcijskom spektroskopijom

U istraživanju se koriste napredne metode optičke spektroskopije – tranzijentna apsorpcijska spektroskopija. Tranzijentna apsorpcijska spektroskopija (TAS) eksperimentalna je metoda kojom se proučavaju vrlo brzi fotofizički i fotokemijski procesi u molekulama, na vremenskim skalama od femtosekundi ( $10^{-15}$  s) do nanosekundi. Temelji se na tzv. *pump-probe* pristupu. U tom eksperimentu prvi, pobudni (*pump*) laserski puls pobuđuje dio molekula iz osnovnog u pobuđeno elektronsko stanje. Nakon kontroliranog vremenskog kašnjenja dolazi drugi, probni (*probe*) puls koji mjeri promjenu apsorpcije uzorka, izraženu kao  $\Delta A(\lambda, t)$ , ovisno o valnoj duljini i vremenu. Na taj se način prati kako se sustav razvija neposredno nakon pobude.

Ukupni signal promjene apsorpcije ( $\Delta A$ ) sastoji se od nekoliko doprinosa. Prvi pokazuje smanjenje apsorpcije jer je dio molekula napustio osnovno stanje. Drugi je stimulirana emisija, koja se također očituje kao negativan signal u spektralnom području emisije. Treći doprinos je apsorpcija pobuđenog stanja (ESA), pri čemu molekule iz već pobuđenog stanja prelaze u još više pobuđeno stanje, što daje pozitivan signal. Konačno, mogu se pojaviti i signali koji potječu od novih kemijskih vrsta nastalih nakon pobude, primjerice tripletnih stanja, stanja prijenosa naboja (CT) ili fotoizomera. Zbroj svih tih doprinosa čini eksperimentalno opaženi spektar. Rezultat mjerenja je dvodimenzionalni skup podataka  $\Delta A(\lambda, t)$ .<sup>11</sup>

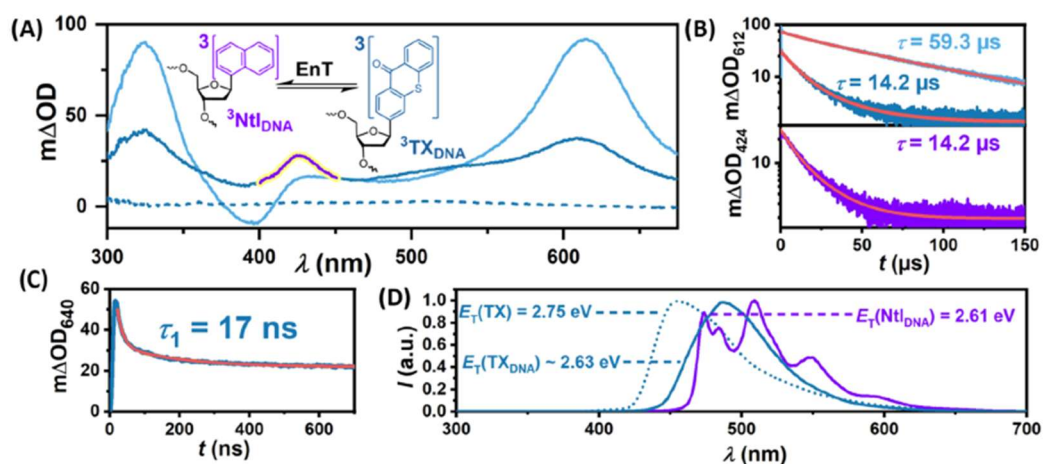


Slika 5. Shematski prikaz rada metode tranzijentne apsorpcijske spektroskopije.<sup>11</sup>

U složenim biomolekulama TAS omogućuje izravno praćenje procesa kao što su prijenos energije, prijenos elektrona, unutarnja konverzija i međusustavni prijelazi. Posebno je značajna mogućnost detekcije stanja koja slabo ili uopće ne fluoresciraju, ali imaju karakterističnu apsorpciju pobuđenog stanja. Ta je sposobnost ključna za razumijevanje fotofizičkih procesa u DNA i drugim biološki relevantnim sustavima, gdje važni zaštitni ili fotokemijski kanali često uključuju upravo takva optički slabo vidljiva međustanja.<sup>11</sup>

Prva važna opaska uočena je već pri samom snimanju apsorpcijskih spektara. Naime, tioksantonski kromofor (TX) pokazao je značajan pomak prema crvenom dijelu spektra kada je ugrađen u DNA u usporedbi s njegovim ponašanjem u organskim otapalima. Ova pojava potvrđuje da se TX uspješno interkalirao unutar slaganja baza DNA, gdje ga okružuje specifična polarna okolina koja stabilizira njegova pobuđena stanja. Ključno je bilo i to što na korištenoj valnoj duljini lasera  $\lambda = 355$  nm samo TX apsorbira energiju, dok naftalen i prirodne baze DNA ne apsorbiraju, što je omogućilo čisto praćenje procesa od samog početka.

Analizom sustava u kojem su donor (TX) i akceptor (Ntl) neposredni susjedi, istraživači su primijetili izuzetno brz prijenos energije. Zapravo, proces je toliko brz da se odvija gotovo trenutačno nakon laserskog impulsa. Zanimljivo je da su u ovom sustavu oba tripletna stanja postojala istovremeno i nestajala istom brzinom, što ukazuje na uspostavu svojevrzne ravnoteže. Mjerenja provedena na ekstremno niskim temperaturama dodatno su potvrdila ove energetske odnose, jer se u tim uvjetima povratni prijenos energije usporava, omogućujući jasnije razlučivanje svakog pojedinog stanja.<sup>1</sup>



Slika 6. Proučavanje spojeva TX-Ntl-0 (tamnoplava krivulja) i TX-0 (svjetloplava krivulja) uz laserske impulse od 355 nm. (A) Transzijentni apsorpcijski spektri snimljeni 100 ns nakon pobudbe; triplet-triplet apsorpcijski pojas NtlDNA istaknut ljubičasto. (B)–(C) Vremenski razlučena mjerenja na različitim valnim duljinama detekcije i vremenskim intervalima. (D) Vremenski ograničena emisija TX-a pri 77 K u MeCN-u (isprekidana linija) i TX-Ntl-0 u vodenom puferu (250 mM NaCl, 10 mM Na-Pi pufer, pH 7,0), integrirani u intervalima 10 ms – 100 ms (plava) i 4,0 – 4,3 s (ljubičasta) nakon laserske pobude.<sup>1</sup>

#### 2.2.4. Prijenos energije u molekuli DNA

Kao što je ranije spomenuto, učinkovitost prijenosa energije kroz DNA snažno ovisi o faktoru slabljenja  $\beta$  i mehanizmu kojim se prijenos odvija. Općenito, kada je  $\beta$  manji od  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ , to upućuje na mehanizam skakanja, jer energija može relativno lako putovati na veće udaljenosti, dok vrijednosti  $\beta$  manje od  $1,0 \text{ \AA}^{-1}$  ukazuju na tuneliranje kroz izolacijsku barijeru, pri čemu prijenos energije naglo opada s udaljenošću.

Međutim, ovo istraživanje stavlja posve drugačiju perspektivu na taj proces. Rezultati su pokazali da je u ovom sustavu faktor slabljenja  $\beta$  iznosio  $1,15 \text{ \AA}^{-1}$ , što je znatno viša vrijednost od onih koje bi upućivale na mehanizam skakanja, ali i iznad tipičnog raspona za učinkovito tuneliranje kroz DNA. To nam govori da je za tioksanton, koji ima nižu tripletnu energiju, DNA zapravo izolator, a ne vodič. Budući da energija donora iznosi oko  $2,63 \text{ eV}$ , a baze DNA zahtijevaju oko  $3,0 \text{ eV}$  da bi sudjelovale u prijenosu, energija jednostavno ne može savladati tu energetska barijeru. Umjesto prijenosa duž lanca baza, energija je prisiljena na tuneliranje kroz prostor, proces koji postaje gotovo zanemariv već na udaljenosti od četiri para baza, odnosno približno  $17 \text{ \AA}$ . Ovo otkriće ima važne biološke implikacije i može se promatrati kao evolucijski zaštitni mehanizam.<sup>1</sup>

### § 3. ZAKLJUČAK

U radu su analizirani fotofizički procesi u DNA s naglaskom na ulogu tripletnih pobuđenih stanja i mehanizme triplet–triplet prijenosa energije. UV zračenje inducira oštećenja poput ciklobutanskih pirimidinskih dimera, a tripletna stanja, zbog svoje relativne stabilnosti i duljeg vremena života, mogu imati ključnu ulogu u tim procesima. Primjenom tranzijentne apsorpcijske spektroskopije na posebno dizajniranim DNA sustavima s ugrađenim tioksantonom (donor) i naftalenom (akceptor), prvi je put izravno potvrđen Dexterov mehanizam prijenosa energije kroz DNA. Dobivena vrijednost faktora slabljenja  $\beta = 1,15 \text{ \AA}^{-1}$  pokazuje da učinkovitost prijenosa naglo opada s udaljenošću, što znači da DNA u ovom slučaju djeluje kao izolator tripletne energije.

Ovi rezultati imaju važnu biološku implikaciju jer ograničeno širenje tripletne energije može predstavljati prirodni zaštitni mehanizam koji smanjuje opseg fotokemijskih oštećenja genetskog materijala.

## § 4. LITERATURNI IZVORI

1. S. Häcker, T.J.B. Zähringer, H.A. Wagenknecht, C. Kerzig, *JACS Au* **5** (2025) 2770–2778.
2. S. Häcker, M. Schrödter, A. Kuhlmann, H.A. Wagenknecht, *JACS Au* **3** (2023) 1843–1850.
3. C.P. Hsu, *Acc. Chem. Res.* **42** (2009) 509–518.
4. R.P. Rastogi, Richa, A. Kumar, M.B. Tyagi, R.P. Sinha, *J. Nucleic Acids* **2010** (2010).
5. M.T. Nguyen, R. Zhang, P.C. Nam, A. Ceulemans, *Journal of Physical Chemistry A* **108** (2004) 6554–6561.
6. A. Cravcenco, C. Ye, J. Gräfenstein, K. Börjesson, *Journal of Physical Chemistry A* **124** (2020) 7219–7227.
7. L. Antusch, N. Gaß, H. Wagenknecht, *Angewandte Chemie* **129** (2017) 1406–1410.
8. S.A. Carratt, M. Hartog, B.A. Buchholz, E.A. Kuhn, N.M. Collette, X. Ding, L.S. Van Winkle, *Toxicol. Lett.* **305** (2019) 103–109.
9. G. Grabner, K. Rechthaler, B. Mayer, G. Köhler, K. Rotkiewicz, *Journal of Physical Chemistry A* **104** (2000) 1374–1376.
10. C. Ley, F. Morlet-Savary, P. Jacques, J.P. Fouassier, Solvent Dependence of the Intersystem Crossing Kinetics of Thioxanthone, n.d.
11. R. Berera, R. van Grondelle, J.T.M. Kennis, *Photosynth. Res.* **101** (2009) 105–118.