



FOTOFIZIČKI PROCESI I PRIJENOS ENERGIJE U DNA

Kemijski seminar I

Petra Katalinić

27.05.2026.

Seminar izrađen prema publikaciji: S. Häcker, T.J.B. Zähringer, H.A. Wagenknecht, C. Kerzig, JACS Au 5 (2025) 2770–2778.

UVOD

- Sunčevo UV zračenje uzrokuje oštećenje DNA → rizik od raka kože
- Najčešće oštećenje: **ciklobutanski pirimidinski dimeri (CPD)**
- U stvaranju CPD produkata, ključnu ulogu osim singletnih stanja imaju i **tripletna stanja**
- Cilj: razumjeti mehanizme prijenosa energije u molekuli DNA

S. Häcker, T.J.B. Zähringer, H.A. Wagenknecht, C. Kerzig, *JACS Au* **5** (2025) 2770–2778.

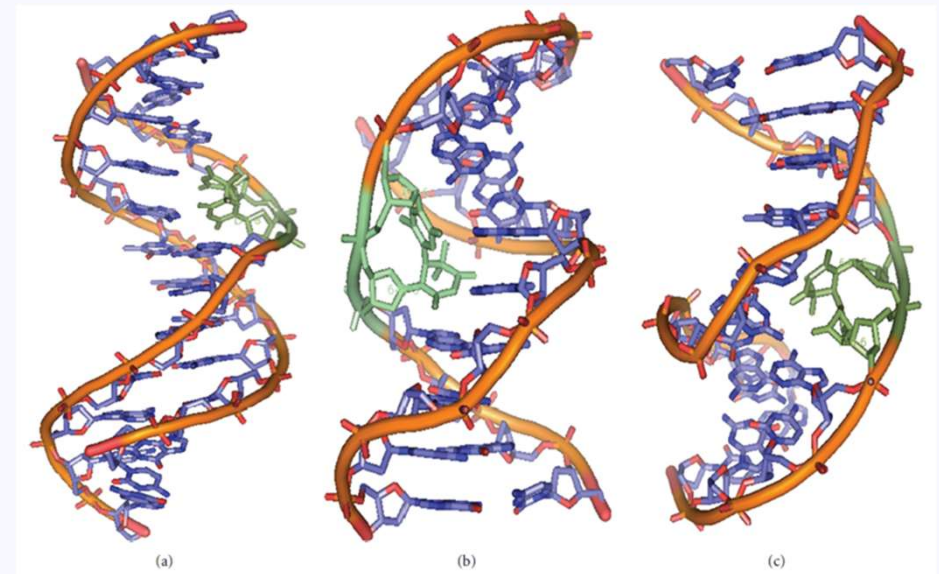
S. Häcker, M. Schrödter, A. Kuhlmann, H.A. Wagenknecht, *JACS Au* **3** (2023) 1843–1850.

FOTOFIZIČKA POZADINA

- Singletna stanja (FRET) → dipol–dipolni prijenos energije (Försterov mehanizam, dug doseg)
- Tripletne stanja (TTET) → razmjena elektrona (Dexterov mehanizam, kratak doseg)
- DNA služi kao model složenog medija s kombinacijom tuneliranja i mehanizma “skakanja” energije

UV-INDUCIRANA OŠTEĆENJA DNA

- DNA baze apsorbiraju UV u području oko 260 nm
- Apsorpcijom dolazi do fotokemijskih reakcija koje rezultiraju stvaranjem kovalentno povezanih fotoprodukata
- Najvažniji među njima su CPD (~75%) i 6-4PP (~25%), kao i njihovi Dewarovi izomeri
- Oštećenja mijenjaju konformaciju dvostruke zavojnice → utjecaj na fotoprijenose



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

SINGLETNA I TRIPLETNA STANJA BAZA

- Tripletna stanja $\approx 3.5\text{--}3.8$ eV iznad osnovnog stanja
- Najniže tripletno stanje = valentan $\pi \rightarrow \pi^*$ karakter
- Ključne promjene:
 - produljenje C5–C6 veze
 - deformacija ravnine prstena
- Tripletna stanja djeluju kao rezervoari energije

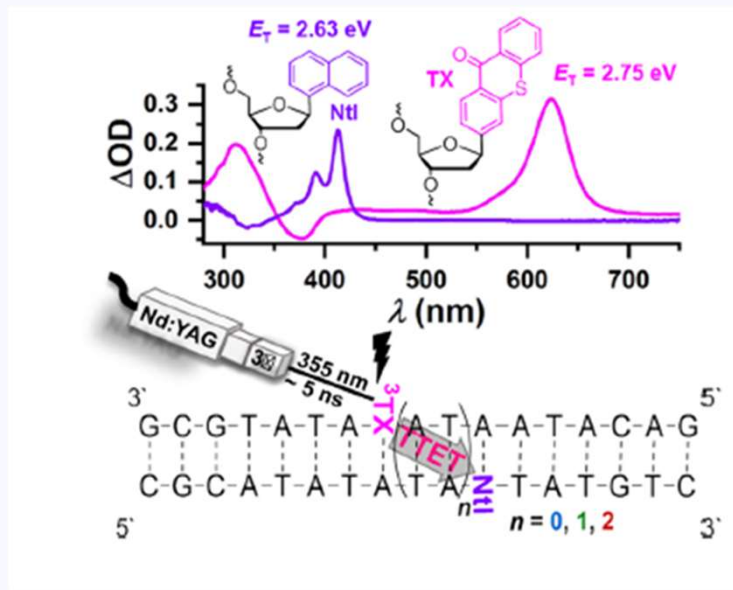
MEHANIZMI PRIJENOSA ENERGIJE

FRET	TTET
Dipol-dipol interakcija	Izravna razmjena elektrona
Učinkovitost do 10 nm	Učinkovitost do 1 nm
Ovisnost o spektralnom preklapanju	Potrebno preklapanje orbitala



Slika 2. Dijagram Jablonski mehanizma prijenosa energije u donor–most–akceptor (DBA) sustavima

DONORSKO-AKCEPTORSKI SUSTAV



Slika 3. Shematski prikaz DNA dupleksa u kojima je Ntl (naftalen) ugrađen u zavojnicu DNA, korišten za analizu ovisnosti kinetike TTET-a o udaljenosti unutar DNA.

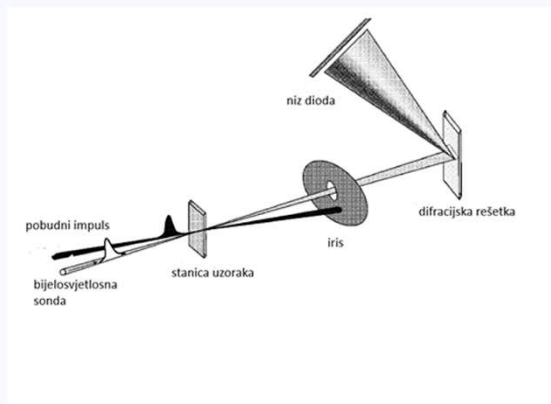
- Dizajniran DNA dupleks s ugrađenim kromoforima:
 - TX (tioksanton) – donor tripletne energije
 - Ntl (naftalen) – akceptor
- Modeli: TX–Ntl–n, gdje je $n = 0, 1, 2$
- Usporedba s referentnim uzorcima TX–n bez akceptora

SINTEZA MODIFICIRANE DNA

- Heckova reakcija za pripravu Ntl–C-nukleozida
- Visok prinos (79%), potpuna β -selektivnost
- Završna pretvorba u fosforamiditni oblik → za sintezu oligonukleotida
- automatizirana sintezu DNA na čvrstoj fazi
- Analiza i pročišćavanje: NMR, MALDI-TOF-MS, RP-HPLC

TRANZIJENTNA APSORPCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (TAS)

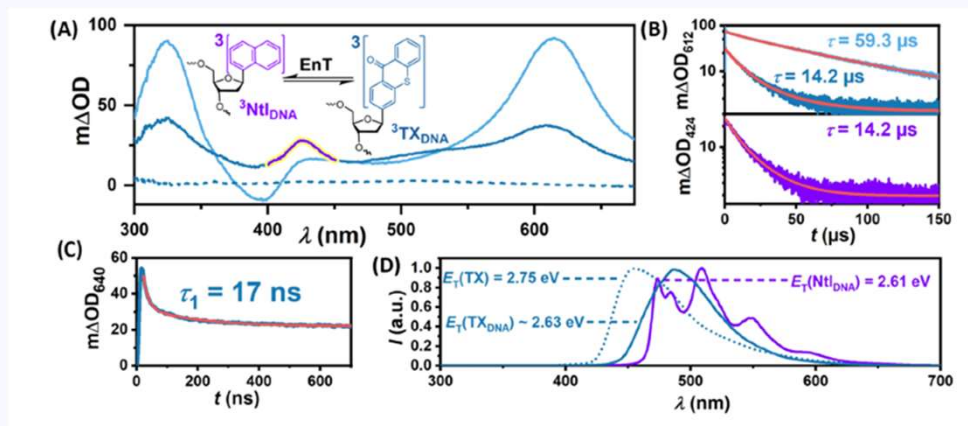
- “Pump–probe” metoda
- Omogućuje praćenje procesa u vremenu
- prijenos energije
- prijenos elektrona
- međusustavni prijelazi
- Mjerenja provedena pri 355 nm → pobuda isključivo TX-a



Slika 4. Shematski prikaz rada metode tranzijentne apsorpcijske spektroskopije.

REZULTATI I ANALIZA

- U TX–Ntl–0 sustavu: brz, gotovo trenutani prijenos energije
- Istodobna prisutnost tripletnih stanja na donorskom i akceptorskom kromoforu
- Pri niskim temperaturama potvrđen povratni prijenos energije
- Dobiven $\beta = 1,15 \text{ \AA}^{-1} \rightarrow$ DNA djeluje kao izolator tripletne energije



Slika 5. Proučavanje spojeva TX-Ntl-0 (tamnoplava krivulja) i TX-0 (svjetloplava krivulja) uz laserske impulse od 355 nm.

ZAKLJUČAK

- Prvi izravni dokaz Dexterovog prijenosa energije kroz DNA
- Prijenos ograničen na nekoliko Å
- DNA se ponaša kao izolator tripletne energije
- Ograničeno širenje energije → biološki zaštitni mehanizam

HVALA NA PAŽNJI!