

Streszczenie

Fotochemia i fotofizyka kanonicznych par zasad guanina-cytozyna (G-C) i adenina-tymina (A-T) były przedmiotem intensywnych badań licznych grup eksperymentalnych i teoretycznych. Jednak w literaturze nadal brak konsensusu co do natury procesów relaksacji, które zachodzą po absorpcji promieniowania UV w tych układach. Teoretyczne badania nad zachowaniem par Watsona-Cricka (WC) pod wpływem fotowzbudzenia doprowadziły do zaproponowania tezy o dużym znaczeniu mechanizmów koncertowego przeniesienia elektronu i protonu dla fotofizyki tych układów. Mechanizm ten nazwano wspomaganym elektronowo procesem przenoszenia protonu (ang. *electron-driven proton-transfer*, EDPT). Wydaje się on odgrywać znaczącą rolę w bezpromieniowej dezaktywacji fotowzbudzenia poprzez przecięcie ciemnego repulsywnego stanu przeniesienia ładunku (CT) $^1\pi\pi^*$ z lokalnie wzbudzonym jasnym stanem (LE), a następnie ze stanem podstawowym. Chociaż wiele wiadomo już o tym procesie, mechanizm EDPT, mimo doniesień teoretycznych o jego dostępności, do dnia dzisiejszego nie został potwierdzony eksperymentalnie dla kanonicznej pary zasad WC A-T. Jednym z powodów może być fakt występowania niskoleżących stanów o charakterze $^1n\pi^*$, których obsadzenie może wpływać na fotodynamikę tych układów poprzez konwersję wewnętrzną lub przejścia międzysystemowe na powierzchni stanów wzbudzonych zlokalizowanych na pirymidynie lub purynie. Obliczenia przeprowadzone w ramach tej rozprawy doprowadziły do hipotezy badawczej, że **istnieje kilka alternatywnych kanałów relaksacyjnych poprzez transfer ładunku i elektronu wynikających z interakcji między zasadami kwasów nukleinowych**.

Znaczną część badań poświęcono parom alternatywnych niekanonicznych zasad. Analiza porównawcza i weryfikacja mechanizmów nieradiacyjnej dezaktywacji stanów wzbudzonych w kanonicznych i niekanonicznych zasadach sparowanych w schemacie WC pogłębiają wiedzę na temat roli fotoindukowanych procesów transferu ładunku po absorpcji UV. Przyczyniają się również do lepszego zrozumienia, dlaczego organizmy żywe wykorzystują tak wąski zestaw elementów budulcowych materiału genetycznego, które, co ciekawe, mają wspólną cechę wysokiej fotostabilności. Wybór niekanonicznych nukleozasad został zainspirowany doniesieniami literaturowymi na temat badań nad syntezą nukleotydów i ich prebiotycznych prekursorów w wiarygodnych warunkach abiotycznych. Teoretyczne badania powierzchni energii potencjalnej (PES) i przecięć stożkowych między nimi przeprowadzono przy użyciu najnowocześniejszych jedno- i wielokonfiguracyjnych metod ab initio.

Wyniki uzyskane w ramach tej rozprawy potwierdziły wcześniejsze doniesienia dotyczące dostępności kanału fotorelaksacji kanonicznych par zasad na powierzchni stanów $^1\pi\pi^*$ o charakterze CT, poprzez przecięcia tego stanu z lokalnie wzbudzonymi stanami $^1\pi\pi^*$ oraz $^1n\pi^*$ i stanem podstawowym. Po raz pierwszy opisano przecięcia stożkowe stanów $S_1(n\pi^*)/S_0$ w kanonicznych i alternatywnych parach zasad azotowych, wskazujące na to, że długożyjące, reaktywne stany $^1n\pi^*$, uznawane dotąd jako potencjalne źródła fotouszkodzeń w izolowanych nukleozydach pirymidynowych, mogą w rzeczywistości ułatwiać wydajną fotodezaktywację. Zidentyfikowano i opisano dwa możliwe typy kanałów bezpromienistej dezaktywacji na powierzchni stanów $^1n\pi^*$. Może to być jednoetapowy proces, w którym podczas wzbudzenia dochodzi do odkształcenia pierścienia pirymidynowego i w efekcie do fotorelaksacji pary zasad. Stany $^1n\pi^*$ mogą mieć również udział w dwuetapowym procesie EDPT w niektórych parach zasad typu WC, w szczególności w parach G-C i oxoG-C. Zauważono również, że we wszystkich badanych układach, jeżeli tylko stan $^1\pi\pi^*$ o charakterze charge-transfer jest populowany w regionie Francka-Condon, zachodzi efektywna fotorelaksacja na powierzchni tego stanu stabilizowana przez przeniesienie protonu w procesie EDPT. Jednocześnie warto wspomnieć, że wartości minimum energetycznego przecięć stożkowych MECP otrzymanych w nadmienionym procesie plasują się na najniższym poziomie energetycznym spośród wszystkich zbadanych kanałów dezaktywacji stanu wzbudzonego, z jednym wyjątkiem (para zasad A-H).

Postuluje się, że wszystkie opisane mechanizmy występują w badanych układach po ekspozycji na promieniowanie UV i mogą aktywnie konkurować ze sobą, a ich wydajność ściśle zależy od zakresu UV, w jakim cząsteczka będzie pobudzana. Warto również odnotować, że w przypadku wszystkich badanych układów obserwowano znaczną poprawę w zakresie niedoszacowania energii wzbudzeń stanów o charakterze $n\pi^*$ i CT przez metodę ADC(2), gdy zastosowano w obliczeniach wariant uwzględniający skalowanie komponentów spinowych t.j. SCS-ADC(2).