

Biomolekulen elkarrekintzak eta fotofisika aztertzen laser espektroskopiaren bidez

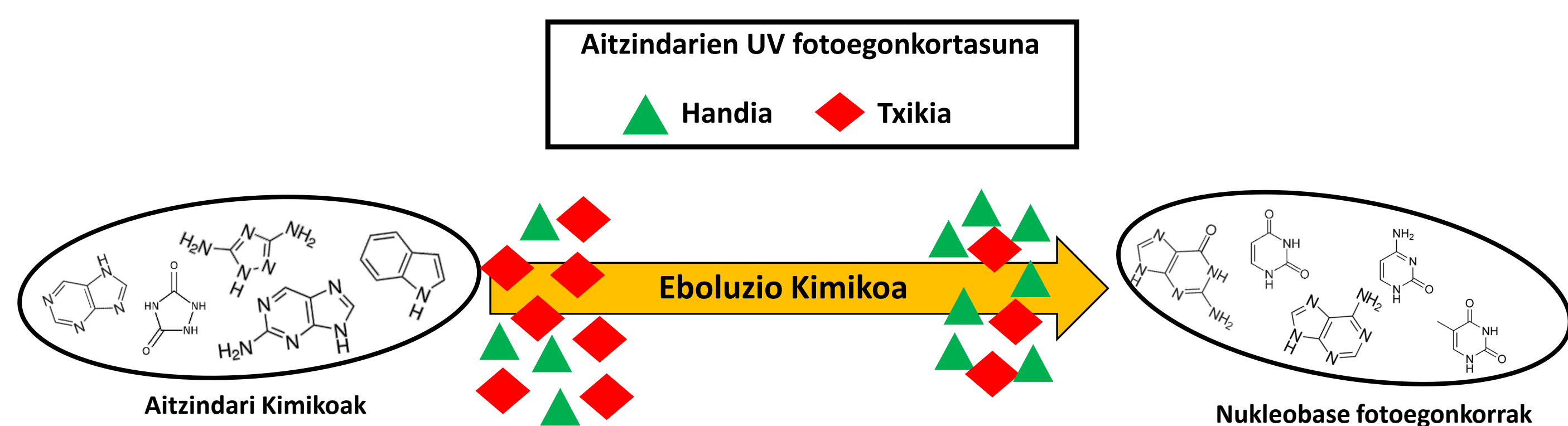
A. Camiruaga¹, I. Lamas¹, M. Parra¹, I. Usabiaga¹, R. Montero²

1) Kimika Fisika Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, UPV/EHU, Leioa
2) SGIker Laser Laborategi Berezia, UPV/EHU

Sarrera eta motibazioa

Bizitzaren sorrera Lurrean zelan burutu zen zientzialariok erantzun nahi dugun galdera nagusienetarikoa bat da. Oro har onartuta dagoen hipotesiak eboluzio kimikoa sustatzen du, non biomolekula prebiotiko batzuk aitzindari gisa jokatu zuten gaur egungo nukleobase eta bizitzarako ezinbestekoak diren konposatuentzat. Mundu prebiotikoan erradiazio ultramorearen (UM) maila askoz handiagoa zenez, aitzindari prebiotikoak UM irradiazio baldintza bortitzak jasateko fotoegonkortasun nabarmena izan behar zuten.[1,2]

Zergatik Naturak molekula zehatz batzuk aukeratu ditu bizitzaren sorrerako? Funtsezko galdera honi erantzuteko, behetik-gorako (*bottom-up approach*) prozeduran molekula hauen lasaikuntza azkarra eta elkarrekintza bereziak sortzeko ezaugarri estrukturalak determinatuko dira fase isolatuko espektroskopia teknikak erabiliz.



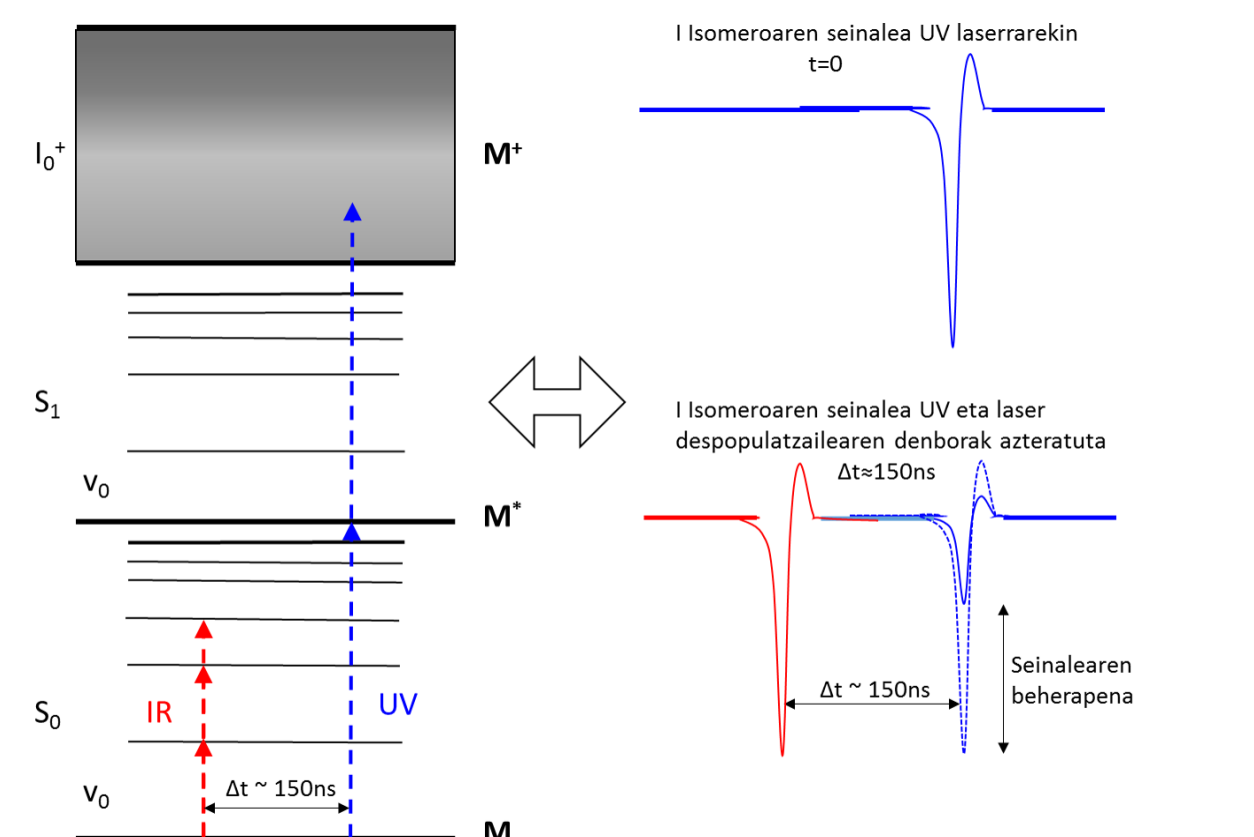
Teknika Esperimentalak

➤ *Espektroskopia fase isolatuan: espantsio supersonikoak*

Molekulen berezko propietate intrintsekoak aurkezteko, ingurumenarekin sortzen dituzten interakzioetatik isolatu beharra dago. Horretarako, teknika espektroskopikoak espantsio supersonikoekin konbinatu egiten dira.[3] Gainera, espantsio hauetan sortutako molekulak hegaldi-denbora (TOF) masa espektrometro batera bideratzen dira masan bereizgarriak diren teknikak erabiltzeko.

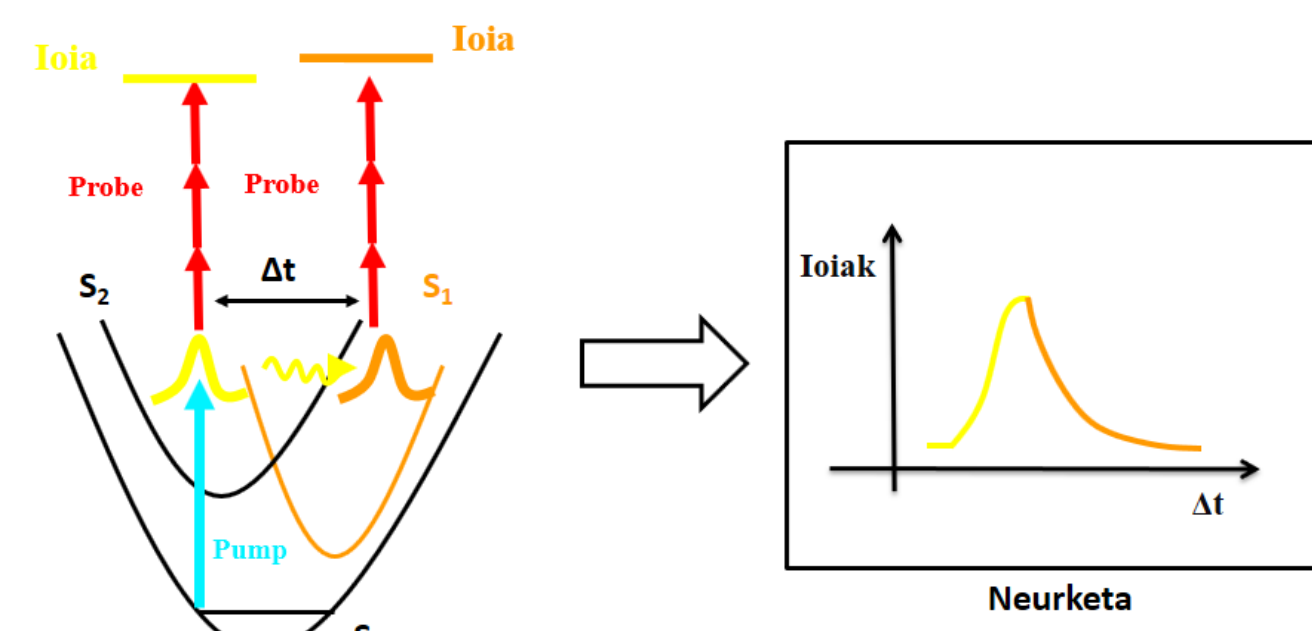
➤ *Erresonantzia Bikoitzeko Ioi-Despopulazio Infragorri Espektroskopia (RIDIRS)*

IR laserra UM-a baino 150 ns lehenago jotzen du lagina. Molekula bibrationalki kitzikaten bada, UM-rezko laserra lagina jotzean populazio kopuru baxuagoa aurkituko du, seinale txikiago bat emanez. IR-ak seinalean eragindako aldaketak jarraituz, IR espektroa fase isolatuan lortzen da.



➤ *Denboran ebatzitako ionizazio multifotonikoa (TR-MPI)*

Ponpaketa UM pultsu bat lagina kitzikatzen du nahi dugun energia mailara. Ostean, sistemaren eboluzioa bigarren IR pultsu baten bidez (zunda) jarraitzen da, lagina ionizatuz. Sortutako ioiak ponpaketa eta zunda pultsuen arteko denbora-atzerapenarekiko aztertuz, kitzikatutako egoeraren lasaikuntza dinamika jarraitu daiteke.



Ikerketaren Muina

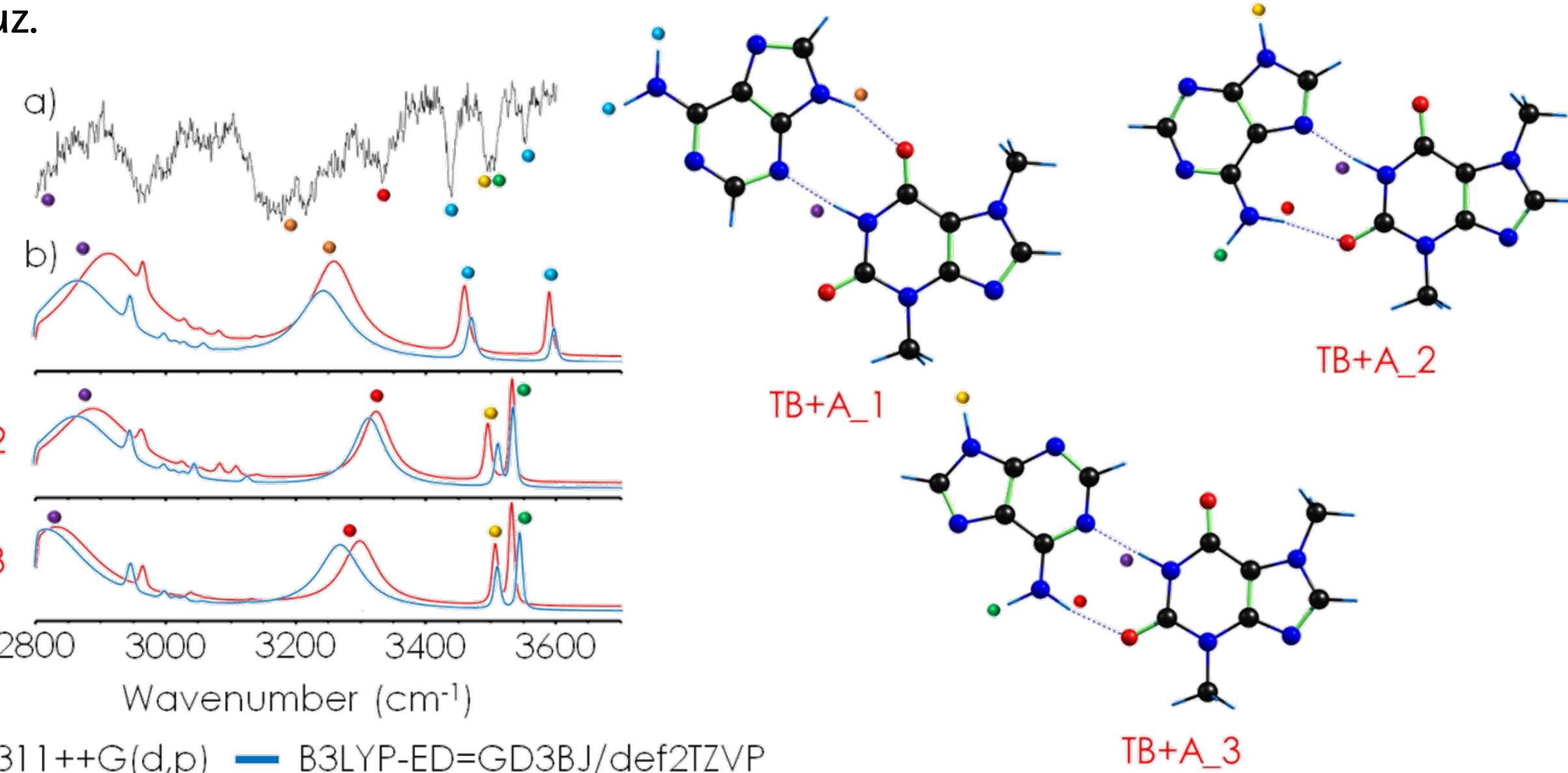
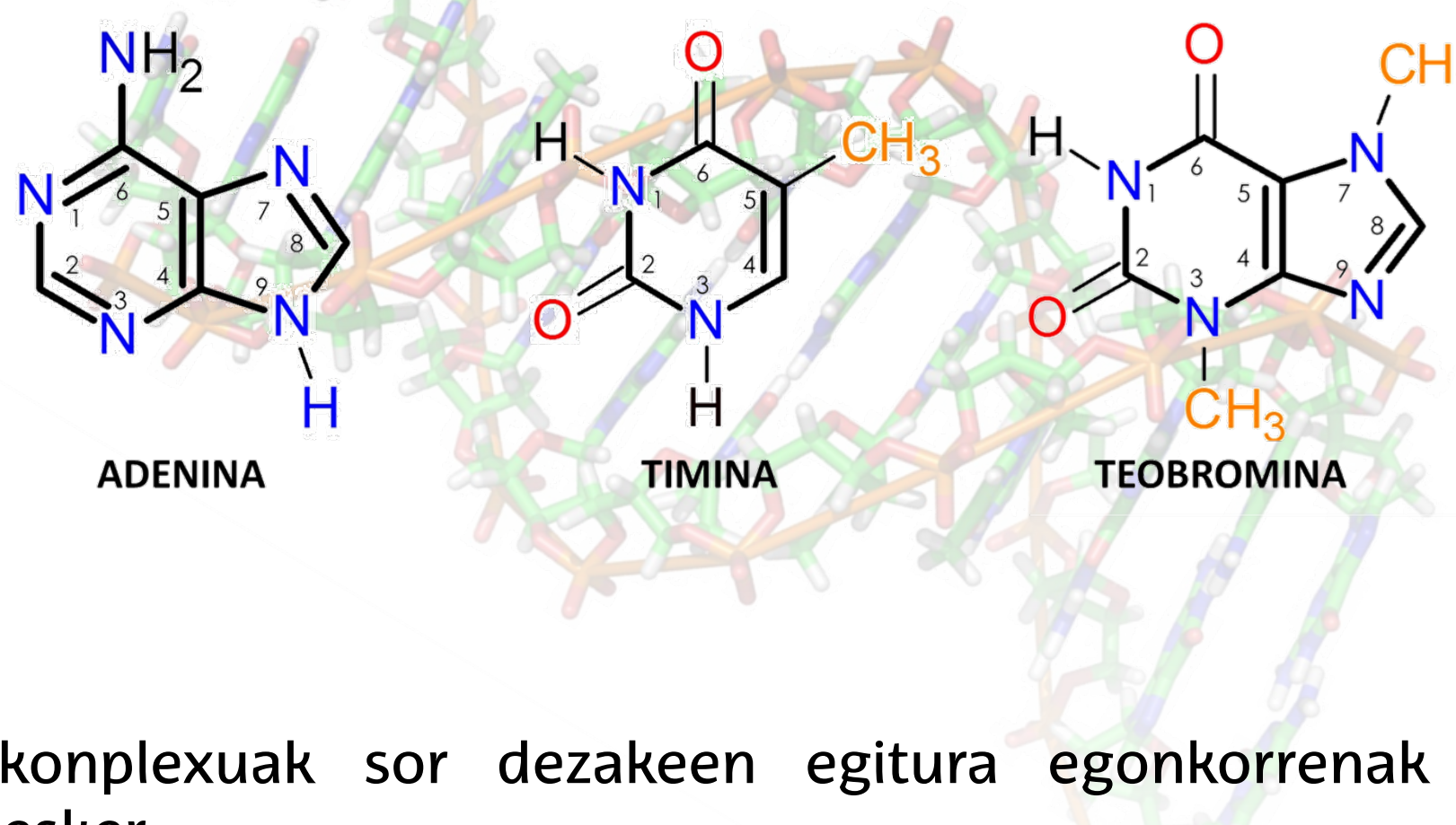
Teobromina eta Adeninarekin arteko dimeroen isolamendua eta karakterizazioa

➤ Teobromina, xantina familiaren partaide bat, interes handia sustatzen du.

➤ Nukleobaseen egitura antzekoa izanda, DNA eta RNA-an ematen diren elkarrekintza analogoak sortzeko gai da.

➤ Lehenik, bi molekulen arteko konplexuak sor dezakeen egitura egonkorrenak eskuratzen dira kalkulu kuantikoei esker.

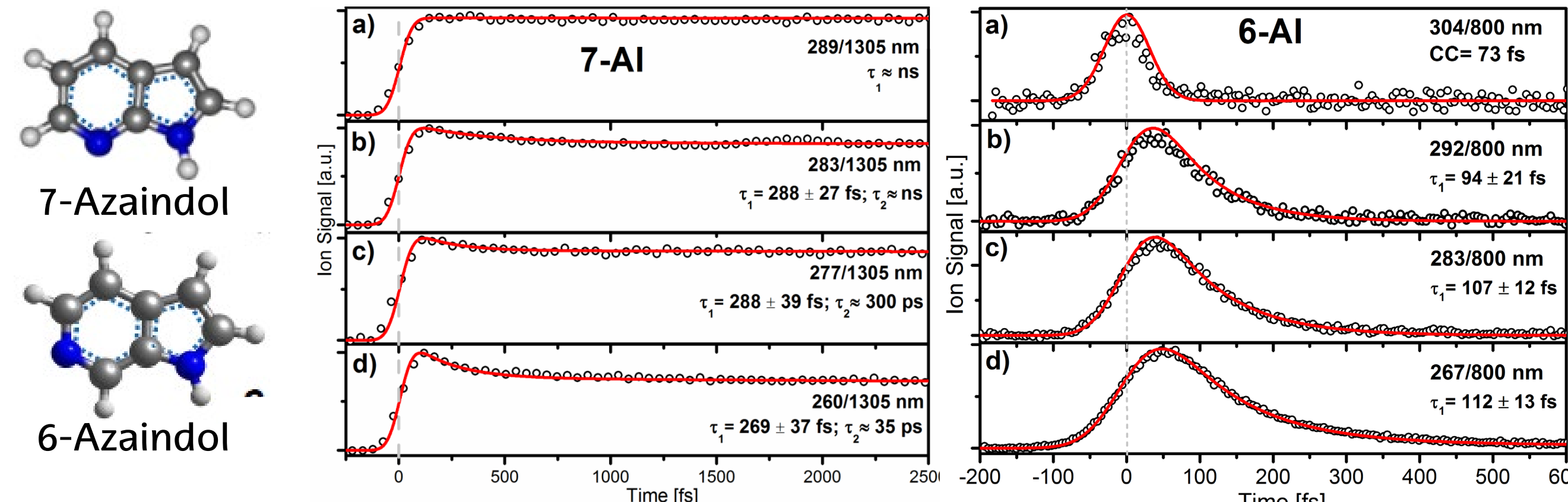
➤ Bibratio-maiztasunen kalkuluei esker, esperimentalki lortutako espektroa esleitu daiteke, elkarrekintza sendo zein ahuletan parte hartzen duten NH eta OH taldeak identifikatuz.



➤ DNA-ren antzeko elkarrekintzak behatu dira teobrominazko molekula-bildumetan!

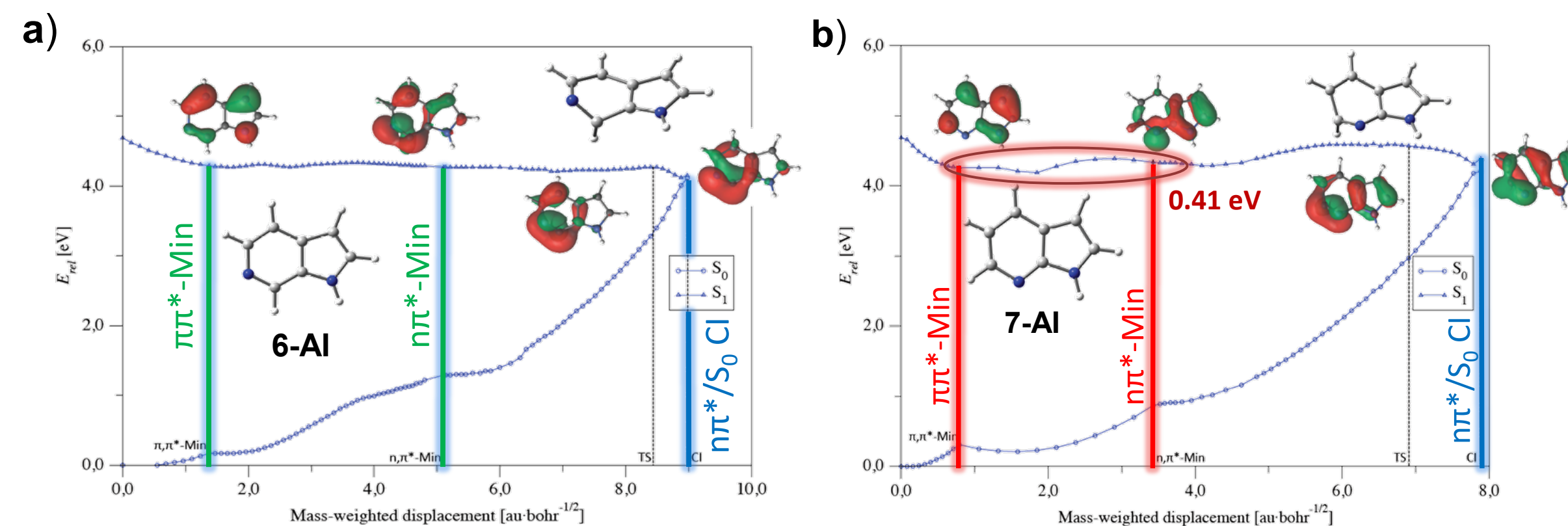
Bi egitura-isomeroen dinamika azterketa

➤ Azken urteetan, DNA-ren base purinikoekin antzekotasuna duten molekulen fotofisika eta fotokimika ikertzeak bereziko garrantzia hartu du.



➤ 6-AI-ren lasaikuntza prozesua oinarritzko egoerara 7-AI-rena baino askoz bizkorragoa dela lortu da.

➤ Buruturiko kalkulu kuantikoen arabera, $\pi\pi^*$ egoera kitzikatuak alokatzen duen populazioa ezinbesteko garrantzia du molekula hauetan.



➤ AI-etan 6-atomoetako eraztuneko nitrogeno atomoaren posizioak konposatuen fotofisikan eragina zuzena du!

Ondorioak

- Lan honetan RIDIRS eta TR-MPI teknikak baliagarritasuna biologikoki garrantzitsuak diren konposatuen ezaugarri fotofisikoak eta estrukturalak aztertzeke erakutsi da.
- RIDIRS teknikak egonkortasun eta egitura antzeko bi molekula-bildumen arteko ezberdintzea ahalbidetu du; eta TR-MPI metodoak, aldiz, bi egitura-isomeroen lasaikuntza prozesua ezberdintzea baimendu du.

Erreferentziak

- [1] Kleinermanns, K., Nachtigallova, D., de Vries, M. S., (2013), "Excited state dynamics of DNA bases", *Int. Rev. Phys. Chem.*, 32, 308-342.
- [2] Boldissar, S. eta de Vries, M. S., (2018), "How nature converts its bases", *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 20, 9701-9716.
- [3] Lubman, D. M. eta Kronick, M. N., (1982), "Mass spectrometry of aromatic molecules with resonance-enhanced multiphoton ionization", *Anal. Chem.*, 54, 5, 660-665.

Eskerrak