



IKER  
GAZTE  
NAZIOARTEKO  
IKERKETA EUSKARAZ

## IV. IKERGAZTE NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2021eko ekainaren 9, 10 eta 11a  
Gasteiz, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:  
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

### ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Biomolekulen elkarrekintzak eta  
fotofisika aztertzen laser  
espektroskopiaren bidez**

*Iker Lamas, Ander Camiruaga,  
Maidar Parra, Imanol Usabiaga  
eta Raul Montero*

221-228 or.  
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.iv.05.29>



## **Biomolekulen elkarrekintzak eta fotofisika aztertzen laser espektroskopiaren bidez**

Lamas,I.<sup>1</sup>, Camiruaga,A.<sup>1</sup>, Parra,M.<sup>1</sup>, Usabiaga,I.<sup>1</sup>, Montero,R.<sup>2</sup>  
*Kimika Fisika Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea UPV/EHU<sup>1</sup>*  
*SGLker Laser Laborategi Berezia UPV/EHU<sup>2</sup>*  
*ander.camiruaga@ehu.eus*

### ***Laburpena***

Bizitzarako ezinbestekoak diren molekulek fotoegonkortasun altua erakusten dute erradiazio UM xurgatu ostean. Zentzu honetan, eskuarki onartuta dago barne aldaketa ultraazkarra fotoegonkortasun maila altua izatearekin erlazionatuta dagoela, baina, era berean, prozesu honek harreman zuzena du konposatuaren egitura molekularrekin, egitura-aldaketa txiki batek energia potentzial gainazalen topologia nabarmen aldatu dezake eta. Molekula hauen lasaikuntza azkarra kontrolatzen dituzten egitura faktoreak edota konposatuaren artean eratzen diren elkarrekintzak zeintzuk diren zehazteko laser espektroskopia ezinbesteko teknika bilakatu da. Lan honetan, biomolekulen egitura zein dinamika gas-goeran aztertzeke erabiltzen ohi diren bi tekniken berri emango da.

Hitz gakoak: Biomolekulak, espektroskopia, fotodinamika, elkarrekintza intermolekularrak, laserrak, gas-egoera

### ***Abstract***

*The molecular building blocks of life exhibit a high degree of photostability after the absorption of UV radiation. In this sense, it is widely accepted that ultrafast internal conversion implies an enhanced photostability but this process ultimately linked to the molecular structure because subtle structural changes alter considerably the topology of potential energy surfaces. Aiming to unravel the key structural factors and the specificity of the interactions that control the rapid deactivation of these molecules, laser spectroscopic techniques have become an indispensable tool. Herein, two of the most extended techniques for studying the structure and photodynamics of isolated molecules are described.*

*Keywords: biomolecules, spectroscopy, photodynamics, intermolecular interactions, lasers, isolated phase*

### **1. Sarrera eta motibazioa**

Bizitzaren sorrera Lurrean zelan burutu zen zientzialariok erantzun nahi dugun galdera nagusienetariko 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 (ikusi 1. irudia). Mundu prebiotikoan erradiazio ultramorearen (UM) maila askoz handiagoa zen gaur egun baino ozono-geruzarik ez baitzegoen. Hori dela eta, aitzindari prebiotikoak UM irradiazio baldintza bortitzak jasateko gai molekula aromatikoak direla suposatzen da (Kleinermanns et al., 2013; Rios eta Tor, 2013; Boldissar eta de Vries, 2018). Ondorioz, molekula hauek fotoegonkorak izan behar ziren, hau da, xurgatutako energia modu eraginkor batean disipatzeko gai ziren, bere egitura molekularra kaltetu barik. Molekulek kitzikatuak izan ostean hau lortu dezakete lasaikuntza ez-erradiatiboen bidez. Izan ere, prozesu ez-erradiatiboen bizitza-denbora txikiek (pikosegundoetatik femtosegunduetara) molekularen osotasuna bermatzen dute, prozesu erradiatibo luzeek erreazio fotokimiko eta ondorioz fotoproduktuen formakuntza sustatzen dutelako.

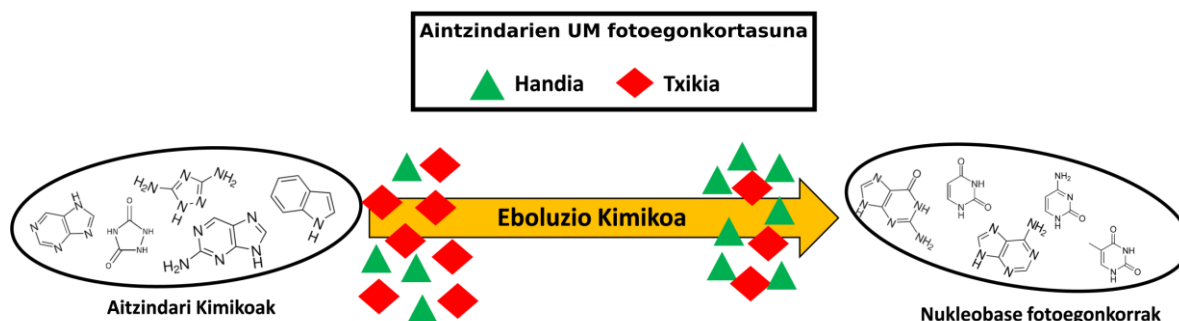
Azken hogeitun urteetan, ikerkuntza-talde experimental eta konputazional ugari nukleobaseen eta beren deribatuen propietate fotofisikoak eta estrukturalak aztertzen egon dira (Crespo-Hernández et al., 2004; Improta et al., 2016). Orokorrean, konposatu hauek fluoreszentiako etekin kuantiko baxuak eta bizitza-denbora oso laburrak erakusten dituzte. Hori dela eta, oro har molekula hauen lasaikuntza mekanismoa kitzikatutako egoeratik funtsezko egoerara ematen den barne aldaketa (IC, ingeleseko *internal conversion*) ultraazkar baten bidez gertatzen dela onartu egin da. Dena den, egoera kitzikatuen energia potentzialen gainazalen (PES, *potential energy*

*surface*) topologiak, zeinek konposatuaren egitura molekularren menpe dagoen, molekularren lasaikuntza prozesua zehazten du eta ondorioz molekulen fotoegonkortasuna mugatzen du. Horrexegatik, nukleobase eta deribatu edota tautomero batzuen arteko dinamika hain ezberdina da.

Propietate fotofisikoz gain, DNA eta RNA molekuletan aurkitzen diren base nitrogenatuak elkarrekintza nahiko bereziak aurkezten dituzte. Izan ere, gaur egun ezagutzen dugun kodigo genetiko molekula hauen arteko elkarrekintza espezifikoa direla eta osatzen da, non nukleobase bikoteen artean elkar ezagutzen diren. Mundu prebiotikoan nukleobaseen antzekoak ziren eta elkarrekintza berdina sortu ahal zuten molekulak baldin bazeuden, zergatik soilik aurkitzen ditugu CGAT baseak kodigo genetikoan? Arlo honetan sakontzeko, eta prozesu biologikoetan oinarritzekoak diren elkarrekintza intermolekularren jakintzan sakontzeko, nukleobaseen antzekoak diren molekulen azterketa egiten da. Xantina familiaren kasua nahiko interesgarria da. Base purikoen egitura kimiko antzekoa izanda, timina eta adenina (AT) molekulen arteko elkarrekintza berdina egiteko gaitasuna aurkezten dute. Gainera, gure gorputzean aurkitzen dira, guaninaren metabolismoan parte hartzen, eta nukleobaseen antzekotasuna dela eta, DNA eta RNA baseekin elkarrekintzak sortzeko ahalmena dute (Nemčková et al., 2018; Zimmermann et al., 1997).

Zergatik Naturak molekula zehatz batzuk aukeratu ditu bizitzaren sorrerako? Funtsezko galdera honi erantzuteko, behetik-gorako hurbilketa (*bottom-up approach*) molekula hauen lasaikuntza azkarra kontrolatzen duten ezaugarri estrukturalak zeintzuk diren zehazteko baliagarria izan ez ezik, konplexuagoak eta biologikoki garrantzitsuagoak diren sistemak hobeto ulertzeko teknika egokia da. Azken batean, molekula bat zenbat eta handiagoa izan gero eta egoera kitzikatu gehiago aurkezten ditu, emaitza esperimentalen interpretazioa oztopatuz. Hau dela eta, errazagoa bilakatzen da eredu sinpleen propietateak ikertzea eta ostean, aldiro-aldiro, sistemaren konplexutasuna handitzea, ordezkatzailer taldeak edota disolbatzailer molekulak gehituz.

### 1. irudia. Aitzindari kimikoen pairatutako eboluzio kimikoa.



## 2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Lan honen helburua DNA eta RNA molekulak osatzen duten nukleobaseen egitura kimiko antzekoak dituzten molekulen propietateen ikerketa espektroskopikoa burutzea da. Alde batetik, mundu prebiotikoan zeuden baldintzei aurrera egiteko propietate fotofisikoen determinazioa; eta bestetik, bestelako molekulekin eratu dezaketen elkarrekintzen determinazio estrukturala. Horretarako, aipatutako bi propietateak determinatzeko, erabilitako metodologia esperimentalak deskribatuko dira.

### 2.1. Masan bereizgarria den laser espektroskopiaren oinarriak determinazio estrukturalerako

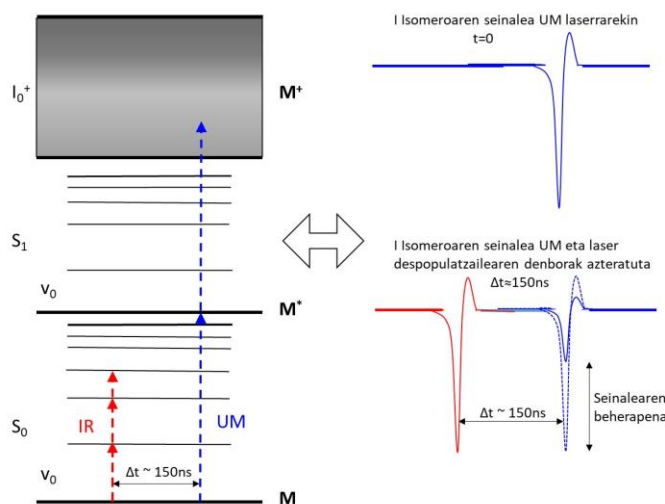
Espektroskopiak molekularren irudia edo espektroa ematen digu. Izan ere, espektroskopia ultramorea, molekularren kitzikapen maila elektronikoei buruzko informazioa ematen du, eta espektroskopia infragorria, aldiz, molekulen atomo-taldeen izaera eta haien arteko lotura-motak determinatzeko informazioa ematen du. Molekulen arteko elkarrekintzak ahalik eta hoberen aztertzeko, ingurumenarekin sortzen dituzten interakzioetatik isolatu beharra dago. Honi esker,

molekulen berezko propietate intrintsekoak aurkeztu egiten dira. Horretarako, espantsio supersonikoak erabiltzen dira, non molekulak edota molekula-bildumak eratu eta isolatu daitezke.

Espantsio hauetan lagina gas egoeran mantentzen da energia oso mugatuarekin, egoera kuantiko gutxi batzuk okupatuz. Baldintza horietan, lagin baten espektroa askoz sinplifikatua dago, esleipen zehatzago bat ahalbidetuz. Izan ere, baldintza hauetan edozein molekularen infragorri espektroa izanda, bere egitura isolatua eta egonkorrena determinatu daiteke.

Mota honetako espektroskopia infragorria erabiltzeko, espantsio supersonikoa masan bereizgarria diren laser teknika esperimentalekin konbinatu egiten da (Hollas, 2004; Lubman eta Kronick, 1982). Teknika horren izena Erresonantzia Bikoitzeko Ioi-Despopulazio Infragorri Espektroskopia (RIDIRS) da, zeinaren bitartez molekulen egituren arteko diskriminazioa ahalbidetzen du bibrazio-maiztasunak erabilita. Neurketarako, teknika honetan zuzenketa-metodo aktiboa erabiltzen da, laginaren seinalea erreferentzia gisa hartuta. Lagina laser lurrunketaren bitartez solidotik gasera pasatzen da. Ondoren balbula elektromagnetiko baten bidez (General Valve Series 9), hutsean dagoen hegaldi-denbora (TOF) masa espektrometrora bideratzen da, espantsio supersoniko bat sortuz.

## 2. irudia. RIDIRS teknikaren irudi eskematikoa.



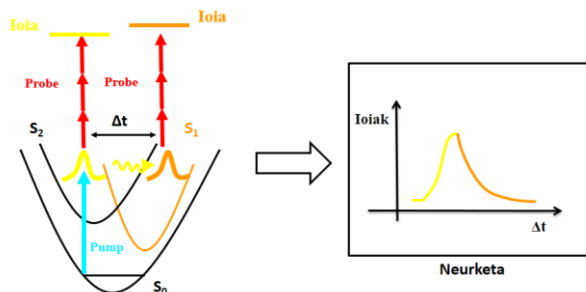
Aztertu nahi den molekulen edota konplexuen seinalea lortzeko ultra-morezko (UM) ionizazio laserra molekularen absorzio uhin-luzera batean finkatzen da, ioiak sortzeko absorzio multi-fotonikoaren bitartez (MPI). Laserrak 10 Hz-tan lan egiten du, eta tartekatuta bigarren infragorri (IR) laser bat erabiltzen da 5 Hz-tan. IR laserra UM-a baino 150 ns lehenago jotzen du lagina. Nola espantsio supersonikoan molekula gehienak oinarriko bibrazio-mailetan aurkitzen diren, IR laserrak bibrazionalki kitzikatzen ditu molekulak. Gertakizun hau ionizazio laserra baino 150 ns lehenago gertatzen denez, UM-rezko laserrak lagina jotzean populazio kopuru baxuagoa aurkituko du, seinale txikiago bat emanez. Beraz, erreferentziatzko seinalearen eta IR-ak seinalean eragindako aldaketen kenketa eginda, molekula edota konplexuen IR espektroa fase isolatuan lortzen da.

### 2.2. Fase isolatuan dauden molekulen dinamika: Denboran ebatzitako ionizazio espektroskopia

Molekulen lasaikuntza ultraazkarra behatzeko, ponpaketa-zunda teknikan oinarritutako metodo espektroskopikoak erabiltzen ohi dira (Antonov et al., 1978). Molekulak gas-egoera isolatuan aztertzeko oso zabaldua dagoen teknika espektroskopikoa denboran ebatzitako ionizazio multi-fotonikoa (TR-MPI, time-resolved multiphoton ionization) da. 3. irudian ikusi daitekeen moduan, teknika honetan, lehenengo eta behin, ponpaketa UM pultsu batek aztertu nahi den molekula kitzikatzen du nahi dugun energia-mailara. Ostean, sistemaren eboluzioa molekula bigarren infragorri (IR) pultsu baten bidez (zunda) ionizatuz jarraitzen da. Izan ere,

sortutako ioiak ponpaketa eta zunda pulstuen arteko denbora-atzerapenarekiko ( $\Delta t$ ) aztertuz gero, hasieran prestatutako kitzikatutako egoeraren lasaikuntza dinamika jarraitu daiteke. Aipagarria da ionizazio prozesua fotoi bat edo gehiago xurgatzearen ondorioz gerta daitekeela. Era berean, TOF espektrofotometro batean lan egiteak molekula nagusiaren eta sortutako espezieen dinamika aztertzea baimentzen gaitu beraien masa-karga erlazioaren arabera.

### 3. irudia. Ponpaketa-zunda teknikaren irudi eskematikoa.



### 3. Ikerketaren muina

Atal honetan, aldez aurretik azaldutako teknika esperimentalak erabiliz lortutako emaitzak aurkezten dira.

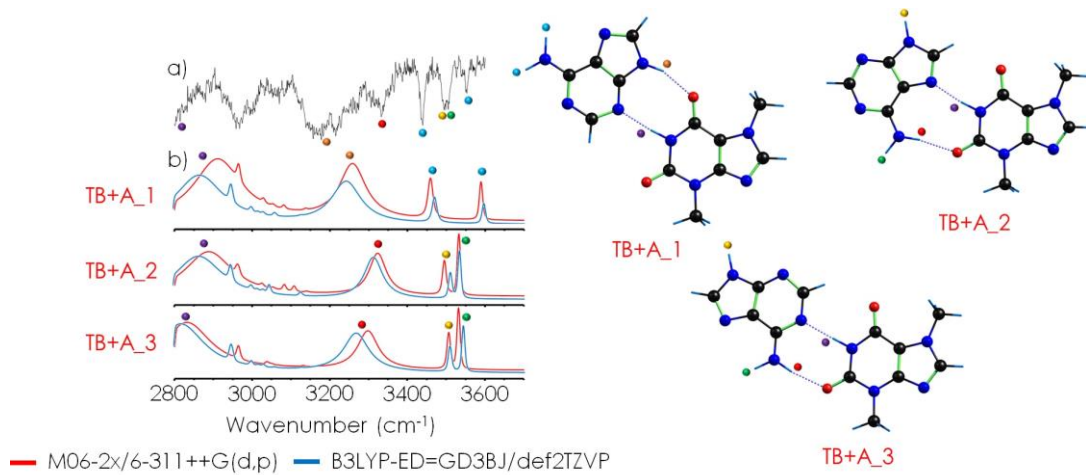
#### 3.1. Teobromina eta Adeninaren arteko dimeroaren isolamendua eta karakterizazioa

Azken hamarkadetan, garrantzia handiko biomolekulen (aminoazidoak, azukreak, nukleobaseak, ...) interakzioak modu sakonean ikertu egin dira fase isolatuan (Çarçabal et al., 2005). Bereziki interesgarriak dira DNA eta RNA nukleobaseen arteko konplexuen ikerketak, hauetan elkarrekintza espezifikoaren propietateak guztiz isolatzen direlako. Ikerketa arlo horrekin erlazionatuta, xantina familiaren partaide bat, teobromina (TB), interes handia sustatzen du. Teobrominaren egitura base purikoaren berdina izanda, bere atomo-taldeak adenina eta timinaren artean ematen diren Watson-Crick hidrogeno loturak sortzeko gai da. Hori dela eta, teobromina eta adeninaren arteko konplexuan eratzen diren elkarrekintzak aztertu dira fase isolatuan, RIDIRS espektroskopiaren bidez.

Hala ere, teobromina eta adeninaren artean hainbat elkarrekintza sortu ahal dira. Lehenik eta behin, bi molekulen arteko konplexuaren bilaketa konformazional bat burutu da eratu dezaketen estruktura bilduma lortuz. Bilduma horretatik, egitura egonkorrenak aukeratzen dira kalkulu kuantikoen bitartez egitura optimizatzeke eta bibrazioen maiztasunak determinatzeke. Kalkulu horiek bi maila konputazional desberdinetan burutu dira (M06-2X/6-311++G(d,p) eta B3LYP/def2TZVP), bi metodoen arteko desberdintasunak konparatzeke. Eskuratutako egitura egonkorrenak 4. irudian irudikatu dira. Bibrazio-maiztasunen kalkuluei esker, bere IR espektro teorikoa eraiki da, esperimentalki lortutako datuekin konparatzeke.

4. irudian (a), IR espektro esperimentala irudikatu da adenina eta teobromina konplexuaren masan neurtuta. Antzeman daitekeenez, 3400-3600  $\text{cm}^{-1}$  tartean zenbait banda estu agertzen dira, NH taldeei dagozkienak. Bestalde, bestelako absortzio zabalagoak daude, uhin-zenbaki baxuetara agertzen direnak. Absortzio horiek baita ere NH taldeen bibrazioei dagozkie. Baina hidrogeno lotura indar batean parte hartzearen ondorioz, bere oinarrizko bibraziotik desplazatuta agertzen dira. Hau jakinda, eta kalkuluei esker lortutako espektro teorikoarekin alderatuz, NH talde askeak eta lotuak identifikatzen dira, konplexuaren egitura esleitzuz. Esleitutako egituren absortzioak identifikatu egin dira (kolorezko bolatxoak), eta aurkeztutako egituren igarpenekin bat datoz. Teobromina eta adenina molekulak haien artean bi hidrogeno lotura indarren bitartez ( $\text{NH}\cdots\text{N}$  eta  $\text{NH}\cdots\text{O}$  motakoak) lotzen dira. Gainera, esperimentalki behatutako banda guztiak esleitzeko hiru egiturak beharrezkoak dira. Hortaz, adenina eta teobromina elkarrekintza modu egonkor bat baino gehiago dutela ondoriozta daiteke. Nahiko interesgarriak dira berez TB+A\_2 eta TB+A\_3 egiturak, DNA molekularen nukleobaseen arteko Hoogsteen eta Watson-Crick motako elkarrekintzen antzekoak direlako.

**4. irudia. TB+A konplexuaren IR espektro esperimental, kalkulu kuantikoetatik lortutako egitura egonkorren simulazioekin alderatuta.**

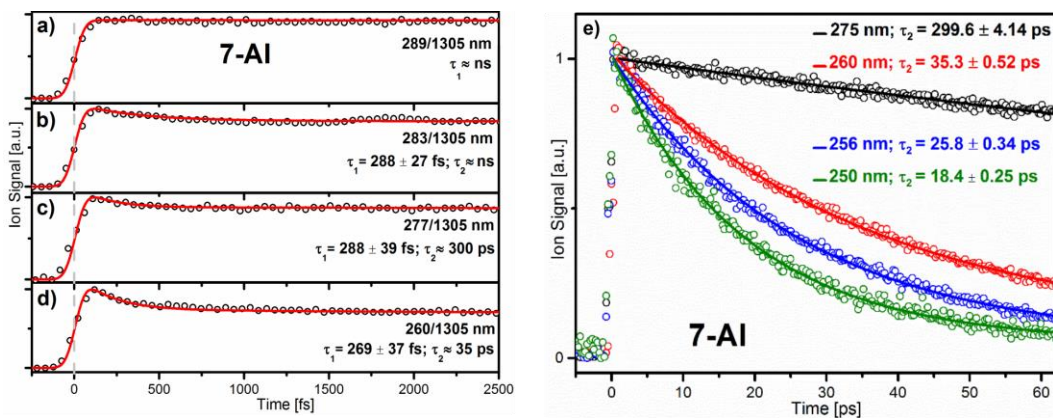


**3.2. Bi egitura-isomeroen dinamika azterketa**

Azken urteetan azaindol (AI) molekulen fotofisika eta fotokimika ikertzeak berebiziko garrantzia hartu du. Izan ere, DNA-ren base purinikoein (adenina eta guanina) duten antzekotasuna dela eta, azaindolak biologikoki garrantzitsuak diren beste molekula konplexuagoen lasaikuntza mekanismoak hobeto ulertzeko eredu gisa har daitezke. Zentzu honetan, 7-AI nabarmen ikertu da bere dimeroak (7-AI<sub>2</sub>) bi hidrogeno lotura baititu eta DNA-ren base pareak aztertzeke eredutzat hartu egin da (Douhal et al., 1989; Serrano-Andrés et al., 2001). Aldiz, beste egitura-isomeroen (4-AI, 5-AI eta 6-AI) egitura elektronikoa zein lasaikuntza dinamika orain arte ia ezezaguna zela esan daiteke. Atal honetan, 7-AI eta 6-AI-ren lasaikuntza mekanismoak gas-egoeran zeintzuk diren aztertu egin dira TR-MPI espektroskopiaren bidez.

5. irudian, 7-AI-ren lasaikuntza prozesua aztertu dezakegu kitzikapen energia handituz gero, 289 nm-tik 250 nm-ra arte. Denbora-motzeko (5.a-d irudiak) eta luzeko (5.e irudia) neurketak burutu ziren. Lehenengo motako neurketak 1305 nm-ko zunda uhin-luzerarekin burutu ziren eta  $\tau_1 \approx 280$  fs-ko bizitza-denbora ikustea baimendu zuten, askoz luzeagoa den beste denbora-konstante ( $\tau_2$ ) batekin batera. Motelagoa den  $\tau_2$ -ren balioa zehazteko denbora-luzeko neurketak burutu ziren. Hauen arabera,  $\tau_2$  gero eta txikiagoa da kitzikapen energia handitzerakoan, 300 ps-tik 18 ps-ra bizkortzen baita uhin luzera 275 nm-tik 250 nm-ra aldatzerakoan.

**5. irudia. 7-AI-ren neurketak kitzikapena 289 (a), 283 (b), 277 (c) eta 260 nm-rekin (d) burutzerakoan, zunda uhin-luzera 1305 nm izanda. Denbora-luzeko neurketetan (e), aldiz, 800 nm zunda erabili da.**

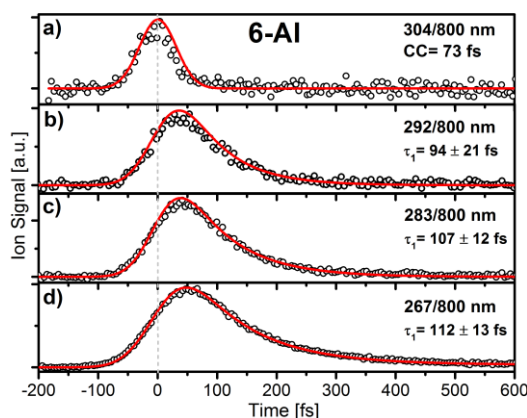


Bestalde, 6. irudian 6-AI-ren lasaikuntza prozesua aztertu dezakegu kitzikapen energia handituz gero. 6.a-n sistemaren erantzun instrumentala ikusi dezakegu, molekularren ionizazio



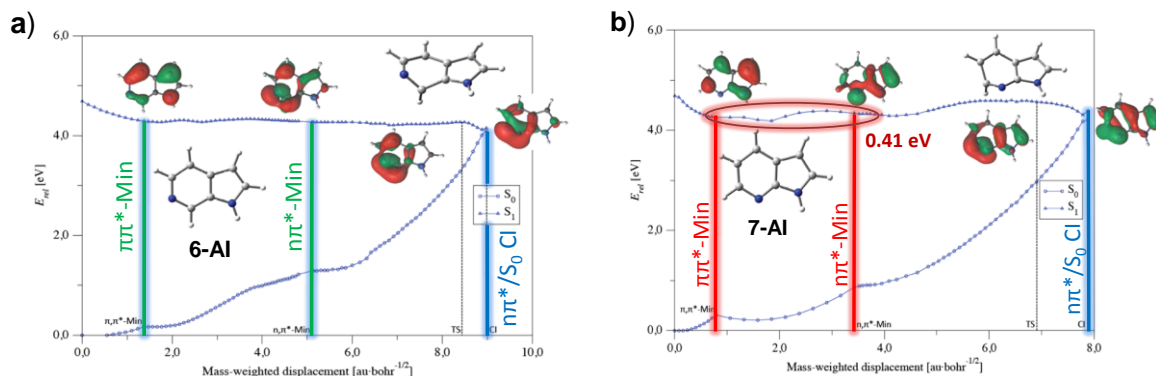
ez-erresonante bati dagokion neurketa baita. Osera, 6.b, c eta d irudietan, eskuratutako datu esperimentalak  $\tau \approx 100$  fs-ko esponentzial batekin modela daitezke. Bizitza-denbora honek prestaturiko egoera kitzikatuaren barne aldaketa oinarritzko egoerara deskribatzen du.

**6. irudia. 6-AI-ren neurketak kitzikapena 304 (a), 292 (b), 283 (c) eta 267 nm-ko (d) uhin-luzerekin burutzerakoan, zunda uhin-luzera 800 nm izanda.**



Beraz, argi dago 6-AI-ren lasaikuntza prozesua oinarritzko egoerara 7-AI-rena baino askoz bizkorragoa dela, azken honentzat ns-ps-etako denbora-eskalan gertatzen baita. Ezberdintasun nabarmen honen arrazoia nagusia zein den ezagutzeko MS-CASPT2//TD-DFT kalkuluak burutu ziren isomero bakoitzaren energia minimoko bidea (MEP, ingeleseko *minimum energy pathway*) zein den ezagutzeko (ikus 7. irudia). Buruturiko kalkuluen arabera  $n\pi^*$  egoera kitzikatuak ezinbesteko garrantzia du molekula hauetan. Izan ere, 6-AI-an lasaikuntza prozesua  $n\pi^*$  egoeratik ematen da. Aldiz, 7-AI-an  $\sim 0.41$  eV-ko energia hesi batek populazioa  $n\pi^*$  egoeratik igarotzea galarazten du eta ondorioz, bere erlaxazio prozesua askoz luzeagoa izatera behartzen du. Gauzak horrela, ondorio gisa esan daiteke AI-etan 6-atomoetako eraztuneko nitrogenu atomoaren posizioak konposatuen fotofisikan eragin zuzena duela frogatu egin dela. Izan ere, molekularen dinamika  $\pi\pi^*$  eta  $n\pi^*$  egoeren arteko energiaren menpe dago.

**7. irudia. 6-AI (a) eta 7-AI-ren (b) energia minimoko bideak. 7-AI-ren kasuan 0.41 eV-ko hesi batek  $\pi\pi^*$  eta  $n\pi^*$  kitzikatutako egoeren arteko akoplamendua eragozten du.**



#### 4. Ondorioak

Bizitzarako ezinbestekoak diren molekularen lasaikuntza mekanismoak beraien egitura molekularren menpe daude. Lan honetan RIDIRS eta TR-MPI tekniken baliagarritasuna biologikoki garrantzitsuak diren konposatuen ezaugarri fotofisikoak eta estrukturalak aztertzeke erakutsi da. Azaldutako lehenengo adibidean, RIDIRS teknikak oso antzekoak eta egonkorak diren teobromina-adenina klusterren hiru egitura molekularrak ezberdintzea ahalbidetu du, euren hatz-markak eskuratuz. Aldiz, bigarren kasuan, TR-MPI metodoak azaindolen familiako bi egitura-isomeroen lasaikuntza prozesua ezberdintzea baimendu du. Bi teknika espektroskopiko hauek osagarriak direla esan daiteke, molekula biologikoen jokatzeko duten rola

zein den guztiz ezagutzeko, konposatuek pairatzen dituzten elkarrekintza espezifikoak zeintzuk diren ezagutzea beharrezkoa baita.

## 5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Gas-egoeran burututako esperimentuak bidai luze baten lehenengo urratsak dira. Nukleobaseen benetako jokaera ingurumen oso konplexuetan gertatzen da. Izan ere, makroegituren eraketak zein disolbatzailearen eraginak konposatuen dinamika nabarmen aldatzen du, elkarrekintza espezifiko ugarien ondorioz. Hori dela eta, molekulen jokaera egoera isolatuan alde aurretik ondo ulertzea ezinbestekoa da, sistemaren konplexutasuna sistematikoki handituz. Esandakoa erakutsitako adibideetara eramaten badugu, interesgarria izango litzateke disolbatzaile polarrek azaindolen lasaikuntza dinamikaren aldaketan duten eragina behatzea. Era berean, nukleobaseen antzeko egiturei buruzko ikerketa aurrera eraman daiteke tamaina handiagoko konplexuen egiturak esleitzeko, hala nola, nukleotidoen (base nitrogenatua + desoxirribosa) arteko elkarrekintzak aztertzeke. Orohar, konplexutasun handiagoko sistemen ikerketa fase isolatuan bere propietate intrintsekoak erakusteko aukera emango litzateke.

## 6. Erreferentziak

- Antonov, V. S., Knyazev, I. N., Letokhov, V. S., Matiuk, V. M., Movshev, V.G., Potapov, V.K., (1978), "Stepwise laser photoionization of molecules in a mass spectrometer: a new method for probing and detection of polyatomic molecules", *Optics Letters*, 2, 37-39.
- Boldissar, S. eta de Vries, M. S., (2018). "How nature converts its bases", *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 20, 9701-9716.
- Çarçabal, P., Jockusch, R., Hünig, I., Snoek, L., Kroemer, R. T., Davis, B. G., Gamblin, D., Compagnon, I., Oomens, J., Simons, J. P., (2005), "Hydrogen Bonding and Cooperativity in Isolated and Hydrated Sugars: Mannose, Galactose, Glucose, and Lactose", *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 32, 11414-11425.
- Crespo-Hernández, C., Cohen, B., Hare, P. M., Kohler, B., (2004), "Ultrafast Excited-State Dynamics in Nucleic Acids", *Chem. Rev.*, 104, 1977-2020.
- Douhal, A., Kim, S. K., Zewail, A. H., (1989), "Femtosecond molecular dynamics of tautomerization in model base pairs", *Nature*, 378, 260-263.
- Hollas, J., (2004), *Modern Spectroscopy*, 4<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England.
- Improta, R., Santoro, F. Blancafort, L., (2016), "Quantum Mechanical Studies on the Photophysics and the Photochemistry of Nucleic Acids and Nucleobases", *Chem. Rev.*, 116, 3540-3593.
- Kleinermanns, K., Nachtigallová, D., de Vries, M. S., (2013), "Excited state dynamics of DNA bases", *Int. Rev. Phys. Chem.*, 32, 308-342.
- Lubman, D. M. eta Kronick, M. N., (1982), "Mass spectrometry of aromatic molecules with resonance-enhanced multiphoton ionization", *Anal. Chem.*, 54, 5, 660-665.
- Nemčková, K., Labuda, J., Milata, V., Blaškovičová, J., Sochr, J., (2018), "Interaction of DNA and mononucleotides with theophylline investigated using electrochemical biosensors and biosensing", *Bioelectrochem.*, 123, 182-189.
- Rios, A. C., eta Tor, Y., (2013), "On the Origin of the Canonical Nucleobases: An Assessment of Selection Pressures across Chemical and Early Biological Evolution", *Isr. J. Chem.*, 53, 469-483.
- Serrano-Andrés, L., Merchán, M., Borin, A. C., Stalring, J., (2001), "Theoretical studies on the spectroscopy of the 7-azaindole monomer and dimer", *International Journal of Quantum Chemistry*, 84, 181-191.



Zimmermann, G. R., Jenison, R. D., Wick, C. L., Simorre, J., Pardi, A., (1997), "Interlocking structural motifs mediate molecular discrimination by a theophylline-binding RNA", *Natural Structural Biology*, 4, 644-649.

## **7. Eskerrak eta oharrak**

Burututako esperimentuak Espainiako MINECO-k emandako diru-laguntzari (CTQ2015-68148-C2-1-P proiektua) esker gauzatu dira. Era berean, I.L. eta M.P.-ak UPV/EHUri eskertzen diote bere doktoregai beka. A.C.-k Eusko Jaurlaritzari eskertzen dio bere doktoregai beka. Eskerrak ere UPV/EHUko SGIker Laser zerbitzuari, hor gauzatu baitira 3.2. ataleko neurketa esperimentalak eta Lluís Blancafort-i (Universitat de Girona) azaindoleztat egindako kalkulu konputazionalengatik.