



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

V. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2023ko maiatzaren 17, 18 eta 19a
Donostia, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)



Aitortu-PartekatuBerdin 3.0

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

Fotobabesleen eraginkortasuna
aztertzen laser espektroskopiaren
bidez

*Iker Lamas Frejo,
Raúl Montero Santos,
Maidar Parra Santamaria,
Ander Camiruaga Leza,
Imanol Usabiaga Gutierrez
eta Asier Longarte Aldama*

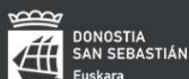
29-35 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.v.05.03>

ANTOLATZAILEA:



BABESLEAK:



LAGUNTZAILEAK:



Fotobabesleen eraginkortasuna aztertzen laser espektroskopiaren bidez

Iker Lamas^{1,2}, Raúl Montero³, Maider Parra¹, Ander Camiruaga¹, Imanol Usabiaga¹,
Asier Longarte¹

Kimika Fisika Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea UPV/EHU¹

Institut Català d'Investigació Química ICIQ²

SGIker Laser Laborategi Berezia UPV/EHU³

iker.lamas@ehu.eus

Laburpena

Lan honetan fotobabesle sintetiko familia baten erlaxazio ez-erradiatzailea aztertu egin da, erradiazio ultramoretik babesteko erabilgarriak diren jakiteko. Konposatuen lasaikuntza-mekanismoak ezagutzeko, xurgapen iragankorreko espektroskopia eta denboraren arabeko fluorezentzia teknikak erabili diren bitartean, energia minimoko lasaikuntza-bideak CASSCF/CASPT2 metodoen bitartez aurreikusi egin dira. Lan honi esker, molekula sintetiko hauen babespen ahalmena ona dela demostratu da, xurgapen efizientzia handia eta fotoegonkortasun bikainak aurkezten dituzte eta.

Hitz gakoak: Espektroskopia, laserrak, fotodinamika, fotoegonkortasuna

Abstract

This work focuses on the nonradiative relaxation channel of a family of synthetic sunscreens in order to elucidate its potential photoprotective behavior. The relaxation pathways of the samples were tracked by means of transient absorption spectroscopy and fluorescence upconversion techniques, whereas the minimum energy relaxation paths were predicted by CASSCF/CASPT2 methods. This work shows the photoprotective behavior of the synthesized molecules, which is demonstrated by their high absorption efficiency and excellent photostability.

Keywords: Spectroscopy, lasers, photodynamics, photostability

1. Sarrera eta motibazioa

Erradiazio ultramoreak (UM) biomolekula ezberdinetan ondorio latzak izan ahal dituela frogatu da, egitura molekularren aldaketak zein erradikal askeen eraketa sustatzen baitu. Gizakietan, osasun-arazo ezberdinak ekar ditzake hala nola eritema, DNAREN mutazioa edota larruazaleko minbiziak: kartzinomak eta melanomak (Sinha eta Häder, 2002; Dahle eta Kvam, 2003; Rodrigues et al., 2016; Baker et al., 2017; Abiola et al., 2020). Ondorio kaltegarri hauek ekiditeko asmoz, gizakiok, beste izaki bizidunekin batera, mekanismo fotobabesle ezberdinak garatu ditugu erradiazio UM xurgatzen duten molekulen bitartez, melaninak hain zuzen ere.

Fotoegonkortasun handiko pigmentu hauek hiru talde ezberdinetan sailka daitezke: eumelaninak, feomelaninak eta neuromelaninak. Azkenengo hau burmuinean bakarrik aurkitu daitekeen bitartean, eumelanina eta feomelanina giza larruazalean daude eta, beraz, erradiazio UMren aurkako ditugun fotobabesle nagusienak dira. Edonola ere, pertsona bakoitzaren fotobabespen maila metalogenesi prozesuak erregulatzen du, erantzun genetiko honek melaninaren produkzioa egokitze gai baita jasaten dugun erradiazio UMren arabera. Nolanahi ere, melanogenesi prozesua bat-batekoa ez denez (3-5 egun behar dira melanina gehiago sortzeko), larruazala mindu daiteke behar bezala babestuta ez baldin badago.

Hori dela eta, gero eta interes handiagoa piztu da fotobabesle artifizialeetan, bereziki naturan aurkitu daitezkeen iragazki UMen propietate fotofisiko eta fotokimikoak imitatze gai diren konposatu sintetikoetan. Fotobabesle komertzialeetan bi talde nagusi ezberdin daitezke dituzten UM osagai aktiboen arabera: blokeatzaile fisikoak eta xurgatzaile kimikoak. Lehenengo taldea orokorrean nanopartikula inorganikoak dira, oro har titanio dioxido (TiO₂) edo zink oxidozkoak (ZnO), erradiazio UM islatzeko gai direnak. Bigarren taldea, aldiz, fotoegonkorrak eta erradiazio UM-A/UM-B asko xurgatzeko ahalmena duten molekulak dira. Normalean, UM-A/UM-B eremu osoan zehar babesa bermatzeko, iragazki organiko ezberdinak nahasten dira konposatu

komertzialetan eta, gainera, ehundura, kolorea, aplikatzeko erraztasuna, kolorea, usaina edota urarekiko erresistentzia bermatzen duten beste osagai batzuk ere gehitzen zaie (Baker et al., 2017).

Dena den, fotobabesle komertzialen fotoegonkortasuna zein segurtasuna eztabaidan dago, ikerkuntza batzuek agerian utzi baitute benzofenonen deribatuek fotoalergikoak izan ahal direla (Heurung et al., 2014). Era berean, sinapato eta zinamatoen deribatuek fotisomerizazio prozesuen ondorioz bizitza-denbora oso luzeak dituzten fotoproduktuak sortzen dituztela behatu da denboraren araberrako esperimenduekin (Rodrigues et al., 2016; Baker et al., 2017; Abiola et al., 2020). Gauzak horrela, molekula hauen dinamika kontrolatzen duten mekanismo fotofisikoak zeintzuk diren argitzeko asmoz, eta etorkizuneko fotobabesleen generazio berriari begira, molekula hauek denboran ebatzitako tekniken bidez ikertzea ezinbestekoa da.

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Lan honetan fotobabesle UM sintetiko batzuen dinamika laser espektroskopoiaren bidez aztertu da. Mota honetako molekulek xurgatutako energia modu ez-kaltegarri batean nola sakabanatu daitezkeen gai diren ulertzeak euren babes ahalmena ezagutzea ahalbidetuko digu. Horretarako, fase kondentsatuan dauden laginen dinamika ikertzeko ponpaketa-zunda metodologian oinarritzen diren bi teknika aurkeztuko dira.

2.1 Xurgapen iragankorreko espektroskopia

Xurgapen iragankorreko (TA, ingeleseko *transient absorption*) espektroskopia disoluzio diluituak kitzikatu ostean ematen diren prozesu fotofisiko eta fotokimikoak aztertzea ahalbidetzen duen ponpaketa-zunda teknika bat da. 1a. irudian ikusi daitekeen moduan, teknika honetan, lehenengo eta behin, UM-Vis ponpaketa pultsu batek aztertu nahi den molekula kitzikatzen du nahi dugun energia-mailara. Ostean, atzerapen-denbora (Δt) ezberdinetan, ponpaketarekiko espazialki gainjarrita dagoen zunda pultsua espektrometro batera zuzentzen da laginetik igaro eta gero. Beraz, zundaren intentsitate aldaketa denbora-atzerapenarekiko aztertuz gero, laginaren eboluzioa jarraitu ahal da. Aipagarria da, gas-egoerako teknikan ez bezala, TA esperimenduetan banda zabaleko zunda pultsuak erabiltzen direla. Horretarako argi zuria ura, CaF_2 edota zafirozko leihoen bitartez sortzen da (Berera et al., 2009; Kovalenko et al., 1999). Lan honetan aurkeztzen diren esperimenduak egiteko, 800 nm-ko funtsezko laser-sortaren 1 μJ gutxi gorabera 2 mm-ko lodiera duen CaF_2 -zko leiho batean fokuratu dira 350-tik 700 nm-ra zabaltzen den argi zuria sortzeko (Bradler et al., 2009). Ondorioz, laginaren xurgapen aldaketa aldi berean zunda uhin-luzera ezberdinetan jarraitzen denez, kitzikapenak sortutako espezien denboraren araberrako UM-Vis xurgapen espektroa lor daiteke.

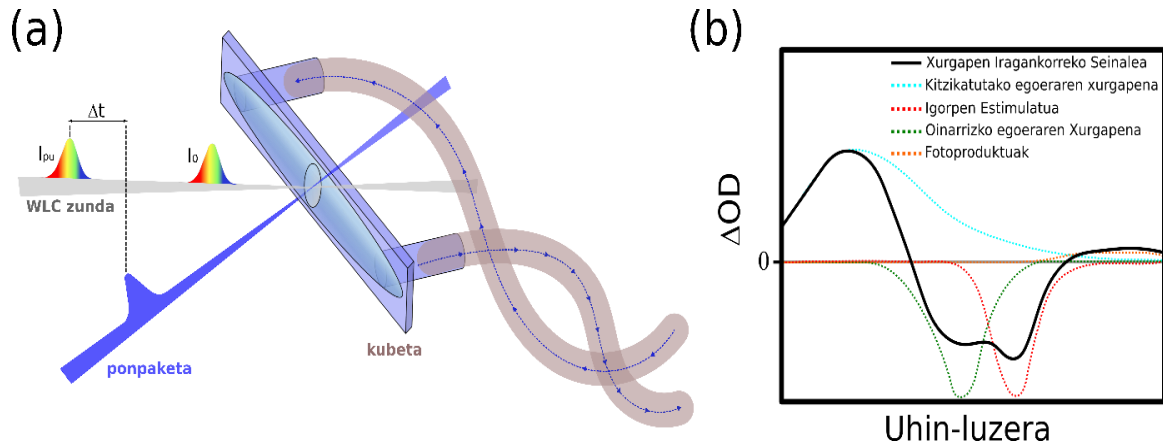
TA esperimenduetako seinalea laginaren dentsitate optikoak jasaten duen aldaketa (ΔOD) ponpaketa-zunda denbora-atzerapenarekiko bezala definitzen da:

$$\Delta OD(\lambda_{pr}, \Delta t) = -\log\left(\frac{I_{pu}(\lambda_{pr}, \Delta t)}{I_0(\lambda_{pr})}\right) \quad (1)$$

non I_0 kitzikapena pairatu ez duen laginetik zehar transmititu den zundaren intentsitatea den, eta, berriz, I_{pu} kitzikatua izandako laginetik igaro ostean neurtzen den zundaren intentsitatea den (ikusi 1a. irudia).

Oro har, eskuratutako TA espektroa ΔOD -an efektua duten lau kontribuzio ezberdinen emaitza bateratua da, 1b. irudian ikusi daitekeen bezala: oinarritzko egoeraren xurgapena (GSB, *ground state bleach*), igorpen estimulatua (SE, *stimulated emission*), egoera kitzikatuaren xurgapena (ESA, *excited state absorption*) eta fotoproduktuen xurgapena (Berera et al., 2009; Kovalenko et al., 1999).

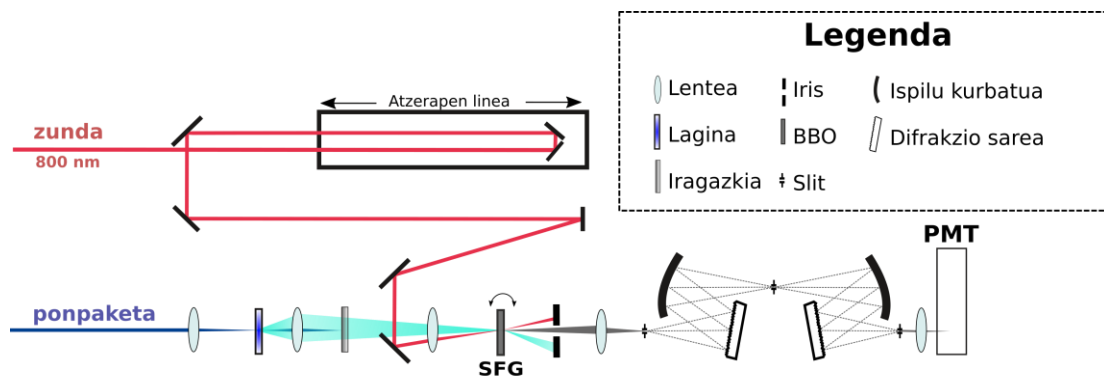
1. irudia. (a) Xurgapen iragankorreko esperimentuetan ematen den ponpaketa-zunda prozesua. (b) TA espektroan eragina duten kontribuzio ezberdinak



2.2 Denboraren araberako fluoreszentzia

Denboraren araberako fluoreszentzia (FuC, ingeleseko *fluorescence upconversion*) teknikaren bitartez disoluzioetan ematen diren prozesu ultraazkarrak (solbatazio dinamikak edota kitzikatutako egoeren erlaxazioa) ikertu daitezke. Teknika honetan, lehenengo eta behin, aztertu nahi den molekularen kitzikatutako egoera ponpaketa deritzon pulsu laser batekin prestatzen da. Ostean, bere igorpen fluoreszentea femtosegundoko bereizmenarekin jarraitzen da. Horretarako, laginaren emisioa bigarren laser pulsu batekin (zunda) kristal ez-lineal batean nahasten da frekuentzien batura (SFG, *sum-frequency generation*) ahalbidetuz. Beraz, zundaren atzerapen-denbora kitzikapenarekiko aldatzen bada, fluoreszentiaren denbora-eboluzioa jarraitzea posiblea da (Kahlow et al., 1988; Chosrowjan et al. 2015).

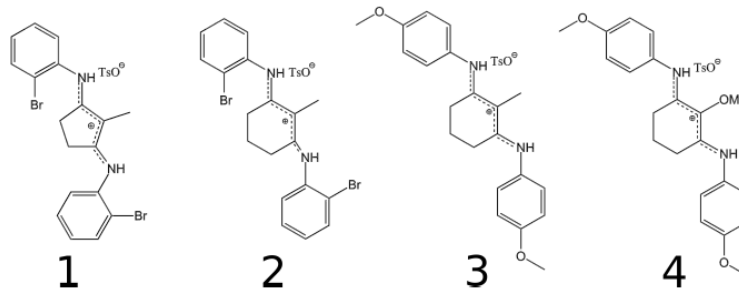
2. irudia. Denboraren araberako fluoreszentzia sistemaren irudi eskematikoa.



3. Ikerketaren muina

Ikerkuntza talde ezberdinek azken urteetan frogatu duten moduan, mikosporina-moduko aminoazido (MAA, *mycosporin-like amino acids*) naturaletan inspiraturik dauden fotobabesleak propietate ezin hobeak erakusten dituzte. Izan ere, kitzikatuak izan ostean modu eraginkor eta ultraazkar batean (ehunka femtosegunduetan) xurgatutako energia barreiatzen baitute barne-aldaketa (IC, *internal conversion*) prozesuaren bidez, molekularen fotoegonkortasuna bermatuz (Woolley et al., 2018). Lan honen helburu nagusia bere egituran bi fenil talde dituzten lau MAA sintetiko ezberdinen (ikusi 3. irudia) dinamika aztertzea eta MAA sinpleek erakusten duten fotofisikarekin alderatzea da. Hau burutzeko, molekularen dinamika esperimentalki TA eta FuC teknikaren bitartez aztertu den bitartean, konposatuen energia minimoko lasaikuntza-bideak CASSCF/CASPT2 metodoekin aurreikusi egin dira.

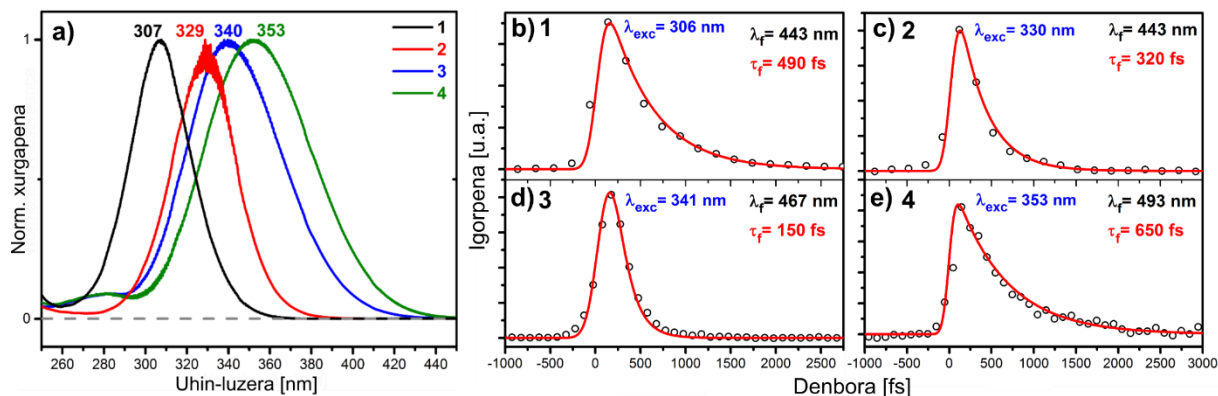
3. irudia. Aztertutako MAA laginen egitura molekularra.



3.1 Denboraren araberako esperimentuen emaitzak

Lehenik eta behin, aztertutako MAA laginak D. Sampedro-ren taldeak (Universidad de La Rioja) sintetizatu dituztela aipatu behar da (Losantos et al. 2017). Denboran ebatzitako esperimentuak burutzeko, molekulak metanoletan (%99.9, Fisher Chemical) 0.7-0.8 mM-ko kontzentraziorekin disolbatu dira. 4a. irudian ikusi daitekeen moduan, 1-4 konposatuen xurgapen maximoak 307 (1), 329 (2), 340 (3) eta 353 nm-tan (4) daude, hurrenez-hurren, eta laginak konbinatuz gero erradiazio UM-B eta UM-A-tik babesteko baliagarriak izan daitezke. Hortaz, denboran ebatzitako esperimentuak burutzeko kitzikapen pultsua lagin bakoitzaren xurgapen maximoaren uhin-luzeran sintonizatu da.

4. irudia. MAA laginen xurgapen espektroa (a) eta burututako FuC neurketak (b-e).



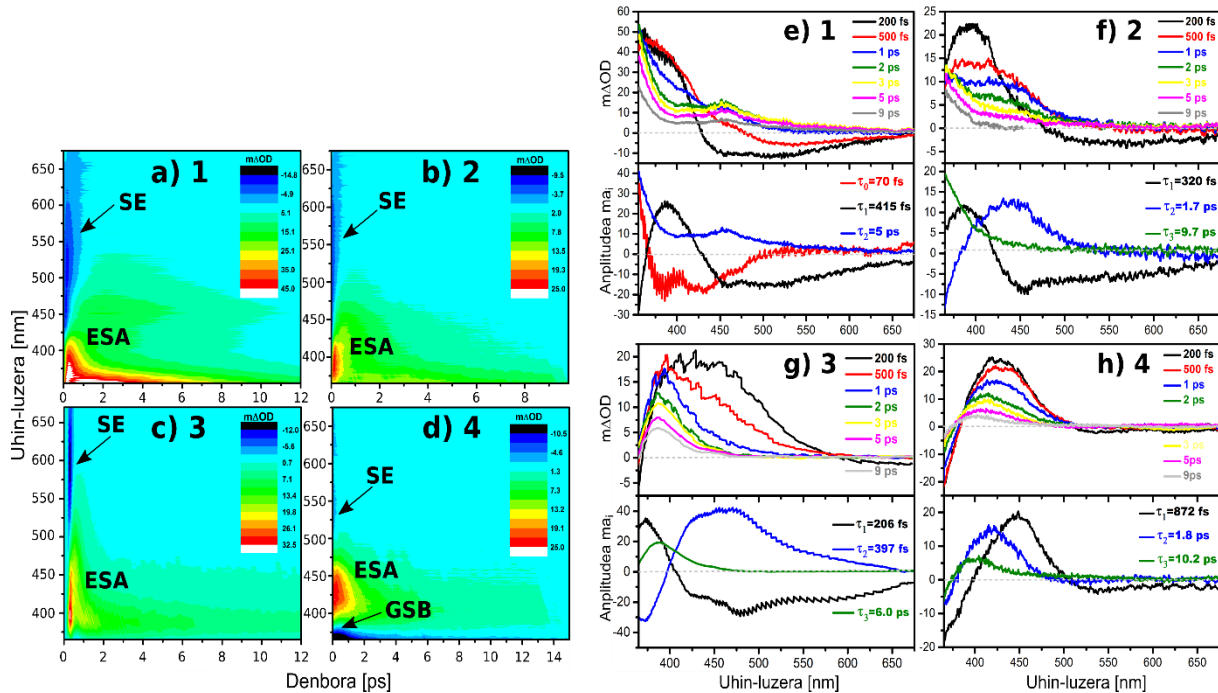
4b-e. irudietan laginen igorpenaren eboluzioa kitzikatuak izan ostean adierazten da. Somatu daitekeen moduan, konposatu guztiek ehunka fs-ko bizitza-denbora baten bitartez fluoreszentea ez den egoera elektroniko batera lasaitzen dira (kasu honetan oinarrizko egoerara).

Behatutakoa konprobatzeko TA esperimentuak burutu dira, zunda modura 350–tik 700 nm-ra dihoan argi zuria erabiliz, eta 5. irudian ikusi daitekeen moduan, eskuratutako bizitza-denborek lasaikuntza prozesu bera ematen dela berretsi dute. TA espektroak aztertuz gero (5a-d. irudia), molekula guztiek 450-500 nm-ko eskualdean xurgatzen dutela ikusi daiteke eta uhin-luzera handiagotan azkarrago erlaxatzen direla behatu daiteke. Banda honek kitzikatutako egoeraren xurgapena (ESA) eta oinarrizko egoerak pairatzen duen bibrazio-lasaikuntza adierazten digu. Era berean, konposatu guztiek uhin-luzera handietan anplitude negatiboa eta denbora gutxiz bizitzen den banda bat dute, igorpen estimulatua (SE) hain zuzen ere. Azkenik, aipagarria da 4. laginean 350 nm inguruan anplitude negatiboa duen beste banda bat soma daitekeela. Kasu honetan, molekularen oinarrizko egoeraren xurgapenari (GSB) dagokio.

TA espektroek denboran zehar pairatzen dituzten aldaketak hobeto ulertzeko asmoz, doikuntza orokorraren prozedura erabili da (Beckwith et al., 2020). Hori dela eta, eskuratutako trantsitorio guztiak hiru funtzio esponentzialen baturarekin doitu dira, hauek ponpaketa-zunda laser pultsuen korrelazio-gurutatuarekin konboluzionatuz. Zunda uhin-luzera guztiak aldi berean doitzen direnez, uhin-luzera guztiek bizitza-denbora (τ_i) berdina aurkezten dituzte, baina euren anplitudea ($A_i(\lambda_{pr})$) ezberdina izango da uhin-luzera bakoitzerako. Horri esker, DAS-ak (*decay associated spectra*, A_i vs. λ_{pr}) irudikatzea posiblea da, espektroan eragina duten kontribuzio ezberdinak zeintzuk diren antzematea ahalbidetuz (ikusi 5.e-h irudia).

Hortaz, $\tau_1 = 200 - 800$ fs-ko bizitza-denborak konposatuek S_1 egoerara kitzikatuak izan ostean oinarrizko egoerara lasaitzean pairatzen duten barne-aldaketa prozesua adierazten du, DAS-ean 385 nm-tan anplitude positiboa erakusten duelako, ESA-rekin erlazionatuta baitago, eta, aldiz, 425-tik 700 nm-ra anplitude negatiboa SE prozesuarekin bat egite duelako. Ostera, $\tau_2 = 0.4 - 1.8$ ps eta $\tau_3 = 6 - 10.2$ ps-ko denbora-konstanteek oinarrizko egoerak jasaten duen bibrazio-lasaikuntza jakinarazten digu. Izan ere, 425-550 nm-ko eremuan τ_1 negatiboa den bitartean, τ_2 positiboa da. Horrek espektroaren eremu hau τ_1 konstantearekin eratzen dela eta τ_2 -rekin lasaitzen dela adierazten du. Era berean, uhin-luzera txikietan τ_2 negatiboa denean, τ_3 bizitza-denboraren anplitudea positiboa da, oinarrizko egoeraren bibrazio-egoerak erlaxatzen ari baitira, eta, gainera, denbora-konstante hauek ez dira FuC esperimenduetan behatzen.

5. irudia. (a-d) MAA molekulen TA espektroak, (e-h) denbora ezberdinetan behatu daitezkeen espektroak (goian) eta DAS-ak (behean).

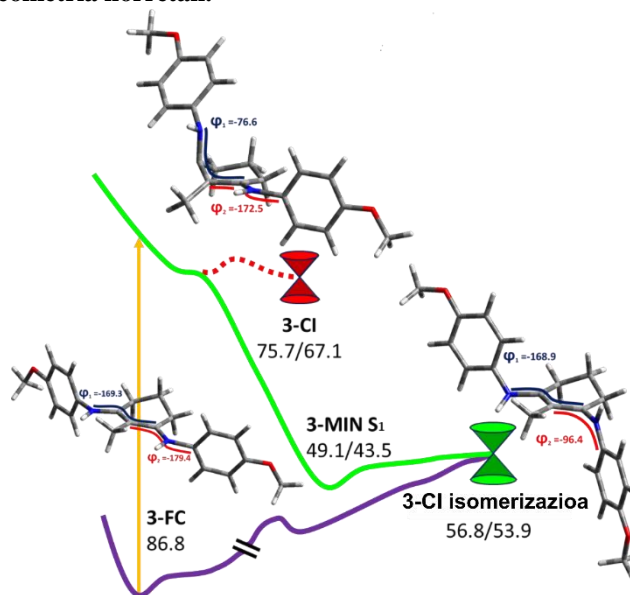


3.2 Kalkulu konputazionalak

Esperimentalki behatutakoa CASSCF/CASPT2 kalkulu konputazionalen bitartez egiaztatu da. Mota honetako kalkuluetan, ezinbestekoa da gune aktibo (x,y) bat definitzea, hau da, zenbat elektro (x) eta orbital (y) erabiliko diren aztertu nahi den sistemaren antolamendu elektronikoa modu egokian deskribatzeko. Orokorrean, biomolekula aromatikoaren kasuan, C=C eta C=N loturen π eta π^* orbitalak kontuan hartzen dira eta N atomoaren bikote bakartia.

MAA molekulen energia minimoko lasaikuntza-bideak kalkulatzeko (14,13) edo (6,5) gune aktiboak erabili dira, fenilo eraztunaren kontribuzioa kontuan hartzen den ala ez arabera. Aurreikusitako energia minimoko bideen arabera (ikus 6. irudia), aztertutako konposatu guztiek lasaikuntza-bide berdina erakusten dute: Ponpaketa pultsuak $\pi\pi^*$ izaera duen S_1 egoera kitzikatua prestatzen du eta, ostean, populazioak C=N isomerizazio koordinatuan oinarrizko egoerara erlaxatzen dira iritsi-erraz den S_1/S_0 ebakidura koniko bati esker (berdez 6. irudian). Fenilo talderik ez dituzten MAA sinpleekin konparatuta, aztertutako molekuletan ez da planoz-kanpoko deformaziorik gertatzen (Woolley et al., 2018) eta, ondorioz, koordinatu honetan espero daitekeen ebakidura konikora (gorriz 6. irudian) heltzea ez da posible. Beraz, aztertutako MAA laginetan oinarrizko egoerara lasaitzeko bide berri bat, C=N loturaren isomerizazioan oinarritzen dena, aurkitu dela baieztatu daiteke.

6. irudia. Energia minimoko lasaikuntza-bideak 3. molekulentzat. Egoera kitzikatuaren minimoen energia balioak kcal mol⁻¹-tan agertzen dira oinarritzko egoeraren minimoarekiko (86.8 kcal mol⁻¹). Bi zenbaki agertzen direnean, lehenengoaren balioak S₁-ren energia adierazten du eta bigarrenak, oster, oinarritzko egoerarena geometria horretan.



4. Ondorioak

Mikosporina-moduko aminoazido (MAA) naturaletan inspiraturik dauden lau fotobabesle sintetikoaren fotofisika aztertu egin da TA eta FuC tekniken bidez. Konposatuen energia minimoko lasaikuntza-bideak CASSCF/CASPT2 metodoekin kalkulatu dira. Burututako denboran-ebatzitako esperimendu eta kalkuluetan oinarrituta, konposatu hauen lasaikuntza zelan gertatzen den ulertzea lortu egin da. Erradiazio UMaren bitartez S₁ ($\pi\pi^*$) egoera kitzikatu eta gero, populazioak C=N isomerizazio koordenaturen bidez erlaxatzen da $\tau_1 = 200 - 800$ fs-tan ($\tau_0 = 70$ fs lehenengo laginaren kasuan). Horrela, molekula oinarritzko egoerara lasaitzen dira eskuragarri dagoen S₁/S₀ ebakidura konikoaren bitartez. Ondoren, $\tau_2 = 0.4 - 1.8$ ps ($\tau_1 = 415$ fs lehenengo laginarentzat) eta $\tau_3 = 6 - 10.2$ ps ($\tau_2 = 5$ ps lehenengo laginarentzat) balio tartekak dituzten bizitza-denborak TA espektroskopiaren bidez determinatu dira, oinarritzko egoeraren bibrazio-lasaikuntza adierazten dituztenak. Ondorioz, konposatu hauetan bi fenil talde egoteak C=N isomerizazioaren lasaikuntza-bidea ahalbidetzen du, beste MAA sinpletan ikusi den planoz-kanpoko deformazio bidea galaraziz. Lan honi esker aztertutako konposatuek fotobabesle izateko propietate egokiak dituztela frogatu egin da.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

MAA-moduko egitura duten fotobabesle hauen dinamika aztertzerakoan, C=N isomerizazioan oinarritutako lasaikuntza-mekanismo berri bat behatzea lortu egin da. Zentzu honetan, oraindik ikerketa lan handia egin behar dela argi dago, bereziki ordezkatzailer ezberdinek konposatu hauen fotofisika duten eragina zein den zehazteko. Beraz, molekula hauen erlaxazioa disolbatzaile ezberdinetan eta, posible bada, gas-egoeran aztertzea izango da gure hurrengo urratsa. Espero dugu, Sampedro Irakaslearekin dugun kolaborazioari esker, sistema hauen fotoegonkortasuna baimentzen dituzten mekanismoak sakonki ikertzea, etorkizuneko UM fotobabesleen belaunaldi berriaren diseinua ahalbidetzeko.

6. Erreferentziak

Abiola, T. T., Whittock, A. L., Stavros, V. G. (2020): "Unravelling the Photoprotective Mechanisms of Nature-Inspired Ultraviolet Filters Using Ultrafast Spectroscopy". *Molecules* **2020**, 25 (17), 3945.

- Baker, L. A., Marchetti, B., Karsili, T. N., Stavros, V. G., Ashfold, M. N. (2017): "Photoprotection: extending lessons learned from studying natural sunscreens to the design of artificial sunscreen constituents. *Chemical Society Reviews*, 46 (12), 3770-3791.
- Beckwith, J. S., Rumble, C. A., Vauthey, E. (2020): "Data analysis in transient electronic spectroscopy – an experimentalist's view". *International Reviews in Physical Chemistry*, 39 (2), 135-216.
- Berera, R., van Grondelle, R., Kennis, J. T. M. (2009): "Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems". *Photosynthesis Research*, 101 (2), 105-118.
- Bradler, M., Baum, P., Riedle, E. (2009): "Femtosecond continuum generation in bulk laser host materials with sub- μ J pump pulses". *Applied Physics B*, 97 (3), 561.
- Chosrowjan, H., Taniguchi, S., Tanaka, F. (2015): "Ultrafast fluorescence upconversion technique and its applications to proteins". *The FEBS journal*, 282 (16), 3003-3015.
- Dahle, J., Kvam, E. (2003): "Induction of Delayed Mutations and Chromosomal Instability in Fibroblasts after UVA-, UVB-, and X-Radiation". *Cancer Research*, 63 (7), 1464.
- Heurung, A. R., Raju, S. I., Warshaw, E. M. (2014): "Benzophenones". *Dermatitis*, 25 (1), 3-10.
- Kahlow, M. A., Jarzęba, W. o., DuBruil, T. P., Barbara, P. F. (1988): "Ultrafast emission spectroscopy in the ultraviolet by time-gated upconversion". *Review of scientific instruments*, 59 (7), 1098-1109.
- Kovalenko, S. A., Dobryakov, A. L., Ruthmann, J., Ernsting, N. P. (1999): "Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing". *Physical Review A*, 59 (3), 2369-2384.
- Losantos, R., Funes-Ardoiz, I., Aguilera, J., Herrera-Ceballos, E., García-Iriepa, C., Campos, P. J., Sampedro, D. (2017): "Rational design and synthesis of efficient sunscreens to boost the solar protection factor". *Angewandte Chemie*, 129 (10), 2676-2679.
- Rodrigues, N. D. N., Staniforth, M., Stavros, V. G. (2016): "Photophysics of sunscreen molecules in the gas phase: a stepwise approach towards understanding and developing next-generation sunscreens". *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 472 (2195), 20160677.
- Sinha, R. P., Häder, D.P. (2002): "UV-induced DNA damage and repair: a review". *Photochemical & Photobiological Sciences*, 1 (4), 225-236.
- Woolley, J. M., Staniforth, M., Horbury, M. D., Richings, G. W., Wills, M., Stavros, V. G.(2018): "Unravelling the Photoprotection Properties of Mycosporine Amino Acid Motifs". *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9 (11), 3043-3048.

7. Eskerrak eta oharrak

Burututako esperimentuak Espainiako MINECO-k emandako diru-laguntzari (PGC2018-098561-B-C21 proiektua) esker gauzatu dira. Era berean, Eusko Jaurlaritzaren diru-laguntzak (IT1162-19 and IT1491-22) ere eskertzen dira. I. Lamasek eta M. Parrak UPV/EHUri eskertzen diote bere doktoregai beka. A.Camiruagak Eusko Jaurlaritzari eskertzen dio bere doktoregai beka. Eskerrak ere UPV/EHUko SGIker Laser zerbitzuari, hor gauzatu baitira aurkeztutako neurketa esperimentalak eta D. Sampedrori (Universidad de La Rioja) neurtutako laginak sintetizatzeagatik eta burututako kalkulu konputazionalengatik.