

**FOTOREAKTYWNOŚĆ ZWIĄZKÓW
HETEROCYKlicZNYCH W WARUNKACH
ZMIENIAJĄCEGO SIĘ OTOCZENIA
CHEMICZNEGO W ŚWIETLE CHEMII
OBlicZENIOWEJ**

PHOTOREACTIVITY OF HETEROCYCLIC
COMPOUNDS UNDER CHANGING CHEMICAL
ENVIRONMENT CONDITIONS IN THE LIGHT OF
COMPUTATIONAL CHEMISTRY

Mikołaj J. Janicki,* Rafał Szabła, Robert W. Góra

*Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny,
Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mail:mikolaj.janicki@pwr.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Fotochemia obliczeniowa

2. Fotochemia układów modelowych

3. Fotochemia kompleksów chalcogenowych

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane



Dr inż. Mikołaj Janicki w 2022 roku uzyskał stopień doktora w naukach chemicznych na Politechnice Wrocławskiej (Mgr inż. 2017). Interesuje się zagadnieniami dotyczącymi fotochemii i fotofizyki istotnych biologicznych, medycznych i prebiotycznych molekuł, przy wykorzystaniu narzędzia chemii obliczeniowej. Obecnie skupia się na analizie mechanizmów molekularnych w syntezie chemii organicznej, która jest kontrolowana przez promieniowania UV.



<https://orcid.org/0000-0001-7216-1389>



Dr inż. Rafał Szabla ukończył studia inżynierskie (2011 r.) oraz magisterskie (2012 r.) na Politechnice Wrocławskiej. W latach 2012-2019 był pracownikiem naukowym Instytutu Biofizyki Czeskiej Akademii Nauk w Brnie, a w roku 2017 obronił tytuł doktora chemii biomolekularnej na Uniwersytecie Masaryka w Brnie. Następnie przez ponad 2 lata pracował w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii, realizując projekt badawczy finansowany przez Simons Foundation (U.S.A.). W latach 2019 do 2021 był samodzielnym wykładowcą i kierownikiem zespołu badawczego na School of Chemistry, University of Edinburgh.

Od 2021 roku jest adiunktem na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, a także kierownikiem zespołu finansowanego w ramach trzech projektów pozyskanych z Narodowego Centrum Nauki. Główne zainteresowania Rafała Szabli, to chemia prebiotyczna oraz fotochemia organiczna. W swoich badaniach wykorzystuje przede wszystkim metody chemii kwantowej i obliczeniowej, a także rozwija potencjały do symulacji cząsteczek bioorganicznych z wykorzystaniem metod uczenia maszynowego.



<https://orcid.org/0000-0002-1668-8044>



Dr hab. inż. Robert Góra, prof. PWr jest absolwentem i pracownikiem Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej (Mgr inż. 1998; Dr 2002). Interesuje się szeroko pojętą chemią teoretyczną w kontekście właściwości elektrooptycznych agregatów molekularnych oraz fotochemii i fotofizyki cząsteczek organicznych. Obecnie w swojej pracy naukowej koncentruje się na badaniach mechanizmów procesów nieadiabatywnych w układach molekularnych, a w szczególności zjawisk bezpromienistej dezaktywacji fotowzbudzonych układów, przenoszenia energii wzbudzenia i ładunku oraz chemią prebiotyczną

i chemiczną genezą życia.



<https://orcid.org/0000-0003-0253-4295>

ABSTRACT

The natural environment and living organisms that surround us are made up of chemical compounds, called chromophores, which can absorb photons coming from UV light from the Sun. The one-photon absorption process leads to ultrafast alteration in the electron density of chromophores, resulting in the population of short-lived excited states. These UV-induced electronic states can be responsible for performing high-energy chemical reactions, which cannot be observed in the chemistry of the ground state. Consequently, photochemical processes could damage the initial structure of a chromophore or allow molecules to undergo the chemical transformation to photoproducts. Therefore, understanding the photochemical and photophysical properties of essential chemical molecules for biology, medicine, renewable energy, and other fields is crucial to improve and find applications of light-sensitive systems in daily life. To scrutinize UV-induced chemistry, time-resolved spectroscopy is widely used as an experimental tool to investigate photochemical events. However, the experimental approach cannot provide detailed information about the molecular mechanisms of photochemical processes that occur in the excited states. Therefore, experimental methods in conjunction with computational photochemistry are used to elucidate the behaviour of UV-excited chemical molecules. Only the synergistic approach can comprehensively describe the photochemical picture of UV-induced molecules. This concise review contains a short introduction to the applications of computational chemistry in the studies of the photochemical properties of chromophores, and major radiationless deactivation pathways occurring in heteroaromatic compounds are briefly discussed. Furthermore, two very recent achievements of joint experimental and theoretical photochemistry studies are outlined, demonstrating how solvent or solute molecules can actively participate in photorelaxation channels of chromophores, allowing for an excited-state intermolecular electron transfer mechanism. The selected and discussed research results show that computational chemistry plays an invaluable role in answering questions about molecular mechanisms in the excited states and enables prediction of unexpected chemical processes.

Keywords: photochemistry, quantum-chemical calculations, conical intersections, biological chromophores, prebiotic chemistry

Słowa kluczowe: fotochemia, obliczenia kwantowo-chemiczne, przecięcia stożkowe, chromofory biologiczne, chemia prebiotyczna

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ADC(2)	– Algebraic-diagrammatic second-order construction
CASSCF	– Complete active space self-consistent field
CI	– Configuration interaction
EOM-CC	– Equation-of-motion coupled-cluster
LR-CC	– Linear-response coupled-cluster
LR-CC2	– Linear-response approximate coupled-cluster singles and doubles
MP2	– Møller-Plesset second-order perturbation theory
MR-CISD	– Multi-reference single and double configuration interaction
ONIOM	– Our own N-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics
TD-DFT	– Time-dependent density-functional theory
UV	– Ultraviolet radiation
XMS-CASTP2	– Extended multi-state complete active space second-order perturbation theory

WPROWADZENIE

Niezmiennie od początku istnienia Ziemi, do naszej planety dociera promieniowanie elektromagnetyczne, które w sposób ciągły jest emitowane przez Słońce. W szerokim zakresie spektralnym fal generowanych przez gwiazdę naszego układu planetarnego, szczególnie istotną rolę dla naszych zdolności poznawczych odgrywa promieniowanie elektromagnetyczne charakteryzujące się długością fal od 200 do 700 nm, gdzie zakres 200-400 nm jest nazywany światłem ultrafioletowym (UV), a przedział 400-700 nm jest określany jako promieniowanie widzialne (Vis) [1,2]. Obecnie, tylko część światła UV (powyżej 280 nm, czyli UV-B oraz UV-A) jest zdolna dotrzeć do powierzchni Ziemi, a pozostały zakres (poniżej 280 nm, UV-C) jest całkowicie blokowany przez wyższe warstwy atmosfery [3,4]. Otaczająca nas natura oraz żywe organizmy są zbudowane w dużej mierze ze związków chemicznych zdolnych do pochłaniania fotonów pochodzących z promieniowania UV. Zjawisko to jest określane mianem procesu absorpcji jednofotonowej [2]. W momencie, kiedy związek światłoczuły (tzw. chromofor) absorbuje padający foton o długości fali odpowiadającej różnicy energii pomiędzy podstawowym a wzbudzonym stanem elektronowym, dochodzi do nagłej zmiany w gęstości elektronowej i powstania otwartopowłokowej cząsteczki [1]. W konsekwencji, molekula chemiczna mająca nadmiar energii staje się bardziej reaktywnym związkiem niż w stanie podstawowym. Fotowzbudzone cząsteczki chemiczne przebywają w stanach wzbudzonych w bardzo krótkim przedziale czasowym od femtosekund (10^{-15} s) do milisekund (10^{-6} s) i jednocześnie ulegają ultraszybkiemu wysokoenergetycznemu procesom fotochemicznym, które pozwalają na powrót do elektronowego stanu podstawowego [1]. Ze względu na ultraszybką skalę czasową procesów wywoływanych światłem, badania eksperymentalne takich zjawisk stanowią duże wyzwanie i wymagają zastosowania zaawansowanej czasowo-rozdzielczej spektroskopii, która pozwala śledzić zmiany w fotoindukowanej dynamice chromoforów [1]. Warto dodać, że nawet zarejestrowane widma o femtosekundowej rozdzielczości czasowej nie pozwalają na uzyskanie jednoznacznej i pełnej informacji na temat fotodynamiki badanego układu. Dlatego aby uzyskać molekularny obraz zdarzeń fotochemicznych zaczęto wykorzystywać fotochemię obliczeniową, w ramach której stosuje się zaawansowane metody chemii kwantowej *ab initio* do badania ultraszybkich zmian struktury elektronowej fotowzbudzonych chromoforów. Dopiero, interdyscyplinarne badania eksperymentalno-teoretyczne pozwalają na otrzymanie szczegółowego obrazu fotochemii związków światłoczułych.

Fotoindukowane procesy chemiczne często w sposób niezauważalny odgrywają istotną rolę w biologii czy medycynie, tworząc m.in. fotouszkodzenia w niciach DNA

i RNA [5], lub umożliwiając generowanie reaktywnych form tlenu wykorzystywanych w terapii fotodynamicznej do leczenia zmian nowotworowych [6]. Wspomniane ultraszybkie procesy ostatnio stały się również przedmiotem badań w poszukiwaniu nowych odnawialnych źródeł energii, gdzie przy wykorzystaniu specyficznych fotokatalicznych układów próbuje się uzyskać odnawialną i bezpieczną dla środowiska energię [7]. Światło UV jest w istocie źródłem energii do realizacji reakcji fotochemicznych, które pozwalają wymusić wysokoenergetyczne procesy w układach molekularnych. Tego rodzaju podejście znalazło zastosowanie w syntezie organicznej jak i w chemii prebiotycznej, gdzie przy wykorzystaniu właściwości fotofizycznych i fotochemicznych odpowiednich substratów uzyskuje się pożądane produkty, które w innych warunkach albo nie byłyby możliwe do uzyskania albo wydajność reakcji byłaby znikoma [8,9]. Dlatego obecnie w literaturze można zauważyć rosnące zainteresowanie w poszukiwaniu zastosowań dla wykorzystania promieniowania ultrafioletowego w problematycznych przypadkach syntezy organicznej czy też prebiotycznej syntezy podstawowych elementów budulcowych biocząsteczek, czyli m.in. nukleozydów, aminokwasów i lipidów. Jednak mechanizmy molekularne zachodzące w elektronowych stanach wzbudzonych chromoforów są wciąż jeszcze mało poznane i nadal stanowią duże wyzwanie. Tutaj z pomocą przychodzą narzędzia chemii obliczeniowej, które pozwalają zrozumieć naturę tych ultraszybkich procesów [10,11].

W niniejszej krótkiej pracy przeglądowej, przedstawiono podstawowe zagadnienia fotochemii obliczeniowej, które są kluczowe przy charakteryzacji procesów indukowanych absorpcją światła przez chromofory. Ponadto, opisano elementarne procesy bezpromienistej fotorelaksacji wybranych związków o znaczeniu biologicznym czy prebiotycznym. Następnie, zostały przedstawione wybrane przykłady, w których otoczenie chemiczne chromoforu bierze aktywny udział w fotochemii, otwierając jednocześnie nowe kanały reakcji, które nie są dostępne w izolowanych cząsteczkach.

1. FOTOCHEMIA OBLICZENIOWA

W ramach obszernej dziedziny jaką jest chemia obliczeniowa wyróżnić można fotochemię obliczeniową, która skupia się na zjawiskach występujących w związkach chemicznych po absorpcji jedno lub wielofotonowej, przy wykorzystaniu metod chemii kwantowej [10,11]. Fotowzbudzony chromofor mający nadmiar energii może emitować światło o fali dłuższej (mniejszej energii) niż pochłonięty foton podczas procesu absorpcji, co prowadzi do aktywowania procesu fluorescencji lub fosforescencji [1]. Jednak, w wielu przypadkach to bezpromieniste procesy fotorelaksacji stanów wzbudzonych są głównym mechanizmem dezaktywacji.

Fotoindukowane chromofory ulegają również bezpromienistym procesom, które umożliwiają powrót do stanu podstawowego na drodze ultraszybkich zmian w strukturze molekularnej samej cząsteczki, a zmiany te zachodzą m.in. poprzez rozerwanie lub skręcenie wiązania, jak i fałdowanie pierścienia w układach heterocyklicznych [10,11]. Zatem bezpromieniste procesy dezaktywacji mogą prowadzić do uszkodzenia struktury molekuly lub umożliwić wysokoenergetyczne reakcje chemiczne niedostępne lub trudnodostępne w stanie podstawowym. Indukowane światłem reakcje chemiczne bada się, przy wykorzystaniu metod teoretycznych, eksplorując powierzchnie energii potencjalnej stanów wzbudzonych w celu znalezienia przecięć stożkowych, które powstają, kiedy wielowymiarowe powierzchnie dwóch różnych adiabatycznych stanów elektronowych przecinają się [12]. Przecięcia stożkowe są osiągalne wtedy, gdy dowolna zmiana w strukturze fotowzbudzonej cząsteczki prowadzi do degeneracji przynajmniej dwóch różnych stanów elektronowych [12]. Dla fotochemii chromoforów kluczowa jest identyfikacja przecięcia stożkowego między pierwszym stanem wzbudzonym a stanem podstawowym, gdyż osiągnięcie tego charakterystycznego regionu na powierzchni stanu wzbudzonego pozwala na powrót do stanu podstawowego [10]. Podsumowując, poszukiwanie przecięć stożkowych jest kluczowe dla zrozumienia kanałów bezpromienistej dezaktywacji, gdyż to one determinują właściwości fotochemiczne badanego układu. Ponadto, kiedy dochodzi do znaczących zmian w strukturze molekuly już po przejściu przez przecięcie stożkowe, fotowzbudzona cząsteczka może się przekształcić w nowy związek chemiczny i nie powrócić do geometrii początkowej. Chromofory, które pomimo absorpcji promieniowania UV nie ulegają zmianom w swojej strukturze charakteryzują się fotostabilnością [10]. W ramach badań teoretycznych eksploruje się ścieżki molekularne kanałów fotorelaksacji poprzez identyfikację przecięć stożkowych, przewiduje się fotoprodukty, można również badać fotoindukowaną dynamikę jak i szacować czas życia stanów wzbudzonych, co pozwala określić ich chemiczną reaktywność.

W fotochemii obliczeniowej wykorzystuje się metody chemii kwantowej, które pozwalają na scharakteryzowanie elektronowych stanów wzbudzonych, poprzez badanie wielowymiarowych powierzchni energii potencjalnej o różnej multipletowości. Jedną z najtańszych pod względem kosztów obliczeń metod do badań stanów wzbudzonych jest teoria funkcjonału gęstości zależnej od czasu (TD-DFT), która pozwala w relatywnie krótkim czasie uzyskać wyniki nawet dla dużych układów chemicznych [13]. Obecnie, metoda TD-DFT jest często wykorzystywana do opisu właściwości fotofizycznych chromoforów, co pozwala na symulacje widm absorpcji jedno lub dwufotonowych, a także określenie nisko leżących energetycznie stanów wzbudzonych dla równowagowej struktury stanu podstawowego. Niestety, formalizm TD-DFT nie jest w stanie właściwie odtworzyć wymiarowości regionu

przecięcia się dwóch stanów elektronowych, przez co nie można w sposób poprawny opisać przecięcia stożkowego [14]. Dlatego przy próbie charakteryzacji bezpromienistych kanałów fotorelaksacji, otrzymane wyniki z obliczeń TD-DFT należy walidować metodami *ab initio* [14].

Jedną z rozwijanych teorii *ab initio* umożliwiającą badanie właściwości fotochemicznych i fotofizycznych układów molekularnych jest metoda sprzężonych klastrów (CC) w wariacie równań ruchu (EOM-CC) lub liniowej odpowiedzi (LR-CC) [15]. Jednym z popularnych wariantów do realizacji obliczeń w stanach wzbudzonych w ramach omawianej teorii jest metoda LR-CC2, która jest przybliżeniem metody LR-CCSD zapewniającym formalnie poprawność do drugiego rzędu rachunku zaburzeń [16]. Pomimo szerokiego zakresu stosowalności metody LR-CC2 w zakresie wyznaczania energii wzbudzeń (tu zgodność z doświadczeniem jest statystycznie lepsza niż metody LR/EOM-CCSD), emisji oraz profili energii potencjalnej w stanach wzbudzonych, głównym problemem tego podejścia jest niehermitowskie sformułowanie samej metody [17]. Przez co topologia przecięcia powierzchni energii stanów wzbudzonych nie jest prawidłowo opisana oraz zauważono niestabilność numeryczną w trakcie eksploracji powierzchni energii potencjalnej stanów wzbudzonych [17]. Z powyższych powodów metoda LR-CC2 nie jest obecnie pierwszym wyborem przy próbach pełnej charakteryzacji właściwości fotochemicznych małych i średnich związków światłoczułych.

W ostatnich latach dużą popularnością w badaniach procesów fotorelaksacji cieszy się metoda ADC(2) [18], w której do opisu stanu podstawowego wykorzystuje się metodę MP2 [19]. Warto dodać, że obliczenia realizowane za pomocą metod ADC(2)/MP2 dla małych i średnich związków heterocyklicznych są względnie tanie obliczeniowo i nie wymagają dużych zasobów obliczeniowych, co czyni to podejście niezwykle atrakcyjnym. Pomimo powyższych zalet, w metodzie ADC(2)/MP2 stan podstawowy jest opisywany przez metodę jednoreferencyjną i może nieprawidłowo odtwarzać region przecięcia stożkowego między pierwszym stanem wzbudzonym a stanem podstawowym, gdyż ten obszar powierzchni energii potencjalnej jest w swej naturze wielokonfiguracyjny, a zatem do jakościowo poprawnego opisu wymaga przynajmniej dwóch funkcji konfiguracji stanu [18]. Dlatego wyniki otrzymane za pomocą podejścia ADC(2)/MP2 warto weryfikować przy pomocy wieloreferencyjnych metod.

W tym miejscu warto doprecyzować znaczenie pojęć wielokonfiguracyjności i wieloreferencyjności. W uproszczeniu metody wielokonfiguracyjne to te, w których funkcja falowa jest dana liniową kombinacją funkcji konfiguracji stanu (zwykle wyznaczników Slatera lub ich liniowych kombinacji). Przykładem może być metoda pola samouzgodnionego kompletnej przestrzeni aktywnej (CASSCF). Natomiast pojęcie referencji odnosi się do

konkretnej funkcji konfiguracji stanu, z której generuje się funkcje „wzbudzone”. A zatem w metodach wieloreferencyjnych uwzględniamy wiele funkcji referencyjnych do generacji funkcji falowej. Przykładem metod jednoreferencyjnych są zatem metody oddziaływania konfiguracji CISD lub sprzężonych klasterów CCSD w odróżnieniu od ich wieloreferencyjnych wariantów MR-CISD lub MR-CCSD [10, 15].

Częstym wyborem metody wieloreferencyjnej do obliczeń właściwości fotochemicznych i fotofizycznych chromoforów jest metoda CASPT2 w wariacie wielostanowym XMS, bazująca na funkcji falowej CASSCF [20]. Zastosowanie teorii XMS-CASPT2/CASSCF przy opisie molekularnych mechanizmów fotorelaksacji, pozwala w dokładny sposób opisać wielokonfiguracyjny charakter obszaru przecięcia stożkowego, a także uwzględnić dynamiczną korelację elektronową, która również jest istotna w tym regionie [20]. W ostatnich latach, dokonano znacznego postępu w obniżeniu kosztów obliczeń XMS-CASPT2, co umożliwiło rozpoczęcie eksploracji powierzchni energii potencjalnej cząsteczek chemicznych o rozmiarach nukleotydów [20, 21].

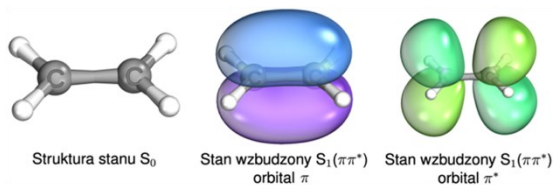
W repertuarze dostępnych metod wieloreferencyjnych znajduje się również metoda MR-CISD [22]. MR-CISD nie tylko doskonale nadaje się do wyznaczania dokładnych wartości energii wzbudzeń, eksploracji stanów wzbudzonych, ale także do szczegółowej charakterystyki obszaru przecięć stożkowych między dowolnymi stanami elektronowymi [22]. Jednak jest ona bardzo kosztowna obliczeniowo i jest niespójna rozmiarowo, przez co energia układu nie skaluje się poprawnie wraz ze zmianą wielkości układu [22]. Z tego ostatniego powodu stosuje się m.in. poprawkę Davidsona (MR-CISD+Q), która pozwala częściowo skorygować energie stanów elektronowych układu przez dodanie *a posteriori* poprawki perturbacyjnej aproksymującej wkład wzbudzeń potrójnych i poczwórnych (TQ) [23].

Wymienione powyżej metody *ab initio* (ADC(2), XMS-CASPT2, MR-CISD) stosowane w obliczeniach stanów wzbudzonych pozwalają zlokalizować stacjonarne punkty na powierzchniach energii potencjalnej jak i geometrie odpowiadające przecięciom stanów elektronowych. Jednak, takie statyczne obliczenia nie dostarczają informacji o skali czasowej fotoindukowanych zmian strukturalnych czy też wydajności kwantowej poszczególnych procesów. Dlatego już w minionym stuleciu zaproponowano metodę półklasycznej nieadiabaticznej dynamiki molekularnej, w której elektronowe stopnie swobody są opisywane za pomocą funkcji falowej, a ruch jąder atomowych układu jest propagowany za pomocą równań ruchu fizyki klasycznej [24]. Tego typu symulacje, uwzględniające nieadiabaticzne efekty sprzężeń pomiędzy stanami elektronowymi, pozwalają na ewolucję badanego układu na adiabaticznych powierzchniach energii potencjalnej stanów wzbudzonych [25]. Dzięki temu, otrzymane trajektorie służą jako źródło informacji o zmianach

elektronowych i molekularnych w chromoforze w stanach wzbudzonych, co następnie pozwala otrzymać obraz wysokoenergetycznych procesów chemicznych w skali femtosekundowej. Otrzymane wyniki obliczeń teoretycznych w przybliżeniu statycznym jak i opisanej powyżej dynamiki są kluczowe przy interpretacji eksperymentalnych widm czasowo-rozdzielczych, które bez wsparcia teorii są trudne do analizy.

2. FOTOCHEMIA MODELOWYCH UKŁADÓW

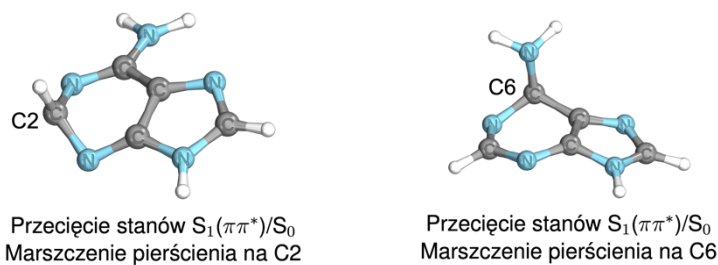
Początek fotochemii obliczeniowej związków organicznych można powiązać z pracami opublikowanymi na początku lat 80. ubiegłego wieku [26-28]. Wtedy, za pomocą zaawansowanych obliczeń kwantowo-chemicznych badano fotoindukowane procesy bezpromienistej relaksacji etylenu w fazie gazowej [26-28]. Otrzymane rezultaty pokazały, że elektronowy stan wzbudzony o charakterze ${}^1\pi\pi^*$ odgrywa kluczową rolę w fotochemii tego prostego alkeny [26-28]. W chemii obliczeniowej charakter stanów wzbudzonych jest zwykle klasyfikowany wykorzystując teorię orbitali molekularnych, w której zmiana stanu elektronowego jest przypisywana przejściu elektronu z zajętego na wolny orbital molekularny. Choć niekiedy może to być nadmiernie uproszczony obraz, również w przypadku stanów o charakterze wielokonfiguracyjnym wykorzystuje się liniową kombinację takich konfiguracji. Orbitale molekularne biorące udział w promocii elektronu w pierwszym stanie wzbudzonym etylenu zostały przedstawione na Rys 1. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że powierzchnia energii potencjalnej ${}^1\pi\pi^*$ przecina się z elektronowym stanem podstawowym, gdy jeden z dwóch fragmentów CH_2 wychyli się poza płaszczyznę, zostanie skręcony lub dojdzie do przeniesienia atomu wodoru pomiędzy atomami węgla, co prowadzi do powstania etylidenu [26-28]. Zatem fotoindukowane zmiany w etylenie mogą prowadzić do utworzenia trzech różnych przecięć stożkowych S_1/S_0 , które charakteryzują odmienne procesy fotochemiczne zachodzące na tej samej powierzchni stanu wzbudzonego. Jeden z nich prowadzi do utworzenia reaktywnego rodnikowego fotoproduktu. Z reguły, najłatwiej dostępne kanały fotochemiczne charakteryzują się przecięciami stożkowymi S_1/S_0 o najniższej energii, zatem znalezienie kluczowych przecięć pomaga wskazać, który proces powinien być dominujący w fotochemii danego układu. Etylen jest małą cząsteczką organiczną, która posiada tylko jedno podwójne wiązanie między atomami węgla, ale jak opisano powyżej, jej fotoreaktywność jest wynikiem trzech różnych szlaków wysokoenergetycznych. To pokazuje, że nawet małe cząsteczki organiczne mogą wykazywać skomplikowaną fotochemię w stanach wzbudzonych.



Rysunek 1. Równowagowa struktura stanu podstawowego cząsteczki etylenu oraz orbitale molekularne biorące udział we wzbudzeniu ${}^1\pi\pi^*$

Figure 1. The equilibrium ground-state structure of the ethylene molecule and molecular orbitals participating in the ${}^1\pi\pi^*$ excitation

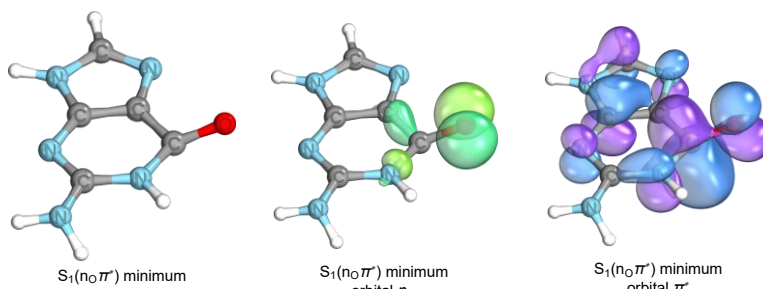
Makrocząsteczki biologiczne występujące w żywych organizmach są często zbudowane z chromoforów, które mogą absorbować promieniowanie w zakresie UV-C oraz UV-B, które dociera do powierzchni Ziemi [29]. W szczególności oddziaływanie światła UV z kwasami nukleinowymi (DNA i RNA) może prowadzić do istotnych zmian w samej strukturze makrocząsteczki, a w konsekwencji może to prowadzić do poważnych zaburzeń w funkcjonowaniu całej maszyny biologicznej na poziomie komórkowym [29]. Może to prowadzić do rozwoju istotnych jednostek chorobowych m.in. powstawania komórek nowotworowych. Dlatego od wielu lat wkłada się duży wysiłek w zrozumienie fotochemii i fotofizyki zasad azotowych budujących nacie DNA i RNA. Badania te rozpoczęto od zasad azotowych jak i ich nukleotydów w fazie gazowej, z wykorzystaniem ultraszybkiej spektroskopii i obliczeń kwantowo-chemicznych [30-33]. Otrzymane wyniki pokazały, że główny proces bezpromienistej dezaktywacji wzbudzonych chromoforów zachodzi na drodze fałdowania aromatycznego pierścienia, co ważne, proces ten nie uszkadza struktury cząsteczki [30-33]. Tego rodzaju procesy zachodzą na powierzchni energii potencjalnej o charakterze ${}^1\pi\pi^*$. Przykłady fałdowań pierścienia zostały zilustrowane na przykładzie kanonicznej adeniny na Rys. 2. Przedstawione kanały fotorelaksacji są realizowane bez znaczących barier energetycznych, dlatego po fotowzbudzeniu większość zasad azotowych może szybko powrócić do elektronowego stanu podstawowego, co sugeruje, że czas życia stanów wzbudzonych nie powinien przekraczać kilkuset femtosekund, ale są od tej reguły wyjątki [30-33]. W szczególności fotochemia zasad pirymidynowych jest znacznie bardziej złożona i zachodzi również na powierzchniach stanów ${}^1n\pi^*$ [30]. Otrzymane wyniki teoretyczno-eksperymentalne na przestrzeni wielu lat wskazują, że podstawowe cząsteczki budulcowe DNA i RNA charakteryzują się fotostabilnością i szybkimi procesami bezpromienistej relaksacji zachodzącymi głównie przez przecięcia stożkowe ${}^1\pi\pi^*/S_0$. Należy podkreślić, że powyżej omówione wyniki otrzymano dla izolowanych cząsteczek w fazie gazowej.



Rysunek 2. Geometrie przecięcia stanów $S_1(\pi\pi^*)/S_0$ w fazie gazowej adeniny przedstawiające marszczenie pierścienia na atomach C2 i C6 [30]

Figure 2. The $S_1(\pi\pi^*)/S_0$ surface-crossing geometries for the gas-phase structure of adenine show the ring-puckering mechanism of the C2 and C6 atoms [30]

W fotochemii kanonicznych zasad azotowych znaleziono również inne procesy bezpromienistej relaksacji, które umożliwiają na powrót do stanu podstawowego przez przecięcie stożkowego S_1/S_0 . Mowa tutaj o fotoindukowanych zmianach molekularnych z udziałem grupy karbonylowej, która znajduje się w guaninie, cytozynie, uracylu oraz tyminie [30, 32]. Wielowymiarowa powierzchnia energii potencjalnej pierwszego stanu wzbudzonego może być złożona z regionów, które posiadają odmienny charakter orbitalny. W przypadku wymienionych zasad, wydłużenie wiązania C=O i wychylenie poza płaszczyznę grupy karbonylowej umożliwia dostęp do regionu, który charakteryzuje się stanem o charakterze ${}^1n_o\pi^*$ [30, 32]. Wolna para elektronowa tlenu karbonylowego w nomenklaturze orbitali molekularnych jest określona jako n_o i jest przedstawiona na przykładzie guaniny na Rys. 3, wraz z biorącym udział we wzbudzeniu orbitalem π^* . Przecięcia stożkowe ${}^1n_o\pi^*/S_0$ są osiąganymi wtedy, gdy tlen grupy karbonylowej zostanie wychylony poza płaszczyznę i przeważnie są one wyżej leżące energetycznie niż przecięcia stanów ${}^1\pi\pi^*/S_0$ związane z fałdowaniem pierścienia [30, 32]. By w pełni poznać skalę czasową bezpromienistych procesów zasad azotowych zawierających grupę karbonylową, przeprowadzono symulacje z wykorzystaniem nieadiabaticznej dynamiki molekularnej. Rezultaty wskazały, że główny kanał fotorelaksacji zachodzi z wykorzystaniem stanów wzbudzonych o charakterze ${}^1\pi\pi^*$, natomiast stan ${}^1n_o\pi^*$ ma poboczny wkład w fotochemię przebadanych chromoforów w fazie gazowej i do dziś udział stanu ciemnego w fotochemii zasad azotowych jest przedmiotem debaty w literaturze [30-32]. Warto dodać, że populacja procesu fotorelaksacji stanu ${}^1n_o\pi^*$ wydłuża czas życia stanów wzbudzonych do kilku pikosekund, ale obserwowane zmiany w obszarze grupy karbonylowej nie powodują uszkodzeń w izolowanych kanonicznych zasadach [30-32].

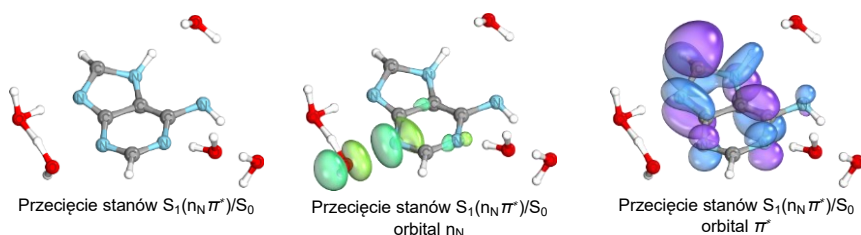


Rysunek 3. Geometria stanu $S_1(n_O\pi^*)$ w minimum powierzchni energii izolowanej guaniny wraz z orbitalami molekularnym biorącymi udział we wzbudzeniu stanu S_1 [30]

Figure 3. The $S_1(n_O\pi^*)$ minimum-energy structure of isolated guanine alongside molecular orbitals participated in the S_1 excitation [30]

Przez wiele lat sądzono, że obecność rozpuszczalnika lub ogólniej otoczenia chemicznego posiadającego strukturę elektronową może mieć tylko pasywny wkład w fotochemię chromoforu. Uważano, że włączenie bliskiego otoczenia chromoforu w obliczeniach teoretycznych fotowzbudzonej cząsteczki prowadzi do zmian w topografii powierzchni energii potencjalnej stanów wzbudzonych, przesuwa energetyczne położenie kluczowych geometrii oraz może stabilizować lub destabilizować przecięcia stożkowe, w porównaniu z układem izolowanym. Natomiast, naturalnym środowiskiem dla biologicznych molekuł jest woda, której cząsteczki mogą tworzyć z nukleotydami DNA i RNA stabilne wiązania wodorowe, przez co cząsteczki wody ściśle otaczają zasady azotowe. Dlatego kolejnym istotnym krokiem w badaniu zjawisk fotochemicznych występujących w rzeczywistej fotochemii biologicznych cząsteczek były badania mikrohydratowanych układów zawierających kilka cząsteczek wody opisanych tą samą metodą co cząsteczka chromoforu. Jeden z kluczowych przykładów pokazujących aktywny udział cząsteczek rozpuszczalnika w fotochemii zasad kwasów nukleinowych został zaobserwowany podczas symulacji dynamiki nieadiabatyckiej dla 7H-adeniny, czyli tautomeru kanonicznej adeniny [34]. W trakcie fotoindukowanej dynamiki 7H-adeniny otoczonej kilkoma cząsteczkami wody, jedna z cząsteczek wody przy atomie azotu sześciocłonowego pierścienia zrywając wiązanie wodorowe zorientowała się w taki sposób, aby utworzyć oddziaływanie pomiędzy wolną parą elektronową atomu tlenu cząsteczki wody i atomu azotu 7H-adeniny – co zostało zaprezentowane na Rys. 4 [34]. Takie bliskie ułożenie orbitali wolnej pary elektronowej w pierwszym stanie wzbudzonym umożliwiło przeniesienie gęstości elektronowej z cząsteczki wody do chromoforu, do którego doszło w regionie przecięcia stożkowego ${}^1n_N\pi^*/S_0$ [34]. Opisany mechanizm przeniesienia ładunku jest możliwy tylko dzięki pojawieniu się specyficznego oddziaływania w stanie wzbudzonym między chromoforem a cząsteczką wody. Warto dodać, że cały proces odbywa się na powierzchni stanu ${}^1n\pi^*$, który zasadniczo jest destabilizowany w polarnych rozpuszczalnikach oraz z powodu obecności wiązań wodorowych między chromoforem a cząsteczkami wody. Na tym

przykładzie widać, że oddziaływanie wolnych par elektronowych pomiędzy fotowzбудzoną heteroaromatyczną cząsteczką a molekułą wody może stabilizować stan ${}^1n\pi^*$ i indukować proces międzycząsteczkowego procesu przeniesienia ładunku [34]. Opisana praca była przełomowa dla sposobu myślenia o procesach fotochemicznych, w których fotowzbudzony chromofor może akceptować elektron z cząsteczki rozpuszczalnika w wyniku realizacji wysokoenergetycznych procesów.

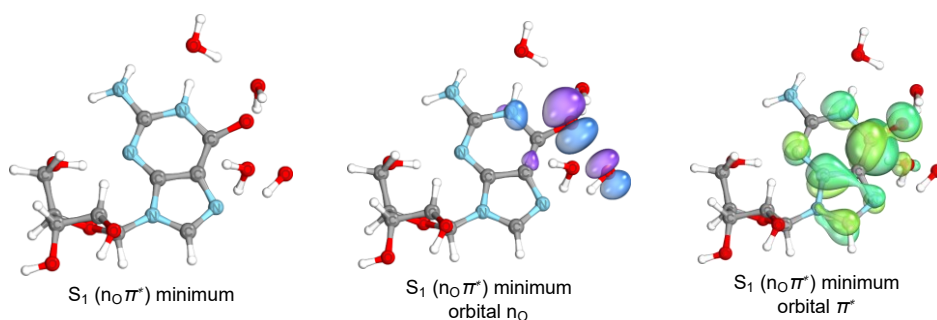


Rysunek 4. Struktura przecięcia stanów $S_1(n_N\pi^*)/S_0$ 7H-adeniny z pięcioma cząsteczkami wody przedstawia transfer elektronu z cząsteczki wody do 7H-adeniny [34]

Figure 4. The $S_1(n_N\pi^*)/S_0$ surface-crossing structure of 7H-adenine with five explicit water molecules shows an electron transfer from the water molecule to 7H-adenine [34]

Wśród wielu eksperymentalnych badań, gdzie naświetlano światłem UV nicie kanonicznych nukleotydów w wodzie, znalazły się i takie, w których dochodziło do uszkodzeń molekularnych, i są to znane fotouszkodzenia występujące w DNA i RNA [35, 36]. Jednak przez wiele lat mechanizmy molekularnych fotochemicznych procesów prowadzących do strukturalnych modyfikacji pozostawały kwestią sporną. Dobrym przykładem jest guanozyna, która naświetlana w rozpuszczalniku wodnym jest przekształcana w fotoprodukt o nazwie fapy-guanozyna i szcążtkowo powstaje również 8-okso-guanozyna [37, 38]. Pomimo wielu prób wyjaśnienia fotodynamiki guanozyny metodami spektroskopii czasowo-rozdzielczej jak i fotochemii obliczeniowej nie udało się zaproponować spójnego obrazu procesów prowadzących do powstania wspomnianych fotoproduktów [39]. Dyskutowane wyniki były w głównej mierze oparte na procesach zachodzących na powierzchniach stanów ${}^1\pi\pi^*$, które umożliwiają dezaktywację do stanu podstawowego przez fałdowanie pierścienia [39]. Jednak te procesy nie pozwalają na istotne zmiany w strukturze molekularnej chromoforu. Dopiero eksploracja powierzchni energii potencjalnej stanów wzбудzonych mikrohydratowanego układu guanozyny pozwoliła pokazać, że reaktywny stan ${}^1n\pi^*$, w którym orbital molekularny n jest zlokalizowany na grupie karbonylowej, może być stabilizowany przez obecność cząsteczki wody [40]. Owa stabilizacja wynika ze specyficznego oddziaływania pomiędzy orbitalami wolnej pary elektronowej atomu tlenu cząsteczki wody i grupy karbonylowej (Rys. 5), która wymusza przeniesienie elektronu i protonu w regionie przecięcia stożkowego ${}^1n_O\pi^*/S_0$ [40]. W konsekwencji, ten me-

mechanizm fotochemiczny prowadzi do powstania reaktywnego rodnika hydroksylowego, który po przyłączeniu się guanozyny umożliwia powstanie wspomnianych wcześniej fotoproduktów [40]. Nie tylko fotochemia guanozyny posiada w swej naturze zjawiska, w której cząsteczki wody biorą aktywny udział, podobny mechanizm znaleziono również w innej kanonicznej zasadzie, a dokładniej metylowanej cytozynie [41]. To pokazuje, że pominięcie potencjalnych oddziaływań międzycząsteczkowych w stanach wzbudzonych może prowadzić do przeoczenia kluczowych mechanizmów fotochemicznych. Dlatego obecnie w fotochemii obliczeniowej zaczyna się zwracać większą uwagę na możliwość wystąpienia specyficznych oddziaływań w stanach wzbudzonych, mogących umożliwić nieznaną dotychczas zjawiska.



Rysunek 5. Geometria stanu $S_1(n_O\pi^*)$ w minimum powierzchni energii dla układu guanozyny z czterema cząsteczkami wody przedstawiająca transfer ładunku z cząsteczki wody do chromoforu [40]

Figure 5. The $S_1(n_O\pi^*)$ minimum-energy structure of guanosine with four explicit water molecules demonstrated a charge transfer from the water molecule to guanosine [40]

Warto podkreślić, że tzw. ciągłe modele rozpuszczalnika (m.in PCM, z ang. *polarizable continuum model*) nie pozwalają na uwzględnienie w obliczeniach gęstości elektronowej cząsteczek rozpuszczalnika i przez to modelowanie w ten sposób jakichkolwiek oddziaływań wynikających z elektronowych stopni swobody jest niemożliwe. Dlatego w celu realizacji badań fotochemicznych dotyczących zjawisk międzycząsteczkowych oba chemicznie aktywne fragmenty układu powinny być opisane metodami kwantowo-chemicznymi. W obliczeniach stanów wzbudzonych dla dużych układów w celu obniżenia kosztów obliczeń można rozważyć wybór podejścia ONIOM, w ramach którego dzieli się układ na dwa mniejsze podsystemy, które są opisywane za pomocą dwóch różnych metod kwantowo-chemicznych (dokładniejszej i droższej oraz mniej dokładniej i tańszej). Tego rodzaju podejście do badań powierzchni energii potencjalnej stanów wzbudzonych wymagałoby dokładnej analizy otrzymanych wyników w celu weryfikacji czy zastosowane podejście nie generuje artefaktów w obliczeniach oraz czy nie jest zaburzony balans między stanami zlokalizowanymi a stanami z przeniesieniem ładunku.

3. FOTOCHEMIA KOMPLEKSÓW CHALKOGENOWYCH

Przytoczone dotychczas przykłady aktywnego wpływu cząsteczek rozpuszczalnika na procesy fotochemiczne istotnych biologicznie związków pokazały, że indukowany światłem UV międzycząsteczkowy transfer elektronu może służyć jako proces redukcji chromoforu. Zatem taki proces redukcji może być wykorzystany w sytuacjach, kiedy trudno dopasować reduktor/katalizator w celu otrzymania pożądanego produktu albo warunki, w których ma być prowadzona synteza nie pozwalają na użycie złożonych związków redukujących. Ten ostatni scenariusz ma szczególne znaczenie w chemii prebiotycznej, w której wykorzystuje się wyłącznie proste związki nieorganiczne i organiczne, dostępne w okresie powstawania życia na Ziemi ok. 4 miliardów lat temu, do poszukiwania wydajnych ścieżek reakcji podstawowych związków biologicznych, kwasów nukleinowych, lipidów, białek i węglowodanów z prostych związków [42]. W tamtym okresie na młodej Ziemi powszechnie dostępnym katalizatorem reakcji chemicznych było głównie światło UV docierające do powierzchni naszej planety przez prymitywną atmosferę [43]. Warto dodać, że tylko związki heteroaromatyczne lub związki organiczne zawierające wielokrotne wiązania kowalencyjne są zdolne do absorpcji promieniowania UV, dlatego są przedmiotem szczególnego zainteresowania w ramach chemii prebiotycznej. W ciągu ostatniej dekady zaprezentowano wiele wydajnych syntez prebiotycznych, gdzie światło UV odegrało kluczową rolę w aktywowaniu wysokoenergetycznych reakcji chemicznych prowadzących do przekształcenia związków pośrednich w kanoniczne nukleotydy [44-48]. Warto dodać, że wykorzystywane promieniowanie podczas syntez doprowadziło też do fotodegradacji biologicznie nieistotnych izomerów.

W literaturze chemii prebiotycznej od lat obecna jest hipoteza tzw. „Świata RNA”, w której przyjmuje się, że pierwsze żywe organizmy były zbudowane z cząsteczek RNA i to one realizowały potrzebne funkcje biologiczne (zarówno katalityczne jak i nośnika informacji genetycznej) [44]. Ta hipoteza jest wspierana przez dokonane z sukcesem syntez nukleotydów RNA, które można otrzymać z prostych związków warunkach prebiotycznych [42]. Równolegle trwały poszukiwania podobnych szlaków chemicznych dla nukleotydów DNA. Dopiero niedawno udało się zsyntezować deoksyadenozynę oraz deoksyinozynę wraz cytydyną oraz urydyną [48]. To pierwszy raz, gdy w podobnych warunkach prebiotycznych udało się otrzymać zarówno rybo jak i deoksyrybonukleotydy. W konsekwencji, należałoby ponownie rozważyć i zweryfikować hipotezę o świecie RNA, skoro cząsteczki DNA i RNA mogły powstać na Ziemi w podobnym czasie.

Jednak to co wydaje się najciekawsze od strony chemicznej i było kluczem do sukcesu omawianej syntezy jest wykorzystanie światła UV i wodorosiarczku do przeprowadzenia redukcji tioanhydronukleotydów, czyli produktu pośredniego. Przeprowadzone obliczenia fotochemiczne pozwoliły zaproponować mechanizm

cznych procesów wywołanych przez absorpcję światła UV w chromoforze. Przytoczone powyżej wybrane przykłady różnych mechanizmów molekularnych procesów fotochemicznych pokazują, że poprzez ultraszybkie zmiany gęstości elektronowej w stanie wzbudzonym mają miejsce zdarzenia chemiczne, których nie można przewidzieć opierając się na znanej chemii w elektronowym stanie podstawowym. Dlatego wydaje się, że kolejnym wyzwaniem w naukach chemicznych jest obszerne i systematyczne zrozumienie ultraszybkich procesów chemicznych na przykładzie związków należących do różnych klas oraz wskazanie ich potencjalnego zastosowania. Obliczenia kwantowo-chemiczne pozwalają również lepiej zrozumieć naturę aktywnego udziału otoczenia chemicznego chromoforu w procesach fotorelaksacji, tworząc tym samym nową płaszczyznę badań w ramach szeroko pojętej fotochemii. Potwierdza to słuszność i wartość stosowania obliczeń kwantowo-chemicznych w fotochemii, nie tylko celem poznania szczegółowych mechanizmów molekularnych tych procesów, ale co ważniejsze do odkrywania nieznanych dotąd zjawisk chemicznych.

PODZIĘKOWANIE

Niniejsza praca przeglądowa powstała na zaproszenie w związku z otrzymaniem przez dr. Mikołaja Janickiego nagrody PTChem za wyróżnioną pracę doktorską w dziedzinie chemii, obronioną w roku 2022 oraz w oparciu o dysertację doktorską pt.: „*Theoretical studies of the influence of environment on photochemical and photophysical properties of selected heterocyclic compounds*”, która została zrealizowana pod opieką dr. hab. inż. Roberta Góry, prof. PWr jak i prof. RNDr. Jiříego Šponera oraz dr inż. Rafała Szabli. Mikołaj Janicki swoim promotorom uprzejmie dziękuje za wiele lat wspólnej pracy i za nieocenione wsparcie na drodze ku naukowej samodzielności.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds from Concepts to Practice*, A John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2009.
- [2] P. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2006.
- [3] D. L. Andrews. “Electromagnetic Radiation”, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Elsevier, 2017.
- [4] J. W. Farley, W. C. Brumley, and D. Eastwood. “Electronic Spectroscopy, Environmental Applications”, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Elsevier, 2017.
- [5] J. Cadet, S. Mouret, J.-L. Ravanat, T. Douki, *Photochem. Photobiol.*, 2012, **88**, 1048.
- [6] G. Gunaydin, M. E. Gedik, S. Ayan, *Front. Chem.*, 2021, **9**, 1.
- [7] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 76.
- [8] A. B. Beeler, *Chem. Rev.* 2016, 116, **17**, 962.

- [9] R. Szabla., "CHAPTER 5. Rethinking UV-induced Prebiotic Selection of Biomolecules", *Prebiotic Photochemistry: From Urey–Miller-like Experiments to Recent Findings*, The Royal Society of Chemistry, 2021.
- [10] Y.-J. Liu, D. Roca-Sanjuán, R. Lindh, "Computational Photochemistry and Photophysics: the state of the art", *Photochemistry*, The Royal Society of Chemistry, 2012.
- [11] L. González, D. Escudero, L. Serrano-Andrés, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 28.
- [12] W. Domcke, D. Yarkony, H. Koppel, *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*, World Scientific Pub Co., Singapore, 2004.
- [13] M. E. Casida, M. Huix-Rotllant, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2012, **63**, 287.
- [14] S. Lee, S. Shostak, M. Filatov, C. H. Choi, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 6455.
- [15] R. J. Bartlett and M. Musiał, *Rev. Mod. Phys.*, 2007, **79**, 291–352.
- [16] M. K. Shukla, J. Leszczynski, "Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids A Comprehensive Theoretical and Experimental Analysis", Springer Dordrecht, 2008.
- [17] D. Tuna, D. Lefrancois, Ł. Wolanński, S. Gozem, I. Schapiro, T. Andruniów, A. Dreuw, M. Olivucci, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 5758–5781.
- [18] A. Dreuw, M. Wormit, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2014, **5**, 82.
- [19] D. Cremer, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2011, **1**, 509.
- [20] T. Shiozaki, W. Győrffy, P. Celani, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 081106.
- [21] M. K. MacLeod, T. Shiozaki, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 051103.
- [22] P. G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka, and R. Shepard, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 108.
- [23] S. R. Langhoff and E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.*, 1974, **8**, 61.
- [24] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**(2), 1061.
- [25] T. R. Nelson, A. J. White, J. A. Bjorgaard, A. E. Sifain, Y. Zhang, B. Nebgen, S. Fernandez-Alberti, D. Mozyrsky, A. E. Roitberg, S. Tretiak, *Chem. Rev.* 2020, **120**, 2215.
- [26] R. J. Buenker, V. Vlasta Bonačić-Koutecký, L. Pogliani, *J. Chem. Phys.*, 1980, **73**, 1836.
- [27] C. Petrongolo, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 3655.
- [28] M. Persico, V. Vlasta Bonačić-Koutecký, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 6018.
- [29] J. Cadeta, E. Sageb, Thierry Doukia, *Mutat. Res.*, 2005, **571**, 3.
- [30] M. Barbatti, A. J. A. Aquinoa, J. J. Szymczak, D. Nachtigallová, P. Hobzac, H. Lischka, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2010, **107**(50), 21453.
- [31] S. Mai, M. Richter, P. Marquetand, L. González, *Excitation of Nucleobases from a Computational Perspective II: Dynamics*. In: *Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids I. Topics in Current Chemistry*, **355**. Springer, Cham.
- [32] C. Canuel, M. Mons, F. Piuze, B. Tardivel, I. Dimicoli, M. Elhanine, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 074316
- [33] M. Merchan, R. Gonzalez-Luque, T. Climent, L. Serrano-Andre, E. Rodriguez, M. Reguero, D. Peleaz, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 26471.
- [34] M. Barbatti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 10246.
- [35] J. G. Burr, E. H. Park, A. Chan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**(16), 5866.
- [36] P. Johann to Berens, J. Molinier, *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, **21**, 6689.
- [37] C. E. Crespo-Hernandez, S. Flores, C. Torres, I. N. Encarnacion, R. Arce, *Photochem. Photobiol.*, 2000, **71**, 534.
- [38] C. E. Crespo-Hernandez, R. Arce, *Photochem. Photobiol.*, 2000, **71**, 544.
- [39] C. C.-W. Cheng, C. Ma, C. T.-L. Chan, K. Y.-F. Ho and W.-M. Kwok, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2013, **12**, 1351-1365.
- [40] M. J. Janicki, R. Szabla, J. Šponer, R. W. Góra., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 8217.
- [41] R. Szabla, H. Kruse, J. Šponer, R. W. Góra, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 17531.
- [42] S. Islam, M. W. Powner, *Chem*, 2017, **2**, 470.
- [43] S. Ranjan, D. D. Sasselov, *Astrobiology*, 2016, **16**, 68.

- [44] M. W. Powner, B. Gerland, J. D. Sutherland, *Nature* 2009, **459**, 239.
- [45] J. Xu, M. Tsanakopoulou, C. J. Magnani, R. Szabla, J. E. Šponer, J. Šponer, R. W. Góra, J. D. Sutherland, *Nat. Chem.*, 2017, **9**, 303.
- [46] B. H. Patel, C. Percivalle, D. J. Ritson, C. D. Duffy, J. D. Sutherland, *Nat. Chem.*, 2015, **7**, 301.
- [47] J. Xu, N. J. Green, C. Gibard, R. Krishnamurthy, J. D. Sutherland, *Nat. Chem.* 2019, **11**, 457.
- [48] J. Xu, V. Chmela, N. J. Green, D. A. Russell, M. J. Janicki, R. W. Góra, R. Szabla, A. D. Bond, J. D. Sutherland, *Nature*, 2020, **582**, 60.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 września 2023 r.