

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 157–166

Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 2. P. 157–166

<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-157-166>, EDN: TCANCU

Научная статья
УДК 543.421

Применение золотых нанокластеров Au_{10} для блокировки образования ДНК из неканонических форм

Г. Н. Тен[✉], М. И. Плаксин

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Тен Галина Николаевна, доктор физико-математических наук, профессор кафедры радиотехники и электродинамики, TenGN@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5037-4105>, AuthorID: 40954

Плаксин Михаил Игоревич, аспирант кафедры радиотехники и электродинамики, pascals6.1.6@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-6194-6296>

Аннотация. Объектами исследования являются золотые нанокластеры и основания нуклеиновых кислот. Цель работы – изучить взаимодействие золотых пластинок в виде нейтральных плоских 2D кластеров ($n = 10$) с каноническими и редкими таутомерными формами оснований нуклеиновых кислот, а также с комплементарными парами аденин-тимин (Ade-Thy) и гуанин-цитозин (Gua-Cyt). Расчет структуры и колебательных спектров выполнен методом DFT с использованием программы Gaussian-09. Корректность полученных результатов была апробирована на ИК спектрах оснований нуклеиновых кислот, вычисленных методами B3LYP в базисах 6-31/G(d,p) и СЕР/31G. Показано, что взаимодействие кластеров золота Au_{10} с каноническими формами пар оснований нуклеиновых кислот происходит за счет образования водородных связей и мало влияет на структуру и энергию водородных связей, связывающих пары Ade-Thy и Gua-Cyt. Иной характер наблюдается при взаимодействии нанокластеров золота Au_{10} с редкими формами оснований нуклеиновых кислот: в этом случае происходит образование между ними ковалентных связей, что позволяет заблокировать или ограничить неконтролируемый процесс образования ДНК из неканонических форм.

Ключевые слова: кластеры золота, основания нуклеиновых кислот, канонические и редкие формы, энергия водородной и ковалентной связи, ИК спектры

Для цитирования: Тен Г. Н., Плаксин М. И. Применение золотых нанокластеров Au_{10} для блокировки образования ДНК из неканонических форм // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 2. С. 157–166. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-157-166>, EDN: TCANCU

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

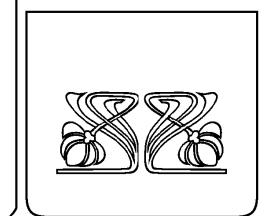
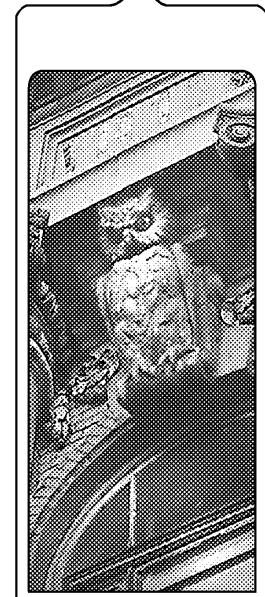
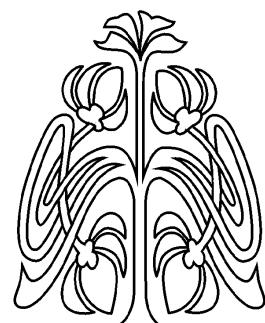
Article

Application of Au_{10} gold nanoclusters to block the formation of DNA from non-canonical forms

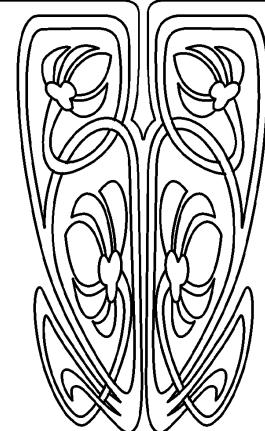
G. N. Ten[✉], M. I. Plaksin

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Galina N. Ten, TenGN@yandex.ru <https://orcid.org/0000-0001-5037-4105>, AuthorID: 40954
Mikhail I. Plaksin, pascals6.1.6@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0007-6194-6296>



**НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ**



Abstract. Background and Objectives: The objects of this study are gold nanoclusters and nucleic acid bases. The aim of the work is to study the interaction of gold plates, for which gold neutral flat 2D clusters ($n = 10$) were selected, with canonical and rare tautomeric forms of nucleic acid bases (BNA), as well as complementary pairs of Ade-Thy and Gua-Cyt. **Materials and Methods:** Calculations of the structure and vibrational spectra have been performed by the DFT method using the Gaussian-09 program. **Results:** The different character of interaction of gold Au_{10} nanoclusters with rare forms of nucleic acid bases has been observed. **Conclusion:** This feature leads to the formation of covalent bonds between them, which makes it possible to block or limit the uncontrolled process of DNA formation from non-canonical forms.

Keywords: gold clusters, nucleic acid bases, canonical and rare forms, hydrogen and covalent bond energy, IR spectra

For citation: Ten G. N., Plaksa M. I. Application of Au_{10} gold nanoclusters to block the formation of DNA from non-canonical forms. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 2, pp. 157–166 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-2-157-166>, EDN: TCANCU

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Одной из причин, которая привлекает внимание многих исследователей к золотым наночастицам, является их специфическое взаимодействие с раковыми клетками, открывающее возможность определить не только местоположение золотых наночастиц и раковых клеток, но и проводить диагностику заболевания с последующим лечением опухоли. Ранее были выполнены комплексные исследования по определению наиболее оптимальных размеров и формы золотых частиц, условий их стабилизации, снижению токсичности и продлению времени циркуляции в организме. Это позволило разработать методику визуализации и терапии, причем применительно ко многим типам наноматериалов [1–5]. Для наблюдения за процессом и результатом взаимодействия наночастиц, в том числе и золотых, и молекулярными структурами клетки используют различные экспериментальные и теоретические методы, среди которых как наиболее часто используемые можно выделить оптические методы и методы квантовой химии [6–10]. Надо отметить, что молекулярный механизм взаимодействия золотых наночастиц с раковой клеткой до сих пор изучен не до конца.

Как известно, онкогенез является следствием мутаций и эпимутаций генетического материала нормальных клеток, приводящий к неконтролируемому делению клеток в организме, при этом нормальные клетки превращаются в раковые. В свою очередь, мутации появляются постоянно в ходе таких процессов, как репликация ДНК, нарушения репарации ДНК, транскрипции и генетической рекомбинации.

В настоящее время существует несколько моделей, объясняющих причину возникновения мутагенеза, среди которых общепринятой является таутомерная модель Уотсона и Крика. Они предположили, что основания ДНК способны переходить при некоторых условиях в неканонические таутомерные формы, влияющие на характер спаривания оснований. Этую тео-

рию подтверждают результаты многочисленных экспериментальных и теоретических исследований, свидетельствующих, что основания ДНК могут переходить из канонических таутомерных форм в редкие таутомерные состояния [11, 12]. Например, экспериментально были обнаружены редкие таутомерные формы цитозина в кристаллах оснований нуклеиновых кислот, облученных ультрафиолетовым светом [13].

Образование редких таутомерных форм приводит к неконтролируемому образованию неканонических пар, которые, в свою очередь, провоцируют образование злокачественных опухолей. Вопрос блокировки размножения редких таутомерных форм в данное время не решен.

Цель данной работы – выявление особенностей взаимодействия кластеров золота Au_{10} с каноническими и редкими таутомерными формами оснований нуклеиновых кислот, а также парами оснований нуклеиновых кислот для определения влияния Au_{10} на процесс репликации молекул ДНК.

Оптимизация рассматриваемых молекулярных структур и расчёт ИК спектров были выполнены методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP и базисного набора CEP/31G, который, как ранее было показано, применим для расчёта характеристик металлов, в том числе энергии и структуры золотых кластеров. Кроме того, данный базис содержит диффузные функции, позволяющие проводить адекватные расчёты взаимодействия кластера золота с основаниями нуклеиновых кислот. Расчёт проводился по программе Gaussian-09 [14].

Результаты и их обсуждение

При теоретических исследованиях взаимодействия составных элементов ДНК и РНК с золотыми частицами было показано, что водородная связь существует между анионами $[\text{Au}_n]^-$ или нейтральными кластерами $[\text{Au}_n]^0$ ($n = 1–4$) и основаниями нуклеиновых кислот, причем длины связей и углы водородных связей $\text{Au} \cdots \text{H} \cdots \text{X}$

не всегда являются надежными показателями силы взаимодействия [5].

Кластеры золота могут иметь плоскую или объемную структуру. Плоский кластер золота, состоящий из 10 атомов, является пограничной моделью, так как увеличение числа атомов золота (больше 10) приводит к образованию объемного кластера. На рис. 1 приведены молекулярная диаграмма кластера Au_{10} с нумерацией атомов и соответствующий ИК спектр. В данной работе в качестве нанокластера был выбран золотой нейтральный плоский 2D кластер ($n = 10$), в котором атомы золота образуют равносторонние треугольники с длиной связи 2.73 Å (см. рис. 1, а). Такая модель позволяет решить сразу две задачи – выполнить моделирование плоского кластера, который в то же время является исходной моделью для объемного кластера.

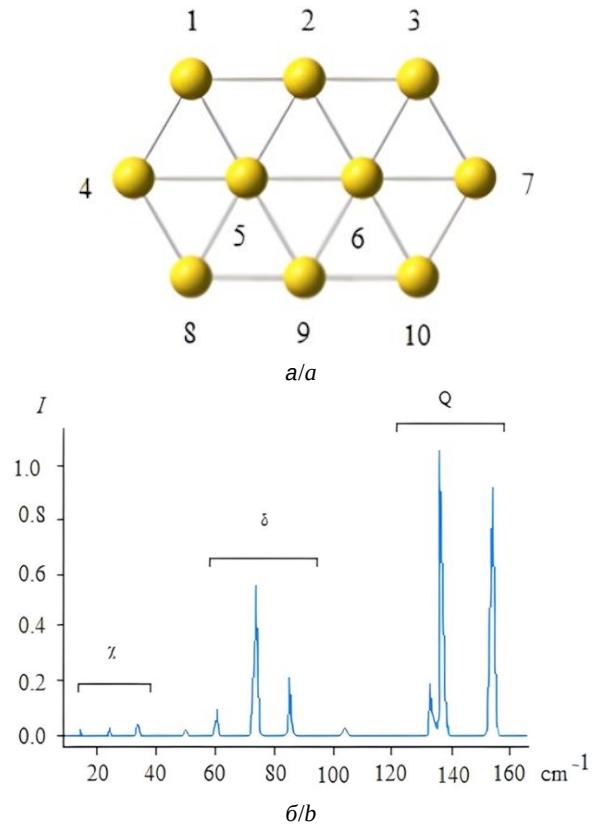


Рис. 1. Молекулярная диаграмма кластера Au_{10} с нумерацией атомов (а) и вычисленный ИК спектр поглощения (б) (цвет онлайн)

Fig. 1. Molecular diagram of the Au_{10} cluster with atomic numbering (a) and calculated IR absorption spectrum (b) (color online)

Необходимо отметить, что теоретические результаты исследования кластеров с разным числом Au и разным строением могут быть реализованы на практике, так как современные

способы синтеза наночастиц золота, например «green» методом, формируют их непосредственно в матрице полимера, что позволяет их создавать (в отличие от многих других частиц) бездефектными [15].

Колебательный спектр кластера Au_{10} лежит в низкочастотной области (до 200 cm^{-1}): валентные $Q(\text{Au}-\text{Au})$ и деформационные $\delta(\text{Au}-\text{Au}-\text{Au})$ колебания проявляются в области $\sim 130-160$ и $\sim 60-100 \text{ cm}^{-1}$, соответственно, а неплоские χ колебания лежат в области до 50 cm^{-1} .

Дальнейший анализ результатов взаимодействия оснований нуклеиновых кислот с кластером золота основан на сравнении структуры и ИК спектров их комплексов (все вычисления проводились в базисе СЕР/31G). Ранее вычисленные колебательные спектры оснований нуклеиновых кислот одинаково удовлетворительно воспроизводят экспериментальные спектры (частоты и интенсивности), с использованием как базиса 6-311/G++(d,p), так и базиса 6-31/G(d,p) [16, 17]. Учитывая это, нами были выполнены расчёты ИК спектров оснований нуклеиновых кислот в базисе СЕР/31G и проведено их сравнение с ИК спектрами, вычисленными в базисе 31/G(d,p). В качестве примера на рис. 2 приведены ИК спектры Ade. Сравнение ИК спектров оснований нуклеиновых кислот, вычисленных в базисах 6-31/G(d,p) и СЕР/31G, показывает, что базис СЕР/31G может быть успешно использован для расчёта колебательных спектров оснований нуклеиновых кислот.

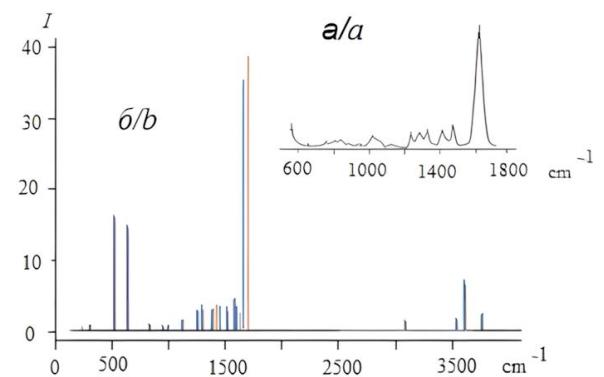


Рис. 2. Экспериментальный ИК спектр Ade [16] (а) и вычисленный ИК спектр методом B3LYP в базисах 6-31/G(d,p) (—) и СЕР/31G (—) (б) (цвет онлайн)

Fig. 2. Experimental IR spectra of Ade [16] (a) and calculated by the B3LYP method in bases 6-31/G(d,p) (—) and СЕР/31G (—) (b) (color online)

Сравнение ИК спектров Ade, вычисленных методом B3LYP в базисах 6-31/G(d,p) и СЕР/31G

показывает, что частотные отклонения составляют не более 5%, а отклонения по интенсивности соответствующих полос поглощения – не более 10%. При этом наблюдается хорошее согласие вычисленных спектров с экспериментальным ИК спектром Ade, измеренным для изолированного состояния [16, 17].

Взаимодействие канонических форм оснований нуклеиновых кислот с кластером золота

На рис. 3 приведены оптимизированные молекулярные структуры, характеризующие взаимодействие канонических форм оснований нуклеиновых кислот Ade, Thy, Gua и Cyt с кластерами золота Au_{10} . Перед оптимизацией кластеры золота и молекулы оснований нуклеиновых кислот располагались параллельно друг другу на расстоянии 3.5–4 Å, что исключало образование каких-либо водородных связей.

В табл. 1 приведены характеристики предполагаемых водородных связей (ВС) $\text{NH} \dots \text{Au}$ – параметры водородного мостика и энергия ВС,

значение которой вычислялось как разница со-ставляющих структурных фрагментов молекулярного комплекса $E_{\text{BC}} = E_{\text{ОНК+Au}} - E_{\text{ОНК}} - E_{\text{Au}}$ (ОНК – основания нуклеиновых кислот). Как отмечалось ранее, длины связей и углы водородных связей $\text{Au} \cdots \text{H-X}$ не всегда являются надежными показателями силы взаимодействия, что связано с «агостичностью» взаимодействия $\text{Au} \cdots \text{H-X}$ (в ранних работах $\text{X} = \text{C}$) [18, 19].

Действительно, молекулярные комплексы с пуриновыми основаниями Ade и Gua с кластерами золота Au_{10} при практически равных длинах, но разных углах водородного мостика (отличие на 46.7 град), имеют практически равные энергии ВС (см. табл. 1). А у комплексов с пиримидиновыми основаниями Thy и Cyt, напротив, при мало отличающихся углах водородных мостиков и разнице длин ВС на 0.33 Å, энергии ВС отличаются в ~1.5 раза. Здесь необходимо учитывать, что, во-первых, в комплексе Gua– Au_{10} образуются две водородные связи, и, во-вторых, при образовании ВС оснований нуклеиновых кислот с золотой

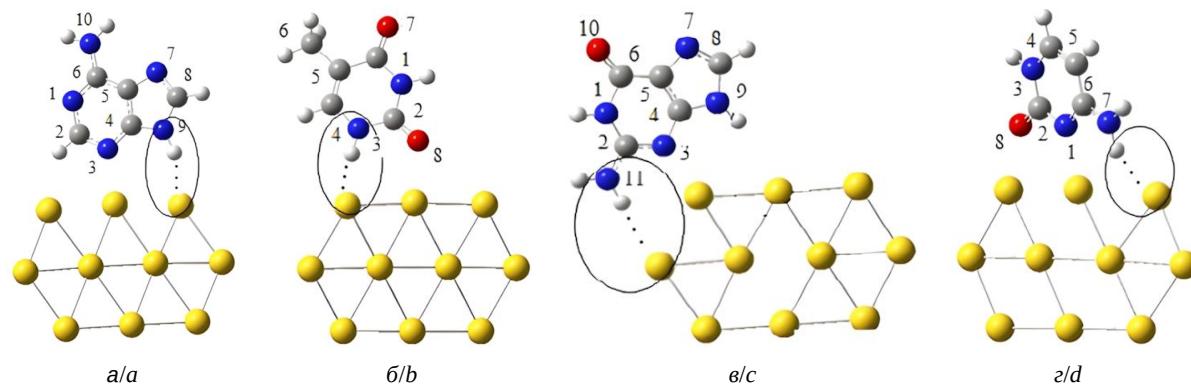


Рис. 3. Относительное расположение взаимодействия канонических форм Ade (а), Thy (б), Gua (в) и Cyt (г) с кластерами золота Au_{10} с нумерацией атомов оснований нуклеиновых кислот (цвет онлайн)

Fig. 3. Relative location of the interaction of the canonical forms Ade (a), Thy (b), Gua (c) and Cyt (d) with Au_{10} gold clusters with numbering of BNA atoms (color online)

Таблица 1 / Table 1

Параметры водородных связей молекулярных комплексов аминокислот и нанокластеров золота Parameters of hydrogen bonds of molecular complexes of amino acids and gold nanocluster

Молекулярный комплекс / Molecular complex	ВС / HB	Длина ВС, Å / HB length, Å	Угол водородного мостика, град / Hydrogen bridge angle, deg	Энергия ВС, ккал/моль / HB energy, kcal/mol
Ade– Au_{10}	$\text{N}_9\text{H} \dots \text{Au}_{10}$	2.87	124.2	19.0
Thy– Au_{10}	$\text{N}_3\text{H} \dots \text{Au}_{10}$	2.58	153.8	10.8
Gua– Au_{10}	$\text{N}_{11}\text{H} \dots \text{Au}_{10}$ $\text{N}_9\text{H} \dots \text{Au}_{10}$	2.82 2.94	170.9 158.4	18.5 –
Cyt– Au_{10}	$\text{N}_7\text{H} \dots \text{Au}_{10}$	2.85	147.9	16.0

пластинкой происходит удлинение длин связей $\text{Au}-\text{Au}$ до $\sim 3.3-3.5 \text{ \AA}$ с их последующим разрывом (см. рис. 3), поэтому сравнение энергий ВС для рассматриваемых комплексов не является корректным.

Поскольку важнейшей характеристикой силы ВС является электроотрицательность, были рассчитаны заряды на атомах, образующих ВС.

Ранее было показано, что низко скоординированные атомы золота обладают приблизительно одинаковой каталитической активностью [20]. При этом атомы золота на краях и углах наночастицы являются наиболее активными. Основное предположение, объясняющее активность золотых кластеров, связано с наличием у них большого количества атомов с недостаточным координационным окружением, то есть атомов на поверхности (или ребрах граней) наночастиц [20]. При уменьшении частиц до определённого размера плотность таких нескоординированных атомов на единицу объёма сильно возрастает. В настящее время вопрос о влиянии водородной связи на каталитическую активность золотых нанокластеров не изучен. Кроме того, взаимодействие кластеров золота с различными молекулярными структурами приводит к изменению строения Au и перераспределению заряда в кластере.

Как видно из рис. 3, образование водородных связей оснований нуклеиновых кислот также происходит с атомами Au , расположеными по краям пластиинки или углам. Как известно, образование водородных связей происходит меж-

ду электроотрицательными атомами. При этом наблюдается перераспределение зарядов на атомах кластера золота.

На рис. 4 приведены заряды на атомах золота в кластере Au_{10} , а в табл. 1 – их изменение в случае образования водородной связи с каноническими формами оснований нуклеиновых кислот. Заряды на атомах Au распределены неравномерно – на углах имеют отрицательный заряд (от -0.088 до -0.111), а между угловыми атомами и внутри – положительный (от 0.015 до 0.272).

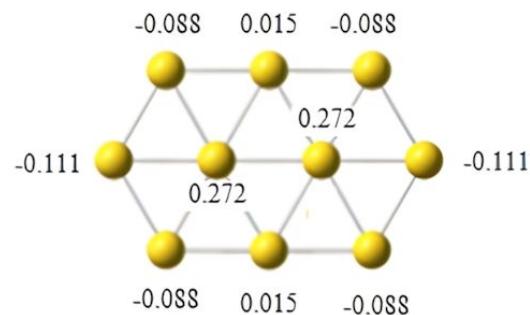


Рис. 4. Заряды по Малликену на атомах кластера Au_{10}

Fig. 4. Mulliken charges on Au_{10} cluster atoms

Для учета каталитической активности кластера золота и силы взаимодействия атомов, в табл. 2 приведены значения зарядов атомов золота по Малликену для оснований нуклеиновых кислот и атомов золота, участвующих в образовании водородных связей. Заряды по Малликену

Таблица 2 / Table 2

Электроотрицательность (по Малликену) атомов, образующих водородную связь в молекулярных комплексах основания нуклеиновых кислот – Au_{10}

Electronegativity (according to Mulliken) of atoms forming a hydrogen bond in BNA – Au_{10} molecular complexes

Молекулярный комплекс / Molecular complex	Составляющие комплекса и их электроотрицательность / Components of the complex and their electronegativity		
Ade– Au_{10}	N_9	H	Au_{10}
	-0.013	0.381	-0.166 (-0.088)
Thy– Au_{10}	N_3	H	Au_{10}
	-0.027	0.351	-0.180 (-0.088)
Gua– Au_{10}	N_{11}	H	Au_{10}
	-0.303	0.355	-0.250 (-0.111)
	N_9	H	Au_{10}
	-0.012	0.353	-0.085 (0.015)
Cyt– Au_{10}	N_7	H	Au_{10}
	-0.269	0.341	-0.206 (-0.088)

Примечание. В скобках указана электроотрицательность атомов Au_{10} до взаимодействия с основаниями нуклеиновых кислот.

Note. The electronegativity of Au_{10} atoms before interaction with nucleic acid bases is given in the brackets.

позволяют выполнить сравнительный анализ зарядов на атомах и их изменение при образовании водородных связей.

Как и ожидалось, взаимодействие между основаниями нуклеиновых кислот и атомами золота наблюдается для краевых атомов кластера Au_{10} . При этом электроотрицательность атомов золота увеличивается в ~ 2.1 – 2.3 раза, а заряды на атомах N пуриновых и пиримидиновых оснований отличаются в ~ 10 раз. Для Ade и Thy, а также одной из BC Gua– Au_{10} , электроотрицательность атомов N, участвующих в образовании водородных связей, на порядок меньше, чем для Gua и Cyt. Сравнение электроотрицательности атомов, участвующих в образовании BC, показывает, что сила образования водородных связей убывает в таком ряду: Gua– Au_{10} , Cyt– Au_{10} , Thy– Au_{10} и, наконец, Ade– Au_{10} .

Данная последовательность значительно отличается от той, которая была получена на основе изучения параметров водородного мостика и с учетом структурных изменений нанокластера золота.

Одной из важных характеристик BC является смещения частот валентных колебаний атомов, участвующих в образовании BC, и увеличение интенсивности соответствующих ИК полос поглощения. Для анализа результатов, полученных на основе значения электроотрицательностей атомов, были выполнены расчёты ИК спектров рассматриваемых комплексов и проведено их сравнение в области валентных колебаний

3000–4000 cm^{-1} . На рис. 5 приведены ИК спектры, а в табл. 3 – численные значения смещения частот и относительные изменения интенсивностей.

Наибольшие изменения частот наблюдаются для Gua и Cyt: симметричные колебания аминных групп NH_2 , а именно колебания связей N_1H_2 и N_7H_2 , смещаются в низкочастотную область практически на одну и ту же величину – 125 и 126 cm^{-1} соответственно (табл. 3). Для валентных колебаний N_3H и N_9H для Thy и Ade смещения частот при образовании BC Thy... Au_{10} и Ade... Au_{10} составляют 113 и 86 cm^{-1} . Эти смещения подтверждают результаты анализа электроотрицательности атомов, согласно которым Gua и Cyt образуют более сильные BC, чем Thy и Ade. Кроме того, для пуриновых оснований энергия взаимодействия кластера золота с Gua больше, чем для Ade, а для пиримидиновых оснований – для Cyt выше, чем для Thy. Аналогичные изменения наблюдаются и при сравнении относительных интенсивностей при образовании BC (табл. 3).

Взаимодействие кластеров Au_{10} с анионами оснований нуклеиновых кислот и отрицательно заряженными парами ДНК

Важным моментом является определение характера взаимодействия Au_{10} с анионами оснований нуклеиновых кислот. Была выполнена оптимизация ряда структур, результаты которой приведены на рис. 6.

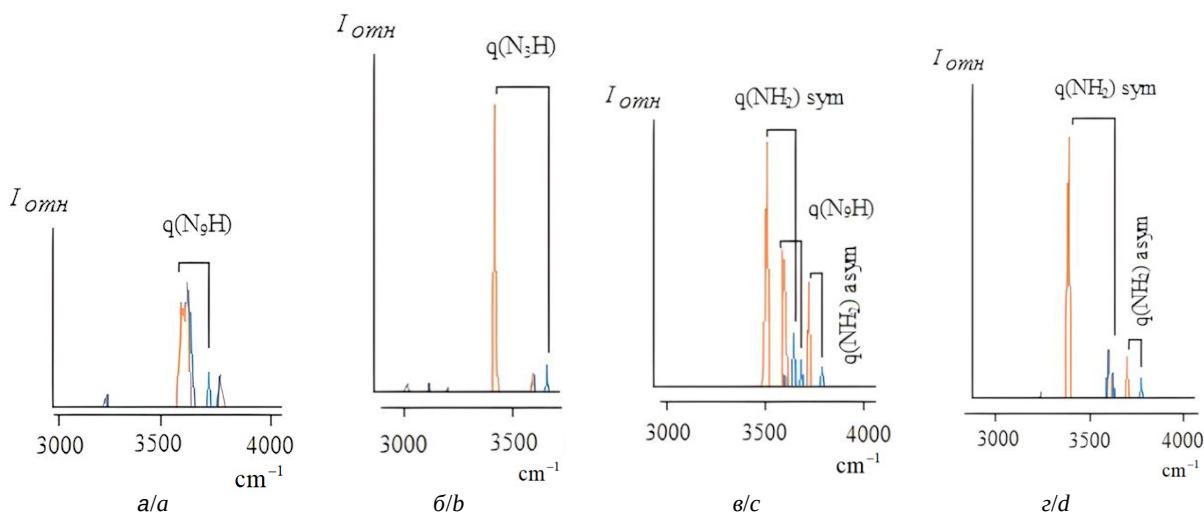


Рис. 5. Сравнение ИК спектров оснований нуклеиновых кислот Ade, Thy, Gua, Cyt (—) и молекулярных комплексов Ade... Au_{10} (a), Thy... Au_{10} (b), Gua... Au_{10} (c), Cyt... Au_{10} (d) (—) в области валентных колебаний 3000–4000 cm^{-1} (цвет онлайн)

Fig. 5. Comparison of IR spectra of BNA (Ade, Thy, Gua, Cyt —) and molecular complexes Ade... Au_{10} (a), Thy... Au_{10} (b), Gua... Au_{10} (c), Cyt... Au_{10} (d) (—) in the range of valence vibrations 3000–4000 cm^{-1} (color online)

Таблица 3 / Table 3

Изменение частот ($\Delta\nu = \nu_{\text{ОНК...Au}_{10}} - \nu_{\text{ОНК, см}^{-1}}$) и отношение абсолютных значений интенсивностей $I_{\text{ОНК}}/I_{\text{ОНК...Au}_{10}}$ валентных колебаний атомов, участвующих в образовании ВС

Frequency variation ($\Delta\nu = \nu_{\text{BNA...Au}_{10}} - \nu_{\text{BNA, см}^{-1}}$) and the ratio of absolute intensities of $I_{\text{BNA}}/I_{\text{BNA...Au}_{10}}$ valence vibrations of atoms involved in the formation of HB

Сравниваемые молекулярные соединения / Compared molecular compounds	Колебание / Oscillation	$\nu_{\text{ОНК}}/\nu_{\text{ОНК-Au}_{10}} / \nu_{\text{BNA}}/\nu_{\text{BNA-Au}_{10}}$	$\Delta\nu, \text{ см}^{-1}/\text{см}^{-1}$	$I_{\text{ОНК}}/I_{\text{ОНК-Au}_{10}} / I_{\text{BNA}}/I_{\text{BNA-Au}_{10}}$
Ade/Ade... Au_{10}	N_9H	3674/3588	86	81/180
Thy/Thy... Au_{10}	N_3H	3541/3428	113	163/816
Gua/Gua... Au_{10}	N_{11}H_2 (асим./асим.)	3781/3723	58	46/234
	N_{11}H_2 (сим./сим.)	3630/3505	125	112/509
	N_9H	3672/3562	110	70/249
Cyt/Cyt... Au_{10}	N_7H_2 (асим./асим.)	3769/3692	77	38/121
	N_7H_2 (сим./сим.)	3611/3485	126	96/532

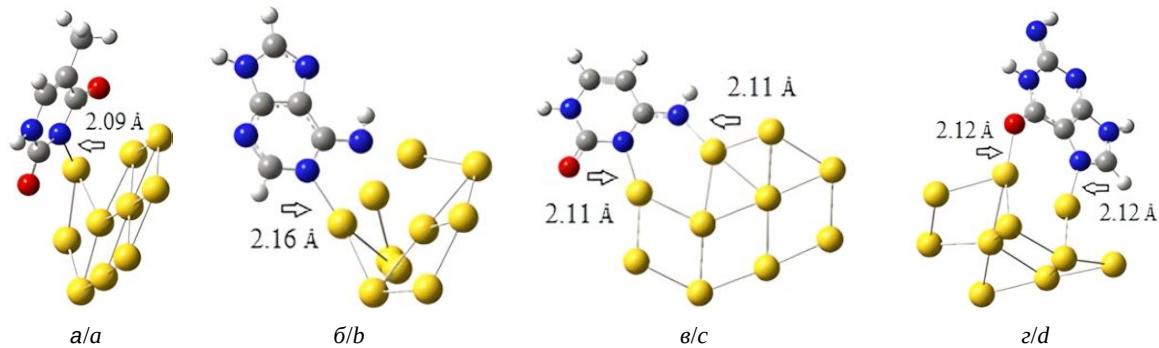


Рис. 6. Оптимизированные структуры анионов Thy (a), Ade (б), Cyt (в) и Gua (г) со значениями длин ковалентных связей
Fig. 6. Optimized structures of Thy (a), Ade (b), Cyt (c) and Gua (d) anions with covalent bond lengths

Основными особенностями взаимодействия кластеров золота с анионами оснований нуклеиновых кислот в отличие от нейтральных оснований являются, во-первых, значительные структурные изменения кластера Au_{10} , которые перестают иметь плоскую конфигурацию; во-вторых, образование ковалентных связей. Если для анионов Thy и Ade образуется одна ковалентная связь с Au_{10} , то для анионов Cyt и Gua – две. Длины ковалентных связей меняются в пределах 2.09–2.16 Å, а энергия их образования составляет ~ 140 –150 ккал/моль. Частоты валентных колебаний связей Au-N и Au-O проявляются в области 520–560 см^{-1} , интенсивности полос которых в ИК спектрах являются очень слабыми.

Образование ковалентных связей анионов оснований нуклеиновых кислот блокирует образование неканонических пар и их дальнейшее бесконтрольное воспроизведение. В том случае, когда образование таких пар все же произошло, то угол, под которым такие пары располагаются

друг относительно друга, составляет для разных пар от 120 до 160 град. В качестве примера на рис. 7 приведена пара Ade-Thy*. Взаимодействие между кластерами золота с неканоническими парами характеризуется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами.

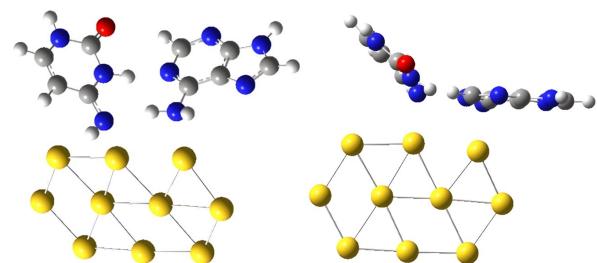


Рис. 7. Геометрическая структура неканонической пары Ade-Thy*
Fig. 7. Geometric structure of the non-canonical Ade-Thy* pair

Очевидно, что влияние золотых нанопластинок на геометрическое расположение неканонических пар не дает возможности образовывать

из них нити ДНК, где основания нуклеиновых кислот в комплементарных парах расположены в плоскости.

Заключение

Исследование особенностей взаимодействия золотых нанокластеров Au_{10} с основаниями нуклеиновых кислот проводилось в несколько этапов.

Во-первых, был выполнен анализ водородных связей, образующихся между золотыми пластинками золота и каноническими формами оснований нуклеиновых кислот. Показано, что параметры водородного мостика меняются: длина ВС лежит в пределах 2.58–2.94 Å, а углы – от 124.2 до 170.9 град. Но об энергии ВС, которая меняется от 10.8 до 19.0 ккал/моль, однозначно судить по параметрам водородного мостика нельзя.

Для более точного определения силы взаимодействия между основаниями нуклеиновых кислот и золотыми частицами была рассмотрена катализическая активность золотых нанокластеров на основе оценки величины зарядов. Для этого были определены изменения зарядов по Малликену на атомах золота и проведено сравнение зарядов до и после образования водородных связей с каноническими формами оснований нуклеиновых кислот. Было показано, что сила образования водородных связей убывает в ряду Gua– Au_{10} , Cyt– Au_{10} , Thy– Au_{10} и Ade– Au_{10} , причем эта последовательность отличается от той, которая была получена на основе изучения параметров водородного мостика.

Для уточнения силы водородной связи были вычислены ИК спектры и проведено сравнение спектров между основаниями нуклеиновых кислот и комплексами основания нуклеиновых кислот+нанокластер золота. Были проанализированы смещения частот водородных связей и изменения интенсивностей полос поглощения для колебаний валентных связей NH. Эти смещения подтверждают результаты анализа электроотрицательности атомов, согласно которым Gua и Cyt образуют более сильные ВС, чем Thy и Ade.

Во-вторых, как показало исследование, при взаимодействии кластеров Au_{10} с анионами оснований нуклеиновых кислот и отрицательно заряженными парами ДНК между ними происходят значительные структурные изменения кластера Au_{10} и образование ковалентных связей. Такие изменения не дают возможности образовывать классические нити ДНК, где основания

нуклеиновых кислот в комплементарных парах расположены в плоскости. Образование ковалентных связей анионов оснований нуклеиновых кислот блокирует образование неканонических пар и их дальнейшее бесконтрольное воспроизведение.

Список литературы

1. Dykman L. A., Khlebtsov N. G. Gold Nanoparticles in Biology and Medicine: Recent Advances and Prospects // *Acta Naturae*. 2011. Vol. 3, № 2. P. 34–55. <https://doi.org/10.32607/20758251-2011-3-2-34-56>
2. Елагин В. В., Бугрова М. Л., Горшкова Е. Н., Сергеева Е. А., Загайнова Е. В. Комплексное исследование взаимодействия золотых наностержней с раковыми клетками // Современные технологии в медицине. 2014. Т. 6, № 4. С. 26–37.
3. Пичугина Д. А., Мажуга А. Г., Шестаков А. Ф. Наночастицы золота: получение, строение, свойства и применения // Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы / под ред. В. Ф. Разумова, М. В. Клюева. Иваново : Ивановский государственный университет, 2013. С. 147–180.
4. Chen J., Glaus C., Laforest R., Zhang Q., Yang M., Gidding M., Welch M. J., Xia Y. Gold nanocages as photothermal transducers for cancer treatment // *Small*. 2010. Vol. 6, № 7. P. 811–817. <https://doi.org/10.1002/smll.200902216>
5. Schmidbaur H., Raubenheimer H. G., Dobrzańska L. The gold-hydrogen bond, Au-H, and the hydrogen bond to gold, Au...HX // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 1. P. 345–380. <https://doi.org/10.1039/c3cs60251f>
6. Pyykko P. Theoretical chemistry of gold. II // *Inorganica Chimica Acta*. 2005. Vol. 358. P. 4113–4130. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.06.028>
7. Häkkinen H. Ligand-protected gold nanoclusters as superatoms – insights from theory and computations // *Frontiers of Nanoscience*. 2012. Vol. 3, № 1. P. 129–157. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096357-0.00004-2>
8. Pei Y., Zeng X. C. Investigating the structural evolution of thiolate protected gold clusters from first-principles // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4, № 14. P. 4054–4072. <http://doi.org/10.1039/c2nr30685a>
9. Шулимович Т. В., Наслузова О. И., Шор А. М., Наслузов В. А., Рубайло А. И. Квантово-химический расчет структуры и энергии нуклеации наноразмерных кластеров золота на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2008. Т. 1, № 1. С. 71–79.
10. Jamshidi Z., Farhangian H., Tehrani Z. A. Glucose interaction with Au, Ag, and Cu clusters: Theoretical investigation // *Int. J. of Quant. Chem.* 2013. Vol. 113, № 8. P. 1062–1070. <https://doi.org/10.1002/qua.24122>
11. Saenger W. Principles of nucleic acid structure. New York : Springer-Verlag, 1984. 556 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-5190-3>
12. Ten G. N., Nечаев V. V., Pankratov A. N., Baranov V. I. Hydrogen bonding effect on the structure and vibrational spectra of complementary pairs of nucleic acid bases.

- I. Adenine-Uracil // *J. Struct. Chem.* 2010. Vol. 51, № 3. P. 453–462. <https://doi.org/10.1007/s10947-010-0067-2>
13. Nowak M. J., Lapinski L., Fulara J. Matrix isolation studies of cytosine: The separation of the infrared spectra of cytosine tautomers // *Spectrochim. Acta*. 1989. Vol. 45 A, № 2. P. 229–242. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(89\)80129-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(89)80129-1)
14. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M. et al. Gaussian 09. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009. 394 p.
15. Makarov V. V., Love A. J., Sinityna O. V., Makarova S. S., Yaminsky I. V., Taliantsky M. E., Kalinina N. O. «Green» nanotechnologies: Synthesis of metal nanoparticles using plants // *Acta Naturae*. 2014. Vol. 6, № 1 (20). P. 35–44. <https://doi.org/10.32607/20758251-2014-6-1-35-44>
16. van Zundert Gydo C. P., Jaeqx S., Berden G., Bakker J. M., Kleinermanns K., Oomens J., Rijs A. M. IR spectroscopy of isolated neutral and protonated fdenine and 9-methyladenine // *Chem. Phys. Chem.* 2011. Vol. 12, № 10. P. 1921–1927. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100133>
17. Novak M. J., Lapinski L., Kwiatkowski J. Molecular structure and infrared spectra of adenine. Experimental matrix isolation and density functional theory of adenine ¹⁵N isotopomers // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, № 9. P. 3527–3534. <https://doi.org/10.1021/jp9530008>
18. Suresh Kumar N. V., Rai S., Singh H. A theoretical study on interaction of proline with gold cluster // *Bull. Mater. Sci.* 2012. Vol. 35. P. 291–295. <https://doi.org/10.1007/s12034-012-0314-6>
19. Rai S., Singh H., Priyakumar U. D. Binding to gold nanocluster alters the hydrogen bonding interactions and electronic properties of canonical and size expanded DNA base pairs // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 49408–49419. <https://doi.org/10.1039/C5RA04668H>
20. Hvolbæk B., Janssens T. V. W., Clausen B. S., Falsig H., Christensen C. H., Nørskov J. K. Catalytic activity of Au nanoparticles // *Nano Today*. 2007. Vol. 2, № 4. P. 14–18. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70113-5](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70113-5)
- prospects]. Ivanovo, Ivanovo State University Publ., 2013, pp. 147–180 (in Russian).
4. Chen J., Glaus C., Laforest R., Zhang Q., Yang M., Gidding M., Welch M. J., Xia Y. Gold nanocages as photothermal transducers for cancer treatment. *Small*, 2010, vol. 6, iss. 7, pp. 811–817. <https://doi.org/10.1002/smll.200902216>
5. Schmidbaur H., Raubenheimer H. G., Dobrzańska L. The gold-hydrogen bond, Au-H, and the hydrogen bond to gold, Au...HX. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, iss. 1, pp. 345–380. <https://doi.org/10.1039/c3cs60251f>
6. Pyyko P. Theoretical chemistry of gold. II. *Inorganica Chimica Acta*, 2005, vol. 358, pp. 4113–4130. <http://doi.org/10.1016/j.ica.2005.06.028>
7. Häkkinen H. Ligand-protected gold nanoclusters as superatoms – insights from theory and computations. *Frontiers of Nanoscience*, 2012, vol. 3, iss. 1, pp. 129–157. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096357-0.0004-2>
8. Pei Y., Zeng X. C. Investigating the structural evolution of thiolate protected gold clusters from first-principles. *Nanoscale*, 2012, vol. 4, iss. 14, pp. 4054–4072. <https://doi.org/10.1039/c2nr30685a>
9. Shulimovich T. V., Nasluzova O. I., Shor A. M., Nasluzov V. A., Rubailo A. I. Quantum chemical calculation of the structure and nucleation energy of nanoscale gold clusters on the surface of α -Al₂O₃(0001). *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2008, vol. 1, iss. 1, pp. 71–79 (in Russian).
10. Jamshidi Z., Farhangian H., Tehrani Z. A. Glucose interaction with Au, Ag, and Cu clusters: Theoretical investigation. *Int. J. of Quant. Chem.*, 2013, vol. 113, iss. 8, pp. 1062–1070. <https://doi.org/10.1002/qua.24122>
11. Saenger W. *Principles of nucleic acid structure*. New York, Springer, 1984. 556 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-5190-3>
12. Ten G. N., Nechaev V. V., Pankratov A. N., Baranov V. I. Hydrogen bonding effect on the structure and vibrational spectra of complementary pairs of nucleic acid bases. I. Adenine-Uracil. *J. Struct. Chem.*, 2010, vol. 51, no. 3, pp. 453–462. <https://doi.org/10.1007/s10947-010-0067-2>
13. Nowak M. J., Lapinski L., Fulara J. Matrix isolation studies of cytosine: The separation of the infrared spectra of cytosine tautomers. *Spectrochim. Acta*, 1989, vol. 45 A, no. 2, pp. 229–242. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(89\)80129-1](https://doi.org/10.1016/0584-8539(89)80129-1)
14. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M. et al. Gaussian 09. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009. 394 p.
15. Makarov V. V., Love A. J., Sinityna O. V., Makarova S. S., Yaminsky I. V., Taliantsky M. E., Kalinina N. O. «Green» nanotechnologies: Synthesis of metal nanoparticles using plants. *Acta Naturae*, 2014. Vol. 6, no. 1 (20). C. 35–44. <https://doi.org/10.32607/20758251-2014-6-1-35-44>

References

1. Dykman L. A., Khlebtsov N. G. Gold Nanoparticles in Biology and Medicine: Recent Advances and Prospects. *Acta Naturae*, 2011, vol. 3, iss. 2, pp. 34–55. <https://doi.org/10.32607/20758251-2011-3-2-34-56>
2. Elagin V. V., Bugrova M. L., Gorshkova E. N., Sergeeva E. A., Zaginova E. V. A comprehensive study of the interaction of gold nanorods with cancer cells. *Modern Technologies in Medicine*, 2014, vol. 6, no. 4, pp. 26–37 (in Russian).
3. Pichugina D. A., Mazhuga A. G., Shestakov A. F. Gold nanoparticles: preparation, structure, properties and applications. In: *Organicheskie i gibridnye nanomaterialy: tendentsii i perspektivy* [Razumov V. F., Klyuev M. V., eds. *Organic and hybrid nanomaterials: Trends and*



16. van Zundert Gydo C. P., Jaeqx S., Berden G., Bakker J. M., Kleinermanns K., Oomens J., Rijs A. M. IR spectroscopy of isolated neutral and protonated adenine and 9-methyladenine. *Chem. Phys. Chem.*, 2011, vol. 12, iss. 10, pp. 1921–1927. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100133>
17. Novak M. J., Lapinski L., Kwiatkowski J. Molecular structure and infrared spectra of adenine. Experimental matrix isolation and density functional theory of adenine ^{15}N isotopomers. *J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 100, no. 9, pp. 3527–3534. <https://doi.org/10.1021/jp9530008>
18. Suresh Kumar N. V., Rai S., Singh H. A theoretical study on interaction of proline with gold cluster. *Bull. Mater. Sci.*, 2012, vol. 35, pp. 291–295. <https://doi.org/10.1007/s12034-012-0314-6>
19. Rai S., Singh H., Priyakumar U. D. Binding to gold nanocluster alters the hydrogen bonding interactions and electronic properties of canonical and size expanded DNA base pairs. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 49408–49419. <https://doi.org/10.1039/C5RA04668H>
20. Hvolbæk B., Janssens T. V. W., Clausen B. S., Fal-sig H., Christensen C. H., Nørskov J. K. Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nano Today*, 2007, vol. 2, no. 4, pp. 14–18. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70113-5](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70113-5)

Поступила в редакцию 24.11.2024; одобрена после рецензирования 31.01.2025;
принята к публикации 17.02.2025; опубликована 30.06.2025

The article was submitted 24.11.2024; approved after reviewing 31.01.2025;
accepted for publication 17.02.2025; published 30.06.2025