

КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КОМПЛЕКСІВ ІОНІВ АРГЕНТУМУ З ДЕЯКИМИ НУКЛЕОТИДНИМИ ОСНОВАМИ ДНК

Осокін С. С., Перепелиця С. М.

Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова Національної академії наук України,
Київ, Україна
osokin@bitp.kyiv.ua

Металізована молекула ДНК є перспективним об'єктом для створення нових функціональних матеріалів завдяки унікальному поєднанню біополімерної матриці та властивостей металевих іонів, таких як Ag^+ . Наявність інтеркальованих іонів Ag^+ у структурі ДНК забезпечує можливість формування одновимірних наноструктур у вигляді нанодротів [1]. Водночас для коректного моделювання таких систем необхідно є поетапна оптимізація, початковим етапом якої є квантово-хімічне моделювання комплексів нуклеотидних основ ДНК з іонами Ag^+ .

Метою даної роботи було проведення квантово-хімічного моделювання нейтральних та заряджених комплексів іонів Ag^+ з такими нуклеотидними основами як, тимін (Т), цитозин (С), 5-бромцитозин (С-Br), гуанін (G) та аденін (А). Розрахунки виконувались в рамках теорії функціоналу густини (DFT) у програмному пакеті Gaussian 03. Атоми Аргентуму описувались базисним набором Def2-TZVP ECP. Для опису атомів нуклеотидних основ використовувався базисний набір 6-311++G(d, p). В якості сольватаційних моделей використовувалися моделі PCM та SMD. Розрахунки енергетичних ефектів енергії Гібса, ентальпії та енергії нульових коливань виконувались за рівнянням:

$$L + Ag^+ = [Ag^+L] + \Delta E$$

$$\Delta E = E(Ag^+L) - (E(L) + E(Ag^+))$$

де L – ліганди досліджуваних азотистих основ. Електронейтральні комплекси Ag^+ з атомом N3 тиміну та атомом N1 гуаніну продемонстрували найвищу термодинамічну стабільність. Натомість позитивно заряджені комплекси Ag^+ з атомом N1 аденіну виявилися найменш стабільними, що пояснює експериментально спостережуване «вистрибування» аденіну з подвійної спіралі в металізованій молекулі Ag-ДНК [1]. Порівняння обчислювальних підходів, використаних у роботі [2], показує, що функціонал B3LYP у поєднанні з моделлю сольватації SMD забезпечує найбільш придатний опис комплексів $[Ag^+L]$ (табл. 1), оскільки він систематично дає нижчі енергії утворення, ніж B3LYP/PCM, і прогнозує довжини зв'язків Ag-N більш послідовно, ніж M06-2X.

Таблиця 1. Енергетичні ефекти утворення комплексів за методом B3LYP/SMD

Комплекс	ΔE_G , kJ/mol	ΔE_H , kJ/mol	ΔE_{ZPE} , kJ/mol
$[Ag^+T(N3)]^0$	-71.95	-103.51	-102.88
$[Ag^+G(N7)]^+$	-73.47	-51.55	-58.67
$[Ag^+G(N1)]^0$	-95.41	-76.38	-82.25
$[Ag^+C(N3)]^+$	-65.83	-49.24	-54.15
$[Ag^+C-Br(N3)]^+$	-70.20	-99.95	-99.53
$[Ag^+A(N1)]^+$	-63.69	-46.39	-51.81

1. Kondo, J., Tada, Y., Dairaku, T., Hattori, Y., Saneyoshi, H., Ono, A., Tanaka, Y. (2017). A metallo-DNA nanowire with uninterrupted one-dimensional silver array. *Nature chemistry*, 9(10), 956–960.

2. Ye. Osokin, S. Perepelytsya. (2026). Stability of Ag-DNA Nucleotide Base Complexes: A Quantum-Chemical Study. *Low Temperature Physics*, 2026, Vol. 52.