

Nghiên cứu tương tác giữa Au₆ cluster với các DNA base bằng tính toán hóa học lượng tử

Phạm Vũ Nhật^{1,*}, Nguyễn Thanh Sĩ¹, Mai Mạt Sơn¹, Phạm Thị Bích Thảo², Nguyễn Văn Hồng³, Phạm Trần Nguyễn Nguyễn³



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) được sử dụng để nghiên cứu cơ chế hấp phụ các DNA base (adenine, guanine, cytosine, và thymine) lên bề mặt vàng, sử dụng cluster Au₆ làm mô hình phản ứng. Cấu trúc của các phức hợp sinh ra được tối ưu hóa bởi phiếm hàm PBE kết hợp với bộ cơ sở tương quan – phù hợp cc-pVTZ-PP cho Au và cc-pVTZ cho các phi kim. Vị trí và năng lượng liên kết, cùng với một số chỉ số lượng tử cũng được khảo sát ở cùng mức lý thuyết. Năng lượng liên kết giữa cluster Au₆ và các DNA base ở trong khoảng 14 – 25 kcal/mol trong pha khí, và giảm xuống còn 10 – 20 kcal/mol trong môi trường nước. Cytosine có ái lực với cluster vàng mạnh nhất và giảm dần theo thứ tự cytosine > adenine ≈ guanine > thymine. Khi sử dụng ánh sáng khả kiến với tần số $\nu \approx 6 \times 10^{14}$ Hz (500 nm), thời gian hồi phục của cluster Au₆ từ các phức thay đổi từ 3×10^8 (đối với thymine) đến 10 giây (đối với cytosine) ở 298 K trong dung môi nước. Ngoài ra, cấu trúc hình học của cả cluster vàng và các DNA base hầu như không thay đổi sau khi tương tác với nhau. Đặc biệt, năng lượng vùng cấm của cluster Au₆ giảm đáng kể trong các phức hợp Au₆•DNA và có thể được chuyển hóa thành tín hiệu điện giúp phát hiện chọn lọc các DNA base. Các kết quả tính toán cung cấp những hiểu biết cơ bản về cơ chế hấp phụ các DNA base trên bề mặt hạt nano vàng ở cấp độ nguyên tử và phân tử.

Từ khoá: Adenine, guanine, cytosine, thymine, cluster vàng, lý thuyết DFT

¹Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

²Bộ môn Vật lý, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

³Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

Liên hệ

Phạm Vũ Nhật, Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

Email: nhhat@ctu.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 03-01-2020
- Ngày chấp nhận: 11-5-2020
- Ngày đăng: 15-6-2020

DOI: 10.32508/stdjns.v4i2.871



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



GIỚI THIỆU

Gần đây, công nghệ nano đã được sử dụng rộng rãi trong chẩn đoán và điều trị bệnh¹. Các vật liệu nano có chứa vàng được quan tâm đặc biệt trong dẫn truyền thuốc nhờ các tính chất như độ bền cao, dễ dàng tổng hợp và có thể được điều chế với nhiều hình dạng và kích thước khác nhau². Các hạt nano vàng có khả năng kết hợp với nhiều phân tử sinh học hoặc phân tử thuốc và thể hiện độc tính thấp³. Sự hiện diện của chúng trong thuốc giúp nâng cao hiệu quả điều trị của thuốc⁴, cho phép dẫn truyền thuốc có hiệu quả nhờ vào hoạt động của chất mang hạt nano kim loại, có thể giải phóng thuốc khi cần thiết và tăng thời gian lưu dẫn điều trị trong vòng tuần hoàn^{5,6}. Nhiều nghiên cứu đã được tiến hành để đánh giá vai trò của các hạt nano này trong điều trị bệnh, đặc biệt liên quan đến viêm nhiễm và khối u⁷.

Đối với các ứng dụng trong dẫn truyền thuốc, sự hấp phụ các DNA base trên bề mặt vàng rất được quan tâm. Thuốc chống ung thư, thuốc kháng virus và kháng khuẩn chứa khung sườn là các nucleobase⁸. Do đó, sự tương tác giữa các DNA base với các hạt nano vàng hiện là một chủ đề nghiên cứu rất được quan tâm. Salvatore và cộng sự⁹ đã kết hợp phương pháp

CV (cyclic voltammetry), EC-STM (electrochemical scanning tunneling microscopy) và lý thuyết DFT (Density Functional Theory) để khảo sát sự tương tác của adenine với một số cluster vàng. Nghiên cứu cho thấy sự hấp phụ diễn ra tại vị trí N7/N10 theo chiều thẳng đứng (vertical) trong pha khí, nhưng gần như song song (parallel) trong môi trường pH thấp. Tuy nhiên, một nghiên cứu khác nhận thấy rằng adenine đã hấp phụ trên bề mặt vàng thông qua vị trí N3/N9 vì N7H ở dạng hổ biến (tautomer) trong hầu hết các điều kiện¹⁰. Farrokhpour và cộng sự¹¹ đã nghiên cứu hấp phụ adenine (ADE) và cytosine (CYT) lên Au(111), Au(100) và Au(110) bằng DFT. Kết quả cho thấy sự định hướng của base đã lựa chọn trên hạt nano phụ thuộc vào loại mặt phẳng, đặc biệt là đối với CYT. ADE ưa thích hình học nghiêng trên Au(111), trong khi CYT được đặt thẳng đứng trên mặt này. Au(110) có ái lực cao nhất đối với sự hấp phụ của các base trong cả pha khí và nước. Những hiểu biết sâu sắc hơn về sự gắn kết của các DNA riêng lẻ trên bề mặt nanocluster sẽ cung cấp nhiều thông tin giá trị để giải thích các kết quả thực nghiệm liên quan đến sự hấp phụ DNA, sợi đơn DNA, RNA và các oligonucleotide trên bề mặt kim loại. Sự định hướng các base DNA

Trích dẫn bài báo này: Nhật P V, Sĩ N T, Sơn M M, Thảo P T B, Hồng N V, Nguyễn P T N. **Nghiên cứu tương tác giữa Au₆ cluster với các DNA base bằng tính toán hóa học lượng tử**. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(2):504-511.

trên bề mặt vàng vẫn là vấn đề còn gây tranh cãi. Hơn nữa, những hiểu biết về cơ chế mà các protein nhận biết các hạt nano và các yếu tố quyết định đến khả năng dẫn truyền thuốc của chúng vẫn còn rất hạn chế. Ngoài ra, khả năng hấp phụ, giải hấp phụ các phân tử sinh học trên bề mặt vàng vẫn chưa được hiểu rõ ở cấp độ nguyên tử, phân tử. Do đó, các nghiên cứu sâu hơn về lý thuyết và thực nghiệm trong lĩnh vực này là rất cần thiết.

Nghiên cứu này nhằm giải mã bản chất hấp phụ/giải hấp phụ của các DNA base (adenine, guanine, thymine, cytosine) lên bề mặt nano vàng bằng cách sử dụng Au₆ làm mô hình phản ứng. Việc cố định các hợp chất hữu cơ và phân tử sinh học trên bề mặt kim loại (đặc biệt là vàng) là nền tảng của nhiều ứng dụng trong dẫn truyền thuốc và cảm biến sinh học. Kết quả nghiên cứu cung cấp những hiểu biết sâu hơn về quá trình chức năng hóa các nanocluster vàng và dự đoán khả năng ứng dụng của chúng trong việc thiết kế các hệ dẫn truyền thuốc nhắm mục tiêu, hỗ trợ thiết kế các vật liệu nano mới với hiệu quả vượt trội hơn.

PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Tất cả các tính toán được thực hiện bằng chương trình Gaussian 09¹². Cấu trúc được tối ưu hóa hoàn toàn, không có bất kỳ ràng buộc đối xứng hoặc hình học nào, trong khuôn khổ lý thuyết DFT với phiên bản hàm PBE. Bộ cơ sở cc-pVTZ-PP¹³ với thế năng lõi hiệu dụng (effective core potential) được áp dụng cho vàng, trong khi bộ cơ sở đầy đủ electron cc-pVTZ được sử dụng cho các nguyên tố phi kim. Cấu trúc ban đầu của phức hợp DNA base–Au₆ (Au₆•DNA) được tạo ra bằng cách gắn phân tử adenine, guanine, thymine, cytosine vào dạng bền nhất của Au₆¹⁴, thông qua những vị trí giàu electron như N, O. Tần số dao động điều hòa cũng được tính tại cùng mức lý thuyết để xác định cấu trúc thu được là những cực tiểu địa phương (local minima) và năng lượng dao động điểm không ZPE (zero-point vibrational energy). Biến thiên năng lượng tự do được tính dựa vào biểu thức:

$$\Delta G^0(298\text{ K}) = \Delta E + \Delta ZPE + \Delta TCG \quad (1)$$

Trong đó ΔE là chênh lệch năng lượng electron ở 0 K; ΔZPE là chênh lệch năng lượng dao động; ΔTCG là sự hiệu chỉnh năng lượng Gibbs từ 0 lên 298 K.

Năng lượng liên kết E_b của các phức hợp Au_N•DNA được xác định như sau:

$$E_b = (E_{Au_6} + E_{DNA}) - E_{Au_6 \cdot DNA} \quad (2)$$

Trong đó E_x là năng lượng tối ưu của cấu tử X. Giá trị E_b càng dương, ái lực với cluster vàng càng lớn,

sự tương tác càng dễ xảy ra. Sự ảnh hưởng của dung môi (nước) được mô phỏng theo mô hình IEF-PCM (Integral Equation Formalism-Polarizable Continuum Model)¹⁵ có sẵn trong Gaussian 09. Sự ảnh hưởng qua lại giữa cấu tử hấp phụ và bị hấp phụ được khảo sát thông qua các tính chất điện tử như năng lượng HOMO, LUMO và năng lượng vùng cấm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

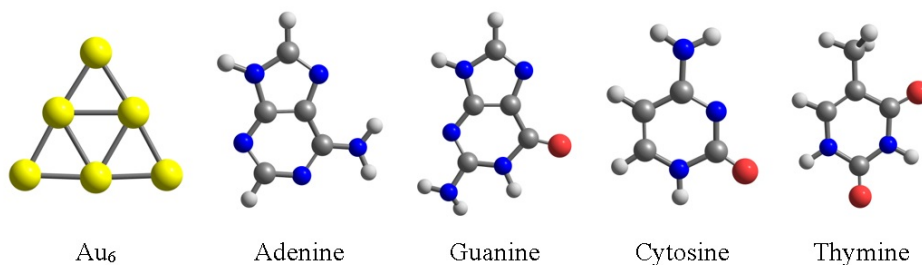
Tối ưu hóa cấu trúc

Ở trạng thái cơ bản, Au₆ có cấu trúc phẳng (**Hình 1**), được tạo nên từ 4 tam giác với 9 liên kết Au–Au¹⁴. Cluster Au₆ có thể tương tác với adenine, guanine, thymine, cytosine thông qua các trung tâm giàu điện tử N, O. Trên các nguyên tử này chứa cặp electron tự do sẵn sàng tạo liên kết với các orbital 5d và 6s của Au. Tiểu phân Au₆ còn có thể đóng vai trò là chất nhận proton để hình thành các liên kết H phi truyền thống Au•••H–O. Phân tích điện tích NBO trong Au₆ cho thấy các nguyên tử Au nằm ở góc phù hợp hơn cho các tác kích nucleophile vì chúng tích điện dương.

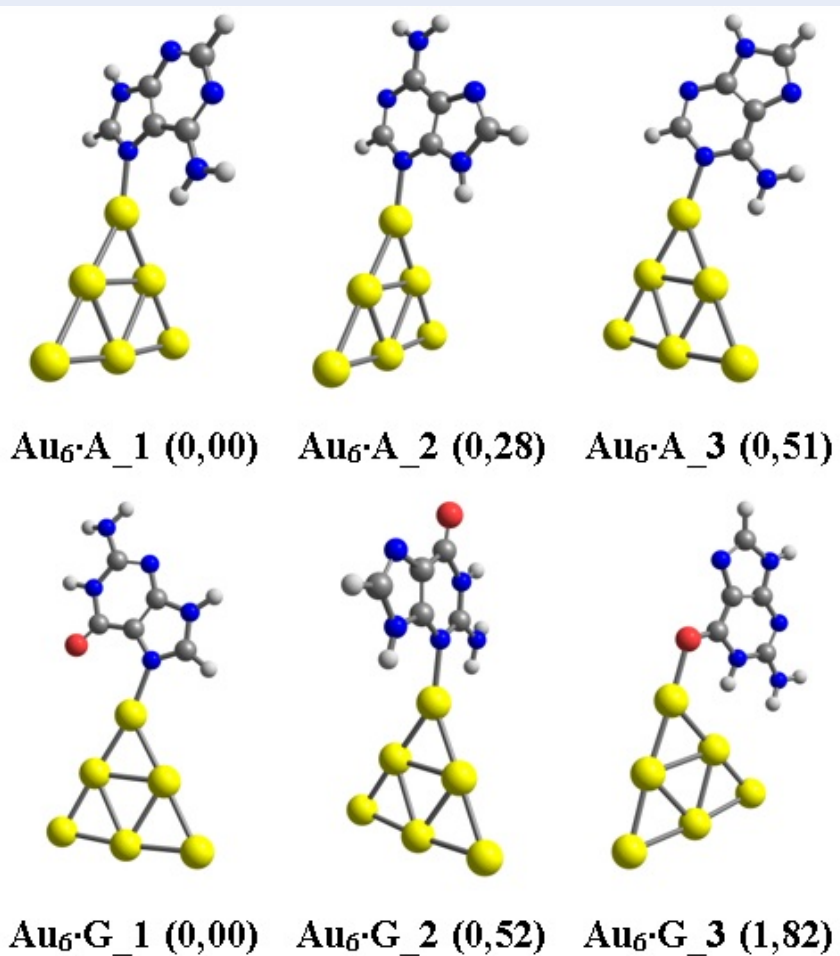
Hình học tối ưu và năng lượng tương đối của các phức hợp Au₆•DNA được thể hiện trên **Hình 2** và **3**. Theo qui ước, các cấu trúc được ký hiệu là Au₆•DNA_X trong đó DNA = adenine, guanine, thymine, cytosine; X = 1, 2, 3 ... tương ứng với năng lượng tương đối tăng dần. Trong pha khí, chúng tôi xác định được 3 đồng phân bền cho phức hợp Au₆•Adenine, được ký hiệu lần lượt là Au₆•A_1, Au₆•A_2, Au₆•A_3 (**Hình 2**). Adenine có thể tương tác với Au₆ tại những vị trí N7, N3 và N1, trong đó N7 được ưu tiên nhất. Tuy nhiên, chênh lệch năng lượng giữa các cấu trúc tạo ra là không đáng kể, khoảng 0,5 kcal/mol tại mức lý thuyết PBE/cc-pVTZ/cc-pVTZ-PP. Vị trí N7 cũng là vị trí tương tác ưa thích của adenine với các dẫn xuất cisplatin bất đối xứng¹⁶.

Guanine có 3 vị trí có thể hình thành liên kết với Au₆ đó là N7, N3 và O6. Sự hình thành liên kết giữa Au₆ với guanine tại những vị trí lần lượt được ký hiệu là Au₆•G_1, Au₆•G_2 và Au₆•G_3 (**Hình 2**). Tại mức lý thuyết PBE/cc-pVTZ/cc-pVTZ-PP, cấu trúc có năng lượng thấp nhất là Au₆•G_1. Các đồng phân Au₆•G_2 và Au₆•G_3 kém bền hơn Au₆•G_1 từ 0,52 đến 1,82 kcal/mol. Như vậy, trong hai tâm giàu electron, Au₆ thích neo đậu trên nguyên tử N hơn O. Những nghiên cứu gần đây cũng cho thấy N7 là vị trí hoạt động nhất của guanine trong tương tác với các phức Pt(II)^{16,17}.

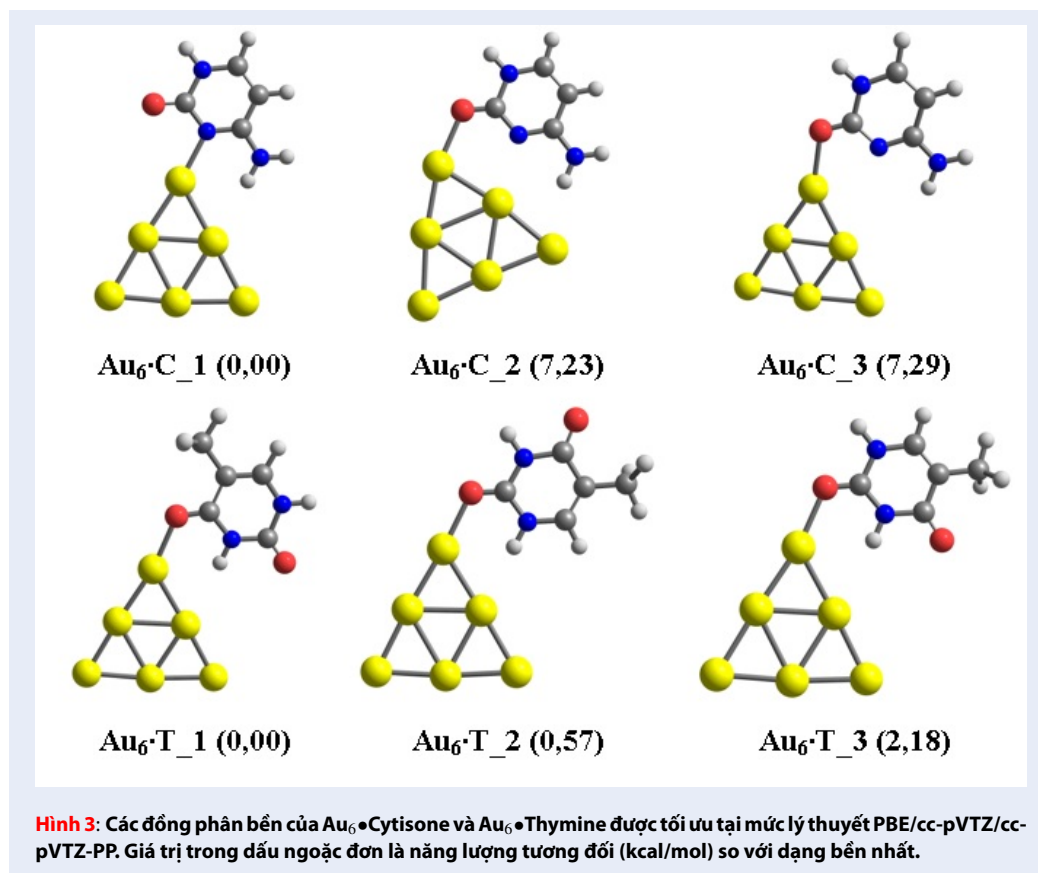
Đối với cytosine và thymine, chúng tôi cũng tìm thấy 3 cấu trúc bền cho mỗi phức hợp Au₆•Cytosine và Au₆•Thymine (**Hình 3**). Các đồng phân của Au₆•Cytosine được ký hiệu là Au₆•C_1, Au₆•C_2



Hình 1: Cấu trúc tối ưu của Au₆ và các DNA base (adenine, guanine, thymine, cytosine).



Hình 2: Các đồng phân bền của Au₆•Adenine và Au₆•Guanine được tối ưu tại mức lý thuyết PBE/cc-pVTZ/cc-pVTZ-PP. Giá trị trong dấu ngoặc đơn là năng lượng tương đối (kcal/mol) so với dạng bền nhất.



và $\text{Au}_6 \bullet \text{C}_3$, theo thứ tự tương đối tăng dần. Nhìn chung, xu hướng tương tác của Au_6 với cytosine thông qua N3 ưu tiên hơn O7. Chênh lệch năng lượng giữa 2 kiểu neo đậu $\text{Au}_6\text{-N}$ và $\text{Au}_6\text{-O}$ trong $\text{Au}_6 \bullet \text{Cytosine}$ lên đến 7 kcal/mol. Trong khi đó, thymine tương tác với Au_6 thông qua 2 nhóm carbonyl, tạo ra 3 sản phẩm $\text{Au}_6 \bullet \text{T}_1$, $\text{Au}_6 \bullet \text{T}_2$ và $\text{Au}_6 \bullet \text{T}_3$. Năng lượng của chúng gần như suy biến với chênh lệch rất bé, khoảng 0,6 – 2,0 kcal/mol so với dạng bền nhất $\text{Au}_6 \bullet \text{T}_1$.

Các tính chất về năng lượng, điện tử

Để đánh giá độ bền nhiệt động của các phức hợp $\text{Au}_6 \bullet \text{DNA}$, chúng tôi khảo sát năng lượng liên kết, biến thiên enthalpy và năng lượng Gibbs. Sự ảnh hưởng của dung môi nước lên độ bền của chúng cũng được xem xét. Kết quả tính toán được trình bày trong **Bảng 1**.

Trong pha khí, năng lượng liên kết giữa Au_6 và các DNA base thay đổi từ 14,4 kcal/mol ($\text{Au}_6 \bullet \text{T}_1$) đến 25,3 kcal/mol ($\text{Au}_6 \bullet \text{C}_1$). Khả năng tương tác với các DNA base của cluster vàng Au_6 được dự đoán là tăng dần theo thứ tự thymine < guanine \approx adenine < cytosine. Biến thiên enthalpy (ΔH^{298}) tương ứng ở trong

vùng từ -13,4 đến -23,9 kcal/mol. Tuy nhiên, năng lượng Gibbs của các phản ứng này kém âm hơn rất nhiều. Phức tương tác mạnh nhất $\text{Au}_6 \bullet \text{C}_1$ có giá trị $\Delta G^{298} = -14,4$ kcal/mol, so với giá trị ΔH^{298} tương ứng là -23,9 kcal/mol. Điều này là do hiệu ứng entropy, cụ thể là entropy của các quá trình hấp phụ có xu hướng giảm.

Trong dung môi nước, sự tương tác trở nên kém hơn nhưng các giá trị E_b , ΔH^{298} và ΔG^{298} nhìn chung vẫn thể hiện xu hướng giống như trong pha khí. Thí dụ, năng lượng liên kết, biến thiên enthalpy và năng lượng Gibbs của $\text{Au}_6 \bullet \text{C}_1$ trong nước là 21,5; -20,0 và -9,48 kcal/mol, so với các giá trị tương ứng trong pha khí là 25,3; -23,9 và -14,4 kcal/mol. Trong khi đó, quá trình hấp phụ thymine của Au_6 được dự đoán là không thể diễn ra trong nước vì biến thiên năng lượng Gibbs dương ($\Delta G^{298} = +0,37$ kcal/mol).

Khi tiếp xúc với ánh sáng hoặc bị kích thích bởi nhiệt, các DNA base có thể trải qua quá trình giải hấp phụ. Để hiểu sâu hơn về vấn đề này, chúng tôi tính toán thời gian hồi phục (recovery time) của quá trình hấp phụ các phân tử DNA base lên Au_6 cluster. Theo thuyết trạng thái chuyển tiếp (transition-state theory), năng lượng liên kết càng mạnh thời gian hồi phục

Bảng 1: Năng lượng liên kết E_b , biến thiên enthalpy ΔH^{298} và năng lượng Gibbs ΔG^{298} (kcal/mol) của sự hấp phụ các DNA base lên Au₆ cluster, cùng với độ dài liên kết Au-X (Å) với X = N, O trong các phức hợp Au₆•DNA

Cấu tử	E_b	ΔH^{298}	ΔG^{298}	E_b	ΔH^{298}	ΔG^{298}	r_{Au-X} (X = N, O)
	Trong pha khí			Trong nước			
Au ₆ •A_1	23,2	-21,8	-13,8	20,1	-19,3	-7,77	2,160
Au ₆ •G_1	21,7	-20,2	-11,0	20,4	-19,4	-7,94	2,177
Au ₆ •C_1	25,3	-23,9	-14,4	21,5	-20,0	-9,48	2,190
Au ₆ •T_1	14,4	-13,4	-4,33	9,97	-8,89	+0,37	2,295

càng dài¹⁸. Theo đó, giữa thời gian hồi phục τ và năng lượng liên kết E_b liên hệ với nhau qua biểu thức:

$$\tau = \frac{1}{\nu} e^{E_b/kT}$$

Trong đó, T là nhiệt độ của hệ; k là hằng số Boltzman; ν là tần số thử. Thời gian hồi phục tính cho các phức bền nhất **Au₆•A_1**, **Au₆•G_1**, **Au₆•C_1**, **Au₆•T_1** được liệt kê trong **Bảng 2**.

Với năng lượng liên kết lớn ($E_b \approx 25$ kcal/mol), thời gian hồi phục của **Au₆•C_1** trong pha khí lên đến 6×10^3 giây nếu sử dụng ánh sáng có bước sóng $\lambda = 500$ nm, tại nhiệt độ T= 298K. Trong khi đó, thời gian hồi phục của **Au₆•A_1** và **Au₆•G_1** là tương đối ngắn, lần lượt là 174 và 14 giây với cùng điều kiện nhiệt độ, ánh sáng. Ngược lại, **Au₆•T_1** có thời gian hồi phục rất ngắn (6×10^{-5} giây) do năng lượng liên kết quá nhỏ. Trong nước, thời gian hồi phục nhanh hơn trong pha khí rất nhiều, ngắn nhất là 3×10^{-8} giây (đối với **Au₆•T_1**) và dài nhất là khoảng 10 giây (đối với **Au₆•C_1**). Do đó, cluster vàng Au₆ là vật liệu rất tiềm năng để phát triển thiết bị cảm biến trong phát hiện chọn lọc các DNA base.

Để đánh giá độ nhạy của cluster Au₆ với sự hiện diện của các DNA base, chúng tôi khảo sát sự thay đổi của năng lượng vùng cấm (ΔE_g). Chỉ số lượng tử này được xác định như sau:

$$\Delta E_g = \frac{|E_{g2} - E_{g1}|}{E_{g1}} \times 100\%$$

Trong đó E_{g1} và E_{g2} là năng lượng vùng cấm (chênh lệch năng lượng HOMO – LUMO) của cluster Au₆ và của các phức hợp Au₆•DNA.

Các mức năng lượng biên (E_{HOMO} , E_{LUMO}) và năng lượng vùng cấm (E_g) tính tại mức lý thuyết PBE/cc-pVTZ/cc-pVTZ-PP được liệt kê trong **Bảng 2**. Giá trị E_g thực nghiệm của Au₆ được xác định từ phổ quang electron (photoelectron spectroscopy) là 2,30 eV¹⁹, so với kết quả tính toán bằng phiếm hàm PBE là 2,09 eV trong pha khí và 2,28 eV trong nước. Năng lượng vùng cấm E_g là một chỉ số quan trọng để xác định hoạt

tính động học của các vật liệu²⁰. Sự thay đổi năng lượng vùng cấm (ΔE_g) thể hiện độ nhạy của chất hấp phụ đối với chất bị hấp phụ. Trong dung môi nước, sự hấp phụ các phân tử DNA base đã làm thay đổi đáng kể năng lượng vùng cấm của Au₆. Thí dụ, khi hấp phụ cytosine, giá trị E_g của Au₆ giảm từ 2,28 eV còn 2,00 eV, tương ứng với $\Delta E_g \approx 12\%$ (**Bảng 2**). Những sự thay đổi tương tự ($\Delta E_g \approx 10 - 11\%$) cũng được ghi nhận cho adenine, guanine và thymine. Sự suy giảm năng lượng vùng cấm ΔE_g làm cho khả năng dẫn điện của Au₆ tăng lên, gây ra tín hiệu điện và nhờ đó có thể giúp phát hiện các DNA base.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, bản chất của sự tương tác giữa các DNA base với cluster vàng Au₆ được nghiên cứu một cách chi tiết bằng lý thuyết DFT. Sự ảnh hưởng của dung môi nước được khảo sát bởi mô hình IEF-PCM. Nhìn chung, các phân tử có xu hướng tương tác với cluster vàng thông qua nguyên tử N, ngoại trừ thymine thông qua nhóm carbonyl. Điều này hoàn toàn phù hợp với thuyết acid-base cứng-mềm²¹. Theo đó, nitrogen có ái lực mạnh hơn với các nguyên tố mềm như vàng mạnh hơn oxygen vì nitrogen là một base mềm hơn. Năng lượng liên kết vào khoảng 14 – 25 kcal/mol trong pha khí và giảm xuống còn 10 – 20 kcal/mol trong môi trường nước. Quá trình hấp phụ có biến thiên năng lượng tự do Gibbs âm nên được dự đoán là có thể tự diễn biến, ngoại trừ thymine trong dung môi nước ($\Delta G^{298} = 0,37$ kcal/mol). Khả năng tương tác với cluster vàng tăng dần theo thứ tự thymine < guanine \approx adenine < cytosine. Cấu trúc nguyên tử của cả vàng cluster và các DNA base hầu như không thay đổi sau khi tương tác với nhau. Tuy nhiên, năng lượng vùng cấm của Au₆ giảm đáng kể trong các phức hợp Au₆•DNA và có thể được chuyển hóa thành tín hiệu điện giúp phát hiện chọn lọc các DNA base. Các kết quả tính toán cung cấp những hiểu biết cơ bản về cơ chế hấp phụ các DNA base, các protein trên bề mặt Au ở cấp độ nguyên tử và phân tử.

Bảng 2: Năng lượng (eV) của các orbital biên (HOMO, LUMO), năng lượng vùng cấm E_g , sự thay đổi năng lượng vùng cấm ΔE_g (%) và thời gian hồi phục τ (giây) của Au₆

Cấu	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	ΔE_g	τ	HOMO	LUMO	E_g	ΔE_g	τ
	Trong pha khí					Trong nước				
Au ₆	-5,94	-3,86	2,09	-	-	-5,36	-3,08	2,28	-	-
Au ₆ •A	-5,16	-3,21	1,95	6,4	174	-5,06	-3,02	2,05	10,2	0,92
Au ₆ •G	-4,73	-2,85	1,88	9,9	14	-5,02	-3,00	2,02	11,3	1,54
Au ₆ •C	-5,00	-3,13	1,87	10,2	6×10^3	-5,04	-3,04	2,00	12,2	9,9
Au ₆ •T	-5,53	-3,61	1,92	7,9	6×10^{-5}	-5,19	-3,13	2,06	9,8	3×10^{-8}

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.01-2019.58. Cảm ơn trung tâm tính toán Đại học Jackson States, Hoa Kỳ đã cho phép chúng tôi sử dụng sức máy để thực hiện những tính toán trong nghiên cứu này.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

DFT Density functional theory
 DNA Deoxyribonucleic Acid
 HOMO Highest Occupied Molecular Orbital
 IEF-PCM Integral Equation Formalism-Polarizable Continuum Model
 LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital
 RNA Ribonucleic acid

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả không có xung đột lợi ích liên quan đến việc xuất bản bài viết này.

ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Phạm Vũ Nhật, Nguyễn Thanh Sĩ và Mai Mạt Sơn đóng góp như nhau vào bài viết này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Akhter S, Ahmad I, Ahmad MZ, Ramazan F, Singh A, Rahman Z, et al. Nanomedicines as cancer therapeutics: Current status. *Curr Cancer Drug Targets*. 2013;13(4):362–378. PMID: 23517593. Available from: <https://doi.org/10.2174/1568009611313040002>.
- Ajñai G, Chiu A, Kan T, Cheng CC, Tsai TH, Chang J. Trends of gold nanoparticle-based drug delivery system in cancer therapy. *J Exp Clin Med*. 2014;6(6):172–178. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jecm.2014.10.015>.
- Hainfeld JF, Slatkin DN, Focella TM, Smilowitz HM. Gold nanoparticles: A new X-ray contrast agent. *Br J Radiol*. 2005;79:248–253. PMID: 16498039. Available from: <https://doi.org/10.1259/bjr/13169882>.
- Demurtas M, Perry CC. Facile one-pot synthesis of amoxicillin-coated gold nanoparticles and their antimicrobial activity. *Gold Bull*. 2014;47:103–107. Available from: <https://doi.org/10.1007/s13404-013-0129-2>.
- Austin LA, Mackey MA, Dreaden EC, El-Sayed MA. The optical, photothermal, and facile surface chemical properties of

gold and silver nanoparticles in biodiagnostics, therapy, and drug delivery. *Arch Toxicol*. 2014;88(7):1391–1417. PMID: 24894431. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00204-014-1245->

- Torchilin VP. Multifunctional, stimuli-sensitive nanoparticulate systems for drug delivery. *Nat Rev Drug Discovery*. 2014;13(11):813–827. PMID: 25287120. Available from: <https://doi.org/10.1038/nrd4333>.
- Kalepu S, Nekkanti V. Insoluble drug delivery strategies: Review of recent advances and business prospects. *Acta Pharm Sinica B*. 2015;5(5):442–453. PMID: 26579474. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsb.2015.07.003>.
- Jordheim LP, Durantel D, Zoulim F, Dumontet C. Advances in the development of nucleoside and nucleotide analogues for cancer and viral diseases. *Nat Rev Drug Discov*. 2013;12(6):446–464. Available from: <https://doi.org/10.1038/nrd4010> PMID:23722347.
- Salvatore P, Nazmutdinov RR, Ulstrup J, Zhang J. DNA bases assembled on the Au(110)/electrolyte interface: A combined experimental and theoretical study. *J Phys Chem B*. 2015;119(7):3123–3134. PMID: 25611676. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp511909f>.
- Harroun SG. The controversial orientation of adenine on gold and silver. *Chem Phys Chem*. 2018;19(9):1003–1015. PMID: 29356330. Available from: <https://doi.org/10.1002/cphc.201701223>.
- Farrokhpour H, Abdi S, Jouyandeh H. Directional affinity of a spherical gold nanoparticle for the adsorption of DNA bases. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2019;173:493–503. PMID: 30336411. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.10.001>.
- Frisch MJ, et al. Gaussian 16 Rev. B.01. 2016;.
- Peterson KA, Puzzarini C. Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements. *Theor Chem Acc*. 2005;114(4):283. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00214-005-0681-9>.
- Nhat PV, Si NT, Leszczynski J, Nguyen MT. Another look at structure of gold clusters Aun from perspective of phenomenological shell model. *Chem Phys*. 2017;493:140. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2017.06.009>.
- Tomasi J, Mennucci B, Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem Rev*. 2005;105(8):2999. PMID: 16092826. Available from: <https://doi.org/10.1021/cr9904009>.
- Tai TB, Nhat PV. A DFT investigation on interactions between asymmetric derivatives of cisplatin and nucleobase guanine. *Chem Phys Lett*. 2017;680:44–50. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.05.028>.
- An NTT, Nhat PV. Nghiên cứu sự tương tác giữa cacboplatin với guanine bằng phương pháp tính toán hóa học lượng tử. *Tạp chí Hóa học*. 2017;55(3):329–335.
- Peng S, Cho K, Qi P, Dai H. Ab initio study of CNT NO2 gas sensor. *Chem Phys Lett*;387(4):271–276. PMID: 2004. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.02.026>.

19. Zhai HJ, Kiran B, Dai B, Li J, Wang LS. Unique CO chemisorption properties of gold hexamer: Au₆(CO)_n- (n = 0–3). J Am Chem Soc. 2005;127(34):12098. PMID: 16117551. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja052618k>.
20. Hadipour NL, Ahmadi-Peyghan A, Soleymanabadi H. Theoretical study on the Al-doped ZnO nanoclusters for CO chemical sensors. J Chem C. 2015;119(11):6398. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp513019z>.
21. Pearson RG. Hard and Soft Acids and Bases. J Am Chem. 1963;85(22):3533. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>.

Quantum chemical studies of interactions between Au₆ cluster and DNA bases

Pham Vu Nhat^{1,*}, Nguyen Thanh Si¹, Mai Mac Son¹, Pham Thi Bich Thao², Nguyen Van Hong³,
Pham Tran Nguyen Nguyen³



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

Density functional theory (DFT) is employed to examine the adsorption mechanism of DNA bases (adenine, guanine, cytosine, and thymine) on the gold surface, using Au₆ cluster as model reactant. Geometries of resulting complexes are optimized using the PBE functional in conjunction with the cc-pVTZ-PP consistent-correlation pseudo potential basis set for gold and the cc-pVTZ basis set for the non-metals. The binding sites and energies, along with several quantum chemical indicators are also investigated at the same level of theory. The binding energies between Au₆ cluster and DNA bases are computed to be around 14–25 kcal/mol in gas-phase and slightly reduced to 10–20 kcal/mol in water environment. Cytosine has the highest affinity with gold cluster, decreasing as follows cytosine > adenine ≈ guanine > thymine. If a visible light with a frequency of $\nu \approx 6 \times 10^4$ Hz (500 nm) is applied, the time for the recovery of Au₆ from the complexes will be in the range of 3×10^{-8} (for thymine) to 10 (for cytosine) seconds at 298 K in water. In addition, the geometric structures of both the gold cluster and DNA bases are almost unchanged during the complexation. The gold cluster is found to benefit from a larger change of energy gap that could be converted to an electrical signal for detection of these molecules. Current results could provide us with fundamentals for understanding the DNA bases absorption on gold nanoparticle surfaces at the atomic and molecular levels.

Key words: adenine, guanine, cytosine, thymine, gold cluster, DFT calculation

¹Department of Chemistry, Can Tho University

²Department of Physics, Can Tho University

³Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University

Correspondence

Pham Vu Nhat, Department of Chemistry, Can Tho University

Email: nhat@ctu.edu.vn

History

- Received: 03-01-2020
- Accepted: 11-5-2020
- Published: 15-6-2020

DOI : 10.32508/stdjns.v4i2.871



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Nhat P V, Si N T, Son M M, Thao P T B, Hong N V, Nguyen P T N. Quantum chemical studies of interactions between Au₆ cluster and DNA bases . *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 4(2):504-511.