

SỰ TƯƠNG TÁC GIỮA CLUSTER VÀNG Au₂₀ VỚI DNA BASE: CẤU TRÚC, NĂNG LƯỢNG VÀ HIỆN TƯỢNG TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT

Huỳnh Thị Thúy Hằng¹, Bành Phước Trọng¹, Nguyễn Thanh Sĩ¹,
Phạm Vũ Nhật^{1,*}, Nguyễn Thị Ái Nhung²

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

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

*Email: nhat@ctu.edu.vn

Ngày nhận bài: 20/6/2022; ngày hoàn thành phản biện: 15/7/2022; ngày duyệt đăng: 4/4/2023

TÓM TẮT

Các phép tính lý thuyết hàm mật độ (DFT) được thực hiện để khảo sát bản chất của sự tương tác giữa các phân tử DNA base, cụ thể là adenine (ADE) và guanine (GUA), với hạt nano vàng, sử dụng Au₂₀ cluster làm mô hình phản ứng. Phiếm hàm TPSS kết hợp với bộ hàm cơ sở cc-pVDZ-PP cho kim loại và cc-pVTZ cho các phi kim được sử dụng để khảo sát cấu trúc hình học, các thông số nhiệt động và tính chất điện tử của các hệ nghiên cứu. Sự ảnh hưởng của dung môi nước được đánh giá bởi mô hình IEF-PCM. Các kết quả tính toán khẳng định xu hướng gắn kết lên bề mặt vàng thông qua nguyên tử N. Năng lượng tương tác nằm trong khoảng 17 – 21 kcal/mol trong pha khí và giảm xuống còn 15 – 18 kcal/mol trong dung môi nước. Quá trình hấp phụ nhìn chung có thể tự diễn biến vì biến thiên năng lượng tự do Gibbs âm. Ngoài ra, hiện tượng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) của chúng trên bề mặt kim loại Au cũng được làm sáng tỏ.

Từ khóa: Adenine, DFT, gold cluster, guanine, SERS.

1. MỞ ĐẦU

Công nghệ nano đã và đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực đời sống hiện nay. Trong lĩnh vực y sinh, ứng dụng của các vật liệu cấu trúc nano ngày càng trở nên quan trọng nhằm tăng độ nhạy của chẩn đoán và điều trị hướng đích. Một trong những loại vật liệu nano mang lại nhiều tiềm năng cho hai hướng ứng dụng trên đó là vật liệu nano kim loại quý, đặc biệt là nano vàng. Đặc tính vượt trội nhất của hạt nano vàng là tính ổn định bề mặt của chúng. Điều này cho phép chức năng hóa bề mặt dễ dàng với các phân tử sinh học và các chất hữu cơ khác nhau [1]. Trái ngược với tính bền vững cao ở dạng khối, ở kích thước nano, hạt nano vàng thể hiện nhiều tính chất rất độc

đáo [2, 3]. Với kích thước nanometer (nm), hạt nano vàng có khả năng thấm qua màng tế bào và tương tác với các phân tử sinh học quan trọng hoặc liên kết nhiều phân tử thuốc, nâng cao hiệu lực của thuốc, cũng như khả năng kiểm soát sự giải phóng thuốc. Thực tế, các hạt nano vàng có nhiều ứng dụng quan trọng trong dẫn truyền thuốc, phát hiện ung thư, cảm biến sinh học cũng như đánh dấu và dung nạp tế bào [1, 4–10].

Các nucleobase DNA (deoxyribonucleic acid) đóng vai trò quan trọng trong việc hình thành các hệ thống sinh học và giữ vai trò nền tảng trong DNA và RNA (ribonucleic acid). Các base purine như adenine (ADE) và guanine (GUA) là nền tảng trong các cấu trúc chuyển hoá thứ cấp như adenosine monophosphate mạch vòng và guanosine monophosphate vòng. Ngoài ra, chúng là mục tiêu sinh học ưa thích của các loại thuốc dựa trên kim loại quý [11]. Đối với ứng dụng dẫn truyền thuốc, sự hấp phụ của các nucleobase purine với các hạt nano kim loại rất được quan tâm.

Các hạt nano kim loại gắn kết DNA được ghi nhận là có khả năng phát xạ đặc biệt trong vùng khả kiến [12, 13] nên rất tiềm năng cho các ứng dụng như đánh dấu sinh học, sinh hóa, phân tích và cảm biến sinh học [14]. Một phát hiện quan trọng khác đó là kích thước và cấu trúc của các hạt nano có thể được điều chỉnh bằng cách sử dụng các chuỗi DNA với trình tự nhất định [15]. Thông qua đó làm thay đổi bước sóng phát xạ khả kiến của chúng [16, 17]. Bên cạnh các nghiên cứu thực nghiệm, nhiều nhóm nghiên cứu lý thuyết cũng đã sử dụng các phương pháp tính toán để khảo sát sự ảnh hưởng của các DNA base lên cấu trúc, các tính chất năng lượng, điện tử và quang phổ của các hạt nano kim loại [18–20].

Trong nghiên cứu này, các phép tính DFT được thực hiện để khảo sát bản chất của sự tương tác và cơ chế tăng cường hóa học phổ Raman (SERS) của các phân tử DNA base (adenine, guanine) lên bề mặt nano vàng bằng cách sử dụng Au₂₀ cluster làm mô hình phản ứng. Kết quả nghiên cứu cung cấp những hiểu biết sâu hơn về vật liệu nano vàng ứng dụng cho cảm biến sinh học.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Tất cả các tính toán được thực hiện với sự hỗ trợ của gói chương trình Gaussian 16 [21]. Cấu trúc của hệ nghiên cứu được tối ưu hóa bằng phương pháp TPSS. Bộ hàm cơ sở cc-pVDZ-PP [22] với thế năng lõi hiệu dụng ECP (effective core potential) được áp dụng cho kim loại, trong khi bộ cơ sở đầy đủ electron cc-pVTZ được sử dụng cho phi kim. Cấu trúc ban đầu của phức hợp DNA base–Au₂₀ (Au₂₀–ADE và Au₂₀–GUA) được xây dựng bằng cách gắn phân tử adenine, guanine vào dạng bền nhất của Au₂₀, thông qua những vị trí giàu electron như nguyên tử N, O. Tần số dao động điều hoà cũng được tính tại cùng mức lý thuyết TPSS/cc-pVDZ-PP/cc-pVTZ để xác định hình học thu được

là cực tiểu địa phương hay trạng thái chuyển tiếp trên bề mặt thế năng, cũng như để hiệu chỉnh các giá trị nhiệt động.

Khả năng liên kết giữa cluster Au_{20} với ADE và GUA được đánh giá thông qua năng lượng liên kết (E_b) được tính theo biểu thức sau:

$$E_b = E_{Au_{20}-X} - E_{Au_{20}} - E_X \quad (1)$$

trong đó $E_{Au_{20}-X}$, $E_{Au_{20}}$, E_X là tổng năng lượng electron (bao gồm năng lượng dao động điểm không) tương ứng với phức $Au_{20}-X$, Au_{20} và X (X là ADE và GUA). Năng lượng E_b càng âm, phức tạo thành càng bền.

Biến thiên enthalpy (ΔH), biến thiên năng lượng tự do Gibbs (ΔG) của quá trình tạo phức được tính theo các biểu thức sau:

$$\Delta H = E_b + \Delta TCH \quad (2)$$

$$\Delta G = E_b + \Delta TCG \quad (3)$$

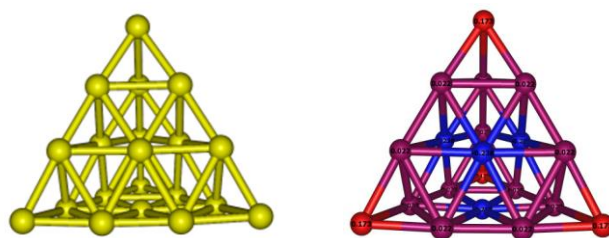
trong đó ΔH và ΔG là enthalpy phản ứng và biến thiên năng lượng tự do Gibbs ở 298 K của quá trình tương tác giữa Au_{20} với adenine và guanine; ΔTCH , ΔTCG tương ứng với nhiệt hiệu chỉnh lên enthalpy và nhiệt hiệu chỉnh lên năng lượng tự do Gibbs từ 0 lên 298 K. Cơ chế liên kết được đánh giá dựa trên năng lượng các orbital biên (HOMO và LUMO), chênh lệch năng lượng HOMO-LUMO và sự phù hợp về kiểu đối xứng các orbital biên giữa cluster Au_{20} với adenine và guanine.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

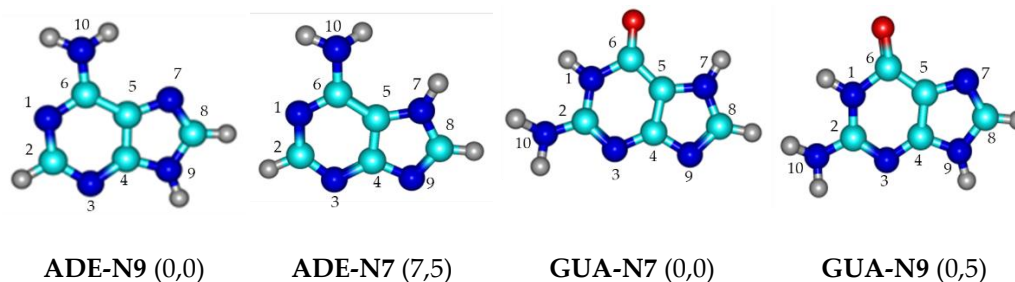
3.1. Cấu trúc tối ưu

Ở trạng thái cơ bản, Au_{20} có cấu trúc tứ diện đều (Hình 1), được tạo nên từ 4 tam giác với 10 nguyên tử Au [23]. Cluster Au_{20} có thể tương tác với ADE và GUA thông qua các tâm phản ứng giàu electron như nguyên tử N và 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 Au_{20} còn có thể đóng vai trò là chất nhận proton để hình thành các liên kết hydrogen $Au \cdots H-N$, trong đó có sự dịch chuyển điện tích từ kim loại sang orbital phản liên kết $\sigma^*(NH)$ [24]. Phân tích điện tích NBO trong Au_{20} cho thấy nguyên tử Au ở đỉnh có điện tích NBO dương hơn các vị trí khác nên đóng vai trò nhận electron (chất thân điện tử) từ các tác kích thân hạch (nucleophile).

Các nguyên tử hydrogen (H) gắn trên nguyên tử nitrogen (N) của vòng purine có thể tạo thành nhiều dạng hồ biến (tautomer) khác nhau. Đối với adenine (ADE), hai đồng phân ADE-N9 và ADE-N7 (Hình 2) được xác định là bền nhất [11]. Tương tự, guanine (GUA) cũng có hai đồng phân bền nhất là GUA-N7 và GUA-N9 (Hình 2) [25]. Sự chênh lệch năng lượng giữa các đồng phân này không đáng kể.

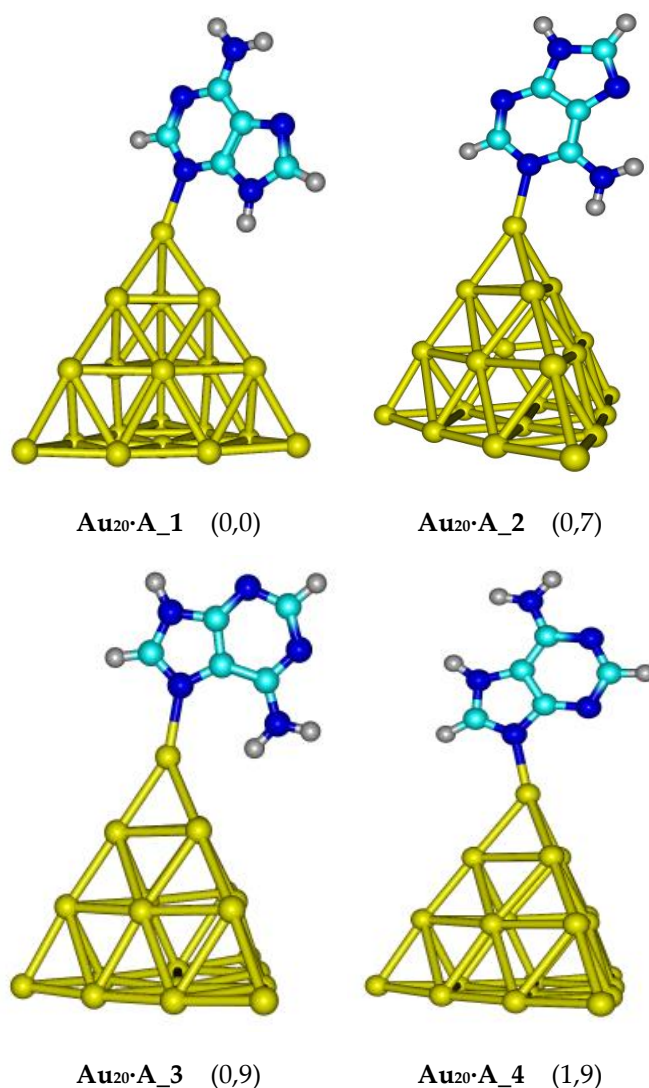


Hình 1. Cấu trúc tối ưu và sự phân bố điện tích NBO của Au_{20} .



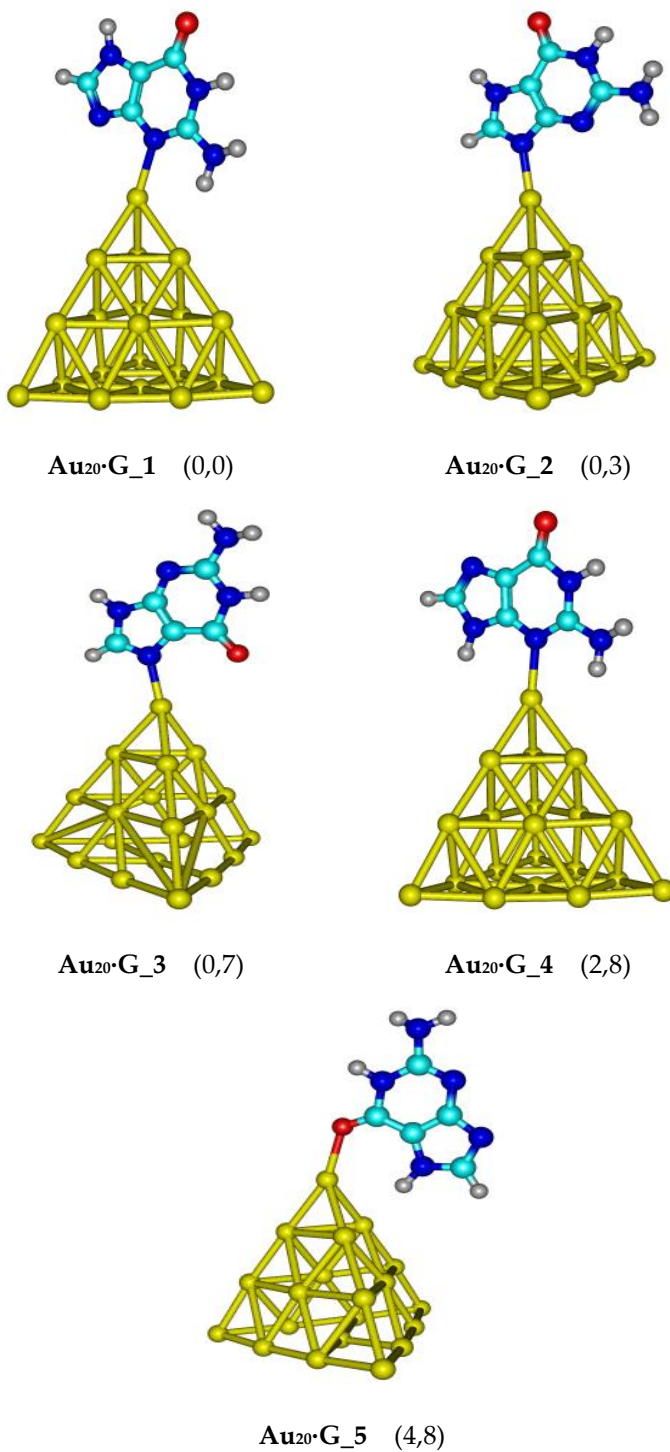
Hình 2. Các dạng hồ biến của adenine (ADE) và guanine (GUA). Giá trị trong dấu ngoặc đơn là năng lượng tương đối (kcal/mol) của chúng trong pha khí.

Các cấu trúc bền nhất và năng lượng tương đối của các phức hợp Au_{20} -DNA được thể hiện trên các Hình 3 và 4. Các cấu trúc này được ký hiệu là Au_{20} -DNA- X trong đó DNA = A (adenine), G (guanine); $X = 1, 2, 3 \dots$ tương ứng với năng lượng tương đối tăng dần. Trong pha khí, có 4 đồng phân bền được xác định được cho phức hợp Au_{20} -A (Hình 3). Theo đó, vị trí liên kết ưa thích là nguyên tử N1, N3 của vòng pyrimidine và N7, N9 của vòng imidazole, tạo ra 2 cấu trúc bền nhất Au_{20} -A_1 và Au_{20} -A_2. Chênh lệch năng lượng của chúng chỉ khoảng 0,7 kcal/mol tại mức lý thuyết TPSS/cc-pVTZ/cc-pVDZ-PP. Các đồng phân bền tiếp theo, Au_{20} -A_3 và Au_{20} -A_4, có năng lượng cao hơn Au_{20} -A_1 từ 0,9 đến 1,9 kcal/mol. Ngoài ra, adenine còn có thể tương tác với Au_{20} thông qua N trong nhóm NH_2 , nhưng sản phẩm sinh ra tương đối kém bền, có năng lượng cao hơn Au_{20} -A_1 ~12 kcal/mol.



Hình 3. Các cấu trúc có năng lượng thấp của phức Au₂₀-A được tối ưu tại mức lý thuyết TPSS/cc-pVTZ/cc-pVDZ-PP. Giá trị trong dấu ngoặc đơn là năng lượng tương đối (kcal/mol) so với dạng bền nhất.

Tương tự, có 5 cấu trúc được tìm thấy cho phức hợp **Au₂₀-G** sinh ra từ sự tương tác giữa Au₂₀ và guanine (Hình 4). Theo đó, vị trí liên kết ưa thích là nguyên tử N3 và N9 của vòng imidazole, tạo ra 2 cấu trúc bền nhất **Au₂₀G_1** và **Au₂₀G_2**. Chênh lệch năng lượng của chúng chỉ khoảng 0,3 kcal/mol tại mức lý thuyết TPSS/cc-pVTZ/cc-pVDZ-PP. Các đồng phân bền tiếp theo, **Au₂₀G_3** và **Au₂₀G_4**, có năng lượng cao hơn **Au₂₀G_1** từ 0,7 đến 2,8 kcal/mol. Khi Au₂₀ liên kết với nguyên tử O tạo ra cấu trúc **Au₂₀G_5** có năng lượng cao hơn **Au₂₀G_1** khoảng 4,8 kcal/mol. Nhìn chung, bên cạnh liên kết cộng hóa trị Au-N, liên kết hydrogen Au...H-N cũng góp phần ổn định các phức bền thu được.



Hình 4. Các cấu trúc có năng lượng thấp của phức $Au_{20}\cdot G$ được tối ưu tại mức lý thuyết TPSS/cc-pVTZ/cc-pVDZ-PP. Giá trị trong dấu ngoặc đơn là năng lượng tương đối (kcal/mol) so với dạng bền nhất.

3.2. Tính chất điện tử, năng lượng

Độ bền của các phức hợp **Au₂₀•DNA** được đánh giá thông qua các thông số nhiệt động như năng lượng liên kết, biến thiên enthalpy và năng lượng Gibbs được tóm tắt trong Bảng 1. Bên cạnh đó, sự ảnh hưởng của dung môi nước cũng được xem xét. Trong pha khí, năng lượng tương tác giữa Au₂₀ với adenine và guanine thay đổi từ 17 kcal/mol đến 21 kcal/mol.

Dưới sự ảnh hưởng của dung môi nước, liên kết giữa Au₂₀ với các DNA base trở nên kém bền vững hơn. Tuy nhiên, xu hướng biến thiên của các giá trị E_b , ΔH^{298} và ΔG^{298} nhìn chung vẫn tương tự như trong pha khí.

Bảng 1. Năng lượng liên kết E_b , biến thiên enthalpy ΔH và năng lượng tự do Gibbs ΔG (kcal/mol) của quá trình hấp phụ adenine và guanine lên Au₂₀

Cấu tử	E_b	ΔH^{298}	ΔG^{298}	E_b	ΔH^{298}	ΔG^{298}
	Trong pha khí			Trong nước		
Au₂₀•A_1	20,5	-19,1	-10,8	15,0	-14,6	-2,92
Au₂₀•A_2	19,8	-18,5	-10,2	16,2	-15,4	-2,40
Au₂₀•A_3	19,6	-18,3	-10,0	16,0	-15,2	-2,03
Au₂₀•A_4	18,6	-17,6	-7,5	16,3	-14,6	-3,57
Au₂₀•G_1	20,2	-19,0	-10,9	16,1	-14,7	-3,03
Au₂₀•G_2	19,9	-18,3	-11,0	17,0	-16,1	-3,37
Au₂₀•G_3	19,5	-18,6	-8,4	17,1	-16,1	-3,36
Au₂₀•G_4	17,4	-16,3	-8,6	15,4	-13,9	-2,28
Au₂₀•G_5	15,4	-14,2	-5,5	14,2	-12,8	-1,15

Để đánh giá độ nhạy của Au₂₀ với sự hiện diện của các phân tử nucleobase, chúng tôi tiến hành phân tích sự thay đổi năng lượng vùng cấm. Chỉ số lượng tử này được xác định qua biểu thức sau:

$$\Delta E_g = \frac{|E_{g_2} - E_{g_1}|}{E_{g_1}} \times 100\% \quad (4)$$

trong đó E_{g_i} là chênh lệch năng lượng giữa các orbital biên (HOMO – LUMO) hay năng lượng vùng cấm của Au₂₀ và của các phức hợp Au₂₀•DNA.

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 (%) của Au_{20} -DNA

	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	ΔE_g	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	ΔE_g
Cấu tử	Trong pha khí				Trong nước			
Au_{20}	-5,62	-3,82	1,79	-	-5,03	-3,08	1,95	-
$Au_{20}\cdot A_1$	-5,13	-3,56	1,57	-12,29	-4,79	-3,08	1,71	-12,31
$Au_{20}\cdot A_2$	-5,08	-3,50	1,58	-11,73	-4,80	-3,08	1,72	-11,79
$Au_{20}\cdot A_3$	-5,16	-3,57	1,60	-10,61	-4,81	-3,08	1,73	-11,28
$Au_{20}\cdot A_4$	-4,91	-3,31	1,60	-10,61	-4,79	-3,06	1,73	-11,28
$Au_{20}\cdot G_1$	-5,07	-3,48	1,60	-10,61	-4,80	-3,07	1,73	-11,28
$Au_{20}\cdot G_2$	-4,92	-3,33	1,59	-11,17	-4,78	-3,06	1,72	-11,79
$Au_{20}\cdot G_3$	-4,83	-3,23	1,60	-10,61	-4,78	-3,05	1,73	-11,28
$Au_{20}\cdot G_4$	-5,30	-3,70	1,59	-11,17	-4,80	-3,07	1,73	-11,28
$Au_{20}\cdot G_5$	-5,26	-3,61	1,65	-7,82	-4,86	-3,07	1,79	-8,21

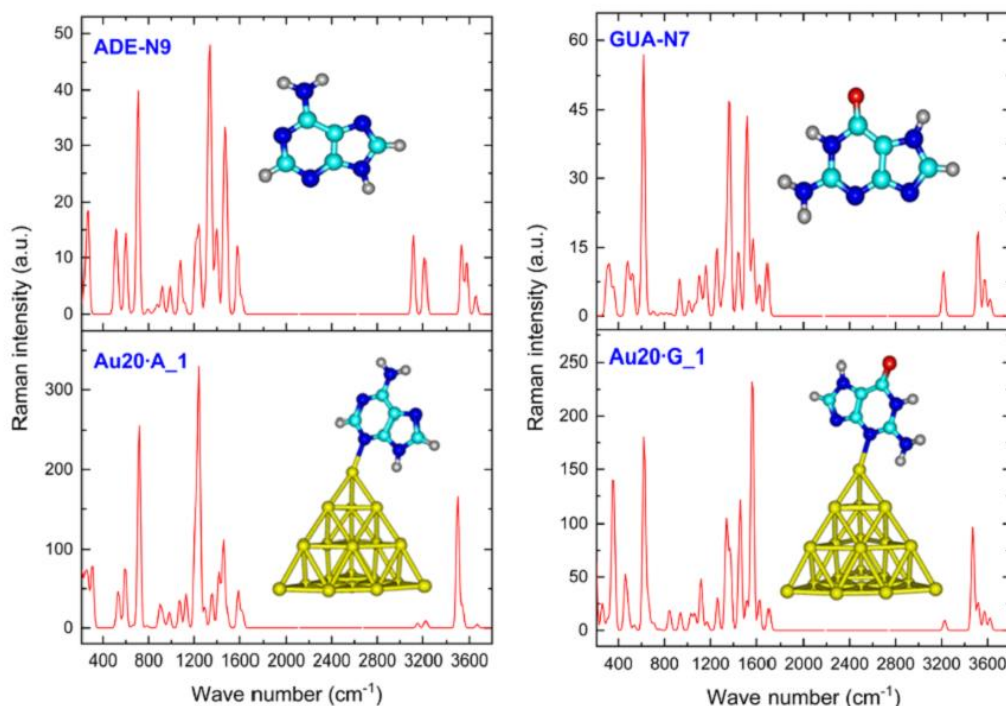
Bảng 2 liệt kê kết quả tính toán cho các mức năng lượng biên (E_{HOMO} , E_{LUMO}) và năng lượng vùng cấm (E_g) tương ứng. Quan sát từ phổ quang điện tử (photoelectron spectroscopy – PES) trên anion Au_{20}^- cho thấy cluster Au_{20} có $E_g = 1,77$ eV. Giá trị này có thể so sánh với kết quả tính toán tại mức TPSS/cc-pVDZ-PP là 1,79 eV trong pha khí và 1,95 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 liệu.

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 Au_{20} . Ví dụ, khi hấp phụ adenine, giá trị E_g của Au_{20} giảm từ 1,79 eV còn 1,57 eV, tương ứng với $\Delta E_g \approx 12\%$ (Bảng 2). Sự thay đổi tương tự ($\Delta E_g \approx 11\%$) cũng được ghi nhận cho quá trình hấp phụ guanine. Sự suy giảm năng lượng vùng cấm E_g làm cho khả năng dẫn điện của Au_{20} tăng lên, gây ra tín hiệu điện có thể giúp phát hiện các DNA base.

3.3. Hiện tượng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS)

Tán xạ Raman được biết đến với những ứng dụng quan trọng, như một công cụ cực kỳ hiệu quả trong việc nghiên cứu, tìm hiểu cấu trúc vật chất. Tuy nhiên, so với các quá trình tán xạ đàn hồi thì xác suất xảy ra tán xạ Raman là rất nhỏ. Điều này đã làm hạn chế rất lớn những ứng dụng của phổ Raman. Vì vậy, kỹ thuật tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) thường được sử dụng để khuếch đại cường độ dao động. Nhằm

hỗ trợ giải thích các kết quả thực nghiệm, chúng tôi tiến hành phân tích phổ SERS của các DNA base hấp phụ lên bề mặt Au₂₀.



Hình 5. Phổ Raman của ADE-N9 và GUA-N7 (trên) và phổ SERS của phức bền nhất **Au₂₀-A₁** và **Au₂₀-G₁** trong môi trường nước

Phổ Raman của các nucleobase tự do và phức hợp bền nhất **Au₂₀-DNA₁** trong vùng 400 đến 4000 cm⁻¹ được trình bày ở Hình 5 và Hình 6. Trên phổ SERS của adenine trong vùng 400 – 1600 cm⁻¹ (Hình 5) chúng ta có thể quan sát thấy ít nhất 5 mũi khá đặc trưng. Đáng lưu ý là sự tăng cường bất thường của các dao động liên quan đến sự co giãn vòng tại 717 cm⁻¹ và dao động quạt X-H (X = C, N) tại 1242 cm⁻¹. Thực nghiệm ghi nhận các dao động này xuất hiện tại 732 và 1264 cm⁻¹ [26]. Bên cạnh đó, chúng tôi còn phát hiện một mũi có cường độ thấp hơn gần 3500 cm⁻¹ ứng với dao động co giãn N-H hướng trực tiếp vào bề mặt Au₂₀. Các tín hiệu này hầu như không được quan sát thấy trên phổ Raman thường của adenine. Đối với guanine, những sự thay đổi bất thường trên phổ SERS ứng với dao động co giãn vòng, bên cạnh các dao động quạt và co giãn NH₂. Trong đó, kiểu co giãn vòng (pyrimidine) được dự đoán là xuất hiện tại 659 cm⁻¹, so với giá trị 656 cm⁻¹ thu được từ thực nghiệm [26]. Trong **Au₂₀-G₁**, nhóm NH₂ có kiểu dao động uốn cong góc liên kết nằm trong vùng năng lượng từ 1515 – 1565 cm⁻¹ và kiểu dao động co giãn liên kết tại 3471 cm⁻¹.

4. KẾT LUẬN

Các phép tính DFT được thực hiện để khảo sát bản chất của sự tương tác giữa adenine và guanine với các hạt nano vàng sử dụng cluster Au₂₀ làm mô hình phản ứng. Kết quả chỉ ra adenine và guanine có xu hướng gắn kết lên bề mặt vàng thông qua nguyên tử N. Năng lượng tương tác nằm trong khoảng 17 – 21 kcal/mol trong pha khí và giảm xuống còn 15 – 18 kcal/mol trong dung môi nước. Quá trình hấp phụ nhìn chung có thể tự diễn biến vì biến thiên năng lượng tự do Gibbs âm. Hình học của cả nucleobase và cluster vàng thay đổi không đáng kể sau khi tương tác với nhau. Tuy nhiên, giá trị năng lượng vùng cấm E_g của cluster giảm đáng kể trong các phức hợp Au₂₀·DNA và có thể được chuyển hóa thành tín hiệu điện giúp phát hiện chọn lọc các nucleobase. Trong khi phổ Raman thường của nucleobase được đặc trưng bởi các kiểu dao động co giãn C-H, co giãn C-X và uốn cong XH₂ (X = N, C, O), một số thay đổi bất thường trên phổ SERS tương ứng với sự co giãn vòng, co giãn X-C (X = N, C) uốn cong và co giãn N-H. Các kết quả tính toán cung cấp cho chúng ta 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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Austin LA, Mackey MA, Dreaden EC, El-Sayed MA. (2014). The optical, photothermal, and facile surface chemical properties of gold and silver nanoparticles in bionanomedicine, therapy, and drug delivery. *Arch. Toxicol.*, Vol. 88(7), pp. 1391–1417.
- [2]. Castañeda M emsp14T, Alegret S, Merkoci A. (2007). Electrochemical sensing of DNA using gold nanoparticles. *Electroanal. An Int. J. Devoted to Fundam. Pract. Asp. Electroanal.*, Vol. 19(7-8), pp. 743–753.
- [3]. Chen Y-S, Hung Y-C, Liao I, Huang GS. (2009). Assessment of the in vivo toxicity of gold nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.*, Vol. 4(8), pp. 858–864.
- [4]. Ajnai G, Chiu A, Kan T, Cheng C-C, Tsai T-H, Chang J. (2014). Trends of gold nanoparticle-based drug delivery system in cancer therapy. *J. Exp. Clin. Med.*, Vol. 6(6), pp. 172–178.
- [5]. Daraee H, Eatemadi A, Abbasi E, Fekri Aval S, Kouhi M, Akbarzadeh A. (2016). Application of gold nanoparticles in biomedical and drug delivery. *Artif. cells, nanomedicine, Biotechnol.*, Vol. 44(1), pp. 410–422.
- [6]. Dreaden EC, Alkilany AM, Huang X, Murphy CJ, El-Sayed MA. (2012). The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 41(7), pp. 2740–2779.
- [7]. Ghosh P, Han G, De M, Kim CK, Rotello VM. (2008). Gold nanoparticles in delivery applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, Vol. 60(11), pp. 1307–1315.
- [8]. Khan AK, Rashid R, Murtaza G, Zahra A. (2014). Gold nanoparticles: synthesis and applications in drug delivery. *Trop. J. Pharm. Res.*, Vol. 13(7), pp. 1169–1177.
- [9]. Pissuwan D, Niidome T, Cortie MB. (2011). The forthcoming applications of gold nanoparticles in drug and gene delivery systems. *J. Control. release*, Vol. 149(1), pp. 65–71.

- [10]. Vigderman L, Zubarev ER. (2013). Therapeutic platforms based on gold nanoparticles and their covalent conjugates with drug molecules. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, Vol. 65(5), pp. 663–676.
- [11]. Lopes RP, Valero R, Tomkinson J, Marques MPM, de Carvalho LAEB. (2013). Applying vibrational spectroscopy to the study of nucleobases–adenine as a case-study. *New J. Chem.*, Vol. 37(9), pp. 2691–2699.
- [12]. Petty JT, Nicholson DA, Sergeev OO, Graham SK. (2014). Near-infrared silver cluster optically signaling oligonucleotide hybridization and assembling two DNA hosts. *Anal. Chem.*, Vol. 86(18), pp. 9220–9228.
- [13]. Sharma J, Rocha RC, Phipps ML, Yeh H-C, Balatsky KA, et al. (2012). A DNA-templated fluorescent silver nanocluster with enhanced stability. *Nanoscale*, Vol. 4(14), pp. 4107–4110.
- [14]. Tao Y, Li M, Ren J, Qu X. (2015). Metal nanoclusters: novel probes for diagnostic and therapeutic applications. *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 44(23), pp. 8636–8663.
- [15]. Molotsky T, Tamarin T, Moshe A Ben, Markovich G, Kotlyar AB. (2010). Synthesis of chiral silver clusters on a DNA template. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114(38), pp. 15951–15954.
- [16]. New SY, Lee ST, Su XD. (2016). DNA-templated silver nanoclusters: structural correlation and fluorescence modulation. *Nanoscale*, Vol. 8(41), pp. 17729–17746.
- [17]. Otero R, Schöck M, Molina LM, Lægsgaard E, Stensgaard I, et al. (2005). Guanine quartet networks stabilized by cooperative hydrogen bonds. *Angew. Chemie Int. Ed.*, Vol. 44(15), pp. 2270–2275.
- [18]. Dale BB, Senanayake RD, Aikens CM. (2017). Research Update: Density functional theory investigation of the interactions of silver nanoclusters with guanine. *APL Mater.*, Vol. 5(5), pp. 53102.
- [19]. Kumar A, Mishra PC, Suhai S. (2006). Binding of Gold Clusters with DNA Base Pairs: A Density Functional Study of Neutral and Anionic GC– Au_n and AT– Au_n (n= 4, 8) Complexes. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 110(24), pp. 7719–7727.
- [20]. Ramazanov RR, Sych TS, Reveguk Z V, Maksimov DA, Vdovichev AA, Kononov AI. (2016). Ag–DNA emitter: metal nanorod or supramolecular complex? *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 7(18), pp. 3560–3566.
- [21]. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, et al. (2009). Gaussian, Inc., Wallingford CT. *Gaussian 09*,
- [22]. Peterson KA, Puzzarini C. (2005). 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.*, Vol. 114(4), pp. 283–296.
- [23]. Nhat PV, Si NT, Leszczynski J, Nguyen MT. (2017). Another look at structure of gold clusters Au_n from perspective of phenomenological shell model. *Chem. Phys.*, Vol. 493, pp. 140–148.
- [24]. Pakiari AH, Jamshidi Z. (2007). Interaction of amino acids with gold and silver clusters. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 111(20), pp. 4391–4396.

- [25]. Lopes RP, Marques MPM, Valero R, Tomkinson J, de Carvalho LAE. (2012). Guanine: a combined study using vibrational spectroscopy and theoretical methods. *Spectrosc. An Int. J.*, Vol. 27(5–6), pp. 273–292.
- [26]. C. Otto; T. Van den Tweel; F. De Mul and J. Greve. (1986). Surface-enhanced raman spectroscopy of DNA bases. *J Raman Spectrosc.*, Vol. 17(3), pp. 289-298.

GOLD CLUSTER AU₂₀ BINDING WITH DNA BASES: STRUCTURES, ENERGIES AND SERS CHEMICAL ENHANCEMENT MECHANISM

**Huynh Thi Thuy Hang¹, Banh Phuoc Trong¹, Nguyen Thanh Si¹,
Pham Vu Nhat^{1,*}, Nguyen Thi Ai Nhung²**

¹Department of Natural Sciences, Can Tho University

²Chemistry Faculty, University of Sciences, Hue University

*Email: nhat@ctu.edu.vn

ABSTRACT

The density functional theory (DFT) calculations are employed to elucidate the adsorption behaviours of DNA bases, i.e. adenine (ADE) and guanine (GUA), on the gold surface, using Au₂₀ cluster as a model reactant. The TPSS functional combined with the effective core potential cc-pVDZ-PP basis set for Au atoms and cc-pVTZ basis set for nonmetals are used to investigate geometric structures, thermodynamic parameters and electronic properties of the resulting complexes. The IEF-PCM model with water solvent is applied to include the effect of biological environment on the interactions. The computed results show that the binding is dominated by a covalent bond Au–N and in part by electrostatic effects, namely a hydrogen bond contribution NH...Au. The gas-phase binding energies are in the range of 17 – 21 kcal/mol and significantly reduced to 15 – 18 kcal/mol in water. Moreover, the interactions which are reversible processes as the Gibbs energies are negative. In particular, the surface-enhanced Raman scattering (SERS) phenomenon of these molecules adsorbed on the Au surfaces are also elucidated.

Keyword: Adenine, DFT, gold cluster, guanine, SERS.



Huỳnh Thị Thúy Hằng tốt nghiệp cử nhân Hóa học tại Trường Đại học Cần Thơ năm 2008. Từ năm 2020, bà học cao học chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý tại Trường Đại học Cần Thơ. Hiện nay, bà công tác tại Trường THPT Cây Dương, huyện Phụng Hiệp, tỉnh Hậu Giang.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa học tính toán.



Bành Phước Trọng tốt nghiệp Đại học sư phạm Hóa học năm 2011 tại Trường Đại học An Giang. Từ năm 2020, ông học cao học chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý tại Trường Đại học Cần Thơ. Hiện nay, ông công tác tại Trường THPT Nguyễn Văn Hưởng, huyện Chợ Mới, tỉnh An Giang.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa học tính toán.



Nguyễn Thanh Sĩ tốt nghiệp cử nhân Hóa học (2017) và thạc sĩ chuyên ngành Hóa lý thuyết & Hóa lý (2019) tại Trường Đại học Cần Thơ. Từ năm 2019 đến nay, ông là Nghiên cứu sinh ngành Hóa hữu cơ tại Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa học tính toán.



Phạm Vũ Nhật tốt nghiệp cử nhân Hóa học năm 2000 tại Trường ĐH Sư phạm TP. HCM và thạc sĩ chuyên ngành Hóa lý thuyết & Hóa lý tại Trường Đại học Cần Thơ vào năm 2007. Ông nhận bằng tiến sĩ năm 2012 tại Trường ĐH KULeuven, Vương quốc Bỉ và được phong học hàm phó giáo sư năm 2018. Hiện nay, ông đang công tác tại Bộ môn Hóa học, Trường Đại học Cần Thơ.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa học tính toán.



Nguyễn Thị Ái Nhung tốt nghiệp cử nhân Hóa học tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế; nhận bằng thạc sĩ chuyên ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý tại trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế; nhận bằng tiến sĩ ngành Hóa lý thuyết tại trường Đại học tổng hợp Philipps, Marburg, Cộng Hòa Liên Bang Đức. Bà được phong học hàm phó giáo sư năm 2018. Hiện nay, bà giảng dạy và nghiên cứu tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa lượng tử, hóa lý thuyết, hóa dược.

