

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КЛАСТЕРЫ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ОЛИГОМЕРОМ (5'-ССТССТТСС-3') ДНК: ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ С ПОМОЩЬЮ КХ/ММ МЕТОДА.

Рамазанов Р.Р., Максимов Д.А., Вдовичев А.А., Кононов А.И.

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб.7/9,
E-mail: r.ramazanov@spbu.ru

Люминесцирующие металлические кластеры были широко изучены на протяжении последних лет. Например, ДНК-стабилизированные кластеры серебра, проявляющие отличную яркость и фотостабильность, рассматриваются как новый перспективный тип излучателей для различного использования в фотонных устройствах, биопробах, химических сенсорах, биосенсорах. Однако, несмотря на значительный прогресс сделанный в прошедшие годы в развитии методов синтеза люминесцирующих кластеров на основе серебра, понимание структурных предпосылок, обуславливающих их люминесцентные особенности, регулируемых модификацией ДНК последовательности, остается недостижимым. Использование комбинированного метода квантовой химии (КХ) и молекулярной механики (ММ) может стать очень точным методом идентификации структуры флуоресцентных сайтов в комплексах ДНК-кластер.

В настоящей работе в качестве матрицы для формирования и теоретического исследования структуры люминесцентного кластера серебра был использован палиндром 12-мерной ДНК 5'-ССТССТТСС-3'. Сравнение экспериментального спектра возбуждения люминесценции и предварительно рассчитанного электронного спектра возбуждения различных квантово-химически (КХ) оптимизированных свободных кластеров серебра и цитозин-кластеров комплексов, содержащих до 3х атомов серебра, выявило, что люминесцирующий кластер серебра должен иметь в структуре 2 атома. На основе имеющихся экспериментальных данных и предварительных расчетов были получены равновесные конфигурации комплексов ДНК с кластерами серебра, содержащими два атома серебра в люминесцентном сайте и две цепочки ДНК связанных цитозин-Ag⁺-цитозин связями, с использованием КХ/ММ метода, реализованного в программном пакете CP2K. Хорошее согласие рассчитанных спектров комплексов с использованием ADC(2) метода и экспериментальных спектров возбуждения люминесценции служило подтверждением хорошего качества предложенной модели. Предложенная методика может быть далее использована для определения структур других лиганд-стабилизированных люминесцирующих кластеров металлов.