02

Интерпретация электронных спектров ряда 5-замещенных урацила в водном растворе на основе моделирования их H-комплексов с молекулами воды и орбитального подхода

© С.Н. Цеплина, Е.Е. Цеплин ¶

Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
Уфа, Россия

¶ e-mail: tzeplin@mail.ru

Поступила в редакцию 19.03.2025 г.
В окончательной редакции 30.06.2025 г.
Принята к публикации 17.07.2025 г.

Получены спектры поглощения в нейтральном водном растворе 5-гидроксиметилурацила, урацила, 5-фторурацила и 5-бромурацила. Проведено моделирование водородных комплексов молекул рассматриваемых соединений с молекулами воды и выполнены расчеты спектров поглощения в водном растворе методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) в сочетании с теорией поляризуемого континуума. Обнаружена линейная зависимость энергий электронных переходов, полученных из спектров поглощения, от величин энергетической щели между соответствующими занятой и вакантной молекулярными орбиталями рассчитанных водородных комплексов.

Ключевые слова: спектры поглощения, 5-гидроксиметилурацил, урацил, водородный комплекс, энергетическая щель ЗМО-ВМО, влияние растворителя.

DOI: 10.61011/OS.2025.08.61508.7686-25

Введение

Урацил и его 5-метилзамещенный (тимин) являются азотистыми основаниями нуклеиновых кислот и активно исследуются. Другие 5-замещенные урацила также привлекают к себе особое внимание, так как могут встраиваться в структуру нуклеиновых кислот, вызывая их повреждение и соответственно меняя их свойства. Например, было обнаружено, что 5-галогензамещенные урацила (5-фторурацил и 5-бромурацил), находясь в структуре нуклеиновой кислоты, могут приводить к ее разрушению под воздействием излучения, т.е. могут являться радиосенсибилизаторами при лечении онкологических заболеваний [1,2]. В последнее время стал привлекать повышенное внимание другой 5-замещенный урацила — 5-гидроксиметилурацил (5hmU), поскольку сначала было обнаружено, что его наличие в структуре генов коррелирует с хроническими воспалительными заболеваниями и онкологией [3], а недавно было выявлено, что 5hmU наряду с 5-гидроксиметилцитозином является суррогатным маркером при миелоидных злокачественных новообразованиях [4]. Ранее также было установлено, что 5hmU встречается в качестве основания в структуре геномов различных организмов, и показано, что его количество в структуре РНК влияет на скорость ее транскрипции [5]. Наряду с этим было обнаружено, что ДНК, в которой тимин замещен на 5hmU, становится более гибкой и гидрофильной [6].

Если исследованию возбужденных состояний, электронной структуры и гидрооболочки оснований ДНК и РНК посвящено множество работ [7–19] и они продолжают активно исследоваться [20,21], то работы с рассмотрением электронных переходов и сольватной оболочки 5hmU немногочисленны. В недавней работе по исследованию спектроскопических свойств 5hmU [22] представлен спектр поглощения в растворе диметилсульфида и выполнены расчеты электронных переходов для газовой фазы и с учетом влияния растворителей диметилсульфида и метанола на основе модели поляризуемого континуума.

Одним из подходов, описывающих влияние полярного растворителя на спектры поглощения и люминесценции, является метод супермолекулы, в котором для описания специфических эффектов растворителя добавляется несколько молекул растворителя из первичной сольватной оболочки, образующих водородные связи с молекулой растворенного вещества, и далее этот H-комплекс помещается в диэлектрический континуум, который моделирует общие эффекты растворителя. Использование теории временной зависимости функционала плотности (TDDFT) в сочетании с моделью поляризуемого континуума при таком подходе показало хорошее воспроизведение спектров поглощения и люминесценции и их сдвигов в различных полярных растворителях [9,12,13,23–27].

Этот же подход был применен для расчетов спектра поглощения и люминесценции урацила и его замещенных в водном растворе в работах [9,12,13]. При этом для моделирования структуры H-комплекса молекулы урацила были добавлены 4 молекулы воды. Построение структуры этого комплекса опиралось на результаты экспериментальной работы по исследованию первичной

гидрооболочки тимина [10] и на данные эксперимента ЯМР [7] по изучению структуры первичной оболочки урацила в растворе вода-ДМСО, согласно которому ни одна молекула воды не связана с C-H-группами молекулы урацила, а карбонильные группы (C=O) и иминогруппы (N-H) образуют водородные связи с молекулами воды. Расчет гидратной оболочки урацила на основе молекулярной динамики [8,11] показал, что первичная сольватная оболочка молекулы урацила состоит из 9 молекул воды, 6 из которых связаны с молекулой урацила водородными связями. При этом также по одной H-связи приходится на атом амидного H, но в отличие от работы [12] на каждый атом карбонильного кислорода приходится две водородные связи. В работе [14] были экспериментально уточнены данные работы [10] и показано, что в газовой фазе образуются устойчивые водородные комплексы тимина и с 5 молекулами воды. Принимая во внимание этот факт и учитывая факт метилирования урацила, в работе [15] были использованы для построения H-комплекса молекулы урацила 6 молекул воды. Построенный H-комплекс урацила соответствует структуре комплекса, полученного из данных молекулярной динамики [8,11]. Расчет этого H-комплекса урацила с 6 молекулами воды методом супермолекулы показал наилучшее воспроизведение экспериментального сдвига полосы поглощения в водном растворе по сравнению с газовой фазой среди расчетов в этом приближении [27].

В настоящей работе получен спектр поглощения 5hmU в нейтральном водном растворе и выполнены расчеты его электронного спектра в воде с учетом формирования в водном растворе H-комплекса молекулы 5hmU с 7 молекулами воды из первичной гидратной оболочки. Также проведено сопоставление спектральных данных, полученных для 5hmU, с аналогичными данными для урацила (U), 5-фторурацила (5FU) и 5-бромурацила (5BrU).

Методы

Спектры поглощения 5hmU (Aldrich, $\geq 97\,\%$), U (Aldrich, $\geq 99\,\%$), 5FU (Aldrich, $\geq 99\,\%$) и 5BrU (Aldrich, $\geq 98\,\%$) записаны в нейтральном (pH 7.0) водном растворе в кварцевой кювете с оптической длиной пути 2 mm на спектрофотометре Shimadzu UV-2401 со скоростью сканирования 210 nm/min и спектральной шириной щели 1 nm.

Квантово-химические расчеты выполнялись методом электронной плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP [28,29] с базисным набором 6-311+G(d,p) при использовании программы GAUSSIAN 09 [30]. Учет влияния водного раствора был осуществлен построением водородного комплекса молекул U, 5FU и 5BrU с 6 молекулами воды, а для молекулы 5hmU — с 7 молекулами воды, которые были помещены в континуум воды, моделируемый теорией поляризуемого континуума (PCM) [31,32]. Локализацию стационарных точек на поверхности потенциальной энергии осуществляли с полной оптимизацией всех геометрических параметров и проверяли на отсутствие мнимых частот. Расчеты электронных спектров были выполнены методом TDDFT на основе функционала B3LYP и того же базисного набора 6-311+G(d,p) для 60 возбужденных синглетных состояний. Для визуализации геометрии, молекулярных орбиталей и симуляции расчетных электронных спектров применялась программа Chemcraft 1.7 [33]. Для симуляции расчетных электронных спектров использовались кривые Гаусса с шириной на полувысоте 0.6 eV, что соответствует экспериментальной ширине на полувысоте первой полосы поглощения урацила в воде.

Результаты и обсуждение

Спектры оптического поглощения U, 5hmU, 5FU и 5BrU, записанные в нейтральном водном растворе, представлены на рис. 1, *a*. Расчетные электронные спектры водородных комплексов молекул исследуемых соединений с молекулами воды в водном континууме показаны на рис. 1, *b*. Интерпретация и характеристики рассматриваемых спектров поглощения приведены в таблице.

Для построения структуры водородного комплекса молекул U, 5FU и 5BrU (рис. 2, *b*–*d*) была взята структура H-комплекса, предложенного для молекулы U с 6 молекулами воды [15], показавшего наилучшее воспроизведение экспериментального сдвига полос поглощения в данном классе расчетов [27]. Структура этого H-комплекса также соответствует экспериментальным данным [7,14] и данным молекулярной динамики [8,11]. Для 5-галогензамещенных урацила была использована аналогичная структура H-комплекса, так как атомы галогена в этих соединениях не образуют устойчивой водородной связи с молекулами воды, что было получено в настоящей работе на основании проведенных расчетов и ранее показано методом молекулярной динамики [34]. Поскольку в молекуле 5hmU появляется дополнительно гидроксильная группа, образующая водородные связи с молекулами воды, то при построении ее H-комплекса была добавлена дополнительно седьмая молекула воды, координированная водородной связью с атомом кислорода гидроксильной группы (рис. 2, *a*). Добавление молекулы воды, связанной с гидроксильной группой, согласуется с тем фактом, что ДНК-содержащая 5hmU становится более гидрофильная [6]. При построении H-комплексов и расчетах электронных спектров в настоящей работе была рассмотрена только дикетоформа исследуемых соединений, так как для урацила и его 5-замещенных она является наиболее стабильной формой в основном электронном состоянии [35–37].

Первая полоса поглощения исследуемых соединений в водном растворе, согласно данным расчетов, соот-

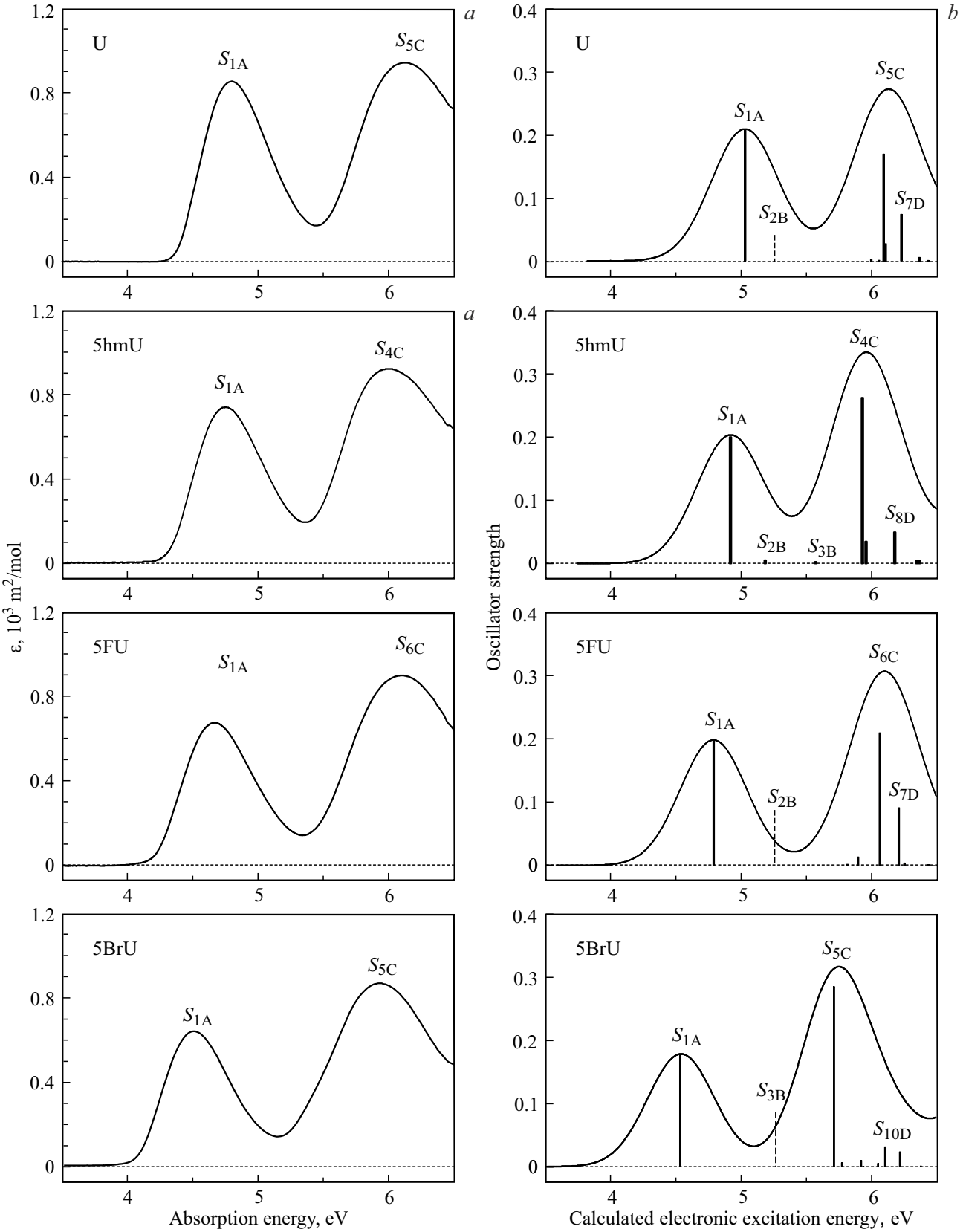


Рис. 1. (*a*) Спектры оптического поглощения U, 5hmU, 5FU и 5BrU в нейтральном водном растворе. (*b*) Расчет методом PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) электронных спектров водородных комплексов исследуемых молекул с молекулами воды в водном континууме.

Интерпретация спектров поглощения U, 5hmU, 5FU и 5BrU в нейтральном водном растворе на основании расчета PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) водородных комплексов рассматриваемых молекул с молекулами воды

	S	ЗМО-ВМО	$E^{\text{экс}}$, eV (nm)	ε, 10^3 m^2/mol	$E^{\text{рас}}$, eV	f
U	S_{1A}	$\pi_{(C=C)} \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	**4.80 (258.5)** (258.4)[a] (259)[b] (259)[c] (259.5)[d]	**0.86** 0.81[a] 0.81[b] 0.91[c] 0.82[d]	5.03	0.2091
	S_{2B}	$n_{O2}(a') \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$			5.26	0.0003
	S_{5C}	$\pi_{(C=C)} \rightarrow \pi^*_{(C=O1)}$	**6.12 (202.5)** (202.4)[a] (202)[b] (202.5)[d]	0.95 0.90[a] 0.88[b] 0.92[d]	6.09	0.1695
	S_{7D}	$n_{N2}(a'') \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$			6.23	0.0740
5hmU	S_{1A}	$\pi_{(C=C)} \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	**4.76 (260.5)**	**0.75**	4.92	0.2008
	S_{2E}	$n_{O3}(a') \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$			5.19	0.0053
	S_{3B}	$n_{O2}(a') \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$			5.57	0.0027
	S_{4C}	$\pi_{(C=C)} \rightarrow \pi^*_{(C=O1)}$	**6.00 (206.6)**	**0.93**	5.93	0.2633
	S_{8D}	$n_{N2}(a'') \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$			6.18	0.0495
5FU	S_{1A}	$\pi_{(C=C)} \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	**4.67 (265.7)** (265.3)[a] (266)[c]	0.68 0.70[a] 0.61[c]	4.80	0.1987
	S_{2B}	$n_{O2}(a') \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$			5.27	0.0001
	S_{6C}	$\pi_{(C=C)} \rightarrow \pi^*_{(C=O1)}$	**6.10 (203.2)** (203.3)[a]	**0.90** 0.92[a]	6.07	0.2101
	S_{7D}	$n_{N2}(a'') \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$			6.21	0.0913
5BrU	S_{1A}	$\pi_{(C=C)} \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$	**4.50 (275.5)** (277.3)[a]	**0.64** 0.70[a]	4.54	0.1784
	S_{3B}	$n_{O2}(a') \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$			5.23	0.0001
	S_{5C}	$\pi_{(C=C)} \rightarrow \pi^*_{(C=O1)}$	**5.95 (208.5)** (211.3)[a]	**0.87** 1.00[a]	5.72	0.2855
	S_{10D}	$n_{N2}(a'') \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$			6.12	0.0314

Примечание: Данные взяты из работ: [a][17], [b][18], [c][12], d[19]. S — номера возбужденных синглетных состояний, цифра в нижнем индексе обозначает порядковый номер возбужденного состояния, буква в нижнем индексе указывает на природу электронного перехода; ЗМО-ВМО — пара МО с наибольшим вкладом в возбужденное состояние; $E^{\text{рас}}$ и $E^{\text{экс}}$ — расчетные и экспериментальные вертикальные энергии электронных переходов в воде; f — сила осциллятора; ε — молярный показатель поглощения.

ветствует преимущественно электронному переходу с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) $\pi_{(C=C)}$ на низшую вакантную молекулярную орбиталь (НВМО) $\pi^*_{(C=C)}$ в первое возбужденное состояние S_{1A} (рис. 3, таблица). Обе эти орбитали имеют преимущественный вклад электронной плотности на $\pi - C = C$-связи. В обозначении возбужденных состояний кроме цифры в нижнем индексе, указывающей на порядковый номер возбужденного состояния в данном соединении, добавлена и буква, обозначающая переход между определенными ЗМО-ВМО с наибольшим вкладом в это состояние. Добавление буквы вызвано тем, что состояния, обусловленные одним и тем же по природе электронным переходом, в различных соединениях исследуемого ряда имеют различный порядковый номер.

В рассматриваемом ряду соединений U, 5hmU, 5FU и 5BrU наблюдается сдвиг первой полосы в область меньших энергий: 4.80, 4.76, 4.67 и 4.50 eV (рис. 1, *a*, таблица). Аналогичный сдвиг отмечался в ряду галогензамещенных урацила [17], а также в ряду, содержащем U, тимин, 5FU, 5-хлорурацил [12]. Расчет электронных спектров Н-комплексов рассматриваемых соединений воспроиз-

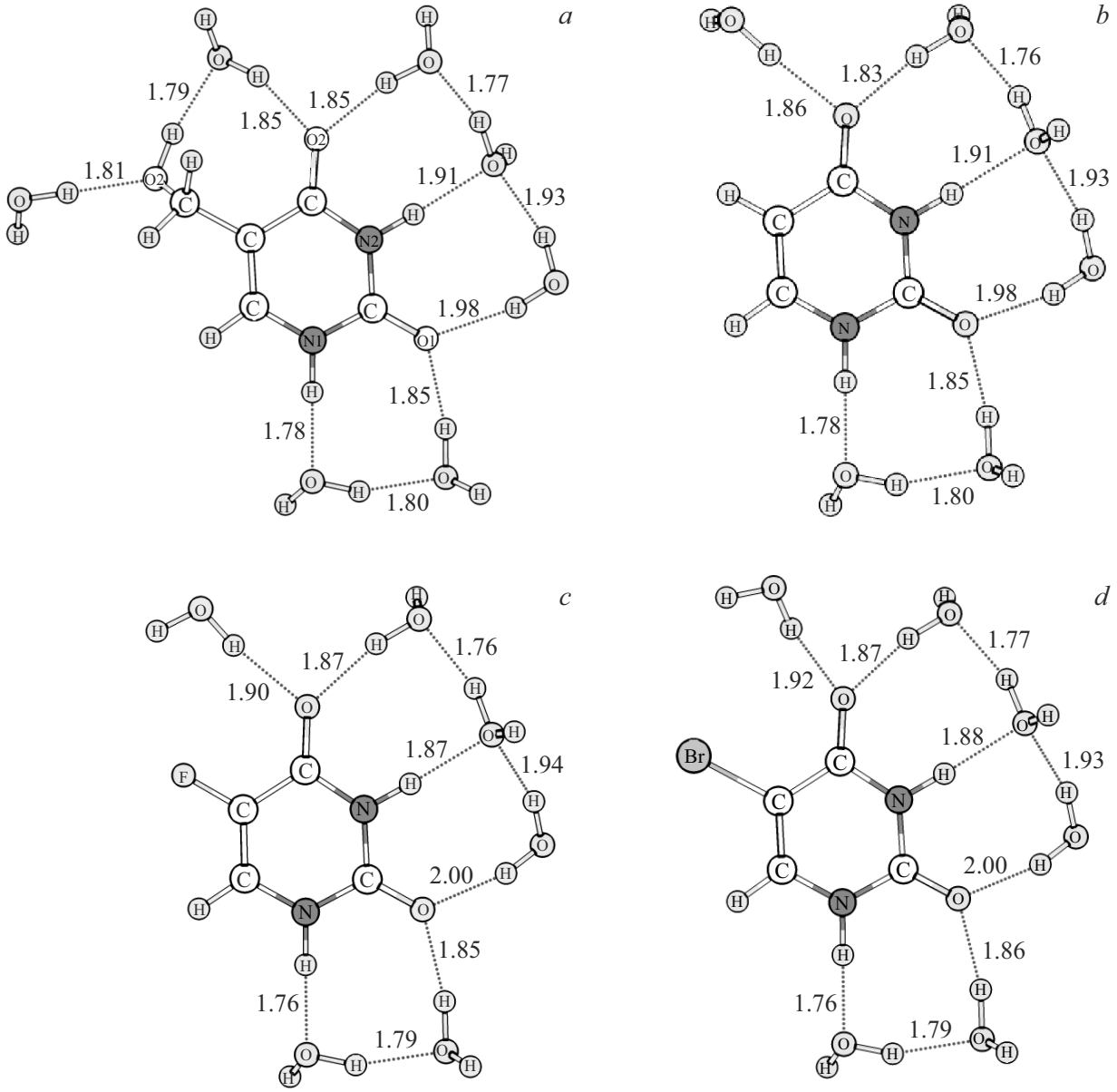


Рис. 2. Оптимизированные геометрические структуры водородных комплексов (*a*) 5hmU, (*b*) U, (*c*) 5FU и (*d*) 5BrU с молекулами воды. На рис. 2, *a* приведена нумерация атомов кислорода и азота в исследуемых молекулах. Числа рядом с пунктирными линиями, обозначающими водородные связи, — рассчитанная длина водородной связи в ангстремах.

водит наблюдаемый батохромный сдвиг первой полосы (рис. 1, *b*, таблица).

На рис. 3 показано изменение энергий некоторых высших ЗМО и низших ВМО исследуемых соединений. Из рис. 3 видно, что в рассматриваемом ряду соединений энергетическая щель между ЗМО $\pi_{(C=C)}$ и ВМО $\pi^*_{(C=C)}$ уменьшается, что приводит к уменьшению энергии электронного перехода в состояние S_{1A} и соответственно к наблюдаемому красному сдвигу первой полосы поглощения.

Анализ уменьшения энергетической щели ВЗМО-НВМО в аналогичном ряду соединений, содержащем U, тимин, 5FU, 5-хлорурацил, с точки зрения орбитального подхода проведен в работе [12]. Дестабилизация ВЗМО объясняется увеличением электронной плотности на заместителе, вносящей антисвязывающий вклад в ВЗМО. Этот эффект является следствием взаимодействия ВЗМО 5-замещенного урацила с более низколежащими МО — неподеленными парами заместителя. Для 5hmU энергия этой ЗМО $n_{O3}(a')$ показана на рис. 3. Стабилизация НВМО в ряду соединений объясняется в работе [12] увеличением электроотрицательности заместителя.

Второй слабоинтенсивный электронный $n\pi^*$-переход в возбужденное состояние, обозначенное в настоящей работе как S_B, происходит преимущественно с ЗМО

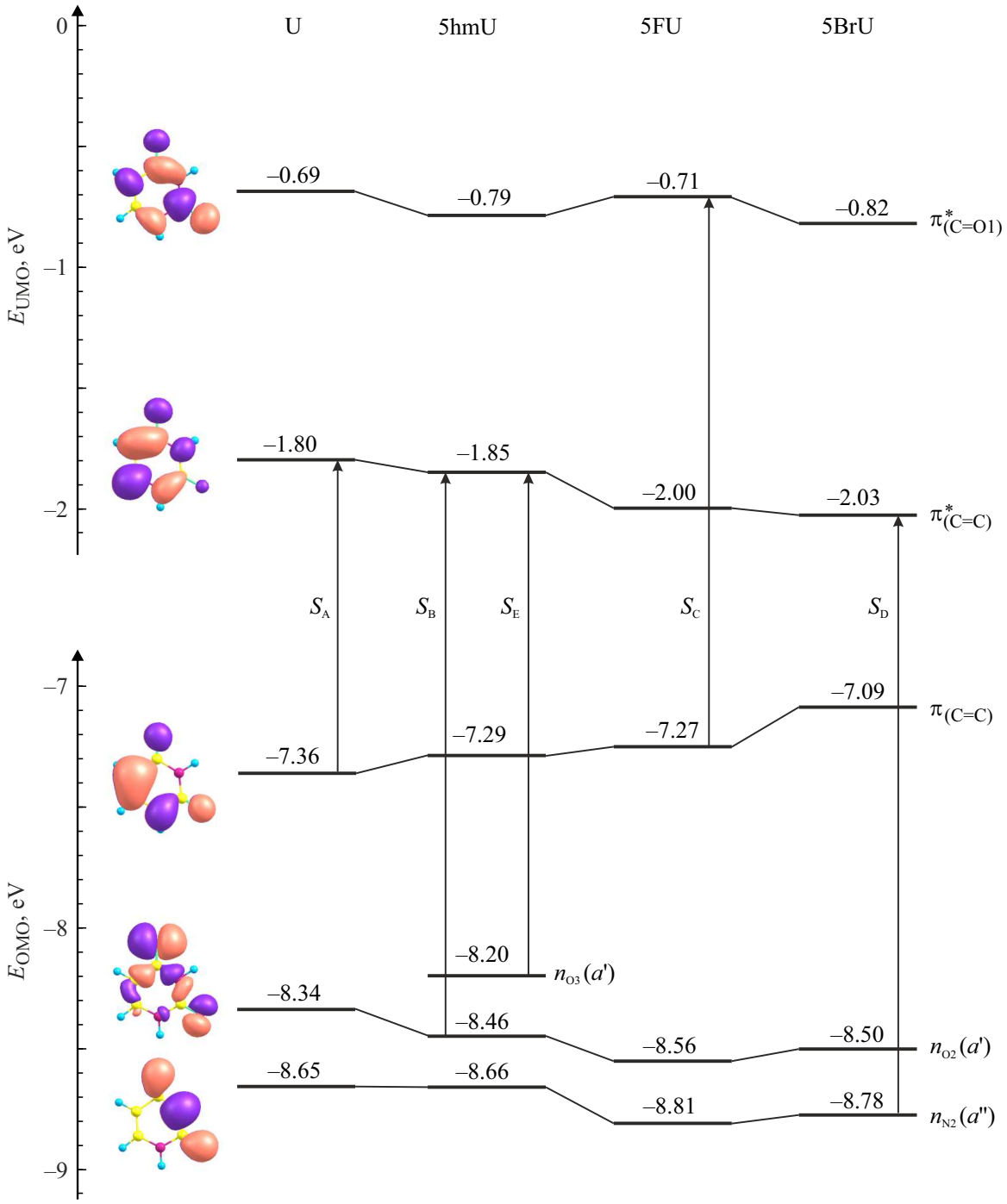


Рис. 3. Энергия некоторых высших ЗМО ($E_{ЗМО}$) и низших ВМО ($E_{ВМО}$) из расчета B3LYP/6-311+G(d,p) гидратных H-комплексов молекул U, 5hmU, 5FU и 5BrU. Вертикальными стрелками показаны пары ЗМО-ВМО, с которыми преимущественно связаны переходы в возбужденные синглетные состояния (S_A, S_B и т.д.). Вид МО приведен для молекулы U в газовой фазе.

неподеленной пары второго атома кислорода (см. обозначение атомов на рис. 2, *a*) $n_{O2}(a')$ на НВМО $\pi^*_{(C=C)}$ (рис. 3, таблица). В молекуле 5hmU среди высших ЗМО появляется дополнительная МО (по сравнению с молекулой U) — неподеленная пара атома кислорода гидроксильной группы $n_{O3}(a')$, которая взаимодействует с ЗМО $\pi_{(C=C)}$ и $n_{O2}(a')$, приводя к дестабилизации первой и стабилизации второй. Это взаимодействие, как было отмечено выше, приводит к наблюдаемому батохромному сдвигу первой полосы в спектре 5hmU по сравнению со спектром U. С другой стороны, вследствие этого взаимодействия, согласно данным расчета, вторым возбужденным состоянием в молекуле 5hmU становится состояние S_E $(n_{O3}(a') \rightarrow \pi^*_{(C=C)})$, а не S_B

($n_{O2}(a') \to \pi^*_{(C=C)}$), как в молекуле U. При этом переход в состояние S_B смещается в область больших энергий (рис. 1, *b*, таблица).

Вторая полоса поглощения в исследуемых соединениях формируется в основном двумя интенсивными электронными переходами в состояния S_C ($\pi_{(C=C)} \to \pi^*_{(C=O1)}$) и S_D ($n_{N2}(a'') \to \pi^*_{(C=C)}$). Первый из них является более интенсивным и в большей степени определяет положение максимума второй полосы (рис. 1, *b*). Этот переход преимущественно происходит с ВЗМО $\pi_{(C=C)}$ на π-ВМО C=O1-связи ($\pi^*_{(C=O1)}$). В 5hmU наблюдается батохромный сдвиг этой полосы от 6.12 до 6.00 eV (рис. 1), что обусловлено уменьшением энергетической щели между ЗМО $\pi_{(C=C)}$ и ВМО $\pi^*_{(C=O1)}$ вследствие дестаблилизации $\pi_{(C=C)}$ при ее взаимодействии с ЗМО $n_{O3}(a')$ и стабилизации ВМО $\pi^*_{(C=O1)}$ под действием индуктивного эффекта гидроксиметильной группы (рис. 3). В спектре поглощения 5FU наблюдается смещение этой полосы в сторону больших энергий до 6.10 eV (по сравнению с 5hmU), а в спектре 5BrU вторая полоса вновь смещается в красную область до 5.95 eV (рис. 1, таблица).

Расчет водородных комплексов исследуемых соединений воспроизводит экспериментальные сдвиги второй полосы поглощения в рассматриваемом ряду соединений (рис. 1, *b*). Также этим сдвигам полос соответствует изменение энергетической щели $\pi_{(C=C)} \to \pi^*_{(C=O1)}$ в этом ряду: в 5FU наблюдается увеличение этой щели, а в 5BrU — ее уменьшение по сравнению с 5hmU (рис. 3), что соответствует гипсохромному сдвигу полосы в спектре поглощения 5FU и батохромному в 5BrU.

В случае однополюсного приближения (предполагается, что переход $i \to a$ не смешивается с другими переходами) энергия синглетного перехода в методе TDDFT будет равна [38,39]

$$E(S)^{SPA} = \varepsilon_a - \varepsilon_i + \int\int \varphi_i^*(\vec{r})\varphi_a(\vec{r}) \times \left[\frac{2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + (f_{XC}^{\uparrow\uparrow} - f_{XC}^{\uparrow\downarrow})\right]\varphi_i(\vec{r}')\varphi_a^*(\vec{r}')d\vec{r}'d\vec{r}, \quad (1)$$

где ε_a и ε_i — энергии ВМО и ЗМО, φ — одноэлектронная волновая функция, $f_{XC}^{\uparrow\uparrow}$ и $f_{XC}^{\uparrow\downarrow}$ — ядра обменного и корреляционного интегралов, а $f_H = \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$ — ядро кулоновского интеграла.

Если изменения этих интегралов в ряду соединений будут невелики по сравнению с величиной энергетической щели, то будет наблюдаться корреляция энергии синглетного перехода с величиной энергетической щели между парой ЗМО-ВМО, вносящей преимущественный вклад в этот переход. Согласно (1), эти интегралы будут близки в ряду соединений, если будут схожи соответствующие одноэлектронные волновые функции (МО) в этом ряду соединений. Такому условию удовлетворяют рассматриваемые в настоящей работе π-МО в исследуемом ряду соединений: U, 5hmU, 5FU и 5BrU. Вычисленный коэффициент корреляции Пирсона для энергии первой полосы в этом ряду и энергетической щели между ЗМО $\pi_{(C=C)}$ и ВМО $\pi^*_{(C=C)}$ составляет $R = 0.9857$ при среднеквадратичном отклонении $SD = 0.044$ eV, а для энергии второй полосы и энергетической щели $\pi_{(C=C)} \to \pi^*_{(C=O1)} - R = 0.9246$ и $SD = 0.079$ eV. Одной из причин более низкого значения коэффициента корреляции для второй полосы является то, что энергия максимума полосы может несколько не совпадать с энергией максимума рассматриваемого электронного перехода, поскольку вторая полоса формируется двумя интенсивными электронными переходами. Особенно это относиться к U и 5FU, где, согласно расчетным данным, интенсивность второго перехода в возбужденное состояние SD только примерно в 2 раза ниже, чем в состояние S_C (рис. 1, *b*).

Выводы

Получены спектры поглощения в нейтральном водном растворе 5hmU, а также U, 5FU и 5BrU. Смоделирована структура водородных комплексов молекул исследуемых соединений с молекулами воды, состоящая для молекулы 5hmU из 7 молекул воды и из 6 молекул воды для U, 5FU и 5BrU. Полученная структура H-комплекса 5hmU соответствует тому факту, что ДНК, содержащая 5hmU вместо тимина, становится более гидрофильной.

Показано, что расчеты электронных спектров смоделированных H-комплексов исследуемых соединений методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) с применением модели PCM хорошо воспроизводят их спектры поглощения в нейтральном водном растворе, а также наблюдаемые экспериментальные сдвиги полос в ряду исследуемых соединений. В рассматриваемом ряду соединений обнаружена линейная зависимость энергий электронных переходов, полученных из спектров поглощения, от величин энергетической щели между соответствующими занятой и вакантной молекулярными орбиталями рассчитанных водородных комплексов. Для энергии первой полосы и энергетической щели между ЗМО $\pi_{(C=C)}$ и ВМО $\pi^*_{(C=C)}$ коэффициент линейной корреляции Пирсона составляет $R = 0.9857$ при среднеквадратичном отклонении $SD = 0.044$ eV, а для энергии второй полосы и энергетической щели $\pi_{(C=C)} \to \pi^*_{(C=O1)} - R = 0.9246$, $SD = 0.079$ eV.

Благодарности

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования „Спектр“ ИФМК УФИЦ РАН. Авторы также благодарят Центр коллективного пользования „Химия“ УфИХ УФИЦ РАН за предоставленную возможность использования суперкомпьютера для проведения квантово-химических расчетов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 125020601570-5.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] T.S. Lawrence, M.A. Davis, J. Maybaum, P.L. Stetson, W.D. Ensminger. Radiat. Res., **123** (2), 192 (1990). DOI: 10.2307/3577544
[2] P.W. McLaughlin, W.R. Mancini, P.L. Stetson, H.S. Greenberg, N. Nguyen, H. Seabury, D.B Heidorn, T.S. Lawrence. Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys., **26** (4), 637 (1993). DOI: 10.1016/0360-3016(93)90281-Y
[3] N.E. Geacintov, S. Broyde. *The chemical biology of DNA damage* (Wiley VCH, Weinheim, 2010), p. 7–12. DOI: 10.1002/9783527630110
[4] D. Gackowski, M. Gawronski, C. Kerr, T. Radivoyevitch, E. Zarakowska, M. Starczak, A. Abakir, A. Ruzov, J.P. Maciejewski, R. Olinski. Haematologica, **105** (5), e213 (2020). DOI: 10.3324/haematol.2019.224030
[5] M. Janoušková, Z. Vaníková, F. Nici, S. Boháčová, D. Vítovská, H. Šanderová, M. Hocek, L. Krásný. Chem. Commun., **53** (99), 13253 (2017). DOI: 10.1039/C7CC08053K
[6] S. Carson, J. Wilson, A. Aksimentiev, P.R. Weigele, M. Wanunu. Nucleic Acids Res., **44** (5), 2085 (2016). DOI: 10.1093/nar/gkv1199
[7] M. Chahinian, H.B. Seba, B. Ancian. Chem. Phys. Lett., **285** (5–6), 337 (1998). DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00109-2
[8] M.-P. Gaigeot, M. Sprik. J. Phys. Chem. B, **107** (38), 10344 (2003). DOI: 10.1021/jp034788u
[9] R. Improta, V. Barone. J. Am. Chem. Soc., **126** (44), 14320 (2004). DOI: 10.1021/ja0460561
[10] Y. He, C. Wu, W. Kong. J. Phys. Chem. A, **108** (6), 943 (2004). DOI: 10.1021/jp036553o
[11] M.-P. Gaigeot, M. Sprik. J. Phys. Chem. B, **108** (22), 7458 (2004). DOI: 10.1021/jp049940m
[12] T. Gustavsson, A. Banyasz, E. Lazzarotto, D. Markovitsi, G. Scalmani, M.J. Frisch, V. Barone, R. Improta. J. Am. Chem. Soc., **128** (2), 607 (2006). DOI: 10.1021/ja056181s
[13] T. Gustavsson, N. Sarkar, E. Lazzarotto, D. Markovitsi, V. Barone, R. Improta. J. Phys. Chem. B, **110** (26), 12843 (2006). DOI: 10.1021/jp062266j
[14] M. Busker, M. Nispel, T. Haber, K. Kleinermanns, M. Etinski, T. Fleig. ChemPhysChem, **9** (11), 1570 (2008). DOI: 10.1002/cphc.200800111
[15] M. Etinski, C.M. Marian. Phys. Chem. Chem. Phys., **12** (19), 4915 (2010). DOI: 10.1039/B925677F
[16] С.Н. Цеплина, Е.Е. Цеплин. Химия высоких энергий, **55** (1), 96 (2021). DOI: 10.31857/S0023119321010137 [S.N. Tseplina, E.E. Tseplin. High Energy Chem., **55** (1), 96 (2021). DOI: 10.1134/S0018143921010136].
[17] W.Z. Lohmann. Naturforsch. C, **29** (9–10), 493 (1974). DOI: 10.1515/znc-1974-9-1007
[18] L.B. Clark, I. Tinoco. J. Am. Chem. Soc., **87** (1), 11 (1965). DOI: 10.1021/ja01079a003
[19] D. Voet, W.B. Gratzer, R.A. Cox, P. Doty. Biopolymers, **1** (3), 193 (1963). DOI: 10.1002/bip.360010302
[20] Y. Miura, Y. Yamamoto, S. Karashima, N. Orimo, A. Hara, K. Fukuoka, T. Ishiyama, T. Suzuki. J. Am. Chem. Soc., **145** (6), 3369 (2023). DOI: 10.1021/jacs.2c09803
[21] C.S. Anstöter, M. DelloStritto, M.L. Klein, S. Matsika. J. Phys. Chem. A, **125** (32), 6995 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpca.1c05288
[22] M. Kumar, G. Jaiswar, M. Afzal, M. Muddassir, A. Alarifi, A. Fatima, N. Siddiqui, R. Ayub, N.A.Y. Abduh, W.S. Saeed, S. Javed. Molecules, **28** (5), 2116 (2023). DOI: 10.3390/molecules28052116
[23] С.Н. Цеплина, Е.Е. Цеплин. Опт. и спектр., **129** (5), 599 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.05.50884.40-20 [S.N. Tseplina, E.E. Tseplin. Opt. Spectrosc., **129** (7), 737 (2021). DOI: 10.1134/S0030400X21050179].
[24] S.N. Tseplina, E.E. Tseplin. High Energy Chem., **58** (4), 369 (2024). DOI: 10.1134/S001814392470036X
[25] Е.Е. Цеплин, С.Н. Цеплина, О.Г. Хвостенко. Опт. и спектр., **125** (4), 485 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.10.46699.104-18 [E.E. Tseplin, S.N. Tseplina, O.G. Khvostenko. Opt. Spectrosc., **125** (4), 506 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18100260].
[26] E.E. Tseplin, S.N. Tseplina. Chem. Phys. Lett., **716**, 142 (2019). DOI: 10.1016/j.cplett.2018.12.038
[27] R. Improta, F. Santoro, L. Blancafort. Chem. Rev., **116** (6), 3540 (2016). DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00444
[28] A.D. Becke. J. Chem. Phys., **98** (7), 5648 (1993). DOI: 10.1063/1.464913
[29] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Phys. Rev. B, **37** (2), 785 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785
[30] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Cuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M.Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. Gaussian 09, Revision C.1, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
[31] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi. Chem. Rev., **105** (8), 2999 (2005). DOI: 10.1021/cr9904009
[32] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi. Chem. Phys., **55** (1), 117 (1981). DOI: 10.1016/0301-0104(81)85090-2
[33] G.A. Zhurko, D.A. Zhurko. Chemcraft, version 1.7 [Электронный ресурс] URL: https://www.chemcraftprog.com
[34] S. Hamad, C. Moon, C.R.A. Catlow, A.T. Hulme, S.L. Price. J. Phys. Chem. B, **110** (7), 3323 (2006). DOI: 10.1021/jp055982e
[35] C.M. Marian, F. Schneider, M. Kleinschmidt, J. Tatchen. Eur. Phys. J. D, **20**, 357 (2002). DOI: 10.1140/epjd/e2002-00158-3

[36] D.A. Estrin, L. Paglieri, G.J. Corongiu. Phys. Chem., **98** (22), 5653 (1994). DOI: 10.1021/j100073a014
[37] N. Markova, V. Enchev, I. Timtcheva. J. Phys. Chem. A, **109** (9), 1981 (2005). DOI: 10.1021/jp046132m
[38] M.E. Casida, M. Huix-Rotllant. Annu. Rev. Phys. Chem., **63**, 287 (2012). DOI: 10.1146/annurev-physchem-032511-143803
[39] M.A.L. Marques, E.K.U. Gross. Annu. Rev. Phys. Chem., **55**, 427 (2004).
DOI: 10.1146/annurev.physchem.55.091602.094449