



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال دوازدهم، شماره‌ی ۴۶
تابستان ۱۴۰۰، صفحات ۶-۱

مطالعات نظریه تابعی دانسیته بازهای پورینی آدنین و گوانین

لیلی رحیمی اهر*

گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

Email: L-rahimi-ahar@iau-ahar.ac.ir

زهرا جوانشیر

گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۲۱ بازنگری: ۱۴۰۱/۰۲/۰۵ پذیرش نهایی: ۱۴۰۱/۰۲/۱۰

چکیده

در این تحقیق، گاف انرژی HOMO-LUMO، قطبش پذیری، پارامترهای ساختاری، جرم مولکولی، سختی، نرمی، بار الکتریکی و پتانسیل الکتریکی اتم‌ها در فاز گازی بازهای پورینی آدنین و گوانین محاسبه شد. محاسبات با استفاده از نظریه تابعی دانسیته با روش B₃LYP و با مجموعه پایه 6-311G بر روی ترکیبات انجام شد. در فاز گازی، قطبش پذیری ۸۰/۴۹۵۷۲ و ۸۶/۰۶۱۲۶۴ a.u و شکاف انرژی HOMO – LUMO ۵/۳۵۶۱۵۴ و ۵/۴۴۷۵۸ eV با روش B₃LYP و با مجموعه پایه 6-311G به ترتیب برای ترکیبات آدنین و گوانین به دست آمد. مطابق محاسبات انجام شده در فاز گازی، گاف انرژی HOMO-LUMO، سختی، ممان دوقطبی و قطبش پذیری گوانین و نرمی آدنین بیشترین مقدار را دارد. با توجه به مقادیر HOMO در واکنش با الکتروفیل‌ها گوانین و با توجه به مقادیر LUMO در واکنش با هسته دوست‌ها آدنین واکنش پذیرتر است. اتم N₅ آدنین و اتم N₁ گوانین بیشترین بار منفی و اتم N₄ آدنین و اتم O₁₀ گوانین منفی‌ترین پتانسیل الکتریکی را دارند.

کلید واژه: گاف انرژی HOMO-LUMO، بازهای پورینی، آدنین، گوانین، DFT.

مقدمه

DFT/B3LYP/6-311G ترکیبات تیمین، سیتوزین و اوراسیل [۱۰] انجام شده است. محاسبات با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311G در فاز گازی انجام شده است.

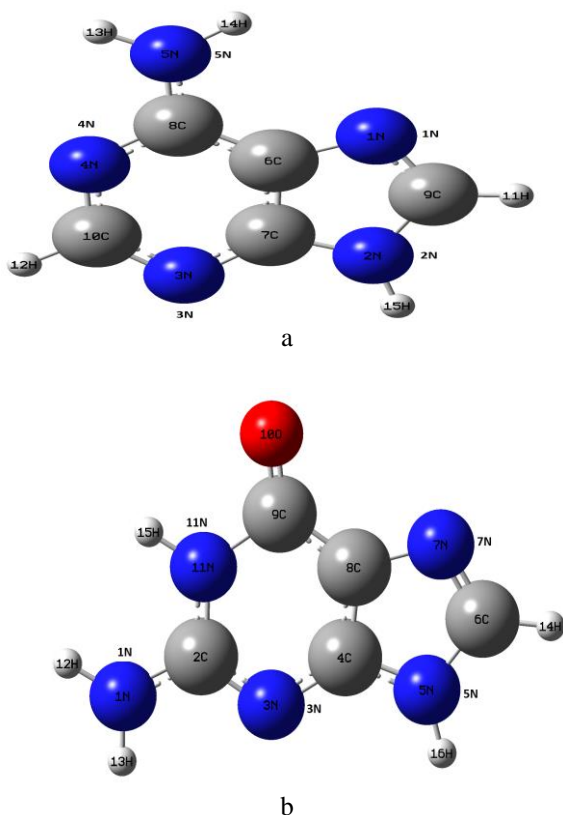
جزئیات محاسبات

محاسبات توسط نرم افزار گوسین 09W [۱۱]، با روش DFT/B3LYP [۱۲-۱۴] و با مجموعه پایه 6-311G انجام شده است.

نتایج و بحث

– ساختار مولکولی و محاسبات DFT

ساختار مولکولی بهینه شده ترکیبات آدنین و گوانین با استفاده از DFT/B3LYP/6-311G در (شکل ۱) و پارامترهای هندسی بهینه‌سازی با استفاده از DFT (نظریه تابعی دانسیته) با روش B₃LYP و با مجموعه پایه 6-311G در (جدول ۱) نشان داده شده است.



اسید داکی ریونوکلئیک (DNA) و اسید ریونوکلئیک (RNA) هر دو پلیمرهای نوکلئوتیدها هستند. یک نوکلئوتید ترکیبی از باز نیتروژن، یک قند پنج کربنی و اسید فسفریک است. نوکلئوتیدها پنج باز مختلف و دو قند متفاوت دارند. بازهای نیتروژنی به دو گونه تقسیم می‌شوند. پورین (آدنین و گوانین) متشکل از دو حلقه ترکیب شده که دو اتم نیتروژن در هر حلقه وجود دارد.

پیریمیدین (سیتوزین، تیمین و اوراسیل) متشکل از یک حلقه که دو اتم نیتروژن در ساختار حلقه است. آدنین (A)، گوانین (G) و سیتوزین (C) در هر دو مورد DNA و RNA یافت می‌شود. تیمین (T) تنها در DNA پیدا می‌شود در حالیکه اوراسیل (U) تنها در RNA وجود دارد [۱]. تنها در موارد نادر ممکن است تیمین در RNA و اوراسیل در DNA دیده شود [۲].

آدنین و گوانین دو بخش مهم تشکیل دهنده دو دئوکسی ریونوکلئیک اسید و ریونوکلئیک اسید هستند و نقش کلیدی در ذخیره سازی اطلاعات ژنتیکی و همچنین در پیوستن پروتئین دارند [۳].

DNA اطلاعات ژنتیکی را از طریق ترکیبات منحصر بفرد از چهار باز DNA رمز گذاری می‌کند: گوانین، آدنین، تیمین و سیتوزین [۴]. برخی از روش‌های آنالیز برای تعیین گوانین و آدنین [۵]، می‌توان به کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا – طیف‌سنجی جرمی [۶]، لومینسانس شیمیایی [۷]، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا زوج یون [۸]، الکتروفورز [۹] اشاره نمود.

هدف از این تحقیق محاسبات مربوط به بهینه سازی ساختار مولکولی، انرژی بهینه شده، ممان دوقطبی، قطبش پذیری، جرم مولکولی، بار الکتریکی اتم‌ها، E_{LUMO} ، E_{HOMO} ، گاف انرژی (اختلاف HOMO-LUMO)، سختی کل و نرمی، بار الکتریکی اتم‌ها و پتانسیل الکتریکی اتم‌ها در فاز گازی ترکیبات آدنین و گوانین مطالعه شده است. محاسبات

شکل ۱: ساختار مولکولی بهینه شده ترکیبات آدنین (a) و گوانین (b) با استفاده از DFT/B3LYP/6-311G

R17	R(11,15)	1.0101		
-----	----------	--------	--	--

جرم مولکولی ترکیبات آدنین و گوانین محاسبه شده در فاز گازی با مجموعه پایه 6-311G، ۱۳۵/۰۵۴۵۰ و ۱۵۱/۰۴۹۴۱ (amu) است.

ممان دو قطبی توزیع بار مولکول را نشان می‌دهد و به عنوان یک بردار در سه بعد است. بنابراین، می‌تواند به عنوان توصیفگر جهت حرکت باری در سراسر مولکول استفاده شود. جهت بردار ممان دو قطبی در مولکول بستگی به مراکز بارهای مثبت و منفی دارد [۱۵].

انرژی بهینه شده، ممان دو قطبی و قطبش پذیری آدنین و گوانین در (جدول ۲) آورده شده است. طبق محاسبات انجام شده ترتیب ممان دو قطبی، قطبش پذیری و پایداری انرژی بهینه شده (آدنین > گوانین) است.

جدول ۲- انرژی بهینه شده، ممان دو قطبی و قطبش پذیری ترکیبات آدنین و گوانین با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311G

DFT/B3LYP/6-311G روش و مجموعه پایه		
فاز گاز	آدنین	گوانین
E(RB3LYP) (a.u.)	-467.27178	-542.50618
ممان دو قطبی (Debye)	2.5226	7.2689
قطبش پذیری (a.u.)	80.49572	86.061264

- اوربیتال‌های مولکولی HOMO، LUMO، سختی کل و نرمی کل

اوربیتال HOMO بالاترین اوربیتال مولکولی حاوی الکترون تمایل دارد به عنوان دهنده الکترون باشد و از این رو

جدول ۱- پارامترهای هندسی بهینه‌سازی ترکیبات آدنین و گوانین با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311G

مقادیر طول پیوند (Å)				
روش و مجموعه پایه		DFT/B3LYP/6-311G		
	گوانین	آدنین		
R1	R(1,2)	1.3645	R(1,6)	1.4006
R2	R(1,12)	1.0021	R(1,9)	1.3248
R3	R(1,13)	1.0033	R(2,7)	1.3833
R4	R(2,3)	1.3266	R(2,9)	1.3907
R5	R(2,11)	1.3806	R(2,15)	1.0045
R6	R(3,4)	1.3666	R(3,7)	1.3506
R7	R(4,5)	1.3749	R(3,10)	1.3501
R8	R(4,8)	1.3969	R(4,8)	1.3604
R9	R(5,6)	1.3962	R(4,10)	1.3549
R10	R(5,16)	1.0044	R(5,8)	1.3539
R11	R(6,7)	1.3212	R(5,13)	1.0038
R12	R(6,14)	1.0738	R(5,14)	1.0036
R13	R(7,8)	1.3979	R(6,7)	1.4006
R14	R(8,9)	1.4305	R(6,8)	1.4081
R15	R(9,10)	1.2423	R(9,11)	1.0742
R16	R(9,11)	1.4442	R(10,12)	1.0782

ترتیب واکنش پذیری ترکیبات محاسبه شده با هسته دوست-ها با توجه به مقادیر LUMO، به این ترتیب (گوانین > آدنین) است.

مفهوم سختی در سال ۱۹۸۳ توسط پار و پیرسون [۱۹] اندازه گیری شد. سختی کل [۱۹] توسط $[\eta=(I-A)/2]$ ، پتانسیل یونیزاسیون و A، الکترون خواهی) و S (نرمی کل) [۲۰] توسط $[S=1/2\eta]$ بدست می آید.

یک مولکول سخت دارای گاف HOMO-LUMO بالا و یک مولکول نرم گاف HOMO-LUMO کم دارد [۲۱]. مطابق محاسبات انجام شده ترکیبات آدنین و گوانین میزان گاف انرژی و سختی ترکیبات مطالعه شده در فاز گازی با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311G به ترتیب، (آدنین > گوانین) تغییر می کند.

پتانسیل یونیزاسیون به انرژی HOMO مرتبط است و اوربیتال LUMO (پایین ترین اوربیتال مولکولی خالی) تمایل به گرفتن الکترون دارد و به الکترونخواهی مرتبط است [۱۶].

اختلاف انرژی بین HOMO و LUMO گاف انرژی نامیده می شود [۱۵]. گاف بین HOMO و LUMO مشخصه پایداری شیمیایی مولکولی است [۱۷].

انرژی HOMO بالاتر مربوط به مولکول واکنش پذیرتر در واکنش با الکتروفیل ها، در حالی که انرژی LUMO کم تر مربوط به واکنش های مولکولی با هسته دوست ها ضروری است [۱۸].

مطابق محاسبات انجام شده ترکیبات آدنین و گوانین در فاز گازی ترتیب واکنش پذیری ترکیبات محاسبه شده با الکتروفیل ها با توجه به مقادیر HOMO (آدنین > گوانین) و

جدول ۳- مقادیر انرژی اوربیتال های HOMO، LUMO، گاف انرژی، سختی کل و نرمی مربوط به ترکیبات آدنین و گوانین بر حسب واحد الکترون ولت

روش و مجموعه پایه	DFT/B3LYP/6-311G				
	HOMO (ev)	LUMO (ev)	گاف انرژی (ev)	$[\eta=(I-A)/2]$ (ev)	$[S=1/2\eta]$ (ev) ⁻¹
آدنین	-6.27887	-0.92271	5.356154	2.67808	138.23765
گوانین	-5.94853	-0.50095	5.44758	2.72379	135.91758

همانطور که در (جدول ۴) مشاهده می شود، در فاز گازی همه اتم های هیدروژن بار الکتریکی مثبت دارند. بیش ترین بار منفی گوانین و آدنین به طور عمده در اتم N₁ و N₅ بیش ترین بار مثبت به ترتیب در اتم C9 و H15 قرار دارد.

- بار الکتریکی اتم ها

محاسبات بار الکتریکی اتمی مولیکن نقش مهمی به عنوان بار اتم ها در ممان دوقطبی، قطبش پذیری مولکولی، ساختار الکترونی و بسیاری از خواص مربوط سیستم های مولکولی دارد [۲۲].

توزیع بار مولیکن ترکیبات محاسبه شده با استفاده از روش DFT/B3LYP در (جدول ۴) آورده شده است.

- پتانسیل الکتریکی اتم‌ها

پتانسیل الکتریکی ترکیبات آدنین و گوانین با استفاده از روش DFT/B3LYP در (جدول ۵) آورده شده است.

در فاز گازی اتم O_{10} گوانین، اتم N_4 آدنین منفی‌ترین پتانسیل الکتریکی را دارند.

جدول ۵- پتانسیل الکتریکی اتم‌ها مربوط به ترکیبات آدنین و گوانین با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311G

روش و مجموعه پایه		DFT/B3LYP/6-311G			
فاز گاز		گوانین		آدنین	
شماره	اتم	پتانسیل الکتریکی (e)	اتم	پتانسیل الکتریکی (e)	
1	N	-18.34555	N	-18.39567	
2	C	-14.62150	N	-18.32268	
3	N	-18.39350	N	-18.40276	
4	C	-14.68674	N	-18.40809	
5	N	-18.32736	N	-18.36920	
6	C	-14.70670	C	-14.73649	
7	N	-18.40842	C	-14.69074	
8	C	-14.74486	C	-14.67428	
9	C	-14.65550	C	-14.69173	
10	O	-22.41005	C	-14.70933	
11	N	-18.33045	H	-1.05188	
12	H	-0.97046	H	-1.10106	
13	H	-0.98168	H	-1.00458	
14	H	-1.06364	H	-1.00147	
15	H	-0.97293	H	-0.96512	
16	H	-0.96886			

جدول ۴- بار الکتریکی اتم‌ها مربوط به ترکیبات آدنین و گوانین با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311G

روش و مجموعه پایه		DFT/B3LYP/6-311G			
فاز گاز		گوانین		آدنین	
شماره	اتم	بار الکتریکی (e)	اتم	بار الکتریکی (e)	
1	N	-0.76809	N	-0.48343	
2	C	0.61350	N	-0.55081	
3	N	-0.57936	N	-0.52130	
4	C	0.34059	N	-0.54458	
5	N	-0.54745	N	-0.73803	
6	C	0.19564	C	-0.01098	
7	N	-0.43420	C	0.34128	
8	C	-0.05365	C	0.41383	
9	C	0.61830	C	0.22123	
10	O	-0.58608	C	0.26471	
11	N	-0.61994	H	0.20155	
12	H	0.38790	H	0.18781	
13	H	0.40675	H	0.39787	
14	H	0.19979	H	0.39932	
15	H	0.40809	H	0.42153	
16	H	0.41821			
بار کل		0.00000		0.00000	

نتیجه گیری

[۱۰] رحیمی اهر، ل.، جوانشیر، ز.، ۱۳۹۷، مطالعات نظریه تابعی دانسیته

بازهای پیریمیدینی تیمین، سیتوزین و اوراسیل. فصلنامه‌ی کاربرد

شیمی در محیط زیست، ۳۷، ۵۱-۴۵.

- [11] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., 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 and J. Cioslowski, D. J., 2009, Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [12] Parr, R.G., Yang, W., 1989, Density functional theory of atoms and molecules, Oxford, New York.
- [13] Becke, A.D., Chem, J., 1993, Phys. 98, 5648.
- [14] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., 1988, Phys. Rev. B. 37, 785.
- [15] Vinod, K.S., Periandy, S., Govindarajan, M., 2015, Spectrochim. Acta. A: Mol. Biomol. Spectrosc. 136, 808.
- [16] Rezaei-Sameti, M., Zarei, P., 2018, Adsorption. 24, 757.
- [17] Sebastian, S., Sylvestre, S., Jayabharathi, J., Ayyapan, S., Amalanathan, M., Oudayakumar, K., Herman, I.A., 2015, Spectrochim. Acta - A: Mol. Biomol. Spectrosc. 136, 1107.
- [18] Rauk, A., 2001, Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, pp. 34.
- [19] Parr, R.G., Pearson, R.G., Am, J., 1983, Chem. Soc. 105, 7512.
- [20] Liu, G.H., Parr, R.G., Am, J., 1995, Chem. Soc. 117, 3179.
- [21] Mathammal, R., Monisha, N.R., Yasaswini, S., Krishnakumar, V., 2015, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. SPECTROCHIM ACTA A, 139, 521.
- [22] Carthigayan, K., Xavier, S., Periandy, S., 2015, Spectrochim. Acta. A. 142, 350.

محاسبات مربوط به بهینه‌سازی شکل مولکولی، بدست آوردن انرژی مینیمم، جرم مولکولی، ممان دوقطبی، قطبش پذیری، بار الکتریکی اتم‌ها، پتانسیل الکتریکی اتم‌ها، E_{LUMO} ، E_{HOMO} ، گاف انرژی، سختی کل، نرمی آدین و گوانین در فاز گازی انجام شده است.

محاسبات با روش DFT/B3LYP و با مجموعه پایه 6-311G انجام شده است.

مطابق محاسبات انجام شده ترکیبات آدین و گوانین در فاز گازی، تغییرات میزان گاف انرژی و سختی، قطبش پذیری، ممان دوقطبی، ترتیب واکنش پذیری ترکیبات محاسبه شده با الکتروفیل‌ها با توجه به مقادیر HOMO به ترتیب (آدین > گوانین) و ترتیب واکنش پذیری ترکیبات محاسبه شده با هسته دوست‌ها با توجه به مقادیر LUMO، نرمی به ترتیب (گوانین > آدین) است.

بیشترین بار منفی گوانین و آدین به ترتیب به طور عمده در اتم N_1 و N_5 بیشترین بار مثبت به ترتیب در اتم C_9 و H_{15} قرار دارد. اتم N_4 آدین و اتم O_{10} گوانین منفی‌ترین پتانسیل الکتریکی را دارند.

منابع

- [۱] تی‌مور، ج.، اچ لانگلی، ر.، ترجمه یعقوبی، ه.، عسگرپور، د.، آصف، ع.، مولا جواد، ن.، ۱۳۹۲، بیوشیمی به زبان ساده، انتشارات اطمینان.
- [۲] ال لنینگر، آ.، ال. نلسون، د.، ام. کاکس، م.، ترجمه محمدی، ر.، ۱۳۸۹، اصول بیوشیمی لنینجر، ویرایش پنجم، جلد اول، ناشر آیتز.
- [3] Thangaraj, R., Nelliappan, S., Sudhakaran, R., Kumar, A.S., 2014, Electrochim. Acta. 123, 485.
- [4] Ng, K.L., Khor, S.M., 2017, Anal. chem. 89, 10004.
- [5] Ortolani, T.S., Pereira, T.S., Assumpção, M.H.M.T., Vicentini, F.C., G.G. de Oliveira and Janegitz, B.C., 2019, Electrochim. Acta. 298, 893.
- [6] Stentoft, C., Vestergaard, M., Løvendahl, P., Kristensen, N. B., Moorby, J. M., Jensen, S. K., Chromatogr, J., 2014, A. 1356, 197.
- [7] Kai, M., Ohkura, Y., Yonekura, S., Iwasaki, M., Chim, Anal., 1994, Acta. 287, 75.
- [8] del Moral, P.G., Arín, M.J., Resines, J.A., Díez, M.T., Chromatogr, J., 2005, B. 826, 257.
- [9] Jang, Y.-C., Jha, S.K., Chand, R., Islam, K., Kim, Y.-S., 2011, Electrophoresis. 32, 913.