

UNIVERSITETI I PRISHTINËS “HASAN PRISHTINA”

FSHMN - DEPARTAMENTI I KIMISË

PROGRAMI: KIMI ANALITIKE DHE MJEDISORE



Punim diplome MASTER

**Studimi teorik (DFT dhe Monte Carlo) i adsorbimit të
agjentëve nervorë: Tabun, Sarin, VX dhe Novichok A-234 në
sipërfaqen e Nanokonëve të karbonit**

Kandidatja:

Majlinda Haliti-Cimili

Mentori:

Prof. Dr. Avni Berisha

Prishtinë, Shtator 2023

ABSTRAKT

Agjentët nervorë konsiderohen si komponimet më të rëndësishme në grupin e organofosfateve. Këto komponime janë pjesë përbërëse e armëve kimike (CW). Në bazë të vetive të tyre, janë shumë toksike edhe paraqesin rrezik për popullsinë civile, siç është evidente nga sulmet terroriste në Iran dhe Japoni, ku kanë shkaktuar vdekjen e mijërave individëve dhe helmim të rëndë tek mijëra të tjerë. Pas dëmeve të shkaktuara dhe studimit se sa toksik janë, tashmë është e nënshkruar Konventa Amerikane e cila ndalon mbajtjen e rezervave dhe përdorimin e tyre.

Roli i të gjithë agjentëve nervorë është inhibimi i funksionit të acetilkolinesterazës. Puna kryesore e neurotransmetuesit acetilkolinë është të bartë sinjalin nga qelizat nervore në qelizat e muskujve. Kur një qelizë nervore motorike merr sinjalin e duhur nga sistemi nervor, ajo lëshon acetilkolinën në sinapset e saj me qelizat e muskujve. Pasi që sinjali të kalojë, neurotransmetuesi duhet të zbërthehet në mënyrë që të krijohen neurotransmetues të rinjë për sinjalet e ardhshme. Zbërthimi i acetilkolinës së vjetër i takon enzimit acetilkolinsteraz, i cili gjendet në sinapsin mes qelizave nervore dhe muskulore dhe menjëherë pasi të jepet sinjali e zbërthen acetilkolinën në dy pjesët e saj, acid acetik dhe kolinë. Acetilkolinesteraza ka një nga ritmet më të shpejta të reagimit krahasim me çdo enzimë tjetër në trupin tonë, duke shpërbërë secilën molekulë në rreth 80 mikrosekonda.

Efekti kryesor toksik i agjentëve nervorë të cilët ndryshe njihen edhe si inhibues të acetilkolinsterazës, është bllokimi i ndarjes normale të acetilkolinës, duke shkaktuar kështu probleme në trup. Ekspozimi ndaj këtyre agjentëve nervorë, pasohet me simptoma nga më të ndryshme varësisht edhe nga sasia e helmit, mirëpo sidoqoftë mosreagimi i menjëhershëm mund të shkaktojë edhe vdekjen e personit.

Duke pasur parasysh se sa toksik është ekspozimi ndaj këtyre molekulave, hulumtimi mbi efektin e tyre, diagnozën, trajtimin dhe menjanimin e tyre ka qenë dhe mbetet një nga sfidat kryesore në kuadër të programeve dhe studimeve të ndryshme laboratorike.

Gjatë këtij punimi, kemi studiuar mundësinë e adsorbimit të disa agjentëve nervorë si Tabun (GA), sarin (GB), VX dhe Novichok A-234, në shtresat e nanokonëve të karbonit.

Nanokonët janë rrjete karboni të vendosura konceptualisht midis nanotubave të grafitit (ose grafenit) dhe fullerenit. CNC-të si nanomateriale karboni në formë konike janë nanoarkitektura unike ku mund të përdoren si adsorbues, nanosensorë, sensorë elektronik etj.

Aftësitë e adsorbimit të CNC-ve janë të një rëndësie të madhe për shkak të vetive të tyre unike strukturore dhe kimike dhe kanë potencial të madh si adsorbues për thithjen e gazeve nervore. Morfologjia në formë koni e CNC rezulton në një sipërfaqe të madhe dhe një densitet të lartë të vendeve reaktive, duke i bërë ato veçanërisht efektive në kapjen dhe imobilizimin e molekulave toksike si gazi nervor. Për më tepër, shkathtësia e CNC-ve në dizajnin e përshtatur mundëson optimizimin e performancës së tyre të përthithjes, duke rritur selektivitetin dhe afinitetin e tyre për agjentë nervorë specifike.

I gjithë studimi është bërë duke marrë për bazë metodat teorike të llogaritjes, të tilla si: simulimet Monte Carlo (MC), Dinamika Molekulare (MD) dhe Teoria Funksionale e Densitetit (DFT).

Vetitë e adsorbimit të agjentëve nervorë, tabun (GA), sarin (GB), VX dhe Novichok A-234 në nanokonët e karbonit (CNC) u analizuan në detaje, duke marrë informata në nivelin molekular. Vlera negative e energjive të adsorbimit E_{ads} e marrë në këtë studim tregon se gazet nervore absorbohen në mënyrë spontane në sipërfaqen CNC. Rezultatet e llogaritjes së DFT tregojnë se molekulat e agjentit nervor transferojnë ngarkesë në sipërfaqen e nanokonëve të karbonit (CNC) gjatë procesit të adsorbimit. Për më tepër, llogaritjet e tilla vërtetuan se pjesa e brendshme e CNC-ve ka një efikasitet më të lartë adsorbimi ndaj agjentët nervorë me rreth -10 kcal/mol krahasuar me pjesën e jashtme të CNC-ve.

Analiza e rezultateve nga simulimet MD dhe MC tregon se agjentët nervorë kanë një gjeometri të planare të adsorbimit të ndaj sipërfaqës së CNC-ve. Energjitë e adsorbimit të përcaktuara nga llogaritjet teorike tregojnë një ndërveprim më të fuqishëm midis Tabunit dhe CNC sesa midis Sarinit dhe CNC kur kemi raportin adsorbat/adsorbent 1:1 dhe ndërveprim më të fuqishëm të A-234 dhe CNC sesa mes VX dhe CNC në rasin e raportit adsorbat/adsorbent 2:10. Pra, agjentët nervorë të përfshirë në studim adsorbohen në mënyrë efikase në sipërfaqen e CNC-ve. Kjo e dhënë është e rëndësishme, sepse reflekton mundësinë praktike të përdorimit të këtij nanomateriali si adsorbent efikas i agjenteve nervorë.

Fjalët kyçe : Agjentët nervorë, Acetilkolina, Nanokonët e karbonit (CNC), Monte Carlo, DFT

**UNIVERSITY OF PRISHTINA “HASAN PRISHTINA”
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

PROGRAM: ANALYTICAL AND ENVIRONMENTAL CHEMISTRY



MASTER THESIS

**Theoretical Study (DFT and Monte Carlo) of the Adsorption
of Nerve Agents: Tabun, Sarin, VX, and Novichok A-234, on
the Surface of Carbon Nanocones**

Candidate:

Majlinda Haliti-Cimili

Supervisor:

Prof. Dr. Avni Berisha

Prishtinë, September 2023

ABSTRACT

Nerve agents are highly potent and toxic compounds within the organophosphate group, and they have been a significant concern due to their association with chemical weapons and their potential harm to civilian populations. Notably, incidents in Iran and Japan underscore their lethality, resulting in numerous fatalities and severe poisonings. To mitigate the risks, the American Convention has been signed, prohibiting the stockpiling and use of nerve agents. The primary mechanism of action for nerve agents is the inhibition of acetylcholinesterase, an enzyme responsible for breaking down the neurotransmitter acetylcholine. Acetylcholine plays a crucial role in transmitting signals from nerve cells to muscle cells. When motor nerve cells receive signals, they release acetylcholine at synapses with muscle cells. Acetylcholinesterase breaks down old acetylcholine into acetic acid and choline, allowing for the creation of new neurotransmitters. This enzymatic process is exceptionally fast, occurring within 80 microseconds. Nerve agents, also known as acetylcholinesterase inhibitors, disrupt this normal breakdown of acetylcholine, leading to various symptoms depending on the level of exposure. In severe cases, immediate non-reaction can result in death. Given the extreme toxicity of nerve agents, extensive research has been conducted to understand their effects, develop diagnostic methods, establish treatment protocols, and explore prevention strategies, making it a significant focus of laboratory programs and studies. The research herein involved investigating the adsorption of nerve agents like Tabun (GA), Sarin (GB), VX, and Novichok A-234 onto carbon nanocones (CNCs). CNCs are unique carbon nanomaterials with a conical structure. They possess exceptional adsorption capabilities due to their distinctive structural and chemical properties, making them promising candidates for capturing and immobilizing toxic molecules such as nerve agents.

The cone-shaped morphology of CNCs results in a substantial surface area and a high density of reactive sites, enhancing their effectiveness in adsorbing toxic substances. Additionally, the versatile design of CNCs allows for optimization to increase their selectivity and affinity for specific nerve agents.

The study primarily relies on theoretical calculation methods, including Monte Carlo-MC Simulation, Dynamic Simulation-MD, and Density Functional Theory-DFT. These methods were used to analyze the adsorption properties of nerve agents on CNCs, involving geometric optimization, vibrational frequency calculations, and assessments of chemical orbital energies.

The results indicate that nerve gases spontaneously adsorb onto the CNC surface, with the DFT calculations demonstrating electron donation from the nerve agent molecules to the carbon-CNC nanocones' surface. Notably, the inner part (P1) of CNCs exhibits higher adsorption energy efficiency for nerve agents compared to the outer part (P2) by about -10 kcal/mol.

Furthermore, Molecular Dynamics (MD) and Monte Carlo (MC) simulations suggest that nerve agents adopt a planar surface adsorption geometry parallel to the CNC surface. The adsorption energies obtained from theoretical calculations reveal varying levels of interaction strength, with tabun showing stronger interactions with CNC than sarin, and A-234 demonstrating stronger interactions than VX. The study concludes that all four nerve agents are primarily chemically and, in some cases, physically adsorbed onto the layers of carbon nanocones.

The research on the adsorption of nerve agents onto carbon nanocones presents promising possibilities for developing effective countermeasures against these deadly compounds. The unique structural and chemical properties of CNCs make them valuable adsorbents with potential applications in the mitigation of nerve agent-related risks.

Key words: Nerve agents, Acetylcholine, Carbon nanocones-CNC, Monte Carlo, DFT