

محاسبات شیمی کوانتومی بر پایه نظریه تابعیت چگالی

روی آفتکش کلروپیریفوس

فرزاد جواهری^۱، زهرا شریعتی نیا^۲، محمد حسن موسی زاده^۳

۱- کارشناسی ارشد، شیمی معدنی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)

۲- عضو هیات علمی دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)

۳- عضو هیات علمی دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)

چکیده

در این پژوهش محاسبات شیمی کوانتومی DFT با روش B3LYP و مجموعه پایه 31-6G(d,p) برای بررسی اثر آفتکش‌های ارگانوفسفره روی اسید آمینه سرین از طریق پیوند هیدرونی در حلال آب انجام گرفت. برهمکنش ۶ ترکیب کلروپیریفوس و مشتقات آن سبب تشکیل ۶ کمپلکس مختلف شد. انرژی پایداری این سیستم‌ها اندازه‌گیری شدند. مقادیر ممان دوقطبی نزدیک به هم و در حدود $3/6$ تا $4/7$ الکترون ولت را نشان می‌دهد. آنتالپی و انرژی آزاد گیبس همگی مثبت است که گرماگیر بودن و غیرخودبخودی بودن تشکیل این کمپلکس‌ها را نشان می‌دهد. مقدار باند گپ که از اختلاف انرژی اربیتال‌های هومو و لومو محاسبه شده است، نزدیک بهم و در حدود $5/1$ الکترون ولت است. با توجه به نزدیک بودن باند گپ اسید آمینه سرین تشکیل پیوند هیدروژنی قوی در تمامی کمپلکس‌ها محتمل است. توصیف‌گرهای کوانتوم مکانیکی کمپلکس‌های کلروپیریفوس محاسبه و بررسی شد و در تعیین بهترین کمپلکس‌ها مورد استفاده قرار گرفت. طول و زوایای پیوند ترکیبات قبل و بعد از تشکیل کمپلکس محاسبه و مقایسه گردید و تغییر زوایا و فرم کلی ساختارها جداگانه بررسی شد. در داده‌های QTAİM در تمام کمپلکس‌ها پیوند های $S1...H-O$ ماهیت الکترواستاتیکی داشتند. همچنین پیوند هیدروژنی درون ملکولی در اسید آمینه سرین $O...H-O$ ماهیت الکترواستاتیکی دارد. پیوند های $C-H$ و $N-H$ و $P-O$ و $C-N$ ماهیت کووالانسی دارند.

کلمات کلیدی:

محاسبات شیمی کوانتومی، ارگانو فسفره، آفتکش، نظریه تابعیت چگالی،

پیوند هیدروژنی، کلروپیریفوس

۱- مقدمه

آفت کش ها ترکیبات شیمیایی هستند که بر علیه آفات در کشاورزی و نیز بر علیه ناقلین بیماریهای انسانی و حیوانی در بهداشت عمومی مصرف می شوند. کلروپیریفوس یک ترکیب ارگانوفسفره هست که برای دفع آفات کشاورزی بطور وسیع مورد استفاده قرار گرفته اند. کلروپیریفوس در سال ۱۹۶۵ در کمپانی داو آمریکا ثبت و وارد چرخه مصرف گردید. درجه سمیت کلرو پیریفوس 430 mg/kg تعیین شده و قرار گرفتن در معرض این مواد شیمیایی بصورت مستمر توصیه نمی شود. مکانیسم اثر ارگانوفسفره ها اغلب مشترک بوده و با بلاک کردن آنزیم کولین استراز در بدن باعث التهاب و تحریکات شدید و غیر قابل کنترل عصبی- ماهیچه ای میشود [۱]. ارگانو فسفات نام عمومی استرهای فسفریک اسید است. بطور کلی این سموم دارای فرمول کلی زیر می باشند: ۱. اتم مرکزی فسفر متصل به اتم اکسیژن با دو پیوند. ۲. دو گروه چربی دوست مانند الکله. ۳. یک گروه جدا شونده مانند هالوژن ها. همچنین بعضی از ارگانوفسفره ها دارای پیوند اکسیژن- فسفر هستند که به طور معمول در فرمول حشره کش های معمولی پیدا نمی شود. این پیوند پایداری بیشتری به ترکیب داده و سمیت آنها را به شدت افزایش می دهند. آنزیم کولین استراز ماده ای بنام استیل کولین را در محل سیناپس عصب از طریق هیدرولیز آزاد می کند. انبساط و انقباض مردمک چشم و ریه ها و غیره از آن جمله اند. برای درمان مسمومیت های ناشی از سم پاشی کلروپیریفوس و دیازینون از سولفات آتروپین استفاده می شود [۲]. سرین (Ser) یکی از اسید آمینه هایی است که در ساختار پروتئین ها بکار می رود و از جمله اسید آمینه ای الکل دار و دارای گروه OH^- است. سرین پروتئازها گروهی از آنزیم ها هستند که پروتئین ها را در محل اسید آمینه سرین تجزیه می کند [۳].

در سالهای اخیر بدلیل هزینه های سنگین پروژه های تحقیقاتی (شامل پرسنل مجرب دستگاههای آزمایشگاهی و مواد شیمیایی و زمان بعضا طولانی) استفاده از روش محاسباتی مورد توجه قرار گرفته است. اطلاعات ارائه شده در شیمی محاسباتی از صحت و دقت بالایی برخوردار است. در شیمی محاسباتی به کمک کامپیوتر و نرم افزار اطلاعات لازم توسط

اپراتور به نرم افزار معرفی شده و پس از محاسبات توسط کامپیوتر اطلاعات خروجی ارائه میگردد. این داده ها مبنای تجزیه و تحلیل شیمیدانان قرار گرفته و در ارائه تفسیرهای نزدیک به یقین در مورد واکنشهای تجربی بسیار موثر واقع شده است [۴].

نظریه تابعیت چگالی (DFT) براساس قضیه ای است که هوهنبرگ و کوهن به اثبات رساندند. برپایه این نظریه خواص پایه یک سیستم شامل انرژی آن سیستم به صورت تابعی از احتمال الکترون بیان می شود [۵]. در روش DFT کوششی برای حل معادله شرودینگر و به دست آوردن تابع موج الکترونی صورت نمی گیرد. محاسبه انرژی از روی دانسیته الکترونی یا چگونگی یافتن دانسیته الکترونی بدون پیدا نمودن تابع موج الکترونی میسر می شود [۶،۷].

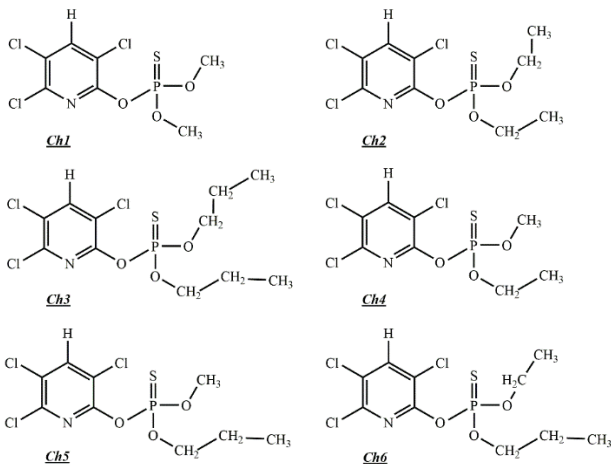
والتر کوهن در شناساندن نظریه تابعیت چگالی تلاشهای فراوانی نمود و بر اساس آن جان پاپل نرم افزار Gaussian را برای محاسبات در علم شیمی معرفی کرد. در این پژوهش با استفاده از نرم افزار گوسین، محاسبات شیمی کوانتومی در جهت تاثیر سموم ارگانوفسفره کلروپیریفوس و مشتقات آن بروی آنزیم سرین مورد بررسی قرار گرفته است [۸].

۲- روش های محاسباتی

تمام محاسبات کوانتومی انجام شده در این کار که در مطالعات ساختاری ذکر خواهند شد، با به کار گیری نظریه تابعی چگالی DFT انجام پذیرفته است. بدین منظور با استفاده از نرم افزار گوس ویو [۶] ساختار تاتومرها و صورتبندی های ترکیبات مختلف طراحی شده و سپس به کمک نرم افزار گوسین [۷] در سطوح مختلف نظری بهینه و پایدارترین تاتومر مولکول مشخص شده است. در این پروژه محاسبات DFT با روش B3LYP و مجموعه پایه استاندارد 6-31G(d,p) برای اثر سموم کلروپیریفوس و مشتقات آن (Ch 1-Ch 6) بر روی اسید آمینه سرین از طریق پیوند هیدروژنی در حلال آب انجام شد. نماد B3 به مفهوم استفاده از تابع تبادل الکترونی سه پارامتری بک [۹] و LYP نشان دهنده بکار گرفتن تابع همبستگی الکترونی لی، یانگ و پار [۱۰] می باشد.

۳- بحث و نتیجه

ترکیبات مورد مطالعه در این پروژه، مشتقات مختلف سم کلروپیریفوس (Ch1-Ch6) و کمپلکس‌های آن‌ها با اسیدآمینة سرین (Ch-ser1 - Ch-ser6) می‌باشد. ساختارهای مورد مطالعه مشتقات سموم کلروپیریفوس در شکل ۱ نشان داده شده‌است.



شکل (۱) ساختار مشتقات سموم کلروپیریفوس

۴- ممان دوقطبی و انرژی‌های پایداری

اندازه‌گیری ممان دوقطبی مشتقات کلروپیریفوس در حلال آب با روش b3ly/6-31G(d) انجام شد. مقادیر بدست آمده ۳/۶ تا ۴/۳ دبای است. ممان دوقطبی آنزیم سرین ۴/۷ دبای است. با توجه به نتایج مشاهده شده در جدول ۱ ترتیب ممان دوقطبی ترکیبات و انرژی پایداری کمپلکس‌های کلروپیریفوس نشان داده شده‌است.

$$(\mu): \quad \text{Ch5} > \text{Ch3} > \text{Ch6} > \text{Ch2} > \text{Ch4} > \text{Ch1}$$

$$(\mu): \quad \text{Ch-ser2} > \text{Ch-ser6} > \text{Ch-ser5} > \text{Ch-ser3} > \text{Ch-ser1} > \text{Ch-ser4}$$

$$(\Delta E): \quad \text{Ch-ser1} > \text{Ch-ser5} > \text{Ch-ser4} > \text{Ch-ser3} > \text{Ch-ser2} > \text{Ch-ser6}$$

نتایج نشان داد قطبیت کمپلکس شماره ۳ و ۵ از بقیه بیشتر بود. ممان دوقطبی مشتقات کلروپیریفوس و کمپلکس‌های آن با اسید آمینه سرین نشان می‌دهد که ممان دوقطبی‌ها به هم نزدیک می‌باشند. ممان دوقطبی کمپلکس شماره ۴ بیشترین کاهش را نسبت به مشتق مجزای آن داشته است. در کمپلکس‌های کلروپیریفوس بیشترین مقدار انرژی پایداری مربوط به کمپلکس شماره ۱ و ۵ است و کمترین مقدار مربوط به کمپلکس‌های شماره ۲ و ۶ است. نتایج نشان داد قطبیت کمپلکس شماره ۳ و ۵ از بقیه بیشتر بود. ممان دوقطبی مشتقات کلروپیریفوس و کمپلکس‌های آن با اسید آمینه سرین نشان می‌دهد که ممان دوقطبی‌ها به هم نزدیک می‌باشند. ممان دوقطبی کمپلکس شماره ۴ بیشترین کاهش را نسبت به مشتق مجزای آن داشته است. در کمپلکس‌های کلروپیریفوس بیشترین مقدار انرژی پایداری مربوط به کمپلکس شماره ۱ و ۵ است و کمترین مقدار مربوط به کمپلکس‌های شماره ۲ و ۶ است. داده‌های ترمو دینامیکی:

با توجه به نتایج حاصل از محاسبات، مقادیر ΔS و ΔH و ΔG کمپلکس‌های کلروپیریفوس از یک روند مشخصی پیروی میکنند. مقادیر ΔG در محدوده $9/14 - 11/16$ kcal/mol است. مقادیر ΔH در محدوده $1/04 - 1/16$ kcal/mol و مقادیر ΔS در محدوده $-0/27$ kcal/k است (جدول ۱). نتایج بررسی داده‌های ترمودینامیکی نشان‌دهنده گرماگیر و غیرخودبخودی بودن فرایند تشکیل تمام کمپلکس‌ها است.

۵- داده‌های ترمودینامیکی

با توجه به نتایج حاصل از محاسبات، مقادیر ΔS و ΔH و ΔG کمپلکس‌های کلروپیریفوس از یک روند مشخصی پیروی میکنند. مقادیر ΔG در محدوده $9/14 - 11/16$ kcal/mol است. مقادیر ΔH در محدوده $1/04 - 1/16$ kcal/mol و مقادیر ΔS در محدوده $-0/27$ kcal/k است (جدول ۱). نتایج بررسی داده‌های ترمودینامیکی نشان‌دهنده گرماگیر و غیرخودبخودی بودن فرایند تشکیل تمام کمپلکس‌ها است. برای استخراج ژنوم تک یاخته از بافت‌های انتخابی با استفاده از کیت به ترتیب زیر عمل می‌کنیم:

(ΔS): Ch-ser1 > Ch-ser5 > Ch-ser4 > Ch-ser3 > Ch-ser6 > Ch-ser2

آنالیز NBO و باند گپ (EG):

باند گپ اختلاف بین HOMO و LUMO معیاری از هدایت الکترون است. با توجه به جدول ۱ باند گپ مشتقات کلروپیریفوس بسیار نزدیک به هم و در حدود ۵/۳ الکترون ولت است. باند گپ آنزیم سرین ۶/۵ الکترون است و به ترتیب زیر می‌باشند. باند گپ کمپلکسهای کلروپیریفوس همانند مشتقات کلروپیریفوس مقادیر باند گپ بسیار به هم نزدیک است اما در حدود ۰/۲ کاهش را نشان می‌دهد. بیشترین کاهش باند گپ در کمپلکس شماره ۴ کلروپیریفوس مشاهده شده است. با توجه به نزدیک بودن باند گپ اسید آمینه سرین تشکیل پیوند هیدروژنی قوی در تمامی کمپلکس‌ها محتمل است.

(باند گپ): $\text{Ch4} > \text{Ch2} > \text{Ch5} > \text{Ch3} > \text{Ch6} = \text{Ch1}$

(باند گپ): $\text{Ch-ser1} > \text{Ch-ser3} > \text{Ch-ser6} > \text{Ch-ser2} > \text{Ch-ser5} > \text{Ch-ser4}$

جدول ۱) پارامترهای محاسبه شده μ , ΔE , ΔG , ΔH , ΔS , E_g و باندگپ مشتقات

کلروپیریفوس و کمپلکس‌های آن با سرین

ITEM		μ (debye)	ΔE (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS (kcal/k)	E_g (hartree)	Band Gaps (ev)
ser		4/6666					-0/2390	-
Ch 1	m-	3/6119					-0/1944	6/5026
Ch 2	m-	3/9045					-0/1946	-
Ch 3	e-	4/3453					-0/1945	5/2906
Ch 4	e-	3/8862					-0/1949	-
Ch 5	p-	4/3673					-0/1945	5/2957
Ch 6	p-	3/9344					-0/1944	-
Ch-ser 1	m-	3/6111	- 0/9625	11/6025	1/1646	-0/03505	-0/1874	5/2916
Ch-ser 2	m-	4/7896	1/062	9/1417	1/0360	-0/02722	-0/1872	-
Ch-ser 3	e-	3/817	- 1/22	10/3023	1/0530	-0/03104	-0/1873	5/0982
Ch-ser 4	p-	3/3512	- 1/068	10/7560	1/1070	-0/03238	-0/1865	-
Ch-ser 5	e-	3/8858	- 1/14	10/8181	1/0630	-0/03274	-0/1870	5/0946
Ch-ser 6	p-	3/9889	- 1/085	9/5192	1/0956	-0/03104	-0/1873	-
								5/0965
								-
								5/0756
								-
								5/0887
								-
								5/0963

۶- توصیف گر های کوانتوم مکانیکی:

توصیف گر های کوانتوم مکانیکی کمپلکس های کلروپیریفوس (انرژی یونش، الکترونخواهی، الکترون گاتیوی، سختی، پتانسیل یونش و الکتروفیلیسیته) محاسبه و بررسی شد و در تعیین بهترین کمپلکس ها مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده از محاسبات انرژی یونش در حلال آب با روش b3ly/6-31G(d) مقادیر انرژی یونش (I) مشتقات کلروپیریفوس بسیار نزدیک به هم و در حدود $6/9 \text{ eV}$ را نشان میدهد. از طرفی مقادیر انرژی یونش برای کمپلکس های کلروپیریفوس در حدود $0/2 \text{ eV}$ نسبت به مشتقات کلروپیریفوس کاهش دارد. همچنین داده های الکترون خواهی (A) برای مشتقات کلروپیریفوس در حدود $1/6 \text{ eV}$ و برای کمپلکس های کلروپیریفوس در حدود $1/6 \text{ eV}$ را نشان میدهد. مقادیر پتانسیل شیمیایی (μ) برای مشتقات کلروپیریفوس بسیار نزدیک بهم و در حدود $4/3 \text{ eV}$ - را نشان میدهد. پتانسیل شیمیایی آنزیم سرین $3/4 \text{ eV}$ - است. از طرفی مقادیر پتانسیل شیمیایی کمپلکس های کلروپیریفوس بسیار نزدیک بهم و در حدود $4/18 \text{ eV}$ - را نشان میدهد که حدود $0/12 \text{ eV}$ نسبت به مشتقات کلروپیریفوس کاهش دارد. مقادیر الکترون گاتیوی (χ) محاسبه شده مشتقات کلروپیریفوس در حدود $4/3 \text{ eV}$ و برای کمپلکس های کلروپیریفوس در حدود $4/18 \text{ eV}$ می باشد. مقادیر سختی (η) (نصف تفاضل انرژی یونش و الکترونخواهی) مشتقات کلروپیریفوس در حدود $2/65 \text{ eV}$ و برای کمپلکس های کلروپیریفوس در حدود $2/55 \text{ eV}$ محاسبه شد. مقادیر الکتروفیلیسیته محاسبه شده برای مشتقات کلروپیریفوس بسیار نزدیک بهم و در حدود $3/46 \text{ eV}$ و برای کمپلکس های کلروپیریفوس در محدوده $3/42 \text{ eV}$ تا $3/47 \text{ eV}$ را نشان میدهد. نتایج در جدول ۲ گردآوری شده است. به طور کلی در بررسی داده های توصیف گر کوانتوم مکانیکی کمپلکس شماره ۴ کلروپیریفوس شرایط مطلوب تری دارد. روند تغییرات توصیف گر های کوانتوم مکانیکی به صورت زیر است:

- (I): Ch-ser4 > Ch-ser2 > Ch-ser1 > Ch-ser3=Ch-ser5 > Ch-ser6
 (A): Ch-ser4 > Ch-ser2 > Ch-ser5 > Ch-ser3 = Ch-ser6 > Ch-ser1
 (μ): Ch-ser1 > Ch-ser3 = Ch-ser6 > Ch-ser5 > Ch-ser2 > Ch-ser4
 (χ): Ch-ser4 > Ch-ser2 > Ch-ser5 > Ch-ser3 = Ch-ser6 > Ch-ser1

(η): Ch-ser1 > Ch-ser3 = Ch-ser6 > Ch-ser2 > Ch-ser5 > Ch-ser4

(ω): Ch-ser4 > Ch-ser2 > Ch-ser5 > Ch-ser6 > Ch-ser3 > Ch-ser1

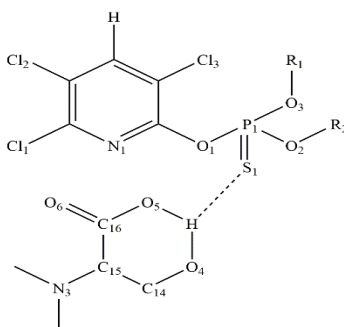
جدول ۲) توصیف گرهای کوانتوم مکانیکی کلروپیریفوس، کمپلکس کلروپیریفوس - سرین و مشتقات آن

ITEM		$I (ev)$	$A (ev)$	$\mu (ev)$	$X (ev)$	$\eta (ev)$	$\omega (ev)$
ser		6/6849	0/1823	- 3/4336	3/4336	3/2513	1/8131
Ch 1	m-m	6/9263	1/6357	- 4/2810	4/2810	2/6453	3/4641
Ch 2	e-e	6/9325	1/6368	- 4/2847	4/2847	2/6478	3/4666
Ch 3	p-p	6/9249	1/6332	- 4/2786	4/2784	2/6458	3/4596
Ch 4	m-e	6/9480	1/6450	- 4/2965	4/2965	2/6515	3/4810
Ch 5	m-p	6/9314	1/6384	- 4/2849	4/2849	2/6465	3/4688
Ch 6	e-p	6/9246	1/6335	- 4/2791	4/2791	2/6455	3/4606
Ch-ser1	m-m	6/7238	1.6256	- 4/1747	4/1747	2/5491	3/4185
Ch-ser2	e-e	6/7331	1/6384	- 4/1858	4/1858	2/5474	3/4390
Ch-ser3	p-p	6/7256	1/6295	- 4/1776	4/1776	2/5481	3/4246

Ch-ser4	m-e	6/7358	1/6602	4/1980	4/1980	2/5378	3/4721
Ch-ser5	m-p	6/7256	1/6373	4/1816	4/1816	2/5442	3/4364
Ch-ser6	e-p	6/7265	1/6303	4/1784	4/1784	2/5481	3/4259

۷- محاسبات طول و زوایای پیوند:

طول و زوایای پیوند ترکیبات قبل و بعد از تشکیل کمپلکس محاسبه و مقایسه گردید و تغییر زوایا و فرم کلی ساختارها جداگانه بررسی شد. در محیط آب با روش b3ly/6-31G(d) برای کمپلکس های کلروپیریفوس دو پیوند الکترواستاتیک مهم O5...H-O4 و S...H-O4 مشاهده می شود. رسم و شماره گذاری اتمها در این کمپلکسها در شکل ۲ ارائه شده است. نتایج مربوط به طول و زوایای پیوندها در جداول ۳ و ۴ گردآوری شده است.



شکل ۲) ساختار و شماره گذاری اتمها در کمپلکس های کلروپیریفوس-سرين (Ch-ser)

(1-6)

جدول ۳) پارامترهای ساختاری مشتقات کلروپیرفوس و آمینواسید سرین

طول پیوند (Å)	Ch 1	Ch 2	Ch 3	Ch 4	Ch 5	Ch 6	ser
O5...H-O4	3.61	2.97	2.20	2.19	2.20	2.19	
S...H-O4	2.45	2.97	2.89	2.89	2.83	2.93	
زاویه پیوند (°)							
O5...H-O4	61	68	48	37	85	89	
S...H-O4	104	92	91	91	51	36	
O1-P1-S1	116.56		116.26	116.26	116.4	116.26	
O2-P1-S1	17.041	117.10	117.13	116.97	116.92	117.02	
O3-P1-S1			118.93	119.42	119.38	119.18	
C14-C15-C16							109.98
C14-O4-H							105.14
C14-C15-H							107.66

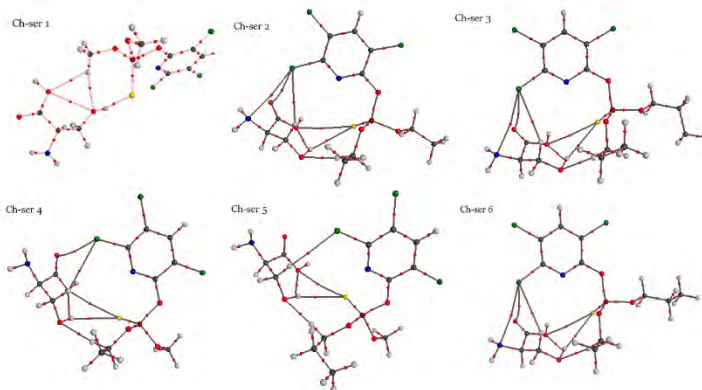
جدول ۴) پارامترهای ساختاری کمپلکس‌های کلروپیریفوس و سرین

طول پیوند (Å)	Ch-ser 1	Ch-ser 2	Ch-ser 3	Ch-ser 4	Ch-ser 5	Ch-ser 6
S-H	2.49		2.89	2.89	2.82	2.93
زاویه پیوند (°)						
O1- P1-S1	115.94		116.02	116.12	115.86	116.01
O2- P1-S1	116.30	116.79	116.82	116.66	116.6	116.87
O3- P1-S1			119.34	119.62	119.61	119.42
C14- C15- C16	113.84	122.72	112.42	112.41	112.62	112.49
C14- O4-H	107.61	107.09				
C14- C15- H			109.19	107.66	107.03	109.27

۸- آنالیز اتم در کمپلکس‌های کلروپیریفوس با QTAIM

با توجه به نتایج داده‌های Aim در کمپلکس Ch-ser 1 پیوند های O6-H و O6-O4 و O4-H و S...H-O4 دارای مقادیر $p(r)$ کم و مقادیر لاپلاسی و $H(r)$ مثبت بوده، لذا از خصلت یونی و الکترو استاتیکی برخوردارند. مابقی پیوند ها دارای خصلت کووالانسی هستند. در کمپلکس Ch-ser 2 پیوند های O6...S و S...H-O4 و Cl1...H-C14 و Cl1...N3 و Cl1...O5، در کمپلکس Ch-ser 3 پیوند های O6...S و S...H-O4 و Cl1...H-C14 و Cl1...N3 و O4...H-C7 و O6...H-O4 و Cl1...N3 و Cl1...O5، در کمپلکس Ch-ser 4 پیوند های O4...S و S...H-O4 و Cl1...H-C14 و Cl1...N3 و O6...H-O4، در کمپلکس Ch-ser 5 پیوند های O6...S و S...H-O4 و Cl1...H-

C14 و O6...H-O4، کمپلکس Ch-ser 6 پیوند های O6...S و S...H-O4 و C14 $\rho(r)$ و C11...H-C14 و C11...N3 و O6...H-O4 و C11...O5 دارای مقادیر (r) کم و مقادیر لاپلاسیان و $H(r)$ مثبت هستند، لذا از خصلت یونی و الکترو استاتیکی برخوردار هستند. سایر پیوند ها از نوع کووالانسی هستند. به طور کلی در داده های QTAIM در تمام کمپلکس ها پیوند های S1...H-O ماهیت الکترواستاتیکی داشتند. همچنین پیوند هیدروژنی درون ملکولی در اسید آمینه سرین O6...H-O4 ماهیت الکترواستاتیکی دارد. پیوند های C-H و N-H و P-O و C-N ماهیت کووالانسی دارند. پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس‌های کلروپیریفوس-سرین در شکل ۳ نشان داده شده است.

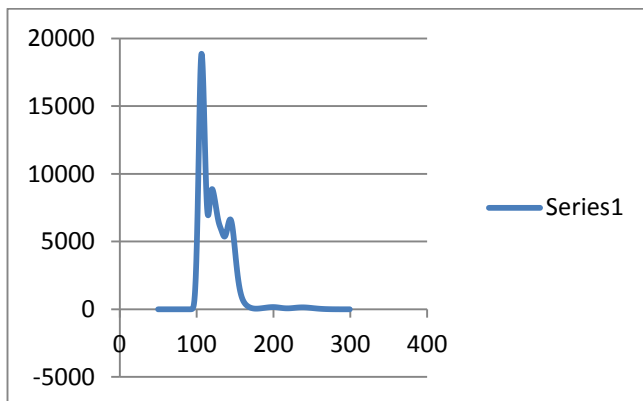


شکل ۳) پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس‌های کلروپیریفوس-سرین

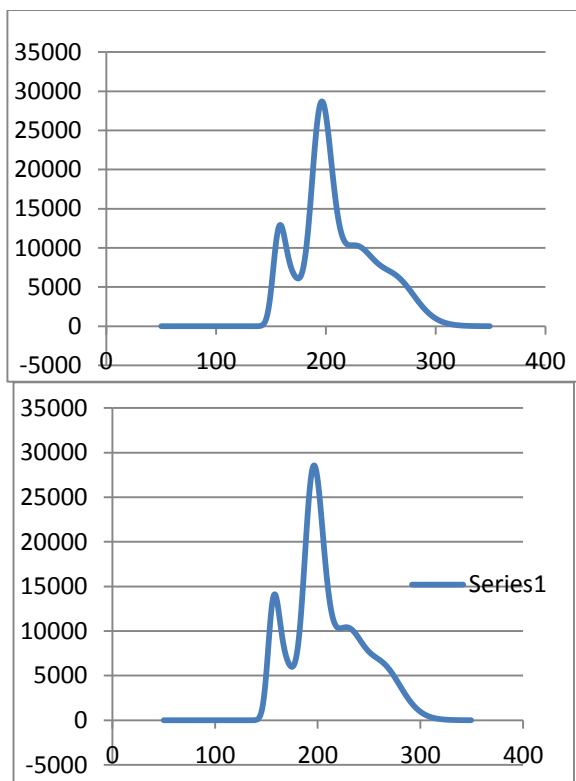
۹- بررسی انتقالات الکترونی

با توجه به بررسی پیک uv-vis و انتقالات الکترونی، در اسید آمینه سرین در طول موج ماکزیمم ۱۰۶/۷۵ نانومتر بیشترین درصد انتقال $H-9 \rightarrow L$ مشاهده شده است (شکل ۴). در مشتق Ch 1 سم کلروپیریفوس در طول موج ماکزیمم ۱۹۴/۷۵ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-3 \rightarrow L+1$ و همچنین در طول موج ۱۹۹/۶۳ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-1 \rightarrow L+2$ است. در Ch 2 در طول موج ماکزیمم ۱۱۹۴/۷۳ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-4 \rightarrow L$ و همچنین در طول موج ۲۰۰/۲۳ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-4 \rightarrow H$ دارد. با توجه به نتایج انتقالات الکترونی با توجه به جدول زیر Ch 3 در طول موج

ماکزیمم ۱۹۴/۷۳ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-4 \rightarrow L$ و همچنین در طول موج ۲۰۰/۳۱ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-1 \rightarrow L+2$ دارد. همچنین مشتق Ch 4 در طول موج ماکزیمم ۱۹۴/۶۶ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-4 \rightarrow L$ و همچنین در طول موج ۱۹۹/۸۹ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-1 \rightarrow L+2$ دارد. مطالعات بر روی مشتق Ch 5 نشان داد که در طول موج ماکزیمم ۱۹۴/۶۷ نانومتر بیشترین درصد انتقال در $H-4 \rightarrow L$ و همچنین در طول موج ۱۹۹/۹۳ نانومتر بیشترین درصد انتقال در $H-2 \rightarrow L+1$ مشاهده می‌شود. و در نهایت مشتق Ch 6 در طول موج ماکزیمم ۱۹۴/۶۶ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-4 \rightarrow L$ و در طول موج ۲۰۰/۲۵ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-1 \rightarrow L+2$ دارد. تصاویر پیک uv-vis مشتقات کلروپیریفوس در شکل‌های ۱۰-۵ نشان داده شده است.

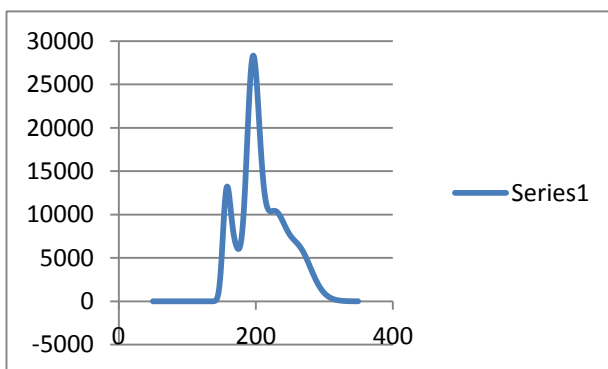
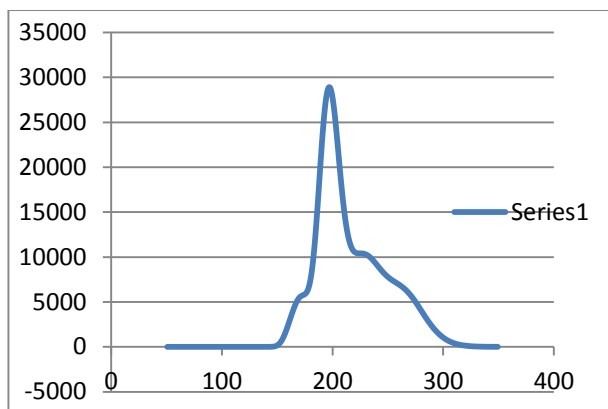


شکل (۴) پیک uv-vis اسید آمینه سرین



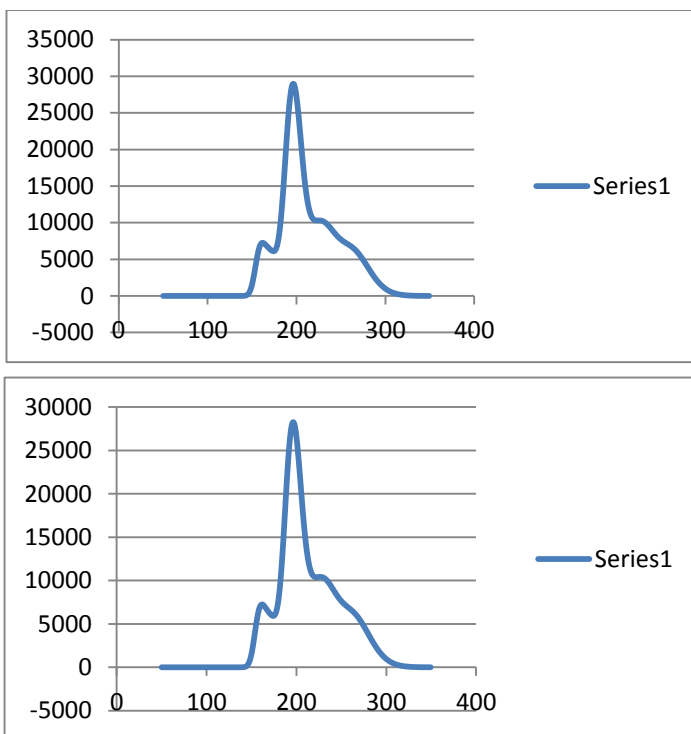
شکل ۵) پیک uv-vis کلروپیریفوس ch 1

شکل ۶) پیک uv-vis کلروپیریفوس ch 2



شکل ۷) پیک uv-vis کلروپیریفوس ch 3

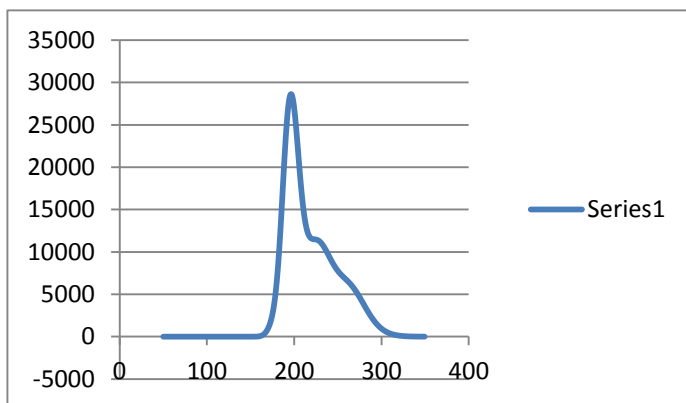
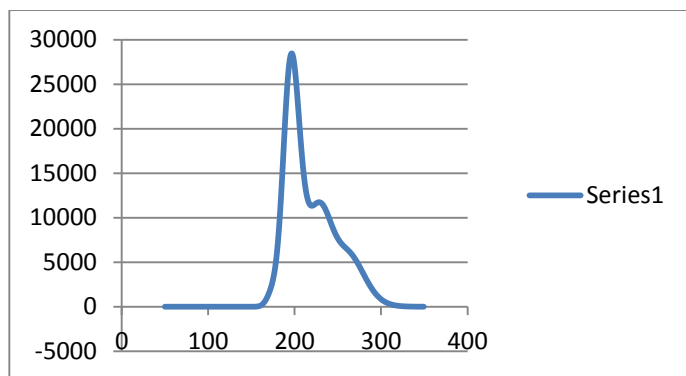
شکل ۸) پیک uv-vis کلروپیریفوس ch 4



شکل ۹) پیک uv-vis کلروپیریفوس ch 5

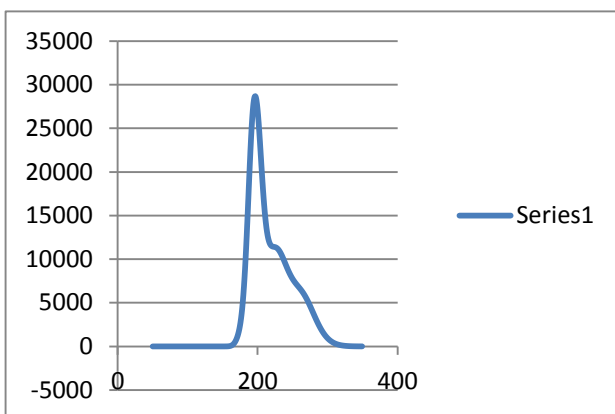
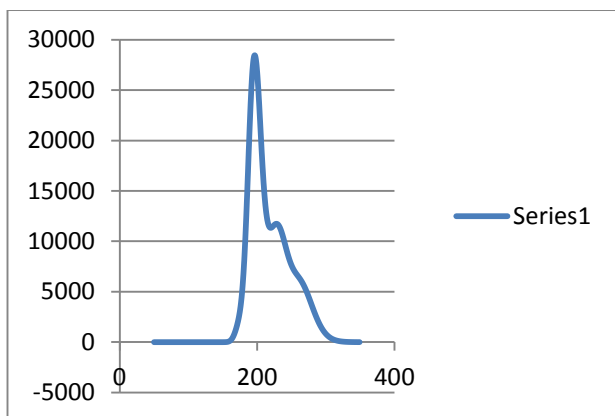
شکل ۱۰) پیک uv-vis کلروپیریفوس ch 6

در بررسی انتقالات الکترونی کمپلکس های کلروپیریفوس با سرین نتایج نشان داد، کمپلکس Ch-ser1 در طول موج ماکزیمم $194/94$ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H \rightarrow L$ و همچنین در طول موج $201/48$ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-7 \rightarrow H$ دارد. همچنین Ch-ser2 در طول موج ماکزیمم $194/54$ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-7 \rightarrow L$ و همچنین در طول موج $200/23$ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-7 \rightarrow H$ دارد. کمپلکس ser3 در طول موج ماکزیمم $194/70$ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-6 \rightarrow L+1$ و همچنین در طول موج $200/49$ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-2 \rightarrow L+2$ دارد. نتایج انتقالات الکترونی برای Ch-ser4 نشان داد این کمپلکس در طول موج ماکزیمم $194/76$ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-6 \rightarrow L+1$ و همچنین در طول موج $200/18$ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-6 \rightarrow L$ دارد. کمپلکس Ch-ser5 در طول موج ماکزیمم $194/69$ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-6 \rightarrow L+1$ و همچنین در طول موج $200/05$ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-2 \rightarrow L+2$ دارد. و در نهایت Ch-ser6 در طول موج ماکزیمم $194/55$ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-6 \rightarrow L+1$ و همچنین در طول موج $200/43$ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در $H-6 \rightarrow L$ دارد. تصاویر پیک uv-vis کمپلکس- های کلروپیریفوس و سرین در شکل های ۱۱-۱۶ نشان داده شده است.



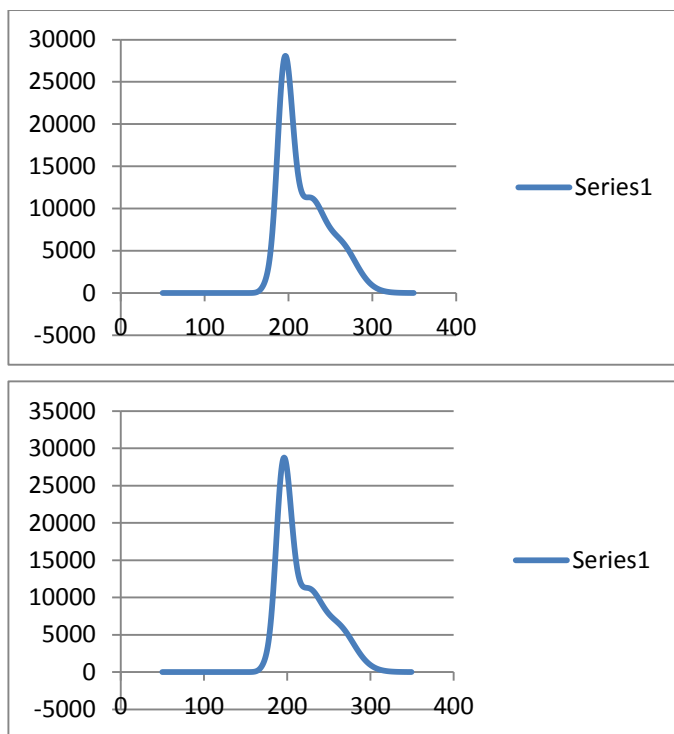
شکل ۱۱) پیک UV-vis کمپلکس کلروپیریفوس-سرین Ch-ser 1

شکل ۱۲) پیک UV-vis کمپلکس کلروپیریفوس-سرین Ch-ser 2



شکل ۱۳) پیک UV-vis کمپلکس کلروپیریفوس-سرین Ch-ser 3

شکل ۱۴) پیک UV-vis کمپلکس کلروپیریفوس-سرین Ch-ser 4



شکل ۱۵) پیک uv-vis کمپلکس کلروپیریفوس-سیرین Ch-ser 5

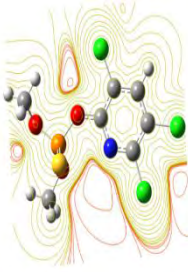
شکل ۱۶) پیک uv-vis کمپلکس کلروپیریفوس-سیرین Ch-ser 6

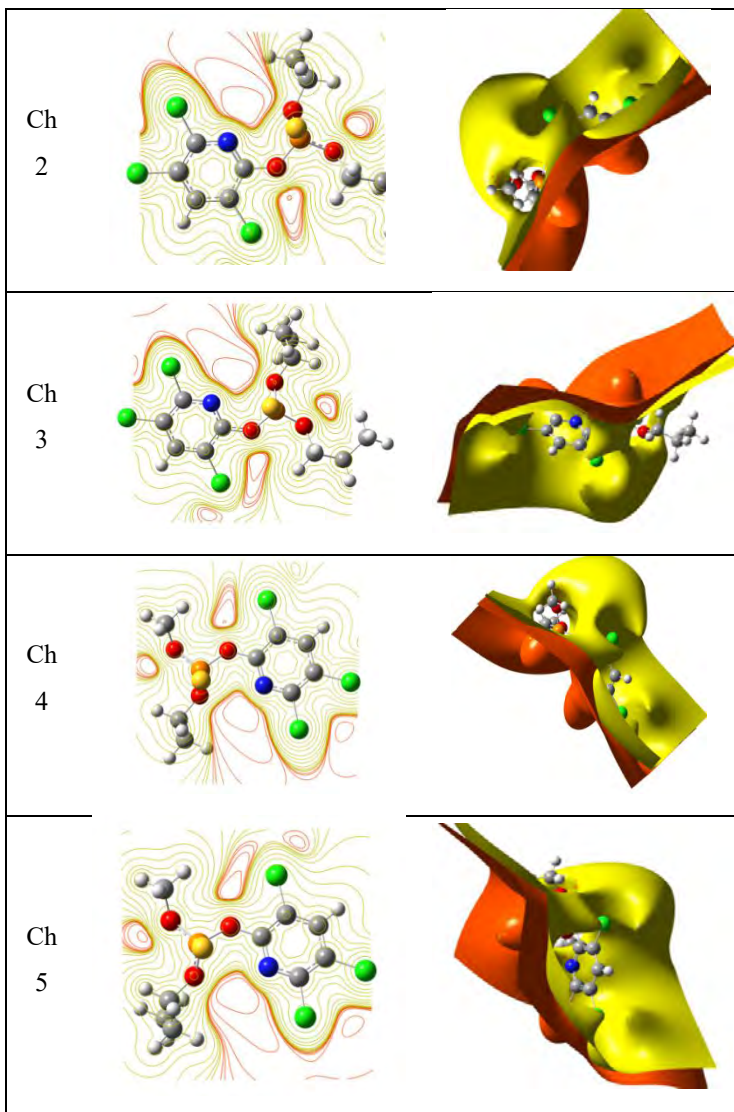
۱۱- بررسی تصاویر پتانسیل بارالکترو استاتیک سطحی و نقشه کانتور

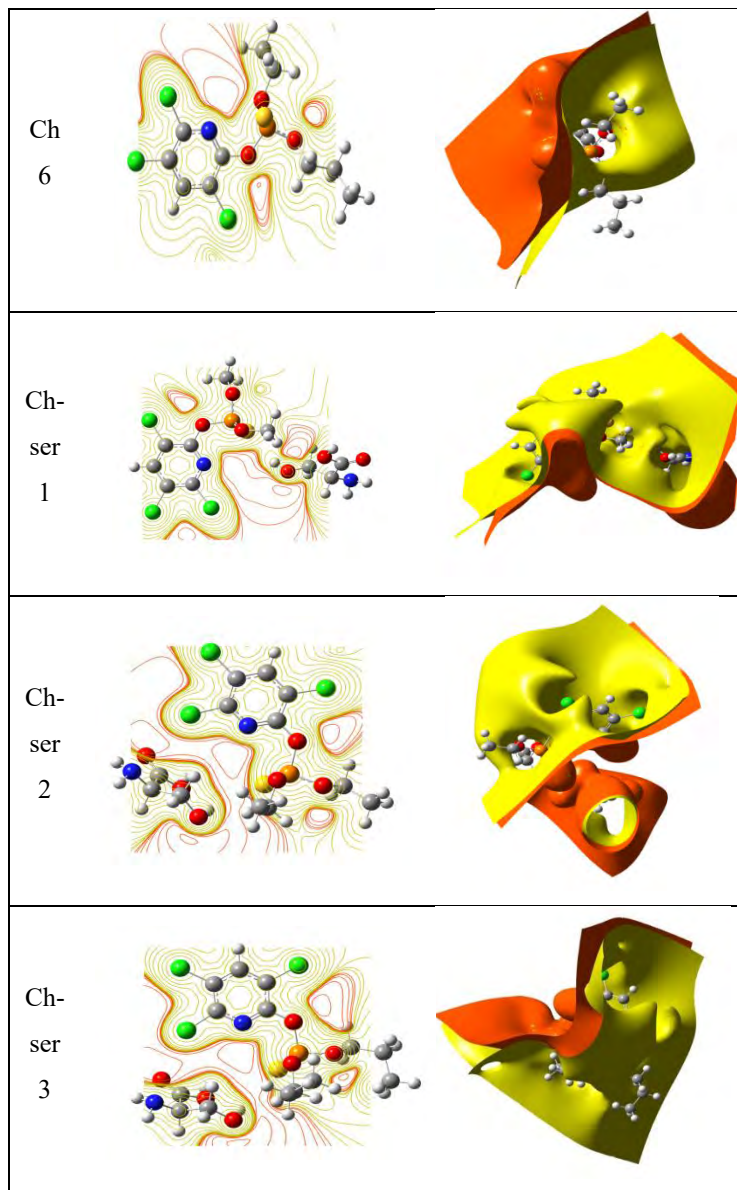
در اشکال پتانسیل بارالکترو استاتیک سطحی صفحه چگالی بار منفی (رنگ قرمز) بیرون ملکول و صفحه چگالی بار مثبت (رنگ سبز) خود ملکول را دربر گرفته است. در اشکال کانتور خطوط بار منفی (رنگ قرمز) اطراف ملکول و خطوط بار مثبت (رنگ سبز) درون ملکول را در بر گرفته است. صفحات چگالی و خطوط در نقشه های کانتور مانند نتایج حاصل از ممان دوقطبی نشان می دهد کلروپیریفوس و مشتقات آن متقارن نیستند. همچنین در تصاویر کمپلکس های کلروپیریفوس با اسیدآمینو سرین مجددا عدم تقارن در تمامی کمپلکس ها مشهود است. در کمپلکس های ۳ و ۵ ممان دوقطبی نسبت به ترکیب مجزا کاهش داشته است. همچنین در کمپلکس شماره ۳ ممان دوقطبی نسبت به ترکیب تنها کاهش پیدا کرده است. تغییرات خطوط بار مثبت و خطوط بار منفی نسبت به ترکیب مجزا در نقشه کانتور موید این نکات است (جدول ۶).

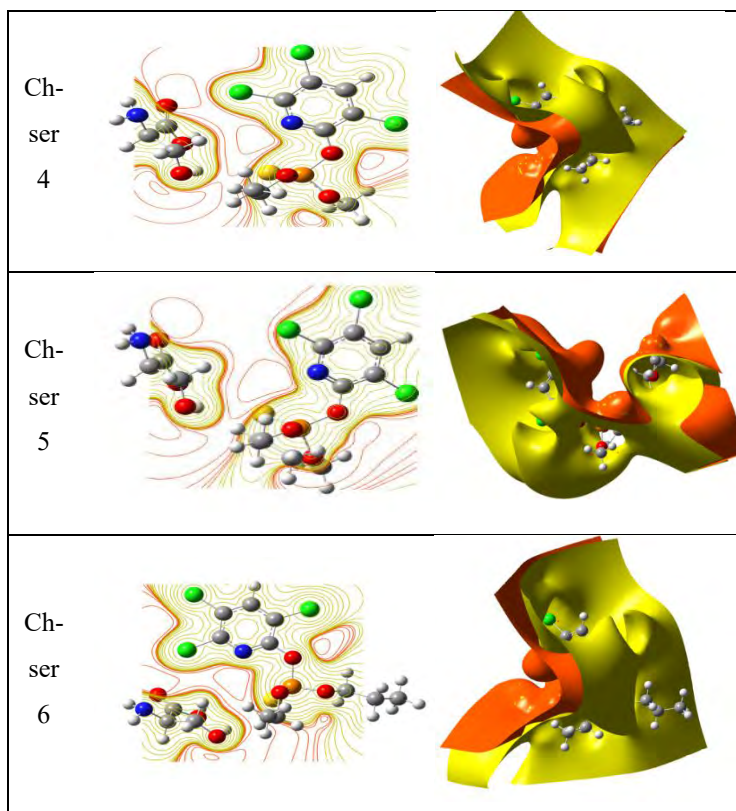
جدول ۶) تصاویر پتانسیل بارالکترو استاتیک سطحی و نقشه کانتور در مشتقات

کلروپیریفوس و کمپلکس های کلروپیریفوس با سرین

Item	contour	Surface
Ch 1		







۱۱- نتیجه گیری

در این پروژه محاسبات DFT با روش B3LYP و مجموعه پایه استاندارد 6-31G(d,p) برای اترسموم کلروپیریفوس و مشتقات آنها بروی اسید آمینه سرین انجام شد و پایدارترین کمپلکس‌های کلروپیریفوس با اسید آمینه سرین مشخص شدند. داده‌های ترمودینامیکی بررسی شد. همچنین در بررسی باند گپ (Eg) و NBO اختلاف انرژی بین بالاترین اربیتال ملکولی اشغال شده HOMO و پائین ترین اربیتال ملکولی خالی LUMO که نشان دهنده هدایت الکترون است مورد مطالعه قرار گرفت. هدایت اسید آمینه سرین 6/5ev است و هدایت

مشتقات کلروپیریفوس در حدود $5/3\text{eV}$ است. برهمکنش این ترکیبات از طریق طول پیوند سطح هومو و لومو انتقالات الکترونی و توصیف گرهای کوانتوم مکانیکی اثبات شده است. ماهیت پیوند بین اسیدآمینه سرین با کلیه مشتقات کلروپیریفوس الکترواستاتیک بوده و برهمکنش‌های درون ملکولی نشاندهنده پایداری این کمپلکس‌ها است. در جهت ادامه پژوهش در این زمینه پیشنهاد می‌گردد انجام آزمایش مقایسه‌ای اثر سموم ارگانوفسفره با گروه عاملی اکسیژن روی اتم فسفر و سموم ارگانوفسفره با گروه عاملی گوگرد روی اتم فسفر بروی اسید آمینه سرین در مطالعات آینده انجام پذیرد.

منابع و مآخذ

- (۱) خلیل طالبی جهرمی، سم شناسی آفت کش‌ها، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۹۱
- (۲) سینا احمدیه، کنترل آفات بدون سموم شیمیایی، مرز دانش، ۱۳۹۰
- [3] Ghadamyari, M., Talebi, K., & Kono, Y. (2010). The Ser431Phe substitution in acetylcholinesterase associated with pirimicarb and organophosphorous insecticide resistance in the peach-potato aphid, *Myzus persicae* (Hem.: Aphididae). *Journal of Entomological Society of Iran*, 30(1).
- (۴) نکوئی، عبالرضا، ذاکر عباسعلی، نرگس، ۱۳۹۲، مطالعات DFT و NBO روی پیوند هیدروژنی درون مولکولی بعضی ترکیبات ایمیدی، شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی، ۳(۷): ۱۵-۱۸.
- (۵) مهتاب غریبی، مریم سادات مطلبی پور، شیمی محاسباتی، اندیشه سرا، ۱۳۹۱
- [6] Ira N, Levine , Qantum Chemistry .Fifth Edition
- [7] Ira N, Levine , Qantum Chemistry .Sixth Edition
- [8] Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry , Second Edition, Jhon Willey & Sons, Inc.
- [9] Donald W. Rogers, Computational chemistry using the PC 3red ed. Rogers, 2003 by Jhon Willey & sons Inc.
- [10] Donald A. McQuarrie, Jhon D. Simon, Physical Chemistry, 1997, (University Science Books).