# 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 روشB3LYP و مجموعه پایه 31-6G(d,p) برای بررسی اثر آفتکش های 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 سیستم ها اندازه گیری شدند. مقادیر ممان دوقطبی نزدیک به هم و در حدود ۳/۶ تا ۴/۷ الکترون ولت را نشان می دهد. آنتالپی و انرژی آزاد گیبس همگی مثبت است که گرماگیر بودن و غیرخودبخودی بودن تشکیل این کمپلکس ها را نشان می دهد. مقدار باند گپ که از اختلاف انرژی اربیتال های هومو و لومو محاسبه شده است، نزدیک بهم و در حدود۵/۱ الکترون ولت است. با توجه به نزدیک بودن باند گپ اسید آمینه سرین تشکیل پیوند هیدروژنی قوی در تمامی کمپلکس ها محتمل است. توصیف‌گرهای کوانتوم مکانیکی کمپلکس‌های کلروپیریفوس محاسبه و بررسی شد و در تعیین بهترین کمپلکس ها 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 داده های QTAIM در تمام کمپلکس ها 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 وC-N ماهیت کووالانسی دارند..

**کلمات کلیدی:** محاسبات شیمی کوانتمی، 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. بطورکلی این سموم دارای فرمول کلی زیر می‌باشند: ۱. اتم مرکزی فسفر متصل به اتم اکسیژن با دو پیوند. ۲. دو گروه چربی دوست مانند الکلها. ۳. یک گروه جدا شونده مانند هالوژن ها. همچنین بعضی از ارگانوفسفره‌ها دارای پیوند اکسیژن- فسفر هستند که به‌طور معمول در فرمول حشره کش‌های معمولی پیدا نمی‌شود. این پیوند پایداری بیشتری به ترکیب داده و سمیت آنها را به شدت افزایش می‌دهند. آنزیم کولین استراز ماده‌ای بنام استیل کولین را در محل سیناپس عصب از طریق هیدرولیز آزاد می کند. انبساط وانقباض مردمک چشم و ریه‌ها 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 آمینه‌هایی است که در ساختار پروتئین‌ها بکار می‌رود و از جمله اسید آمینه‌ای الکل دار و دارای گروه -OH است. سرین پروتئازها گروهی از آنزیم‌ها هستند که پروتئین‌ها را در محل اسیدآمینه سرین تجزیه می‌کند[۳].

در سالهای اخیر بدلیل هزینه های سنگین پروژه های تحقیقاتی (شامل پرسنل مجرب دستگاههای آزمایشگاهی و مواد شیمیایی وزمان 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

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

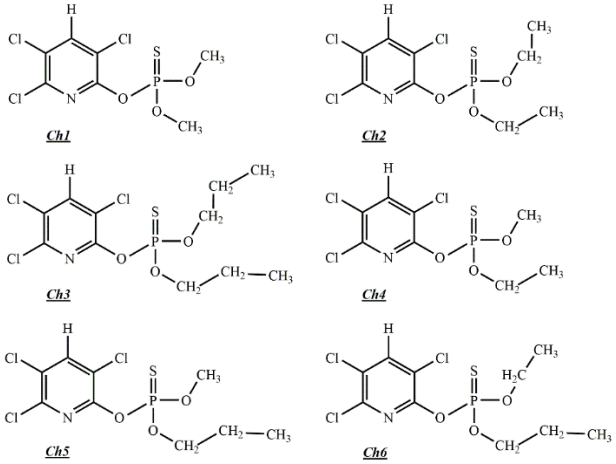
نظریه تابعیت چگالی (DFT) براساس قضیه ای است که هوهنبرگ وکوهن به اثبات رساندند. برپایه این نظریه خواص پایه یک سیستم شامل انرژی آن سیستم به صورت تابعی از احتمال الکترون بیان می شود [۵]. در روش DFT کوششی برای حل معادله شرودینگر و به دست آوردن تابع موج الکترونی صورت نمی گیرد. محاسبه انرژی از روی دانسیته 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 چگالیDFT انجام پذیرفته است. بدین منظور با استفاده از نرم افزار گوس ویو [۶] ساختار تاتومرها وصورتبندی های ترکیبات مختلف طراحی شده و سپس به کمک نرم افزار گوسین [۷] درسطوح مختلف نظری بهینه و پایدارترین تاتومر مولکول مشخص شده است. دراین 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 نشان‌دهنده بکار گرفتن تابع همبستگی الکترونی لی، یانگ وپار[۱۰] می باشد.

## ۳-بحث و نتیجه

ترکیبات مورد مطالعه در این پروژه، مشتقات مختلف سم کلروپیریفوس (Ch1-Ch6) و کمپلکس‌های آن‌ها با اسیدآمینه 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

اندازه گیری 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 سرین۴/۷ دبای است. با توجه به نتایج مشاهده شده در جدول ۱ ترتیب ممان دوقطبی ترکیبات و انرژی پایداری کمپلکس های کلروپیریفوس نشان داده شده است.

(μ): Ch5 > Ch3 > Ch6 > Ch2 > Ch4 > Ch1

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

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

نتایج نشان داد قطبیت کمپلکس شماره ۳ و ۵ از بقیه بیشتر بود. ممان دوقطبی مشتقات کلروپیریفوس و کمپلکس های آن با اسید آمینه سرین نشان می دهد که ممان دوقطبی ها به هم نزدیک می باشند. ممان دوقطبی کمپلکس شماره ۴ بیشترین کاهش را نسبت به مشتق مجزای آن داشته است. در کمپلکس های کلروپیریفوس بیشترین مقدارانرژی پایداری مربوط به کمپلکس شماره ۱ و ۵ است و کمترین مقدار مربوط به کمپلکس های شماره ۲ و ۶ است.
نتایج نشان داد قطبیت کمپلکس شماره ۳ و ۵ از بقیه بیشتر بود. ممان دوقطبی مشتقات کلروپیریفوس و کمپلکس های آن با اسید آمینه سرین نشان می دهد که ممان دوقطبی ها به هم نزدیک می باشند. ممان دوقطبی کمپلکس شماره ۴ بیشترین کاهش را نسبت به مشتق مجزای آن داشته است. در کمپلکس های کلروپیریفوس بیشترین مقدارانرژی پایداری مربوط به کمپلکس شماره ۱ و ۵ است و کمترین مقدار مربوط به کمپلکس های شماره ۲ و ۶ است.
داده های ترمو دینامیکی:

با توجه به نتایج حاصل از محاسبات، مقادیر $\Delta S$ و $\Delta H$ و $\Delta G$ کمپلکس های کلروپیریفوس از یک روند مشخصی پیروی میکنند. مقادیر $\Delta G$ در محدوده ۱۱/۱۶-۹/۱۴ kcal/mol است. مقادیر $\Delta H$ در محدوده ۱/۰۴-۱/۱۶ kcal/mol و مقادیر $\Delta S$ در محدوده ۰/۰۲۷- kcal/k ۰/۰۳۵ است (جدول ۱). نتایج بررسی داده های ترمودینامیکی نشاندهنده گرماگیر و غیرخودبخودی بودن فرایند تشکیل تمام کمپلکس ها است.

## ۵- داده های ترمودینامیکی

با توجه به نتایج حاصل از محاسبات، مقادیر $\Delta S$ و $\Delta H$ و $\Delta G$ کمپلکس های کلروپیریفوس از یک روند مشخصی پیروی میکنند. مقادیر $\Delta G$ در محدوده ۱۱/۱۶-۹/۱۴ kcal/mol است. مقادیر $\Delta H$ در محدوده ۱/۰۴-۱/۱۶ kcal/mol و مقادیر $\Delta S$ در محدوده ۰/۰۲۷- kcal/k ۰/۰۳۵ است (جدول ۱). نتایج بررسی داده های ترمودینامیکی نشاندهنده گرماگیر و غیرخودبخودی بودن فرایند تشکیل تمام کمپلکس ها است. برای استخراج ژنوم تک یاخته از بافت‌های انتخابی با استفاده از کیت به ترتیب زیر عمل می‌کنیم:

($\Delta S$): 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 ودر 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 باندگپ 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 کمپلکس ها محتمل است.

(باند گپ): Ch4 > Ch2 > Ch5 > Ch3 > Ch6 = Ch1

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

جدول ۱) پارامترهای محاسبه شده μ، ΔE، ΔG، ΔH، ΔS، Eg و باندگپ مشتقات کلروپیریفوس و کمپلکس های آن با سرین

| ITEM | | μ (debye) | ΔE (kcal/mol) | G Δ (kcal/mol) | H Δ (kcal/mol) | S Δ (kcal/k) | Eg (hartree) | Band Gaps (ev) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ser | | 4/6666 | | | | | -0/2390 | -6/5026 |
| Ch 1 | m-m | 3/6119 | | | | | -0/1944 | -5/2906 |
| Ch 2 | e-e | 3/9045 | | | | | -0/1946 | -5/2957 |
| Ch 3 | p-p | 4/3453 | | | | | -0/1945 | -5/2916 |
| Ch 4 | m-e | 3/8862 | | | | | -0/1949 | -5/3031 |
| Ch 5 | m-p | 4/3673 | | | | | -0/1945 | -5/2930 |
| Ch 6 | e-p | 3/9344 | | | | | -0/1944 | -5/2911 |
| Ch-ser 1 | m-m | 3/6111 | - 0/9625 | 11/6025 | 1/1646 | -0/03505 | -0/1874 | -5/0982 |
| Ch-ser 2 | e-e | 4/7896 | 1/062 | 9/1417 | 1/0360 | -0/02722 | -0/1872 | -5/0946 |
| Ch-ser 3 | p-p | 3/817 | - 1/22 | 10/3023 | 1/0530 | -0/03104 | -0/1873 | -5/0965 |
| Ch-ser 4 | m-e | 3/3512 | - 1/068 | 10/7560 | 1/1070 | -0/03238 | -0/1865 | -5/0756 |
| Ch-ser 5 | m-p | 3/8858 | - 1/14 | 10/8181 | 1/0630 | -0/03274 | -0/1870 | -5/0887 |
| Ch-ser 6 | e-p | 3/9889 | - 1/085 | 9/5192 | 1/0956 | -0/03104 | -0/1873 | -5/0963 |

## ۶- توصیف گر های کوانتوم مکانیکی:

توصیف‌گرهای کوانتوم مکانیکی کمپلکس‌های کلروپیریفوس (انرژی یونش، الکترونخواهی، الکترونگاتیوی، سختی، پتانسیل یونش و الکتروفیلیسیتی) 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) مقادیرانرژی یونش (I) مشتقات کلروپیریفوس بسیار نزدیک به هم و در حدود ۶/۹ ev را نشان میدهد. از طرفی مقادیرانرژی یونش برای کمپلکس های کلروپیریفوس در حدود ۰/۲ ev نسبت به مشتقات کلروپیریفوس کاهش دارد. همچنین داده‌های الکترون‌خواهی (A) برای مشتقات کلروپیریفوس در حدود ۱/۶ ev و برای کمپلکس های کلروپیریفوس در حدود ۱/۶ ev را نشان میدهد را نشان میدهد. مقادیرپتانسیل شیمیایی (μ) برای مشتقات کلروپیریفوس بسیار نزدیک بهم و در حدود ۴/۳ ev- را نشان میدهد. پتانسیل شیمیایی آنزیم سرین ۳/۴ev- است. از طرفی مقادیرپتانسیل شیمیایی کمپلکس های کلروپیریفوس بسیار نزدیک بهم و در حدود ۴/۱۸ ev - را نشان میدهد که حدود ۰/۱۲ ev نسبت به مشتقات کلروپیریفوس کاهش دارد. مقادیر الکترونگاتیوی (χ) محاسبه شده مشتقات کلروپیریفوس در حدود ۴/۳ ev و برای کمپلکس های کلروپیریفوس در حدود ۴/۱۸ ev می باشد. مقادیر سختی (η) (نصف تفاضل انرژی یونش و الکترونخواهی) مشتقات کلروپیریفوس در حدود ۲/۶۵ ev و برای کمپلکس های کلروپیریفوس در حدود ۲/۵۵ ev محاسبه شد. مقادیر الکتروفیلیسیتی محاسبه شده برای مشتقات کلروپیریفوس بسیار نزدیک بهم و در حدود ۳/۴۶ ev و برای کمپلکس های کلروپیریفوس در محدوده ۳/۴۲ ev تا ۳/۴۷ را نشان میدهد. نتایج در جدول ۲ گردآوری شده است. به طور کلی در بررسی داده‌های توصیف‌گر کوانتوم مکانیکی کمپلکس شماره ۴ کلروپیریفوس شرایط مطلوب‌تری دارد. روند تغییرات توصیف‌گر 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

($\acute{\omega}$): Ch-ser4 > Ch-ser2 > Ch-ser5 > Ch-ser6 > Ch-ser3 > Ch-ser1

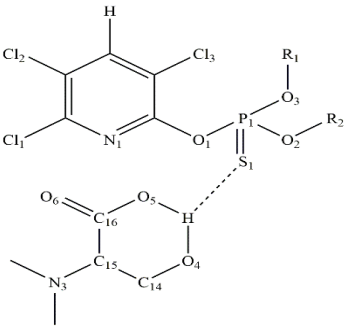
جدول ۲) توصیف گر های کوانتوم مکانیکی کلروپیریفوس، کمپلکس کلروپیریفوس – سرین و مشتقات آن

| ITEM | | *I (ev)* | *A (ev)* | *μ (ev)* | *X (ev)* | *η (ev)* | *ώ (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 شکل۲ 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-سرین (Ch-ser 1-6)

جدول ۳) پارامترهای ساختاری مشتقات کلروپیریفوس و آمینواسید سرین

| طول پیوند (A˚) | 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 |

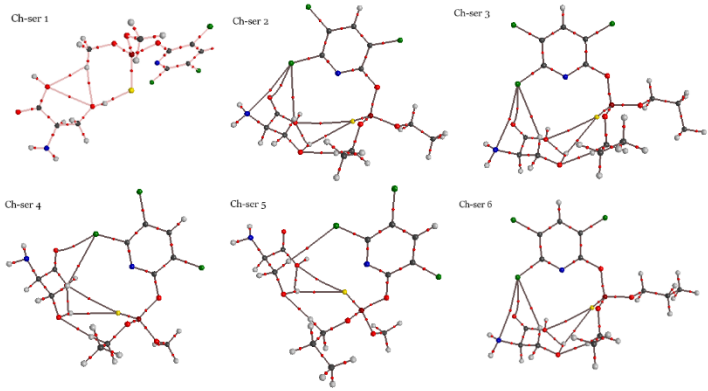
جدول ۴) پارامترهای ساختاری کمپلکس‌های کلروپیریفوس و سرین

| طول پیوند (A°) | 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 کمپلکس های کلروپیریفوس با QTAIM

با توجه به نتایج داده های Aim در کمپلکس Ch-ser 1 پیوند های O6-O4 و O6-H و O4-H و s…H-O4 دارای مقادیر( r ) ρ کم و مقادیر لاپلاسین و ( r ) H 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 C11…H-C14 و Cl1…N3 و O6…H-O4 و O4…H-C7 و Cl1…O5، در کمپلکس Ch-ser 4 پیوند های O4…S و S…H-O4 و C11…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 Cl1…H-C14 و Cl1…N3 و O6…H-O4 و Cl1…O5 دارای مقادیر( r ) ρ کم و مقادیر لاپلاسین 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 وN-H وP-O وC-N ماهیت کووالانسی دارند. پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس‌های کلروپیریفوس-سرین در شکل ۳ نشان داده شده است.

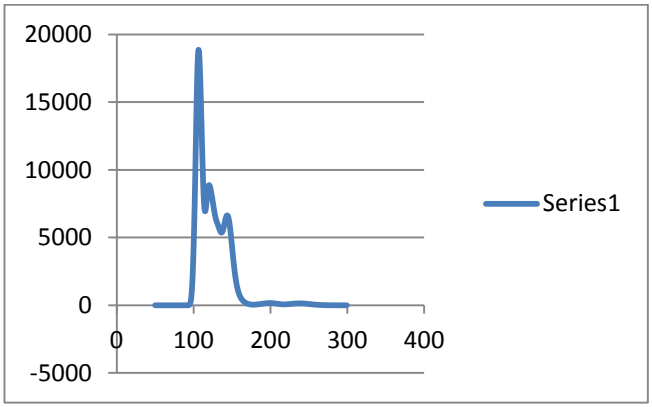



شکل ۳) پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس‌های کلروپیریفوس-سرین

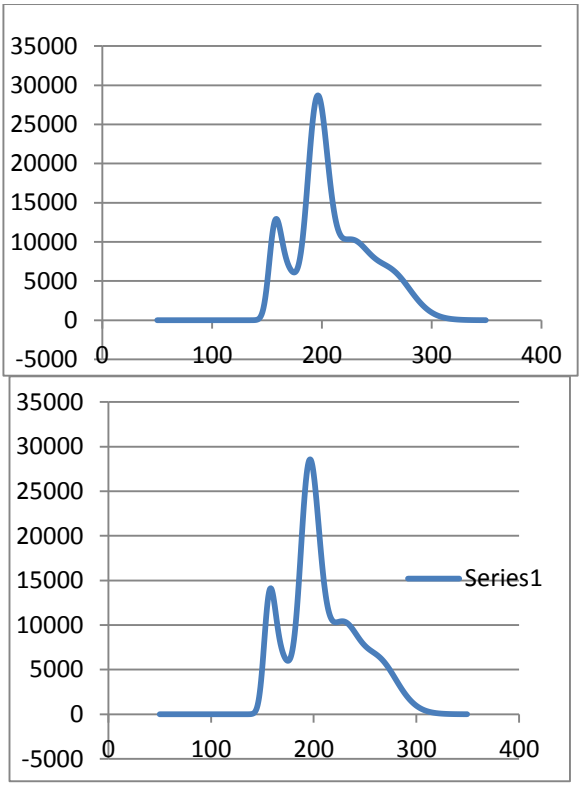
## ۹- بررسی انتقالات الکترونی

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→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→L+1 و همچنین در طول موج ۱۹۹/۶۳ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط H-1→L+2 است. در Ch 2 در طول موج ماکزیمم ۱۱۹۴/۷۳نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-4→L و همچنین در طول موج ۲۰۰/۲۳ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-4→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→L و همچنین در طول موج ۲۰۰/۳۱ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-1→L+2 دارد. همچنین مشتق Ch 4 در طول موج ماکزیمم ۱۹۴/۶۶ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-4→L و همچنین در طول موج ۱۹۹/۸۹ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-1→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→L و همچنین در طول موج ۱۹۹/۹۳ نانومتر بیشترین درصد انتقال در H-2→L+1 مشاهده می‌شود. و در نهایت مشتق Ch 6 در طول موج ماکزیمم ۱۹۴/۶۶ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-4→L و در طول موج ۲۰۰/۲۵ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-1→L+2 دارد. تصاویر پیک uv-vis مشتقات کلروپیریفوس در شکل‌های ۵-۱۰ نشان داده شده است.

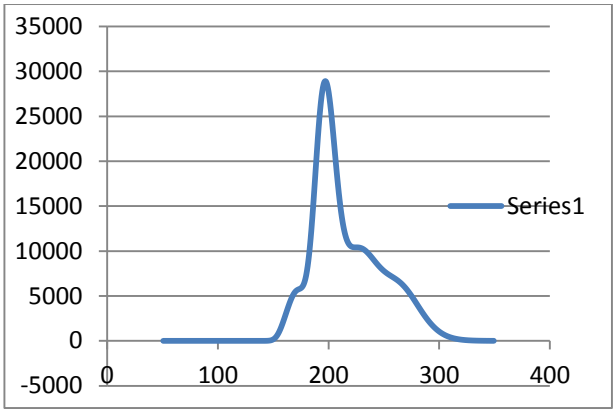


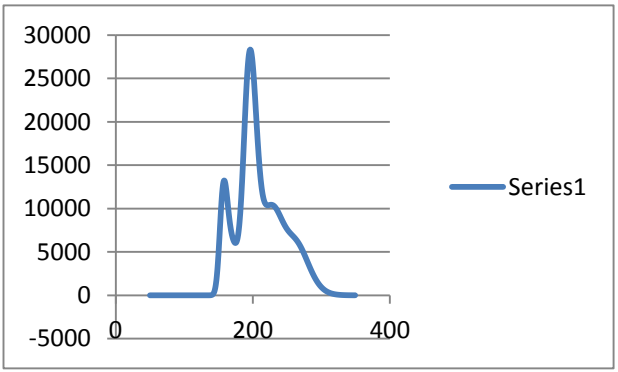

شکل ۴) پیک uv-vis اسید آمینه سرین




شکل ۵) پیک uv-vis کروپیریفوس ch 1

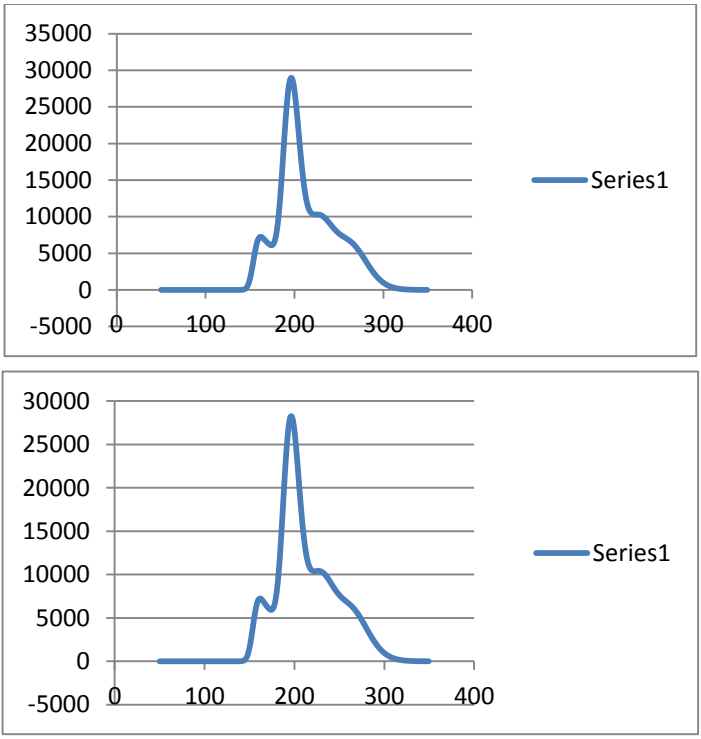
شکل ۶) پیک uv-vis کروپیریفوس ch 2




شکل ۷) پیک uv-vis کلروپیریفوس ch 3

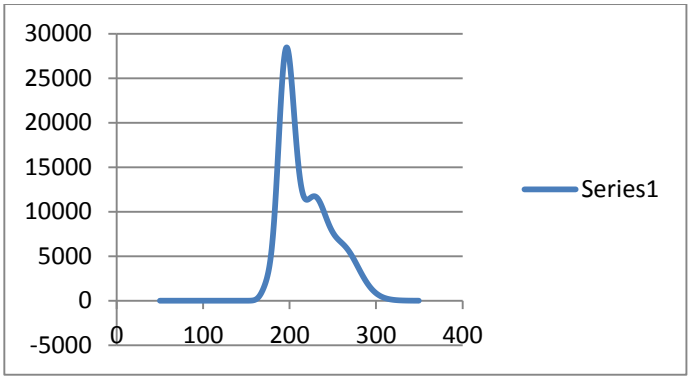
شکل ۸) پیک uv-vis کلروپیریفوس ch 4

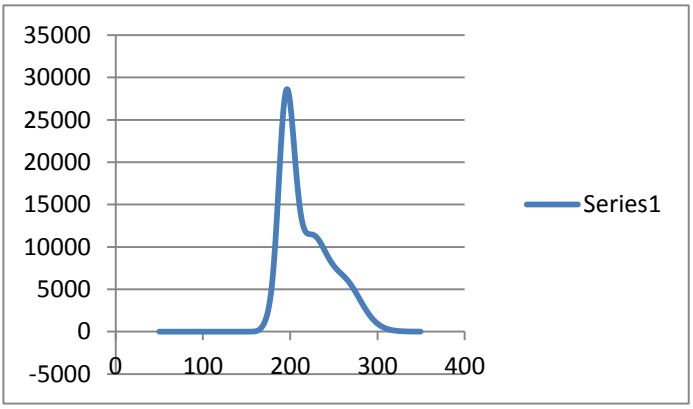



شکل ۹) پیک uv-vis کلروپیریفوس ch 5

شکل ۱۰) پیک uv-vis کلروپیریفوس ch 6

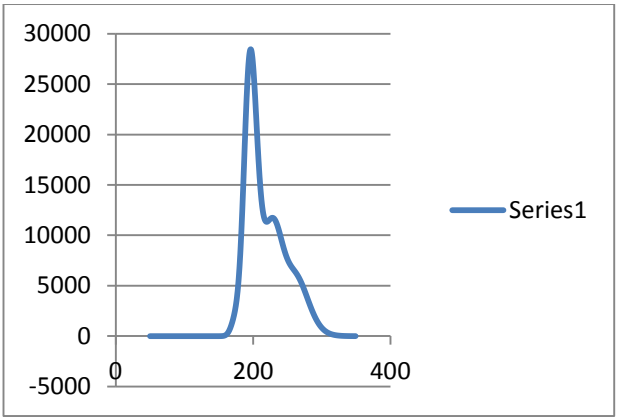
در بررسی انتقالات الکیترونی کمپلکس های کلروپیریفوس با سرین نتایج نشان داد، کمپلکس Ch-ser1 در طول موج ماکزیمم ۱۹۴/۹۴ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-7→L و همچنین در طول موج ۲۰۱/۴۸ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-7→H دارد. همچنین Ch-ser2 در طول موج ماکزیمم ۱۹۴/۵۴ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-7→L و همچنین در طول موج ۲۰۰/۲۳ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-7→H دارد. کمپلکس ser3 در طول موج ماکزیمم ۱۹۴/۷۰ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-6→L+1 و همچنین در طول موج ۲۰۰/۴۹ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-2→L+2 دارد. نتایج انتقالات الکترونی برای Ch-ser4 نشان داد این کمپلکس در طول موج ماکزیمم ۱۹۴/۷۶ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-6→L+1 و همچنین در طول موج ۲۰۰/۱۸ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-6→L دارد. کمپلکس Ch-ser5 در طول موج ماکزیمم ۱۹۴/۶۹ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-6→L+1 و همچنین در طول موج ۲۰۰/۰۵ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-2→L+2 دارد. و در نهایت Ch-ser6 در طول موج ماکزیمم ۱۹۴/۵۵ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-6→L+1 و همچنین در طول موج ۲۰۰/۴۳ نانومتر بیشترین درصد انتقال را در H-6→L دارد. تصاویر پیک uv-vis کمپلکس-های کلروپیریفوس و سرین در شکل‌های ۱۱-۱۶ نشان داده شده است.

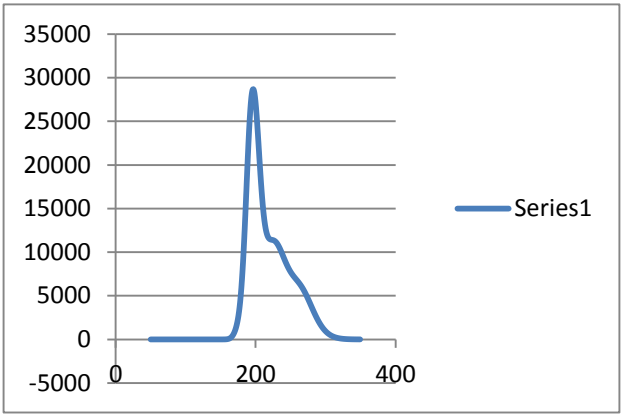



شکل ۱۱) پیک uv-vis کمپلکس کلروپیریفوس-سرین Ch-ser 1

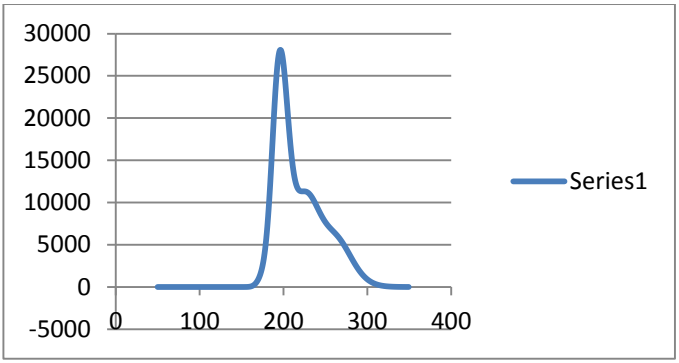
شکل ۱۲) پیک uv-vis کمپلکس کلروپیریفوس-سرین Ch-ser 2

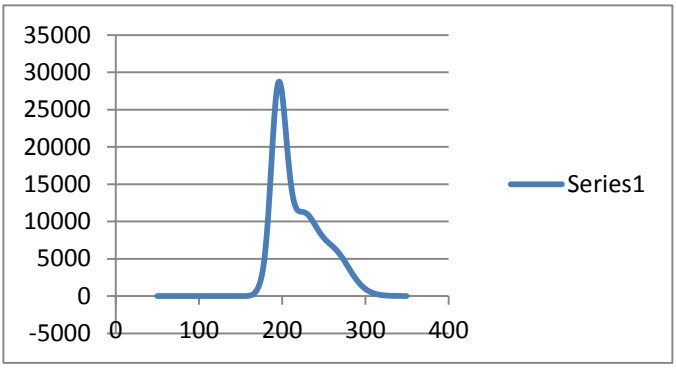



شکل ۱۳) پیک uv-vis کمپلکس کلروپیریفوس-سرین Ch-ser 3

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



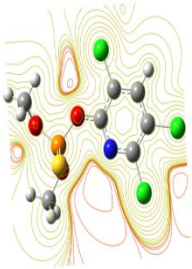
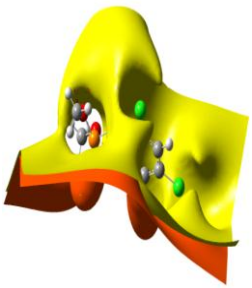

شکل ۱۵) پیک uv-vis کمپلکس کلروپیریفوس-سرین Ch-ser 5

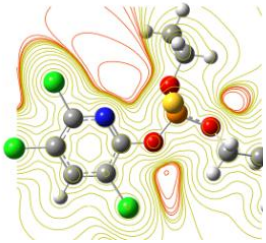
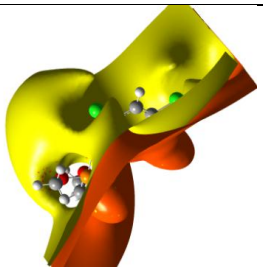
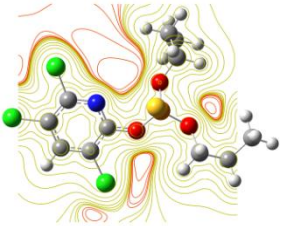
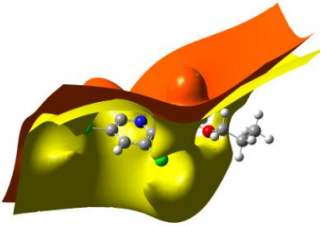
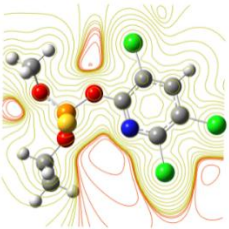
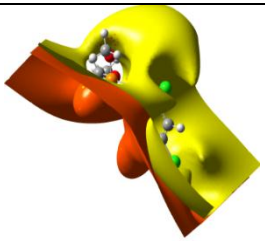
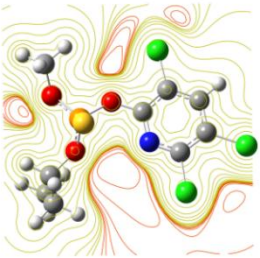
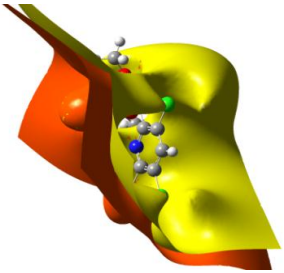
شکل ۱۶) پیک uv-vis کمپلکس کلروپیریفوس-سرین Ch-ser 6

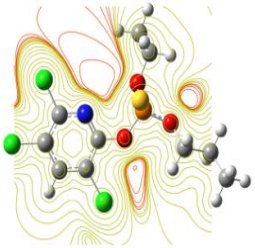
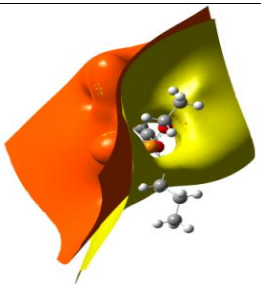
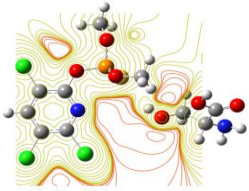
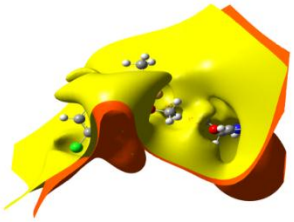
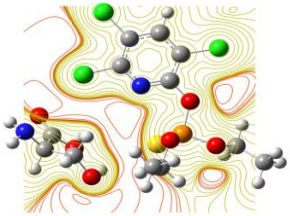
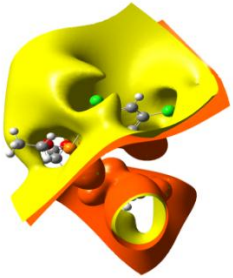
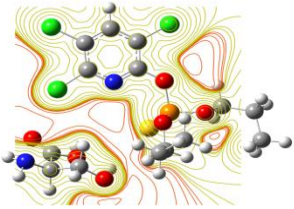
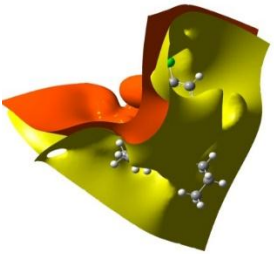
## ۱۱- بررسی تصاویر پتانسیل بارالکترو استاتیک سطحی و نقشه کانتور

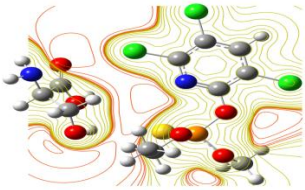
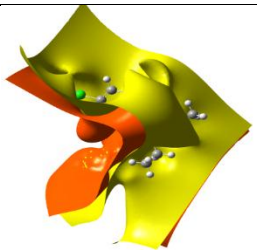
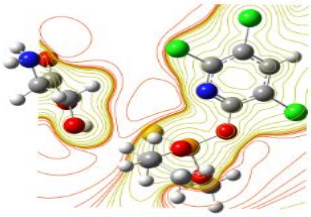
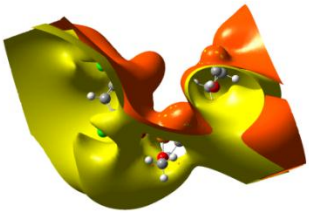
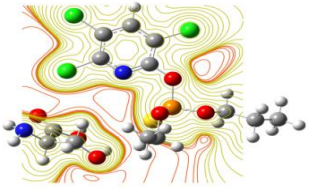
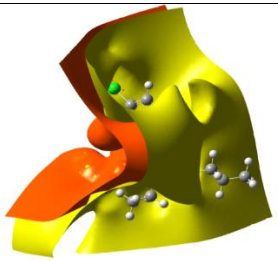
در اشکال پتانسیل بارالکترو استاتیک سطحی صفحه چگالی بار منفی (رنگ قرمز) بیرون ملکول و صفحه چگالی بار مثبت (رنگ سبز) خود ملکول را دربر گرفته است. در اشکال کانتور خطوط بار منفی (رنگ قرمز) اطراف ملکول و خطوط بار مثبت (رنگ سبز) درون ملکول را در بر گرفته است. صفحات چگالی و خطوط در نقشه های کانتور مانند نتایج حاصل از ممان دوقطبی نشان می دهد کلروپیریفوس و مشتقات آن متقارن نیستند. همچنین در تصاویر کمپلکس های کلروپیریفوس با اسیدآمینه 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.. همجنین 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 کانتوردر مشتقات کلروپیریفوس و کمپلکس‌های کلروپیریفوس با سرین

| Item | contour | Surface |
|---|---|---|
| Ch1 |  |  |

| | | |
|---|---|---|
| Ch 2 |  |  |
| Ch 3 |  |  |
| Ch 4 |  |  |
| Ch 5 |  |  |

| | | |
|---|---|---|
| Ch 6 |  |  |
| Ch-ser 1 |  |  |
| Ch-ser 2 |  |  |
| Ch-ser 3 |  |  |

| | | |
|---|---|---|
| Ch-ser 4 |  |  |
| Ch-ser 5 |  |  |
| Ch-ser 6 |  |  |

## ۱۱- نتیجه گیری

دراین پروژه محاسبات DFT با روش B3LYP و مجموعه پایه استاندارد 6-31G(d,p) برای اثرسموم 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 قرارگرفت. هدایت اسید آمینه سرین 6/5ev است و هدایت

مشتقات کلروپیریفوس در حدود 5/3ev 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 کمپلکس ها است. در جهت ادامه پژوهش در این زمینه پیشنهاد می‌گردد انجام آزمایش مقایسه ای 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 ماخذ


۱) خلیل طالبی جهرمی، سم شناسی آفت کش ها، انتشارات دانشگاه تهران، ۱۳۹۱

۲) سینا احمدیه، کنترل آفات بدون سموم شیمیایی، مرزدانش، 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, PhysicalChemistry, 1997, (University Science Books).**