

محاسبات شیمی کوانتومی بر پایه نظریه تابعیت چگالی

روی آفتکش دیازینون

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 پژوهش حاضر به جهت بررسی اثر آفتکش‌های ارگانوفسفره روی اسید آمینه سرین به مطالعه محاسبات شیمی کوانتومی بر پایه نظریه تابعیت چگالی روی آفتکش دیازینون و مشتقات آن همچنین کمپلکس‌های این مشتقات با سرین پرداخته شد. محاسبات شیمی کوانتومی DFT با روش B3LYP و مجموعه پایه 31-6G(d,p) انجام گرفت. انرژی پایداری و ممان دوقطبی این سیستم‌ها اندازه‌گیری شدند. آنتالپی و انرژی آزاد گیبس کمپلکس‌های دیازینون همگی مثبت است که گرماگیر بودن و غیرخودبخودی بودن تشکیل این کمپلکس‌ها را نشان می‌دهد. مقدار باند گپ که از اختلاف انرژی اوربیتال‌های هومو و لومو محاسبه شده است، در کمپلکس‌های دیازینون نزدیک به هم و در حدود ۵/۷ الکترون ولت است. مقادیر ممان دو قطبی این کمپلکس‌ها در بازه ۳/۴ تا ۱۰/۱ الکترون ولت قرار دارند. در ادامه مطالعه به بررسی توصیف‌گرهای کوانتوم مکانیکی پرداخته شد و در تعیین بهترین کمپلکس‌ها از آن‌ها استفاده گردید. 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. داده‌های QTAIM مطالعه شد و ماهیت پیوندهای موجود بررسی شد. ماهیت پیوند بین اسیدآمینه سرین با کلیه مشتقات دیازینون الکترواستاتیک بوده و برهمکنش‌های درون ملکولی نشان‌دهنده پایداری این کمپلکس‌ها است.

کلمات کلیدی: محاسبات شیمی کوانتومی، نظریه تابعیت چگالی، آفتکش‌های ارگانو

فسفره، دیازینون، DFT.

۱- مقدمه

استفاده از سموم به تاریخ روم و یونان باستان مرتبط می شود. فردی به نام هومر از یک سم تدخینی که ناشی از سم گوگرد بوده است، نام برده است. پلنی (Pleny) ایتالیایی کاربرد آرسینک را بر علیه حشرات و همچینین سودا (Soda) و جوش شیرین را برای اصلاح بذر توصیه کرده اند. در اثنای دهه های ۱۹۷۰-۱۹۸۰ بسیاری از آفت کش های جدید معرفی شدند آنها بطور کامل بر اساس مکانیزمهای بیولوژیکی و بیوشیمیایی پایه ریزی شده اند و در مقایسه با آفت کش های قدیمی تر اغلب آنها در پایین ترین دز بسیار مؤثر هستند. دیازینون در سال ۱۹۵۲ در کمپانی سیبا-گایگی سوئیس سنتز و به جهان معرفی گردید. این سم در ابتدا برای کنترل سوسک حمام، کک و مورچه مورد استفاده قرار گرفت و بعداً بطور وسیع تری در زراعت و باغداری بکار گرفته شد. اثر بخشی سریع و قوی آن باعث گردید تا کنون نیز در بسیاری از نقاط جهان از جمله ایران مورد استفاده مستمر قرار گیرد. دیازینون برای انسان و پستانداران خطرناک بوده و درجه سمیت دیازینون 214 mg/kg تعیین شده است. سموم آفت کش بر اساس نوع ساختار شیمیایی به سموم ارگانوفسفره، ارگانوکلره، ارگانوازته (کاربامات) و پیرترویدها دسته بندی میشوند [۱]. دیازینون جزء سموم ارگانوفسفره بوده که مکانیسم عمل آن مانند سایر مواد ارگانوفسفره می باشد؛ به این صورت که باعث مهار کلی آنزیمها و به طور عمده آنزیم استیلکولین میگردد [۲]. این ترکیبات با فسفریلاسیون اسیدآمین سرین در جایگاه فعال آنزیم استیل کولین استراز باعث مهار آنزیم شده و تجمع استیل کولین باعث تحریک پذیری زیاد گیرندههای نیکوتینی و موسکارینی میشود که در نهایت منجر به وقوع بحران کولینرژیک تشنج و در موارد حاد ضایعه مغزی و مرگ میشود [۳-۶]. سرین (Ser) یکی از اسید آمینهای است که در ساختار پروتئینها بکار می رود و از جمله اسید آمینهای الکل دار و دارای گروه OH- است. سرین در رشته های ابریشم بسیار فراوان بوده و در ساختمان چربیها و پروتئینهای مرکب نیز شرکت می کند. سرین به علت داشتن گروه الکی در مولکول با مولکولهای آب پیوند هیدروژنی ایجاد می کنند و به آسانی در آن حل می شوند.

با توجه به اینکه در روشهای تحقیقاتی تجربی انجام آزمایشات مکرر موجب انباشت مواد شیمیایی نا خواسته میگردد و ایجاد اینگونه پسماندهای شیمیایی برای محیط زیست خطر آفرین بوده و امحاء آن نیز مستلزم وقت و هزینه میباشد، در سالهای اخیر رویکرد شیمیدانها

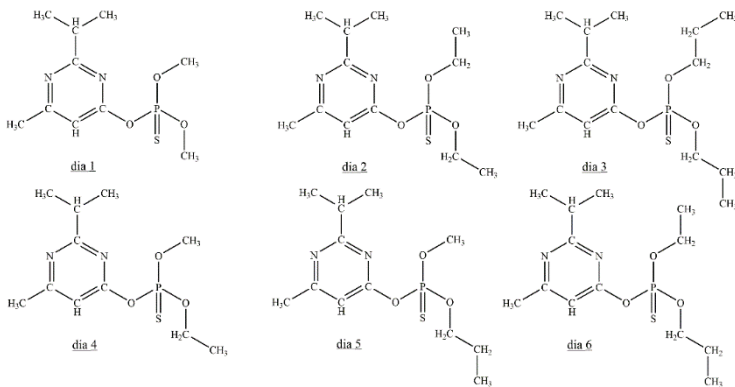
به استفاده از شیمی محاسباتی بیشتر شده است. در شیمی محاسباتی میتوان رفتار ترکیبات ناپایدار را نیز با هم رصد کرد و با استفاده از اطلاعات استخراج شده در مورد رفتار آنها نظر داد. در نهایت با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان با اطمینان بالا اقدام به آزمایشات تجربی نهایی نموده و در وقت هزینه صرفه جویی موثری نمود. تئوریهای مطرح در شیمی محاسباتی به دو دسته تئوریهای کلاسیکی و تئوریهای کوانتمی تقسیم میشوند. در این پژوهش با استفاده از نرم افزار گوسین، محاسبات شیمی کوانتومی در جهت تاثیر سموم ارگانوفسفره (دیازینون و مشتقات آن) بروی آنزیم سرین مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از این مطالعه بررسی ساختار مشتقات دیازینون و کمپلکس‌های تشکیل شده این مشتقات با آمینوآسید سرین می‌باشد.

۲- روش های محاسباتی

در این پژوهش محاسبات کوانتومی انجام شده با به کار گیری نظریه تابعی چگالی DFT با استفاده از نرم افزار گوس و $[7-8]$ انجام پذیرفته است. ساختار تاتومرها و صورتبندی های ترکیبات مختلف طراحی شده و سپس به کمک نرم افزار گوسین [9] در سطوح مختلف نظری بهینه و پایدارترین تاتومر مولکول مشخص شده است. محاسبات DFT با روش B3LYP و مجموعه پایه استاندارد 6-31G(d,p) برای اثر سموم دیازینون و مشتقات آن (dia 1- dia 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 [10] و LYP نشان دهنده بکار گرفتن تابع همبستگی الکترونی لی، یانگ و پار [11] می باشد.

۳- بحث و نتیجه

در پژوهش حاضر به بررسی، مشتقات مختلف سم دیازینون (dia 1- dia 6) و کمپلکس‌های آن‌ها با اسید آمینه سرین (dia-ser 1- dia-ser 6) می‌باشد. ساختارهای مورد مطالعه مشتقات سم دیازینون در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل (۱) ساختار مشتقات سموم دیازینون

۴- ممان دوقطبی و انرژی‌های پایداری:

اندازه‌گیری ممان دوقطبی مشتقات دیازینون در حلال آب با روش b3ly/6-31G(d) انجام شد. ممان دوقطبی مشتقات دیازینون در حلال آب دارای مقادیر نزدیک بهم از ۷/۲ تا ۷/۵ 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 دیازینون-سرین نشان داده شده است. نتایج نشان داد قطبیت مشتقات دیازینون در محیط آب با روش B3LYP برای همه نزدیک به هم و نزدیک ۷/۴ دبای می‌باشد. در کمپلکس‌های دیازینون، قطبیت کمپلکس شماره ۱ و کمپلکس شماره ۶ افزایش پیدا کرده است.

(μ): dia6 > dia3 > dia2 > dia5 > dia4 > dia1

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

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

در کمپلکس‌های دیازینون بیشترین مقدار انرژی پایداری مربوط به کمپلکس شماره ۳ و ۶ است و کمترین مقدار مربوط به کمپلکس‌های شماره ۱ و ۴ است.

۵- داده های ترمودینامیکی

با توجه به نتایج موجود در جدول ۱، مقادیر ΔS و ΔH و ΔG کمپلکس‌های دیازینون بدین صورت است که مقادیر ΔG در محدوده ۸/۶ kcal تا ۱۱/۷، مقادیر ΔH در محدوده ۰/۵ تا ۱/۳ و مقادیر ΔS در محدوده ۰/۰۲۵ - تا ۰/۰۳۵ - است. بیشترین مقدار G و H در دیازینون و مشتقات آن مربوط به ترکیب‌های شماره ۳ و ۶ است و کمترین مقدار آن مربوط به ترکیب‌های شماره ۱ و ۴ است. نتایج بشرح زیر می باشد:

(ΔG): dia-ser3 > dia-ser2 > dia-ser6 > dia-ser1 > dia-ser5 > dia-ser4

(ΔH): dia-ser3 > dia-ser 6 > dia-ser1 > dia-ser4 > dia-ser5 > dia-ser2

(ΔS): dia-ser3 = dia-ser2 > dia-ser6 > dia-ser 1 > dia-ser5 > dia-ser4

در کمپلکس‌های دیازینون مقادیر ΔG در محدوده ۸/۷ kcal/mol تا ۱۱/۴ هستند که بیشترین مقدار ΔG مربوط به کمپلکس‌های شماره ۳ و ۲ است و کمترین مقدار آن مربوط به کمپلکس‌های شماره ۴ و ۵ است. لازم به ذکر است که ΔG همه کمپلکس‌ها مثبت بوده که بیانگر غیرخودبخودی بودن واکنش‌ها است. در کمپلکس‌های دیازینون بیشترین مقدار ΔH در کمپلکس شماره ۳ و کمترین مقدار ΔH در کمپلکس شماره ۲ و ۴ و ۵ مشاهده می شود. لازم به ذکر است که ΔH همه کمپلکس‌ها مثبت است که بیانگر گرماگیر بودن واکنش‌ها است.

آنالیز NBO و باند گپ (EG):

نتایج محاسبات نشان داد که باند گپ مشتقات دیازینون بسیار نزدیک به هم و در حدود ۵/۸ الکترون ولت است. باند گپ آنزیم سرین ۶/۵ الکترون است. همچنین مقادیر باند گپ کمپلکس‌های دیازینون بسیار بهم نزدیک بوده اما در حدود ۰/۱ کاهش نشان میدهد (جدول ۱).

(باند گپ): dia 1 > dia4 > dia5 > dia2 > dia3 > dia6

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

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

دیازینون و کمپلکس های آن با سرین

ITEM	μ (debye)	ΔE (kcal/mol)	G Δ (kcal/mol)	H Δ (kcal/mol)	S Δ (kcal/k)	E_g (hartree)	Band Gaps (ev)
ser	4/6666					-0/2390	-6/502
dia 1	m- 7/2605					-0/2157	-5/869
dia 2	e- 7/5061					-0/2147	-5/843
dia 3	p- 7/5116					-0/2147	-5/841
dia 4	m- 7/2784					-0/2153	-5/859
dia 5	m- 7/2872					-0/2153	-5/859
dia 6	e- 7/5227					-0/2146	-5/839
dia-se 1	m- 9/0892	-0/194	9/34	1/13	-0/276	0/2097	-5/705
dia-se 2	e- 4/7685	-0/184	11/40	0/50	-0/366	0/2088	-5/682
dia-se 3	p- 7/1185	0/024	11/78	1/30	-0/352	0/2113	-5/749
dia-se 4	m- 4/3603	0/016	8/62	1/02	-0/255	0/2087	-5/683
dia-se 5	m- 4/5109	-0/451	8/72	1/00	-0/259	0/2077	-5/652
dia-se 6	e- 10/0768	0/015	10/44	1/24	-0/309	0/2118	-5/764

۶- توصیف گر های کوانتوم مکانیکی:



توصیف‌گرهای کوانتوم مکانیکی کمپلکس‌های دیازینون محاسبه و بررسی شد و در تعیین بهترین کمپلکس‌ها مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده از محاسبات، مقادیر انرژی یونش (I) مشتقات دیازینون در حدود $6/9\text{eV}$ و آمینواسید سرین $6/7\text{eV}$ است. همچنین این مقادیر برای کمپلکس‌های دیازینون-سرین بسیار نزدیک بهم و در حدود $6/7\text{eV}$ را نشان می‌دهد که حدود $0/2\text{eV}$ نسبت به مشتقات دیازینون کاهش دارد. کمپلکس‌ها شماره ۲ و ۵ کمترین و کمپلکس‌های ۱ و ۴ بیشترین مقدار انرژی یونش را دارند. با بررسی داده‌های الکترون خواهی (A) برای مشتقات دیازینون در حدود $1/06\text{eV}$ ، آمینواسید سرین $0/18\text{eV}$ و کمپلکس‌های دیازینون - سرین در حدود $1/05\text{eV}$ است. مقادیر پتانسیل شیمیایی (μ) برای مشتقات دیازینون در حدود 4eV - ، آمینو اسید سرین $3/4\text{eV}$ - و کمپلکس‌های دیازینون - سرین در حدود $3/9\text{eV}$ - را نشان می‌دهد که حدود $0/1\text{eV}$ نسبت به مشتقات دیازینون تغییر دارد. مقادیر الکترونگاتیوی (χ) برای مشتقات دیازینون در حدود 4eV ، آمینواسید سرین $3/4\text{eV}$ و کمپلکس‌های دیازینون در حدود 4eV را نشان می‌دهد که حدود $0/1\text{eV}$ نسبت به مشتقات دیازینون تغییر دارد. مقادیر سختی (η) مشتقات دیازینون در حدود $2/93\text{eV}$ ، آمینواسید سرین $3/25\text{eV}$ و برای کمپلکس‌های دیازینون در حدود $2/55\text{eV}$ است که حدود $0/07\text{eV}$ نسبت به مشتقات دیازینون کاهش دارد. مقادیر الکتروفیلیسیتی مشتقات دیازینون در حدود $2/72\text{eV}$ ، آمینو اسید سرین $1/8\text{eV}$ و کمپلکس‌های دیازینون مقادیر الکتروفیلیسیتی در حدود $2/67\text{eV}$ را نشان می‌دهد که نسبت به مشتقات دیازینون حدود $0/05\text{eV}$ کاهش دارد. روند تغییرات توصیف‌گرهای کوانتوم مکانیکی به صورت زیر است:

- (I): $\text{dia-ser6} > \text{dia-ser3} > \text{dia-ser1} > \text{dia-ser4} > \text{dia-ser2} > \text{dia-ser5}$
 (A): $\text{dia-ser4} = \text{dia-ser1} > \text{dia-ser5} > \text{dia-ser2} > \text{dia-ser3} > \text{dia-ser6}$
 (μ): $\text{dia-ser5} > \text{dia-ser2} > \text{dia-ser4} > \text{dia-ser1} > \text{dia-ser3} > \text{dia-ser6}$
 (χ): $\text{dia-ser6} > \text{dia-ser3} > \text{dia-ser1} > \text{dia-ser4} > \text{dia-ser2} > \text{dia-ser5}$
 (η): $\text{dia-ser6} > \text{dia-ser3} > \text{dia-ser1} > \text{dia-ser2} > \text{dia-ser4} > \text{dia-ser5}$
 (ω): $\text{dia-ser1} > \text{dia-ser4} > \text{dia-ser6} > \text{dia-ser3} > \text{dia-ser5} > \text{dia-ser2}$

جدول ۲) توصیف گر های کوانتوم مکانیکی دیازینون، کمپلکس دیازینون - سرین و مشتقات آن

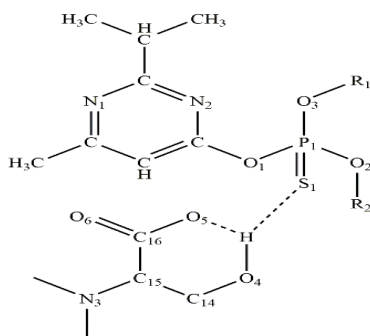
ITEM		$I (ev)$	$A (ev)$	$\mu (ev)$	$X (ev)$	$\eta (ev)$	$\omega (ev)$
ser		6/6849	0/1823	$\frac{-}{3/4336}$	3/4336	3/2513	1/8131
dia 1	m-m	6/9415	1/0719	$\frac{-}{4/0067}$	4/0067	2/9348	2/7350
dia 2	e-e	6/8944	1/0511	$\frac{-}{3/9728}$	3/9328	2/9216	2/7010
dia 3	p-p	6/8942	1/0523	$\frac{-}{3/9732}$	3/9732	2/9210	2/7023
dia 4	m-e	6/9301	1/0705	$\frac{-}{4/0003}$	4/0003	2/9298	2/7310
dia 5	m-p	6/9257	1/644	$\frac{-}{3/9961}$	3/9961	2/9296	2/7254
dia 6	e-p	6/8882	1/0482	$\frac{-}{3/9682}$	3/9682	2/9200	2/6963
dia-ser 1	m-m	6/7676	1/0607	$\frac{-}{3/9136}$	3/9136	2/8529	2/6843
dia-ser 2	e-e	6/7295	1/0485	$\frac{-}{3/8896}$	3/8896	2/8411	2/6625
dia-ser 3	p-p	6/7894	1/0398	$\frac{-}{3/9148}$	3/9148	2/8750	2/6653
dia-ser 4	m-e	6/7404	1/0610	$\frac{-}{3/9001}$	3/9001	2/8391	2/6788



dia-ser 5	m- p	6/7077	1/0539	- 3/8803	3/8803	2/8264	2/6636
dia-ser 6	e- p	6/8030	1/0387	- 3/9210	3/9210	2/8823	2/6670

۷- محاسبات طول و زوایای پیوند:

در ادامه مطالعات ساختاری با روش b3ly/6-31G(d) برای کمپلکس‌های دیازینون-سرین در محیط آب، 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 این شرایط سه پیوند الکترواستاتیک مهم O5...H-O4، O5...H-C9، و O5...H-O4 مشاهده می‌شود. 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 کمپلکس‌های دیازینون-سرین (dia-ser 1-6)

جدول ۳) پارامترهای ساختاری مشتقات دیازینون و آمینواسید سرین

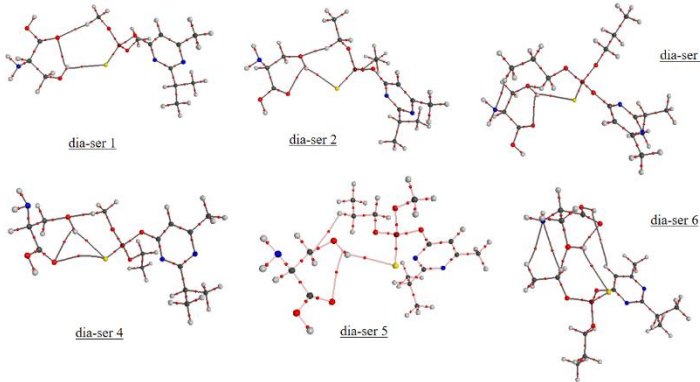
طول پیوند (A°)	dia 1	dia 2	dia 3	dia 4	dia 5	dia 6	ser
O5...H-O4	2.25	2.37	2.28	2.37		2.15	
O5...H...S	2.54	3.48	2.50	3.58			
S...H-O4	2.78	2.71	2.84	2.69	2.66	3.10	
زاویه پیوند (°)							
O5...H-O4	92	88	93	41		46	
O5...H...S	14	71	79	47			
S...H-O4	106	93	105	107	91	106	
O1-P1-S1	116.02	115.86	115.85	115.76	115.76	115.87	
O2-P1-S1	117.65	117.53	117.59	117.55	117.49	117.51	
O3-P1-S1	113.40	113.51	113.42	113.55	113.59	113.45	
C14-C15- C16							109.98
C14-O4-H							105.14
C14-C15- H							107.66

جدول ۴) پارامترهای ساختاری کمپلکس‌های دیازینون و سرین

طول پیوند (Å)	dia-ser 1	dia-ser 2	dia-ser 3	dia-ser 4	dia-ser 5	dia-ser 6
S-H	2.78	2.71	2.84	2.68	2.66	3.10
زاویه پیوند (°)						
O1-P1-S1	116.05	115.67	115.75	115.86	115.50	115.75
O2-P1-S1	117.91	117.73	117.72	117.67	117.44	117.97
O3-P1-S1	113.20	113.13	113.30	113.06	113.73	113.18
C14-C15-C16	110.19	110.26	110.18	110.41	110.28	109.98
C14-C15-H	108.32	108.42	108.38	108.28	108.53	107.66

۸- آنالیز اتم در کمپلکس های دیازینون با QTAIM

باتوجه به نتایج داده های Aim کمپلکس 1 dia-ser پیوندهای O5...H-C10 و S...H- و O4 و O5...H-O4، همچنین در کمپلکس 2 dia-ser پیوند های O5...H-C10 و O5...H-O4 و S...H-O4، در کمپلکس 3 dia-ser پیوند های O5...H-C10 و S...H-O4 و C12-H...N3 و O5...H-O4، در کمپلکس 4 dia-ser پیوند های O4...H-C9 و S...H-O4 و S...O5 و O5...H-O4، در کمپلکس 6 dia-ser پیوند های O5...H-O4 و S...H-O4 و O4...H-C9 و N3...H-C9 و N3...H-C11 و O5...H-O4 و S...H-O4، در کمپلکس 5 dia-ser پیوند های O6...H-O4 دارای مقادیر $\rho(r)$ کم و مقادیر $H(r)$ مثبت هستند لذا از خصلت یونی و الکترو استاتیکی برخوردار بوده و مابقی پیوندها (داده های آبی رنگ) از خصلت کووالانسی برخوردار هستند.

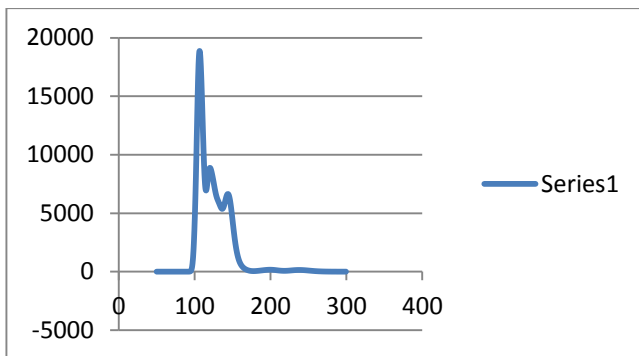


شکل ۳) پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس های دیازینون-سیرین

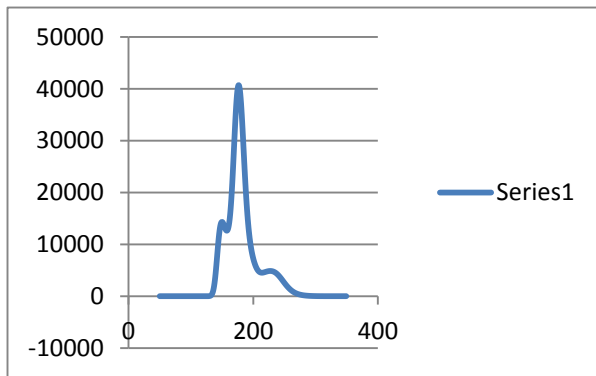
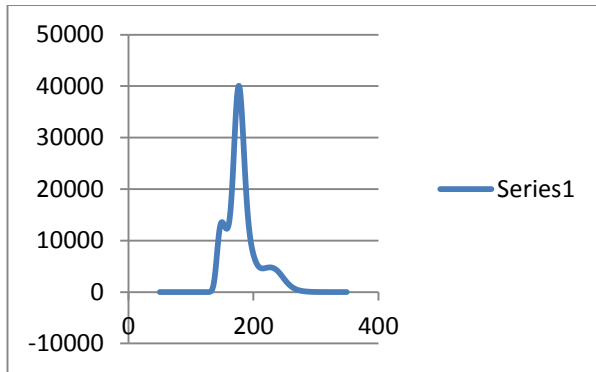
۹- بررسی انتقالات الکترونی

با توجه به بررسی پیک uv-vis و انتقالات الکترونی، در اسید آمینه سیرین در طول موج ماکزیمم ۱۰۶/۷۵ نانومتر بیشترین درصد انتقال $H-9 \rightarrow L$ مشاهده شده است (شکل ۴). در مشتق dia 1 سم دیازینون در طول موج ماکزیمم ۱۷۵/۵۴ نانومتر بیشترین درصد انتقال

مربوط به $H-5 \rightarrow L$ و $H-4 \rightarrow H$ همچنین در طول موج $181/12$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط $H-5 \rightarrow H$ است. در مشتق $dia2$ در طول موج ماکزیمم $175/70$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-5 \rightarrow L$ و همچنین در طول موج $199/63$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط $H-4 \rightarrow L$ است. همچنین در مشتق $dia3$ در طول موج ماکزیمم $175/70$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-3 \rightarrow L$ و $H-4 \rightarrow L+1$ همچنین در طول موج $181/83$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط $H-4 \rightarrow L$ است. در ترکیب $dia4$ در طول موج ماکزیمم $175/82$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-5 \rightarrow L+1$ و همچنین در طول موج $181/50$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-2 \rightarrow L+3$ است. مطالعات انتقال الکترونی در مشتق $dia5$ نشان می‌دهد در طول موج ماکزیمم $175/77$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-4 \rightarrow L+1$ و همچنین در طول موج $181/45$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-4 \rightarrow L+1$ است. در مورد مشتق $dia6$ در طول موج ماکزیمم $175/80$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-4 \rightarrow L+1$ و همچنین در طول موج $181/37$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-4 \rightarrow L$ است.

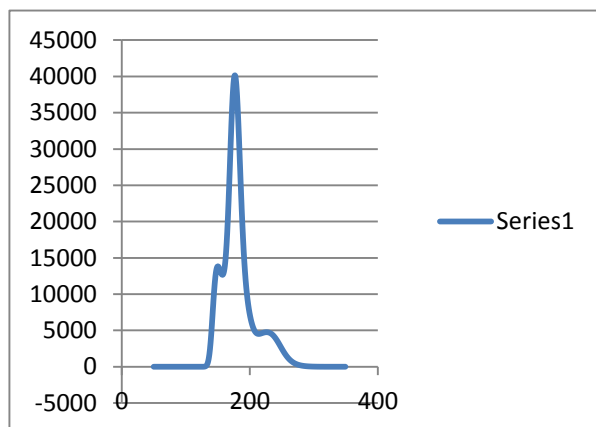
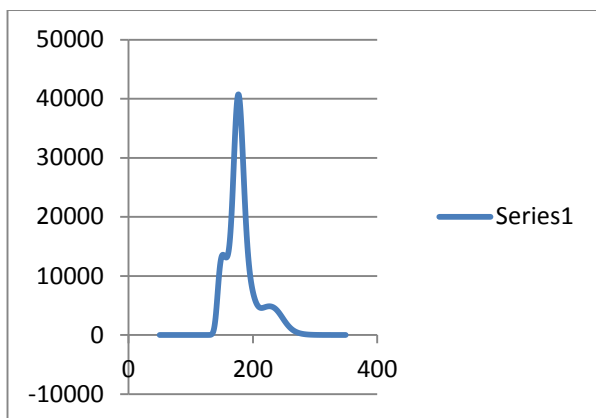


شکل ۴) پیک uv-vis اسید آمینه سرین



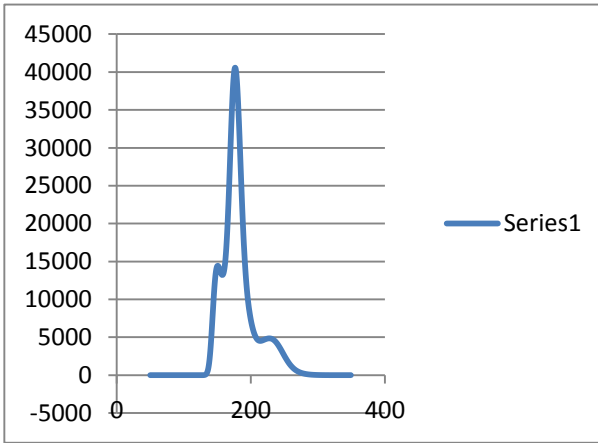
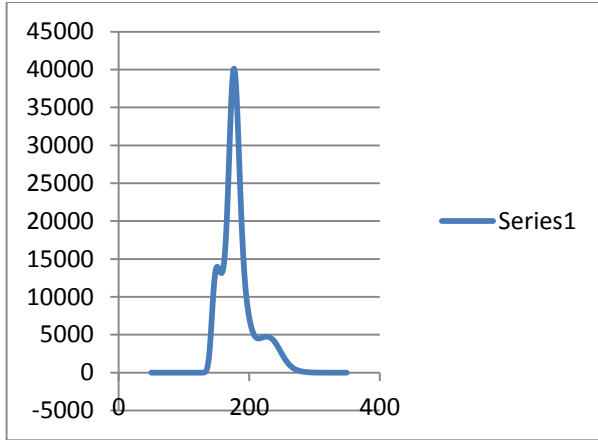
شکل ۵) پیک uv-vis دیازبنون dia 1

شکل ۶) پیک uv-vis دیازبنون dia 2



شکل ۷) پیک uv-vis دیازبنون dia 3

شکل ۸) پیک uv-vis دیازبنون dia 4



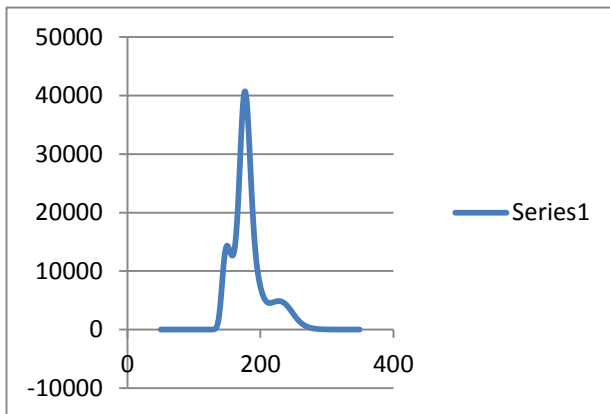
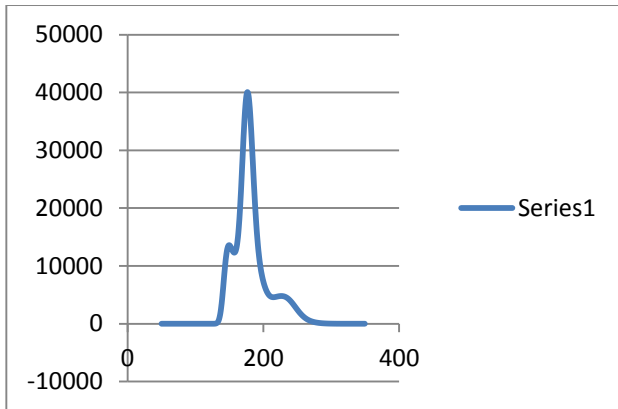
شکل ۹) پیک uv-vis دیازینون dia 5

شکل ۱۰) پیک uv-vis دیازینون dia 6

در بررسی انتقالات الکترونی کمپلکس های دیازینون-سربین نتایج نشان می‌دهد کمپلکس dia-ser1 در طول موج ماکزیمم ۱۷۵/۶۲ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H \rightarrow L+1$ و همچنین در طول موج ۱۹۹/۶۳ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H \rightarrow L+4$ است. در کمپلکس dia-ser2 در طول موج ماکزیمم ۱۷۵/۴۱ نانومتر بیشترین درصد

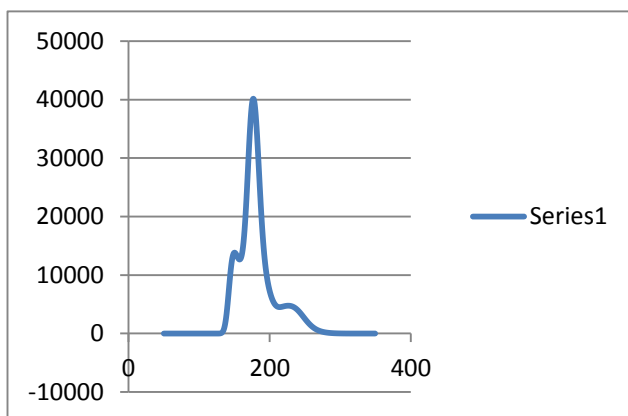
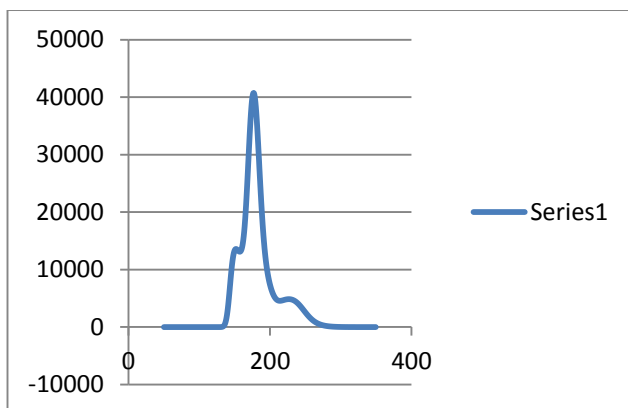


انتقال مربوط به $H-7 \rightarrow L+1$ و همچنین در طول موج $180/95$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-7 \rightarrow L$ است. نتایج انتقال الکترونی کمپلکس $dia-ser3$ نشان می‌دهد در طول موج ماکزیمم $175/63$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-7 \rightarrow L+1$ و همچنین در طول موج $181/22$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-7 \rightarrow L$ است. در کمپلکس $dia-ser4$ در طول موج ماکزیمم $175/62$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-7 \rightarrow L+1$ و همچنین در طول موج $181/10$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-7 \rightarrow L+1$ است. در $8 \rightarrow L+1$ در کمپلکس $dia-ser5$ در طول موج ماکزیمم $175/77$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-7 \rightarrow L+1$ و همچنین در طول موج $181/26$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-3 \rightarrow L+2$ است. و در نهایت با استفاده از داده‌های محاسباتی مشخص شد که $dia-ser6$ در طول موج ماکزیمم $175/91$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-7 \rightarrow L+1$ و همچنین در طول موج $181/64$ نانومتر بیشترین درصد انتقال مربوط به $H-7 \rightarrow L$ است.



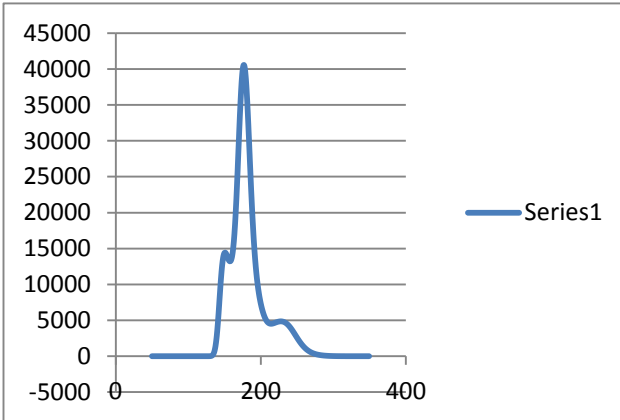
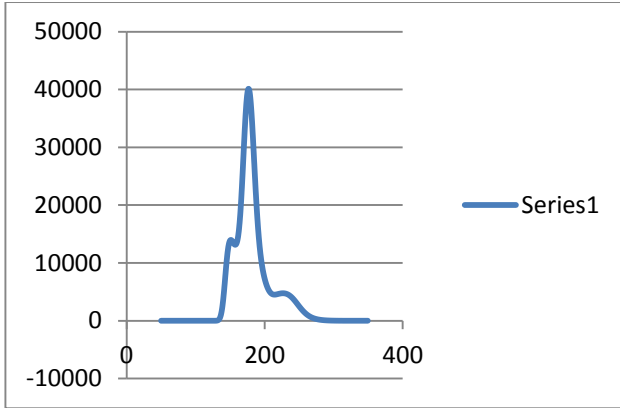
شکل (۱) پیک uv-vis کمپلکس دیازینون - سرین dia-ser 1

شکل (۱۲) پیک uv-vis کمپلکس دیازینون - سرین dia-ser 2



شکل ۱۳) پیک uv-vis کمپلکس دیازینون - سرین 3 dia-ser

شکل ۱۴) پیک uv-vis کمپلکس دیازینون - سرین 4 dia-ser



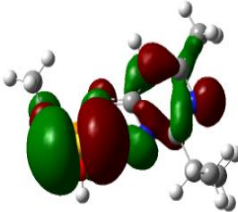
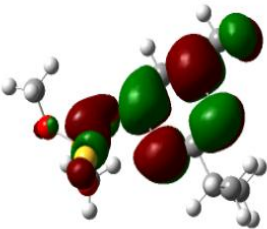
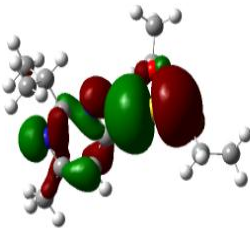
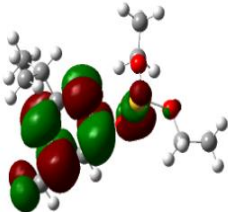
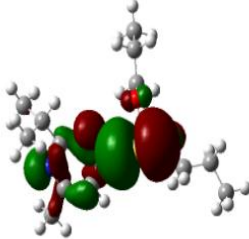
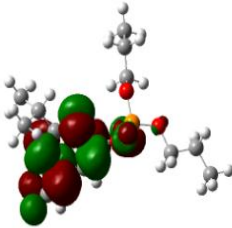
شکل ۱۵) پیک uv-vis کمپلکس دیازینون - سرین 5 dia-ser

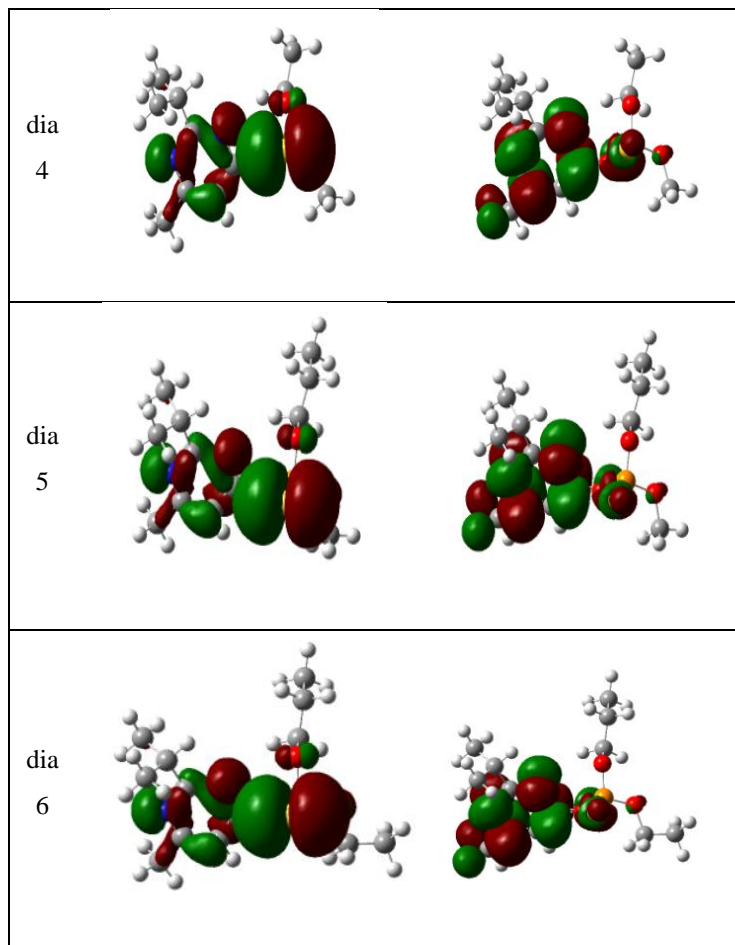
شکل ۱۶) پیک uv-vis کمپلکس دیازینون - سرین 6 dia-ser

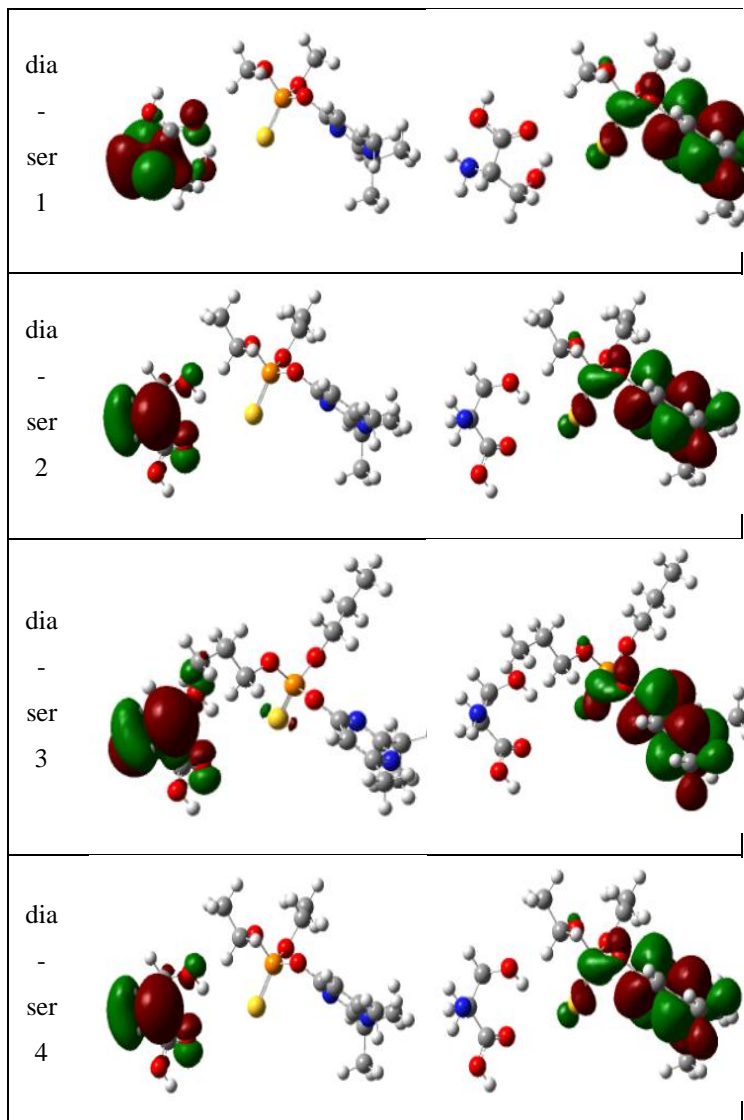
توابع موج بار منفی (رنگ قرمز) و توابع موج بار مثبت (رنگ سبز) در اشکال لومو بیشتر بر روی حلقه آروماتیک دیازینون و مشتقات آن و در کمپلکس ها بر روی حلقه آروماتیک کمپلکس دیازینون با سرین، و در اشکال هومو علاوه بر روی حلقه آروماتیک دیازینون و مشتقات آن، روی قسمت استرهای فسفات این ترکیبات و در کمپلکس ها بر روی اسید آمینه سرین متمرکز است. (جدول ۵).

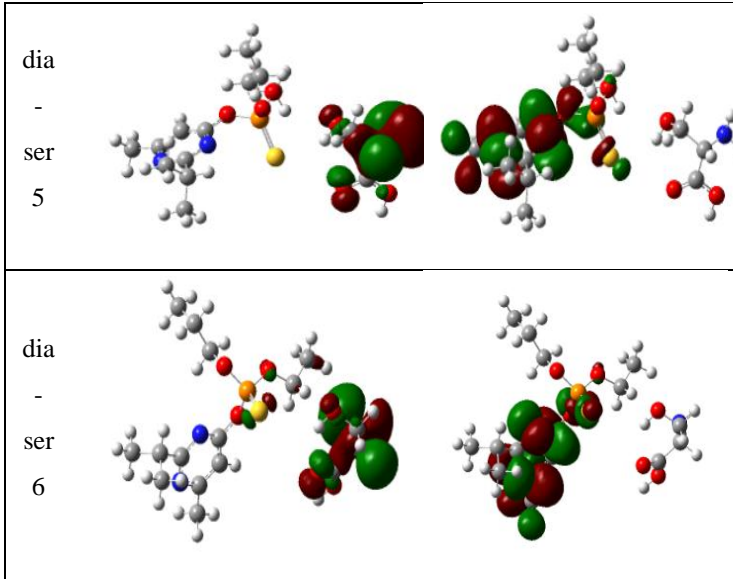


جدول ۵) تصاویر هومو و لومو در مشتقات دیازینون و کمپلکس‌های دیازینون با سربین

Item	homo forms	Lumo forms
dia 1		
dia 2		
dia 3		



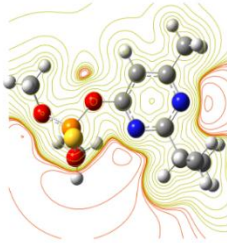
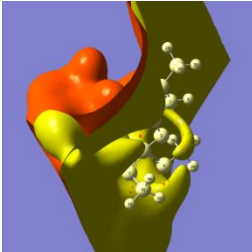
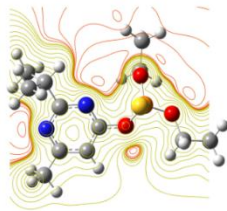
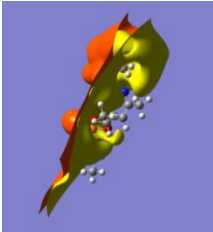
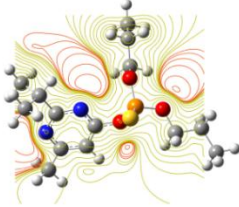
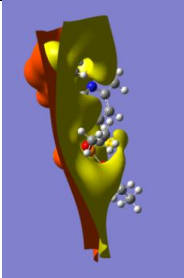


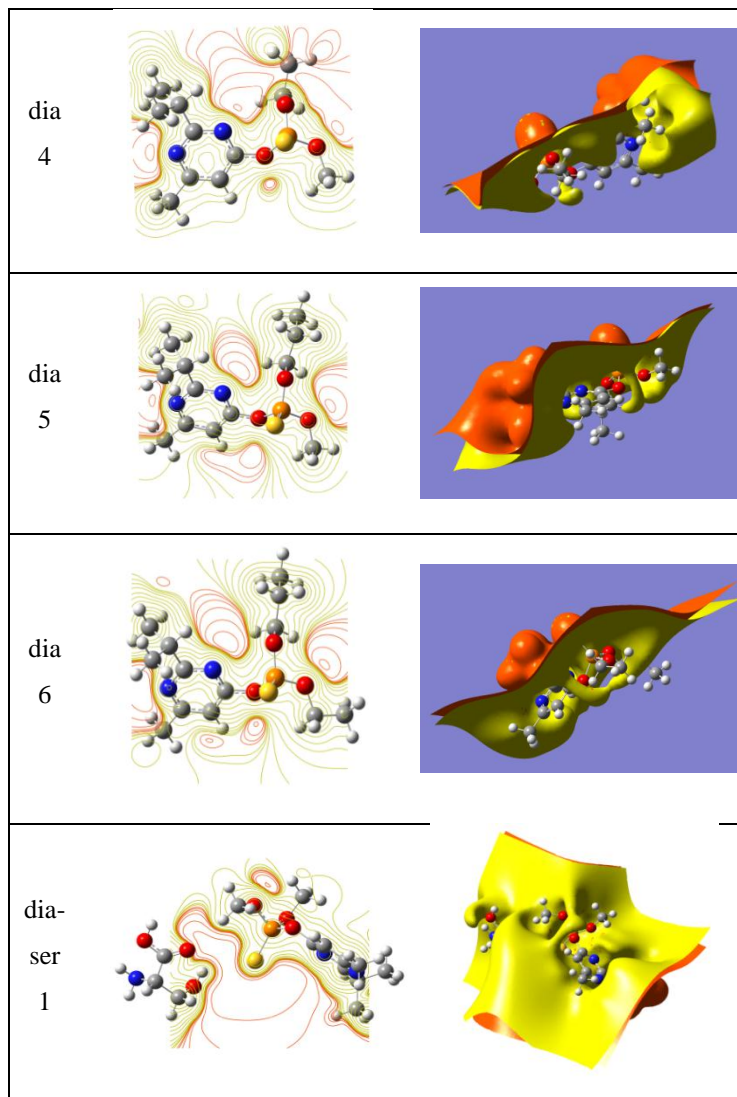


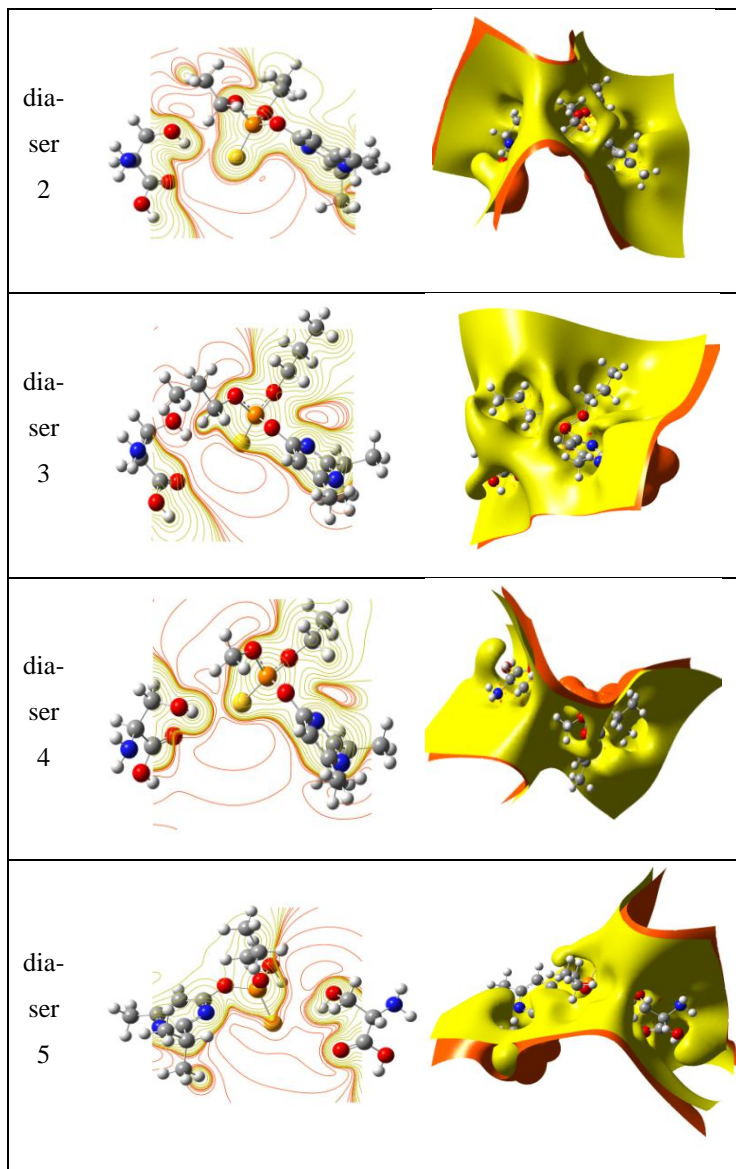
۱۱- بررسی تصاویر پتانسیل بارالکترو استاتیک سطحی و نقشه کانتور

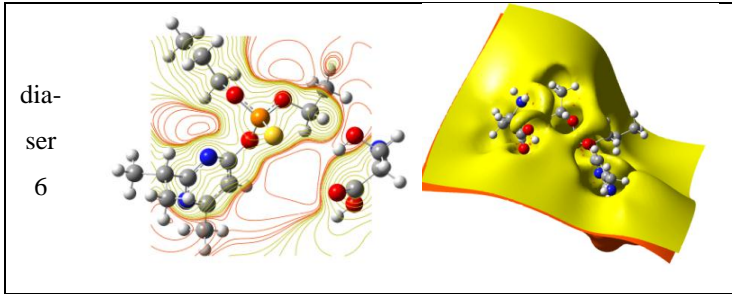
در اشکال پتانسیل بارالکترو استاتیک سطحی صفحه چگالی بار منفی (رنگ قرمز) بیرون ملکول و صفحه چگالی بار مثبت (رنگ سبز) خود ملکول را دربر گرفته است. در اشکال کانتور خطوط بار منفی (رنگ قرمز) اطراف ملکول و خطوط بار مثبت (رنگ سبز) درون ملکول را در بر گرفته است. صفحات چگالی و خطوط در نقشه های کانتور در تایید نتایج حاصل از محاسبات ممان دوقطبی نشان می دهد دیازینون و مشتقات آن متقارن نیستند. در اشکال پتانسیل بارالکترو استاتیک سطحی و نقشه کانتور کمپلکس های دیازینون با اسیدآمینو سرین مجدداً عدم تقارن در تمامی کمپلکس ها مشهود است. در کمپلکس های ۲ و ۴ و ۵ ممان دوقطبی نسبت به ترکیب مجزا کاهش و در کمپلکس شماره ۱ و ۶ ممان دوقطبی نسبت به ترکیب مجزا افزایش پیدا کرده است. تغییرات خطوط بار مثبت و خطوط بار منفی نسبت به ترکیب مجزا در نقشه کانتور موید این نکته است (جدول ۶).

جدول ۶) تصاویر پتانسیل بارالکترو استاتیک سطحی و نقشه کانتور در مشتقات دیازینون و کمپلکس‌های دیازینون با سرین

Item	contour	Surface
dia 1		
dia 2		
dia 3		







۱۲- نتیجه گیری

در این پروژه به منظور بررسی اثر آفتکش دیازینون و مشتقات آن بر روی اسید آمینه سرین و تشخیص پایدارترین کمپلکس‌های دیازینون با سرین، محاسبات DFT با روش B3LYP و مجموعه پایه استاندارد 6-31G(d,p) انجام شد. برهمکنش این ترکیبات از طریق طول پیوند سطح هومو ولومو انتقالات الکترونی و توصیف گرهای کوانتوم مکانیکی اثبات شد. ماهیت پیوند بین اسید آمینه سرین با کلیه مشتقات دیازینون الکترواستاتیک بوده و برهمکنش‌های درون ملکولی نشاندهنده پایداری این کمپلکس‌ها است. ممان دوقطبی مشتقات دیازینون و کمپلکس‌های آن با اسید آمینه سرین نشان می‌دهد که ممان دوقطبی‌ها به هم نزدیک می‌شوند و ممان دوقطبی کمپلکس شماره ۵ بیشترین کاهش را نسبت به مشتق مجزای آن داشته است. در بررسی داده‌های ترمودینامیکی فرایند تشکیل تمام واکنش‌ها غیر خود به خودی و در نتیجه گرماگیر است. انرژی آزاد گیبس برای کمپلکس‌های دیازینون در محدوده ۸/۶ تا ۱۱/۸ قرار دارد. در بررسی باند گپ و NBO اختلاف انرژی بین بالاترین اربیتال ملکولی اشغال شده HOMO و پائین‌ترین اربیتال ملکولی خالی LUMO که نشان دهنده هدایت الکترون است مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت در بررسی داده‌های توصیف گر کوانتوم مکانیکی مشخص شد کمپلکس شماره ۵ دیازینون شرایط مطلوبتری دارد. محاسبات شیمی کوانتومی و داده‌های ترمودینامیکی در این مطالعه به منظور تکمیل تحقیقات اطلاعات آزمایشات تجربی موثر واقع می‌شود، چرا که شرایط سنتز این کمپلکس‌ها را مشخص کرد و بدیهی است آزمایشات تجربی با زمان کوتاهتر و هزینه کمتر قابل انجام خواهد بود. به منظور تکمیل اطلاعات در این زمینه، در پژوهش‌های آتی پیشنهاد می‌گردد انجام آزمایش اثر سموم

ارگانوفسفره با گروه عاملی اکسیژن روی اتم فسفر بروی اسید آمینه سرین همچنین اثر سموم پاپروتیروئیدی (نسل جدید سموم کشاورزی) بروی اسید آمینه انجام پذیرد.

منابع و ماخذ

- [1] Pourahmad. J. 2006. General Toxicology. Iran, Samt Publishing, 104-120. (in Persian).
- [2] Khoshbavar Rostami, H., Soltani, M., Yelghi, S. 2005. Effect of Diazinon on some blood indices of *Acipenser stellatus* and its LC50. Journal of Agricultural Sciences and Natural Resources. 5: 41- 49. (in Persian)
- [3] Abdollahi M, Mostafalou S, Pournourmohammadi S, Shadnia S. Oxidative stress and cholinesterase inhibition in salvia and plasma of rats following subchronic exposure to malathion. Comp Biochem Physiol. 2004; 137: 29-34.
- [4] GarWtt SJ, Jones K, Mason HJ, Cocker J. Exposure to the organophosphate diazinon: data from a human volunteer study with oral and dermal doses. Toxicol Lett. 2002; 134: 105–13.
- [5] Ogutcu A, Uzunhisarcikli M, Kalender S, Durak D, Bayrakdar F, Kalender Y. The effects of organophosphate insecticide diazinon on malondialdehyde levels and myocardial cells in rat heart tissue and protective role of vitamin E. Pes Biochem Physiol. 2006; 86: 93–98.
- [6] Singh B, Dogra TD, Tripathi CB. A study of serum cholinesterase activity in agricultural and industrial workers occupationally exposed to organophosphates insecticides. Int J Med Toxicol. 2002; 5: 2–5.
- [7] Ira N, Levine , Qantum Chemistry .Fifth Edition
- [8] Ira N, Levine , Qantum Chemistry .Sixth Edition
- [9] Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry , Second Edition, Jhon Willey & Sons, Inc.
- [10] Donald W. Rogers, Computational chemistry using the PC 3red ed. Rogers, 2003 by Jhon Willey & sons Inc.
- [11] Donald A. McQuarrie, Jhon D. Simon, Physical Chemistry, 1997, (University Science Books).