

دانشگاه گیلان
دانشکده علوم پایه
گرایش شیمی تجزیه

رساله دکتری

عنوان

بررسی برهمکنش‌های لانتانیدها با DNA های کوتاه زنجیر به
روش‌های الکتروشیمیایی و اسپکتروسکوپی

از:

هدا ایلخانی

استادان راهنما:

دکتر مجید آرونند و دکتر محمد رضا گنجعلی

استاد مشاور:

دکتر پرویز نوروزی

آذر ۱۳۹۰

تقدیم به:

همراهان همیشگی و صبورم

پدرم

مادرم

برادرم

بررسی برهمکنش های لاتنانیدها با DNA های کوتاه زنجیر به روشهای الکتروشیمیایی و اسپکتروسکوپی

هدا ایلخانی

چکیده

در این مطالعه ابتدا برهمکنش بین عناصر لاتنانید با DNA های کوتاه زنجیر (ssDNA) مورد بررسی قرار گرفت. بررسی ویژگی-های بیوشیمیایی لاتنانیدها هنگامی مورد توجه قرار گرفت که مشخص گردید به دلیل تشابه شعاع یونی La^{3+} با یون Ca^{2+} ، این عنصر می تواند جانشین یون کلسیم در فرآیندهای بیولوژیکی شود.

در قسمت بعد، برای اولین بار ویژگی های الکتروشیمیایی تعدادی از لاتنانیدهای الکتروفعال نیز مورد بررسی قرار گرفت. سپس نوع و ویژگی های برهمکنش بین لاتنانیدهای الکتروفعال با ssDNA به روش الکتروشیمیایی و در pH های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. pH پایین تر (۳/۷) برای انجام مطالعات بنیادی انتخاب شد و pH بالاتر (۵/۵) به دلیل حلالیت مناسب یون های لاتنانید، رفتار برگشت پذیر آنها و نزدیکی به pH بیولوژیکی انتخاب گردید. سرانجام تمام نتایج به دست آمده با روش های اسپکتروسکوپی مورد تایید قرار گرفت. برای بررسی بیشتر نوع پیوند ایجاد شده با استفاده از روش های محاسباتی جزئیات بیشتری از نوع پیوند ایجاد شده و ساختار کمپلکس حاصل به دست آمد. برهمکنش لاتنانیدها با ssDNA منجر به تغییر ساختار آن شده و بنابراین همانند سازی و کپی برداری سلولی را مختل خواهد نمود.

همچنین برهمکنش میان dsDNA و کمپلکس های لاتنانید نیز مورد بررسی قرار گرفته و نوع برهمکنش انجام شده مشخص شد. بررسی ها نشان می دهد که کمپلکس های لاتنانید در میان DNA دو رشته ای به شکل اینترکلایت شده قرار می گیرد. این بررسی ها برای سه کمپلکس لاتنانید سنتزی و الکتروفعال انجام گردید. همچنین در این قسمت از مطالعه توالی DNA باکتری پاستورلا مولتوسیدا (یک باکتری بیماری زا) استفاده شد. از نتایج این آزمایشات برای طراحی بیوسنسورهای DNA استفاده گردید.

در آخرین بخش از این مطالعه، برای اولین بار بیوسنسورهایی برای تعیین توالی های خاصی از ژن باکتری پاستورلا مولتوسیدا طراحی شد. حد تشخیص و تکرار پذیری و محدوده خطی برای هر بیوسنسور مشخص گردید. این بیوسنسورها بر اساس استفاده از کمپلکس-های لاتنانید به عنوان نشانگر طراحی و ساخته شد. حد تشخیص بیوسنسورهای طراحی شده با $Sm(QS)_3$ ، $Tb(QS)_3$ و $Yb(QS)_3$ به ترتیب $0.15 \mu M$ (۰/۰۰۷)، $0.21 \mu M$ (۰/۰۰۹) و $0.484 nM$ (۰/۰۲) و محدوده خطی به ترتیب، $0.3 - 0.885$ ، $0.2 - 0.3$ و $0.03 - 0.11 \mu M$ به دست آمد. برای آخرین بیوسنسور از الکترودهای غشایی چاپی استفاده گردید. سطح الکترودها با نانوذرات طلا

اصلاح و ویژگی‌های بیوسنسور با روش‌های امپدانس و ولتامتری پالسی تفاضلی مورد بررسی قرار گرفت. محدوده خطی و حد تشخیص برای این بیوسنسور به روش ولتامتری پالسی تفاضلی به ترتیب $0 - 10 \text{ ng mL}^{-1}$ و $0/56 (0/03) \text{ ng mL}^{-1}$ و به روش امپدانس به ترتیب $0 - 10 \text{ ng mL}^{-1}$ و $19/35 (0/97) \text{ pg mL}^{-1}$ به دست آمد.

کلید واژه: لاتنانید؛ DNA؛ ولتامتری چرخه‌ای؛ ولتامتری پالسی تفاضلی؛ اسپکتروسکوپی؛ روش‌های محاسباتی

صفحه	عنوان
خ	فهرست شکل‌ها.....
ص	فهرست جداول.....
ض	چکیده فارسی.....
ظ	چکیده انگلیسی.....

فصل اول: مقدمه

۲	۱-۱ مقدمه.....
۲	۲-۱ ویژگی‌های لاتنانیدها.....
۴	۱-۲-۱ ویژگی‌های بیولوژیکی لاتنانیدها.....
۶	۳-۱ روش‌های الکتروشیمیایی.....
۶	۱-۳-۱ ولتامتری.....
۸	۱-۳-۱-۱ ولتامتری با روبش خطی پتانسیل.....
۹	۲-۳-۱-۱ ولتامتری چرخه‌ای.....
۱۲	۲-۳-۱ روش‌های پتانسیل پله‌ای.....
۱۲	۱-۲-۳-۱ ولتامتری با پالس نرمال.....
۱۳	۲-۲-۳-۱ ولتامتری با پالس تفاضلی.....
۱۴	۴-۱- ویژگی‌های DNA.....
۱۸	۱-۴-۱ یونیزاسیون.....
۲۰	۲-۴-۱ پرایمر (بیولوژی مولکولی).....
۲۰	۳-۴-۱ برهمکنش‌های DNA.....
۲۲	۵-۱ برهمکنش DNA با یون‌های فلزی.....
۲۲	۱-۵-۱ بررسی برهمکنش DNA با یون‌های فلزی به روش الکتروشیمیایی.....
۲۴	۲-۵-۱ بررسی برهمکنش DNA با یون‌های فلزی به روش فلوروسانس.....
۲۶	۶-۱ بررسی الکتروشیمیایی DNA.....
۲۸	۱-۶-۱ بررسی الکتروشیمیایی تغییرات ساختار نوکلئیک اسیدها در محلول.....
۲۹	۲-۶-۱ جذب نوکلئیک اسیدها.....
۳۰	۳-۶-۱ اکسایش و کاهش نوکلئیک اسیدها در سطح الکتروود.....

۳۰DNA اکسایش ۴-۶-۱
۳۱ اثر pH و نمک‌ها. ۵-۶-۱
۳۱ پدیده هیبریداسیون DNA و تشخیص آن در سطح سنسورهای الکتروشیمیایی. ۶-۶-۱
۳۳ DNA هیبریداسیون ۷-۱ سنسورهای هیبریداسیون DNA
۳۴ DNA هیبریداسیون الکتروشیمیایی ۱-۷-۱
۳۸ تثبیت DNA در سطح الکتروود. ۲-۷-۱
۳۹ پدیده هیبریداسیون DNA ۳-۷-۱
۳۹ بازده هیبریداسیون DNA و پایداری DNA بر روی سطح. ۴-۷-۱
۴۰ تبدیل الکتروشیمیایی هیبریداسیون DNA ۵-۷-۱
۴۰ پیوند کووالانسی نشانگرهای الکتروفعال به DNA ۶-۷-۱
۴۱ بیوسنسورهای الکتروشیمیایی بی‌نیاز از نشانگر هیبریداسیون. ۷-۷-۱
۴۱ روش‌های الکتروشیمیایی برای بیوسنسورهای DNA ۸-۱
۴۱ پلازموگرافی پالسی تفاضلی (DPP). ۱-۸-۱
۴۲ امیدانس. ۲-۸-۱
۴۲ ۹-۱ مرور کارهای گذشته.

فصل دوم: آزمایشات تجربی

۴۵ ۱-۲ مواد و معرف‌ها.
۴۵ DNA های مورد بررسی. ۱-۱-۲
۴۵ روش تهیه DNA دو رشته‌ای. ۲-۱-۲
۴۶ لاتنانیدهای مورد بررسی. ۳-۱-۲
۴۶ ۱-۳-۱-۲ ساماریم.
۴۷ ۲-۳-۱-۲ یورومیم.
۴۷ ۳-۳-۱-۲ ترییم.
۴۸ ۴-۳-۱-۲ ایترییم.
۴۸ ۴-۱-۲ روش تهیه محلول لاتنانیدها.
۴۹ ۵-۱-۲ سایر مواد مورد استفاده.
۴۹ ۲-۲ دستگاہوری.

۴۹ دستگاه تجزیه الکتروشیمیایی ۱-۲-۲
۵۰ کار ۱-۲-۲ الکترودهای کار
۵۰ اسپکترومتر فلوئورسانس ۲-۲-۲

فصل سوم: نتایج و بحث

بخش اول

۵۴ بررسی برهمکنش یون‌های لاتانید با DNA تک رشته‌ای ۱-۳
۵۴ روش‌های بررسی یون‌های لاتانید ۱-۱-۳
۵۴ بررسی الکتروشیمیایی یون‌های لاتانید ۱-۱-۱-۳
۵۴ بررسی برهمکنش یون‌های لاتانید با DNA تک رشته‌ای به روش اسپکتروسکوپی ۲-۱-۱-۳
۵۵ بررسی برهمکنش یون‌های لاتانید با DNA تک رشته‌ای به روش محاسباتی ۳-۱-۱-۳
۵۵ یون ساماریم ۲-۱-۳
۵۵ بررسی الکتروشیمیایی ۱-۲-۱-۳
۵۹ بررسی الکتروشیمیایی برهمکنش یون Sm^{3+} و ssDNA ۲-۲-۱-۳
۶۲ بررسی اسپکتروسکوپی ۳-۲-۱-۳
۶۴ اثر pH ۴-۲-۱-۳
۶۵ محاسباتی ۵-۲-۱-۳
۷۳ یون یوروپیم ۳-۱-۳
۷۳ بررسی الکتروشیمیایی یون یوروپیم ۱-۳-۱-۳
۷۷ بررسی الکتروشیمیایی برهمکنش یون یوروپیم و ssDNA ۲-۳-۱-۳
۸۰ بررسی اسپکتروسکوپی برهمکنش یون یوروپیم و ssDNA ۳-۳-۱-۳
۸۱ اثر pH ۴-۳-۱-۳
۸۳ محاسباتی ۵-۳-۱-۳
۹۱ یون تربیم ۴-۱-۳
۹۱ بررسی الکتروشیمیایی یون تربیم ۱-۴-۱-۳
۹۵ بررسی الکتروشیمیایی برهمکنش Tb^{3+} و ssDNA ۲-۴-۱-۳
۹۷ بررسی برهمکنش Tb^{3+} و ssDNA به روش اسپکتروسکوپی ۳-۴-۱-۳
۹۹ اثر pH ۴-۴-۱-۳

۱۰۰بررسی محاسباتی.....۵-۴-۱-۳
۱۰۸یون ایتربیم.....۵-۱-۳
۱۰۸بررسی ویژگی‌های الکتروشیمیایی یون ایتربیم.....۱-۵-۱-۳
۱۱۲بررسی الکتروشیمیایی برهمکنش یون ایتربیم با DNA تک رشته‌ای.....۲-۵-۱-۳
۱۱۵بررسی برهمکنش یون ایتربیم با ssDNA به روش اسپکتروسکوپی.....۳-۵-۱-۳
۱۱۷اثر pH.....۴-۵-۱-۳
۱۱۹بررسی محاسباتی.....۵-۵-۱-۳
۱۲۷بررسی‌های بیشتر.....۶-۱-۳

بخش دوم

۱۲۹کمپلکس‌های لانتانیدها.....۲-۳
۱۲۹بررسی الکتروشیمیایی کمپلکس‌های لانتانید.....۱-۲-۳
۱۳۰بررسی الکتروشیمیایی برهمکنش کمپلکس‌های لانتانید با dsDNA.....۲-۲-۳
۱۳۰بررسی اسپکتروسکوپی کمپلکس‌های لانتانیدها با DNA دو رشته‌ای.....۳-۲-۳
۱۳۰کمپلکس $Sm(QS)_3$۴-۲-۳
۱۳۰بررسی الکتروشیمیایی کمپلکس $Sm(QS)_3$۱-۴-۲-۳
۱۳۴بررسی الکتروشیمیایی برهمکنش کمپلکس $Sm(QS)_3$ با dsDNA.....۲-۴-۲-۳
۱۳۶بررسی اسپکتروسکوپی برهمکنش کمپلکس $Sm(QS)_3$ با dsDNA.....۳-۴-۲-۳
۱۳۸کمپلکس $Tb(QS)_3$۵-۲-۳
۱۳۸بررسی ویژگی‌های الکتروشیمیایی کمپلکس $Tb(QS)_3$۱-۵-۲-۳
۱۴۱بررسی الکتروشیمیایی برهمکنش کمپلکس $Tb(QS)_3$ و dsDNA.....۲-۵-۲-۳
۱۴۵کمپلکس $Yb(QS)_3$۶-۲-۳
۱۴۵بررسی الکتروشیمیایی کمپلکس $Yb(QS)_3$۱-۶-۳-۳
۱۴۸بررسی الکتروشیمیایی برهمکنش $Yb(QS)_3$ و dsDNA.....۲-۶-۲-۳

بخش سوم

۱۵۲بیوسنسور DNA.....۳-۳
۱۵۲بیوسنسور $Sm(QS)_3$۱-۳-۳

۱۵۲ $Sm(QS)_3$ بیوسنسور ۱-۱-۳-۳ روش آماده سازی
۱۵۳ شناسایی رشته DNA هدف با الکتروود اصلاح شده ۲-۱-۳-۳
۱۵۴ بهینه سازی ۳-۱-۳-۳
۱۵۷ منحنی کالیبراسیون تعیین مقدار رشته DNA مکمل ۴-۱-۳-۳
۱۵۹ $Tb(QS)_3$ بیوسنسور ۲-۳-۳
۱۵۹ روش آماده سازی بیوسنسور $Tb(QS)_3$ ۱-۲-۳-۳
۱۶۰ شناسایی رشته DNA هدف با الکتروود اصلاح شده ۲-۲-۳-۳
۱۶۱ بهینه سازی ۳-۲-۳-۳
۱۶۴ منحنی کالیبراسیون تعیین مقدار رشته DNA مکمل ۴-۲-۳-۳
۱۶۴ $Yb(QS)_3$ بیوسنسور ۳-۳-۳
۱۶۴ روش آماده سازی بیوسنسور $Yb(QS)_3$ ۱-۳-۳-۳
۱۶۶ شناسایی رشته DNA هدف با الکتروود اصلاح شده ۲-۳-۳-۳
۱۶۷ بهینه سازی ۳-۳-۳-۳
۱۷۰ منحنی کالیبراسیون تعیین مقدار رشته DNA مکمل ۴-۳-۳-۳
۱۷۲ DNA با استفاده از نانوذرات طلا ۴-۳-۳
۱۷۲ روش آماده سازی بیوسنسور ۱-۴-۳-۳
۱۷۳ بهینه سازی ۲-۴-۳-۳
۱۷۶ DNA بررسی تثبیت و هیبریداسیون ۳-۴-۳-۳
۱۷۷ تعیین توالی DNA تک رشته‌ای هدف به روش امپدانس ۴-۴-۳-۳
۱۸۰ مقایسه الکتروود غشایی چاپی پوشیده شده با نانوذرات طلا و الکتروود غشایی چاپی طلا ۵-۴-۳-۳
۱۸۱ فهرست مراجع
۱۸۸ ضمائم

صفحه	عنوان
۳	جدول ۱-۱: ویژگی‌های اتمی لاتانیدها.....
۱۱	جدول ۱-۲: آزمون‌های تشخیصی برای ولتاموگرام‌های چرخه‌ای فرآیند برگشت‌پذیر در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد....
۱۲	جدول ۱-۳: آزمون‌های تشخیصی برای سیستم‌های کاملاً برگشت‌ناپذیر در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد.....
۳۷	جدول ۱-۴: مقایسه روش‌های مختلف شناسایی در حسگرهای الکتروشیمیایی.....
۴۵	جدول ۲-۱: ترتیب توالی بازهای استفاده شده در طراحی بیوسنسورها.....
۷۲	جدول ۳-۱: مقادیر انرژی برهمکنش تشکیل پیوند بین یون Sm^{3+} و DNA تک رشته‌ای در $pH = ۳/۷$ و $۵/۵$
۸۹	جدول ۳-۲: مقادیر انرژی برهمکنش تشکیل پیوند بین یون Eu^{3+} و DNA تک رشته‌ای در $pH = ۳/۷$ و $۵/۵$
۱۰۶	جدول ۳-۳: مقادیر انرژی برهمکنش تشکیل پیوند بین یون Tb^{3+} و DNA تک رشته‌ای در $pH = ۳/۷$ و $۵/۵$
۱۲۵	جدول ۳-۴: مقادیر انرژی برهمکنش تشکیل پیوند بین یون Yb^{3+} و DNA تک رشته‌ای در $pH = ۳/۷$ و $۵/۵$

عنوان

- شکل ۱-۱: روبش پتانسیل در ولتامتری چرخه‌ای..... ۱۰
- شکل ۲-۱: منحنی جریان - پتانسیل در ولتامتری چرخه‌ای..... ۱۰
- شکل ۳-۱: برنامه اعمال پتانسیل در ولتامتری با پالس نرمال..... ۱۳
- شکل ۴-۱: شکل شماتیک یک سلول نوعی از ارگانوسم‌های بزرگ..... ۱۴
- شکل ۵-۱: کدهای مورس برای حروف انگلیسی..... ۱۵
- شکل ۶-۱: ساختار اولیگونوکلئوتید..... ۱۶
- شکل ۷-۱: ساختار سه نوکلئوتید به همراه باز (B)، فسفات (P) و قند (S)..... ۱۶
- شکل ۸-۱: فرم شماتیک دو نوکلئوتید که با ابعادشان نشان داده شده اند..... ۱۷
- شکل ۹-۱: ساختار یک DNA دو رشته‌ای..... ۱۸
- شکل ۱۰-۱: ساختار شماتیک سه روش پیوند اصلی لیگاند- DNA دو رشته‌ای..... ۲۱
- شکل ۱۱-۱: نمای شماتیک یک دستگاه فلئورسانس..... ۲۴
- شکل ۱۲-۱: نمودار شماتیک تحریک و فلئورسانس مولکول..... ۲۵
- شکل ۱۳-۱: شماتیک هیبریداسیون DNA و تعیین الکتروشیمیایی در یک الکتروود منفرد و راه‌های مختلف تشخیص آن..... ۳۲
- شکل ۱۴-۱: مراحل تشخیص توالی مشخص DNA با استفاده از یک بیوسنسور الکتروشیمیایی هیبریداسیون DNA..... ۳۴
- شکل ۱۵-۱: روش‌های مختلف تشخیص در بیوحسگرها در سطح مشترک DNA/الکتروود..... ۳۶
- شکل ۱-۳: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای یون Sm^{3+} در غلظت‌های مختلف..... ۵۶
- شکل ۲-۳: منحنی همبستگی ارتفاع جریان نسبت به غلظت یون Sm^{3+} ۵۷
- شکل ۳-۳: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول $M \times 10^{-4} \times 5/0$ یون Sm^{3+} در $pH = 3/7$ و در حضور $M \times 0/1$ نمک NaCl و در سرعت روبش‌های مختلف..... ۵۸
- شکل ۴-۳: منحنی جریان پیک کاتدی و آندی برحسب مجذور سرعت روبش، محدوده سرعت روبش از ۱ تا 1200 mVs^{-1} ۵۹
- شکل ۵-۳: ولتاموگرام‌های پالسی تفاضلی محلول (a) $M \times 10^{-4} \times 1/6$ یون Sm^{3+} ، (b) محلول $M \times 10^{-5} \times 1/6 + a$ از ssDNA، (c) محلول $M \times 10^{-5} \times 3/3 + a$ از ssDNA و (d) محلول $M \times 10^{-5} \times 5/0 + a$ از ssDNA. $pH = 3/7$ ، محدوده پتانسیل $-0/7$ تا $0/6$ V، پله پتانسیل $0/15$ V، زمان اعمال پالس $0/2$ s و فاصله پالس $0/53$ s در نظر گرفته شده است..... ۶۱
- شکل ۶-۳: منحنی $\log \frac{\Delta I}{\Delta I_{max} - \Delta I}$ برحسب $\log [ssDNA]$ در $pH = 3/7$ ۶۲
- شکل ۷-۳: طیف جذبی UV-Vis محلول $M \times 10^{-6} \times 1/0$ ssDNA (a) و طیف جذبی همان محلول، تیتر شده با یون Sm^{3+} در $pH = 3/7$ ۶۳
- شکل ۸-۳: منحنی شدت جذب UV-Vis محلول $M \times 10^{-6} \times 1/0$ از ssDNA بدون حضور یون Sm^{3+} (a) و در

- ۶۴ غلظت‌های مختلف یون Sm^{3+} در $\text{pH} = 3/7$
 شکل ۳-۹: منحنی افزایش شدت جذب UV-Vis محلول $5/0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ssDNA بدون حضور یون Sm^{3+} (a) و
 ۶۶ در غلظت‌های مختلف یون Sm^{3+} در $\text{pH} = 5/5$
 ۶۷ شکل ۳-۱۰: شکل فضایی مربوط به حالت ۱ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)
 ۶۷ شکل ۳-۱۱: شکل فضایی مربوط به حالت ۲ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)
 ۶۸ شکل ۳-۱۲: شکل فضایی مربوط به حالت ۳ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)
 ۶۸ شکل ۳-۱۳: شکل فضایی مربوط به حالت ۴ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)
 ۶۹ شکل ۳-۱۴: شکل فضایی مربوط به حالت ۱ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)
 ۶۹ شکل ۳-۱۵: شکل فضایی مربوط به حالت ۲ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)
 ۷۰ شکل ۳-۱۶: شکل فضایی مربوط به حالت ۳ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)
 ۷۰ شکل ۳-۱۷: شکل فضایی مربوط به حالت ۴ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)
 ۷۲ شکل ۳-۱۸: پایدارترین حالت برهمکنش بین Sm^{3+} و DNA تک رشته‌ای در $\text{pH} = 5/5$
 ۷۳ شکل ۳-۱۹: پایدارترین حالت برهمکنش بین Sm^{3+} و DNA تک رشته‌ای در $\text{pH} = 3/7$
 شکل ۳-۲۰: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای Eu^{3+} در $\text{pH} = 3/7$ و سرعت روبش $0/1 \text{ Vs}^{-1}$ و محدوده پتانسیل $-1/3$ تا
 ۷۴ $0/75 \text{ V}$
 شکل ۳-۲۱: منحنی جریان آندی و کاتدی برحسب غلظت یون Eu^{3+} در $\text{pH} = 3/7$ ، سرعت روبش $0/1 \text{ Vs}^{-1}$ و
 ۷۵ محدوده پتانسیل $-1/3$ تا $0/1 \text{ V}$
 شکل ۳-۲۲: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول $1/0 \times 10^{-4} \text{ M}$ یون Eu^{3+} در $\text{pH} = 3/7$ ، $0/1 \text{ M}$ نمک NaCl و در
 ۷۵ سرعت روبش‌های مختلف
 شکل ۳-۲۳: منحنی جریان‌های آندی و کاتدی برحسب مجذور سرعت روبش در سرعت روبش‌های مختلف و در
 ۷۶ pH برابر $3/7$ و غلظت $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ یون Eu^{3+} و در حضور $0/1 \text{ M}$ نمک NaCl
 شکل ۳-۲۴: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای (a) $4/5 \times 10^{-3} \text{ M}$ یون Eu^{3+} و (b) $4/5 \times 10^{-3} \text{ M}$ یون Eu^{3+} به اضافه $0/1 \text{ M}$
 ۷۸ $4/4 \times 10^{-4} \text{ M}$ محلول ssDNA در pH برابر $3/7$ و سرعت روبش $0/1 \text{ Vs}^{-1}$
 شکل ۳-۲۵: ولتاموگرام‌های پالسی تفاضلی محلول (a) $2/1 \times 10^{-3} \text{ M}$ یون Eu^{3+} ، (b) محلول $2/1 \times 10^{-4} \text{ M} + a$
 از ssDNA، (c) محلول $4/7 \times 10^{-4} \text{ M} + a$ از ssDNA، (d) محلول $6/1 \times 10^{-4} \text{ M} + a$ از
 ssDNA، (e) محلول $8/2 \times 10^{-4} \text{ M} + a$ از ssDNA، (f) محلول $1/04 \times 10^{-3} \text{ M} + a$ از
 ssDNA. محدوده پتانسیل $-1/2$ تا $0/4 \text{ V}$ ، پله پتانسیل $0/15 \text{ V}$ ، زمان اعمال پالس $0/2 \text{ s}$ و
 ۷۸ فاصله پالس $0/53 \text{ s}$ در نظر گرفته شده و pH محلول برابر $3/7$ می‌باشد
 ۷۹ شکل ۳-۲۶: منحنی $\log \frac{\Delta I}{\Delta I_{\max} - \Delta I}$ برحسب $\log[\text{ssDNA}]$ در $\text{pH} = 3/7$
 شکل ۳-۲۷: منحنی افزایش شدت جذب UV-Vis محلول $5/0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ssDNA بدون حضور یون Eu^{3+} (a)
 ۸۱ و در غلظت‌های مختلف یون Eu^{3+} در $\text{pH} = 3/7$
 شکل ۳-۲۸: منحنی شدت جذب UV-Vis برای غلظت $1/0 \times 10^{-6} \text{ M}$ محلول ssDNA (a) و طیف جذبی

- ۸۲ همان محلول تیترا شده با غلظت‌های مختلف یون Eu^{3+} در $\text{pH} = 5/5$
- ۸۳ شکل ۳-۲۹: منحنی شدت جذب UV-Vis برحسب غلظت یون Eu^{3+} در $\text{pH} = 5/5$
- ۸۵ شکل ۳-۳۰: شکل فضایی مربوط به حالت ۱ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)
- ۸۵ شکل ۳-۳۱: شکل فضایی مربوط به حالت ۲ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)
- ۸۶ شکل ۳-۳۲: شکل فضایی مربوط به حالت ۳ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)
- ۸۶ شکل ۳-۳۳: شکل فضایی مربوط به حالت ۴ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)
- ۸۷ شکل ۳-۳۴: شکل فضایی مربوط به حالت ۱ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)
- ۸۸ شکل ۳-۳۵: شکل فضایی مربوط به حالت ۲ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)
- ۸۸ شکل ۳-۳۶: شکل فضایی مربوط به حالت ۳ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)
- ۸۹ شکل ۳-۳۷: شکل فضایی مربوط به حالت ۴ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)
- ۹۰ شکل ۳-۳۸: پایدارترین حالت برهمکنش بین یون Eu^{3+} و DNA تک رشته‌ای در ($\text{pH} = 3/7$)
- ۹۱ شکل ۳-۳۹: پایدارترین حالت برهمکنش بین یون Eu^{3+} و DNA تک رشته‌ای در ($\text{pH} = 5/5$)
- ۹۲ شکل ۳-۴۰: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای یون Tb^{3+} در pH برابر $3/7$ و سرعت روبش $0/1 \text{ Vs}^{-1}$ و محدوده پتانسیل $-0/7$ تا $-0/1 \text{ V}$
- ۹۳ شکل ۳-۴۱: منحنی جریان برحسب غلظت Tb^{3+} با سرعت روبش $0/1 \text{ Vs}^{-1}$ ، محدوده پتانسیل $-0/7$ تا $-0/1 \text{ V}$ و $\text{pH} = 3/7$
- ۹۴ شکل ۳-۴۲: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول $5/0 \times 10^{-4} \text{ M}$ یون Tb^{3+} در $\text{pH} = 3/7$ و در حضور $0/1 \text{ M}$ نمک NaCl و با سرعت‌های روبش مختلف در محدوده پتانسیل $-0/7$ تا $-0/1 \text{ V}$
- ۹۴ شکل ۳-۴۳: منحنی جریان‌های آنودی و کاتدی برحسب مجذور سرعت روبش در سرعت‌های مختلف و در pH برابر $3/7$ و غلظت $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ یون Tb^{3+} و در حضور $0/1 \text{ M}$ NaCl
- ۹۴ شکل ۳-۴۴: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول $5/0 \times 10^{-4} \text{ M}$ یون Tb^{3+} (a) و ولتاموگرام‌های چرخه‌ای همان محلول پس از اضافه شدن (b) $1/67 \times 10^{-6} \text{ ssDNA}$ ، (c) $5/0 \times 10^{-6} \text{ ssDNA}$ ، (d) $8/3 \times 10^{-6} \text{ ssDNA}$ ، (e) $1/16 \times 10^{-6} \text{ ssDNA}$ ، (f) $1/5 \times 10^{-6} \text{ ssDNA}$. محدوده پتانسیل از $-0/7$ تا $0/1$ می‌باشد.
- ۹۵ شکل ۳-۴۵: منحنی $\log \frac{\Delta I}{\Delta I_{\max} - \Delta I}$ برحسب $\log[\text{ssDNA}]$ در $\text{pH} = 3/7$
- ۹۷ شکل ۳-۴۶: منحنی جذب UV-Vis محلول $1/0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ssDNA (a) و طیف جذبی همان محلول تیترا شده با غلظت‌های مختلف یون Tb^{3+} در $\text{pH} = 3/7$
- ۹۸ شکل ۳-۴۷: منحنی شدت جذب محلول $1/0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ssDNA، بدون حضور Tb^{3+} (a) و در حضور غلظت‌های مختلف Tb^{3+} در $\text{pH} = 3/7$
- ۹۹ شکل ۳-۴۸: منحنی شدت جذب محلول $1/0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ssDNA، بدون حضور Tb^{3+} (a) و در غلظت‌های مختلف Tb^{3+} در $\text{pH} = 5/5$
- ۱۰۰ شکل ۳-۴۹: شکل فضایی مربوط به حالت ۱ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)

- شکل ۳-۵۰: شکل فضایی مربوط به حالت ۲ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)..... ۱۰۲
- شکل ۳-۵۱: شکل فضایی مربوط به حالت ۳ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)..... ۱۰۲
- شکل ۳-۵۲: شکل فضایی مربوط به حالت ۴ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)..... ۱۰۳
- شکل ۳-۵۳: شکل فضایی مربوط به حالت ۱ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)..... ۱۰۴
- شکل ۳-۵۴: شکل فضایی مربوط به حالت ۲ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)..... ۱۰۵
- شکل ۳-۵۵: شکل فضایی مربوط به حالت ۳ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)..... ۱۰۵
- شکل ۳-۵۶: شکل فضایی مربوط به حالت ۴ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)..... ۱۰۶
- شکل ۳-۵۷: شکل فضایی محتمل‌ترین سایت پیوندی برای یون Tb^{3+} بر روی رشته DNA در $\text{pH} = 3/7$ ۱۰۷
- شکل ۴-۵۸: شکل فضایی محتمل‌ترین سایت پیوندی برای یون Tb^{3+} بر روی رشته DNA در $\text{pH} = 5/5$ ۱۰۸
- شکل ۳-۵۹: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای یون Yb^{3+} در pH برابر $3/7$ و سرعت روبش 50 mVs^{-1} ، در حضور نمک NaCl ($0/1 \text{ M}$) و محدوده پتانسیل $-0/7$ تا $0/0 \text{ V}$ ۱۰۹
- شکل ۳-۶۰: منحنی جریان‌های آندی و کاتدی برحسب غلظت یون Yb^{3+} در pH برابر $3/7$ ، سرعت روبش 50 mVs^{-1} و در حضور $0/1 \text{ M NaCl}$ ۱۱۰
- شکل ۳-۶۱: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول $5/0 \times 10^{-4} \text{ M}$ یون Yb^{3+} در $\text{pH} = 3/7$ و در حضور $0/1 \text{ M}$ نمک NaCl و با سرعت‌های روبش: (a) ۵، (b) ۲۵، (c) ۵۰، (d) ۱۰۰، (e) ۲۰۰ و (f) 300 mVs^{-1} ۱۱۱
- شکل ۳-۶۲: منحنی جریان‌های آندی و کاتدی برحسب مجذور سرعت روبش در سرعت‌های مختلف و در pH برابر $3/7$ و غلظت $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ یون Yb^{3+} و در حضور NaCl ($0/1 \text{ M}$)..... ۱۱۱
- شکل ۳-۶۳: ولتاموگرام چرخه‌ای محلول $1/66 \times 10^{-6} \text{ M}$ یون Yb^{3+} در حضور $0/1 \text{ M NaCl}$ (a) و ولتاموگرام‌های چرخه‌ای همان محلول پس از اضافه شدن غلظت‌های مختلف ssDNA. محدوده پتانسیل از $-0/6$ تا $0/1 \text{ V}$ و $\text{pH} = 3/7$ ۱۱۲
- شکل ۳-۶۴: DPV محلول $1/66 \times 10^{-6} \text{ M}$ یون Yb^{3+} در حضور $0/1 \text{ M NaCl}$ (a) و DPV‌های همان محلول پس از اضافه شدن غلظت‌های مختلف ssDNA. محدوده پتانسیل از $-0/6$ تا $0/35 \text{ V}$ ، پله پتانسیل $0/15 \text{ V}$ ، زمان اعمال پالس $0/02 \text{ s}$ ، زمان ایست پتانسیل $0/53 \text{ s}$ و $\text{pH} = 3/7$ ۱۱۳
- شکل ۳-۶۵: منحنی $\log \frac{\Delta I}{\Delta I_{\text{max}} - \Delta I}$ برحسب $\log[\text{ssDNA}]$ برای محلول $1/66 \times 10^{-6} \text{ M}$ یون Yb^{3+} در حضور NaCl ($0/1 \text{ M}$)، در $\text{pH} = 3/7$ و در غلظت‌های مختلف ssDNA..... ۱۱۵
- شکل ۳-۶۶: منحنی شدت جذب UV-Vis برای غلظت $1/0 \times 10^{-6} \text{ M}$ محلول ssDNA (a) و طیف جذبی همان محلول تیتر شده با غلظت‌های مختلف یون Yb^{3+} در $\text{pH} = 3/7$ ۱۱۶
- شکل ۳-۶۷: منحنی افزایش شدت جذب UV-Vis محلول $1/0 \times 10^{-6} \text{ M}$ بدون حضور یون Yb^{3+} (a) و در غلظت‌های مختلف یون Yb^{3+} در $\text{pH} = 3/7$ ۱۱۷
- شکل ۳-۶۸: منحنی افزایش شدت جذب UV-Vis برای غلظت $1/0 \times 10^{-6} \text{ M}$ محلول ssDNA (a) و نسبت‌های مختلف $[\text{Yb}^{3+}]/[\text{ssDNA}]$ در $\text{pH} = 3/7$ ۱۱۸
- شکل ۳-۶۹: شکل فضایی مربوط به حالت ۱ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)..... ۱۲۰

- شکل ۳-۷۰: شکل فضایی مربوط به حالت ۲ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)..... ۱۲۰
- شکل ۳-۷۱: شکل فضایی مربوط به حالت ۳ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)..... ۱۲۱
- شکل ۳-۷۲: شکل فضایی مربوط به حالت ۴ در محاسبات ($\text{pH} = 3/7$)..... ۱۲۱
- شکل ۳-۷۳: شکل فضایی مربوط به حالت ۱ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)..... ۱۲۳
- شکل ۳-۷۴: شکل فضایی مربوط به حالت ۲ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)..... ۱۲۳
- شکل ۳-۷۵: شکل فضایی مربوط به حالت ۳ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)..... ۱۲۴
- شکل ۳-۷۶: شکل فضایی مربوط به حالت ۴ در محاسبات ($\text{pH} = 5/5$)..... ۱۲۴
- شکل ۳-۷۷: شکل فضایی محتمل‌ترین سایت پیوندی برای یون‌های Yb^{3+} بر روی رشته DNA در $\text{pH} = 3/7$ ۱۲۶
- شکل ۳-۷۸: شکل فضایی محتمل‌ترین سایت پیوندی برای یون‌های Yb^{3+} بر روی رشته DNA در $\text{pH} = 5/5$ ۱۲۶
- شکل ۳-۷۹: ساختار DNA دو رشته‌ای قابل تشکیل..... ۱۲۷
- شکل ۳-۸۰: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول شاهد (a) و $5/0 \times 10^{-4} \text{ M}$ کمپلکس $\text{Sm}(\text{QS})_3$ (b)، در بافر تریس ($\text{pH} = 7$)، سرعت روبش $0/3 \text{ Vs}^{-1}$ و محدوده پتانسیل $1/1 - 1/4 \text{ V}$ ۱۳۱
- شکل ۳-۸۱: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کمپلکس $\text{Sm}(\text{QS})_3$ در بافر تریس ($\text{pH} = 7$)، سرعت روبش $0/3 \text{ Vs}^{-1}$ و محدوده پتانسیل $1/1 - 1/4 \text{ V}$. غلظت کمپلکس $\text{Sm}(\text{QS})_3$ (a) $3/0 \times 10^{-5}$ ، (b) $5/0 \times 10^{-5}$ ، (c) $1/5 \times 10^{-4}$ ، (d) $3/0 \times 10^{-4}$ و (e) $5/0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ، در حضور $0/01 \text{ M}$ نمک NaCl..... ۱۳۲
- شکل ۳-۸۲: منحنی جریان‌های آندی برحسب غلظت کمپلکس $\text{Sm}(\text{QS})_3$ در $\text{pH} = 7$ ، سرعت روبش 1 mVs^{-1} و در حضور $0/01 \text{ M}$ NaCl..... ۱۳۲
- شکل ۳-۸۳: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول $5/0 \times 10^{-4} \text{ M}$ کمپلکس $\text{Sm}(\text{QS})_3$ در بافر تریس ($\text{pH} = 7$) و محدوده پتانسیل $1/1 - 1/4 \text{ V}$ با سرعت‌های روبش: (a) 10 ، (b) 20 ، (c) 50 ، (d) 100 ، (e) 200 ، (f) 300 و (g) 500 mVs^{-1} ۱۳۳
- شکل ۳-۸۴: منحنی جریان‌های آندی برحسب مجذور سرعت روبش در pH برابر ۷ و غلظت $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ کمپلکس $\text{Sm}(\text{QS})_3$ و در حضور $0/01 \text{ M}$ NaCl..... ۱۳۴
- شکل ۳-۸۵: DPV محلول $5/0 \times 10^{-4} \text{ M}$ کمپلکس $\text{Sm}(\text{QS})_3$ و $0/01 \text{ M}$ NaCl (a) و DPV‌های همان محلول پس از اضافه شدن (b) $6/25 \times 10^{-6}$ ، (c) $1/17 \times 10^{-5}$ ، (d) $1/66 \times 10^{-5}$ ، (e) $2/1 \times 10^{-5}$ ، (f) $2/5 \times 10^{-5}$ ، (g) $2/8 \times 10^{-5}$ و (h) $3/18 \times 10^{-5} \text{ M}$ dsDNA در بافر تریس ($\text{pH} = 7$). پتانسیل ابتدایی $0/45 \text{ V}$ ، پتانسیل انتهایی $1/05 \text{ V}$ ، پله پتانسیل $0/15 \text{ V}$ ، زمان اعمال پالس $0/02 \text{ s}$ و فاصله پالس $0/53 \text{ s}$ ۱۳۵
- شکل ۳-۸۶: منحنی $\log \frac{\Delta I}{\Delta I_{\text{max}} - \Delta I}$ برحسب $\log[\text{dsDNA}]$ برای محلول $5/0 \times 10^{-4} \text{ M}$ کمپلکس $\text{Sm}(\text{QS})_3$ و در حضور $0/01 \text{ M}$ NaCl و غلظت‌های مختلف dsDNA..... ۱۳۶
- شکل ۳-۸۷: طیف فلوئورسانس محلول $1/0 \times 10^{-8} \text{ M}$ dsDNA (a)، محلول $1/0 \times 10^{-8} \text{ M}$ $\text{Sm}(\text{QS})_3$ در بافر تریس ($\text{pH} = 7$) و (b) و طیف فلوئورسانس همان محلول تیتر شده با غلظت‌های مختلف dsDNA..... ۱۳۷

- شکل ۳-۸۸: افزایش شدت فلورئورسانس محلول 1.0×10^{-8} M $\text{Sm}(\text{QS})_3$ در بافر تریس (pH = ۷) و طیف جذبی همان محلول تیترا شده با غلظت‌های مختلف dsDNA ۱۳۸
- شکل ۳-۸۹: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کمپلکس $\text{Tb}(\text{QS})_3$ در بافر تریس (pH = ۷)، سرعت روبش 0.1 Vs^{-1} و محدوده پتانسیل -0.2 تا 0.4 V در حضور 0.01 M نمک NaCl ۱۳۹
- شکل ۳-۹۰: منحنی جریان‌های آندی برحسب غلظت کمپلکس $\text{Tb}(\text{QS})_3$ در pH = ۷، سرعت روبش 1 mVs^{-1} و در حضور 0.01 M NaCl ۱۳۹
- شکل ۳-۹۱: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول $2/5 \text{ mM}$ کمپلکس $\text{Tb}(\text{QS})_3$ در بافر تریس (pH = ۷)، 0.01 M NaCl و محدوده پتانسیل -0.2 تا 0.4 V با سرعت‌های روبش مختلف ۱۴۰
- شکل ۳-۹۲: منحنی جریان‌های آندی برحسب مجذور سرعت روبش در pH برابر ۷ و غلظت $2/5 \text{ mM}$ کمپلکس $\text{Tb}(\text{QS})_3$ و در حضور NaCl (0.01 M) ۱۴۱
- شکل ۳-۹۳: ولتاموگرام چرخه‌ای محلول 1 mM کمپلکس $\text{Tb}(\text{QS})_3$ و NaCl 0.01 M (a) و CVهای همان محلول پس از اضافه شدن (b) 0.6 ، (c) 0.8 ، (d) 1.25 ، (e) 2.0 ، (f) 3.5 ، (g) 5.0 و (h) $8.0 \mu\text{M}$ dsDNA در بافر تریس (pH = ۷) ۱۴۲
- شکل ۳-۹۴: DPV محلول 1 mM کمپلکس $\text{Tb}(\text{QS})_3$ و NaCl 0.01 M (a) و DPVهای همان محلول پس از اضافه شدن (b) 0.6 ، (c) 1.25 ، (d) 2.0 ، (e) 3.5 و (f) $8.0 \mu\text{M}$ dsDNA در بافر تریس (pH = ۷) ۱۴۲
- شکل ۳-۹۵: منحنی $1/\Delta I_{pa}$ بر حسب $[\text{Tb}(\text{QS})_3]^{-n}$ برای n برابر با 0.5 ، 1 و 2 ۱۴۴
- شکل ۳-۹۶: منحنی $\log \frac{\Delta I}{\Delta I_{\max} - \Delta I}$ برحسب $\log[\text{dsDNA}]$ برای محلول 1 mM کمپلکس $\text{Tb}(\text{QS})_3$ و در حضور 0.01 M NaCl و غلظت‌های مختلف dsDNA ۱۴۴
- شکل ۳-۹۷: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کمپلکس $\text{Yb}(\text{QS})_3$ در بافر تریس (pH = ۷)، سرعت روبش 0.1 Vs^{-1} و محدوده پتانسیل -0.6 تا 1.2 V . غلظت کمپلکس $\text{Yb}(\text{QS})_3$ (a) 1.0×10^{-5} ، (b) 2.0×10^{-5} ، (c) 3.0×10^{-5} ، (d) 5.0×10^{-5} ، (e) 8.0×10^{-5} و (f) $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ در حضور 0.01 M نمک NaCl ۱۴۵
- شکل ۳-۹۸: منحنی جریان‌های آندی و کاتدی برحسب غلظت کمپلکس $\text{Yb}(\text{QS})_3$ در pH = ۷، سرعت روبش 100 mVs^{-1} و در حضور 0.01 M NaCl ۱۴۶
- شکل ۳-۹۹: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ کمپلکس $\text{Yb}(\text{QS})_3$ در بافر تریس (pH = ۷)، 0.01 M NaCl و محدوده پتانسیل -0.2 تا 0.4 V با سرعت‌های روبش: (a) 0.01 ، (b) 0.05 ، (c) 0.07 ، (d) 0.1 ، (e) 0.2 و (f) 0.5 Vs^{-1} ۱۴۷
- شکل ۳-۱۰۰: منحنی جریان‌های آندی و کاتدی برحسب مجذور سرعت روبش در pH برابر ۷ و غلظت 10^{-5} M کمپلکس $\text{Yb}(\text{QS})_3$ و در حضور NaCl (0.01 M) ۱۴۷
- شکل ۳-۱۰۱: DPV محلول $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ کمپلکس $\text{Yb}(\text{QS})_3$ و NaCl 0.01 M (a) و DPVهای همان محلول پس از اضافه شدن (b) 2.0×10^{-6} ، (c) 2.0×10^{-6} ، (d) $7/4 \times 10^{-6}$ و (e) 1.07×10^{-5} ۱۴۷

- ۱۴۸ (f) $1/8 \times 10^{-5}$ ، (g) $3/2 \times 10^{-5}$ و (h) $4/5 \times 10^{-5}$ M dsDNA در بافر تریس (pH = 7) شکل ۳-۱۰۲: منحنی جریان پیک کاهشی (I_{pc}) کمپلکس $Yb(QS)_3$ برحسب غلظت $Yb(QS)_3$. (۱) غلظت dsDNA برابر صفر است. (۲) غلظت dsDNA برابر $7/4 \times 10^{-6}$ M و (۳) برابر است با:
- ۱۴۹ $\Delta I_{pc} = I_{pc}(1) - I_{pc}(2)$ شکل ۳-۱۰۳: منحنی $\log \frac{\Delta I}{\Delta I_{max} - \Delta I}$ برحسب $\log[dsDNA]$ برای محلول ۱ mM کمپلکس $Yb(QS)_3$ و در حضور ۰/۰۱ M NaCl و غلظت‌های مختلف dsDNA
- ۱۵۰ شکل ۳-۱۰۴: منحنی $1/\Delta I_{pa}$ بر حسب $[Yb(QS)_3]^n$ برای n برابر با ۰/۵، ۱ و ۲ شکل ۳-۱۰۵: ولتاموگرام‌های پالسی تفاضلی باز گوانین بر روی الکتروود خمیر کربن تثبیت شده با DNA تک رشته‌ای ردیاب قبل از هیبریداسیون (a)، بعد از هیبریداسیون با رشته هدف مکمل (b)، بعد از هیبریداسیون با رشته هدف غیرمکمل (d و e) و پس از برهمکنش با $Sm(QS)_3$ (c)، برای ژن ToxA و شناساگر $Sm(QS)_3$
- ۱۵۴ شکل ۳-۱۰۶: منحنی جریان برحسب زمان آماده سازی الکتروود شکل ۳-۱۰۷: منحنی جریان برحسب پتانسیل آماده سازی الکتروود شکل ۳-۱۰۸: منحنی جریان برحسب زمان تثبیت ردیاب روی سطح الکتروود شکل ۳-۱۰۹: منحنی جریان برحسب پتانسیل تثبیت ردیاب روی سطح الکتروود شکل ۳-۱۱۰: ولتاموگرام‌های پالسی تفاضلی باز گوانین بعد از تثبیت DNA تک رشته‌ای ردیاب و هیبریداسیون با غلظت‌های مختلف توالی هدف مکمل شکل ۳-۱۱۱: منحنی کالبراسیون جریان سیگنال DPV، به عنوان تابعی از غلظت DNA تک رشته‌ای هدف مکمل شکل ۳-۱۱۲: ولتاموگرام‌های پالسی تفاضلی باز گوانین بر روی الکتروود خمیر کربن تثبیت شده با DNA تک رشته‌ای ردیاب قبل از هیبریداسیون (a)، بعد از هیبریداسیون با رشته هدف مکمل (b)، بعد از هیبریداسیون با رشته هدف غیرمکمل (d) و پس از برهمکنش با $Tb(QS)_3$ (c) برای ژن $fcB(f)$ و شناساگر $Tb(QS)_3$
- ۱۶۱ شکل ۳-۱۱۳: منحنی جریان برحسب زمان تثبیت ردیاب بر روی الکتروود شکل ۳-۱۱۴: منحنی جریان برحسب پتانسیل تثبیت ردیاب بر روی الکتروود شکل ۳-۱۱۵: منحنی جریان برحسب زمان هیبریداسیون DNA تک رشته‌ای ردیاب و هدف شکل ۳-۱۱۶: ولتاموگرام‌های پالسی تفاضلی باز گوانین بعد از تثبیت DNA تک رشته‌ای ردیاب و انجام هیبریداسیون با غلظت‌های مختلف DNA تک رشته‌ای هدف مکمل شکل ۳-۱۱۷: منحنی کالبراسیون جریان سیگنال DPV به عنوان تابعی از غلظت DNA تک رشته‌ای هدف مکمل شکل ۳-۱۱۸: ولتاموگرام‌های پالسی تفاضلی باز گوانین بر روی الکتروود خمیر کربن تثبیت شده با ردیاب قبل از هیبریداسیون (a)، بعد از هیبریداسیون با رشته هدف مکمل (b)، بعد از هیبریداسیون با رشته هدف غیرمکمل (d) و پس از برهمکنش با $Yb(QS)_3$ (c)، برای ژن KMT1 و شناساگر $Yb(QS)_3$ شکل ۳-۱۱۹: ولتاموگرام‌های پالسی تفاضلی باز گوانین بر روی الکتروود خمیر کربن تثبیت شده با DNA تک رشته‌ای هدف مکمل

- شکل ۳-۱۱۹: منحنی جریان برحسب زمان تثبیت ردیاب بر روی الکتروود..... ۱۶۹
- شکل ۳-۱۲۰: منحنی جریان برحسب پتانسیل تثبیت ردیاب بر روی الکتروود..... ۱۶۹
- شکل ۳-۱۲۱: منحنی جریان برحسب زمان هیبریداسیون..... ۱۷۰
- شکل ۳-۱۲۲: ولتاموگرام‌های پالسی تفاضلی باز گوانین بعد از تثبیت DNA تک رشته‌ای ردیاب و هیبریداسیون آن با غلظت‌های مختلف DNA تک رشته‌ای هدف مکمل..... ۱۷۱
- شکل ۳-۱۲۳: منحنی کالیبراسیون حاصل از جریان DPV به عنوان تابعی از غلظت DNA تک رشته‌ای هدف مکمل..... ۱۷۱
- شکل ۳-۱۲۴: منحنی نایکویست برای تعداد متفاوت چرخه‌های تثبیت کننده نانوذرات طلا بر روی الکتروود (a) الکتروود برهنه، (b) بعد از ۱۰ چرخه، (c) بعد از ۳۰ چرخه و (d) بعد از ۵۰ چرخه..... ۱۷۴
- شکل ۳-۱۲۵: منحنی‌های نایکویست برای غلظت‌های مختلف نانوذرات طلا (a) ۲/۲، (b) ۲/۹ و (c) ۴/۴ nM..... ۱۷۵
- شکل ۳-۱۲۶: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ برای الکتروود قرار گرفته در محلول‌های مختلف.... ۱۷۵
- شکل ۳-۱۲۷: منحنی‌های نایکویست محلول $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ برای (a) الکتروود برهنه، (b) الکتروود گرافیت/نانوذرات طلا، (c) الکتروود گرافیت/نانوذرات طلا/DNA تک رشته‌ای ردیاب و (d) الکتروود گرافیت/نانوذرات طلا/DNA دو رشته‌ای..... ۱۷۶
- شکل ۳-۱۲۸: منحنی‌های نایکویست محلول $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ در حضور غلظت‌های مختلف DNA تک رشته‌ای هدف مکمل..... ۱۷۸
- شکل ۳-۱۲۹: منحنی‌های ΔR_{et} بر حسب (a) غلظت DNA تک رشته‌ای هدف مکمل و (b) غلظت DNA تک رشته‌ای هدف غیر مکمل (غلظت در هر نقطه برابر با غلظت‌های نقاط شکل قبل است) به روش امیدانس..... ۱۷۸
- شکل ۳-۱۳۰: منحنی شدت جریان بر حسب (a) غلظت DNA تک رشته‌ای هدف مکمل و (b) غلظت DNA تک رشته‌ای هدف غیر مکمل (غلظت در هر نقطه برابر با غلظت‌های نقاط شکل قبل است) به روش ولتامتری تفاضلی..... ۱۷۹
- شکل ۳-۱۳۱: منحنی‌های ΔR_{et} بر حسب غلظت DNA تک رشته‌ای هدف مکمل (a) بر روی الکتروود طلای برهنه و (b) بر روی الکتروود گرافیت اصلاح شده با نانوذرات طلا، به روش امیدانس..... ۱۸۰

فصل اول

مقدمه

۱-۱ مقدمه

از میان عناصر واسطه لانتانیدها دارای ویژگی‌های خاص و جالب توجهی هستند. این ویژگی‌ها توجه بسیاری از شیمی‌دانان را بر روی این عناصر معطوف نموده و دستمایه بسیاری از تحقیقات دانشمندان علوم شیمی معدنی، شیمی آلی فلزی و بیوشیمی قرار گرفته است. بررسی خواص بیوشیمیایی لانتانیدها، دریچه جدیدی بر روی ویژگی‌های خارق العاده این عناصر گشوده است.

۲-۱ ویژگی‌های لانتانیدها

لانتانیدها را غالباً «خاک‌های نادر^۱» می‌نامند. البته امروزه مشخص شده که آنها نه خاک و نه نادر هستند. لانتانیدها عناصر واسطه داخلی هستند که اوربیتال‌های ۴f آنها در حال پر شدن است. البته عنصر لانتانیم با آرایش لایه آخر $[Xe]4d^1 6s^2$ نیز در آن گروه قرار دارد. یکی از ویژگی‌های منحصر به فرد گروه لانتانیدها کاهش شعاع یونی آنها در دوره می‌باشد [۱]. یون‌های لانتانید محلول، در پایدارترین حالت سه ظرفیتی هستند (به جز سریم که یک گونه ۴ ظرفیتی و یوروپیم که ۲ ظرفیتی است).

تحقیقات در مورد ویژگی‌های بیوشیمیایی لانتانیدها هنگامی آغاز شد که مشخص گردید، به خاطر شباهت شعاع یونی Ca^{2+} و La^{3+} ، این عناصر می‌توانند جایگزین یون کلسیم در بعضی واکنش‌های شیمیایی شوند. براساس این شباهت، اصول تئوری بسیاری در مورد این ویژگی پیش‌بینی گردید. لانتانیدها و یون‌های کلسیم، هم در شعاع یونی و هم در رفتار کنوردیناسیونی و نوع پیوند با هم شبیه هستند. ویژگی‌های اتمی لانتانیدها در جدول ۱-۱ گزارش شده است.

این شباهت‌ها به یون‌های لانتانید اجازه می‌دهد که در واکنش‌های بیولوژیکی، جانشین یون‌های کلسیم شوند. بسیاری از سایت‌ها پیوندی، حتی در غلظت‌های کمتر یون کلسیم، اجازه ورود به یون Mg^{2+} رقابت کننده را نمی‌دهند. این گزینش پذیری ناشی از شعاع یونی کوچک (0.72 \AA) و عدد کنوردیناسیون ۶ (هندسه کنوردینه شدن انعطاف‌پذیر) و تمایل اتم‌های N به منیزیم است. اما مشاهده شده است که یون‌های لانتانید، می‌توانند جایگاه‌های یون منیزیم در t-RNA و بعضی

¹ - Rare earth