



الله

۸۷/۱/۱۰۵۸۹۸

۸۷/۱۲/۲



دانشگاه شهرستان  
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی محض  
گرایش معدنی

عنوان:

تهییه و شناسایی مشتقات شیف باز و کمپلکس  
های ۱۰،۱-فنانترولین دی تیوکرباماتو (Pd(II))  
نیترات و بر هم کنش آنها با DNA غده تیموس  
گوساله

استاد راهنما:

دکتر حسن منصوری ترشیزی

۱۳۸۷/۹/۲۳

استاد مشاور:

دکتر علی اکبر صبوری

تحقیق و نگارش:

محمود خواستان

شهریور ۱۳۸۷

۱۰۷۹۲۷

## بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان تهیه و شناسایی مشتقات شیف باز و کمپلکس های ۱۰،۱-فناترولین دی تیوکرباماتو Pd(II) و بر هم کنش آنها با DNA غده تیموس گوساله قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی توسط دانشجو محمود خواستان تحت راهنمایی استاد پایان نامه دکتر حسن منصوری ترشیزی تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

(نام و امضاء دانشجو)  
محمود خواستان  
M. Khastan

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۱۳۸۷/۰۷/۲۳ توسط هیئت داوران بررسی و درجه ممتاز به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
دکتر حسن منصوری ترشیزی		استاد راهنما:
دکتر علی اکبر صبوری		استاد مشاور:
دکتر علیرضا رضوانی		داور ۱:
دکتر مژگان خراسانی مطلق		داور ۲:
دکتر علیرضا نوروزی		نماینده تحصیلات تکمیلی:



دانشگاه سیستان و بلوچستان

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب محمود خواستان تأیید می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشه از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: محمود خواستان

امضاء

Khoshtan

تقدیم به:

## آستان مقدس علی ابن موسی الرضا (ع)

زشکر نعمت همسایگی اگر همه عمر نماز شکر بر آریم  
دین ادا نشود.

تقدیم به:

## مهدی موعود (عج)

عادلی که معرفتش باعث کمال و تعالی انسانها به ایزد متعال است.

تقدیم به:

## مادرم

که خطوط برجسته زندگیم حاصل خطوط شکسته چهره اوست.

تقدیم به:

## پدرم

که سعادت و سرافرازی امروزم حاصل رنج و زحمت بی دریغ  
سالهای عمرش است.

تقدیم به:

خواهران و برادرانم که همیشه بار و همراه من در عرصه علم و  
زندگی بودند.

تقدیم به:

## همسرم و همسفر زندگیم

بهترین هدیه خداوند در تمام زندگیم بوده است که همیشه  
پشتیبان و مشوق من در پیمودن راه علم و زندگی و انگیزه  
موفقیت در آینده می باشد.

برخود لازم می دانم اکنون که به یاری خداوند متعال این پایان نامه به اتمام رسیده است، از زحمات بی دریغ استاد ارجمند، جناب آقای دکتر منصوری ترشیزی که نه تنها استاد درس، بلکه استاد اخلاق و معرفت بودند کمال تشکر و امتنان را به عمل آورم. از جناب آقای دکتر صبوری استاد مشاور، جناب آقای دکتر رضوانی و سرکار خانم خراسانی که زحمت داوری این پایان نامه را به عهده داشتند و نیز جناب آقای دکتر نوروزی نماینده تحصیلات تكمیلی مراتب تشکر و قدرانی خود را به عمل آورم.

از دانشجویان دکترا سرکار خانم سعیدی فر، اسلامی و قباد منصوری کلیه همکاران آزمایشگاه خانمها شهرکی، علی صوفی، سیاسر و زارعیان و آقایان سید مهدی هاشمی، حسین طارمیان، علی احمدیان، رضا افشار نفر و کلیه دوستان که در این پایان نامه مرا همراهی نمودند مراتب تشکر و قدرانی را به عمل می آورم..

## چکیده

استخلاف کلرهای سیس پلاتین یا آنالوگ پالادیمی آن با مولکولهایی مانند شیف بازها یا دی تیوکرباماتها

ممکن است باعث کاهش عوارض جانبی این داروها شود.

بنابراین، دو لیگاند جدید دودنده شیف باز به نامهای:

N,N'-<sup>2,1</sup>-اتیلن بیس(4-هیدروکسی بنزاالدهیدن ایمین) (EBHBI)

N,N'-<sup>2,1</sup>-فنیلن بیس (4-هیدروکسی بنزاالدهیدن ایمین) (PBHBI)

تهیه و شناسایی شدند. تلاش فراوان جهت استفاده از این دو ترکیب به عنوان لیگاند در برهم کنش با پالادیم

(II) و تهیه کمپلکس های مربوطه تا بحال به نتیجه نرسید.

علاوه بر ترکیبات فوق، دو کمپلکس جدید با فرمول کلی  $[Pd(Phen)(R-dtc)]NO_2$  که در آنها R پای

پریدین- یا نونیل- دی تیوکربامات و Phen <sup>10,1</sup>-فنانترولین است تهیه شدند. این کمپلکسها، به روشهای

طیف سنجی زیرقرمز، فوق بنسن-مرئی، رزونانس مغناطیسی هسته پروتون، هدایت سنجی و تجزیه عنصری

شناسایی شدند. مطالعه طیفهای زیرقرمز و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون نشان داد که لیگاندهای دی

تیوکربامات در این کمپلکسها بطور متقارن و دودنده به پالادیم کثوردینه شدند و پیوند C—N

دی تیوکربامات متصل به پالادیم از مرتبه دوگانه بیشتری نسبت به لیگاند آزاد در شکل نمک سدیم برخوردار

است. نتایج هدایت سنجی این کمپلکسها در محیط مائی نشان داد که آنها الکترولیتهای ۱:۱ هستند.

بخشی از برهم کنش کمپلکسها فوق با DNA غده تیموس گوساله انجام شد. هر دو کمپلکس با

برهم کنش داشته و نوع پیوندهای از پیوندهای نسبتاً قوی است. همچنین هر دو کمپلکس قادرند DNA را

غیر طبیعی کنند و در این فرآیند  $L_{1/2}$  [L] (غلظت کمپلکس در نقطه میانی انتقال) برای کمپلکس پای پریدین

۰/۴۸ و برای کمپلکس نونیل ۰/۴۶ بدست آمد.

کلمات کلیدی: شیف باز- دی تیوکربامات- کمپلکس پالادیم (II)- برهم کنش با DNA

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه.....مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه.....مقدمه
۳	۲-۱- کشف کمپلکس های پلاتین با خواص ضد تومور.....۲-۱
۶	۲-۲- برهم کنش سیس پلاتین با DNA.....۲-۳-۱
۶	۲-۳-۱- موقعیت‌های قابل پیوند DNA با سیس پلاتین.....۲-۳-۱
۶	۲-۳-۱-۱- پیوند سیس پلاتین با اتم های نیتروژن بازهای آلی DNA.....۲-۳-۱
۷	۲-۳-۱-۲- مدل های پیوندی سیس پلاتین با بازهای آلی DNA.....۲-۳-۱
۷	۲-۳-۱-۱- پیوند یک دندانه ای با یک باز.....۲-۳-۱
۸	۲-۳-۱-۲- پیوند دو دندانه ای با یک باز.....۲-۳-۱
۸	۲-۳-۱-۳- پیوند دو دندانه ای با یک زنجیر DNA.....۲-۳-۱
۹	۲-۳-۱-۴- پیوند دو دندانه ای بین دو رشته DNA.....۲-۳-۱
۹	۲-۳-۲- برهم کنش سیس پلاتین با DNA و پروتئین.....۲-۳-۱
۱۰	۲-۳-۳- پیوند دارو با بخش قند اسید توکلیک.....۲-۳-۱
۱۰	۴-۱- اینترکلیشن (Intercalation).....۴-۱
۱۳	بخش اول.....بخش اول
۱۳	۵-۱- شیف بازها.....۵-۱
۱۸	۶-۱- انواع واکنش های بین گروه های عاملی آمین و کربونیل.....۶-۱
۱۸	۶-۲- واکنش منو آمین ها با منو کربونیل ها به نسبت مولی ۱:۱.....۶-۲
۱۸	۶-۳- واکنش آمین نوع اول با آلدهید یا کتون:.....۶-۳
۱۹	۶-۴- واکنش آمین نوع دوم با آلدهید:.....۶-۴
۱۹	۶-۵- واکنش آمین نوع سوم با کتون یا آلدهید:.....۶-۵
۱۹	۶-۶- افزایش مشتقات آمونیاک به آلدهید ها یا کتون ها:.....۶-۶
۲۰	۶-۷- افزایش آمونیاک به گروه کربونیل:.....۶-۷
۲۰	۶-۸- افزایش هیدروکسیل آمین به گروه کربوتیل:.....۶-۸
۲۰	۶-۹- افزایش هیدرازین به گروه کربونیل به نسبت مولی ۱:۱:۱.....۶-۹
۲۱	۶-۱۰- افزایش هیدرازین به گروه کربونیل به نسبت مولی ۱:۲:۱.....۶-۱۰
۲۱	۶-۱۱- افزایش فنیل هیدرازین به گروه کربونیل:.....۶-۱۱
۲۱	۶-۱۲- واکنش سمی کاربازید با گروه کربونیل:.....۶-۱۲
۲۲	۶-۱۳- واکنش آلدهید یا کتون با S-متیل دی تیو کربازات ، S-بنزیل دی تیو کربازات و تیو سمی کاربازات:.....۶-۱۳

۲۲	- واکنش ۲-استیل پیریدین (SMDT) با S-Acetyl دی تیو کاربازات (SMDT)
۲۲	- واکنش ۲-استیل پیریدین (S-Acetyl) با S-بنزیل دی تیو کربازات (SBDT)
۲۳	- واکنش ۲- استیل- پیریدین (TSC) با تیوسی کاربازات (TSC)
۲۳	- واکنش آلدھید یا کتون با آمینو اسید استرها :
۲۴	- واکنش ترکیبات آромاتیک دارای گروه آمین و کربونیل در موقعیت ارتو :
۲۵	- واکنش آلدھید یا کتون با دی آمین ها با نسبت مولی ۱:۲ :
۲۶	- واکنش دی کربونیل ها با منو آمین ها با نسبت مولی ۲:۱
۲۶	- واکنش دی کربونیل ها با دی آمین ها با نسبت مولی ۱:۱
۲۶	- واکنش دی کربونیل ها با دی آمین ها با نسبت مولی ۱:۲
۲۸	- واکنش دی کربونیل ها با دی آمین ها به نسبت مولی ۲:۱ :
۲۸	- واکنش دی کربونیل ها با دی آمین ها به نسبت مولی ۲:۲ :
۲۸	- واکنش دی کربونیل با دی آمین ها به نسبت مولی ۳:۳
۲۹	- واکنش دی کربونیل ها با دی آمین های به نسبت مولی ۴:۴ :
۳۰	- واکنش دی کربونیل ها با دی آمین ها به نسبت مولی ۵:۵
۳۰	- واکنش دی آمین ها با دی کربونیل ها به نسبت مولی ۶:۶
۳۱	- واکنش دی آمین ها با دی کربونیل ها به نسبت مولی ۷:۷
۳۱	- مکانیسم تشکیل شیف باز
۳۱	- مکانیسم معمول
۳۲	- مکانیسم تشکیل شیف باز توسط کاتالیزور اسیدی
۳۳	- عوامل مهم در سنتز شیف بازها
۳۶	- شیوه های سنتز شیف باز
۳۶	- استفاده از حللا های قابل اختلاط با آب یا غیر قابل اختلاط با آب
۳۶	- استفاده از حللا های قابل اختلاط با آب
۳۷	- استفاده از حللا های غیر قابل اختلاط با آب
۳۸	- استفاده از حللا غیر قابل اختلاط با آب در حضور ماده آب گیر
۳۹	- سنتز شیف بازها به روش تمپلت فلزی
۳۹	- انجام واکنش به صورت $[A]_0/[B]_0 = 4 \times 1$
۴۰	- انجام واکنش به صورت $[A]_0/[B]_0 = 2 + 2$
۴۰	- انجام واکنش به صورت $[A]_0/[B]_0 = 2 + 1 + 1$
۴۰	- اثر تمپلت فلزی به دو صورت انجام می گیرد:
۴۰	- اثر تمپلت سینیتیکی (Kinetic template effect)
۴۲	- اثر تمپلت ترمودینامیکی (Thermodinamic template effect)
۴۲	- سنتز شیف بازها از نیترو آرن و آلدھید
۴۴	- سنتز شیف بازها در حضور $P_2O_5/Al_2O_3$ در شرایط بدون حللا
۴۶	- سنتز شیف باز در حضور کاتالیزور نا همگن $NaHSO_4 \cdot SiO_2$ در شرایط بدون حللا
۴۸	- کاربردهای شیف بازها

۴۸	.....۱-۱-۱- در سنتز ترکیبات آلی و به عنوان لیگاند در کمپلکس های معدنی.
۴۹	.....۲-۱۰-۱- فعالیت ضدباکتری
۴۹	.....۱-۲-۱۰-۱- فعالیت ضدباکتری مشتقات شیف باز از ۴-آمینو بنزوئیک اسید
۵۰	.....۱-۳-۱۰-۱- فعالیت ضدقارچ
۵۰	.....۱-۴-۱۰-۱- داروهای ضدتشنج
۵۲	.....۱-۴-۱۰-۱- مشتقاتی از شیف بازهای ایزاتین به عنوان داروهای ضدتشنج در درمان بیماری صرع
۵۴	.....۱-۵-۱۰-۱- شیف باز در بیوشیمی
۵۴	.....۱-۶-۱۰-۱- ذخیره قند در بدن به صورت شیف باز
۵۵	.....۱-۷-۱۰-۱- کاربرد کمپلکس های شیف باز
۵۵	.....۱-۸-۱۰-۱- کاربرد کمپلکس [Mn(Salen)Cl] برای اپوکسیداسیون آناتیوگزین اولفین ها
۵۷	.....۱-۹-۱۱-۱- کمپلکس های شیف باز با خواص ضدقارچ
۵۷	.....۱-۱۱-۱- خواص ضدقارچ کمپلکس های پالادیم و پلاتین حاوی لیگاندهایی از مشتقات تیوسومی کاربازون و دی تیوسومی کاربازون
۵۸	.....۲-۱۱-۱- کمپلکس شیف باز با خواص ضدباکتری
۵۸	.....۱-۲-۱۱-۱- کمپلکس های پالادیم و پلاتین از استون S-متیل و S-بنزیل دی تیوکربازید
۶۰	.....۱-۳-۱۱-۱- کمپلکس های شیف باز با خواص ضدآمیب
۶۰	.....۱-۳-۱۱-۱- کمپلکس های پالادیم از مشتقات شیف باز S-متیل، S-بنزیل دی تیوکربازات و تیوسومی کاربازات به عنوان ترکیبات ضدآمیب
۶۱	.....۱-۴-۱۱-۱- کمپلکس های شیف باز با خواص ضدتومور و بر هم کنش کووالانسی با DNA
۶۴	.....۱-۴-۱۱-۱- بر هم کنش کمپلکس های شیف باز با DNA به صورت غیر کووالانسی (اینترکلیشن)
۷۵	.....۲- بخش دوم
۷۵	.....۱-۱- دی تیوکرباماتها و خواص بیولوژیکی آنها
۸۴	.....۱-۲- فصل دوم: بخش تجربی
۸۵	.....۲-۱- مواد و دستگاه ها
۸۶	.....۲-۱- بخش اول
۸۶	.....۲-۲- روش سنتز لیگاندهای شیف باز
۸۶	.....۲-۳- روش سنتز لیگاند $N^{1,2}-N^{3,4}$ -اتیلن بیس (۴-هیدروکسی بنزآلدهیدن ایمین)
۸۷	.....۲-۴- روش سنتز لیگاند $N^{1,2}-N^{3,4}$ -فنیلن بیس (۴-هیدروکسی بنزآلدهیدن ایمین)
۸۸	.....۲-۵- روش سنتز کمپلکس های شیف باز
۸۸	.....۲-۶- روشهای سنتز کمپلکس $[Pd(EBHBI)Cl_2]$
۸۹	.....۲-۷- روشهای سنتز کمپلکس $[Pd(PBHBI)Cl_2]$
۹۰	.....۲-۸- روش سنتز لیگاندهای دی تیوکربامات
۹۰	.....۲-۹- روش سنتز لیگاندهای سدیم پائی پیریدین دی تیوکربامات و سدیم نونیل دی

تیوکربامات.....	.....
۹۱	- روش سنتز کمپلکس های دی تیوکربامات.....
۹۱	- روش تهیه کمپلکس $[Pd(\text{phen})\text{Br}_2]$ .....
۹۲	- روش سنتز کمپلکس $[Pd(\text{phen})(\text{Nonyl-dtc})]\text{NO}_2$ .....
۹۳	- روش سنتز کمپلکس $[Pd(\text{phen})\text{Pip-dtc}]\text{NO}_2$ .....
۹۴	- روش های تهیه محلولهای لازم برای مطالعات بر هم کنش کمپلکس های دی تیوکربامات با DNA.....
۹۵	- تهیه محلول بافر مادر (Stock, بافر غلیظ).....
۹۵	- تهیه محلول بافر کار (Working).....
۹۶	- تهیه محلول DNA.....
۹۶	- تهیه محلول ۱ میلی مolar کمپلکس $[Pd(\text{phen})(\text{Nonyl-dtc})]\text{NO}_2$ .....
۹۶	- تهیه محلول ۱ میلی مolar کمپلکس $[Pd(\text{phen})(\text{Pip-dtc})]\text{NO}_2$ .....
۹۶	- روش انجام غیر طبیعی شدن DNA در حضور لیگاند.....
۹۶	- غیر طبیعی شدن DNA در حضور کمپلکس $[Pd(\text{phen})(\text{Nonyl-dtc})]\text{NO}_2$ .....
۹۷	- غیر طبیعی شدن DNA در حضور کمپلکس $[Pd(\text{phen})(\text{Pip-dtc})]\text{NO}_2$ .....
۹۷	- روش آماده سازی ستون کروماتوگرافی سفادکس G-۲۵.....
۹۷	- عبور محلول DNA از ستون کروماتوگرافی سفادکس G-۲۵.....
۹۷	- عبور محلول کمپلکس $[Pd(\text{phen})(\text{Nonyl-dtc})]\text{NO}_2$ از ستون کروماتوگرافی سفادکس G-۲۵.....
۹۸	- عبور محلول کمپلکس DNA-L( $[Pd(\text{phen})(\text{Pip-dtc})]\text{NO}_2$ ) از ستون کروماتوگرافی سفادکس G-۲۵.....
۹۹	فصل سوم: بحث و نتیجه ها.....
۱۰۰	بخش اول.....
۱۰۰	- شناسایی لیگاند های شیف باز.....
۱۰۰	- طیف مادون قرمز (Infrared spectra).....
۱۰۰	- طیف مادون قرمز لیگاند EBHBI.....
۱۰۰	- طیف مادون قرمز لیگاند PBHBI.....
۱۰۱	- طیف $^1\text{H}$ NMR لیگاندهای شیف باز ( $^1\text{H}$ Nuclear Magnetic Resonance).....
۱۰۲	- طیف $^1\text{H}$ NMR لیگاند EBHBI.....
۱۰۲	- طیف $^1\text{H}$ NMR لیگاند PBHBI.....
۱۰۳	بخش دوم.....
۱۰۳	- شناسایی دی تیوکرباماتها.....
۱۰۳	- طیف IR لیگاندهای دی تیوکربامات.....
۱۰۵	- شناسایی کمپلکس های دی تیوکربامات.....
۱۰۷	- طیف زیر قرمز کمپلکس های دی تیوکربامات (IR spectra).....
۱۰۷	- طیف $^1\text{H}$ NMR لیگاندها و کمپلکس های دی تیوکربامات.....

۱۰۸	..... طیف $^1\text{H}$ NMR لیگاند نونیل دی تیوکربامات ۳
۱۰۸	..... طیف $^1\text{H}$ NMR لیگاند پای پیریدین دی تیوکربامات ۳
۱۰۸	..... طیف $^1\text{H}$ NMR کمپلکس های دی تیوکربامات ۳
۱۰۹	..... [Pd(phen)(Nonyl-dtc)]NO <sub>۲</sub> طیف $^1\text{H}$ NMR کمپلکس ۳
۱۱۰	..... [Pd(phen)(Pip-dtc)]NO <sub>۲</sub> طیف $^1\text{H}$ NMR کمپلکس ۳
۱۱۱	..... طیفهای جذب الکترونی (VU-vis spectra) ۳
۱۱۲	..... هدایت سنجی ۳
۱۱۴	..... تجزیه عنصری ۳
۱۱۴	..... غیر طبیعی شدن DNA در حضور لیگاند ۳
۱۱۵	..... [Pd(Phen)(Nonyl-dtc)]NO <sub>۲</sub> غیر طبیعی شدن DNA در حضور لیگاند ۳
۱۱۵	..... [Pd(Phen)(Pip-dtc)]NO <sub>۲</sub> غیر طبیعی شدن DNA در حضور لیگاند ۳
۱۱۶	..... کروماتوگرام محلول DNA عبور داده شده از ستون کروماتوگرافی سفادکس G-۲۵ ۳
۱۱۷	..... کروماتوگرام محلول DNA-L(complex) عبور داده شده از ستون کروماتوگرافی سفادکس G-۲۵ ۳
۱۲۰	..... فصل چهارم: جمع بندی و پیشنهادات ۴
۱۲۱	..... ۱- جمع بندی ۴
۱۲۵	..... ۲- پیشنهادات ۴
۱۲۶	..... پیوست
۱۵۰	..... مراجع

## فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۵	جدول ۱-۱ نام تجاری و ایوپاک تعدادی از ترکیبات ضدسرطان که مرحله کلینیکی را گذرانده اند.....
۲۷	جدول ۲-۱ لیست تعدادی از دی آمین های مختلف برای سنتز شیف بازها .....
۲۸	جدول ۳-۱ لیست تعدادی از دی آمینهای مختلف برای سنتز شیف بازها فوق .....
۲۹	جدول ۴-۱ لیست تعدادی از دی کربونیل ها مختلف برای سنتز شیف بازها .....
۴۵	جدول ۵-۱ گروه های R آمین و مقایسه زمان و راندمان واکنش در حضور کاتالیزور P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> در شرایط بدون حلal .....
۴۷	جدول ۶-۱ ارائه واکنش تعدادی از گروه های آلدهید و آمین در حضور امواج Mw و در غیاب آن .....
۵۰	جدول ۷-۱ گروه های R متصل به آلدهید .....
۵۱	جدول ۸-۱ گروه R <sub>۱</sub> و R <sub>۲</sub> متصل به منو آمین و دی آمین .....
۵۳	جدول ۹-۱ گروه های R <sub>۱</sub> , R <sub>۲</sub> , R <sub>۳</sub> متصل به شیف بازهای دارای ایزاتین به عنوان داروی ضدتشنج .....
۷۸	جدول ۱۰-۱ لیست تعدادی از ترکیبات ضدقارچ دی تیوکربامات .....
۹۸	جدول ۱-۳ فرکانس های ارتعاشات کششی لیگاند EBHBI .....
۹۸	جدول ۲-۳ فرکانس های ارتعاشات کششی لیگاند PBHBI .....
۹۹	جدول ۳-۳ داده های جابجایی شیمیایی و سطح زیر نوار لیگاند EBHBI .....
۱۰۰	جدول ۴-۳ داده های جابجایی شیمیایی و سطح زیر نوار لیگاند PBHBI در حلal DMSO-d <sub>۶</sub> .....
۱۰۲	جدول ۵-۳ فرکانس های ارتعاشات کششی دو لیگاند نونیل دی تیوکربامات و پای پیریدین دی تیوکربامات .....
۱۰۴	جدول ۶-۳ فرکانس های ارتعاش کششی (cm <sup>-۱</sup> ) مربوط به گروه های عاملی مهم دو کمپلکس دی تیوکربامات .....
۱۰۵	جدول ۷-۳ جابجایی شیمیایی و سطح زیر نوار پروتونهای لیگاند نونیل دی تیوکربامات .....
۱۰۵	جدول ۸-۳ جابجایی شیمیایی و سطح زیر نوار پروتونهای لیگاند پای پیرین دی تیوکربامات .....
۱۰۷	جدول ۹-۳ جابجایی شیمیایی و سطح زیر نوار کلیه پروتون های کمپلکس [Pd(phen)(Nonyl-dtc)]NO <sub>۲</sub> .....
۱۰۷	جدول ۱۰-۳ شیفت شیمیایی و سطح زیر نوار کلیه پروتونهای کمپلکس [Pd(phen)(Pip-dtc)]NO <sub>۲</sub> .....

109	جدول ۱۱-۳ داده های طیفهای UV-vis دوکمپلکس گزارش شده دی تیوکربامات در محیط مائی در غلظت $2 \times 10^{-5}$ مولار .....
110	جدول ۱۲-۳ محدوده کلی هدایت مولی محلول الکترولیت ترکیبات یونی .....
110	جدول ۱۳-۳ داده های حاصل از هدایت مولی کمپلکسهای دی تیوکربامات .....
111	جدول ۱۴-۳ نتایج تجزیه عنصری لیگاندها و کمپلکس های دی تیوکربامات سنتز شده ....

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱ ساختار سیس پلاتین و کربوپلاتین
۴	شکل ۲-۱ تعدادی از کمپلکس های هم خانواده کربوپلاتین و نیز پلاتین (II)، (IV) با دو گروه آمین در موقعیت سیس که به مرحله کلینیکی رسیده اند.
۷	شکل ۳-۱ شیوه های برقراری پیوند بین سیس پلاتین و N-۷ گوانین، N-۳ سیتوزین، N-۱ و N-۷ آدنین (پیوند هیدروژنی اضافی گوانین (نقطه چین ها) ممکن است باعث فعالتر شدن N-۷ گوانین گردد).
۷	شکل ۴-۱ پیوند یک دندانه ای سیس پلاتین با DNA
۸	شکل ۵-۱ پیوند دو دندانه ای سیس پلاتین با DNA
۹	شکل ۶-۱ پیوند دو دندانه ای سیس پلاتین با یک زنجیر DNA
۹	شکل ۷-۱ پیوند دو دندانه ای سیس پلاتین با دو رشته گوانین
۱۰	شکل ۸-۱ برهم کنش سیس پلاتین با DNA و پروتئین
۱۱	شکل ۹-۱ شمایی از DNA اینترکیلیت شده (سمت راست) و آزاد (سمت چپ)
۱۱	شکل ۱۰-۱ ساختار سه ترکیب که احتمال برهم کنش اینترکلیشن آنها توسط اشعه X بررسی شده است
۱۲	شکل ۱۱-۱ ساختار دو کمپلکس که هم به صورت اینترکلیشن و هم به صورت غیراینترکلیشن با DNA برهم کنش می نمایند.
۲۵	شکل ۱۲-۱ واکنش مشتقات ۶-formylpyridine-۲-one دارای گروه های آمین و آلدهید در موقعیت ارتو نسبت به یکدیگر
۳۵	شکل ۱۳-۱ واکنش دی آمین ها با دی کربونیل ها و تولید محصولات مختلف
۳۷	شکل ۱۴-۱ شمای فوق یک دستگاه دین استارک و مکانیسم عمل آن را نشان می دهد.
۳۹	شکل ۱۵-۱ واکنش چهار مولکول یکسان در حضور یون فلزی برای تهیه شیف باز
۴۰	شکل ۱۶-۱ واکنش دو جفت مولکول یکسان در حضور یون فلزی برای سنتز شیف باز
۴۰	شکل ۱۷-۱ واکنش یک جفت مولکول یکسان با دو مولکول غیر یکسان در حضور یون فلزی برای سنتز شیف باز
۴۱	شکل ۱۸-۱ سنتز شیف باز از دو مسیر تمپلت سنتیکی و ترمودینامیکی
۴۲	شکل ۱۹-۱ مکانیسم حذف آب و تشکیل ایمین از طریق مکانیسم تمپلت سنتیکی
۴۳	شکل ۲۰-۱ مکانیزم تشکیل شیف باز از نیترو آرن و آلدهید در حضور $Rh_2(CO)_4$ و مونواکسید کربن
۴۴	شکل ۲۱-۱ مکانیزم تشکیل شیف باز از نیترو آرن و آلدهید در حضور کاتالیزور

- ۱۶- Rh<sub>۲</sub>(CO)، مونواکسید کربن و مقدار کمی آب  
شکل ۱ ۲۲- ساختار لیگاند N,N'-بیس (۳،۵-دی ترسیو بوتیل سالیسیلیدن) ۱،۲-دی آمینو سیکلو هگزان
- ۱۷- شکل ۱ ۲۳- ساختار کمپلکس N,N'-بیس (۳،۵-دی ترسیو بوتیل سالیسیلیدن) ۱،۲-دی آمینو سیکلو هگزان کلرو منگز
- ۱۸- شکل ۱ ۲۴- واکنش اپوکسیداسیون انانتیو گزین کاتالیز شده توسط کمپلکس [Mn(Salen)Cl]  
شکل ۱ ۲۵- ساختار دو لیگاند H<sup>۱</sup>L<sup>۱</sup> و H<sup>۲</sup>L<sup>۲</sup>
- ۱۹- شکل ۱ ۲۶- پراش اشعه X ساختار کمپلکس [Pd(asme)<sub>۲</sub>]
- ۲۰- شکل ۱ ۲۷- دو فرم تیون (a) و (b) ۱ استون-S-آلکیل دی تیوکاربازید
- ۲۱- شکل ۱ ۲۸- ساختار شیف بازهای S-متیل و S-بنزیل دی تیوکاربازید و تیوسومی کاربازید
- ۲۲- شکل ۱ ۲۹- ساختار چهار لیگاند ۲-، ۳-، ۴-متیل (N-پیریدین-۲-ایل) متیلن بنزآمین-۴)
- ۲۳- شکل ۱ ۳۰- ساختار کمپلکس ML<sup>۳+</sup> و H<sub>۲</sub>L<sup>۲-</sup> M=Cu, Zn) آمونیوم متیل سالیسیلیدن ارتوفیلین دی آمین
- ۲۴- شکل ۱ ۳۱- ساختار دو کمپلکس [Cu(Salcimine-X,phen)](ClO<sub>۴</sub>)<sub>۲</sub> و [Cu(Salcimine-X, bipy)](ClO<sub>۴</sub>)<sub>۲</sub> که X= H, CH<sub>۳</sub>, OCH<sub>۳</sub>, Cl, Br, NO<sub>۲</sub>
- ۲۵- شکل ۱ ۳۲- ساختار یک لیگاند یک دندانه شیف باز
- ۲۶- شکل ۱ ۳۳- معادله سنتز یک کمپلکس پالادیم با یک لیگاند یک دندانه شیف باز
- ۲۷- شکل ۱ ۳۴- ساختار یک لیگاند یک دندانه شیف باز دارای حلقه تترازول
- ۲۸- شکل ۱ ۳۵- معادله سنتز یک کمپلکس پلاتین با یک لیگاند یک دندانه شیف باز
- ۲۹- شکل ۱ ۳۶- ساختار یک لیگاند دو دندانه شیف باز
- ۳۰- شکل ۱ ۳۷- شمای سنتز یک کمپلکس پالادیم با یک لیگاند دو دندانه شیف باز
- ۳۱- شکل ۱ ۳۸- شمای واکنش سنتز یک کمپلکس پلاتین با یک لیگاند دو دندانه شیف باز
- ۳۲- شکل ۱ ۳۹- ساختار یک کمپلکس دو هسته ای شیف باز با لیگاند پل کلر
- ۳۳- شکل ۱ ۴۰- ساختار یک کمپلکس دو هسته ای شیف باز با لیگاند پل ۴،۴'-بی پیریدین
- ۳۴- شکل ۱ ۴۱- ساختار یک لیگاند چهار دندانه برای تشکیل کمپلکس دو هسته ای
- ۳۵- شکل ۱ ۴۲- معادله سنتز یک کمپلکس دو هسته ای پلاتین
- ۳۶- شکل ۱ ۴۳- ساختار یک لیگاند سه دندانه شیف باز
- ۳۷- شکل ۱ ۴۴- شمای واکنش سنتز یک کمپلکس شیف باز با یک لیگاند سه دندانه (i)Li<sub>۲</sub>[PdCl<sub>۴</sub>]
- ۳۸- شکل ۱ ۴۵- ساختار یک لیگاند سه دندانه شیف باز
- ۳۹- شکل ۱ ۴۶- شمای سنتز یک کمپلکس شیف باز با یک لیگاند سه دندانه i) cis-[Pt(Cl)<sub>۲</sub>(PhCN)<sub>۲</sub>]

- شکل ۱-۴۷ ساختار لیگاند  $(H_7(acac)pn)$  ۷۲
- شکل ۱-۴۸ شمای سنتز کمپلکس  $[Pd((acac)en)]$  ۷۳
- شکل ۱-۴۹ ساختار لیگاند salen به عنوان یک لیگاند چهار دندانه ۷۳
- شکل ۱-۵۰ شمای سنتز کمپلکس  $[Pt(Salen)]$  ۷۴
- شکل ۱-۵۱ سه شیوه کثوردیناسیون دی تیوکربامات a) دودندانه ای متقارن b) دودندانه ای نامتقارن c) یک دندانه ای ۷۶
- شکل ۱-۵۲ کثوردیناسیون دی اتیل دی تیوکربامات به وانادیم به صورت یک دندانه و دو دندانه ۷۷
- شکل ۱-۵۳ کثوردیناسیون آمینو اسید دی تیوکربامات به صورت پل بین دو مرکز فلزی مس ۷۷
- شکل ۱-۵۴ ساختار بلوری کمپلکس  $[Sn\{S_7CN(CH_3)_4\}_2n-Bu_2]$  ۷۸
- شکل ۱-۵۵ ساختار کلی کمپلکس به هسته ای قلع که M=Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) است. ۷۹
- شکل ۱-۵۶ ساختار کمپلکس های  $[Pt(Pn)DDTC]NO_4$ ,  $[Pt(en)DDTC]NO_4$ ,  $[Pt(Tn)DDTC]NO_4$ ,  $[Pt(Phen)DDTC]NO_4$ ,  $[Pt(bipy)DDTC]NO_4$  و  $[Pt(DACH)DDTC]NO_4$  ۸۱
- شکل ۱-۵۷ ساختار لیگاند a) N,N-dimethyldithiocarbamate(DMDT), b) S-methyl-N,N-dimethyldithiocarbamate (DMDTM), c) Ethylsarcosinedithiocarbamate(ESMT) ۸۲
- شکل ۱-۵۸ ساختار تعدادی از کمپلکس های I) Au(I) و II) Au(III) با لیگاند های دی تیوکربامات ۸۳
- شکل ۱-۱ شمای واکنش سنتز لیگاند N'-N-۱,۲-اتیلن بیس(۴-هیدروکسی بنزآلدهیدن ایمین) ۸۶
- شکل ۱-۲ شمای واکنش سنتز لیگاند N'-N-۱,۲-فنیلن بیس(۴-هیدروکسی بنزآلدهیدن ایمین) ۸۷
- شکل ۲-۳ روش تهیه کمپلکس  $[Pd(phen)Br_2]$  ۸۹
- شکل ۴-۲ شمای واکنش سنتز کمپلکس  $[Pd(phen)(Nonyl-dtc)]NO_4$  ۹۰
- شکل ۵-۲ شمای واکنش سنتز کمپلکس  $[Pd(phen)(pip-dtc)]NO_4$  ۹۱
- شکل ۱-۳ دو ساختار پیشنهاد شده لیگاندهای دی تیوکربامات و نحو اتصال گروه های آلکیل به آن ۱۰۱
- شکل ۲-۳ چهار ساختار رزونانسی دی تیوکرباماتها ۱۰۲
- شکل ۳-۳ سه شیوه کثوردیناسیون دی تیوکربامات a) کثوردیناسیون دو دندانه متقارن b) کثوردیناسیون دو دندانه نا متقارن c) کثوردیناسیون یک دندانه را نشان می دهد ۱۰۳
- شکل ۴-۳ ساختار پیشنهادی برای دو کمپلکس دی تیوکربامات ۱۱۲
- شکل ۵-۳ منحنی غیر طبیعی شدن DNA در حضور لیگاند ۱۱۳

- ۱۱۴ شکل ۶-۳ منحنی غیر طبیعی شدن DNA در حضور لیگاند [Pd(Phen)(Nonyl-dtc)]NO<sub>۲</sub> در محلول تریس بافر، pH=۷ و دمای ۲۰.۳ K
- ۱۱۵ شکل ۷-۳ منحنی جذب خروجی های عبور DNA از ستون کروماتوگرافی سفادکس G-۲۵
- ۱۱۶ شکل ۸-۳ منحنی جذب خروجی های عبور کمپلکس DNA-[Pd(Phen)(Nonyl-dtc)]NO<sub>۲</sub> از ستون کروماتوگرافی سفادکس G-۲۵
- ۱۱۶ شکل ۹-۳ منحنی جذب خروجی های عبور کمپلکس DNA-[Pd(Phen)(Pip-dtc)]NO<sub>۲</sub> از ستون کروماتوگرافی سفادکس G-۲۵

## فهرست شکل های پیوست

صفحه	عنوان
۱۲۳	پیوست
۱۲۴	شکل (۱) طیف IR لیگاند IBHBI
۱۲۵	شکل (۲) طیف IR لیگاند PBHBI
۱۲۶	شکل (۳) طیف $^1\text{H}$ NMR IBHBI
۱۲۸	شکل (۴) طیف $^1\text{H}$ NMR PBHBI
۱۳۰	شکل (۷) طیف IR لیگاند (Nonyl-dtcNa)
۱۳۱	شکل (۸) طیف IR لیگاند (Pip-dtcNa)
۱۳۲	شکل (۹) طیف $^1\text{H}$ NMR (Nonyl-dtcNa)
۱۳۴	شکل (۱۱) طیف $^1\text{H}$ NMR (Pip-dtcNa)
۱۳۶	شکل (۱۳) طیف IR کمپلکس $[\text{Pd}(\text{phen})(\text{Nonyl-dtc})]\text{NO}_3^-$
۱۳۷	شکل (۱۴) طیف IR کمپلکس $[\text{Pd}(\text{phen})(\text{Pip-dtc})]\text{NO}_3^-$
۱۳۸	شکل (۱۵) طیف $^1\text{H}$ NMR $[\text{pd}(\text{phen})(\text{Nonyl-dtc})]\text{NO}_3^-$
۱۴۱	شکل (۱۸) طیف $^1\text{H}$ NMR کمپلکس $[\text{pd}(\text{phen})(\text{Pip-dtc})]\text{NO}_3^-$
۱۴۴	شکل (۲۱) طیف UV-vis کمپلکس $[\text{pd}(\text{phen})(\text{Nonyl-dtc})]\text{NO}_3^-$
۱۴۵	شکل (۲۲) طیف UV-vis کمپلکس $[\text{pd}(\text{phen})(\text{Pip-dtc})]\text{NO}_3^-$