

الله أكبر



دانشگاه سیستان و بلوچستان  
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در شیمی معدنی

عنوان:

مطالعه بر همکنش بین DNA و کمپلکس های  
نئودیمیم دارای لیگاند های او ۱۰- فنانترولین و  
۲' و ۲- بی پیریدین

استاد راهنما:

دکتر مژگان خراسانی مطلق

۱۳۸۸ / ۸ / ۳

کتابخانه و اسناد مرکز علمی و پژوهشی  
سیستان و بلوچستان

تحقیق و نگارش:

سهیلا میرکازهی ریگی

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

مهر ۱۳۸۸

۱۲۷۵۵۵



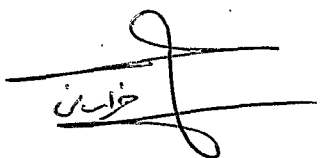


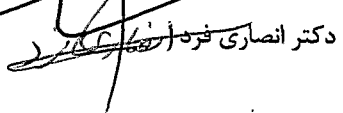
بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان مطالعه بر هم کنش بین DNA و کمپلکس های نئودیمیم دارای لیگاند های ۱ و ۱۰ فنانترولین و ۲ و ۲-بی پیریدین قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی توسط دانشجو سهیلا میرکازهی ریگی تحت راهنمایی استاد پایان نامه دکتر مژگان خراسانی مطلق 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.

سهیلا میرکازهی ریگی

S.M

این پایان نامه ۸۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۱۳۸۸/۶/۲۱ توسط هیئت داوران بررسی و درجه عالی به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما: دکتر مژگان خراسانی مطلق		۱۳۸۸/۶/۲۱
استاد راهنما:		
استاد مشاور:		
داور ۱: دکتر حسن منصوری ترشیزی		
داور ۲: دکتر میثم نوروزی فر		
نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر انصاری فرد		



دانشگاه سیستان و بلوچستان

### تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب سهیلا میرکازھی ریگی تأیید می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته 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: سهیلا میرکازھی ریگی

امضاء

S.M

تقدیم به:

پدر مهربانم

شادروان دکتر نورمحمد میرکازهی ریگی

پدری که در اندیشه ی فردای من بود، اراده کردن و خواستن امروز من حاصل نگاه مهربان دیروز اوست.

مادر دلسوزم

که آرامش خود را به من عطا نمود تا لحظه ای رنج زندگی را احساس نکنم و بتوانم بکوشم، به امید آن که با این کوششم گرد و غبار زندگی را از وجودش بزدایم.

برادران و خواهران عزیزم

مسعود، مینا، صفیه و محمد

که نگاه پر مهرشان شوق پیمودن این راه را در من زنده کرد.

یگانه برادر زاده ی نازنینم

عماد

## سپاسگزاری

سپاس خدا را بر آنچه از وجود مبارکش به ما شناسانده و بر آنچه از شکرش به ما الهام فرموده و بر آن در های ذاتش که به پروردگارش بر ما گشوده و بر اخلاص ورزی در توحید و یگانگی خود، ما را رهنمون شده است.

از زحمات بی شائبه سرکار خانم دکتر خراسانی که با راهنمایی های ارزنده خویش کمک زیادی را در تکمیل پایان نامه متحمل شدند و با وجود مشغله زیاد کاری با صبر و حوصله به سوالاتم پاسخ دادند، سپاسگزاری می نمایم.

از جناب دکتر نوروزی فر به خاطر راهنمایی بی دریغ شان در تکمیل این کار پژوهشی و همچنین قبول زحمت داوری پایان نامه، کمال تشکر را دارم.

از استاد گرامی دکتر حسن منصوری ترشیزی که داوری این پژوهش را به عهده داشتند سپاسگزارم.

از دانشجویان محترم آزمایشگاه های تحقیقات شیمی و دیگر دوستان خوبم صمیمانه تشکر می کنم.

## چکیده:

مطالعه فلورسانس کمپلکس‌های (۱)  $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  و (۲)  $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  بررسی شد. تاثیر سه عامل غلظت کمپلکس، نوع حلال و pH بر شدت فلورسانس کمپلکس‌های مذکور نیز مورد مطالعه قرار گرفت. بر همکنش کمپلکس‌های (۱)  $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  و (۲)  $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  با DNA به روش UV-Vis و فلورسانس مطالعه شد. بر اساس این مطالعات ثابت پیوند بین کمپلکس‌ها و DNA در هر دو روش محاسبه گردید. در روش UV-Vis، ثابت پیوند برای بر همکنش کمپلکس  $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  با DNA مقدار  $M^{-1}$   $5/0 \times 10^4$  و ثابت پیوند برای بر همکنش کمپلکس  $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  با DNA مقدار  $M^{-1}$   $1/5 \times 10^5$  در دمای ۲۹۸ کلوین به دست آمد. به روش فلورسانس، ثابت پیوند برای بر همکنش کمپلکس  $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  با DNA مقدار  $M^{-1}$   $7/8 \times 10^4$  و ثابت پیوند برای بر همکنش کمپلکس  $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  با DNA مقدار  $M^{-1}$   $2/4 \times 10^5$  در دمای ۲۹۸ کلوین به دست آمد. با استفاده از مطالعات فلورسانس ثابت‌های استرن - ولمر محاسبه شد. محاسبه ثابت استرن - ولمر کمپلکس‌های (۱) و (۲) در دو دمای متفاوت، مکانیسم فرآیند خاموشی در بر همکنش کمپلکس‌ها با DNA را مشخص می‌سازد. ثابت استرن - ولمر برای کمپلکس (۱) در دمای ۲۹۳ کلوین  $M^{-1}$  ۴۲۸۵ و در دمای ۲۹۸ کلوین  $M^{-1}$  ۵۲۲۷ به دست آمد. ثابت استرن - ولمر برای کمپلکس (۲) در دمای ۲۹۸ کلوین  $M^{-1}$  ۶۴۸۵ و در دمای ۳۰۳ کلوین  $M^{-1}$  ۵۸۷۹ به دست آمد. مکانیسم فرآیند خاموشی بر همکنش کمپلکس (۱) با DNA دینامیک و مکانیسم فرآیند خاموشی بر همکنش کمپلکس (۲) با DNA استاتیک می‌باشد. به منظور تعیین مد‌های پیوندی، آزمایشات اثر غلظت نمک و دید پتاسیم بر شدت فلورسانس کمپلکس‌های (۱) و (۲) انجام شد. همچنین ثابت‌های پیوندی در دماهای (کلوین ۲۹۳-۳۰۸) به روش فلورسانس محاسبه شد. با استفاده از معادله وانت هوف، پارامترهای ترمودینامیکی پیوند DNA با کمپلکس‌های (۱) و (۲) محاسبه شد. نتایج نشان داد که بر همکنش کمپلکس‌های (۱) و (۲) با DNA پیوند شیاری است.

کلمات کلیدی: نئودیمیم - کمپلکس‌های لانتانیدی - بر همکنش با DNA - مدهای پیوندی - اسپکتروسکوپی

جذبی - فلورسانس

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه .....
۲	۱-۱- لاتانیدها .....
۲	۱-۲- طیف های الکترونی کمپلکس های بلوک f .....
۴	۱-۳- لومینسانس .....
۶	۱-۳-۱- فلورسانس .....
۷	۱-۳-۲- فسفر سانس .....
۷	۱-۴- انتقالات الکترونی در فتولومینسانس .....
۸	۱-۵- عوامل موثر در فتولومینسانس .....
۸	۱-۵-۱- سختی ساختمانی .....
۹	۱-۵-۲- هترواتم ها و استخلاف ها .....
۱۰	۱-۵-۳- اثرات محیطی .....
۱۳	۱-۶- فلورسانس لاتانید ها .....
۱۴	۱-۷- برانگیختگی کروموفوری در لاتانیدها .....
۱۵	۱-۸- انتخاب آنتنا .....
۱۶	۱-۹- کمپلکس های نئودیمیم .....
۱۷	۱-۱۰- تاریخچه .....
۱۸	۱-۱۱- اسیدهای نوکلئیک .....
۱۹	۱-۱۲- نوکلئوتیدها .....
۲۱	۱-۱۳- بازهای نیتروژن دار .....
۲۴	۱-۱۴- بازهای نادر .....
۲۵	۱-۱۵- قند .....
۲۶	۱-۱۶- فسفات .....
۲۶	۱-۱۷- نوکلئوزید .....
۲۷	۱-۱۸- ساختار DNA .....
۲۷	۱-۱۸-۱- ساختمان اول DNA .....
۲۸	۱-۱۸-۲- ساختمان دوم DNA مارپیچ دوتایی .....
۳۰	۱-۱۸-۳- ساختمان فضایی سه بعدی DNA .....
۳۱	۱-۱۹- انواع برهمکنش کمپلکس های فلزی با DNA .....
۳۲	۱-۱۹-۱- اینتر کلیشن یک مولکول مسطح یا حلقه آروماتیکی مسطح بین جفت بازهای DNA .....
۳۶	۱-۱۹-۲- پیوند شیاری در امتداد شیارهای عمیق و کم عمق DNA .....
۳۹	۱-۱۹-۳- پیوند دادن در امتداد ناحیه بیرونی رشته DNA .....
۳۹	۱-۲۰- هدف .....



۴۰	فصل دوم: بخش تجربی
۴۱	۱-۲- مواد شیمیایی
۴۲	۲-۲- دستگاه ها.
۴۲	۳-۲- روش تهیه کمپلکس ها.
۴۲	۱-۳-۲- کمپلکس (۱) $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$
۴۳	۲-۳-۲- کمپلکس (۲) $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$
۴۴	۴-۲- روش تهیه محلول ها.
۴۴	۱-۴-۲- محلول تریس بافر.
۴۴	۲-۴-۲- محلول DNA
۴۴	۳-۴-۲- محلول کمپلکس ها (غلیظ).
۴۵	فصل سوم: مطالعه فلورسانس کمپلکس های (۱) $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ و (۲) $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$
۴۶	۱-۳- مقدمه
۴۶	۲-۳- مطالعه فلورسانس کمپلکس (۱) $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$
۴۷	۱-۲-۳- بررسی اثر غلظت بر روی شدت فلورسانس کمپلکس (۱)
۴۹	۲-۲-۳- بررسی اثر حلال بر روی شدت فلورسانس کمپلکس (۱)
۵۰	۳-۲-۳- بررسی اثر pH بر روی شدت فلورسانس کمپلکس (۱)
۵۱	۳-۳- مطالعه فلورسانس کمپلکس (۲) $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$
۵۲	۱-۳-۳- بررسی اثر غلظت بر روی شدت فلورسانس کمپلکس (۲)
۵۳	۲-۳-۳- بررسی اثر حلال بر روی شدت فلورسانس کمپلکس (۲)
۵۵	۳-۳-۳- بررسی اثر pH بر روی شدت فلورسانس کمپلکس (۲)
۵۶	فصل چهارم: مطالعه بر همکنش DNA و کمپلکس های (۱) $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ و (۲) $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ به روش UV-Vis
۵۷	۱-۴- مقدمه
۵۸	۲-۴- بررسی طیف الکترونی UV-Vis کمپلکس (۱) $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$
۵۹	۳-۴- مطالعه بر همکنش DNA با کمپلکس (۱) $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ به روش UV-Vis در دمای ۲۹۸ کلوین
۶۰	۱-۳-۴- محاسبه ثابت پیوند $(K_b)$ بین DNA و کمپلکس (۱) از روی طیف جذبی در دمای ۲۹۸ کلوین
۶۲	۴-۴- بررسی طیف الکترونی UV-Vis کمپلکس (۲) $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$
۶۳	۵-۴- مطالعه بر همکنش DNA با کمپلکس (۲) $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ به روش UV-Vis در دمای ۲۹۸ کلوین
۶۴	۱-۵-۴- محاسبه ثابت پیوند $(K_b)$ بین DNA و کمپلکس (۲) از روی طیف جذبی در دمای ۲۹۸ کلوین
۶۶	فصل پنجم: مطالعه بر همکنش DNA و کمپلکس های (۱) $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ و (۲) $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ به روش فلورسانس
۶۷	۱-۵- مقدمه

۶۷	.....DNA- [Nd(phen) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)Cl <sub>3</sub> ].....مطالعه فلورسانس
۶۷	.....DNA- [Nd(phen) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)Cl <sub>3</sub> ].....بررسی اثر pH بر روی فلورسانس
۶۸	.....DNA- [Nd(phen) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)Cl <sub>3</sub> ].....اثر زمان بازداری بر روی فلورسانس
۶۹	.....مطالعه بر همکنش DNA با کمپلکس (۱) [Nd(phen) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)Cl <sub>3</sub> ] به روش فلورسانس در دمای ۲۹۸ کلوین.....
۷۰	.....۱-۳-۵- محاسبه ثابت پیوند (K <sub>b</sub> ) بین DNA و کمپلکس (۱) از روی طیف نثری در دمای ۲۹۸ کلوین.....
۷۲	.....DNA و [Nd(phen) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)Cl <sub>3</sub> ](۱).....تعیین نوع بر همکنش بین کمپلکس (۱) و DNA
۷۲	.....۱-۴-۵- تعیین ثابت استرن-ولمر (K <sub>SV</sub> ) بین DNA و کمپلکس (۱).....
۷۵	.....DNA با (۱).....بررسی اثر غلظت نمک در بر همکنش کمپلکس (۱) با DNA
۷۶	.....DNA با (۱).....بررسی طیف جذبی UV-Vis در بر همکنش کمپلکس (۱) با DNA
۷۸	.....DNA با (۱).....بررسی اثر دید پتاسیم در بر همکنش کمپلکس (۱) با DNA
۷۹	.....۵-۴-۵- تعیین نوع بر همکنش بین کمپلکس (۱) و DNA از طریق مطالعات ترمودینامیکی.....
۸۴	.....DNA- [Nd(bpy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)Cl <sub>3</sub> ].....مطالعه فلورسانس
۸۴	.....DNA- [Nd(bpy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)Cl <sub>3</sub> ].....بررسی اثر pH بر روی فلورسانس
۸۵	.....DNA- [Nd(bpy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)Cl <sub>3</sub> ].....اثر زمان بازداری بر روی فلورسانس
۸۵	.....مطالعه بر همکنش DNA با کمپلکس (۲) [Nd(bpy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)Cl <sub>3</sub> ] به روش فلورسانس در دمای ۲۹۸ کلوین.....
۸۶	.....۱-۶-۵- محاسبه ثابت پیوند (K <sub>b</sub> ) بین DNA و کمپلکس (۲) از روی طیف نثری در دمای ۲۹۸ کلوین.....
۸۷	.....DNA و [Nd(bpy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)Cl <sub>3</sub> ] (۲).....تعیین نوع بر همکنش بین کمپلکس (۲) و DNA
۸۷	.....۱-۷-۵- تعیین ثابت استرن-ولمر (K <sub>SV</sub> ) بین DNA و کمپلکس (۲).....
۹۰	.....DNA با (۲).....بررسی اثر غلظت نمک در بر همکنش کمپلکس (۲) با DNA
۹۱	.....DNA با (۲).....بررسی طیف جذبی UV-Vis در بر همکنش کمپلکس (۲) با DNA
۹۲	.....DNA با (۲).....بررسی اثر دید پتاسیم در بر همکنش کمپلکس (۲) با DNA
۹۳	.....۵-۷-۵- تعیین نوع بر همکنش بین کمپلکس (۲) و DNA از طریق مطالعات ترمودینامیکی.....
۹۷	.....فصل ششم: بحث و نتیجه گیری.....
۱۰۳	.....مراجع.....

## فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
۷	جدول ۱-۱. نامگذاری نوکلئوزیدها ۲۷
۶۱	جدول ۱-۴. مقادیر غلظت DNA اضافه شده و جذب در تیتراسیون کمپلکس (۱) با DNA برای محاسبه $K_b$ در دمای ۲۹۸ کلوین
۶۵	جدول ۲-۴. مقادیر غلظت DNA اضافه شده و جذب در تیتراسیون کمپلکس (۲) با DNA برای محاسبه $K_b$ در دمای ۲۹۸ کلوین
۷۱	جدول ۱-۵. مقادیر غلظت DNA و نشر آنها در تیتراسیون کمپلکس (۱) با DNA برای محاسبه $K_b$ در دمای ۲۹۸ کلوین
۷۴	جدول ۲-۵. مقادیر غلظت DNA و نشر را برای محاسبه $K_{sv}$ بین کمپلکس (۱) و DNA در دمای ۲۹۳ کلوین
۷۵	جدول ۳-۵. مقادیر غلظت DNA و نشر را برای محاسبه $K_{sv}$ بین کمپلکس (۱) و DNA در دمای ۲۹۸ کلوین
۸۰	جدول ۴-۵. مقادیر غلظت DNA و شدت نشر در تیتراسیون کمپلکس (۱) با DNA برای محاسبه $K_b$ در دمای ۲۹۳ کلوین
۸۱	جدول ۵-۵. مقادیر غلظت DNA و شدت نشر در تیتراسیون کمپلکس (۱) با DNA برای محاسبه $K_b$ در دمای ۳۰۳ کلوین
۸۷	جدول ۶-۵. مقادیر غلظت DNA و نشر آنها در تیتراسیون کمپلکس (۲) با DNA برای محاسبه $K_b$ در دمای ۲۹۸ کلوین
۸۹	جدول ۷-۵. مقادیر غلظت DNA و نشر را برای محاسبه $K_{sv}$ بین کمپلکس (۲) و DNA در دمای ۲۹۸ کلوین
۸۹	جدول ۸-۵. مقادیر غلظت DNA و نشر را برای محاسبه $K_{sv}$ بین کمپلکس (۲) و DNA در دمای ۳۰۳ کلوین

- جدول ۵-۹. مقادیر غلظت DNA و شدت نشر در تیتراسیون کمپلکس (۲) با DNA برای  
محاسبه  $K_b$  در دمای ۳۰۳ کلوین ۹۳
- جدول ۵-۱۰. مقادیر غلظت DNA و شدت نشر در تیتراسیون کمپلکس (۲) با DNA برای  
محاسبه  $K_b$  در دمای ۳۰۸ کلوین ۹۴
- جدول ۶-۱. مقادیر ثابت های پیوند کمپلکس های (۱) و (۲) ۹۹
- جدول ۶-۲. مقادیر ثابت های پیوند کمپلکس های مشابه با کمپلکس های (۱) و (۲) ۱۰۰
- جدول ۶-۳. مقادیر ثابت های استرن - ولمر کمپلکس های (۱) و (۲) در دو دمای مختلف ۱۰۰
- جدول ۶-۴. مقادیر  $\Delta H^0$ ،  $\Delta S^0$  و  $\Delta G^0$  کمپلکس های (۱) و (۲) ۱۰۱
- جدول ۶-۵. مقادیر  $\Delta H^0$ ،  $\Delta S^0$  و  $\Delta G^0$  لیگاندهای دارنده بر همکنش مشابه با کمپلکس (۱)  
و (۲) ۱۰۲

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۵	شکل ۱-۱. انتقالات انرژی مولکولی در (۱) جذب، (۲) فلورسانس، (۳) فسفرسانس، (۴) آسایش ارتعاشی، (۵) عبور بین سیستمی، (۶) تبدیل درونی
۱۴	شکل ۲-۱. الگوی ساده ای از کئوردینه کردن لیگاندهای آلی (کروموفورهای جذب کننده نور) به منظور افزایش شدت فلورسانس یون های لانتانیدی
۱۵	شکل ۳-۱. مراحل فرایند حساس سازی نورتابی لانتانیدها
۱۹	شکل ۴-۱. واحد های سازنده اسیدهای نوکلئیک
۲۰	شکل ۵-۱. سه جزء ساختمانی نوکلئوتیدها
۲۱	شکل ۶-۱. چگونگی تشکیل پیوند فسفودی استر
۲۲	شکل ۷-۱. الگوی شکل پیوندهای هیدروژنی بین بازها
۲۳	شکل ۸-۱. بازهای پیریمیدینی در DNA
۲۴	شکل ۹-۱. بازهای پورین
۲۵	شکل ۱۰-۱. برخی از بازهای تغییر یافته
۲۵	شکل ۱۱-۱. D-ریبوز و D-دئوکسی ریبوز
۲۶	شکل ۱۲-۱. فسفات سازنده ساختمان اسیدهای نوکلئیک
۲۷	شکل ۱۳-۱. ساختمان دو نوکلئوزید
۲۸	شکل ۱۴-۱. الگوی DNA توسط انکسار اشعه X
۲۹	شکل ۱۵-۱. مدل سه بعدی فرضی واتسون و کریک برای DNA
۳۰	شکل ۱۶-۱. (از راست) ساختار A-DNA, B-DNA, Z-DNA
۳۳	شکل ۱۷-۱. (از سمت چپ) مارپیچ عادی و مارپیچ با برهم کنش اینترکلیشن
۳۴	شکل ۱۸-۱. طریقه قرار گرفتن کمپلکس در بر همکنش اینترکلیشن

- شکل ۱-۱۹. لیگاند های کیلیت شونده Phi و dppz  
۳۵
- شکل ۱-۲۰. لیگاندهای پلی آزین با سیستم های آروماتیکی گسترده  
۳۶
- شکل ۱-۲۱. طریقه قرار گرفتن کمپلکس در پیوند شیاری  
۳۷
- شکل ۱-۲۲. نمایی از شیارهای عمیق و کم عمق DNA  
۳۸
- شکل ۱-۲۳. شیارهای عمیق و کم عمق در امتداد طول DNA  
۳۸
- شکل ۳-۱. طیف نشری کمپلکس (۱) در دمای ۲۹۸ کلوین  
۴۷
- شکل ۳-۲-الف. بررسی اثر غلظت بر روی شدت فلورسانس کمپلکس (۱)  
۴۸
- شکل ۳-۲-ب. بررسی اثر غلظت بر روی شدت فلورسانس کمپلکس (۱)  
۴۸
- شکل ۳-۳. طیف نشری کمپلکس (۱) در حلال های مختلف در غلظت  $M \times 10^{-6}$  (a) حلال  
۴۹  
آب، (b) حلال متانول، (c) حلال استونیتریل
- شکل ۳-۴. بررسی اثر pH بر روی شدت فلورسانس کمپلکس (۱)  
۵۰
- شکل ۳-۵. طیف نشری کمپلکس (۲) در دمای ۲۹۸ کلوین  
۵۱
- شکل ۳-۶-الف. بررسی اثر غلظت بر روی شدت فلورسانس کمپلکس (۲)  
۵۲
- شکل ۳-۶-ب. بررسی اثر غلظت بر روی شدت فلورسانس کمپلکس (۲)  
۵۳
- شکل ۳-۷. طیف نشری کمپلکس (۲) در حلال های مختلف در غلظت  $M \times 10^{-6}$  (a) حلال  
۵۴  
آب، (b) حلال متانول، (c) حلال استونیتریل
- شکل ۳-۸. بررسی اثر pH بر روی شدت فلورسانس کمپلکس (۲)  
۵۵
- شکل ۴-۱. طیف جذبی کمپلکس (۱)  $[\text{Nd}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  در حلال آب (۴۰۰-  
۵۸  
۲۰۰)
- شکل ۴-۲. طیف جذبی کمپلکس (۱) (a) جذب کمپلکس در غیاب DNA، (b-f) جذب در  
۵۹  
حضور افزایش غلظت DNA
- شکل ۴-۳. رسم نمودار  $[\text{DNA}]/(\epsilon_b - \epsilon_f)$  بر حسب  $[\text{DNA}]$  در تیتراسیون کمپلکس (۱)  
۶۱  
با DNA در دمای ۲۹۸ کلوین
- شکل ۴-۴. طیف جذبی کمپلکس (۲)  $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  در حلال آب (۴۰۰-  
۶۲  
۲۰۰)

- شکل ۴-۵. طیف جذبی کمپلکس (۲). (۱) جذب کمپلکس در غیاب DNA، ۶-۲) جذب در حضور افزایش غلظت DNA
- شکل ۴-۶. رسم نمودار  $[DNA]/(\epsilon_a - \epsilon_f)$  بر حسب  $[DNA]$  در تیتراسیون کمپلکس (۲) با DNA در دمای ۲۹۸ کلوین
- شکل ۵-۱. اثر pH بر روی فلورسانس کمپلکس  $[Nd(phen)_2(H_2O)Cl_3]$  و  $[Nd(phen)_2(H_2O)Cl_3]$  - DNA در دمای ۲۹۳ کلوین
- شکل ۵-۲. طیف نشری کمپلکس  $[Nd(phen)_2(H_2O)Cl_3]$  در حضور DNA
- شکل ۵-۳. رسم نمودار  $\log(F_0-F)/F$  بر حسب  $\log[DNA]$  در تیتراسیون کمپلکس (۱) با DNA در دمای ۲۹۸ کلوین
- شکل ۵-۴. رسم نمودار  $F/F_0$  بر حسب  $[DNA]$  در تیتراسیون کمپلکس (۱) با DNA در دمای ۲۹۳ کلوین
- شکل ۵-۵. رسم نمودار  $F/F_0$  بر حسب  $[DNA]$  در تیتراسیون کمپلکس (۱) با DNA در دمای ۲۹۸ کلوین
- شکل ۵-۶. اثر غلظت نمک، از غلظت  $1 \times 10^{-6} M$  کمپلکس (۱) و  $45 \times 10^{-7} M$  DNA استفاده شده است.
- شکل ۵-۷. (a) طیف جذبی کمپلکس (۱) + DNA، (b) طیف جذبی DNA، (c) طیف جذبی کمپلکس (۱)
- شکل ۵-۸. اثر دید پتاسیم بر سیستم کمپلکس (۱) - DNA. (a) کمپلکس (۱)، (b) کمپلکس (۱) + DNA، (c) کمپلکس (۱) + دید پتاسیم، (d) کمپلکس (۱) + دید پتاسیم + DNA.
- شکل ۵-۹. رسم نمودار  $\log(F_0-F)/F$  بر حسب  $\log[DNA]$  در تیتراسیون کمپلکس (۱) با DNA در دمای ۲۹۳ کلوین
- شکل ۵-۱۰. مقادیر غلظت DNA و شدت نشر در تیتراسیون کمپلکس (۱) با DNA برای محاسبه  $K_b$  در دمای ۳۰۳ کلوین
- شکل ۵-۱۱. نمودار  $\ln K$  بر حسب  $1/T$  در بر همکنش کمپلکس (۱) با DNA

- ۸۴ شکل ۵-۱۲. اثر pH بر روی فلورسانس کمپلکس  $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  و  
 $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ -DNA در دمای ۲۹۸ کلوین
- ۸۵ شکل ۵-۱۳. طیف نشری کمپلکس  $[\text{Nd}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  در حضور DNA
- ۸۶ شکل ۵-۱۴. رسم نمودار  $\log(F_0-F)/F$  بر حسب  $\log[\text{DNA}]$  در تیتراسیون کمپلکس (۲)  
 با DNA در دمای ۲۹۸ کلوین
- ۸۸ شکل ۵-۱۵. رسم نمودار  $F/F_0$  بر حسب  $[\text{DNA}]$  در تیتراسیون کمپلکس (۲) با DNA در  
 دمای ۲۹۸ کلوین
- ۸۸ شکل ۵-۱۶. رسم نمودار  $F/F_0$  بر حسب  $[\text{DNA}]$  در تیتراسیون کمپلکس (۲) با DNA در  
 دمای ۳۰۳ کلوین
- ۹۰ شکل ۵-۱۷. اثر غلظت نمک، از غلظت  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$  کمپلکس (۲) و  $4.5 \times 10^{-7} \text{ M}$  DNA  
 استفاده شده است.
- ۹۱ شکل ۵-۱۸. (a) طیف جذبی کمپلکس (۲) + DNA، (b) طیف جذبی DNA، (c) طیف  
 جذبی کمپلکس (۲)
- ۹۲ شکل ۵-۱۹. اثر یدید پتاسیم بر سیستم کمپلکس (۱) - a. DNA کمپلکس (۱)، (b)  
 کمپلکس (۱) + DNA، (c) کمپلکس (۱) + یدید پتاسیم، (d) کمپلکس (۱) + یدید  
 پتاسیم + DNA
- ۹۴ شکل ۵-۲۰. رسم نمودار  $\log(F_0-F)/F$  بر حسب  $\log[\text{DNA}]$  در تیتراسیون کمپلکس (۲)  
 با DNA در دمای ۳۰۳ کلوین
- ۹۵ شکل ۵-۲۱. مقادیر غلظت DNA و شدت نشر در تیتراسیون کمپلکس (۲) با DNA برای  
 محاسبه  $K_b$  در دمای ۳۰۸ کلوین
- ۹۶ شکل ۵-۲۲. نمودار  $\ln K$  بر حسب  $1/T$  در بر همکنش کمپلکس (۲) با DNA



## فهرست علائم

علامت	نشانه
phen	1,10-phenanthroline
Ph <sub>2</sub> phen	4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline
bpy	2,2'-bipyridine
H <sub>2</sub> L1	1-(4-Aminoantipyrine)-3-tosylurea
TBzPyP	5, 10, 15, 20-tetrakis (N-benzylpyridilium-4-yl) porphyrin
dppz	dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine
Dmp	2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline
ipbp	3-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthrolin-2-yl)-4H-1-banzopyran-2-one
HMG	Human Menotropin Gonadatropin
Sry	sex-determining region Y
NHP6A	Non-histone protein 6A
Mat alpha2	Monoamine transporters
IRF-1	Interferon regulatory factor
bZIP(AP-1)	Basic Leucine Zipper Domain (activator protein-1)
phi	7,9-phenanthroline diimine

فصل اول

مقدمه

## ۱-۱- لانتانیدها [۱]

عنصرهای لانتانید به چهارده عنصری اطلاق می شود که بعد از عنصر لانتان (La) قرار گرفته اند و در آنها الکترون های 4f به طور متوالی به آرایش الکترونی عنصر لانتان اضافه می شود. واژه (لانتانید) از آن جهت اختیار شده است که عنصر لانتان را هم که برای چهارده عنصر بعدی الگو است، دربرگیرد.

نظر به اینکه در پتانسیل کاهش  $Ln^{+3}/Ln$  تغییرهای زیادی دیده نمی شود، در عنصرهای این خانواده شباهت بسیار زیادی مشاهده می شود. با توجه به این مسئله جداسازی عنصرهای لانتانید از یکدیگر که در طبیعت با هم یافت می شوند بسیار مشکل است. به علت جداسازی مشکل آنها تا مدت ها تصور می شد که خانواده ی لانتانیدها تنها در یک عنصر تشکیل شده اند.

این عنصرها به شدت الکتروپوزیتیوند و پتانسیل کاهش آنها ( $M^{+3}/M$ ) از ۲۵/۲ V برای Lu تا ۲/۵۲ V- برای La تغییر می کند. شیمی این عنصرها به طور عمده یونی و مربوط به یون  $M^{+3}$  است. با توجه به شکل اوربیتال های f، پوشش یک الکترون f به وسیله الکترون های f دیگر از تاثیر بار هسته، خیلی ضعیف است. بنابراین، با افزایش عدد اتمی و بار هسته، بار موثر وارد شده بر هر یک از الکترون های 4f افزایش می یابد. افزایش بار موثر هسته موجب می شود که شعاع اتمی و یونی از La به Lu کاهش یابد. جمع این کاهش های پی در پی را انقباض لانتانیدی می نامند. این انقباض اثر محسوسی بر شعاع عنصرهای بعدی دارد و این شعاع ها از آنچه بر اساس افزایش جرم ممکن است پیش بینی شود، کوچکترند. برای مثال، یون  $Hf^{4+}$  علیرغم داشتن عدد اتمی ۷۲ شعاع یونی یکسانی با یون  $Zr^{4+}$  با عدد اتمی ۴۰ دارد.

## ۱-۲- طیف های الکترونی کمپلکس های بلوک f [۱]

یون های لانتانید که الکترون های جفت نشده دارند رنگی و پارامغناطیس اند. باید توجه داشت که تفاوت اساسی در طیف الکترونی عنصرهای بلوک های d و f مشاهده می شود. الکترون های 4f الکترون های درونی هستند و به وسیله ی لایه های  $5s^2$  و  $5p^6$  که روی آنها قرار می گیرند به طور موثری از تاثیر نیروهای خارجی پوشیده می شوند. بنابراین، فقط اثرهای بسیار ضعیفی از میدان لیگاند دیده می شود. در نتیجه، جهش های

الکترونی بین اوربیتال های f منتهی به نوارهای جذبی خیلی باریکی می شوند، در صورتی که نوارهای جذبی ناشی از جهش های الکترونی بین اوربیتال های d پهن هستند.

خواص مغناطیسی یون های لانتانید نیز خیلی کم تحت تاثیر محیط شیمیایی شان قرار می گیرند. لازم به یادآوری است تفسیر جهش های الکترونی عنصرهای بلوک f پیچیده تر از جهش های الکترونی کمپلکس های بلوک d است، چرا که تعداد اوربیتال های f هفت است. اما نظر به اینکه اوربیتال های f به نسبت در عمق داخل اتم قرار دارند و تنها به میزان کمی با اوربیتال های لیگاند همپوشانی دارند، طیف الکترونی این کمپلکس ها ساده تر است. بنابراین، با تقریب نخست می توان طیف الکترونی آنها را بر اساس حالت یون - آزاد بررسی کرد.

رنگ یون های آکوا از  $La^{3+} (f^1)$  تا  $Gd^{3+} (f^7)$  در جهت عکس از  $Lu^{3+} (f^{14})$  تا  $Gd^{3+} (f^7)$  تکرار می شود:

الکترونهاي f	۰	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷
رنگ		بیرنگ	سبز	قرمز	صورتی	زرد	صورتی	بیرنگ
الکترونهاي f	۱۴	۱۳	۱۲	۱۱	۱۰	۹	۸	

این ترتیب نشان می دهد که بین موقعیت جذب ماکسیمم و تعداد الکترون های منفرد f رابطه ی ساده ای وجود دارد. ولی متأسفانه نتیجه های حاصل از بررسی دقیق طیف های الکترونی با این سادگی ظاهری مطابقت ندارد. عنصرهای بلوک f دارای عددهای اتمی بزرگ اند و با استفاده از الگوی جفت شدن راسل- ساندرز، به علت جزئی بودن نفوذ الکترون های f به درون لایه های زیرین، تقریب خوبی است. بنابراین، الکترون ها چندان تحت تاثیر میدان الکتريکی حاصل از هسته قرار نمی گیرند و در نتیجه، جفت شدن اسپین- اوربیت برای آن ها ضعیف است.

ویژگی قابل توجه دیگر طیف، باریکی نوارهای جذبی آن است که نمایانگر سست شدن مکانیسم ارتعاشی- الکترونی است و نشان دهنده ی برانگیخته نشدن زیاد ارتعاش های مولکولی ضمن جهش الکترونی است. یعنی، در هنگام برانگیخته شدن الکترون، تغییر ناچیزی در سطح انرژی پتانسیل مولکولی حاصل می شود که با موضوع برهم کنش ضعیف الکترون f با لیگاندها، سازگاری دارد. نظر به این که برهم کنش الکترون برانگیخته با محیط اطرافش ضعیف است، طول عمر غیر نشری حالت برانگیخته بسیار طولانی است و انتظار می رود که