

**دانشگاه مازندران**

**دانشکده شیمی**

**پیان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی**

**موضوع :**

**تهیه و خالص سازی 5 - ( دود سیل پیریدینیوم - 4 - ایل ) -**

**10، 15، 20، تریس ( متیل پیریدینیوم 4 - ایل ) پورفیرین و**

**برخی از کمپلکسهای فلزی آن و مطالعه خواص محلول در آب**

**و بر همکنش آنها با DNA**

**استاد راهنما :**

**عباس اسلامی**

**نگارش :**

**سمیه ذبیح ا... زاده سما گوش**

**شهریور 1387**

## چکیده:

در این تحقیق سنتز و خالص‌سازی مشتق مونودودسیل ترکیب تترا پیریدیل پورفیرین (5-1-دودسیل پیریدینیوم-4-ایل)-10، 15، 20- تریس پیریدیل پورفیرین بر مید (MDPyP) شرح داده شد و سپس از آلکیل‌دار کردن MDPyP به‌وسیله یدومتان، پورفیرین نامتقارن محلول در آب 5-1-دودسیل پیریدینیوم-4-ایل)-10، 15، 20- تریس (1-متیل پیریدینیوم-4-ایل) پورفیرین کلرید (MDTMPyP) تهیه گردید و کمپلکسهای فلزی مس (II) و نیکل (II) و منگنز (III) آن از طریق واکنش فلزدار کردن MDTMPyP در آب به‌دست آمد. سپس خواص محلول در آب و برهمکنش این پورفیرینهای محلول در آب با سدیم دودسیل سولفات (SDS) و دزوکسی ریبونوکلیک اسید (DNA) با استفاده از طیف‌سنجی جذبی، نشرفلوئورسانس و پراکندگی تشدید یافته نور (RLS) مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که پورفیرینهای فوق در قدرت یونی پایین به‌صورت مونومر و در قدرت یونی بالا انبوه‌های بی‌نظم تشکیل می‌دهند. طیف جذبی محلول آبی کمپلکس نیکل (II) ترکیب MDTMPyP در دماهای مختلف نشان داد که بین گونه چهار کوئوردینه و شش کوئوردینه تعادل برقرار است که با افزایش دما تعادل به سمت گونه چهار کوئوردینه مربع مسطح جابجا می‌شود. بررسی طیفی برهمکنش SDS با پورفیرینهای فوق نشان می‌دهد که افزایش اولیه غلظت SDS به محلول آبی پورفیرین سبب تشکیل انبوهش پورفیرین-سورفکتانت با ساختار منظم نوع H و J می‌شود و با افزایش غلظت SDS بالای نقطه (CMC)، مونومر مایسلی تشکیل می‌شود (پورفیرینها به‌صورت مونومر در داخل مایسل قرار می‌گیرند). مطالعات برهمکنش پورفیرینهای فوق با DNA نشان داد که MDTMPyP به‌صورت بین رشته‌ای و کمپلکسهای NiMDTMPyP، CuMDTMPyP و MnMDTMPyP به‌صورت اتصالات خارجی بر سطح DNA انبوهش می‌یابند. اندازه‌گیریهای حاصل از طیف جذبی، RLS و نشر فلورسانس سه گونه مختلف از پورفیرینها را در برهمکنش با DNA نشان می‌دهند که بستگی به نسبت غلظت

پورفیرین به DNA دارد. این گونه‌ها شامل پورفیرینهای مونومری، مونومرهای باند یافته به DNA و پورفیرینهای انبوهش یافته بر سطح DNA می‌باشند.

## واژه‌های کلیدی

پورفیرین محلول در آب، متالوپورفیرین، Ct.DNA، SDS، خودانبوهش، پراکندگی تشدید

یافته نور.

**فصل اول - مباحث نظری و کلیات**

1-1- پورفیرینها و متالوپورفیرینها .....	1
1-1-1- ساختار و خواص پورفیرینها .....	1
2-1-1- سنتز پورفیرینها .....	5
3-1-1- متالو پورفیرینها و اهمیت آنها در طبیعت و پزشکی .....	6
4-1-1- انبوهش .....	10
5-1-1- انبوهش نوع H و J .....	11
6-1-1- طیف جذبی پورفیرینها و متالو پورفیرینها .....	13
2-1- پراکندگی تشدید یافته نور (RLS) .....	17
3-1- طیف نشری پورفیرینها و برخی از متالو پورفیرینها .....	19
1-3-1- انتقالات .....	19
4-1- مایسلها و سورفکتانتها .....	21
1-4-1- برهمکنش پورفیرین - مایسل .....	25
5-1- DNA و ساختار آن .....	27
1-5-1- ماریچ دو رشته‌ای DNA .....	28
2-5-1- اشکال فضایی DNA .....	30
3-5-1- برهمکنش پورفیرین با DNA .....	30
6-1- اهداف تحقیق .....	33

**فصل دوم - مواد و روشها**

1-2- مواد مورد استفاده .....	36
2-2- دستگاههای مورد استفاده .....	37

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
38	3-2- سنتز و خالص سازی پورفیرینها .....
38	1-3-2- سنتز و خالص سازی 5-(1-دودسیل پیریدینیوم-4-ایل) -10، 15، 20- تریس پیریدیل پورفیرین برمید .....
39	2-3-2- سنتز و خالص سازی 5-(1- دودسیل پیریدینیوم-4-ایل) -10، 15، 20-تریس (1-متیل پیریدینیوم -4-ایل) پورفیرین کلرید .....
40	3-3-2- روش عمومی برای تهیه و خالص سازی کمپلکسهای فلزی MDTMPyP .....
40	4-2- روشها .....
40	1-4-2- تهیه بافر فسفات 7/6 pH و قدرت یونی 0/025 مولار .....
40	2-4-2- آزمایش بررسی قانون بیر لامبرت در محلول آبی پورفیرینها .....
41	3-4-2- آزمایش بررسی قانون بیر لامبرت در محلول آبی پورفیرینها با غلظتهای مختلف نمک (NaCl) .....
42	4-4-2- آزمایش اثر نمک بر طیف جذبی پورفیرینها .....
42	5-4-2- آزمایش اثر نمک بر طیف نشری MDTMPyP .....
43	6-4-2- آزمایش اثر نمک بر طیف RLS پورفیرینها .....
44	7-4-2- روش تصحیح طیف RLS پورفیرینها .....
47	8-4-2- آزمایش اثر دما بر طیف جذبی .....
47	9-4-2- آزمایش اثر SDS بر طیف جذبی پورفیرینها .....
48	10-4-2- آزمایش اثر SDS بر طیف نشری MDTMPyP .....
49	11-4-2- آزمایش اثر SDS بر طیف RLS پورفیرینها .....
49	12-4-2- مطالعه برهمکنش پورفیرینها با DNA .....
49	1-12-4-2- آزمایش اثر DNA بر طیف جذبی پورفیرینها .....

## فهرست مطالب

### عنوان

### صفحه

50	..... MDTMPyP اثر DNA بر طیف نشری
51	..... پورفیرینها اثر DNA بر طیف RLS
<b>فصل سوم - بحث و نتیجه گیری</b>	
53	..... سنتز پورفیرینها
54	..... کلرید
56	..... <sup>1</sup> HNMR ترکیب MDPyP
57	..... <sup>1</sup> HNMR ترکیب MDTMPyP
58	..... UV-Vis نتایج
60	..... MDTMPyP آنالیز عنصری
61	..... رفتار پورفیرینها و متالوپورفیرینها در محلولهای آبی
61	..... طیف جذبی
61	..... اثر قدرت یونی بر انبوهش مستقل از غلظت
66	..... اثر قدرت یونی بر انبوهش وابسته به غلظت
67	..... طیف نشری
67	..... اثر نمک بر طیف نشری
68	..... طیف RLS
68	..... اثر نمک بر طیف RLS
71	..... اثر دما بر طیف جذبی محلول آبی پورفیرینها
73	..... مطالعه برهمکنش محلول آبی پورفیرینها و متالوپورفیرینها با سدیم دودسیل سولفات (SDS)
74	..... بررسی تغییرات طیف جذبی پورفیرینها و متالوپورفیرینها در برهمکنش با SDS

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
.....	MDTMPyP -1-1-3-3
.....	CuMDTMPyP -2-1-3-3
.....	NiMDTMPyP -3-1-3-3
.....	MnMDTMPyP -4-1-3-3
.....	2-3-3- بررسی تغییرات طیف نشری MDTMPyP در برهمکنش با SDS
.....	3-3-3- بررسی تغییرات طیف RLS پورفیرینها و متالوپورفیرینها در برهمکنش با SDS
.....	MDTMPyP -1-3-3-3
.....	NiMDTMPyP -2-3-3-3
.....	MnMDTMPyP -3-3-3-3
.....	CuMDTMPyP -4-3-3-3
.....	4-3- مطالعه برهمکنش محلول آبی پورفیرینها و متالوپورفیرینها با دزو کسی ریبونوکلئیک اسید (DNA)
.....	1-4-3- بررسی تغییرات طیف جذبی محلول آبی پورفیرینها و متالوپورفیرینها در اثر برهمکنش با DNA
.....	MDTMPyP -1-1-4-3
.....	CuMDTMPyP -2-1-4-3
.....	NiMDTMPyP -3-1-4-3
.....	MnMDTMPyP -4-1-4-3
.....	2-4-3- بررسی تغییرات طیف نشری محلول آبی MDTMPyP در برهمکنش با DNA
.....	3-4-3- بررسی تغییرات طیف RLS پورفیرینها و متالوپورفیرینها در برهمکنش با DNA
.....	5-3- نتیجه گیری
115	6-3- پیشنهاد برای آینده

## فهرست شکلها

عنوان

صفحه

1	شکل 1-1- ساختار پورفین .....	
2	شکل 2-1- ساختار شیمیایی پورفیرینهای کاهش یافته: کلرین ، باکتريوکلرین و کورین .....	
3	شکل 1-3-1- فلورین 2- پورفیرینوژن .....	
3	شکل 4-1- شمای الکترونیهای $\pi$ غیر مستقر (a) حالت باز آزاد (b) حالت دی آنیون (c) حالت متالو کمپلکس .....	
5	شکل 5-1- شمایی از موقعیتهای استخلاف پذیر مولکول پورفیرین .....	
7	شکل 6-1- ساختار سیتوکروم C .....	
8	شکل 7-1- ساختار مولکولی هموگلوبین .....	
8	شکل 8-1- ساختار مولکولی ویتامین B <sub>12</sub> .....	
8	شکل 9-1- ساختار مولکولی کلروفیل .....	
10	شکل 10-1- نانوتریلر پورفیرینی با چرخهای کربوران .....	
11	شکل 11-1- آرایش مونومرها در انبوهش مولکول .....	
12	شکل 12-1- تکه ای از انبوهش نوع J .....	
12	شکل 13-1- آرایش واحدهای پورفیرین در H-دایمر (a, $90^\circ$ $\alpha$ ) ، J-دایمر (b, $0^\circ$ $\alpha$ ) انبوهش نوع J (c) .....	
14	شکل 14-1- نوارهای جذبی Q و سورت در پورفیرین .....	
15	شکل 15-1- سطوح انرژی و انتقالات الکترونی در پورفیرینها ( a نوار جذبی (Soret) B و b نوار جذبی Q .....	
20	شکل 16-1- نمودار انتقالات در لومینسانس .....	
20	شکل 17-1- نمودار انتقالات در طیف جذبی و نشری پورفیرین .....	
21	شکل 18-1- اشکال مختلف آمفی فیلها .....	
23	شکل 19-1- ساختار برخی سورفاکتانتهای یونی و غیر یونی .....	



## فهرست شکلها

عنوان

صفحه

	شکل 1-20- نمایش شکل‌های مختلف مایسل نرمال در آب (مایسل، نوار چرخیالی <sup>1</sup> و نانولوله‌ها) و نمایش شکل‌های	
24	..... مختلف مایسل در تولوئن (مایسل معکوس، ویزیکولهای چند لایه‌ای و نانولوله‌ها)	
26	..... شکل 1-21- جهت‌گیری مختلف پورفیرین در داخل مایسل معکوس و مایسل یونی	
27	..... شکل 1-22- ساختار مولکولی نوکلئوتید	
28	..... شکل 1-23- نمایی از قسمتهای مختلف DNA	
29	..... شکل 1-24- شیارهای کوچک و بزرگ DNA	
31	..... شکل 1-25- از راست به چپ، برهمکنش خارجی از ناحیه شیار بزرگ DNA، برهمکنش خارجی همراه با انبوهش، برهمکنش خارجی از ناحیه شیار کوچک DNA	
31	..... شکل 1-26- برهمکنش بین‌شیاری	
34	..... شکل 1-27- ساختار مولکولی MDTMPyP	
39	..... شکل 1-2- روش سنتز (MDPyP)	
40	..... شکل 2-2- روش سنتز پورفیرین محلول در آب (MDTMPyP)	
45	..... شکل 2-3- رابطه رایلی نرمال شده در 300 نانومتر	
46	..... شکل 2-4- طیف RLS آب خالص (SLI (W)	
46	..... شکل 2-5- تابع حساسیت دستگاه (K)	
47	..... شکل 2-6- الف) طیف RLS، SLI (Exp) و ب) طیف RLS پس از تصحیح مرتبه اول SLI (I) و ج) طیف RLS محلول آبی CuMDTMPyP پس از تصحیح مرتبه دوم SLI (II) در غلظتهای مختلف DNA: 0/00، 0/63، 1/84، 2/41، 2/96، 4/12	
56	..... شکل 3-1- TLC حاصل از مخلوط واکنش مونو آلکیل دار کردن TPyP	

<sup>1</sup>. Helical Ribbons

## فهرست شکلها

صفحه	عنوان
57	شکل 2-3- طیف $^1\text{HNMR}$ 500MHz ترکیب MDPyP در حلال کلروفرم
58	شکل 3-3- طیف $^1\text{HNMR}$ 500MHz ترکیب (MDTMPyP) در حلال DMSO
64	شکل 3-4- طیف جذبی محلول آبی MDTMPyP ( $1/29 \times 10^{-5}$ مولار) در ناحیه سورت، در غلظت‌های مختلف NaCl به ترتیب از بالا به پایین
64	شکل 3-5- طیف جذبی محلول آبی CuMDTMPyP ( $2/90 \times 10^{-6}$ مولار) در ناحیه سورت، در غلظت‌های مختلف NaCl به ترتیب از بالا به پایین
64	شکل 3-6- طیف جذبی محلول آبی NiMDTMPyP ( $7/04 \times 10^{-6}$ مولار) در ناحیه سورت، در غلظت‌های مختلف به ترتیب از بالا به پایین NaCl
65	شکل 3-7- طیف جذبی محلول آبی MnMDTMPyP ( $7/08 \times 10^{-6}$ مولار) در ناحیه سورت، در غلظت‌های مختلف به ترتیب از بالا به پایین NaCl
66	شکل 3-8- نمودار تغییرات حداکثر طول موج نوار سورت (الف)، تغییرات حداکثر جذب نوار سورت (ب) و تغییرات حداکثر عرض نوار جذبی سورت محلول آبی پورفیرینها، با افزایش غلظت NaCl
67	شکل 3-9- منحنی کالیبراسیون و تغییرات نوار جذبی MDTMPyP با افزایش غلظت پورفیرین در محلول نمک 4 مولار
69	شکل 3-10- طیف نشری محلول آبی MDTMPyP ( $1/29 \times 10^{-5}$ مولار) در غلظت‌های مختلف NaCl به ترتیب از بالا به پایین
70	شکل 3-11- طیف RLS محلول آبی MDTMPyP ( $1/29 \times 10^{-5}$ مولار) در غلظت‌های مختلف NaCl از پایین به بالا به ترتیب از 0/00 تا 4/00 مولار
71	شکل 3-12- طیف RLS محلول آبی NiMDTMPyP ( $7/04 \times 10^{-6}$ مولار) در غلظت‌های مختلف NaCl از پایین به بالا به ترتیب از 0/00 تا 4/00 مولار
71	شکل 3-13- طیف RLS محلول آبی MnMDTMPyP ( $7/08 \times 10^{-6}$ مولار) در غلظت‌های مختلف NaCl از پایین به بالا به ترتیب از 0/00 تا 4/00 مولار

## فهرست شکلها

صفحه	عنوان
72	شکل 3-14- طیف RLS محلول آبی CuMDTMPyP ( $2/90 \times 10^{-6}$ مولار) در غلظتهای مختلف NaCl از 0/00 تا 4/00 مولار .....
73	شکل 3-15- طیف جذبی محلول آبی NiMDTMPyP (3/18 میکرومولار) در دماهای مختلف به ترتیب از: 10، 20، 30، 40، 50، 60 درجه سانتیگراد .....
76	شکل 3-16- طیف جذبی محلول آبی MDTMPyP ( $4/5 \times 10^{-6}$ مولار) در بافر فسفات $pH = 7/6$ و قدرت یونی 0/025 مولار، غلظتهای مختلف SDS و دمای $25^{\circ}C$ ، 0/0(1)، $3/0 \times 10^{-6}$ (2)، $1/0 \times 10^{-5}$ (3)، $5/0 \times 10^{-5}$ (4)، $1/0 \times 10^{-4}$ (5) .....
78	شکل 3-17- طیف جذبی (نوار Q) محلول آبی MDTMPyP ( $4/5 \times 10^{-6}$ مولار) در بافر فسفات $pH = 7/6$ و قدرت یونی 0/025 مولار، در غلظتهای مختلف SDS و دمای $25^{\circ}C$ ، 0/0(1)، $3/0 \times 10^{-6}$ (2)، $1/0 \times 10^{-5}$ (3)، $5/0 \times 10^{-5}$ (4)، $1/0 \times 10^{-4}$ (5) .....
80	شکل 3-18- طیف جذبی محلول آبی CuMDTMPyP ( $2/0 \times 10^{-6}$ مولار) در بافر فسفات $pH = 7/6$ و قدرت یونی 0/025 مولار، در غلظتهای مختلف SDS و دمای $25^{\circ}C$ ، 0/0(1)، $5/0 \times 10^{-6}$ (2)، $7/0 \times 10^{-6}$ (3)، $4/0 \times 10^{-5}$ (4)، $1/0 \times 10^{-3}$ (5) .....
81	شکل 3-19- طیف جذبی (نوار Q) محلول آبی CuMDTMPyP ( $2/0 \times 10^{-6}$ مولار) در بافر فسفات $pH = 7/6$ و قدرت یونی 0/025 مولار، در غلظتهای مختلف SDS و دمای $25^{\circ}C$ ، 0/0(1)، $5/0 \times 10^{-6}$ (2)، $7/0 \times 10^{-6}$ (3)، $4/0 \times 10^{-5}$ (4)، $1/0 \times 10^{-3}$ (5) .....
84	شکل 3-20- طیف جذبی محلول آبی NiMDTMPyP ( $4/7 \times 10^{-6}$ مولار) در بافر فسفات $pH = 7/6$ و قدرت یونی 0/025 مولار، در غلظتهای مختلف SDS و دمای $25^{\circ}C$ ، 0/0(1)، $5/0 \times 10^{-6}$ (2)، $1/0 \times 10^{-5}$ (3)، $3/0 \times 10^{-5}$ (4)، $5/0 \times 10^{-4}$ (5)، $1/0 \times 10^{-2}$ (6) .....

## فهرست شکلها

صفحه	عنوان
85	شکل 3-21- طیف جذبی (نوار Q) محلول آبی $\text{NiMDTMPyP}$ ( $4/7 \times 10^{-6}$ مولار) در بافر فسفات $\text{pH} = 7/6$ و قدرت یونی 0/025 مولار، در غلظت های مختلف SDS و دمای $25^\circ\text{C}$ ، 0/0(1)، $5/0 \times 10^{-6}$ (2)، $1/0 \times 10^{-5}$ (3)، (4)
86	شکل 3-22- طیف جذبی محلول آبی $\text{MnMDTMPyP}$ ( $6/25 \times 10^{-6}$ مولار) در بافر فسفات $\text{pH} = 7/6$ و قدرت یونی 0/025 مولار، در غلظت های مختلف SDS و دمای $25^\circ\text{C}$ ، 0/0(1)، $3/0 \times 10^{-5}$ (2)، $5/0 \times 10^{-5}$ (3)، $5/0 \times 10^{-4}$ (4)
88	شکل 3-23- طیف جذبی محلول آبی $\text{MnMDTMPyP}$ ( $6/25 \times 10^{-6}$ مولار) در بافر فسفات $\text{pH} = 7/6$ و قدرت یونی 0/025 مولار در غلظت های مختلف SDS و دمای $25^\circ\text{C}$ ، 0/0(1)، $3/0 \times 10^{-5}$ (2)، $5/0 \times 10^{-5}$ (3)، $5/0 \times 10^{-4}$ (4)
89	شکل 3-24- طیف جذبی محلول آبی $\text{MDTMPyP}$ ( $4/5 \times 10^{-6}$ مولار) در بافر فسفات $\text{pH} = 7/6$ و قدرت یونی 0/025 مولار، در غلظت های مختلف SDS، 0/0(1)، $1/0 \times 10^{-5}$ (2)، $5/0 \times 10^{-5}$ (3)، $1/0 \times 10^{-4}$ (4)، $5/0 \times 10^{-4}$ (5)، (6) 0/1
91	شکل 3-25- طیف RLS (تصحیح شده) محلول آبی $\text{MDTMPyP}$ ( $4/5 \times 10^{-6}$ مولار) در غلظتهای مختلف SDS به ترتیب از 1 تا 6، 0/0 (1)، $5/0 \times 10^{-6}$ (2)، $1/0 \times 10^{-5}$ (3)، $5/0 \times 10^{-5}$ (4)، $5/0 \times 10^{-4}$ (5)، (6) 0/1 مولار
91	شکل 3-26- نمودار لگاریتمی تغییرات SLI در 420 نانومتر نسبت به غلظتهای مختلف SDS
92	شکل 3-27- طیف RLS (تصحیح شده) محلول آبی $\text{NiMDTMPyP}$ ( $4/7 \times 10^{-6}$ مولار) در غلظتهای مختلف SDS به ترتیب از 1 تا 6، 0/0(1)، $5/0 \times 10^{-6}$ (2)، $3/0 \times 10^{-5}$ (3)، $5/0 \times 10^{-5}$ (4)، $5/0 \times 10^{-4}$ (5)، (6) 0/1 مولار
93	شکل 3-28- نمودار تغییرات لگاریتمی SLI در 420 نانومتر نسبت به غلظتهای مختلف SDS
94	شکل 3-29- طیف RLS (تصحیح شده) محلول آبی $\text{MnMDTMPyP}$ ( $6/25 \times 10^{-6}$ مولار) در غلظتهای مختلف SDS به ترتیب از 1 تا 6، 0/0(1)، $5/0 \times 10^{-6}$ (2)، $5/0 \times 10^{-5}$ (3)، $1/0 \times 10^{-4}$ (4)، $5/0 \times 10^{-4}$ (5)، (6) 0/1 مولار

## فهرست شکلها

عنوان

صفحه

- 95 ..... شکل 30-3- نمودار لگاریتمی تغییرات SLI در 460 نانومتر نسبت به غلظتهای مختلف SDS
- شکل 31-3- طیف RLS (تصحیح شده) محلول آبی CuMDTMPyP ( $2/0 \times 10^{-6}$  مولار) در غلظتهای مختلف SDS به ترتیب از 1 تا 6، 0/0(1)،  $5/0 \times 10^{-6}$  (2)،  $5/0 \times 10^{-5}$  (3)،  $5/0 \times 10^{-4}$  (4)،  $1/0 \times 10^{-3}$  (5)، 0/1 (6)
- 96 ..... مولار
- 97 ..... شکل 32-3- نمودار لگاریتمی تغییرات SLI در 420 نانومتر نسبت به غلظتهای مختلف SDS
- شکل 33-3- طیف جذبی (الف) نوار سورت (ب) نوار Q) MDTMPyP (2/97 میکرومولار) در بافر فسفات pH=7/6 و قدرت یونی 0/025 و دمای  $24^{\circ}\text{C}$  در غلظتهای مختلف DNA؛ به ترتیب از بالا به پایین: 0/62، 0/00
- 101 ..... 0/92، 1/23، 1/57، 1/83، 2/13، 2/42، 2/71، 2/99، 3/56، 4/39، 5/72 و 7/72 میکرومولار
- شکل 34-3- نمودار  $[DNA]_i / |\epsilon_{app} - \epsilon_f|$  بر حسب  $[DNA]_i$  ترکیب MDTMPyP (2/97 میکرومولار) در قدرت یونی 0/025 مولار و دمای  $24^{\circ}\text{C}$
- 101 ..... شکل 35-3- طیف جذبی نوار سورت CuMDTMPyP (4/72 میکرومولار) در بافر فسفات pH=7/6 و قدرت یونی 0/025 و دمای  $24^{\circ}\text{C}$  در غلظتهای مختلف DNA؛ به ترتیب از بالا به پایین: 0/00، 0/32، 0/63، 0/94، 1/25، 1/55
- 103 ..... 1/84، 2/13، 2/41، 2/68، 2/96، 3/22، 3/49، 3/74، 4/12، 4/49، 5/08 و 5/76 میکرومولار
- شکل 36-3- طیف جذبی نوار سورت NiMDTMPyP (4/39 میکرومولار) در بافر فسفات pH=7/6 و قدرت یونی 0/025 و دمای  $24^{\circ}\text{C}$  در غلظتهای مختلف DNA؛ به ترتیب از بالا به پایین: 0/00، 0/29، 0/72، 1/15، 1/56، 1/95
- 104 ..... 2/34، 2/72، 3/08، 3/55، 4/01، 4/45، 4.88، 5/39، 5/88، 6/36، 7/25، 8/08، 8/85 و 9/56 میکرومولار
- شکل 37-3- طیف جذبی نوار سورت MnMDTMPyP (6/54 میکرومولار) در بافر فسفات pH=7/6 و قدرت یونی 0/025 و دمای  $24^{\circ}\text{C}$  در غلظتهای مختلف DNA؛ به ترتیب از بالا به پایین: 0/00، 0/34، 0/68، 1/01، 1/34، 1/81
- 105 ..... 2/27، 2/87، 3/58، 4/27، 5/55، 6/72، 7/81، 8/82 و 9/75 میکرومولار

## فهرست شکلها

عنوان

صفحه

- شکل 3-38- طیف نشری محلول آبی MDTMPyP (3/04 میکرومولار) در بافر فسفات pH=7/6 و قدرت یونی 0/025 مولار، در غلظتهای مختلف DNA؛ به ترتیب از 1 تا 6: 0/00، 1/57، 2/13، 4/39، 5/72 و 7/72 میکرومولار ..... 107
- شکل 3-39- طیف RLS محلول آبی MDTMPyP (2/97 میکرومولار) در بافر فسفات pH=7/6 و قدرت یونی 0/025 مولار، در غلظتهای مختلف DNA، 0/00، 0/31، 1/20، 2/83، 6/53، 9/14 و 11/90 میکرومولار ..... 109
- شکل 3-40- طیف RLS محلول آبی CuMDTMPyP (4/72 میکرومولار) در بافر فسفات pH=7/6 و قدرت یونی 0/025 مولار در غلظتهای مختلف DNA: 0/00، 0/63، 1/84، 2/41، 2/96، 4/12، 5/08 و 5/76 میکرومولار ..... 110
- شکل 3-41- طیف RLS محلول آبی NiMDTMPyP (4/39 میکرومولار) در بافر فسفات pH=7/6 و قدرت یونی 0/025 مولار در غلظتهای مختلف DNA؛ 0/00، 0/72، 1/56، 2/34، 4/88، 5/88، 7/25 و 9/56 میکرومولار ..... 110
- شکل 3-42- طیف RLS محلول آبی MnMDTMPyP (6/54 میکرومولار) در بافر فسفات pH=7/6 و قدرت یونی 0/025 مولار در غلظتهای مختلف DNA؛ 0/00، 1/34، 2/27، 3/58، 5/55، 6/72، 8/82 و 9/75 میکرومولار ..... 111
- شکل 3-43- ساختار مسطح مربع کمپلکس مس (II) ..... 113
- شکل 3-44- ساختار کمپلکس منگنز (III) ..... 113
- شکل 3-45- الف) ساختارهای شش کوئوردینه، ب) چهار کوئوردینه کمپلکس نیکل (III) ..... 114

## فهرست جدولها

صفحه	عنوان
41	جدول 1-2- گستره غلظت پورفیرینها در آزمایش بررسی قانون بیر لامبرت در محلول آبی پورفیرینها .....
41	جدول 2-2- گستره غلظت MDTMPyP در آزمایش بررسی قانون بیر لامبرت در غلظتهای مختلف نمک .....
42	جدول 3-2- غلظت پورفیرینها در آزمایش اثر NaCl بر طیف جذبی .....
43	جدول 4-2- شرایط آزمایش اثر نمک بر روی طیف نشری MDTMPyP .....
43	جدول 5-2- شرایط آزمایش اثر نمک بر روی طیف RLS پورفیرینها در آب .....
47	جدول 6-2- غلظت پورفیرینها در آزمایش اثر دما بر روی طیف جذبی .....
	جدول 7-2- غلظت پورفیرینها در آزمایش اثر SDS بر طیف جذبی در گستره غلظتی SDS از $1/00 \times 10^{-6}$ تا 0/10 مولار .....
48	جدول 8-2- غلظت پورفیرین در آزمایش اثر SDS بر طیف نشری .....
49	جدول 9-2- غلظت پورفیرینها در آزمایش اثر SDS بر طیف RLS .....
	جدول 10-2- شرایط آزمایش اثر DNA بر طیف جذبی پورفیرینها در بافر فسفات 10 میلی مولار، pH= 7/6 و قدرت یونی 0/025 مولار .....
50	جدول 11-2- شرایط آزمایش اثر DNA بر طیف نشری MDTMPyP در بافر فسفات 10 میلی مولار pH= 7/6 و قدرت یونی 0/025 مولار .....
	جدول 12-2- شرایط آزمایش اثر DNA بر طیف RLS در بافر فسفات 10 میلی مولار، pH = 7/6 و قدرت یونی 0/025 مولار .....
51	جدول 1-3- نتایج MDTMPyP UV-Vis .....
58	جدول 2-3- نتایج CuMDTMPyP UV-Vis .....
58	جدول 3-3- نتایج NiMDTMPyP UV-Vis .....
59	جدول 4-3- نتایج MnMDTMPyP UV-Vis .....
59	جدول 5-3- نتایج MDTMPyP UV-Vis در غلظتهای مختلف نمک سدیم کلرید .....

## فهرست جدولها

صفحه	عنوان
60	جدول 2-6- نتایج آنالیز عنصری .....
73	جدول 3-7- تغییرات طول موج حداکثر نوار سورت محلول آبی پورفیرینها با افزایش دما .....
	جدول 3-8- اثر SDS بر حداکثر طول موج MDTMPyP ( $4/5 \times 10^{-6}$ مولار) در بافر فسفات $pH = 7/6$ و قدرت یونی 0/025
78	مولار .....
	جدول 3-9- اثر SDS بر حداکثر طول موج CuMDTMPyP ( $2/0 \times 10^{-6}$ مولار) در بافر فسفات $pH = 7/6$ و قدرت یونی 0/025
81	مولار .....
	جدول 3-10- اثر SDS بر حداکثر طول موج NiMDTMPyP ( $4/7 \times 10^{-6}$ مولار) در بافر فسفات $pH = 7/6$ و قدرت یونی 0/025
83	مولار .....
	جدول 3-11- اثر SDS بر حداکثر طول موج MnMDTMPyP ( $6/25 \times 10^{-6}$ مولار) در بافر فسفات $pH = 7/6$ و قدرت یونی
86	0/025 مولار .....
105	جدول 3-12- پارامترهای اندازه‌گیری شده پورفیرینها در اتصال به DNA در دمای $24^{\circ}C$ و قدرت یونی 0/025 مولار .....



## لیست علایم و اختصارات

CTAB	Cetyl trimethyl ammonium bromide
SDS	Sodium dodecyl Sulfate
TX-100	Triton X-100
CMC	Critical micelle concentration
STM	Scanning tunneling microscopy
A	Adenine
G	Guanine
T	Thymine
C	Cytosine
TPyP	Tetrakis (4-pyridyl) porphyrin
MDTMPyP	5- ( 1-dodecyl pyridinium -4-yl) – 10,15,20-tri (pyridyl) porphyrin bromide
MDTMPyP	5- ( 1-dodecyl pyridinium -4-yl) – 10,15,20- tris (1- pyridinium -4-yl) porphyrin methyl chloride
DMF	N,N-dimethyl formamide
Ct-DNA	Calf thymus - Deoxyribonucleic acid
$K_{app}$	$K_{apparent}$

## لیست علایم و اختصارات

FWHM	Full width half maximum
cm <sup>-1</sup>	Wave number
nm	Nanometer
M	Molar
NMR	Nuclear magnetic resonance
ppm	Part per million
MRI	Magnetic resonance imagine
PDT	Photo dynamic therapy
TPPS <sub>4</sub>	Meso- tetrakis (4-sulfanatophenyl) porphyrin
AFM	Atomic force microscopy
TEM	Transmission electron microscopy
HIV	Human immunodeficiency virus
HPLC	High performance liquid chromatography
UV	Ultraviolet
Vis	Visible
IR	Infrared

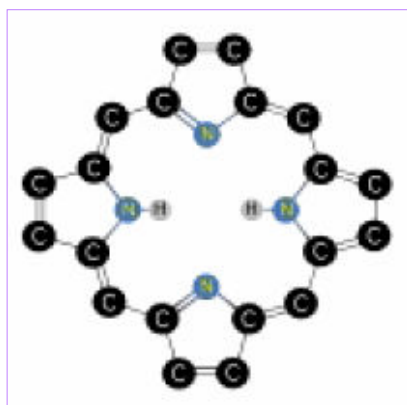
## لیست علایم و اختصارات

HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
LMCT	Ligand to metal charge transfer
S	Singlet
T	Triplet
CD	Circular dichroism
MCD	Magnetic circular dichroism
Abs	Absorption
Sca	Scattering
DNA	Deoxyribonucleic acid
SLI	Scattered light intensity
RLS	Resonance light scattering

## ۱-۱) پورفیرینها و متالوپورفیرینها

### ۱-۱-۱) ساختار و خواص پورفیرینها

پورفیرین ماکروسیکلی است که از ۴ حلقه پیرولی تشکیل شده که با پلهای متین ( $=CH-$ ) به یکدیگر متصل شده‌اند. "پورفین" ساده‌ترین عضو خانواده پورفیرینهاست و اعضای دیگر خانواده پورفیرینها با جایگزینی استخلافهای مختلف در موقعیتهای پیرولی یا پل متینی آن حاصل می‌شوند. اولین پورفیرین توسط فیشر در اوایل قرن بیستم ساخته شد. نام پورفیرینها از واژه پارپل<sup>۱</sup> که به معنی ارغوانی می‌باشد گرفته شده است [۱].



شکل ۱-۱) ساختار پورفین