

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه یزد  
دانشکده علوم  
گروه شیمی

**پایان نامه**

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
شیمی معدنی

**سنتز کمپلکس های  $\text{Cu(SAA)X}$  و مطالعه سینتیک واکنش  
جانشینی لیگاند بزرگ حلقه و  $\text{SAA}$  در  $\text{Cu(SAA)X}$**

استاد راهنما:

دکتر رسول وفازاده

استاد مشاور:

دکتر علیرضا گرجی

پژوهش و نگارش:

حمیده بخشایش

آذرماه ۱۳۸۸

تقدیم بہ آنان کہ ذرہ ذرہ آب شند

تا ذرہ ذرہ پاکیرم.

بہ مادرم و پدرم

کہ فداکاریشان سرمشق زندگی من است.

و تقدیم بہ برادر عزیزم کہ با الطاف بی دریغش مسیر زندگی ام را نور فشانی کرده است.

## تقدیر و تشکر

الهی آراشی عطا فرما تا پذیرم آنچه را که نمی توانم تفسیر دهم و شهادتی که تفسیر دهم آنچه را که می توانم، و دانشی تا تفاوت این دو را بدانم.

پس پروردگایم که در تمامی مراحل این پیمان نامه حضورش را با نهایت وجود حس کرده و اگر عنایت خدایم نبوده ای موفقیت حاصل نمی شد.

بر خود لازم می دانم از اساتید بزرگوارم جناب آقای دکتر رسول و فزاده و جناب آقای دکتر علیرضا کرجی که توفیق استفاده از راهنمایی های مدیران و دلسوزان آنان را برای انجام این پژوهش داشتم کمال تشکر و قدردانی را دارم.

## چکیده

کمپلکس‌های  $\text{Cu(SAA)X}$  که SAA لیگاند باز شیف سه دندان‌های N- (۲-کربوکسی فنیل) سالیسیل دی‌ان ایمین و X لیگاندهای یک دندان‌های ایمیدازول، پیریدین، ۴-متیل پیریدین، ۳-متیل آنیلین و ۴-متیل آنیلین سنتز و به وسیله طیف سنجی IR و UV-Vis سنتز آن‌ها تایید شد. سینتیک واکنش تبادل لیگاند بین کمپلکس  $\text{Cu(SAA)X}$  و لیگاند ماکروسیکل  $\text{N}_4\text{H}_2(\text{ClO}_4)_2$  (۵، ۷، ۷، ۱۲، ۱۴، ۱۴- هگزا متیل- ۱، ۴، ۸، ۱۱- تترا آزا سیکلو تترا دکا ۴، ۱۱- دی‌ان) در شرایط شبه مرتبه اول و حلال DMF و قدرت یونی  $0.1 \text{ M NaClO}_4$  و دمای  $25^\circ\text{C}$  در ناحیه مرئی به وسیله طیف الکترونی بررسی شد.

داده‌های جذب- زمان واکنش تبادل لیگاند، سینتیک دو مرحله‌ای (two-exponential) مرتبه اول یا شبه مرتبه اول با دو ثابت سرعت  $k_{\text{obs}(1)}$  و  $k_{\text{obs}(2)}$  را نشان می‌دهد. مرحله اول سریع و وابسته به غلظت  $\text{N}_4\text{H}_2(\text{ClO}_4)_2$  (واکنش شبه مرتبه اول) است، در صورتی که مرحله دوم، کند و مستقل از غلظت لیگاند  $\text{N}_4\text{H}_2(\text{ClO}_4)_2$  است.

مقادیر ثابت‌های سرعت  $k_{(1)}$  و  $k_{(2)}$  برای واکنش تبادل لیگاند کمپلکس‌های مختلف محاسبه

شد و بر اساس این نتایج، مکانیسمی برای واکنش تبادل لیگاند پیشنهاد شد.

## فهرست مطالب

### فصل اول: مقدمه (بخش اول)

- ۱-۱- شیمی مس ۲
- ۱-۲- ویژگی‌های مس ۴
- ۱-۳- ترکیبات مس ۵
- ۱-۴- پروتئین‌های مس ۷
- ۱-۵- لیگاندها و کمپلکس‌های ماکروسیکل ۸
- ۱-۶- ترکیبات ایمین ۱۰
- ۱-۶-۱- کمپلکس مس (II) و لیگاندهای سه دندانه مشتقات N-سالیسیدین‌ها ۱۳
- ۱-۶-۲- کمپلکس مس (II) و لیگاند سه دندانه هیدروکسی اتیل ایمینو برمو فنول ۱۶

### بخش دوم

- ۱-۷- مشخصات واکنش‌های جانشینی ۱۸
- ۱-۸- روش‌های اندازه‌گیری سرعت واکنش کمپلکس‌ها ۱۸
- ۱-۸-۱- روش ایستا (استاتیک) ۱۸
- ۱-۸-۲- روش flow ۱۹
- ۱-۸-۳- روش بازگشت به حالت تعادل ۱۹
- ۱-۹- کمپلکس‌های تغییر پذیر و کمپلکس‌های بی‌اثر ۱۹
- ۱-۱۰- فاکتورهای موثر در پایداری ساختار کمپلکس ۲۱
- ۱-۱۱- سینتیک و مکانیسم واکنش‌های جانشینی در کمپلکس‌های مسطح مربع ۲۲
- ۱-۱۲- انواع واکنش‌های جانشینی ۲۴
- ۱-۱۲-۱- سینتیک واکنش‌های جانشینی یون فلزی ۲۴
- ۱-۱۲-۲- سینتیک واکنش‌های جانشینی لیگاند ۲۵
- ۱-۱۳- چند نمونه واکنش تبادل لیگاند ۲۸

- ۲۸ ۱-۱۳-۱- سینتیک کمپلکس  $[Zn(R-sal)_2]$  و یون آمونیم  $(NH_4^+)$
- ۳۳ ۲-۱۳-۱- سینتیک واکنش‌های جانشینی لیگاند باز شیف با لیگاند اتیل استوناتو در کمپلکس  $UO_2(acac)_2L$

### فصل دوم: بخش تجربی

- ۳۸ ۱-۲- مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده
- ۳۸ ۲-۲- سنتز
- ۳۸ ۱-۲-۲- سنتز لیگاند باز شیف SAA
- ۳۹ ۲-۲-۲- سنتز لیگاند ماکروسیکل  $N_4$
- ۴۰ ۳-۲-۲- سنتز کمپلکس‌های  $Cu(SAA)X$
- ۴۰ (۱) کمپلکس  $Cu(SAA)Imh$
- ۴۰ (۲) کمپلکس  $Cu(SAA)py$
- ۴۱ (۳) کمپلکس  $Cu(SAA)(4-me-py)$
- ۴۲ (۴) کمپلکس  $Cu(SAA)(3-me-aniline)$
- ۴۲ (۵) کمپلکس  $Cu(SAA)(4-me-aniline)$
- ۴۳ ۴-۲-۲- سنتز کمپلکس  $[Cu(N_4)](ClO_4)_2$
- ۴۴ ۳-۲- مطالعه سرعت واکنش‌ها
- ۴۴ ۱-۳-۲- سینتیک کمپلکس  $Cu(SAA)Imh$
- ۴۶ ۲-۳-۲- سینتیک کمپلکس‌های  $Cu(SAA)X$

## فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۵۰	۳-۱- طیف‌های ارتعاشی (FT-IR)
۵۱	۳-۲- بررسی طیف الکترونی کمپلکس‌های $[\text{Cu}(\text{N}_4)](\text{ClO}_4)_2$ و $\text{Cu}(\text{SAA})\text{X}$
۵۲	۳-۳- سینتیک واکنش
۶۰	۳-۴- مکانیسم واکنش تبادل لیگاند
۶۳	اطلاعات تکمیلی
۷۹	مراجع



## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: ساختار مس - فتالوسیانین ۲
- شکل ۲-۱: ساختار کمپلکس ماکروسیکل هگزا آزا، قرار گرفته در حفره‌ی زئولیت ۳
- شکل ۳-۱: برخی عامل‌های کی‌لیت کننده برای درمان بیماری ویلسون ۵
- شکل ۴-۱: ساختار آزرین و پلاستوسیانین ۸
- شکل ۵-۱: ساختار مولکول‌های حلقوی غیر ماکروسیکل ۹
- شکل ۶-۱: (الف) سیکلام و (ب) ۱۸ کران ۶ ۹
- شکل ۷-۱: لیگاند اشباع (۱) و لیگاند غیر اشباع (۲) ۱۰
- شکل ۸-۱: سنتز ایمین ۱۱
- شکل ۹-۱: چند نمونه لیگاند باز شیف ۱۲
- شکل ۱۰-۱: مشتقات N - سالیسیدین آمینو آلکاناتو [۳۵] ۱۴
- شکل ۱۱-۱: کمپلکس‌های مس (II) مشتق شده از N- سالیسیدین-n- آلکانو هایدروزیلین ۱۵
- شکل ۱۲-۱: لیگاند [2-((E)-(2-hydroxyethyl imino)methyl)-4-bromophenol] ۱۶
- شکل ۱۳-۱: Bis( $\mu$ -chloro)-bridged copper(II)[2-((E)-(2-hydroxyethylimino) methyl)-4-bromophenol] ۱۷
- شکل ۱۴-۱: لیگاند مالئو نیتریل دی تیولات ۲۲
- شکل ۱۵-۱: مسی‌های پیشرفت واکنش جانشینی کمپلکس‌های مسطح مربعی ۲۴
- شکل ۱۶-۱: ساختار لیگاند BPEDA ۲۵
- شکل ۱۷-۱: واکنش آمونیم و کمپلکس [Zn(R-sal)<sub>2</sub>] ۲۸
- شکل ۱۸-۱: طیف حاصل از واکنش بین [Zn(n-Bu-sal)<sub>2</sub>] با NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> ۲۹
- شکل ۱۹-۱: در  $\lambda = 360$  نانومتر واکنش [Zn(Et-sal)<sub>2</sub>] در حضور مقادیر متفاوتی از NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> ۲۹
- شکل ۲۰-۱: مکانیسم پیشنهاد شده برای واکنش [Zn(R-sal)<sub>2</sub>] و NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ۳۰

- شکل ۱-۲۱: نمودار  $k_{obs}$  بر حسب غلظت  $[NH_4^+]$  برای کمپلکس  $[Zn(Et-sal)_2]$  ۳۲
- شکل ۱-۲۲: فرمول ساختاری لیگاند  $H_2sap^n$  ۳۳
- شکل ۱-۲۳: طیف H-NMR(66MHz) کمپلکس  $[UO_2(acac)_2THF]$  در (a) : حلال THF ۳۴  
و (b): مخلوط  $[UO_2(acac)_2THF]$  (۰/۱M) و  $H_2sap^1$  (۰/۲M) در THF
- شکل ۱-۲۴: مکانیسم واکنش جانشینی acac در  $[UO_2(acac)_2L]$  به وسیله  $H_2sap^n$  در ۳۵  
حلال L
- شکل ۱-۲۵: نمودار  $k_{obs}$  بر حسب غلظت  $[H_2sap^n]$  برای واکنش جانشینی acac در ۳۶  
 $[UO_2(acac)THF]$  به وسیله  $H_2sap^n$  در حلال THF در دمای  $20/3^\circ C$
- شکل ۲-۱: سنتز لیگاند باز شیف SAA ۳۸
- شکل ۲-۲: لیگاند ماکروسیکل  $N_4H_2(ClO_4)_2$  ۳۹
- شکل ۲-۳: کمپلکس  $Cu(SAA)Imh$  ۴۰
- شکل ۲-۴: کمپلکس  $Cu(SAA)py$  ۴۱
- شکل ۲-۵: کمپلکس  $Cu(SAA)(4-me-py)$  ۴۱
- شکل ۲-۶: کمپلکس  $Cu(SAA)(3-me-aniline)$  ۴۲
- شکل ۲-۷: کمپلکس  $Cu(SAA)(4-me-aniline)$  ۴۳
- شکل ۲-۸: کمپلکس  $[Cu(N_4)](ClO_4)_2$  ۴۳
- شکل ۲-۹: طیف UV-Vis کمپلکس‌های  $[Cu(N_4)](ClO_4)_2$  و  $Cu(SAA)Imh$  ۴۴
- شکل ۲-۱۰: طیف UV-Vis واکنش تبادل لیگاند در کمپلکس  $Cu(SAA)Imh$  و لیگاند ۴۵  
چهار دندان  $N_4$
- شکل ۲-۱۱: نمودار تغییرات طیفی برای واکنش  $[N_4]$  با  $Cu(SAA)py$  ۴۵
- شکل ۲-۱۲: نمودار تغییرات طیفی برای واکنش  $[N_4]$  با  $Cu(SAA)(4-me-py)$  ۴۷
- شکل ۲-۱۳: نمودار تغییرات طیفی برای واکنش  $[N_4]$  با  $Cu(SAA)(3-me-aniline)$  ۴۸
- شکل ۲-۱۴: نمودار تغییرات طیفی برای واکنش  $[N_4]$  با  $Cu(SAA)(4-me-aniline)$  ۴۸

شکل ۳-۱: نمودار جذب بر حسب زمان برای واکنش Cu(SAA)Imh با N<sub>4</sub> در غلظت

پایین

شکل ۳-۲: نمودار جذب بر حسب زمان برای واکنش Cu(SAA)Imh با N<sub>4</sub> در غلظت

بالا

شکل ۳-۳: نمودار ثابت سرعت  $k_{obs(1)}$  و  $k_{obs(2)}$  بر حسب [N<sub>4</sub>] در کمپلکس

Cu(SAA)Imh

شکل ۳-۴: نمودار ثابت سرعت  $k_{obs(1)}$  و  $k_{obs(2)}$  بر حسب [N<sub>4</sub>] در کمپلکس

Cu(SAA)pyridine

شکل ۳-۵: نمودار ثابت سرعت  $k_{obs(1)}$  و  $k_{obs(2)}$  بر حسب [N<sub>4</sub>] در کمپلکس

Cu(SAA)(4-me-pyridine)

شکل ۳-۶: نمودار ثابت سرعت  $k_{obs(1)}$  و  $k_{obs(2)}$  بر حسب [N<sub>4</sub>] در کمپلکس

Cu(SAA)(3-me-aniline)

شکل ۳-۷: نمودار ثابت سرعت  $k_{obs(1)}$  و  $k_{obs(2)}$  بر حسب [N<sub>4</sub>] در کمپلکس

Cu(SAA)(4-me-aniline)

شکل ۳-۸: مکانیسم واکنش جانشینی لیگاند N<sub>4</sub> در کمپلکس Cu(SAA)X

## فهرست جداول

- جدول ۱-۱: سرعت واکنش جانشینی و ثابت پایداری چند ترکیب کمپلکس ۲۰
- جدول ۲-۱: ثابت‌های سرعت مرتبه اول و دوم برای کمپلکس‌های  $[Zn(R-sal)_2]$  ۳۲
- جدول ۱-۲: مقادیر کمپلکس‌های  $Cu(SAA)X$  و لیگاند چهار دندانه  $N_4$  در دمای ثابت ۴۶  
 $NaClO_4=0.1M$  و قدرت یونی  $25 \pm 0.1^\circ C$
- جدول ۱-۳: مشخصات طیف‌های ارتعاشی لیگاند بازشیف SAA و کمپلکس‌های آن در ۵۰  
قرص KBr
- جدول ۲-۳: مشخصات طیف ارتعاشی لیگاند ماکروسیکل  $N_4$  و کمپلکس آن در قرص ۵۱  
KBr
- جدول ۳-۳: انتقالات d-d الکترونی کمپلکس‌های  $Cu(N_4)$  و  $Cu(SAA)X$  ۵۱
- جدول ۴-۳: ثابت سرعت‌های محاسبه شده برای کمپلکس  $Cu(SAA)Imh$  ۵۸
- جدول ۵-۳: ثابت سرعت‌های محاسبه شده برای کمپلکس  $Cu(SAA)py$  ۵۸
- جدول ۶-۳: ثابت سرعت‌های محاسبه شده برای کمپلکس  $Cu(SAA)(4-me-py)$  ۵۹
- جدول ۷-۳: ثابت سرعت‌های محاسبه شده برای کمپلکس  $Cu(SAA)(3-me-aniline)$  ۵۹
- جدول ۸-۳: ثابت سرعت‌های محاسبه شده برای کمپلکس  $Cu(SAA)(4-me-aniline)$  ۵۹
- جدول ۹-۳: داده‌های حاصل از محاسبه  $k_{(1)}$  و  $k_{(2)}$  در دمای  $25^\circ C$  ۶۰

## فهرست اطلاعات تکمیلی

- شکل ۳-۹: طیف IR لیگاند SAA (در قرص KBr) ۶۴
- شکل ۳-۱۰: طیف IR لیگاند  $[N_4H_2(ClO_4)_2]$  (در قرص KBr) ۶۵
- شکل ۳-۱۱: طیف IR کمپلکس  $[Cu(N_4)](ClO_4)_2$  (در قرص KBr) ۶۶
- شکل ۳-۱۲: طیف IR کمپلکس  $[Cu(SAA)Imh]$  (در قرص KBr) ۶۷
- شکل ۳-۱۳: طیف IR کمپلکس  $[Cu(SAA)Pyridine]$  (در قرص KBr) ۶۸
- شکل ۳-۱۴: طیف IR کمپلکس  $[Cu(SAA)(4\text{-me-Pyridine})]$  (در قرص KBr) ۶۹
- شکل ۳-۱۵: طیف IR کمپلکس  $[Cu(SAA)(3\text{-me-aniline})]$  (در قرص KBr) ۷۰
- شکل ۳-۱۶: طیف IR کمپلکس  $[Cu(SAA)(4\text{-me-aniline})]$  (در قرص KBr) ۷۱
- شکل ۳-۱۷: طیف UV-Vis کمپلکس  $Cu(SAA)Imh$  در حلال DMF ... ۷۲
- شکل ۳-۱۸: طیف UV-Vis کمپلکس  $Cu(SAA)pyridine$  در حلال DMF ۷۲
- شکل ۳-۱۹: طیف UV-Vis کمپلکس  $Cu(SAA)(4\text{-me-pyridine})$  در حلال DMF ۷۳
- شکل ۳-۲۰: طیف UV-Vis کمپلکس  $Cu(SAA)(3\text{-me-aniline})$  در حلال DMF ۷۳
- شکل ۳-۲۱: طیف UV-Vis کمپلکس  $Cu(SAA)(4\text{-me-aniline})$  در حلال DMF ۷۴
- شکل ۳-۲۲: طیف UV-Vis کمپلکس  $[Cu(N_4)](ClO_4)_2$  در حلال DMF ۷۴
- شکل ۳-۲۳: نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای واکنش (۰/۰۱۳ M)  $Cu(SAA)pyridine$  با لیگاند  $N_4$  (۰/۱۳ M) در DMF در دمای  $25^\circ C$  ۷۵
- شکل ۳-۲۴: نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای واکنش (۰/۰۱۳ M)  $Cu(SAA)pyridine$  با لیگاند  $N_4$  (۰/۲۹ M) در DMF در دمای  $25^\circ C$  ۷۵
- شکل ۳-۲۵: نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای واکنش (۰/۰۱۴ M)  $Cu(SAA)(4\text{-me-pyridine})$  با لیگاند  $N_4$  (۰/۰۷ M) در DMF در دمای  $25^\circ C$  ۷۶
- شکل ۳-۲۶: نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای واکنش (۰/۰۱۴ M)  $Cu(SAA)(4\text{-me-pyridine})$  با لیگاند  $N_4$  (۰/۲۸ M) در DMF در دمای  $25^\circ C$  ۷۶

- شکل ۳-۲۷: نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای واکنش (۰/۰۰۸ M) (۰/۰۰۸ M) ۷۷  
Cu(SAA)(3-me-aniline) با لیگاند (۰/۰۸ M) N<sub>4</sub> در DMF در دمای ۲۵ °C
- شکل ۳-۲۸: نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای واکنش (۰/۰۰۸ M) (۰/۰۰۸ M) ۷۷  
Cu(SAA)(3-me-aniline) با لیگاند (۰/۱۸ M) N<sub>4</sub> در DMF در دمای ۲۵ °C
- شکل ۳-۲۹: نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای واکنش (۰/۰۰۸ M) (۰/۰۰۸ M) ۷۸  
Cu(SAA)(4-me-aniline) با لیگاند (۰/۰۴ M) N<sub>4</sub> در DMF در دمای ۲۵ °C
- شکل ۳-۳۰: نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان برای واکنش (۰/۰۰۸ M) (۰/۰۰۸ M) ۷۸  
Cu(SAA)(4-me-aniline) با لیگاند (۰/۱۶ M) N<sub>4</sub> در DMF در دمای ۲۵ °C



# فصل اول

## مقدمه



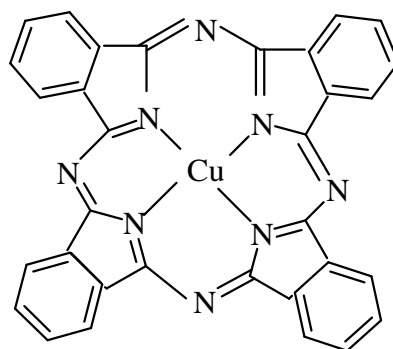
## بخش اول

### ۱-۱- شیمی مس

مس عنصری حیاتی در سیستم‌های زنده است و در این سیستم‌ها، مس در غلظت‌های کم در حد ppm وجود دارد. نقش اساسی مس در بدن جانداران شرکت در واکنش‌های اکسایش کاهش است [۱]. این عنصر در بدن انسان در ۱۲ انزیم<sup>۱</sup> وجود دارد و همچنین در ساختار پروتئین‌ها، حفاظت رگ‌های خونی و پوشش نخاعی به کار می‌رود [۲].

پروتئین‌های مس دارای کاربردهای زیستی گوناگونی هستند. این کارکردها شامل حمل الکترون، ذخیره‌سازی مس و بسیاری از فعالیت‌های اکسیدازی است [۳]. در بدن نرم‌تنان و بندتنان هموسیانین<sup>۲</sup>، انتقال O<sub>2</sub> را بر عهده دارد [۴].

در اواسط دهه ۱۹۳۰ مشتقات آبی تا سبز ترکیبات مس - فتالوسیانین<sup>۳</sup> (شکل ۱-۱) برای ساختار یک سری رنگ‌های مقاوم در مقابل نور به کار رفتند. این رنگ‌ها کاربرد زیادی در الیاف، پلاستیک‌ها، جوهرهای چاپگر و غیره دارند.



شکل ۱-۱: ساختار مس - فتالوسیانین

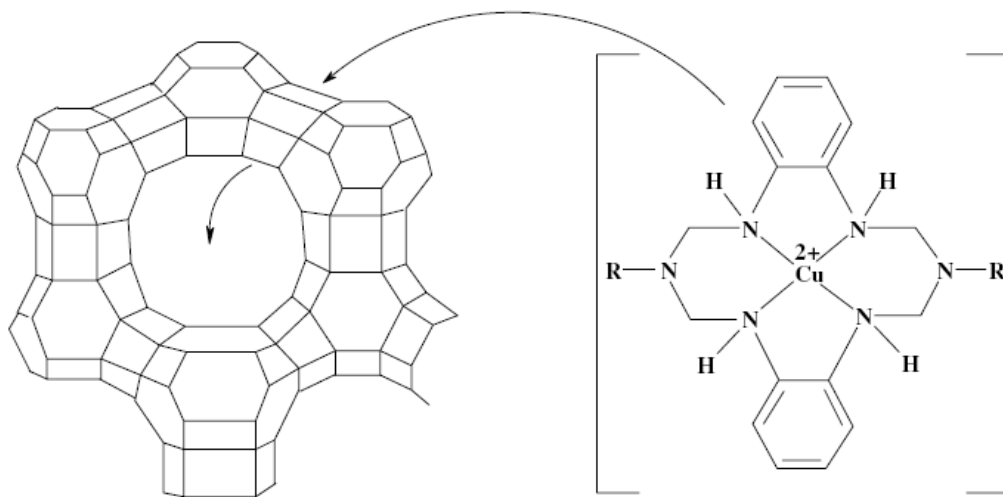
---

1- Enzyme  
2 - Hemocyanin  
3 - Phthalocyanin

در سال ۱۹۹۹ کمپلکس‌های مس (I) و مس (II) با لیگاندهای تریس پیرازول بورات ساخته شد که به عنوان مواد سنتزی، کاتالیست‌ها<sup>۱</sup> و کمپلکس‌های مدل بیوشیمی معدنی کاربرد دارند [۵].

کمپلکس‌های مس با لیگاندهای پلی پیریدین و مشتقاتشان دارای فعالیت‌های بیولوژیکی متعددی از قبیل فعالیت ضد سرطانی<sup>۲</sup>، ضد باکتری و ضد میکروبی هستند [۶،۷]. همچنین کمپلکس‌های مس با لیگاند سه دندان‌ای باز شیف در وسایل الکترونیکی، نوری و کریستال‌های مایع استفاده می‌شوند [۸].

فلزات واسطه در اکسایش انتخابی ترکیبات آلی با اکسندهایی نظیر  $H_2O_2$ ،  $O_2$  و غیره کاربرد دارند. در این راستا برخی ماکروسیکل‌های مس<sup>۳</sup> با قرارگیری در حفره‌های زئولیت<sup>۴</sup> به عنوان کاتالیست‌های انتخابی برای واکنش‌های اکسایش و کاهش با هیدروژن پراکسید به کار می‌روند. ماکروسیکل ۱۴ عضوی هگزا آزا (شکل ۱-۲) که در داخل حفره‌های زئولیت NaY قرار گرفته برای اکسایش بنزیل الکل به کار می‌رود [۹].



شکل ۱-۲: ساختار کمپلکس ماکروسیکل هگزا آزا، قرار گرفته در حفره‌ی زئولیت

- 
- 1 - Catalyst
  - 2 - Antitumor
  - 3- Macrocyclic
  - 4 - Zeolite

## ۱-۲- ویژگی های مس

ویلیامز<sup>۱</sup>، اچپای<sup>۲</sup> و کیم<sup>۳</sup> مس را یک عنصر زیستی مدرن در نظر گرفتند که بعد از آهن، فراوان ترین فلز در بدن انسان است و نقش مهمی در فعالیت های زیستی دارد. تولید اکسیژن از فوتوسنتز باعث می شود تا مس (I) به مس (II) محلول و آهن (II) به آهن (III) نا محلول اکسید شود، این دلیلی است که باعث می شود ارگانسیم ها مس را به جای آهن برگزینند [۱۰].

چند ویژگی مهم در بیوشیمی مس وجود دارد:

۱- مس (I) و مس (II) به علت الکترونخواهی بالا از موثرترین یونها برای اتصال به مولکول های آلی هستند.

۲- تمایل یکسان کمپلکس های مس (I) و مس (II) به بیشتر لیگاندهای آلی باعث می شود تا سیستم ردوکس<sup>۴</sup>  $Cu(I) / Cu(II)$  در محدوده پتانسیل  $0.8 - 0.2$  میلی ولت موثر باشد.

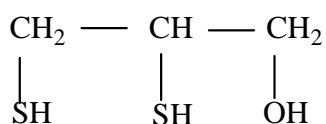
۳- مس (I) به عنوان یک دهنده  $\pi$  عمل می کند و به لیگاندهای اکسیژن و کربن مونوکسید متصل می شود.

۴- از ویژگی های غیر شیمیایی آن وجود یک یا دو پروتئین مس در سیتوپلاسم بندپایان است [۱۱].

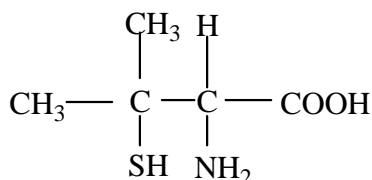
نکته حائز اهمیت مقدار یون مس است که باید در حد معینی نگه داشته شود. کمبود این یون باعث آسیب به ارگانسیم ها می شود. به عنوان نمونه کمخونی از جمله اثرات کمبود مس است و از طرفی مقادیر اضافی آن باعث بروز اثرات سمی و بیماری ویلسون<sup>۵</sup> می شود. این بیماری از طریق تجویز عامل های کی لیت<sup>۶</sup> کننده که قادرند مس اضافی را از طریق تشکیل کی لیت از بین ببرند، درمان می شود. برخی از این عامل های کی لیت در شکل (۱-۳) نشان داده شده اند [۱۲].

---

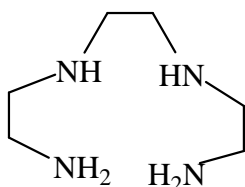
1- Williams  
2 - Ochiai  
3 - Kaim  
4 - Redox  
5 - Wilson  
6 - Chelate



دایمر کاپرول (BAL)



D پنی سیلامین



۸ و ۱-دی آمینو ۳ و ۶-دی آزا اکتان

شکل ۱-۳: برخی عامل‌های کی‌لیت کننده برای درمان بیماری ویلسون

### ۱-۳- ترکیبات مس

در سیستم‌های بیولوژیکی مس دارای اعداد اکسایش (I) و (II) و به ندرت عدد اکسایش (III) است، مس (II) حالت اکسایش پایدارتری نسبت به اعداد اکسایش (I) و (III) در محلول‌های آبی دارد. مس (I) دارای آرایش الکترونی  $d^{10}$  است و با لیگاندهای بی‌رنگ، کمپلکس‌هایی بی‌رنگ و دیامغناطیس تشکیل می‌دهند. مس (II) آرایش الکترونی  $d^9$  دارد و اغلب کمپلکس‌های آن آبی رنگ هستند. الکترون منفرد باعث می‌شود تا ترکیبات مس (II) طیف  $^1epr$  داشته باشند. پتانسیل‌های اکسایش و کاهش نشان می‌دهد که مس (I) در محلول آبی به مس (II) و مس (۰) تبدیل می‌شود.