دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان‌نامه جهت اخذ درجه کارشناسی‌ارشد شیمی (گرایش معدنی)

عنوان:

سنتز، شناسایی و بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس‌های مولیبدن و وانادیم با برخی پپتیدها

نگارش:

رویا بینای مطلق

استاد راهنما:

دکتر سعید رعیتی

استاد مشاور:

دکتر سعید بلالایی

تیر ۹۲

به نام خدایی که در این نزدیکی است

چکیده:

کمپلکس‌های مولیبدن(VI) و وانادیم(IV) با لیگاندهای پپتیدی H-Phe-Phe-OH (L_1) و Boc-Baclofen-Phe-Phe-OH (L_2) ، سنتز شدند و به وسیله‌ی روش‌های طیف بینی IR, ^{1}H-NMR, MS, UV-Vis و جذب اتمی، مورد شناسایی قرار گرفتند.

اکسیداسیون کاتالیزوری تعدادی از اولفین‌ها با اکسیدکننده‌ی ترشیو-بوتیل‌هیدروپراکسید (TBHP) در حضور کمپلکس‌های سیس-دی‌اکسومولیبدن و اکسو-وانادیم با لیگاند H-Phe-Phe-OH (L_1)، مورد بررسی قرارگرفت. همچنین فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌های مولیبدن(VI) و وانادیم(IV) با لیگاند Boc-Baclofen-Phe-Phe-OH (L_2)، به منظور اکسیداسیون تعدادی از آلکن‌ها با اکسیدکننده‌ی هیدروژن‌پراکسید نیز مطالعه شد.

با هدف پیداکردن شرایط بهینه واکنش، متغیرهایی که روی درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات موثر بودند، مورد بررسی قرارگرفتند. نوع حلال، مقدار کاتالیزور و مقدار اکسیدکننده، از جمله فاکتورهایی بودند که مورد ارزیابی قرار گرفتند.

نتایج نشان می‌دهد، که در حضور اکسیدکننده‌ی TBHP برای کاتالیزور $MoO_2(acac)L_1$ در حلال ۱،۲-دی‌کلرواتان بیشترین مقدار سیکلواکتن بدست‌می‌آید. همچنین درحضور اکسیدکننده-ی H_2O_2، بیشترین مقدار این اولفین با استفاده از کاتالیزور $MoO_2(L_2)_2$ در حلال اتانول حاصل شد.

واژگان کلیدی: کمپلکس‌مولیبدن، کمپلکس‌وانادیم، لیگاندهای پپتیدی، کاتالیزور، آلکن

فهرست مطالب.

	صفحه
۱- **مقدمه**	۱
۱-۱ مروری بر تاریخچه پروتئین‌ها و پپتیدها	۲
۱-۱-۱ آمینواسیدها و پیوندپپتیدی	۲
۱-۱-۲ پپتیدها و فعالیت بیولوژیکی	۴
۱-۱-۲-۱ نقش پروتئین‌ها در رژیم غذایی	۶
۱-۲ پپتیدها به عنوان لیگاند در تشکیل کمپلکس	۸
۱-۲-۱ معرفی اولیگوپپتیدها	۹
۱-۲-۲ نقش پروتئین‌ها در جداسازی فلزات سنگین	۱۰
۱-۲-۳ هیستون‌ها و مطالعات ژنتیکی	۱۲
۱-۳ معرفی برخی کمپلکس‌های پپتیدی	۱۵
۱-۳-۱ برخی کاربردهای‌کمپلکس‌های پپتیدی	۱۶
۱-۳-۲ فعالیت کاتالیزوری غیرانتخابی	۱۸
۱-۳-۳ مروری بر نقش برخی فلزات در اتصال به پروتئین‌ها و پپتیدها	۲۰
۱-۳-۳-۱ معرفی فلزمس	۲۲
۱-۳-۳-۲ معرفی فلز مولیبدن	۲۳
۱-۳-۳-۳ معرفی فلز وانادیم	۲۴
۲- **بخش تجربی**	۲۶
۲-۱ مواد شیمیایی مورد نیاز	۲۷
۲-۲ دستگاه‌های مورد استفاده	۲۷
۲-۲-۱ مشخصات دستگاه IR	۲۷
۲-۲-۲ مشخصات دستگاه جذب اتمی	۲۷
۲-۲-۳ مشخصات دستگاه NMR	۲۷
۲-۲-۴ مشخصات دستگاه UV-Vis	۲۸
۲-۲-۵ مشخصات دستگاه GC	۲۸
۲-۲-۵ مشخصات دستگاه‌های طیف بین جرمی	۲۸
۲-۳ سنتز لیگاندها	۲۸
۲-۴ سنتز کمپلکس‌های مولیبدن و وانادیم	۲۹
۲-۴-۱ سنتز کمپلکس $MoO_2(acac)L_1$	۲۹

۲-۴-۲ سنتز کمپلکس $VO(L_1)_2$ ۳۰
۲-۴-۳ سنتز کمپلکس $MoO_2(L_2)_2$ ۳۰
۲-۴-۴ سنتزکمپلکس $VO(acac)L_2$ ۳۱
۲-۵ اپوکسایش آلکن‌ها ۳۱
۲-۵-۱ زمان‌های بازداری مواد اولیه و محصولات ۳۱
۲-۵-۲ شرایط دستگاه کروماتوگرافی گازی ۳۳
۳- بحث ونتیجه گیری ۳۵
۳-۱ شناسایی لیگاند H-Phe-Phe-OH (L_1) ۳۵
۳-۲ شناسایی کمپلکس‌های $MoO_2(acac)L_1$ و $VO(L_1)_2$ ۳۷
۳-۲-۱ شناسایی کمپلکس $MoO_2(acac)L_1$ ۳۸
۳-۲-۲ شناسایی کمپلکس $VO(L_1)_2$ ۴۲
۳-۳ شناسایی لیگاند Boc-Baclofen-Phe-Phe-OH (L_2) ۴۵
۳-۴ شناسایی کمپلکس‌های $MoO_2(L_2)_2$ و $VO(acac)L_2$ ۴۷
۳-۴-۱ شناسایی کمپلکس $MoO_2(L_2)_2$ ۴۷
۳-۴-۲ شناسایی کمپلکس $VO(acac)L_2$ ۵۲
۳-۵ استفاده از کمپلکس‌های $MoO_2(L_2)$,$VO(L_1)_2$,$MoO_2(acac)L_1$ و $VO(acac)L_2$ به عنوان کاتالیزورهای واکنش اکسایش آلکن‌ها ۵۵
۳-۵-۱ میزان تبدیل (Conversion) ۵۵
۳-۵-۲ انتخاب پذیری (Selectivity) ۵۵
۳-۵-۳ عدد گردشی (TON) ۵۵
۳-۵-۴ اکسایش سیکلواکتن درحضورکاتالیزورهای L_1 MoO_2 (acac) و VO $(L_1)_2$ ۵۶
۳-۵-۴-۱ بررسی‌اثرحلال‌درواکنش‌اکسایش سیکلواکتن ۵۶
۳-۵-۴-۲ بررسی اثر مقدار کاتالیزور نسبت به آلکن ۵۷
۳-۵-۴-۳ بررسی اثر مقدار اکسیدکننده نسبت به آلکن ۵۸
۳-۵-۴-۴ اکسایش آلکن‌های مختلف در حضورکاتالیزورهای $MoO_2(acac)L_1$ و $VO(L_1)_2$ ۵۹
۳-۵-۴-۵ مکانیسم پیشنهادی برای اکسایش‌آلکن‌ها به وسیله‌ی TBHP در حضورکاتالیزورهای $MoO_2(acac)L_1$ و $VO(L_1)_2$ ۶۰
۳-۵-۵ بررسی واکنش اکسایش سیکلواکتن با استفاده ازکاتالیزوهای MoO_2 $(L_2)_2$ و VO $(acac)L_2$ ۶۲
۳-۵-۵-۱ بررسی اثر حلال در واکنش اکسایش سیکلواکتن ۶۳
۳-۵-۵-۲ بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر واکنش اکسایش سیکلواکتن ۶۴

۳-۵-۵-۳ اکسایش آلکن‌های‌مختلف در حضورکاتالیزورهای $MoO_2(L_2)_2$ و $VO(acac)L_2$ ۶۵
۳-۵-۵-۴ مکانیسم پیشنهادی برای اکسایش آلکن‌ها به‌وسیله‌ی H_2O_2 درحضورکاتالیزورهای $MoO_2 (L_2)_2$ و $VO (acac)L_2$ ۶۶
۳-۶ نتیجه گیری ۶۷

فهرست جداول صفحه

۱- مقدمه

جدول ۱-۱ معرفی و کاربرد برخی اولیگوپپتیدها ۹

۲-بخش تجربی

جدول۲-۱ زمان بازداری مواد اولیه و محصولات ۳۲
جدول ۲-۲ مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی ۳۳

۳-بحث وبررسی نتایج

جدول۳-۱ نتایج طیف IR لیگاند L_1 ۳۶
جدول۳-۲ نتایج طیف ^1H NMR لیگاندL_1 ۳۷
جدول۳-۳ نتایج طیف IR کمپلکس $MoO_2(acac)L_1$ ۳۸
جدول۳-٤ نتایج طیف ^1H NMR کمپلکس $MoO_2(acac)L_1$ ۳۹
جدول۳-۵ نتایج طیف IR کمپلکس $VO(L_1)_2$ ۴۳
جدول۳-٦ داده‌های طیف IR لیگاند L_2 ۴۵
جدول۳-۷ داده‌های ^1H NMR لیگاند L_2 ۴۷
جدول۳-۸ نتایج طیف IR کمپلکس $MoO_2(L_2)_2$ ۴۸
جدول۳-۹ نتایج طیف ^1H NMR کمپلکس $MoO_2(L_2)_2$ ۴۹
جدول۳-۱۰ نتایج طیف IR کمپلکس $VO(acac)L_2$ ۵۲
جدول۳-۱۱ اثر حلال در واکنش اکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور $MoO_2(acac)L_1$ ۵۶
جدول۳-۱۲ اثر حلال در واکنش اکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور $VO(L_1)_2$ ۵۷
جدول۳-۱۳ اثر مقدار کاتالیزور $MoO_2(acac)L_1$ در اکسایش سیکلواکتن ۵۷
جدول۳-۱٤ اثر مقدار کاتالیزور $VO(L_1)_2$ در اکسایش سیکلو اکتن ۵۸
جدول۳-۱۵ تاثیر مقادیر مختلف از اکسنده TBHP در اکسایش سیکلواکتن به وسیله
کاتالیزور $MoO_2(acac)L_1$ ۵۸
جدول۳-۱٦ تاثیر مقادیرمختلف از اکسندهTBHP در اکسایش سیکلواکتن به وسیله کاتالیزور$VO(L_1)_2$ ۵۸
جدول۳-۱۷ اکسایش آلکن‌های مختلف به وسیله TBHP در حضورکاتالیزور $MoO_2(acac)L_1$ ۵۹
جدول۳-۱۸ اکسایش آلکن‌های مختلف به‌وسیله TBHP در حضور کاتالیزور $VO(L_1)_2$ ۵۹
جدول۳-۱۹ اثر حلال بر واکنش اکسایش سیکلواکتن به‌وسیله H_2O_2 در حضورکاتالیزور $MoO_2(L_2)_2$ ۶۳
جدول۳-۲۰ اثر حلال بر واکنش اکسایش سیکلواکتن به‌وسیله H_2O_2 در حضورکاتالیزور $VO(acac)L_2$ ۶۳
جدول۳-۲۱ تاثیر مقادیر مختلف کاتالیزور $MoO_2(L_2)_2$ بر واکنش اکسایش سیکلواکتن ۶۴
جدول۳-۲۲ تاثیر مقادیر مختلف کاتالیزور $VO(acac)L_2$ بر واکنش اکسایش سیکلواکتن ۶۴

جدول۳-۲۳ اکسایش آلکن‌های مختلف به وسیله H_2O_2 درحضور کاتالیزور $MoO_2(L_2)_2$ ۶۵
جدول۳-۲٤ اکسایش آلکن‌های مختلف به وسیله H_2O_2 در حضور کاتالیزور $VO(acac)L_2$ ۶۵

فهرست اشکال صفحه

۱- مقدمه

شکل ۱-۱ ساختارکلی یک آمینواسید ۳

شکل ۱-۲ واکنش تراکمی تشکیل یک دی‌پپتید ۴

شکل ۱-۳ هیدرولیز پیوندهای C-N و P-O به وسیله‌ی آمینوپپتیداز P ۱۹

شکل ۱-۴ مراحل تشکیل کروموزوم ۱۳

شکل ۱-۵ واکنش آلدولی کاتالیزشده به وسیله آنزیم CAL-B ۲۰

۲-بخش تجربی

شکل۲-۱ لیگاند H-Phe-Phe-OH ۲۹

شکل۲-۲ لیگاند Boc-Baclofen-Phe-Phe-OH ۲۹

۳-بحث وبررسی نتایج

شکل۳-۱ رزونانس بین کربونیل و آمید ۳۵

شکل۳-۲ طیف IR لیگاند L_1 ۳۵

شکل۳-۳ پروتون‌های متفاوت در ساختار لیگاند L_1 ۳۶

شکل۳-٤ طیف ^1H NMR لیگاند L_1 ۳۷

شکل۳-۵ طیف IR کمپلکس $MoO_2(acac)L_1$ ۳۸

شکل۳-۶ پروتون‌های متفاوت در ساختار کمپلکس $MoO_2(acac)L_1$ ۳۹

شکل۳-۷ طیف ^1H NMR کمپلکس $MoO_2(acac)L_1$ ۴۰

شکل۳-۸ طیف UV-Vis کمپلکس $MoO_2(acac)L_1$ ۴۱

شکل ۳-۹ طیف جرمی کمپلکس $MoO_2(acac)L_1$ ۴۱

شکل۳-۱۰ مسیرسنتز و ساختار پیشنهادی برای کمپلکس$MoO_2(L_2)_2$ ۴۲

شکل۳-۱۱ طیف IR کمپلکس $VO(L_1)_2$ ۴۳

شکل۳-۱۲ طیف UV-Vis کمپلکس $VO(L_1)_2$ ۴۴

شکل۳-۱۳ طیف جرمی کمپلکس $VO(L_1)_2$ ۴۴

شکل۳-۱٤ مسیر سنتز و ساختار پیشنهادی برای کمپلکس $VO(L_1)_2$ ۴۵

شکل۳-۱۵ طیف IR لیگاند L_2 ۴۵

شکل۳-۱٦ پروتون‌های متفاوت در ساختار لیگاند L_2 ۴۶

شکل۳-۱۷ طیف ^1H NMR لیگاند L_2 ۴۶

شکل ۳-۱۸ طیف IR کمپلکس $MoO_2(L_2)_2$ ۴۸

شکل ۳-۱۹ پروتون‌های متفاوت در ساختار کمپلکس $MoO_2(L_2)_2$ ۴۹

شکل ۳-۲۰ طیف ^{1}H NMR کمپلکس $MoO_2(L_2)_2$ ۵۰
شکل ۳-۲۱ طیف UV-Vis کمپلکس $MoO_2(L_2)_2$ ۵۱
شکل ۳-۲۲ مسیر سنتز و ساختار پیشنهادی برای کمپلکس $MoO_2(L_2)_2$ ۵۱
شکل ۳-۲۳ طیف IR کمپلکس $VO(acac)L_2$ ۵۲
شکل ۳-۲۴ طیف UV-Vis کمپلکس $VO(acac)L_2$ ۵۳
شکل ۳-۲۵ طیف جرمی کمپلکس $VO(acac)L_2$ ۵۴
شکل ۳-۲۶ مسیر سنتز و ساختار پیشنهادی برای کمپلکس $VO(acac)L_2$ ۵۴
شکل ۳-۲۷ مکانیسم پیشنهادی برای اکسایش آلکن‌ها به‌وسیله‌ی TBHP در حضور $MoO_2(acac)L_1$ ۶۱
شکل ۳-۲۸ مکانیسم پیشنهادی برای اکسایش آلکن‌ها به‌وسیله‌ی TBHP در حضور $VO(L_1)_2$ ۶۱
شکل ۳-۲۹ اکسایش بیشتر اپوکسی‌استایرن ۶۲
شکل ۳-۳۰ اکسایش بیشتر اپوکسی α-متیل‌استیرن ۶۳
شکل ۳-۳۱ مکانیسم پیشنهادی برای اکسایش آلکن‌ها به‌وسیله‌ی H_2O_2 در حضور $MoO_2(L_2)_2$ ۶۶
شکل ۳-۳۲ مکانیسم پیشنهادی برای اکسایش آلکن‌ها به‌وسیله‌ی H_2O_2 در حضور $VO(acac)L_2$ ۶۷

فصل اول

مقدمه

۱-۱ مروری بر تاریخچه پپتیدها و پروتئین‌ها

پروتئین‌ها تقریبا در بیشتر سلول‌های زنده نقشی اساسی دارند. اگرچه اطلاعات ژنتیکی به‌وسیله‌ی اسیدهای نوکلوئیک کد می‌گردند، ولی مکانیزم اصلی همانند سازی DNA و بیان ژن به وسیله‌ی پروتئین‌ها کنترل می‌شود. آنزیم‌ها نیز که در واکنش‌های شیمیایی حیاتی نقش دارند، دارای ساختار پروتئینی هستند. هورمون‌ها نیز که کنترل فعالیت‌های بیولوژیکی را برعهده دارند نیز پروتئین هستند. پپتیدها، تنوع ساده‌تری از پروتئین‌ها بوده و می‌توان گفت پروتئین‌ها، پپتیدهایی بزرگ می‌باشند.

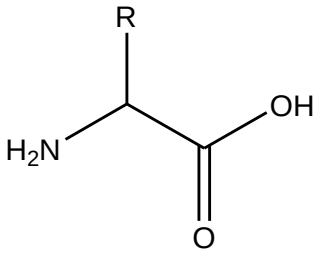
ساده‌ترین پپتید، برای اولین بار توسط امیل فیشر[۱] سنتز شد. اگرچه سنتز اکسی توسین[۲]، انسولین[۳] و ریبونوکلئاز A[۴]، تحول مهمی در شیمی پپتیدها محسوب می‌شود، لیکن با پیدایش روش سنتز پپتیدها در فاز جامد توسط مریفیلد و همچنین توسعه‌ی تکنیک کروماتوگرافی مایع با کارایی بالای تهیه‌ایی عملا دگرگونی اساسی در تهیه این ترکیبات به‌وجود آمد. تحقیقات در زمینه‌ی شیمی پپتید با توجه به جایگاه چند رشته‌ایی آن طی دهه گذشته توسعه‌ی زیادی پیدا کرده است و مقالات متعددی در این زمینه به چاپ رسیده‌اند [۱].

۱-۱-۱ آمینواسیدها و پیوندپپتیدی

از اتصال منومرهایی به نام آلفا آمینواسیدها و تکرار آن‌ها، پپتیدها و پروتئین‌ها به وجود می‌آیند. در این مونومرها، یک گروه کربوکسیل و یک گروه آمین به کربن آلفا متصل شده‌اند (شکل۱– ۱) [۱].

---

[۱] Emil Fischer
[۲] Oxytocin
[۳] Insulin
[۴] Ribonuclease A

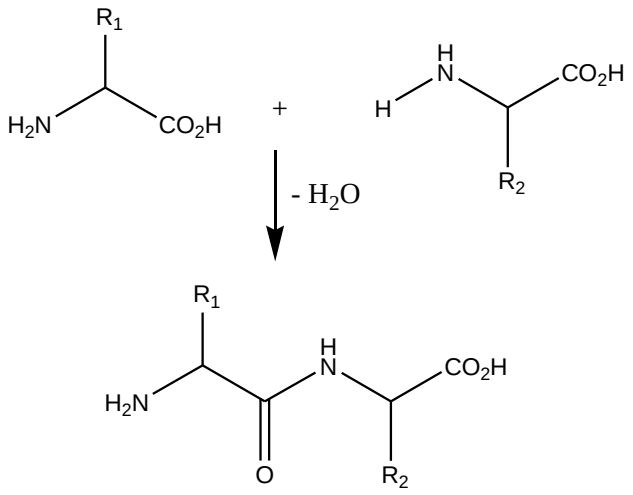


شکل ۱-۱ ساختار کلی یک آمینواسید

کربن آلفا از این جهت که به چهارگروه متفاوت متصل شده است کربنی بی‌تقارن[۵] می‌باشد و مرکز کایرال است. امروزه ۲۰ آمینواسید به صورت ژنتیکی کدگذاری شده‌اند و به عنوان واحدهای ساختمانی پپتیدها و پروتئین‌ها حضوردارند. تقریبا تمام آمینواسیدهایی که در ساختار پپتیدها هستند پیکربندیL دارند. آمینواسیدهایی با پیکربندیD فقط در پپتیدهای تشکیل دهنده‌ی دیواره سلولی باکتری‌ها، آنتی بیوتیک‌های پپتیدی و پپتیدهای موجود در پوست قورباغه آفریقای جنوبی یافت شده-اند.

از واکنش تراکمی دو مولکول آمینواسید از طریق پیوند کووالانسی یک دی‌پپتید تشکیل می‌شود. یک چنین پیوندی (پیوندآمیدی) به وسیله‌ی حذف آب از گروه کربوکسیل آلفا از یک آمینواسید و گروه آلفای آمینواسید دیگر شکل می‌گیرد. زنجیره‌ی پلی‌پپتیدی نیز از افزایش متوالی آمینواسیدها تشکیل می‌گردد (شکل۱-۳).

[۵] Asymmetric



شکل ۱-۲ واکنش تراکمی تشکیل یک دی‌پپتید

۱-۱-۲پپتیدها و فعالیت بیولوژیکی

پپتیدها، ترکیبات فعال زیستی هستند که در اندازه‌های متنوعی یافت می‌شوند. کوچکترین آن‌ها از اتصال دو آمینواسید ساخته شده‌است و بزرگترین آن‌ها چیزی نزدیک به بیست آمینواسید دارد (الیگوپپتید[۶]ها). نحوه عمل پپتیدها، به ساختار آن‌ها وابسته است و با تغییر در یک یا چند اسیدآمینه، تغییر در خصوصیات و فعالیت‌های بیولوژیکی آن‌ها حادث می‌گردد. این ترکیبات در سیستم‌های زیستی به فراوانی حضور دارند که چند نمونه از آن‌ها شامل نوروپپتیدها[۷]، هورمون‌های هیپوتالاموس، هورمون‌های تیروئیدی، آنتی‌بیوتیک‌های پپتیدی و توکسین‌های پپتیدی می‌باشند. در زیر راجع به تعدادی از آن‌ها توضیح داده‌می‌شود.

[۶] Oligopeptide
[۷] Neuropeptides

نوروپپتیدها: حدودا پنجاه نوروپپتید وجود دارد که ساختار مولکولی آن‌ها کاملا شناخته شده‌است. بسیاری از آن‌ها از لحاظ دسته‌بندی، در گروه‌های مشابهی قرار می‌گیرند. تعدادی از پپتیدهای شبه روان‌گردان مانند اندورفین‌ها[۸]، انکفالین‌ها[۹] دی‌نورفین‌ها[۱۰]، دلتورفین‌ها[۱۱]، درون سیستم‌های زیستی یافت‌شده‌اند که عملکردی شبیه به فعالیت مورفین در سیستم‌های عصبی دارند. یکی از این شبه روان‌گردان‌ها، انکفالین می‌باشد که یک پنتاپپتید با ساختار (تیروزین/ گلیسن/ گلیسن/ فنیل‌آلانین/ متیونین/ لوسین)، است و تقریبا در تمام ناحیه‌ی سیستم عصبی مهره‌داران نیز وجود دارد. تعداد زیادی از آنالوگ‌های این پپتید مورد سنتز قرار گرفته‌است و هدف از سنتز آن، بررسی نقش این ترکیب در انتقال درد می‌باشد [۲].

آنتی‌بیوتیک‌های پپتیدی: یکی از معروف‌ترین آنتی بیوتیک‌های پپتیدی، پنیسیلین می‌باشد که ماهیت پپتیدی بودن آن به اثبات رسیده‌است. پنیسیلین و ترکیب دیگری بنام سفالوسپورین[۱۲]، از مراحل نهایی ساخت دیواره‌ی پپتیدوگلیکانی سلول باکتری، جلوگیری می‌کنند و به این صورت است که خاصیت آنتی باکتریالی از خود نشان می‌دهند [۳].

توکسین‌های پپتیدی: سم مار، حاوی توکسین پپتیدی بنام کوبروتوکسین[۱۳] می‌باشد. این ترکیب، از طریق مسدود کردن اعصاب موجود در ماهیچه‌های حرکتی باعث فلج‌شدن و نهایتا مرگ می‌شود.

---

[۸] Endorpins
[۹] Enke-phalins
[۱۰] Dynorphins
[۱۱] Deltorphins
[۱۲] Cephalosporin
[۱۳] Cobrotoxin

از دیگر توکسین‌های پپتیدی شناخته شده می‌توان به توکسین پپتیدی موجود در قارچی بنام آمانیتا اشاره کرد. این پپتید کشنده، که آنتامانید[۱۴] نام دارد، در زمره‌ی شناخته شده‌ترین سم پپتیدی هست و قدرت کشندگی آن به حدی است که مقدار پنجاه میلی‌گرم از آن می‌تواند بیست موش را در عرض چند ساعت از بین‌ببرد [۳].

تعداد زیادی از پپتیدهایی که در آزمایشگاه‌ها سنتز یا از طبیعت گرفته می‌شوند، استفاده‌های خوراکی دارند و به عنوان دارو بکار می‌روند. علت اینکه از این ترکیبات به عنوان دارو استفاده می‌شود ، تجزیه‌ی آسان آن‌ها بعد از ورود به معده می‌باشد. که به راحتی به‌وسیله‌ی آنزیم‌های موجود، هضم شده و جذب بدن می‌شوند [۳].

۱-۱-۲-۱ نقش پروتئین‌ها در رژیم غذایی

نقش پروتئین‌ها در رژیم غذایی و تاثیر مثبتی که روی ارگانیسم‌های مختلف می‌گذارند، موضوعی است که به خوبی شناخته شده‌است. خیلی از پروتئین‌هایی که در مواد غذایی خام یافت می‌شوند می‌توانند به‌طور مستقیم عملکرد فیزیولوژیکی داشته‌باشند، یا به‌وسیله‌ی آنزیم‌های موجود در دستگاه گوارش ابتدا به صورت فعال درآیند و سپس وارد واکنش‌های زیستی گوناگون شوند. منظور از فعال شدن یک پروتئین بعد از تاثیر آنزیم روی آن، این است که اجزای فعال زیستی که درون این پروتئین قرار دارند آزاد شوند و آن‌ها درگیر واکنش گردند. این اجزای فعال زیستی، همان پپتیدها می‌باشند که تحت عنوان پپتیدهای فعال زیستی نام برده می‌شوند. در واقع می‌توان گفت، پپتیدهای فعال زیستی،

[۱۴] Antamanides

در ساختار پروتئین‌های غذایی وجود دارند و می‌توانند تاثیر مثبتی روی عملکرد بدن و شرایط آن و حتی روی سلامت بدن داشته‌باشند [۴].

رها شدن این ترکیبات فعال زیستی از درون ساختار پروتئین، به سه روش می‌تواند صورت گیرد. ۱. از طریق هیدرولیز به‌وسیله‌ی آنزیم‌های گوارشی. ۲. از طریق هیدرولیز به‌وسیله‌ی میکرو ارگانیسم-های تجزیه‌کننده‌ی پروتئین. ۳. از طریق فعالیت آنزیم‌های تجزیه‌کننده‌ی پروتئین که از میکرو ارگانیسم‌ها یا گیاهان مشتق شده‌اند.

امروزه، ثابت شده‌است که پپتیدهای فعال زیستی می‌توانند از چندین پروتئین مختلف در طی عملیات هضم در دستگاه گوارش، یا به‌وسیله‌ی تخمیر مواد غذایی که توسط باکتری‌های مولد اسیدلاکتیک صورت می‌گیرد، تولید شوند [۴].

۲-۱ پپتیدها به عنوان لیگاند درتشکیل کمپلکس

پپتیدها، لیگاندهای جذابی جهت کوئوردینه شدن به یون‌های فلزی به نظر می‌رسند. علت آن، این است که حتی ساده‌ترین دی‌پپتید که آلانیل-آلانین نام دارد، دارای حداقل سه سایت کوئوردیناسیون به فلز است. که دوتای آن مربوط به کربوکسیلات و دیگری مربوط به نیتروژن آمید است. همچنین این ساده‌ترین دی‌پپتید، می‌تواند پس از کوئوردینه شدن به فلز، صورتبندی‌های متنوعی از خود نشان دهد که این عامل نیز مجددا می‌تواند به جذابیت ماده‌ی سنتز شده اضافه کند [۵]. ویژگی مثبت پپتیدها به عنوان لیگاند و همچنین کمپلکس حاصل شده به‌وسیله‌ی آن‌ها این است که به راحتی با اتصال یک زنجیره‌ی جانبی دارای گروه عاملی دهنده یا حتی فاقد آن، می‌توان صورتبندی جدیدی از کمپلکس تولید کرد و همچنین بسته به محیط سنتز و نوع فلز، سایت‌های کوئوردیناسیون گوناگونی

پیش‌روی فلز قرار داد [۶].حضور مرکز کایرال در آمینواسیدهای تشکیل دهنده‌ی پپتیدها (به استثنای گلیسین که زنجیر جانبی آن دارای گروه هیدروژن است)، می‌تواند در دادن گزینش پذیری به محصولاتی که ممکن است به وسیله‌ی کمپلکس‌های فلز-پپتیدی به عنوان کاتالیزور در واکنش‌ها، تولید شود موثر واقع گردد.

اخیرا به این نتیجه رسیده‌اند که حضور حلقه‌های آروماتیک در زنجیر جانبی آمینواسیدهایی که پپتید را می‌سازند، می‌تواند، به طور چشمگیری ترکیب مورد نظر را از هر دو جهت ساختاری و ترمودینامیکی، پایدار نماید. علت آن ایجاد برهمکنش‌های جدید دیگری است که به‌واسطه‌ی حلقه‌های آروماتیک ایجاد می‌شود. برهمکنش‌های هیدروفوب و برهمکنش‌های حلقه[۱۵]، از جمله این موارد هستند [۶].

تولید ساختارهای جدید به‌وسیله‌ی این برهمکنش‌ها می‌تواند منجر به ایجاد عملکردهای بیولوژیکی گوناگونی برای کمپلکس مورد نظر شود و کاربردهای خاصی به آن دهد.

همانطور که گفته‌شد، به دلیل وجود گروه‌های عاملی متنوع روی پپتیدها، می‌توان کمپلکس‌های متنوعی با صورتبندی‌های گوناگون سنتز کرد. بنابراین می‌توان گفت، پپتیدها، گزینه‌های مناسبی به منظور استفاده برای طراحی لیگاندهای فضاگزین به‌شمار می‌روند [۷]. آن‌ها به قدر کافی دارای انعطاف پذیری هستند که بتوان با تغییر شرایط واکنش، ساختار پپتید و حتی نوع فلز، کمپلکسی با ساختار خاص و مورد نظر را سنتز کرد [۸].

[۱۵] Ring Stacking

نکته‌ایی که باید به آن توجه کرد این است که اتصال یک یون فلزی به پپتید مورد نظر، می‌تواند روی تا شدن آن پپتید تاثیرگذار باشد و بنابراین ساختار مورد نظر را یا پایدار و یا ناپایدار سازد که این فرایند مجددا می‌تواند روی عملکرد بیولوژیکی ترکیب مورد نظر موثر باشد [۹].

۱-۲-۱ معرفی اولیگوپپتیدها

اولیگوپپتیدها ترکیباتی هستند که بین دو تا بیست آمینواسید دارند. دی‌پپتیدها، تری‌پپتیدها، تتراپپتیدها و غیره، همه مثالی از اولیگوپپتیدها هستند. این ترکیبات در فعالیت‌های زیستی گوناگونی مشارکت دارند [۱۰] که به طور خلاصه در جدول۱-۱ آورده شده‌است.

جدول ۱-۱ معرفی و کاربرد برخی اولیگوپپتیدها

ترکیب	کاربرد
N-استیل آسپارتیل گلوتامات	انتقال دهنده ی عصبی
β-اندورفین	انتقال دهنده ی عصبی
دی‌نورفین	نوروپپتید
انکفالین	نوروپپتید
گالانین	نوروپپتید
کلسی تونین	هورمون
آدرنوکورتیکوتروفیک	هورمون
α- لاتروکسین	توکسین عصبی
کانوتوکسین	توکسین عصبی
هیستاتین	آنتی بیوتیک
درماسپتین	آنتی بیوتیک
ملیتین	آنتی بیوتیک
باسیتراسین	آنتی بیوتیک

گرامیسیدین	آنتی بیوتیک
بلومایسین	آنتی بیوتیک
β-آمیلوئید	عامل آلزایمر

بعضی از ترکیباتی که در جدول ۱-۱ نام آن‌ها برده شده‌است، زمانی که به یون‌های فلزی خاصی متصل می‌شوند، می‌توانند فعالیت‌های دیگری نیز انجام دهند. به عنوان مثال ترکیب بلومایسین هنگام اتصال به فلز مس(II) و آهن(II)، می‌تواند به عنوان داروی ضدسرطان بکاررود [۱۱]،[۱۲].

باسیتراسین با فلز روی، بیشتر خاصیت ضدمیکروبی دارد و می‌تواند مانع تشکیل دیواره‌ی سلولی باکتری شود [۱۳].

۱-۲-۱ نقش پروتئین‌ها در جداسازی فلزات سنگین

فلزات سنگین، به‌وسیله‌ی پسماندهای صنعتی وارد محیط زیست می‌شوند [۱۴] و براساس میزان آلوده‌کنندگی و فرم شیمیایشان، برای انسان و محیط زیست خطرناک می‌باشند. فلزات سنگین به سه دلیل نسبت به آلاینده‌های آلی، خطرناک‌ترند: ۱. تخریب ناپذیری آن‌ها. ۲. وجود چرخه آلودگی تکرار پذیر ۳. تجمع در محیط [۱۵]. جداسازی و بازیافت فلزات سنگین، روش‌هایی هستند که به‌وسیله‌ی آن‌ها می‌توان مکان‌های آلوده را پاکسازی نمود [۱۶]. بدین منظور اغلب از تکنیک‌هایی همانند فیلتراسیون در رسوبدهی، برای جداسازی آن‌ها استفاده می‌شود [۱۵]. البته، اگرچه این تکنیک‌ها در جداسازی این فلزات از محیط، مفید هستند، اما قادر به کاهش سطح آلودگی، حداقل برای تعداد زیادی از فلزات سمی نمی‌باشند [۱۷]. بنابراین باید یک مرحله‌ی نهایی به صورت استخراج شیمیایی نیز وجود داشته باشد و شامل چندین فاکتور باشد: ۱. گزینش‌پذیری- بستر مورد نظر باید این قابلیت را داشته باشد تا فقط فلز آلاینده‌ی مورد نظر را جدا نماید. در غیر این صورت ممکن است سایت‌های