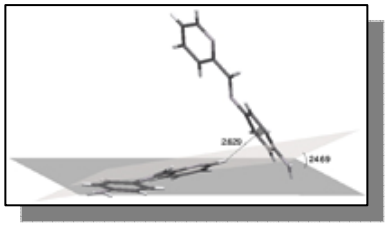
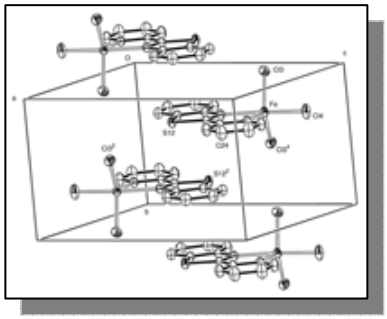
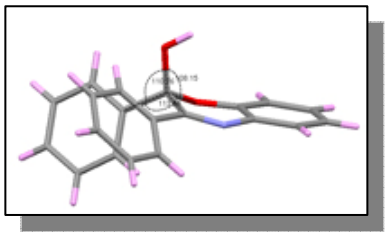
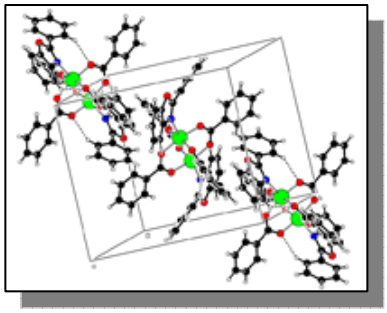
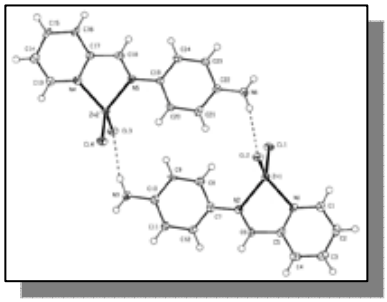
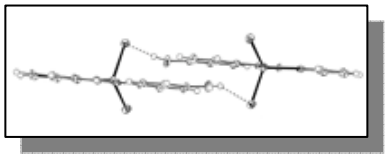
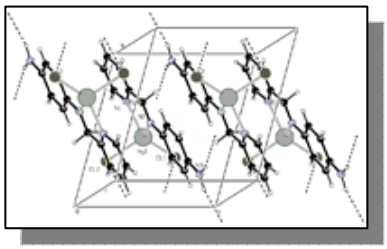








جلسه دفاع از پایان نامه دکتری تخصصی شیمی آلی

تهیه و تعیین ساختار

کمپلکس های فلزی بازهای شیف

مشابه سطح فعال آنزیم های اکسیژناز

با راهنمایی **دکتر جعفر عسکریان، دکتر کتایون مرجانی**

ارائه **محسن موسوی**

سه شنبه ۲۶ شهریور ساعت ۱۰/۵

دانشگاه تربیت معلم

دانشکده شیمی

رساله برای دریافت درجه دکتری تخصصی شیمی آلی

تهیه و تعیین ساختار کمپلکس های فلزی بازهای شیف

مشابه سطح فعال آنزیم های اکسیداز

استاد راهنما

دکتر جعفر عسکریان - دکتر کتایون مرجانی

نگارش

محسن موسوی

شهریور ۱۳۸۷

اول دفتر به نام ایزد دانا صانع و پروردگار حی و توانا

این رساله با راهنمایی های ارزنده، پیشنهادهای کارآمد، نظارت مستمر، پیگیری و پشتیبانی استاید گرانقدر، جناب آقای دکتر جعفر عسگریان و سرکار خانم دکتر کتایون مرجانی به انجام رسیده است. متن حاضر نتیجه دقت و موشکافی این بزرگواران در تصحیح رساله است که با پیشنهادهای سازنده داوران ارجمند، جناب آقای دکتر حسین اسکویی، جناب آقای دکتر مجید هروی، جناب آقای دکتر محمد علی بیگدلی و جناب آقای دکتر عزیزاله جیبی کامل شده است که جای تشکر و قدردانی دارد.

همچنین راهنمایی های ارزنده مشاور رساله، جناب آقای دکتر خواصی، و دوستانم، آقای جعفر عطار و آقای وحید امانی در سنتز کمپلکس ها و تعیین ساختار بلور، راه گشا بوده است. از همکاری صمیمانه آقای یونس عباسی و خانم فاطمه نازیان در فعالیت های آزمایشگاهی، و آقای امید ارازی در تنظیم مقالات بهره مند شده ام. سپاسگزار همراهی و همکاری همه بزرگواران هستم.

این یادداشت را با گرامی داشت یاد دوست و همکلاسی از دست رفته ام، **سعید جعفری** به پایان می برم.

سعدی از آنجا که فهم اوست سخن گفت و رنه مقام تو، وهم کی رسد آنجا

محسن موسوی، شهریور ۱۳۸۷

معرفی

موضوع این رساله، تهیه کمپلکس های فلزی ترکیب های آلی است که مشابه سطح فعال متالوآنزیم ها هستند. به این منظور سه دسته لیگاند از بازهای شیف سه دندانه و چهار دندانه انتخاب شد که فعالیت سنتزی مربوط به هر دسته، در فصل جداگانه ای تشریح شده است. این رساله از چهار فصل و یک پیوست تشکیل شده است. فصل اول تنها به بحث های تئوری می پردازد که مبنای طرح ریزی و اجرای رساله هستند. سه فصل بعدی به تشریح فعالیت هایی می پردازند که در قالب این رساله انجام شده است. هر یک از این سه فصل، به صورت مستقل تهیه شده و شامل بخش های معرفی، بحث و بررسی، گزارش روش های تجربی و مراجع هستند. در پایان نتیجه گیری کوتاهی از مشاهدات و داده های به دست آمده ارائه شده است.

بخش هایی از رساله به تشریح سنتز و تعیین ساختار ترکیب های هتروسیکلی می پردازد. این ترکیب ها که شامل یک مشتق بنزاکسازول در فصل دوم، سه مشتق بنزایمیدازول در فصل سوم، و سه مشتق بنزوتیازول در فصل چهارم هستند، در طراحی اولیه رساله قرار نداشتند و به طور غیر منتظره در واکنش ها به دست آمدند. در هر سه فصل تجربی به تعیین ساختار ترکیب های آلی و کمپلکس های به دست آمده توجه شده است. در این رساله هفت ساختار بلور، شامل دو ترکیب آلی و پنج کمپلکس گزارش شده است. جزئیات بیشتر به این شرح است:

- فصل اول با بررسی نقش و اهمیت آنزیم آغاز می شود و در ادامه به بررسی ساختار و مکانیسم سطح فعال آنزیم ها، و مدل های سنتزی که برای تقلید از سطح فعال آنزیم ها طراحی شده اند، می پردازد.
- در فصل دوم به سنتز لیگاندهای چهار دندانه، از تراکم α- دی کربونیل ها با آمینوفنل ها، آمینو تیوفنل، آمینو بنزوئیک اسید و استر آمینو بنزوات پرداخته شده است. در این فصل، تهیه و ساختار بلور یک همی کتال حلقوی و یک کمپلکس دوهسته ای مس(II)، برای نخستین بار گزارش شده است. در همین زمینه، تهیه یک ترکیب هتروسیکلی و یک هیدرازون شناخته شده نیز گزارش شده است.
- در فصل سوم، تهیه باز شیف پیریدینی 2P4A و پنج ایزومر آن گزارش شده است. در این مجموعه، گستره ای از لیگاندهای کی لیت کننده و پل ساز وجود دارند. کلیه ترکیب های آلی این فصل، از تراکم پیریدین کربالدهید ها با فنیلن دی آمین ها به دست آمده اند. 2P4A، 3P4A، 4P4A و 3P2A ترکیب های شناخته شده ای هستند اما گزارشی از سنتز 3P3A و 3P4A در دست نیست. تهیه سه ایزومر هتروسیکلی شناخته شده پیریدیل بنزایمیدازول، بخش دیگری از این فصل را تشکیل می دهد. این ترکیب ها با تجزیه عنصری، و طیف های Mass، IR، ^{1}H NMR و ^{13}C NMR شناسایی شده اند. همچنین، تهیه و تعیین ساختار بلور باز شیف pmbd گزارش شده است که گزارش دقیقی از سنتز و ویژگی های فیزیکی و طیفی آن وجود ندارد. تهیه و تعیین ساختار بلور کمپلکس های روی و جیوه pmbd نیز برای نخستین بار گزارش شده است. در ادامه فصل، کمپلکس های تازه ای از pmbd، 2P3A و 3P4A با کلریدها یا نیترات های روی، کادمیم، جیوه، مس، نقره، نیکل و کبالت، گزارش شده است که با تجزیه عنصری، اندازه گیری هدایت الکتریکی و طیف های IR، ^{1}H NMR و ^{13}C NMR شناسایی شده اند.
- برای فصل چهارم سنتز یک لیگاند سه دندانه و ایزومرهای آن، از تراکم پیریدین کربالدهید با اورتو آمینوفنل در نظر گرفته شده است. در این فصل، سنتز سه ایزومر هتروسیکلی شناخته شده پیریدیل بنزوتیازول گزارش

شده است که دارای فعالیت های بیولوژیکی و کاربردهای گسترده صنعتی هستند. تهیه و تعیین ساختار بلور کمپلکس های آهن(III) و مس(II) ، ۲-(۲-پیریدیل)بنزوتیازول (pbt) ، نیز برای نخستین بار گزارش شده است. در ادامه کمپلکس های تازه ای از pbt با کلریدها یا نیترات های منگنز، کبالت، آهن، نیکل، مس و نقره گزارش شده است که با تجزیه عنصری، اندازه گیری هدایت الکتریکی و طیف های IR ، ^{1}H NMR و ^{13}C NMR شناسایی شده اند.

- در پیوست رساله طیف های Mass ، IR ، ^{1}H NMR و ^{13}C NMR ارائه شده است.
- یافته های فصل دوم به صورت دو مقاله در مجله های تخصصی منتشر شده است (فصل دوم [۴۸، ۵۶]). یافته های فصل های سوم و چهارم نیز در قالب دو مقاله به مجله های تخصصی شیمی ارائه شده است.

چکیده

در تلاشی برای تهیه لیگاند چهار دندانه *N′،N*- بیس(۲-هیدروکسی فنیل)-۲,۱-دی فنیل اتان-۱،۲- دی ایمین، از تراکم بنزیل و اورتوآمینوفنل، همی کتال حلقوی ۲،۴- دی فنیل-۲ *H*-۱،۴- بنزاکسازین-۲- ال به دست آمد. تعیین ساختار با پراش پرتو X نشان داد که همی کتال با پیوند هیدروژنی به یک مولکول THF متصل شده است.

از واکنش همی کتال با نیترات مس(II)، کمپلکس دوهسته ای تتراکیس(*μ*-بنزواتو)بیس(۲-فنیل-۱،۳-بنزاکسازول)دی مس(II) به دست آمد. تعیین ساختار با پراش پرتو X نشان داد که یون های مس(II) در یک فضای کوئوردیناسیون هرم مربعی قرار گرفته اند. ساختار بلور این کمپلکس، با پیوندهای هیدروژنی C-H...O و برهم کنش های π...π، پایدار شده است.

در ادامه این بررسی، از تراکم بی استیل و اورتوآمینوفنل، ترکیب حلقوی *a*۵،*a*۱۱- دی متیل- *a*۵،*a*۶،۱۱،۱۲- تتراهیدرو-۵،۱۱- دی اکسا-۶،۱۲- دی آزانفتاسن به دست آمد. همچنین، از واکنش بنزیل با ۲،۴- دی نیتروفنیل هیدرازون، ترکیب ۲-[(۴،۲- دی نیتروفنیل)هیدرازونو]-۲،۱- دی فنیل اتان به دست آمد.

در بخش دیگری از رساله، تراکم پیریدین کربالدهید ها با فنیلن دی آمین ها مورد بررسی قرار گرفت. از تراکم ایزومر های پیریدین کربالدهید با اورتوفنیلن دی آمین، سه ایزومر پیریدیل بنزایمیدازول به دست آمدند. در حالی که از تراکم با متا و پارا فنیلن دی آمین ها، بازهای شیف *N′،N*-بیس(۲-پیریدیل متیلن)بنزن-۴،۱- دی آمین (2P4A)، *N′،N*-بیس(۳-پیریدیل متیلن)بنزن-۴،۱- دی آمین (3P4A)، *N′،N*-بیس(۴-پیریدیل متیلن)بنزن-۴،۱- دی آمین، *N′،N*-بیس(۲-پیریدیل متیلن)بنزن-۳،۱- دی آمین (2P3A)، *N′،N*-بیس(۳-پیریدیل متیلن)بنزن-۳،۱- دی آمین، *N′،N*-بیس(۴-پیریدیل متیلن)بنزن-۳،۱- دی آمین و *N*-(۲-پیریدیل متیلن)بنزن-۴،۱- دی آمین (pmbd)، به دست آمدند. ساختار pmbd با پراش پرتو X بررسی شد. ساختار این ترکیب در حالت جامد، با تشکیل پیوندهای هیدروژنی N-H...N و برهم کنش های C-H...π پایدار شده است. ساختار سایر فراورده ها با تجزیه عنصری و طیف های IR، Mass، ^{1}H NMR و ^{13}C NMR تعیین شد.

در ادامه رفتار ترکیب های 2P4A، pmbd، 2P3A و 3P4A در برابر یون های فلزی بررسی شد. از واکنش 2P4A با کلریدهای جیوه(II)، روی(II) و کادمیم(II)، به ترتیب کمپلکس های $[Hg(pmbd)Cl_2]$، $[Zn(pmbd)Cl_2]$ و $[Cd(pmbd)Cl_2]$ به دست آمدند. این نتیجه نشان دهنده آبکافت 2P4A به pmbd در حضور یون های فلزی است. ساختار دو کمپلکس اولی، با پراش پرتو X شد. در هر دو کمپلکس، یون فلز در فضای کوئوردیناسیون چهاروجهی نامنظم قرار دارد. ساختارهای بلور هر دو کمپلکس با پیوندهای هیدروژنی N-H...Cl و برهم کنش های π...π پایدار شده است.

همچنین از واکنش pmbd با نمک های فلزی، کمپلکس های $[Zn(pmbd)_2](NO_3)_2$، $[Cd(pmbd)_2](NO_3)_2$، $[Co(pmbd)_2(H_2O)(NO_3)](NO_3)$، $[Ni(pmbd)_2(H_2O)](NO_3)_2$، به دست آمدند و با طیف های IR، ^{1}H NMR و ^{13}C NMR، تجزیه عنصری و اندازه گیری رسانایی مولی روش های طیفی و تجزیه ای شناسایی شدند.

از واکنش 2P3A با نمک های فلزی نیز کمپلکس های $[Zn(2P3A)Cl_2]$، $[Cd(2P3A)Cl_2]$، $[Hg(2P3A)Cl_2]$، $[Co(2P3A)(H_2O)_3](NO_3)_2$، $[Cu(2P3A)(H_2O)_2](NO_3)_2$، $[Ag(2P3A)(NO_3)]$، به دست آمدند که ساختار همه آن ها با روش های طیفی و تجزیه ای مورد بررسی قرار گرفت.

از واکنش 3P4A با نمک های فلزی، کمپلکس های $[Zn(3P4A)(H_2O)Cl_2]$، $[Cd(3P4A)Cl_2]$، $[Hg(3P4A)Cl_2]$ ، $[Co(3P4A)_2(H_2O)Cl_2]$، $[Ni(3P4A)_2(H_2O)_2Cl_2]$ و $[Cu(3P4A)(H_2O)Cl_2]$ ، به دست آمدند و با روش های طیفی و تجزیه ای بررسی شدند.

در پایان، واکنش پیریدین کربالدهیدها با ۲-مرکاپتوآنیلین بررسی شد. در این واکنش ها سه ایزومر پیریدیل بنزوتیازول به دست آمدند. سپس رفتار کوئوردینه شوندگی ۲-(۲-پیریدیل)بنزوتیازول (pbt) بررسی شد. در این بخش کمپلکس های $[Fe(pbt)Cl_3]$ و $[Cu(pbt)(DMF)Cl_2]$ به دست آمدند و ساختار آن ها با پراش پرتو X تعیین شد. در هر دو کمپلکس یون های فلز در فضای کوئوردیناسیون دو هرمی مثلثی نامنظم قرار دارند. ساختار بلور کمپلکس مس با برهم کنش های $\pi...\pi$ پایدار شده است.

همچنین کمپلکس های $[Cu(pbt)Cl_2]$، $[Mn(pbt)(H_2O)Cl_2]$ ، $[Fe(pbt)(NO_3)_3$، $[Co(pbt)(H_2O)_3](NO_3)_2$، $[Ni(pbt)(H_2O)_3](NO_3)_2$، $[Cu(pbt)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$، $[Ag_3(pbt)_2(NO_3)](NO_3)_2$ و $[Cu_3(pbt)_2(H_2O)(OAc)_6]$ تهیه، و با روش های طیفی و تجزیه ای بررسی شدند.

کلید واژه ها

بنزایمیدازول، بنزوتیازول، پیریدیل- دی ایمین، کمپلکس دوهسته ای، همی کتال حلقوی

فهرست

فصل اول بررسی نقش و اهمیت کمپلکس های فلزی ترکیب های آلی ۱
۱-۱ شیمی کوئوردیناسیون در سیستم های زنده ۱
۱-۱-۱ نقش آنزیم در بیوسنتز و سنتز آلی ۲
۱-۱-۲ نقش کمپلکس های فلزی ترکیب های آلی در سیستم های زنده ۵
۱-۱-۳ یون های فلزی در سیستم های زنده ۶
۱-۱-۴ لیگاند در سیستم های زنده ۹
۱-۲ مدل سازی سطح فعال آنزیم ۱۰
۱-۲-۱ ساختار سطح فعال و مکانیسم پیشنهادی چند آنزیم ۱۰
۱-۲-۲ بازدارنده ها ۱۲
۱-۲-۳ آنزیم های مصنوعی ۱۳
۱-۲-۴ آنزیم های مدل ۱۴
۱-۲-۵ مدل های سنتزی تعدادی از متالوپروتئین ها ۱۶
۱-۳ فلز داروها ۱۸
۱-۳-۱ سوپراکسید دیسموتاز ۱۸
۱-۳-۲ انسولین ۲۰
۱-۳-۳ بلومایسین ۲۱
۱-۴ بررسی جامع تعدادی از متالوآنزیم های اکسایشی ۲۳
۱-۴-۱ متان منواکسیژناز ۲۳
۱-۴-۲ سیتوکروم C اکسیداز ۲۶
۱-۴-۳ کاتکول اکسیداز ۲۷
۱-۴-۴ گالاکتوز اکسیداز ۲۹
۱-۴-۵ الکل دهیدروژناز ۳۱
مراجع ۳۴
فصل دوم هیدروکسی فنیل دی ایمین ها و سیستم های مشابه ۳۵
۲-۱ معرفی ۳۵
۲-۱-۱ دی ایمین های مجاور ۳۵
۲-۱-۲ شیمی همی کتال ها و همی استال های حلقوی ۳۶
۲-۱-۳ شیمی بنزاکسازول ها ۳۸
۲-۲ بحث و بررسی ۳۹
۲-۲-۱ تهیه لیگاند ۳۹
۲-۲-۲ تغییرات ایجاد شده برای بهبود شرایط واکنش ۳۹
۲-۲-۳ تعیین ساختار BIHP ۴۵
۲-۲-۴ بلورشناسی BIHP ۴۸

۲-۲-۵ سنتز هیدرازون ۵۱
۲-۲-۶ واکنش BIHP با نمک های فلزی ۵۲
۲-۲-۷ طیف سنجی TBPB ۵۴
۲-۲-۸ بلورشناسی TBPB ۵۵
۲-۳ روش های تجربی ۵۹
۲-۳-۱ واکنش بنزیل با اورتوآمینو فنل ۵۹
۲-۳-۲ واکنش بی استیل با اورتوآمینو فنل ۶۰
۲-۳-۳ واکنش بنزیل و۴،۲- دی نیترو فنیل هیدرازین ۶۰
۲-۳-۴ واکنش BIHP و نیترات مس ۶۱
مراجع ۶۲
فصل سوم پیریدیل دی ایمین ها و بنزایمیدازول ها ۶۴
۳-۱ معرفی ۶۴
۳-۱-۱ 2P2A ۶۵
۳-۱-۲ تهیه bp ۶۷
۳-۱-۳ 2P4A ۶۷
۳-۱-۴ pmbd ۷۰
۳-۱-۵ 2P3A ۷۱
۳-۱-۶ bp3 و bp4 ..... ۷۲
۳-۱-۷ 3P4A ۷۳
۳-۱-۸ 4P4A ۷۴
۳-۲ بحث و بررسی ۷۵
۳-۲-۱ تهیه لیگاند ها ۷۵
۳-۲-۲ شناسایی لیگاندها ۷۶
۳-۲-۳ بلورشناسی pmbd ۸۱
۳-۲-۴ تهیه کمپلکس ها ۸۴
۳-۲-۴-۱ کمپلکس های 2P4A و pmbd ۸۴
۳-۲-۴-۲ طیف سنجی کمپلکس های pmbd ۸۵
۳-۴-۵ بلورشناسی $[Zn(pmbd)Cl_2]$ و $[Hg(pmbd)Cl_2]$ ۸۶
۳-۲-۶ سایر کمپلکس های pmbd ۹۱
۳-۲-۷ کمپلکس های 2P3A ۹۴
۳-۲-۸ کمپلکس های 3P4A ۹۸
۳-۳ روش های تجربی ۱۰۲
۳-۳-۱ روش عمومی تهیه لیگاندها ۱۰۲
۳-۳-۲ روش عمومی تهیه کمپلکس های pmbd ۱۰۴

۳-۳-۳ روش عمومی تهیه کمپلکس های 2P3A ۱۰۵
۳-۳-۴ روش عمومی تهیه کمپلکس های 3P4A ۱۰۷
مراجع ۱۰۹
فصل چهارم پیریدیل بنزوتیازول ها ۱۱۱
۴-۱ معرفی ۱۱۱
۴-۱-۱ باز شیف ۱۱۱
۴-۱-۲ بنزوتیازولین ۱۱۲
۴-۱-۳ بنزوتیازول ۱۱۳
۴-۱-۴ کمپلکس های ۲-(۲-پیریدیل) بنزوتیازول (pbt) ۱۱۷
۴-۲ بحث و بررسی ۱۲۰
۴-۲-۱ تهیه پیریدیل بنزوتیازول ها ۱۲۰
۴-۲-۲ تهیه کمپلکس های۲-(۲-پیریدیل) بنزوتیازول (pbt) ۱۲۱
۴-۲- ۲-۱ واکنش با نمک های کلرید ۱۲۲
۴-۲-۲-۲ بلور شناسی کمپلکس های آهن(III) و مس(II) ۱۲۵
۴-۲-۲-۳ واکنش با نمک های نیترات ۱۲۹
۴-۲-۲-۴ واکنش با استات مس ۱۳۲
۴-۳ روش های تجربی ۱۳۴
۴-۳-۱ روش عمومی تهیه پیریدیل بنزوتیازول ها ۱۳۴
۴-۳-۲ تهیه کمپلکس با نمک های کلرید ۱۳۵
۴-۳-۳ روش عمومی تهیه کمپلکس های pbt با نیترات فلزهای واسطه ۱۳۶
۴-۳-۴ واکنش pbt با استات مس ۱۳۷
مراجع ۱۳۸
نتیجه گیری ۱۴۰
پیشنهاد هایی برای ادامه پژوهش ۱۴۵
پیوست طیف ها ۱۴۶
علامت های حلال های متداول در طیف های NMR ۱۴۶
طیف های فصل دوم ۱۴۷
BIHP ۱۴۷
BADI ۱۵۰
بنزیل منوهیدرازون ۱۵۲
TBPB ۱۵۵
طیف های فصل سوم ۱۵۷
2P4A ۱۵۷
3P4A ۱۶۰

4P4A ۱۶۳
2P3A ۱۶۵
3P3A ۱۶۷
4P3A ۱۶۸
۲-(۲-پیریدیل)بنزایمیدازول (bp) ۱۶۹
۲-(۳-پیریدیل)بنزایمیدازول (bp3) ۱۷۱
۲-(۴-پیریدیل)بنزایمیدازول (bp4) ۱۷۳
Pmbd ۱۷۶
$[Zn(pmbd)Cl_2]$ ۱۷۸
$[Cd(pmbd)Cl_2]$ ۱۸۰
$[Hg(pmbd)Cl_2]$ ۱۸۲
$[Zn(pmbd)_2](NO_3)_2$ ۱۸۵
$[Cd(pmbd)_2](NO_3)_2$ ۱۸۶
$[Co(pmbd)_2(H_2O)](NO_3)_2$ ۱۸۸
$[Ni(pmbd)_2(H_2O)](NO_3)_2$ ۱۸۹
$[(2P3A)ZnCl_2]$ ۱۹۰
$[(2P3A)CdCl_2]$ ۱۹۲
$[(2P3A)Hg_2Cl_4]$ ۱۹۴
$[(2P3A)Ag]NO_3$ ۱۹۶
$[Co(2P3A)(H_2O)_3](NO_3)_2$ ۱۹۸
$[Cu(2P3A)(H_2O)_2](NO_3)_2$ ۱۹۹
$[Hg(3P4A)Cl_2]$ ۲۰۰
$[Cd(3P4A)Cl_2]$ ۲۰۲
$[Zn(3P4A)(H_2O)Cl_2]$ ۲۰۴
$[Co(3P4A)_2(H_2O)Cl_2]$ ۲۰۶
$[Ni(3P4A)_2(H_2O)_2Cl_2]$ ۲۰۷
$[Cu(3P4A)(H_2O)Cl_2]$ ۲۰۸
طیف های فصل چهارم ۲۰۹
Pbt ۲۰۹
۲-(۳-پیریدیل)بنزوتیازول ۲۱۱
۲-(۴-پیریدیل)بنزوتیازول ۲۱۴
$Cu(pbt)Cl_2$ ۲۱۶
$Cu(pbt)(DMF)Cl_2$ ۲۱۷

٢١٨ ..... $Fe(pbt)Cl_3$
٢١٩ ..... $Mn(pbt)(H_2O)Cl_2$
٢٢٠ ..... $[Fe(pbt)(NO_3)_3]$
٢٢١ ..... $[Co(pbt)(H_2O)_3](NO_3)_2$
٢٢٣ ..... $[Ni(pbt)(H_2O)_3](NO_3)_2$
٢٢٥ ..... $[Cu(pbt)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$
٢٢٦ ..... $[Ag_3(pbt)_2(NO_3)](NO_3)_2$
٢٢٨ ..... $[Cu_3(OAc)_6(pbt)_2(H_2O)]$

فهرست جدول ها

جدول ۲-۱ اطلاعات بلورشناسی و پیرایش ساختار BIHP ۴۸
جدول ۲-۲ گزیده طول و زاویه پیوندها در BIHP ۵۰
جدول ۲-۳ مشخصات پیوندهای هیدروژنی در BIHP ۵۰
جدول ۲-۴ مشخصات برهم کنشهای C-H...π در ساختار بلور BIHP ۵۱
جدول ۲-۵ اطلاعات بلورشناسی و پیرایش ساختار TBPB ۵۵
جدول ۲-۶ گزیده طول و زاویه پیوندها و ویژگی های برهم کنش π···π در TBPB ۵۶
جدول ۲-۷ مشخصات پیوندهای هیدروژنی غیر متعارف در TBPB ۵۷
جدول ۳-۱ واکنش پیریدین کربالدهیدها با فنیلن دی آمین ها ۷۶
جدول۳-۲ جذب های مهم طیف های IR فراورده های تراکم پیریدین کربالدئیدها و فنیلن دی آمین ها ۷۷
جدول ۳-۳ اطلاعات بلورشناسی و پیرایش ساختار pmbd ۸۲
جدول ۳-۴ گزیده طول و زاویه پیوندها در pmbd ۸۳
جدول ۳-۵ ویژگی های پیوندهای هیدروژنی و برهم کنش های C-H...π stacking در pmbd ۸۳
جدول ۳-۶ دامنه رسانایی الکتریکی محلول های میلی مولار کمپلکس ها ۸۷
جدول ۳-۷ اطلاعات بلورشناسی و پیرایش ساختار $[Zn(pmbd)Cl_2]$ و $[Hg(pmbd)Cl_2]$ ۸۷
جدول ۳-۸ گزیده طول و زاویه پیوندها در $[Zn(pmbd)Cl_2]$ و $[Hg(pmbd)Cl_2]$ ۸۸
جدول ۳-۹ مشخصات پیوندهای هیدروژنی در $[Zn(pmbd)Cl_2]$ ۸۹
جدول ۳-۱۰ مشخصات پیوندهای هیدروژنی در $[Hg(pmbd)Cl_2]$ ۹۰
جدول۳-۱۱ کمپلکس های pmbd ۹۲
جدول۳-۱۲ مقایسه جذب های مهم طیف IR کمپلکس های pmbd ۹۲
جدول۳-۱۳ کمپلکس های 2P3A ۹۴
جدول۳-۱۴ مقایسه جذب های مهم طیف IR کمپلکس های 2P3A ۹۵
جدول۳-۱۵ کمپلکس های 2P3A ۹۸
جدول۳-۱۶ مقایسه جذب های مهم طیف IR کمپلکس های 3P4A ۹۹
جدول۴-۱ مقایسه جذب های مهم طیف IR پیریدیل بنزوتیازول ها ۱۲۰
جدول۴-۲ کمپلکس های ۲-(۲-پیریدیل) بنزوتیازول(pbt) ۱۲۲
جدول۴-۳ مقایسه جذب های مهم طیف IR کمپلکس های pbt ۱۲۳
جدول۴-۴ اطلاعات بلورشناسی و پیرایش ساختار $[Cu(pbt)(dmf)Cl_2]$ و $[Fe(pbt)Cl_3]$ ۱۲۶
جدول ۴-۵ گزیده طول و زاویه پیوندها در $[Cu(pbt)(dmf)Cl_2]$ ۱۲۷
جدول۴-۶ گزیده طول و زاویه پیوندها در $[Fe(pbt)Cl_3]$ ۱۲۸

۱ بررسی نقش و اهمیت کمپلکس های فلزی ترکیب های آلی

سنتز و تعیین ساختار کمپلکس های فلزی ترکیب های آلی، محور اصلی فعالیت آزمایشگاهی این پایان نامه را تشکیل می دهند. از این رو فصل اول پایان نامه به بررسی جایگاه و اهمیت این ترکیب ها در زیست شناسی، پزشکی، داروسازی و سایر فعالیت های صنعتی می پردازد. بخش عمده این بحث روی معرفی شیمی کوئوردیناسیون سیستم های زنده، و فعالیت هایی که برای درک نحوه عمل این سیستم ها صورت گرفته، متمرکز شده است. در بخش اول ضمن بررسی کارکرد شیمی کوئوردیناسیون در سیستم های زنده، یون های فلزی و لیگاند های متداول در این سیستم ها معرفی شده اند. بخش دوم به بحث الگوبرداری از سیستم های زنده می پردازد. این بخش با معرفی سطح فعال برخی متالوآنزیم ها شروع می شود و در پی آن به بررسی فعالیت هایی که به منظور تقلید از ساختار و فعالیت این ترکیب ها انجام گرفته است، پرداخته می شود. در بخش سوم اهمیت دارویی کمپلکس های فلزی ترکیب های آلی بررسی می شود. بخش پایانی به معرفی چند آنزیم اکسیداز و مقلدهای سنتزی آنها اختصاص دارد.

۱-۱ شیمی کوئوردیناسیون در سیستم های زنده

شیمی معدنی زیستی[1] دانشی است که در مقیاس مولکولی به بررسی ساختار، برهم کنش ها و واکنش های ترکیب های مهم بیولوژیکی، و کاربرد این اطلاعات در پزشکی، زیست شناسی، علوم زیست محیطی و کاتالیزگر ها می پردازد. این دانش با بیوشیمی در ارتباط است زیرا می کوشد ساختار و فیزیولوژی موجودات زنده را در مقیاس کوچک تر توصیف کند. با شیمی آلی مرتبط است زیرا برای سنتز و درک رفتار مولکول هایی با اندازه بزرگ تر و پیچیدگی های بیشتر تلاش می کند. مهم ترین زمینه های پژوهشی این حوزه عبارتند از:

- تعیین ساختار پروتئین ها و محیط کوئوردیناسیونی فلز در متالوپروتئین ها، نوکلئیک اسیدها و غشا های سلولی
- تعیین مسیرهای بیوسنتزی و مکانیسم واکنش هایی که در یک مرکز فلزی در آنزیم روی می دهند
- کاتالیز آنزیمی واکنش ها، طراحی و تهیه همانندهای سنتزی برای مکان های فعال متالوپروتئین ها و بررسی ساختار، طیف سنجی و واکنش های کاتالیزوری آنها
- سنتز و درک مکانیسم عمل داروهای محتوی فلز در پیشگیری یا درمان بیماری ها
- انتقال یون ها و ترکیب های فلزی به داخل و خارج سیستم های زنده [۱]

---

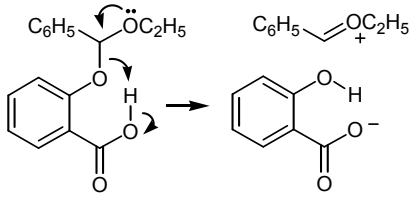
[1] Bioinorganic Chemistry

۱-۱-۱ نقش آنزیم در بیوسنتز و سنتز آلی

آنزیم ها پروتئین هایی هستند که تقریبا هر واکنش شیمیایی را که در سیستم های زنده روی می دهد، کاتالیز می کنند. واکنش های کاتالیز شده با آنزیم، $۱۰^{۶}$ تا $۱۰^{۱۲}$ بار سریعتر از واکنش های مشابه بدون آنزیم هستند. آنزیم ها این کار را در شرایطی انجام می دهند که بیشتر واکنش های بیولوژیکی در دمای صفر تا $۳۸^{\circ}C$ و در pH اساسا خنثی روی می دهند. بعضی آنزیم ها نه تنها واکنش هایی را که در سیستم زنده بر عهده آنهاست، بلکه تبدیل های گزینشی سوبستراهای غیر طبیعی را نیز کاتالیز می کنند. تبدیل نشاسته غلات به شربت غنی از فروکتوز، تعویض آمیدی[۲] انسولین خوک به انسولین نوع انسانی و تفکیک سینتیکی گلیسردیول کایرال، نمونه هایی از واکنش های کاتالیز شده با آنزیم هستند که در مقیاس صنعتی اجرا شده اند [۲].

کاهش سد آنتروپی آنزیم ها بخشی از نقش کاتالیزگری خود را از راه غلبه بر سد آنتروپی نامساعد کنار هم آوردن دو جزء و تشکیل یک جزء واحد، انجام می دهند. آنزیم ها از برهم کنش های غیر کووالانسی (یونی، دوقطبی-دوقطبی، پیوند هیدروژنی و آب دوستی) برای نگه داشتن دو واکنش دهنده در کنار یکدیگر، و در جهت مناسب برای انجام واکنش استفاده می کنند تا واکنش به صورت درون مولکولی انجام شود. در این شرایط اگرچه واکنش بین مولکولی است اما آنتروپی آن مشابه واکنش های درون مولکولی است زیرا واکنش درون یک کمپلکس مولکولی اتفاق می افتد.

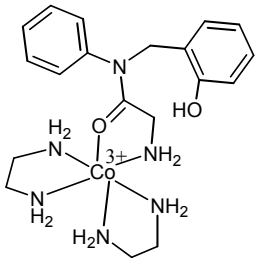
انتقال پروتون نقش دیگر آنزیم ها تسهیل انتقال پروتون است. بسیاری از واکنش های کاتالیز شده با آنزیم ها، مانند تشکیل و آبکافت استرها و آمیدها، نیازمند کاتالیزگر بازی برای گرفتن پروتون از هسته دوست، یا کاتالیزگر اسیدی برای پروتون دار شدن یک الکترون دوست هستند. در حالی که آنزیم در یک محیط آبی عمل می کند که اساسا خنثی است. آنزیم ها از گروههای عاملی زنجیر های جانبی برای گرفتن یا دادن پروتون استفاده می کنند. آنها با سوبسترای آنزیم برهم کنش دارند. به گونه ای که انتقال پروتون هم زمان با شکستن پیوند بین سایر اتم ها روی می دهد. به این ترتیب نیازی به برهم زدن تعادل غلظت یون های هیدرونیم و هیدروکسید نیست. شکل ۱-۱، نمونه واکنشی را نشان می دهد که در آن،کاتالیز شدن با اسید درون مولکولی موجب می شود واکنش $۱۰^{۷}$ بار سریعتر از آبکافت استال های مشابه انجام شود.



شکل ۱-۱ کاتالیز شدن درون مولکولی با اسید عمومی

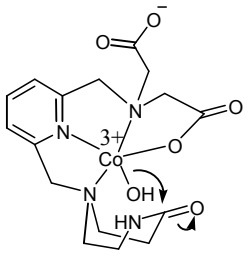
[2] Transamidation

آنزیم هایون های فلزی را از راه کوئوردینه شدن به گروه های تایول سیستئین یا ایمیدازول هسیتیدین متصل می کنند. این یون های فلزی واکنش ها را به عنوان اسید لوئیس یا منبع یون هیدروکسید هسته دوست کاتالیز می کنند. در جایگاه اسید لوئیس، یون های فلزی مولکول های سوبسترا را کوئوردینه می کنند، آنها را الکترون دوست تر و برای پروتون پذیری مهیا می کنند. کمپلکس شکل ۱-۲، مدلی برای سطح فعال آنزیم کربوکسی پپتیداز A است که در آن کوئوردینه شدن گروه کربونیل آمید به کاتیون کبالت(III)، آمید را مستعد آبکافت می کند.



شکل ۱-۲ کمپلکس مدل آنزیم کربوکسی پپتیداز

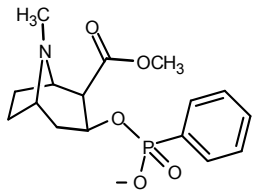
همچنین یون های فلزی می توانند مولکول آب را به محل کوئوردیناسیون خالی خود وصل کنند. آب متصل شده به فلز اسیدی تر است. از این رو آسان تر تفکیک می شود و یون هیدروکسید تشکیل می دهد. یون هیدروکسید متصل به فلز، بسیار هسته دوست تر از یون هیدروکسید آزاد است. در این حالت یون فلز در سطح فعال آنزیم، به طور موضعی غلظت یون هیدروکسید را افزایش می دهد. در شکل ۱-۳، یون هیدروکسید متصل به کبالت(III) به گروه آمید حمله می کند و به این ترتیب آبکافت $۱۰^{۸}$ مرتبه سریع تر از آنچه در غیاب کاتالیزگرممکن بود، اتفاق می افتد [۲].



شکل ۱-۳ آبکافت آمید بوسیله یون هیدروکسید کوئوردینه شده

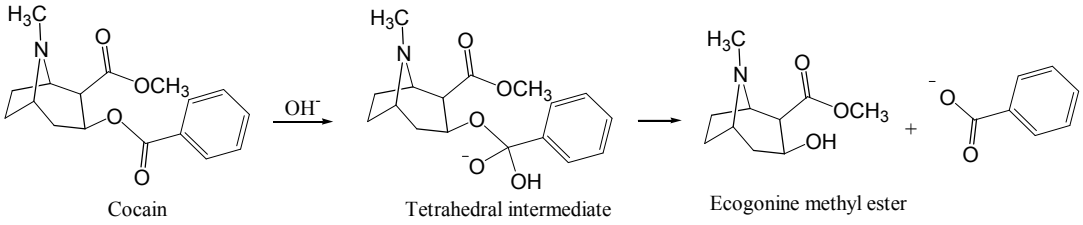
پایدار کردن حالت گذار نقش دیگر آنزیم، پایدارتر کردن حالت گذار واکنش است. ساختار حالت گذار از نظر شکل، طول پیوندها و میزان جدایی بار، اغلب متفاوت از حالت پایه واکنش دهنده ها است. در واکنش هایی که در محلول روی می دهند، حالت گذار کمتر از میزان بهینه حلال پوشی می شود زیرا طول عمر حالت گذار بسیار کم است ($۱۰^{-۱۳}$ ثانیه). مولکول های حلال نمی توانند با سرعت کافی دوباره سازمان دهی شوند و خود را با شکل، اندازه و ممان دوقطبی حالت گذار تطبیق دهند. آنزیم، برای حالت گذار همانند

لایه های حلال پوشی از قبل سازماندهی شده عمل می کند. اگر سطح فعال یک آنزیم، شکل و آرایش صحیح گروه های عاملی مورد نیاز برای متصل کردن حالت گذار را داشته باشد، انرژی حالت گذار را نسبت به واکنش دهنده ها پایین می آورد. زیرا برهم کنش آنزیم با واکنش دهنده ها به همان خوبی برهم کنش با حالت گذار نخواهد بود. با کاهش سد انرژی بین واکنشگر ها و حالت گذار، واکنش سریع تر به پیش می رود.
آزمایش های انجام شده با آنتی بادی های تک سلولی[3] نشان داده است که کاتالیز شدن واکنش، از راه اتصال گزینشی حالت گذار انجام می شود. آنتی بادی ها پروتئین هایی هستند که به مولکول های کوچک متصل می شوند اما معمولا بر خلاف آنزیم ها رفتار کاتالیزگری نشان نمی دهند. بهر حال اگر آنتی بادی برای مولکول ویژه ای تولید شود که ساختار آن شبیه حالت گذار واکنش دیگری باشد، آنتی بادی می تواند واکنش اخیر را کاتالیز کند. به عنوان مثال، آنتی بادی که برای استر فسفات (شکل ۱-۴) تولید شده، می تواند سرعت آبکافت کوکائین به اکوگونین متیل استر را ۵۴۰ بار افزایش دهد.



شکل ۱-٤ استر فسفات

این استر فسفات در جریان آبکافت استر کربوکسیلیک کوکائین به حالت گذاری شبیه است که منجر به واسطه چهار وجهی، می شود. به این ترتیب آنتی بادی که به استر فسفات محکم متصل می شود، می تواند به حالت گذار آبکافت کوکائین هم محکم متصل شود (شکل ۱-۵).



شکل ۱-۵ هیدرولیز کوکائین

این مثال نشان می دهد که با انتخاب مقلد مناسب حالت گذار می توان کاتالیزگر زیستی اختصاصی تهیه کرد. برخی از این کاتالیزگرها ممکن است اهمیت درمانی پیدا کنند. به عنوان مثال، اکوگونین متیل استر (شکل ۱-۸) اثرهای دارویی کوکائین را ندارد. بنابراین آنتی بادی ویژه ای که آبکافت کوکائین را کاتالیز می کند می تواند به ایجاد مصونیت در افرادی که سعی دارند بر اعتیاد به کوکائین غلبه کنند، کمک کند [۲].

[3] Monoclonal antibodies

۱-۱-۲ نقش کمپلکس های فلزی ترکیب های آلی در سیستم های زنده

در فرایند تکامل، موجودات زنده واکنش پذیری فلزهای واسطه را برای کاتالیز کردن کنترل شده واکنش ها به کار گرفته اند. در حدود یک سوم پروتئین های شناخته شده، حاوی کوفاکتورهای فلزی هستند. بیشتر این کوفاکتورها متالوآنزیم های ضروری هستند. با وجود نقش حیاتی متالوپروتئین ها در فرایندهای حیاتی مانند تنفس سلولی، در باره مکانیسم مولکولی بیوسنتز و ساختار متالوپروتئین ها اطلاعات محدودی در اختیار داریم [۳]. درک مبنای مولکولی رویدادهایی که کاتالیز کردن این سیستم ها را به پیش می برد برای استنتاج مکانیسم واکنش ضروری است. آنزیم شناسی کلاسیک و بیولوژی ساختاری چشم اندازی به مکانیسم واکنش بسیاری از متالوآنزیم ها گشوده اند. بااین حال اطلاعات ساختاری کمی در مورد واسطه های درگیر در فرایند کاتالیز شدن آنزیمی وجود دارد [۴].

آنزیم های فلزی فلزها نقش مهمی در فعالیت بیش از یک سوم آنزیم های شناخته شده دارند. فلزها اجزای ضروری برای همه موجودات زنده هستند زیرا در بسیاری از فرایندهای کلیدی فیزیولوژیکی دخالت دارند. در این فرایندها، معمولا یون فلز به وسیله یک پروتئین کوئوردینه شده است از این رو متالوپروتئین نامیده می شود. تخمین زده می شود که بیش از ۵۰٪ پروتئین ها متالوپروتئین باشند.آمینواسیدهای سازنده پپتیدها، دارای گروه های جانبی هستند که می توانند با اتم های فلزی پیوندهای کووالانسی-کوئوردینانسی تشکیل دهند. این نوع پیوندها بر صورت بندی آنزیم اثر می گذارند اما نقش عمده فلزها شرکت در انتقال الکترون است. مهمترین بخش متالوپروتئین، سطح فعال آنست که تعیین کننده عمل این ترکیب ها است. به ویژه محیط لیگاند در اطراف یون فلز اهمیت زیادی دارد. فعالیت فلز در محل کاتالیزگری وابسته به ویژگی های ذاتی خود فلز و تاثیر لیگاند های کوئوردینه شونده در کنترل واکنش است. متالوپروتئین ها نقش های متعددی در سیستم های بیولوژیکی به عهده دارند. از جمله برخی از آنها در فرایندهای نگهداری یا انتقال دخالت دارند و گروه مهم دیگری که متالوآنزیم نامیده می شوند واکنش های بیولوژیکی متفاوتی را کاتالیز می کنند. هموگلوبین ها، سیتوکروم ها، الکل دهیدروژناز، فردوکسین و سیتوکروم اکسیداز، نمونه هایی از متالوآنزیم ها هستند.

آنزیمهای اکسیداز آنزیمهای اکسایشی را می توان به دو دسته تقسیم کرد: اکسیدازها که از راه انتقال الکترون، توام با اکسایش O_2 به آب عمل می کنند، و اکسیژنازها که واکنش O_2 با سوبستراهای آلی و معدنی را کاتالیز می کنند. دسته دوم را می توان به دو زیرگروه منواکسیژنازها و دی اکسیژنازها تقسیم کرد. دی اکسیژنازها، هر دو اتم اکسیژن مولکول دی اکسیژن را به سوبسترا منتقل می کنند. در حالی که منواکسیژنازها تنها یک اتم اکسیژن را به سوبسترا منتقل می کنند و اتم اکسیژن دیگر را به کمک کوفاکتور NAD(P)H به آب تبدیل می کنند. منواکسیژنازها قادرند هیدروکسیل دار شدن آروماتیک ها و اکسایش گزینشی آلکان های کوچک و اپوکسایش اولفین ها با اکسیژن مولکولی را کاتالیز کنند. این واکنش ها بسیار مورد توجه صنایع شیمیایی هستند اما با وجود کوشش های گسترده برای پیدا کردن سیستم های کاتالیزگری موثر، هنوز این گونه تبدیل ها محقق نشده اند [۵]. نوع دیگری از طبقه بندی را می توان بر اساس لیگاندهای متصل شده به یون فلز

انجام داد. موجودات عالی[۴] معمولا از یک گروه پروستتیک[۵] هم[۶] استفاده می کنند. بر این اساس آنزیم ها به دو گروه دارای هم و بدون هم تقسیم می شوند.این تقسیم بندی برای سیستم های مدل هم به کار می رود. پروتئین های هِم دارای گروه پروستتیک آهن-پروتوپورفیرین هستند. هموگلوبین که اکسیژن را در خون پستانداران انتقال می دهد و سیتوکروم C اکسیداز که یک آنزیم انتهایی در زنجیره تنفسی است و کاهش اکسیژن مولکولی به آب را کاتالیز می کند، از این دسته هستند. پروتئین های هِم، افزون بر وظایف بسیاری که در متابولیسم O_2 بر عهده دارند، در انتقال های الکترونی نیز مشارکت می کنند [۶].

آنزیم های نیتروژناز نیتروژن مولکولی منبع اولیه نیتروژن در موجودات زنده است، اما تنها موجودات زنده کمی قادر به استفاده از این منبع سرشار نیتروژن هستند. تثبیت نیتروژن به فرایندی گفته می شود که در آن N_2 وارد سیستمهای بیولوژیکی می شود. تثبیت نیتروژن به وسیله آنزیمهای نیتروژناز انجام می گیرد که در سطح فعال خود دارای یک خوشه فلز-گوگرد هستند. تعیین ساختار بلور یکی از این کوفاکتورهای آنزیم نیتروژناز به وسیله پراش پرتو X، امیدهایی را به یافتن مکانیسم عمل آنزیم، در تبدیل N_2 به آمونیاک، برانگیخت. نخستین گام در این زمینه، بررسی شیمی کوئوردیناسیون N_2 به فلزهای واسطه است. از زمان کشف اولین کمپلکس دی نیتروژن، $[(H_3N)_5Ru(N_2)]^{2+}$ ، در سال ۱۹۶۵، شیمی کوئوردیناسیون این مولکول ساده رشد زیادی کرده است و ترکیب های دی نیتروژن اغلب عنصرهای واسطه تهیه شده اند. گام بعدی گسترش واکنش پذیری N_2 کوردینه شده و یافتن فرایندهای کاتالیزگری جدید برای تثبیت دی نیتروژن است [۷].

۱-۱-۳ یون های فلزی در سیستم های زنده

۱۱ عنصر هیدروژن، کربن، نیتروژن، اکسیژن، سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، گوگرد، فسفر و کلر در همه گیاهان و جانوران شناخته شده وجود دارند. افزون بر این، ده عنصر دیگر برای زندگی بیشتر موجودات زنده مورد نیاز است و هشت تای دیگر تنها موردنیاز بعضی گونه ها هستند. این هجده عنصر شامل وانادیم، کروم، منگنز، آهن، کبالت، نیکل، مس، روی، مولیبدن، تنگستن، بور، سیلیسیم، سلنیم، فلوئور، ید، آرسنیک، برم و قلع هستند [۸]. یون های فلزی در رشد و متابولیسم موجودات زنده نقش اساسی دارند. با اینکه می دانیم بسیاری از عنصرهای جدول تناوبی برای زندگی ضروری یا مفید هستند اما در باره نقش مولکولی این عنصرها زیاد نمی دانیم. بسیاری از عنصرهای غیر ضروری نیز به صورت آلوده کننده های سمی یا داروهای درمان بیماری های خاص بر کیفیت زندگی تاثیر دارند اما در باره جزئیات عمل آنها در مقیاس مولکولی کمتر اطلاع داریم.

در سیستم های زنده فلزها به صورت کوئوردینه شده به بسیاری از مولکول های زیستی مانند پروتئین ها، اسیدهای نوکلئیک، هیدرات های کربن، چربی ها و بافت های محکم (استخوان و دندان) یافت می شوند.

---

[4] Higher organism
[5] Prosthetic
[6] Heme

واکنش ها به وسیله اجزای فلزی کاتالیز می شوند. سوبستراها به وسیله برهم کنش با یون های فلزی ویژه، جهت دار، قطبی و فعال می شوند. فلزهای سمی را می توان از راه کمپلکس شدن با لیگاندهای کی لیت کننده طبیعی یا سنتزی خارج کرد. این فلزها ممکن است جای یون های فلزی غیر سمی را در متالوپروتئین ها بگیرند یا به لیگاندهایی مانند اسیدهای نوکلئیک و گروههای جانبی پروتئین ها متصل شوند و واکنش پذیری آنها را تغییر دهند یا صورت بندی معینی را تثبیت کنند. ترکیب های فلزی ممکن است به منظور قرار دادن فلز یا لیگاند یا هر دو در موضع خاص، به صورت داروهایی به سیستم زنده افزوده شوند. در این ارتباط می توان از رادیو داروها نام برد [۱].

یون های فلزی به کار رفته در سطح فعال کاتالیزگرهای زیستی، شامل فلزهایی هستند که در طبیعت فراوان ترند و عمدتا در ردیف اول فلزهای واسطه قرار می گیرند، مانند V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W. برعکس، در صنعت و فراورده های مصنوعی بیشتر از فلزهای فعال تر ردیف های دوم و سوم فلزات واسطه استفاده می شود که در طبیعت نایاب ترند. به عنوان مثال، طبیعت نیکل را برای سطح فعال هیدروژنازها به کار می برد اما در آزمایشگاه، هیدروژن دار شدن کاتالیزوری با پلاتین یا پالادیم انجام می گیرد. یک کمپلکس ۱۸ الکترونی دارای آرایش گازهای بی اثر است و ابتدا باید تفکیک شود تا کوئوردیناسیون غیراشباع مورد نیاز برای واکنش پذیری را به دست آورد. مسیرهای مکانیسمی کاتالیزگرهای آلی فلزی، عموما شامل کمپلکس های ۱۶ و ۱۸ الکترونی هستند [۱].

آهن به دلیل ویژگی های لوئیس اسیدی و اکسایشی-کاهشی آهن، پروتئین های آهن دار واکنش های گوناگونی را کاتالیز می کنند. این فلز در ذخیره سازی وانتقال اکسیژن به وسیله پروتئین های هِم مشارکت دارد. دادوستد دی اکسیژن و انتقال آن به ماهیچه ها، عملی است که تقریبا به طور انحصاری به وسیله پروتئین های آهن دار انجام می شود. هموگلوبین، میوگلوبین و همی ریترین، نمونه هایی از این متالوپروتئین ها هستند همی ریترین در برخی بی مهرگان دریایی یافت می شود. از سوی دیگر، یون های آهن در فرایندهای انتقال الکترون به وسیله فردوکسین[۷] و رابرودوکسین[۸] های گوگرد دار دخالت دارند. بسیاری از پروتئین ها برای ایفای نقش خود به الکترون نیاز دارند. این پروتئین ها به وسیله مرکزهای انتقال الکترون مانند خوشه های آهن-گوگرد و سیتوکروم ها که در سطح فعال خود دارای واحدهای آهن پورفیرین هستند، تغذیه می شوند. متالوپروتئین های آهن دار، بدون هِم و بدون گوگرد ، سطح های فعال تک هسته ای و چند هسته ای دارند. سطح های فعال دوهسته ای برای انتقال اکسیژن در بی مهرگان دریایی[۹] و بیوسنتز و آبکافت استر های فسفات ضروری هستند. مهمترین عمل کاتالیزگری اتمهای آهن در طبیعت، واسطه گری تبدیل های اکسایشی-کاهشی است. بسیاری از متالوآنزیم های آهن دار، واکنش هایی را کاتالیز می کنند که شامل اکسایش یا کاهش یک سوبسترا است. اکسیژنازهایی مانند متان منواکسیژناز که در مراحل کلیدی اکسایش بیولوژیکی

---

[7] Ferredoxin
[8] Rubredoxin
[9] Invertebrate phyla