

حسبنا الله ونعم الوكيل



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران مرکزی

دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc)

گرایش: شیمی معدنی

عنوان:

سنتر و تعیین ساختار مشتقات آنتراکینون با فلزات گروه واسطه

استاد راهنما:

دکتر جواد موتمنی طباطبایی

استاد مشاور:

دکتر افسانه امیری

پژوهشگر:

مهسا گلشاهیان

بهار ۱۳۹۲

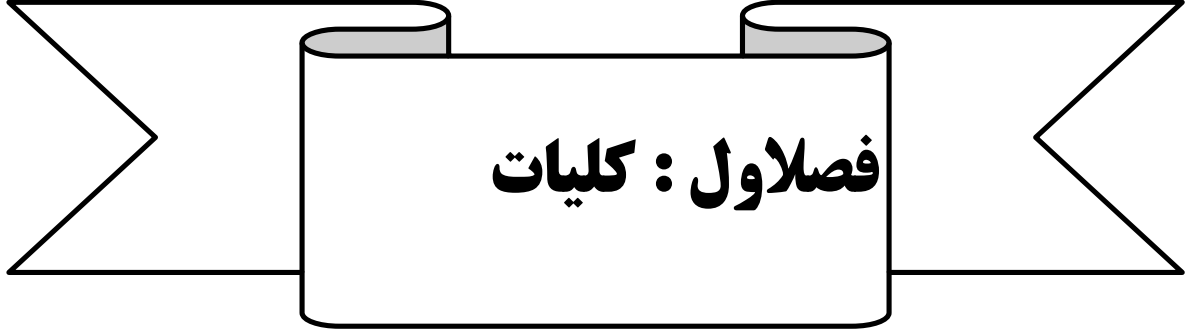
تقدیر و سپاس:

اینک بر خود لازم می دانم سپاس خود را تقدیم برارم به همه ی اساتید و یارانی که در راه رشد و تعالی اینجانب باری بر دوش کشیده اند. در آغاز صمیمانه ترین سپاس و تشکرهایم را به استاد راهنمای بزرگوام جناب آقای دکتر جواد موتمنی طباطبایی تقدیم می دارم، چرا که بدون صبر و حوصله، دلسوزیهای بیدریغ و راهنماییهای سودمند ایشان، انجام این پروژه غیر ممکن می نمود.

از استاد مشاور عزیزم سرکار خانم دکتر افسانه امیری که در زمینه علمی، انجام این پروژه و همچنین مراحل مختلف، مشوق و راهنمای بنده بوده اند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

چکیده

باتوجه به کاربرد گسترده کمپلکسهای مسو کبالت
همچنین استخلافهای آنتراکینونهای نهادر صنعت رنگ و دارو سازی انجام گرفت. در این پروژهنمکسولفاتمس (II) را در حلال متانولولیکاند ساخته از ماده اولیه ۸-
امینو آنتراکینون را در حلال اتانول حل کرده و هر دو را با هم مخلوط کرده و به مدت ۲
ساعت در آبرفلاکس کردیم. پس از ۲ روز که کمپلکس را در حلال پیریدین آنرا صاف کردیم. بلورهای نارنجی دیده شد. نمک کلرید
کبالت (II) را در حلال اتانول و لیگاند ساخته شده از ماده اولیه ۸-امینو آنتراکینون را در حلال اتانول
حل کرده و هر دو را با هم مخلوط کرده و به مدت ۲ ساعت در آبرفلاکس کردیم. پس از ۲ روز که کمپلکس را در حلال
پیریدین، آنرا صاف کردیم. بلورهای آبی تیره دیده شد. ساختار هر دو کمپلکس توسط طیفهای UV-VIS, FT-IR شناسایی شد.



بخش اول :

۱-۱-۱ مس

مس با عدد اتمی ۲۹، عدد جرمی ۶۳/۵۴۶ و آرایش الکترونی $3d^{10} 4s^1 [Ar]$ در گروه اول فلزات واسطه جای داشته و با طلا و نقره هم گروه می باشد. مس دارای یک الکترون منفرد در لایه خارجی s بعد از لایه پر 3d می باشد، ولی نمی توان آن را در گروه (I) طبقه بندی کرد، چون به استثنای تشابه استیوکیومتری در حالت اکسیداسیون +I، وجه اشتراک کمی با فلزات قلیایی دارد. در مس چون الکترون های لایه d هم در پیوند فلزی دخالت دارند، گرمای تصعید و ذوب آن نیز از فلزات قلیایی خیلی بیشتر است.

فلز مس عمدتاً از سنگ معدنهای سولفیدی که شامل آن می باشد، تولید می شود. این سنگ معدن ها دارای ابعاد نسبتاً کمی هستند (حدود ۰/۵٪ مس)، و استخراج آن نیازمند روشهای اقتصادی می باشد. فلزی قرمز رنگ، نرم و قابل مفتول شدن است و بعد از نقره دومین فلزی است که هدایت الکتریکی و حرارتی آن زیاد است. به همین خاطر استفاده اصلی این فلز به عنوان انتقال الکتریسیته می باشد.

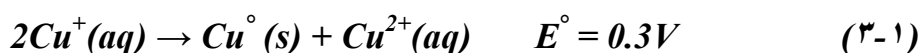
۱-۱-۱-۱ کمپلکس های مس با اعداد اکسایش مختلف

مسمی تواند بهر احتیاج حالت اکسایش +۱، +۲، +۳ برسد اما رسیدن به حالت اکسایش بالاتر بر ایزل های این گروه دشوار می باشد. چون لایه $3d^{10}$ مانند یک لایه گاز نادر، هسته را حفظ نمی کند، بر داشتن الکترون $4s^1$ مس به آنرژ بیشتر از بر داشتن الکترون نیک فلز قلیایی نیاز دارد. همچنین بر عکس فلز های قلیایی، پتانسیل یونیزاسیون و مینوسومینالکترون و نبرایمسخی کمتر است و به همین دلیل، مسمی تواند حالت های اکسایش II و III و به ندرت IV علاوه بر (I) داشته باشد. حالت اکسایش +۳ با آرایش الکترونی $[Ar] 3d^8$ برای مس کمتر مورد توجه می باشد زیرا به راحتی کاهش می یابد. کمپلکس پارامغناطیس K_3CuF_6 تنها کمپلکس پراسپیناز سری کمپلکس های Cu(III) می باشد. باقی کمپلکس های این دسته همانند آنچه که بر اکتاینونهای مثل Ni^{2+}

انتظار داریم، کم-اسپین، دیامغناطیس، عمدتاً مربع مسطحی باشند.

۱-۱-۲. کمپلکس های مس (I)

ترکیبات مس یک ظرفیتی دیامگنتیک هستند و جز در مواردی که رنگ آنیون یا نوارهای انتقال بار بوجود می آید بی رنگ می باشد. یون $Cu(I)$ در محلول آبی بسیار ناپایدار است و به صورت زیر تسهیم نامتناسب انجام داده و به یون مس (II) و فلز مس تبدیل می شود (۱-۱) تا (۳-۱)



این معادله ها نشان می دهد که در در $25^{\circ}C$ ثابت تعادل $K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2}$ بزرگ بوده و برابر با $10^5 \times (5/4)$ می باشد.

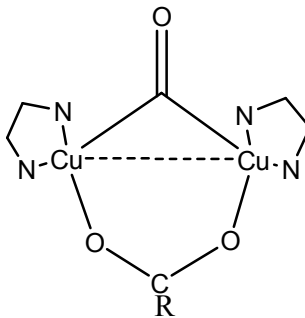
پایداری نسبی $Cu(I)$ و $Cu(II)$ در محلول مایه قویاً به ماهیت آنیون ها یا سایر لیگاندهای موجود بستگی دارد و این پایداری نسبی، به طور قابل ملاحظه ای با نوع حلال یا ماهیت اتم های مجاور در یک بلور تغییر می کند.

یون مس (II) توسط آنیون های کاهنده مانند یدید یا سیانید به کمپلکس هایی با یون مس (I) تبدیل می شوند. به هنگام احیای Cu^{2+} توسط آنیون های مذکور، ابتدا رسوبات Cu_2I_2 و $CuCN$ تشکیل می شود افزودن $bipy$ به همراه مقادیر اضافی I^- یا CN^- باعث می شود عمل کاهش متوقف شده و کمپلکس $[Cu(bipy)_2X]^+$ تشکیل شود. این مثال نشان می دهد که کمپلکس هایی با یون مس (I) را می توان با تولید ترکیب هایی با حلالیت بسیار پایین یا توسط کمپلکس دادن با لیگاندهای پذیرنده - π پایدار نمود. شیمی فضایی متداول آن چهار وجهی می باشد، همانند کمپلکس های $[Cu(CN)_4]^{3-}$ و $[Cu(py)_4]^+$

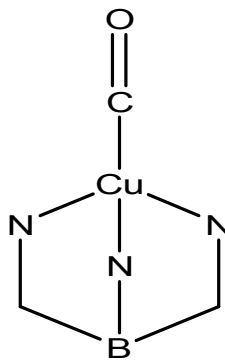
و $[Cu(L-L)_2]^+$ که در آن ($L-L = bipy, phen$) می باشد. اما عدهای کئوردیناسیون پایین تر نظیر $[Cu(L-L)_3]^{2-}$ و $[CuCl_2]^-$ وجود دارد و اخیراً آنیون مسطح $[Cu(L-L)_3]^{2-}$ و

$Na_2[Cu(CN)_3].3H_2O$ نیز شناسایی شده است. با لیگاند CO کمپلکس های تک هسته ای و دو

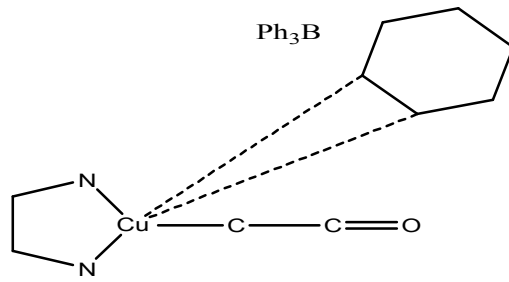
هسته ای از مس (I) سنتز شده است.



شکل (۱-۱) - ساختار کمپلکس $[Cu(tmen)_2(\mu\text{-defined})]$ (Bph_4) $(\mu\text{-defined})$ $(R - COO)$



شکل (۲-۱) - ساختار کمپلکس $[Cu(HBpz_3)(CO)]$



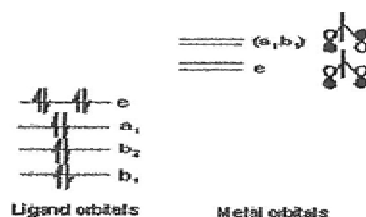
شکل (۳-۱) - ساختار کمپلکس $[Cu(en)(CO)] [Bph_4]$

۱-۱-۲-۱ - انواع انتقال های الکترونی کمپلکس های مس (I)

بطور کلی کمپلکس های مس (I) با داهالکترون در اوربیتال های d، انتقال d-d ندارند و رنگ مشاهده شده در این کمپلکس ها به دلیل انتقال درون لیگاندی، انتقال بار و یا به دلیل وجود آنیون رنگی است. انتقال بار از جمله رایج ترین انتقالها از عوامل مهم رنگیو دناست.

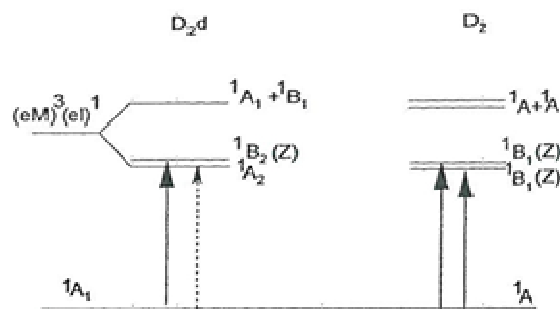
تصویر کلی سطوح انرژی انتقال های الکترون و نیز ابصورت زیر می توان بررسینمود. با فرض لیگاند های دندانه (مثلاً پیریدین ها) و ساختار چهار وجهی انحرافیافته، تقارن کمپلکس D_{2d} است. ترتیب انرژی اوربیتال های d در کمپلکس با تقارن D_{2d} در شکل (۴-۱) نمایش داده شده است.

اوربیتال های پذیرنده لیگاند که از نوع π هستند و از ترکیب خطی اوربیتال های PZ به دست می آیند، که در شکل (۴-۱) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱) - سطوح انرژی اوربیتال های پذیرنده لیگاند کمپلکس مس (I) با تقارن D_{2d} دارا ایلگاند

پذیرندها کاهش تقارن (در اثر انحراف از حالت چهار وجهی) و تبدیل D_{2d} به D_2 یک انتقال دیگر نیز مجاز می‌شود. بنابراین در تقارن‌های پایین‌تر مثل D_2 که ناشی از انحراف از حالت چهار وجهی منتظم می‌باشد، انتقال به $LUMO$ و $LUMO+1$ نیز مجاز است و تعداد بیشتری نوار انتقال بار در طیف الکترونی این کمپلکس‌ها مشاهده می‌شود، که محل و شدت این نوارها بستگی به میزان انحراف و نوع لیگاند دارد. مشاهده این نوارها در طیف محلول، انحراف کمپلکس‌های مس (I) از حالت چهار وجهی را تأیید می‌کند. عدم تفاوت لیگاندها که با طیف رزونانس مغناطیسی پروتون‌ها مشاهده می‌شود، نشان می‌دهد که مولکول‌ها در محلول انحراف دینامیکی را تجربه می‌کنند و تقارن حد واسط D_2 دارند.



شکل (۱-۵). انتقال‌های مجاز D_2 و D_{2d}

۱-۱-۲-۲- پایداری کمپلکس‌های مس (I)

نوع لیگاند در پایدار شدن کمپلکس‌ها تأثیر زیادی دارد و انعکاس این پایداری در پتانسیل اکسایش این کمپلکس‌ها دیده می‌شود. کمپلکس‌های پایدارتر پتانسیل مثبت‌تری در پتانسیل ردوکس $Cu(III/I)$ نشان می‌دهند. اکسایش $Cu(I)$ به $Cu(II)$ با مسطح شدن ساختار مولکولی از شبه چهار وجهی به ساختارهای مسطح مربع و یا هرم مربع القاعده همراه است. بنابراین هر عاملی که این تغییر ساختار را با مشکل روبرو کند، باعث افزایش پتانسیل اکسایش و پایداری بیشتر کمپلکس می‌شود. ممانعت فضایی که لیگاندها در کمپلکس پدید می‌آورند، باعث افزایش مقاومت در مقابل این تغییر ساختار

و در نتیجه بالا بردن پتانسیل اکسایش می شود. میزان پذیرندگی π لیگاندها نیز در پتانسیل اکسایش و یا پایداری کمپلکس‌ها تأثیر دارد. کمپلکس‌های با لیگاند پذیرنده π بهتر، میزان پایداری بیشتر دارند. بنابراین ممانعت فضایی لیگاند و میزان مزدوج شدن لیگاند در پایداری، خواص طیفی و الکتروشیمیایی کمپلکس‌ها تأثیر قابل توجهی دارند.

۱-۱-۳- کمپلکس‌های مس (II)

عدد اکسایش +۲ متداول‌ترین حالت اکسایش برای مس می باشد. اکثر کمپکس‌های مس (II) در حضور هوا و رطوبت پایدار می باشند. نمک‌های مس (II) عمدتاً در آب محلول هستند و رنگ آبی آنها ناشی از تشکیل $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ است. چنین کمپکس‌هایی ممکن است به صورت افزون مستقیم لیگاندهای مناسب در آب و یا در حلال‌های غیر آبی مانند الکل، استونیتریل و دی متیل فرمالدئید (به منظور افزایش انحلال‌پذیری کمپکس) تهیه شوند.

هم زدن، حرارت دادن محلول تا رسیدن به نقطه جوش، صاف کردن و سرد نمودن تدریجی محلول مورد نظر از جمله روش‌هایی می باشند که در تهیه کریستال‌های مناسب کارایی دارند. بلورهای خالص به دست آمده را به منظور شناسایی کمپکس مربوطه توسط روش کریستالوگرافی (x-ray) مورد استفاده قرار می دهند. ساده‌ترین و معروف‌ترین نمک مس، سولفات پنج آب‌آنان، $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ بوده که در فرایندهای آبکاری و تصفیه آب کاربرد زیادی دارد. همچنین این نمک، ماده اولیه برای تهیه بسیاری از ترکیب‌های مس می باشد. مطلب مهم آن است که در بلور این نمک، چهار مولکول آب اطراف $Cu(II)$ ، ایجاد مربع مسطح کرده (در امتداد محورهای X و Y) و دو اتم از اکسیژن‌های SO_4^{2-} در امتداد محور Z قرار گرفته و هشت وجهی را کامل می کنند، آب پنجم بین یکی از آب‌های کئوردینه شده و یون‌های سولفات ایجاد پیوند هیدروژنی می‌کنند.

این ترکیب‌های پنج آبه در هنگام حرارت دادن ابتدا ترکیب سه آبه و سپس تک آبه را می دهند و در بالاتر از حدود $200^\circ C$ ، سولفات سفید رنگ بدون آب به دست می آید، سپس این ترکیب با از دست دادن SO_3 ،

در بالاتر از 700°C تشکیل CuO می دهد.

۱-۱-۳-۱- بررسی ساختاری کمپلکس های مس (II)

بر خلاف Cu^+ که به عنوان اسید نرم محسوب می شود، Cu^{2+} حد واسط بین اسید سخت و اسید نرم می باشد. برای مثال در حالی که انتظار می رود F^- در پیوند با Cu^{2+} تمایل بیشتری نسبت به Cl^- از خود نشان دهد ولی به دلیل خصلت بینابینی Cu^{2+} تمایل Cl^- به این امر بیشتر می باشد.

بر همکنش Cu^{2+} با لیگاندهایی که به عنوان باز سخت محسوب می شوند بسیار پیچیده می باشد، زیرا اینگونه لیگاندها تمایل زیادی به کاهش Cu^{2+} دارند. حتی لیگاندهایی که از قدرت بالایی برخوردار نیستند قادر به احیای Cu^{2+} می باشند، مگر اینکه یون Cu^{2+} توسط تشکیل کمپلکس پایدار شود. مشابه اکثر کایتون های فلزی دوبار مثبت عنصرهای ردیف اول جدول تناوبی، مس به راحتی کمپلکس هایی با عدد کئوردیناسیون چهار، پنج، شش تشکیل می دهد. اما بر خلاف اکثر یون های این ردیف، کمپلکس های مس دارای انحراف های ساختاری می باشند.

با توجه به تنوع عدد کئوردیناسیون مس (II) انتظار می رود احتمال تشکیل کمپلکس های مس (II) نسبت به عنصرهای دیگری نظیر Ni^{2+} یا Zn^{2+} چندین برابر باشد (حدود پنج برابر). ولیکن با این وجود ساختارهای شناخته شده ای نظیر آرایش نزدیک به هشت وجهی معمولی و تتراهدرال در یون Ni^{2+} بیشتر از Cu^{2+} می باشد. ساختار چهار وجهی تاکنون مشاهده نشده است.

وقتی یک یون d^9 در میدان بلور هشت وجهی قرار می گیرد، اثریان-تلا مشاهده می شود که ناشی از اشغال نامساوی زوج اوربیتال های $(d_x^2 - y^2, d_z)$ است و پیچیدگی هایی ایجاد می کند که باعث عدم تشخیص این اشکال فضایی از هم می شود. با این وجود اکثر یون های شش کئوردینه مس (II) دارای انحراف **Z-Out** می باشند و تعدادی از آنها نیز دارای انحراف **Z-in** می باشند. واپیچش مشخص هشت وجهی این طور است که در آن چهار پیوند کوتاه **Cu-L** در صفحه و دو پیوند طویل در وضع ترانس وجود دارند. در حالت حد، این طویل شدن پیوندها منتهی به وضعی می شود که از کئوردیناسیون مربع که

در CuO و بسیاری از کمپکس‌های مشخص Cu^{2+} دیده می‌شود، غیر قابل تمیز است. پس موارد هشت وجهی با واپیچش چهار گوشه‌ای و کئوردیناسیون مربع را نمی‌توان به دقت از هم متمایز کرد. تنها ساختاری که به صورت منظم و با قاعده در یون‌های Ni^{2+} و Cu^{2+} دیده می‌شود ساختار مربع مسطح می‌باشد ولیکن در این مورد نیز اغلب شاهد اندکی انحراف جزئی هستیم.

یون پنج کئوردینه مس (II) بر خلاف Ni^{2+} به ندرت ساختار منظم هرم مربع القاعده را از خود نشان می‌دهد و اکثراً به صورت‌های زیر دیده می‌شود:

۱- هرم مربع القاعده‌ای که محور هرم دارای کشیدگی است.

۲- دو هرمی مثلثی که دارای انحراف در صفحه مثلث است.

۳- انحراف تتراهدرال

Ni^{2+} در حالت هندسی دو هرمی مثلثی همیشه ساختارهای منظمی را از خود نشان می‌دهد، در حالیکه Cu^{2+} ترجیح می‌دهد که کمی انحراف به سمت ساختار هرم مربعی داشته باشد.

ساختار هشت وجهی منظم در یون مس (II) به ندرت دیده می‌شود. به عنوان مثال در آنیون $[Cu(NO_2)_6]^{4-}$ که توسط شبکه‌های با تقارن بالا مانند شبکه مکعبی وجه پر $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ پایدار می‌شود، چنین ساختاری مشاهده می‌شود. هر ۶ پیوند $Cu-N$ يك اندازه و برابر با 2.11 \AA می‌باشد.

با وجود تقارن O_h آنیون‌های NO_2 از طریق اتم‌های اکسیژن خود تقارن کمپکس را به T_h کاهش

می‌دهند ولیکن اتصال اکسیژن‌های گروه نیترو به Pb^{2+} و طول پیوند متوسط $Pb-O$ 2.77 \AA باعث حفظ

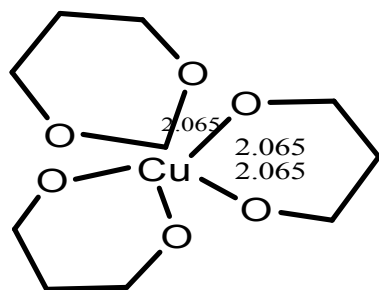
آرایش غیر معمول هشت وجهی منظم در $[Cu(NO_2)_6]^{4-}$ می‌شود. ساختار هشت وجهیبا انحراف تری

گونال متداول در یون‌های شش کئوردینه مس (II) رایج‌تر از ساختار هشت وجهی منظم می‌باشد. چنین

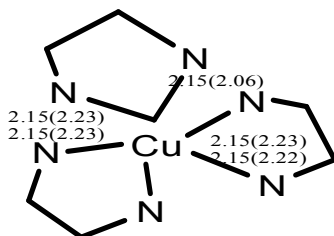
ساختاری در کمپکس‌های $[Cu(ompha)_3](ClO_4)_2$ (شکل (۶-۱)) که (ompha=octamethylpyrophoramide)

و $[Cu(en)_3](SO_4)$ (شکل (۷-۱)) و همچنین لیگاندهای سه دندانه‌ای مانند $[Cu(metri)_2]$ دیده می‌شود.

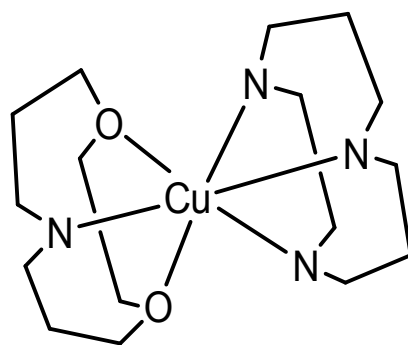
(شکل (۸-۱)) (metri= tri (4-methylbenzo) (b,f,j) [1,5,9] triazacyclododecane)



شکل (۶-۱) - ساختار کمپکس $[Cu(ompha)_3](ClO_4)_2$



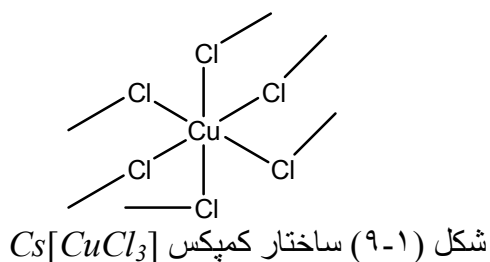
شکل (۷-۱) - ساختار کمپکس $[Cu(en)_3](SO_4)$



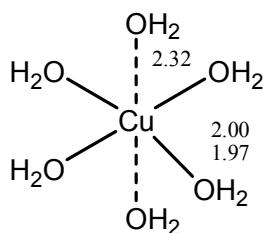
شکل (۸-۱) - ساختار کمپکس $[Cu(metri)_2]$

در لیگاندهای تک دندانه‌ای مانند $[Cu(pyNO)_6](ClO_4)_2$ در دمای بالا و همچنین $Cs[CuCl_3]$ (شکل (۹-۱)) که در آن یون Cl^- با فاصله‌های تقریباً برابر به صورت پل عمل می‌کند نیز، شاهد چنین

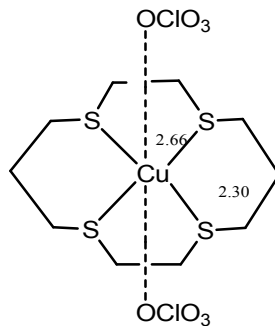
ساختاری هستیم. در شکل‌های (۶-۱) تا (۸-۱) لیگاندهای چند دندانه باعث تقارن D_3 می‌شوند، در حالیکه چنین تقارنی در $[Cu(pyNO)_6](ClO_4)_2$ توسط لیگاندهای py و NO و در $Cs[CuCl_3]$ توسط آنیون‌های مارپیچی شکل پل کلر ایجاد می‌شود. شکل (۹-۱)



ساختار هشت وجهی با انحراف رومبیک و انحراف تتراگونال **Z-Out** در کمپکس با لیگاند تک دندانه مانند شکل (۱۰-۱) و همچنین در کمپکس با چهار لیگاند مشابه مانند شکل (۱۱-۱) دیده می‌شود.



مشخص شده که مس (II) به صورت مرحله‌ای از ساختار هشت وجهی منظم به سمت ساختار هشت وجهی با انحراف تتراگونال **Z-Out** و در خاتمه مربع مسطح منتهی می‌شود. چنین حالتی ناشی از شیوه مناسب ارتعاش پیوندهای **Cu-L** است. فاصله‌های نامساوی **Cu-L** در موقعیت محوری و همچنین شیوه مناسب ارتعاش پیوندهای **Cu-L** در کروموفور CuL_n امکان این گونه تغییرهای پیوسته را عملی می‌سازد.



شکل (۱-۱) - $[Cu(14-ane-S_4)(OClO_3)_2]$

۱-۱-۴- کمپلکس های مس (III)

حالت اکسایش (III): در برخی از ترکیب های فلز های قلیایی و قلیایی خاکی مثل $NaCuO_2$ ، مس (III) وجود دارد. هم چنین فلوریناسیون کلرید پتاسیم و کلرید مس (II) مذاب، کمپلکس سبز کم رنگ $K_3(CuF_6)$ به صورت جامد می دهد که تنها کمپلکس هشت وجهی مس (III) زیاد اسپین می باشد. اخیراً مشخص شده که مس (III) نقش بیولوژیکی مهمی دارد و تعدادی از کمپلکس های آن با پپتیدهای بی پروتون شده سنتز گردیده اند.

۱-۱-۵- بیوشیمی مس

مس در حالت اکسایش +۱ با آرایش الکترونی $[Ar] 3d^{10}$ دیامغناطیس بوده مگر اینکه با لیگندهایی که به آسانی پلاریزه می شوند، کئوردینه شود. کمپلکس های این دسته بی رنگ می باشند محلول های آبی مس (I) می تواند با ترکیب های با حلالیت کم و با لیگندهایی با خاصیت پذیرندگی بالایی پایدار شود. فلز های مس و نقره هر دو دارای خواص ضد میکروبی می باشند. کمپلکس های تیولی از طلا (I) نیز شناسایی شده اند که در درمان التهاب های مفصلی روماتیسمی مورد استفاده قرار می گیرند. اما در میان فلز های این دسته تنها مس می باشد که وجود آن برای ادامه حیات ضروری است. مس به طور گسترده در دنیای جانوران و گیاهان پخش شده است و در فرآیندهای گوناگون اکسایش- کاهش مورد استفاده قرار می گیرد. در بدن یک انسان بالغ حدود ۱۰۰ میلی گرم مس وجود دارد، که از این مقدار بیشتر آن به پروتئین-

ها متصل شده اند. این در صورتی است که مقدار عناصر دیگر فلزهای واسطه از جمله آهن و روی از ۳ تا ۵ میلی گرم تجاوز نمی‌کند. کمبود مس سبب کم خونی و مازاد آن سبب بروز نارسایی‌های مادرزادی می‌شود.

مراکز فعالیت بیولوژیکی مس به سه گروه اصلی تقسیم می‌شوند:

- ۱- «آبی» مس منومری با کنوردیناسیون و اپیچیده « $3+1$ » با لیگاندهای دهنده‌ی دو نیتروژن و دو سولفور. این حالت و اپیچیده نتیجه‌ی مصالحه بین حالت مسطح مربع در کمپلکس‌هایی شامل چهار اتم دهنده نیتروژن که توسط مس (II) ترجیح داده می‌شود و حالت تتراهدرال در کمپلکس‌های شامل چهار اتم دهنده سولفور که توسط مس (I) ترجیح داده می‌شود، می‌باشد. جذب قوی در ناحیه ۶۰۰ نانومتر حاصل از انتقال بار از S به Cu^{2+} می‌باشد که به صورت رنگ شدید آبی مشخص می‌شود.
- ۲- «نرمال» مس (II) در محیط مسطح مربع همواره با برهم کنش‌های خیلی ضعیف تتراگونالی می‌باشد، که این باعث می‌شود طیف ESR نرمالی را از خود نشان دهد.
- ۳- «پروتئین‌های آبی» لاکاس و آسکوربیک اکسیداز در گیاهان گوناگونی یافت می‌شوند که آنها فنول‌ها و آمین‌ها را با اکسیژن اکسید می‌کنند. این‌ها شامل نوع اول مس می‌باشند. در اینجا انتقال‌های تک الکترونی به وسیله جفت Cu^{II} / Cu^I انجام شده، ولی مکانیسم اینکه کدام مولکول کاهش می‌یابد، روشن نمی‌باشد. اکسیداز دیگر، که آبی نمی‌باشد، اکسیداز گالاکتوز است که در قارچ‌ها یافت می‌شوند، که کاتالیزور اکسیداسیون عامل CH_2OH - در گالاکتوز به CHO - می‌باشد، که هم زمان با این عمل O_2 به H_2O_2 کاهش می‌شود با وزن مولکولی ۶۸۰۰۰ و وجود تنها یک مس نوع دوم این گونه می‌توان تصور کرد که زوج Cu^{III} / Cu^I کاهش دو الکترونی O_2 را تحت تأثیر قرار می‌دهد. هر چند که شواهد اسپکتروسکوپی این نظریه را رد می‌کند. مس با دو نیتروژن هیستئین، دو اکسیژن تیروسین و اکسیژن استات دارای آرایش هرم مربع القاعده است. آخرین اطلاعات این طور بیان می‌کند که دو تیروسین مجاور تحت اکسایش- کاهش تک الکترونی به وسیله زوج Cu^{II} / Cu^I قرار می‌گیرند.