بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه آزاد اسلامي

تهران مركزي

دانشكده علوم پايه،گروه شيمي

پايان نامه براي دريافت درجه كار شناسي ارشد (M.Sc)

گرايش : شيمي معدنی

عنوان :

تهیه کمپلکس های Cu(II) با لیگاند آنتراکینون

استاد راهنما :

دکتر جواد موتمنی طباطبائی

استاد مشاور :

دکتر نادر زبرجد شیرازی

پژوهشگر :

بهاره باستان

تابستان ۱۳۹۰

Islamic Azad University

Centeral Tehran Branch

Faculty of science – Department of chemistry

M.Sc Thesis

On Inorganic Chemistry

Subject :

Complexes of Cu(II) with anthraquinone derivatives

Advisor :

Dr. javad. Motameni. Tabatabai

Reader :

Dr. Nader. Zebarjad Shirazi

By :

Bahareh. bastan

تشکر و قدردانی

از پدرم اسطوره فداکاری و بردباری که ذره ذره وجودش را برای لحظه لحظه تحصیلم عطا کرد و مادرم که همه معنای زندگیم است تشکر می کنم.

وظیفه خودم می دانم از جناب آقای امیر محمد پرهام فر وهمه دوستانم که خالصانه مرا در به پایان رساندن این پروژه یاری کردند تشکر فراوان داشته باشم.

از جناب آقای دکتر آزادمهر که با وجود مشغله کاری زیاد محبت بی دریغشان را در حق من تمام کردند و شاگردی ایشان برایم افتخاری جاودانه است تشکر می کنم.

از استاد راهنما جناب آقای دکتر طباطبایی به سبب زحماتشان در طول انجام این پروژه واستاد مشاور جناب آقای دکتر زبرجد که دلسوزانه و با صبر و حوصله راهنمای من بودند قدردانی می-کنم.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول : کلیات

بخش اول ۱

۱-۱- مس ۱

۱-۲- آلیاژها ۱

۱-۳- ترکیب های کئوردیناسیون ۳

۱-٤- کمپلکس های مس با اعداد اکسایش مختلف ۳

۱-٤-۱- کمپلکس های مس (I) ۳

۱-٤-۱-۱- لیگاندهای نیتروژنی مس (I) ٥

۱-٤-۱-۲- ایمین ها ٦

۱-٤-۱-۲-۱- کمپلکس های مس (I) با لیگاندهای ایمینی ٦

۱-٤-۱-۳- طبقه بندی طیف های الکترونی ترکیب های عنصرهای واسطه ۷

۱-٤-۱-۳-۱- طیف های لیگاند ۷

۱-٤-۱-۳-۲- طیف های یون مخالف ۸

۱-٤-۱-۳-۳- طیف های انتقال بار ۸

۱-٤-۱-۳-٤- طیف های میدان بلور ۸

۱-٤-۱-۳-٥- انواع انتقال های الکترونی کمپلکس های مس (I) ۸

۱-٤-۱-٤- پایداری کمپلکس های مس (I) ۱۰

۱-٤-۱-٥- فتوفیزیک کمپلکس های مس (I) ۱۰

۱-٤-۲- کمپلکس های مس (II) ۱۳

۱-٤-۲-۱- لیگاندهای نیتروژنی و اکسیژنی مس (II) ۱۳

۱-٤-۲-۲- لیگاندهای گوگردی مس (II) ۱۵
۱-٤-۲-۳- بررسی ساختاری کمپلکس های مس (II) ۱٦
۱-٤-۲-٤- نیترات مس (II) ۲۰
۱-٤-۳- کمپلکس های مس (III) ۲۱
۱-٥- رنگ در کمپلکس ها ۲۱
۱-٦- ثابت پایداری کمپلکس ۲۳
۱-۷- شیمی مس ۲٤
۱-۸- کانه های مس..... ۲٦
۱-۹- روش استخراج مس ۲٦
۱-۹-۱- مراحل مختلف استخراج مس از کالکوسیت ۲٦
۱-۹-۱-۱- پرعیار سازی سنگ معدن..... ۲٦
۱-۹-۱-۲- تهیه مات مس ۲۷
۱-۹-۱-۳- تهیه مس نسبتا خالص(۹۹/۳ درصد) ۲۸
۱-۹-۱-٤- تصفیه الکتریکی مس ۲۹
۱-۹-۲- روش های دیگر استخراج مس ۳۰
۱-۱۰- ترکیب های آلی مس ۳۲
۱-۱۱- بیوشیمی مس ۳۷
۱-۱۲- مصارف دارویی کمپلکس های معدنی..... ۳۹
۱-۱۲-۱- تاریخچه..... ۳۹

فصل دوم : مطالعات نظری

بخش اول : ٤١
٢-١-١- آنتراکینون ها ٤١
٢-١-٢- نور ٤٣
٢-١-٣- رنگ ٤٥
٢-١-٣-١- شیمی رنگ ٤٦
٢-١-٣-٢- مقدمه بررسی مواد رنگی ٤٩
٢-١-٣-٢-١- طبقه بندی مواد رنگی ٤٩
٢-١-٣-٢-١-١- رنگدانه ها ٤٩
٢-١-٣-٢-١-١-١- رنگدانه ٥١
٢-١-٣-٢-١-١-٢- صمغ ها ٥١
٢-١-٣-٢-١-١-٣- روغن ها ٥١
٢-١-٣-٢-١-١-٤- حلال ها ٥١
٢-١-٣-٢-١-١-٥- مواد خشک کننده(سیکاتیو) ٥٢
٢-١-٣-٢-١-١-٦- مواد نرم کننده ٥٢
٢-١-٣-٣-٣- طبقه بندی رنگ ها بر اساس کاربرد آنها ٥٣
٢-١-٣-٣-٣-١- رنگ های اسیدی ٥٣
٢-١-٣-٣-٣-٢- رنگ های دیسپرس ٥٤
٢-١-٣-٣-٣-٣- رنگ های دندانه ای ٥٤
٢-١-٣-٣-٣-٤- رنگ های خمی ٥٤
٢-١-٣-٣-٣-٥- رنگ های حلال ٥٥

۲-۱-۳-۳-۳-۶- رنگ های مستقیم ۵۵
۲-۱-۳-۳-۳-۷- رنگ های آزویی..... ۵۵
۲-۱-۳-۳-۳-۸- رنگ های بازی ۵۵
۲-۱-۳-۳-۳-۹- رنگ های گوگردی ۵۶
۲-۱-۳-۳-۳-۱۰- رنگ های آنتراکینونی ۵۶
۲-۱-۳-۳-۳-۱۱-۱- دی هیدروکسی آنتراکینون ها..... ۵۷
۲-۱-۳-۳-۳-۱۱-۲- دی آمینو آنتراکینون ها..... ۵۷
۲-۱-۳-۳-۳-۱۱-۳- رنگ های اسیدی ۵۸
۲-۱-۳-۳-۳-۱۱-٤- رنگینه های بازی ۵۸
۲-۱-۳-۳-۳-۱۱-۵- رنگینه های پخش شده..... ۵۹
۲-۱-۳-۳-۳-۱۱-٦- رنگینه های دندانه ای..... ۵۹
۲-۱-۳-۳-۳-۱۱-۷- رنگ های هیدروکینونی فسفردار به عنوان رنگ هایی با پایداری گرمایی بالا.. ٦۰
بخش دوم : ٦۰
۲-۲-۱- فتالیک انیدرید ٦۰
۲-۲-۱-۱- مکانیسم ساخت فتالیک انیدرید..... ٦۰
۲-۲-۲- بعضی روش ها برای آماده سازی فنیل استرها ٦۱

فصل سوم : آزمون های تجربی

بخش اول : ٦۳
۳-۱- مواد، وسایل و دستگاه ها ٦۳
۳-۱-۱- مواد آزمایش ٦۳

۳-۱-۲- وسایل ٦٣
۳-۱-۳- دستگاه ها ٦٤
۳-۱-۳-۱- دستگاه UV-VIS ٦٤
۳-۱-۳-۲- دستگاه FT-IR ٦٥
۳-۱-۳-۳- دستگاه NMR ٦٦
بخش دوم : ٦٦
۳-۲- روش ساخت لیگاندها ٦٦
۳-۲-۱- روش ساخت لیگاند (۱) ٦٦
۳-۲-۲- روش ساخت لیگاند (۲) ٦٧
بخش سوم : ٦٨
۳-۳- روش کمپلکس سازی ٦٨
۳-۳-۱- ساخت کمپلکس های مس (II) ٦٨
۳-۳-۱-۱- ساخت کمپلکس مس با لیگاند (۱) ٦٨
۳-۳-۱-۲- ساخت کمپلکس مس با لیگاند (۲) ٦٨

فصل چهارم : تجزیه وتحلیل یافته های تحقیق

بخش اول : ٦٩
٤-۱- طیف های UV-VIS ٦٩
٤-۱-۱- طیف های UV-VIS لیگاندها ٦٩
٤-۱-۱-۱- طیف UV-VIS لیگاند (۱) ٦٩
٤-۱-۱-۲- طیف UV-VIS لیگاند (۲) ٦٩

٤-١-٢- طیف های UV-VIS کمپلکس ها ٧٠
٤-١-٢-١- طیف UV-VIS کمپلکس مس با لیگاند (١) ٧٠
٤-١-٢-٢- طیف UV-VIS کمپلکس مس با لیگاند (٢) ٧١
بخش دوم : ٧١
٤-٢- طیف های FT-IR ٧١
٤-٢-١- طیف های FT-IR لیگاندها ٧٢
٤-٢-١-١- طیف FT-IR لیگاند (١) ٧٢
٤-٢-١-٢- طیف FT-IR لیگاند (٢) ٧٢
٤-٢-٢- طیف های FT-IR کمپلکس ها ٧٣
٤-٢-٢-١- طیف FT-IR کمپلکس مس با لیگاند (١) ٧٣
٤-٢-٢-٢- طیف FT-IR کمپلکس مس با لیگاند (٢) ٧٣
بخش سوم : ٧٤
٤-٣- طیف های ^{1}H NMR ٧٤
٤-٣-١- طیف های ^{1}H NMR لیگاندها ٧٤
٤-٣-١-١- طیف ^{1}H NMR لیگاند (١) ٧٤
٤-٣-١-٢- طیف ^{1}H NMR لیگاند (٢) ٧٥
٤-٣-٢- طیف ^{1}H NMR کمپلکس ها ٧٦
٤-٣-٢-١- طیف ^{1}H NMR کمپلکس مس با لیگاند (١) ٧٦
٤-٣-٢-٢- طیف ^{1}H NMR کمپلکس مس با لیگاند (٢) ٧٦

فصل پنجم : بحث و نتیجه گیری

بخش اول : ۷۷
۵-۱- بررسی نتایج طیف های UV-VIS ۷۷
۵-۱-۱- بررسی ساختار کمپلکس ها بر اساس طیف های UV-VIS ۷۷
۵-۱-۱-۱- بررسی ساختار کمپلکس مس با لیگاند (۱) بر اساس طیف های UV-VIS ۷۷
۵-۱-۱-۲- بررسی ساختار کمپلکس مس با لیگاند (۲) بر اساس طیف های UV-VIS ۷۷
۵-۱-۱-۳- مقایسه طیف های UV-VIS کمپلکس ها ۷۷
بخش دوم : ۷۸
۵-۲- بررسی نتایج طیف های FT-IR ۷۸
۵-۲-۱- بررسی ساختار کمپلکس ها بر اساس طیف های FT-IR..... ۷۸
۵-۲-۱-۱- بررسی طیف FT-IR لیگاند (۱) و کمپلکس مربوطه ۷۸
۵-۲-۱-۲- بررسی طیف FT-IR لیگاند (۲) و کمپلکس مربوطه ۷۹
بخش سوم : ۷۹
۵-۳- بررسی نتایج طیف های ^{1}H NMR ۷۹
۵-۳-۱- بررسی ساختار کمپلکس ها بر اساس طیف های ^{1}H NMR ۷۹
۵-۳-۱-۱- بررسی طیف ^{1}H NMR کمپلکس مس با لیگاند (۱) ۷۹
۵-۳-۱-۲- بررسی طیف ^{1}H NMR کمپلکس مس با لیگاند (۲) ۷۹
بخش چهارم : ۸۰
۵-٤- نتیجه گیری ۸۰
۵-۵- پیشنهادات ۸۰

فهرست شکل ها

عنوان صفحه

فصل اول : کلیات

شکل (۱-۱)- ساختار کمپلکس $[Cu(tmen)_2(\mu\text{-}R-COO)(\mu\text{-}(Bph_4)CO)]$ ٤
شکل(۱-۲)- ساختار کمپلکس $[Cu(HBpz_3)(CO)]$ ٥
شکل(۱-۳)- ساختار کمپلکس $[Cu(en)(CO)][Bph_4]$ ٥
شکل(۱-٤) ٦

شکل (۱-٥)- سطوح تراز انرژی اوربیتال ها در کمپلکس مس با تقارن D_{2d}
دارای لیگاند پذیرنده π ۹
شکل (۱-٦)- انتقال های مجاز D_{2d} و D_2 ..... ۹
شکل (۱-۷) ۱٤
شکل (۱-۸)- $[Cu(NHCONHCONH_2)]^{2-}$ ۱٥
شکل (۱-۹)- ساختار کمپکس $[Cu(ompha)_3](ClO_4)_2$ ۱۸
شکل (۱-۱۰)- ساختار کمپکس $[Cu(en)_3](SO_4)$ ۱۸
شکل (۱-۱۱)- ساختار کمپکس $[Cu(metri)_2]$ ۱۸
شکل (۱-۱۲) ساختار کمپکس $Cs[CuCl_3]$..... ۱۹
شکل (۱-۱۳)- $Cs_2[Cu(OH_2)_6](SO_4)_2$..... ۱۹
شکل (۱-۱٤)- $[Cu(۱٤\text{-}ane\text{-}S_4)(OClO_3)_2]$ ۱۹
شکل (۱-۱٥)- (الف) نمایش کمپلکس هشت وجهی $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ و(ب) تا (و) توزیع فضایی اوربیتال های d ۲۲

شکل (۱-۱٦)- نمایش شکافتگی اوربیتال های d در یک کمپلکس هشت وجهی

d^1 ..... ۲۲

شکل (۱-۱۷)- طرح ساده‌ای ازیک واحد شناور سازی برای تغلیظ سنگ معدن مس ۲۷
شکل (۱-۱۸)- طرحی از کوره مبدل تبدیل مات مس به مس نسبتاً خالص ۲۸
شکل (۱-۱۹) ۲۹
شکل (۱-۲۰)- طرحی از خط تولید کارخانه استخراج مس در مجتمع سرچشمه ۳۰
شکل (۱-۲۱)- طرحی از خط تولید مس به روش مرطوب ۳۲

فصل دوم : مطالعات نظری

شکل (۲-۱)- تشعشع های الکترومغناطیسی :انرژی، فرکانس، طول موج ٤٤
شکل (۲-۲)- منشور و طیف ٤٥
شکل (۲-۳)- آنتراسین ٤٧
شکل (۲-٤)- آلیزارین ٤٧
شکل (۲-٥)- دی هیدروکسی آنتراکینون ها ٥٧
شکل (۲-٦)-دی آمینوآنتراکینون ها ٥٨
شکل (۲-۷)- رنگینه های اسیدی ٥٨
شکل (۲-۸)- رنگینه بازی ٥٩
شکل(۲-۹)- رنگینه های پخش شده ٥٩
شکل (۲-۱۰)- مکانیسم ساخت فتالیک انیدرید ٦٠
شکل (۲- ۱۱)- ساخت فتالیک انیدرید ٦١
شکل (۲-۱۲)- فلورسئین ٦٢
شکل (۲-۱۳)- فنول فتالئین ٦٢

فصل سوم : آزمون های تجربی

شکل (۳-۱) ٦٧
شکل (۳-۲) ٦٧

فصل چهارم : تجزیه وتحلیل یافته های تحقیق

شکل (٤-۱)- طیف UV-VIS لیگاند (۱)..... ٦٩

شکل (٤-٢)- طیف UV-VIS لیگاند (٢).....٦٩
شکل (٤-٣)- طیف UV-VIS کمپلکس مس با لیگاند (١) ٧٠
شکل (٤-٤)- طیف UV-VIS کمپلکس مس با لیگاند (٢) ٧١
شکل (٤-٥)- طیف FT-IR لیگاند (١) ٧٢
شکل (٤-٦)- طیف FT-IR لیگاند (٢) ٧٢
شکل (٤-٧)- طیف FT-IR کمپلکس مس با لیگاند (١).....٧٣
شکل (٤-٨)- طیف FT-IR کمپلکس مس با لیگاند (٢).....٧٣
شکل (٤-٩)- طیف ^{1}H NMR لیگاند (١).....٧٤
شکل (٤-١٠)- طیف ^{1}H NMR لیگاند (٢) ٧٥
شکل (٤-١١)- طیف ^{1}H NMR کمپلکس مس با لیگاند (١) ٧٦
شکل (٤-١٢)- طیف ^{1}H NMR کمپلکس مس با لیگاند (٢) ٧٦

فصل پنجم : بحث و نتیجه گیری

شکل (٥-١)- ساختار کمپلکس مس با لیگاند (١) وکمپلکس مس با لیگاند (٢) ٨٠

فهرست جدول ها

عنوان صفحه

جدول(۱-۱)- آلیاژهاي مس ۲
جدول (۵-۱)- مقایسه طیف FT-IR لیگاند(۱) و کمپلکس مربوطه..... ۷۸
جدول (۵-۲)- مقایسه طیف FT-IR لیگاند(۲) و کمپلکس مربوطه..... ۷۹

چکیده
با توجه به کاربرد گسترده کمپلکس های مس و همچنین استخلاف های آنتراکینون ها در صنعت رنگ و داروسازی ساخت این کمپلکس های جدید در جهت کاربرد آنها در صنعت رنگ و داروسازی انجام گرفت. در این پروژه نمک سولفات مس **(II)** را در حلال متانول و لیگاند ساخته شده از ماده اولیه ۱و٤- دی هیدروکسی آنتراکینون را در حلال سیکلوهگزان حل کرده و هر دو را با هم مخلوط کرده و به مدت ۲ ساعت در آب رفلاکس کردیم. پس از ۲ روز که کمی از حلال پرید آن را صاف کردیم. بلورهای ارغوانی دیده شد. نمک نیترات مس **(II)** را در حلال متانول و لیگاند ساخته شده از ماده اولیه ۱و۸- دی هیدروکسی آنتراکینون را در حلال کلروفرم حل کرده و هر دو را با هم مخلوط کرده و به مدت ۲ ساعت در آب رفلاکس کردیم. پس از ۲ روز که کمی از حلال پرید آن را صاف کردیم. بلورهای ارغوانی دیده شد. ساختار هر دو کمپلکس توسط طیف های **NMR, UV-VIS, FT- IR** شناسایی شد.

فصل اول : کلیات

بخش اول :

۱ـ۱ـ مس

مس[۱] با عدد اتمي ۲۹، عدد جرمي (۳) ۶۳/۵۴۶ و آرايش الكتروني $[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^{1}$ در گروه اول فلزات واسطه جاي داشته و با نقره[۲] و طلا[۳] هم گروه مي‌باشد. فلزات اين گروه به خاطر كاربرد ويژه آنها در تهيه سكه به نام «فلزات ضرب سكه[۴] » شناخته مي‌شوند. اين سه فلز از اولين فلزات شناخته شده توسط بشر مي‌باشند. تاريخچه استفاده از اين فلزات به عنوان پول به ۳۴۰۰ سال قبل از ميلاد در سرزمين مصر برمي‌گردد. اسم Copper و نماد آن ***Cu*** از واژه aes Cyprium از زماني كه رومي‌ها اين فلز را در قبرس[۵] كشف كردند، مشتق شده است. [۱۴]

فلز مس عمدتاً از سنگ معدن هاي سولفيدي كه شامل آن مي‌باشند، توليد مي‌شود. اين سنگ معدن ها داراي عيار نسبتاً كمي هستند (حدود ۰/۵٪ مس)، و استخراج آن نيازمند روشهاي اقتصادي مي‌باشد. استفاده اصلي اين فلز به عنوان انتقال الكتريسيته بوده، اما به طور گسترده‌اي در ساخت آلياژها نيز كاربرد دارد. [۱]

۱ـ۲ـ آلياژها

مس فلزي سرخ رنگ، نرم، بسيار تورق پذير، چكش خوار و مفتول شدني است. به هر نسبتي با طلا و نقره آلياژ مي‌دهد و در تهيه آلياژهاي سكه مصرف مي‌شود از مس بيشتر در ساخت آلياژها به ويژه با فلزهاي روي، قلع، آلومينيم و نيكل استفاده مي‌شود.آلياژ مس با روي برنج ناميده مي شود كه بسته به درصدهاي مختلف روي خواص متفاوتي دارند.

- آلياژي از ۸۰ ٪ مس و ۲۰ ٪ قلع را كه رنگ زرد طلايي زيبايي دارد و بسيار محكم است برنز (مفرغ) مي‌نامند كه از زمان هاي بسيار قديم شناخته شده بود و در دستگاه هاي مكانيكي كاربرد دارد. در گذشته و حال هم در ساخت لوله‌هاي تفنگ و توپ از آن استفاده مي‌شود. مخلوطي از برنز با ۱ تا ۲ درصد سيليسيم، فلزي بسيار مقاوم و مفيدي به وجود مي آورد كه در صنعت برق كاربرد دارد.
- آلياژ مس با آلومينيم بيشتر به نام برنز آلومينيم كه داراي ۵ تا ۱۲ ٪ آلومينيم مي‌باشد و از مس محكم‌تر و كشسان‌تر است، در ساخت ترازوهاي حساس و فنرهاي ساعت ها به كار مي‌رود.
- آلياژ معروف مس با نيكل، كه به كنستانتان (ثابت) موسوم است، شامل ۶۰ ٪ مس و ۴۰ ٪ نيكل مي‌باشد و مقاومت الكتريک آن به دما وابسته نيست و به همين دليل نام «ثابت» را بر آن نهادند و از آن در ساخت سكه‌ها نيز استفاده مي‌شود. به علت مقاومت الكتريكي زيادش، براي ساختن سيم-

---

۱. Copper
۲. Silver
۳. Gold
۴. Coinage metals
۵. Cyprus

هاي مقاومت دستگاه هاي گرم كننده نيز به كار مي‌رود. ورشو نيز آلياژ ديگري از مس و نيكل است كه حدود ۱۷ تا ٤٥ ٪ روي نيز در آن مي‌باشد و براي ساختن اشياء خانگي و ابزار برقي و مقاومت هاي الكتريكي استفاده مي‌شود. [۱-۲]

جدول(۱-۱)- آلياژ هاي مس

برنج	مس، روي، قلع، سرب و منگنز
برنز	مس، روي، قلع، سرب و فسفر
مفرغ	مس و قلع
نقره آلماني	مس، روي و نيكل
سكه نيكلي	مس و نيكل
نقره استرلينگ	مس و نقره
طلا(١٤و١٨)عيار	مس، طلا و نقره

۱-۳- تركيب هاي كئوردیناسیون

شيمي عنصرهاي واسطه عمدتاً با شيمي تركيب هاي كئوردیناسیون ارتباط دارد. امروزه تركيب هاي كئوردیناسیون كه معمولاً كمپلكس ناميده مي‌شوند، نقش بسيار مهمي در زندگي روزمره دارند. مطالعه آنها در درک ما از پيوند شيميايي و شيمي معدني بطور كلي نقش مهمي داشته است. تعداد تركيب هاي كئوردیناسیون در شيمي معدني تقريباً نامحدود است. اكنون هر هفته پژوهشگران، بسياري از كمپلكس‌هاي جديد را تهيه مي‌كنند كه بسياري از اين تركيب ها فقط از نظر علمي جالب توجه است.

۱-٤- کمپلکس هاي مس با اعداد اکسایش مختلف

مس مي‌تواند به راحتي به حالت اکسایش ۱+ ، ۲+ ، ۳+ برسد اما رسیدن به حالت اکسایش[۱] بالاتر براي فلزهای این گروه دشوار مي‌باشد. چون لایه $3d^{10}$ مانند یك لایه گاز نادر، هسته را حفاظ نمي‌کند، برداشتن الکترون $4s^1$ مس به انرژي بیشتر از برداشتن الکترون یك فلز قلیایي نیاز دارد. همچنین برعکس فلزهاي قلیایي، پتانسیل یونیزاسیون دومین و سومین الکترون براي مس خیلي کمتر است و به همین دلیل، مس مي‌تواند حالت هاي اکسایش **II** و **III** و به ندرت **IV** علاوه بر **(I)** داشته باشد. حالت اکسایش ۳+ با آرایش الکترونی $[Ar]\ 3d^8$ براي مس کمتر مورد توجه مي‌باشد زیرا به راحتي کاهش مي‌یابد. کمپلکس پارامغناطیس K_3CuF_6 تنها کمپلکس پراسپین از سري کمپلکس هاي ***Cu(III)*** مي‌باشد. باقي کمپلکس‌هاي این دسته مانند آنچه که براي کاتیون هایي مثل Ni^{2+} انتظار داریم، کم-اسپین[۲]، دیامغناطیس، عمدتاً مربع مسطح[۳] مي‌باشند. [۱۵]

۱-٤-۱- کمپلکس هاي مس (I)

یون ***Cu(I)*** در محلول آبي بسیار ناپایدار است و به صورت زیر تسهیم نامتناسب انجام داده و به یون مس **(II)** و فلز مس تبدیل مي‌شود. معادله هاي (۱-۱) تا (۱-۳).

$$Cu^+(aq) + \bar{e} \rightarrow Cu^\circ(aq) \qquad E^\circ = ۰,۵۲V \qquad (۱-۱)$$

$$Cu^{2+}(aq) + \bar{e} \rightarrow Cu^+(aq) \qquad E^\circ = ۰,۱۳V \qquad (۱-۲)$$

$$2Cu^+(aq) \rightarrow Cu^\circ(s) + Cu^{2+}(aq) \qquad E^\circ = ۰,۳V \qquad (۱-۳)$$

این معادله ها نشان مي‌دهند که در ۲۵ °C ثابت تعادل $K = \dfrac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2}$ بزرگ بوده و برابر با $(۵/٤ \times ۱۰^۶\ L/mol)$ مي‌باشد.

یون مس **(II)** توسط آنیونهاي کاهنده مانند ید یا سیانید به کمپلکس‌هاي با یون مس **(I)** تبدیل مي‌شود. به هنگام احیاي Cu^{2+} توسط آنیون هاي مذکور ابتدا رسوبات Cu_2I_2 و $CuCN$ تشکیل مي‌شود. افزودن ***bipy*** به همراه مقادیر اضافي I^- یا CN^- باعث مي‌شود عمل کاهش متوقف شده و کمپلکس $[Cu(bipy)_2X]^+$ تشکیل شود. این مثال نشان مي‌دهد که کمپلکس‌هایي با یون مس **(I)** را مي‌توان با تولید ترکیب هایي با حلالیت بسیار پایین یا توسط کمپلکس دادن با لیگاندهاي پذیرنده - π پایدار نمود. شیمي فضایي متداول آن چهار وجهي مي‌باشد، همانند کمپلکس‌هاي $[Cu(CN)_4]^{3-}$

---

[۱]-Oxidation state
[۲]- Low-spin
[۳]- Square planar