

Cu(Bpy)(dTDP)

ثابت‌های اسیدی و پایداری کمپلکس‌های $\text{Cu}(\text{dTDP})^-$ ، $\text{Cu}(\text{dTDP})^-$ ، تیمیدین - $5'$ -دی فسفات) و $\text{Cu}(\text{Bpy})(\text{dTDP})^-$: 2 و $2'$ -بی پیریدین) به وسیله تیتراسیون‌های پتانسیومتری اندازه گیری شد. در این مقاله نشان داده شده است که پایداری کمپلکس‌های دو گانه $\text{Cu}(\text{dTDP})^-$ فقط توسط گروه دی فسفات تعیین می شود. در حالی که برای سیستم‌های مختلط یا سه گانه $\text{Cu}(\text{Bpy})(\text{dTDP})^-$ متفاوت است. همچنین نشان داده شده است که رابطه تعادلی:

$$\text{Cu}(\text{Bpy})^{2+} + \text{Cu}(\text{dTDP})^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{Bpy})(\text{dTDP})^- + \text{Cu}^{2+}$$

بطور قابل توجهی به سمت راست متمایل می شود. قسمت مهم این پدیده به تمایل فلزات $3d$ به گروه‌های هتروآروماتیک N, O دار باز می گردد. این افزایش پایداری همچنین به برهمکنش میان لیگندها در کمپلکس $\text{Cu}(\text{Bpy})(\text{dTDP})^-$ مربوط می شود. میزان اندازه گیری شده حدوداً 0.35 واحد \log می باشد که مربوط است به پدیده تجمع¹ لیگند-لیگند. برای اثبات این مطلب ثابت پایداری کمپلکس‌های تشکیل شده با Cu^{2+} و یا $\text{Cu}(\text{Bpy})^{2+}$ با $5'$ -dTDP (تیمیدین - $5'$ -دی فسفات) بوسیله تیتراسیون‌های پتانسیومتری در محلول آبی ($I = 0.1M$ و NaNO_3 , 25°C) اندازه گیری شده است که با اضافه کردن NaNO_3 قدرت یونی I ثابت نگهداشته می شود.

واژه های کلیدی: نوکلئوتیدها، دی فسفات منو استرها، ثابت‌های پایداری، ثابت‌های اسیدی، برهمکنش های درون مولکولی، تجمع لیگند-لیگند.

Study of Intramolecular Interactions in Mixed Ligand Complexes $\text{Cu}(\text{Bpy})(\text{dTDP})^-$ by Potentiometric Titrations

¹ Stacking

S.A.A. Sajadi

Institut of Water & Energy, Sharif University of Technology

Abstract

The acidity and stability constants of $\text{Cu}(\text{dTDP})^-$ (thymidine-5'-diphosphate) and $\text{Cu}(\text{Bpy})(\text{dTDP})^-$ (2,2'-bipyridyl) complexes, were determined by potentiometric pH titration. It is shown that the stability of the binary $\text{Cu}(\text{dTDP})^-$ and complexes is determined solely by the basicity of the diphosphate group. It is demonstrated that the equilibrium, $\text{Cu}(\text{Bpy})^{2+} + \text{Cu}(\text{dTDP})^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{Bpy})(\text{dTDP})^- + \text{Cu}^{2+}$, is displacement is due to the well known experience that mixed ligand complexes formed by a divalent 3d ion, a heteroaromatic N base and an O donor ligand possess increased stability. The other part of this displacement, which amount on average to an increased stability of the mixed ligand $\text{Cu}(\text{Bpy})(\text{dTDP})^-$ complexes of about 0.35 log unit. The stability constants of the 1:1 complexes formed between Cu^{2+} or $\text{Cu}(\text{Bpy})^{2+}$ and dTDP^{3-} (thymidine-5'-diphosphate), were determined by potentiometric pH titration in aqueous solution ($I = 0.1 \text{ M}$, NaNO_3 , 25°C).

Keywords: Nucleotids, Diphosphate monoesters, Stability constants, Acidity constants, Intramolecular interactions, Ligand-ligand stacking.

مقدمه

تصویر لیگند dTDP^{3-} مشاهده می شود. در این مقاله به میزان برهمکنش میان حلقه نوکلئو باز در dTDP^{3-} و بی پریدین می پردازیم. نوکلئوتیدها در واکنشهای آنزیمی بصورت کمپلکس با یونهای فلزی وارد می شوند. یکی از مهمترین واکنشها میان یونهای فلزی و گروه فسفات نوکلئوتیدها صورت می گیرد. در این گونه واکنشها مهم این است که نوکلئوتیدها از طرف گروه فسفات با یونهای فلزی ارتباط برقرار نمایند. در کنار این واکنشها، نوع دیگری از برهمکنشهای بین مولکولی از نوع پیوندهای هیدروژنی و تجمع لیگند-لیگند مشاهده می گردد که نقش مهمی را در این گونه واکنشها و تشکیل کمپلکسهای ماکروکیلیت ایفا می نماید. برای بدست آوردن میزان این برهمکنشها می بایستی

برهمکنشهای غیر کووالنسی از اهمیت بالایی برخوردار می باشند. برای مثال این گونه برهمکنشها برای ساختار ماکرومولکولها و ویژگی گزینش پذیری سیستمهای بیولوژیکی اهمیت دارند [۱-۲]. قسمت مهم این برهمکنشهای غیر کووالنسی به نیروی پیوند هیدروفوبیک و برهمکنشهای تجمعی مربوط می شود. این پدیده در اکثر موارد در سیستمهای مختلط یا سه گانه مشاهده می شود [۲-۸]. در مطالعه ویژگیهای سیستمهای سه گانه مربوط به dTDP^{3-} و dTTP^{4-} دیده شده است که حلقه باز نوکلئوزید نقش مهمی را ایفا می نماید و بر همکنش میان این حلقه و حلقه هتروآروماتیک بی پریدین ایجاد می گردد [۹]. در شکل ۱

واکنش حالت باز و حالت بسته (شکل ۲) مورد مطالعه قرار گیرد. افزایش ثابت پایداری مشاهده شده مربوط به برهمکنشهای درون مولکولی است.

NaOH تعیین گردید. محاسبات با کامپیوتر IBM با نرم افزار تهیه شده توسط این گروه براساس نیوتن-گاوس^۲ و بر اساس مجموع خطاهای درجه دو انجام گردید. با استفاده از این روش که با بکارگیری کلیه یونهای دخیل در واکنشها عمل می نماید وابستگی تفاوتهای pH اندازه گیری شده به مقدار باز مصرف شده به تعادل تئوری بافری نزدیک می شود. از این بهینه سازی غلظت کل لیگند و ثابتهای اسیدی بدست می آیند. این محاسبات در فاصله ۰/۱ واحد pH بوسیله اندازه گیری تفاوت مقدار باز مصرف شده انجام می گردد. برای $H(dTDP)^{2-}$ محدوده pH ۴/۷-۱۰/۴ انتخاب شده است که معادل ۲٪ خنثی سازی معادله $H(dTDP)^{2-}/dTDP^{3-}$ و حدود ۷۵٪ خنثی سازی معادله $dTDP^{3-}/(dTDP)^{4-}$ بوده است. بدلیل پایین بودن میزان فسفات معدنی (۳٪ <) این میزان در محاسبات وارد نشده است. نتایج نهایی براساس اعداد بدست آمده از تیتراسیون حداقل ۲۰ جفت منحنی pH مستقل (تیتراسیون اسید با لیگند و اسید بدون لیگند) جمع آورده شده است.

تعیین ثابت پایداری

ثابتهای پایداری $K_{M(dTDP)}^M$ و $K_{M(H;dTDP)}^M$ بطوری که شرایط M^{2+} : Cu^{2+} , $Cu(Bpy)^{2+}$ بوده است تعیین گردید. شرایط همانند بالا بوده است. یعنی ۵۰ ml محلول آبی ۰/۵۴ mM HNO_3 در حضور و غیاب لیگند (M) و تحت

واکنش حالت باز و حالت بسته (شکل ۲) مورد مطالعه قرار گیرد. افزایش ثابت پایداری مشاهده شده مربوط به برهمکنشهای درون مولکولی است.

آزمایشات

مواد موردنیاز

۱) Na_3dTDP از شرکت Sigma Chemical Co.، تهیه شد. میزان فسفات معدنی موجود در این ترکیب اندازه گیری و معادل ۱/۷٪ تعیین گردید.

۲) نمک دی سدیم اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (Na_2H_2EDTA) و ترکیبات پتاسیم هیدروژن فتالات، نیتریک اسید، سدیم هیدروکسید تیترازول، سدیم نترات، مس (II) نترات و ۲-۲ بی پیریدین (Bpy) همگی با خلوص تجزیه ای از شرکت (Merck) آلمان تهیه شدند.

همه محلولها با آب یون زدایی شده Millipore و عاری از CO_2 (با هدایت $18 M\Omega$) ساخته شده اند. غلظت محلولهای NaOH مصرفی در آزمایشها با پتاسیم هیدروژن فتالات بطور دقیق تعیین گردید. تیتراسیونهای pH متری با استفاده از دستگاه pH متر- پتانسیومتر مدل E53، شرکت متروهم (Metrohm)، به همراه Dosimat E655 و الکتروود ترکیبی مدل 6.0202.100 و 6.0203.100 (NB) انجام گردید. تنظیم pH متر با استفاده از محلول های بافر pH ۴/۰، ۷/۰ و ۹/۰ انجام شده اند [۶ و ۱۰].

تعیین ثابتهای اسیدی

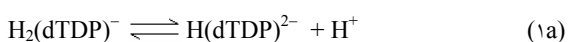
ثابتهای اسیدی $K_{H(dTDP)}^H$ و $K_{H_2(dTDP)}^H$ ترکیب $H_2(dTDP)^-$ با تیتراسیون ۵۰ ml محلول آبی حاوی

^۲ Newton-Gauss

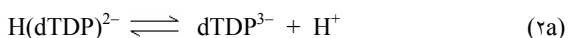
است بطوری که پدیده خودتجمعی^۴ حذف می‌گردد یعنی لیگندها بصورت منومر در محلول قرار دارند.

۳-۱- ثابتهای اسیدی لیگند پروتونه شده.

لیگند $H_2(dTDP)^-$ که حاوی دو پروتون بر روی گروه فسفات می‌باشد قادر است که مطابق واکنشهای زیر این پروتونها را از دست بدهد.



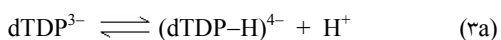
$$K_{H_2(dTDP)}^H = \frac{[H(dTDP)^{2-}][H^+]}{[H_2(dTDP)^-]} \quad (1b)$$



$$K_{H(dTDP)}^H = \frac{[dTDP^{3-}][H^+]}{[H(dTDP)^{2-}]} \quad (2b)$$

این دو پروتون همانطوری که گفته شد بر روی گروه فسفات قرار گرفته‌اند یکی بر روی گروه α و دیگری بر روی گروه β فسفات.

علاوه بر این، $dTDP^{3-}$ قادر است که در یک واکنش بعدی که در محدوده بالای pH قرار دارد یک پروتون دیگر را از گروه حلقه بازی خود جدا نماید. این پروتون از نیتروژن (N شماره ۳ در شکل ۱) جدا می‌گردد که می‌توان این واکنش را به صورت زیر خلاصه نمود.



$$K_{dTDP}^H = \frac{[(dTDP-H)^{4-}][H^+]}{[dTDP^{3-}]} \quad (3b)$$

ثابتهای اسیدی اندازه‌گیری شده در جدول ۱ آورده شده است.

N_2 با محلول $0.03 M$ NaOH تیترا شده است. اما $NaNO_3$ تا حدی توسط $M(NO_3)_2$ جایگزین شده است ($I = 0.1 M$ و $NaNO_3$ و $25^\circ C$). نسبت M^{2+}/L به صورتهای ۱ : ۱ و ۲ : ۱ برای تمام سیستم‌ها اعمال شد که نتایج یکسانی بدست آمده است. این نشانگر این مطلب بوده است که نسبت M^{2+}/L نقش مهمی را در تشکیل کمپلکس ایفا نمی‌کند.

برای محاسبه ثابتهای پایداری از جفت منحنی های تیتراسیون یعنی منحنی بدون لیگند و با لیگند استفاده شده است. این محاسبات توسط یک برنامه کامپیوتری برازش خط^۴ با استفاده از مقادیر H^+ ، $H_2(dTDP)^-$ ، $H(dTDP)^{2-}$ ، $dTDP^{3-}$ ، M^{2+} ، $M(H;dTDP)$ و $M(dTDP)^-$ صورت گرفته است. اعداد به فاصله هر ۰/۱ واحد pH از پائین‌ترین تا بالاترین pH جمع‌آوری شده است. در جمع آوری این اعداد بسیار دقت شده است که به محض مشاهده هیدرولیز (کدر شدن محلول) $M(aq)^{2+}$ اعداد حذف گردند که در این رابطه، واکنش مذکور در منحنی فلز بدون لیگند قابل تشخیص است. این واکنش با شروع تشکیل کمپلکسهای $M(dTDP-H)^{2-}$ بوده است. درجه تشکیل برای $M(H;dTDP)$ عموماً $\leq 5\%$ براساس میزان کل لیگند بوده است. محدوده خطای محاسبه شده برای $\log K_{M(H;dTDP)}^M \pm 0.03$ واحد log بوده است.

نتایج و بحث

تمامی تیتراسیونهای پتانسیومتری در محلول $NaNO_3$ با $I = 0.1 M$ و $25^\circ C$ با غلظت لیگند $0.30 mM$ (L) انجام شده

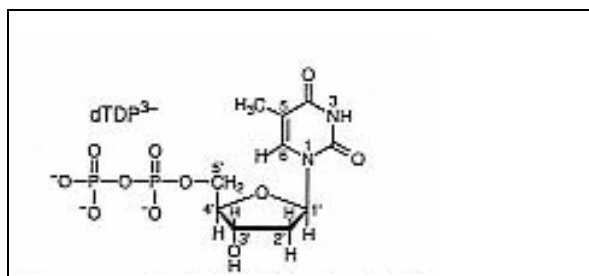
⁴ Self-stacking

^۴ Curve-fitting

جدول ۱: ثابتهای اسیدی و پایداری کمپلکسهای $dTDP^{3-}$ در محیط آبی اندازه گیری شده توسط روش تیتراسیون pH پتانسیومتری (محلول حاوی $NaNO_3$ با $I=0.1 M$ و در دمای $25^{\circ}C$ بوده است)

معادله	لگاریتم ثابت محاسبه شده ^۱
(۱)	${}^{\vee} pK_{H_2(dTDP)}^H = 1/3$
(۲)	$pK_{H(dTDP)}^H = 6/44 \pm 0.1$
(۳)	$pK_{dTDP}^H = 9/93 \pm 0.2$
(۴)	${}^{\vee} \log K_{Cu(H;dTDP)}^{Cu} = 2/4$
(۵)	$\log K_{Cu(dTDP)}^{Cu} = 5/34 \pm 0.5$
(۶,۷)	${}^{\vee} pK_{Cu(H;dTDP)}^H = 3/5$
(۴)	${}^{\vee} \log K_{Cu(Bpy)(H;dTDP)}^{Cu(Bpy)} = 2/5$
(۵)	$\log K_{Cu(Bpy)(dTDP)}^{Cu(Bpy)} = 6/11 \pm 0.3$
(۶,۷)	${}^{\vee} pK_{Cu(Bpy)(H;dTDP)}^H = 2/83$

^۱ حدود خطای داده شده، سه برابر خطای استاندارد مقدار میانگین یا حاصل جمع خطاهای سیستماتیک احتمالی (که اغلب بزرگتر است) می باشد. ^۲ این اعداد محاسبه شده بوده و اندازه خطای آنها در محدوده ± 0.2 تا ± 0.3 واحد لگاریتم در نظر گرفته شده است.



شکل ۱: ساختار شیمیایی تیمیدین -۵' دی فسفات در حالت غالب

مقایسه ویژگیهای اسید - بازی چند لیگند: اثر دپروتونه شدن (H)N3 در باز تیمیدین در ترکیبات مشابه

شناخته شده است

$$[40] 0.1/0.3 \pm 9/89 = pK_{dTTP}^H \cong (\text{جدول ۱}) 0.1/0.2 \pm 9/93 = pK_{dTDP}^H \cong 0.1/0.3 \pm 9/90 = pK_{dTMP}^H [14] < 9/69 = pK_{dThd}^H$$

ثابت‌های پایداری M^{2+} در کمپلکسهای $dTDP$: بار منفی روی گروه فسفات در ۰، -۲، -۳ تا -۴ متغیر

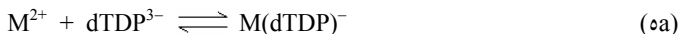
است.

اعداد تجربی تیتراسیونهای پتانسیومتری دو سیستم بوسیله واکنشهای ۲ تا ۵ تعریف می شود.

$M^{2+}/dTDP$ بطوری که $M^{2+}: Cu^{2+}, Cu(Bpy)^{2+}$ می باشد



$$K_{M(H;dTDP)}^M = \frac{[M(H;dTDP)]}{[M^{2+}][H(dTDP)^{2-}]} \quad (\epsilon b)$$



$$K_{M(dTDP)}^M = \frac{[M(dTDP)^-]}{[M^{2+}][dTDP^{3-}]} \quad (ob)$$

ثابت اسیدی نهایی مطابق واکنش های زیر تعریف می شود.



$$K_{M(H;dTDP)}^H = \frac{[M(dTDP)^-][H^+]}{[M(H;dTDP)]} \quad (6b)$$

$$\rho K_{M(H;dTDP)}^H = \rho K_{H(dTDP)}^H + \log K_{M(H;dTDP)}^M - \log K_{M(dTDP)}^M \quad (v)$$

نتایج واکنشهای بالا برای کمپلکسهای $M^{2+}, dTDP$ در جدول ۱ آورده شده است.

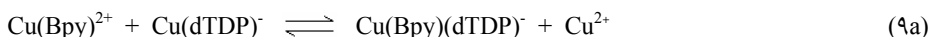
گردن نقاط مربوط به $dTDP$ در بالای خط همبستگی قرار دارد یعنی برهم کنش ویژه ای وجود دارد که باعث پایداری بیش از حد در مقایسه با دیگر مشتقات دی فسفاتها شده است. این افزایش پایداری توسط معادله زیر تعریف می گردد.

دلایل مشاهده بر همکنش های درون مولکولی تجمع لیگند-لیگند:

نتایج بالا پایداری سیستم $Cu(dTDP)^-$ را نشان می دهد و همچنین مشخص می گردد که قدرت بازی به گروه دی فسفات برمی گردد. تصویر ۳ نشانگر پایداری سیستمهای سه گانه $Cu(Bpy)(dTDP)^-$ می باشد. همانطوری که مشاهده می

$$\Delta \log K_{Cu/Bpy/dTDP} = \log K_{Cu(Bpy)(dTDP)}^{Cu(Bpy)} - \log K_{Cu(dTDP)}^{Cu} \quad (8)$$

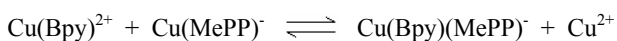
طبیعتاً تفاوت میان لگاریتم دو ثابت تعادلی یک عدد ثابت است و برای واکنش تعادلی زیر صادق می باشد



$$10^{\Delta \log K_{Cu/Bpy/dTDP}} = \frac{[Cu(Bpy)(dTDP)^-][Cu^{2+}]}{[Cu(Bpy)^{2+}][Cu(dTDP)^-]} \quad (9b)$$

این پدیده به تمایل فلزات 3d برای واکنش با گروههای هتروآروماتیک N, O دار باز می گردد. البته O می بایستی به صورت دهنده عمل نماید. قسمت دیگر این افزایش پایداری به برهمکنش های میان لیگندها در کمپلکس Cu(Bpy)(dTDP)⁻ مربوط می شود. این پدیده که از نوع نیروهای واندروالسی است به تجمع معروف می باشد.

این نتایج را می توان بصورت زیر توضیح داد که برای سیستم Cu/Bpy/MePP³⁻ واکنشهای تعادلی زیر صادق است



$$\Delta \log K_{\text{Cu/Bpy/MePP}} = 0.42 \pm 0.05 \quad (10b)$$

dTDP ایجاد می شود که این پل همان Cu^{2+} است. پس از ایجاد این پل این امکان بوجود می آید که حلقه های هتروآروماتیک Bpy و dTDP به سمت هم حرکت کرده و با یکدیگر بر همکنش های بین حلقه ای ایجاد نمایند که این بر همکنش ها به تجمع معروف می باشد. اندازه این برهم کنش ها بوسیله معادله زیر قابل تعیین می باشد.

$$\Delta \Delta \log K = \Delta \log K_{\text{Cu/Bpy/dTDP}} - \Delta \log K_{\text{Cu/Bpy/MePP}} \quad (11)$$

$$\Delta \Delta \log K = 0.8 - \approx 0.4 \cong 0.4 \quad (12)$$

طبق قاعده کلی $K_1 > K_2$ انتظار می رود که واکنش (9a) به سمت چپ میل کند و برای $\Delta \log K_{\text{Cu/Bpy/dTDP}}$ عددی منفی بدست آید که این مطابق قوائد آماری یان-تلا برای سیستم های هشت وجهی نامنظم Cu^{2+} برای لیگندهای دودندانه A و B یعنی $\Delta \log K_{\text{Cu/Bpy/statist.}} \cong -0.9$ می باشد [9]. در حالی که مطابق نتایج بدست آمده این عدد 0.8 $\Delta \log K_{\text{Cu/Bpy/dTDP}} \cong$ است. این پایداری باعث می شود که واکنش تعادلی (9a) به سمت راست تمایل یابد. قسمت مهم

این روشن است که یون فلزی در واکنش (10a) همانند واکنش (9) رفتار می نماید. در تمام موارد Bpy از طریق N حلقه با یون فلزی کئوردینه می شود. یون فلزی نیز از طرف دیگر با گروه O دی فسفات که از نوع دهنده است متصل می شود. همانطوری که از نتایج خلاصه شده در شکل 3 بدست می آید ثابت پایداری dTDP و Cu(Bpy) بیش از حد بوده و این عامل به برهمکنش های درون مولکولی یا حالت تجمعی مربوط می باشد. بنابراین یک پل میان لیگندهای Bpy و

نتایج این محاسبات در جدول 2 آورده شده است.

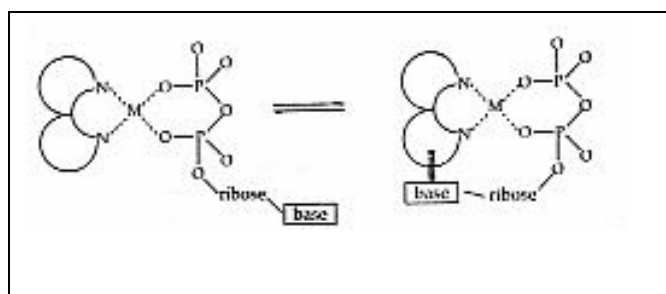
جدول ۲: اندازه برهمکنش های درون مولکولی در کمپلکس های $\text{Cu}(\text{Bpy})(\text{N})$ در محیط های آبی^۱

ردیف	$\text{Cu}(\text{Bpy})(\text{N})$	معادله (۸)	معادله (۱۰, ۱۱)	معادله (۱۲)
		$\Delta \log K_{\text{Cu/Bpy/dTDP}}$	$\Delta \log K_{\text{Cu/Bpy/MePP}}$	$\Delta \Delta \log K$
۱	$\text{Cu}(\text{Bpy})(\text{dTDP})^-$	$۰,۷۷ \pm ۰,۰۶$	$۰,۴۲ \pm ۰,۰۵$	$۰,۳۵ \pm ۰,۰۸$
۲	$\text{Cu}(\text{Bpy})(\text{dTMP})$			$۰,۳۵ \pm ۰,۰۶$

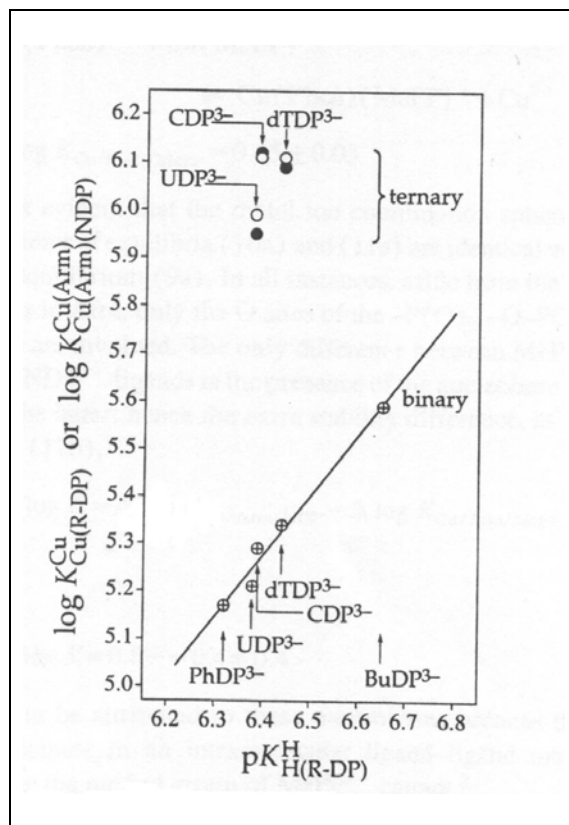
^۱ حدود خطای داده شده، سه برابر خطای استاندارد مقدار میانگین یا حاصل جمع خطاهای سیستماتیک احتمالی (که اغلب بزرگتر است) می باشد.

فسفات dTDP متصل شده است. همچنین این کمپلکس پس از انجام یک عمل چرخش به نحوی تغییر شکل می دهد که حلقه های آروماتیک Bpy و dTDP روی هم قرار می گیرند و تشکیل یک ماکروکیلیت مطابق شکل ۲ و ۴ را می دهند. چنانچه عنوان شد، بر همکنش ایجاد شده میان حلقه های آروماتیک بر افزایش پایداری کمپلکس کمک کرده است.

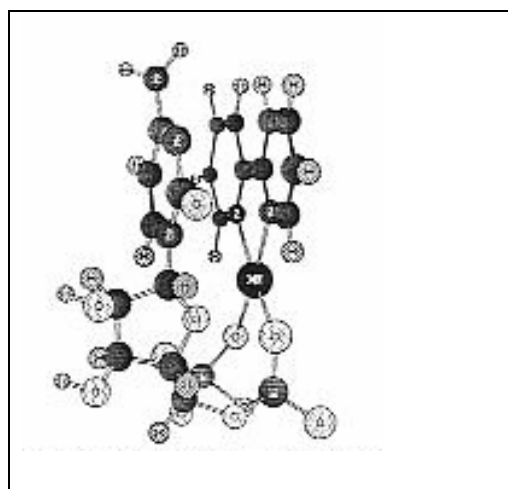
همانطوری که نتایج جداول ۱ و ۲ بدست می آید، پدیده برهمکنش های درون مولکولی بوضوح قابل مشاهده است. این پدیده که به تجمع لیگند-لیگند معروف است در شکل های ۲ و ۴ بصورت ساختارهای شیمیایی نشان داده شده است. همان طوری که مشاهده می شود، یون فلزی Cu^{2+} از یک طرف به لیگند Bpy و از طرف دیگر به گروه دی



شکل ۲: تشکیل ماکروکیلیت و ایجاد پدیده تجمعی (حالت های باز و بسته).



شکل ۳: اثبات افزایش ثابت پایداری کمپلکسهای تیمیدین - $5'$ - دی فسفات اندازه گیری شده در محیط آبی



شکل ۴: ساختار سه بعدی ماکروکیلیت و ایجاد پدیده تجمعی

نتیجه گیری

است که لیگندها از طول کافی برای ایجاد پدیده تجمعی برخوردار بوده و با صرف انرژی کمی عمل چرخش را انجام داده و برهمکنش های درون مولکولی را بوجود آورند. در پایان می توان تفاوت های انرژی حالت باز و بسته (تجمعی) را بر اساس شکل ۲ بدست آورد. برای مثال ΔG° مربوط به حالت تجمعی برابر با $-1/7$ kJ/mol که مطابقت با تفاوت ثابتهای پایداری بدست آمده، یعنی 0.3 واحد log دارد (جدول ۲). این مقادیر هم مطابقت با انرژی مصرفی در سیستمهای بیولوژیکی دارند.

نتایج بدست آمده در این مقاله نشان می دهند که یک یون فلزی (Cu^{2+}) پلی میان دو لیگند ایجاد کرده و این اتصال منجر به برهمکنش های درون مولکولی شده و نتیجه آن تشکیل حالت تجمعی می باشد. این نتیجه با مطالب ارائه شده توسط دیگر محققین تطابق خوبی را نشان می دهد [۱۱] و [۱۲]. بطور کلی این پدیده مهم مشاهده می شود که برهمکنش های تجمعی مربوط به قسمت باز نوکلئوتید ربطی به فضای کئوردیناسیون یون فلزی که در حقیقت پدیده تجمعی را به وجود می آورند ندارد. البته این در صورتی

منابع

- [8] T. Sugimori, H. Masuda, N. Ohata; *Inorg. Chem.* **36**, (1997) 576-583.
 [9] S. Massoud; *Inorg Chim. Acta*, **159**, (1989) 243-252.
 [10] S. A.A. Sajadi, B. Song, H. Sigel; *در دست چاپ*.
 [11] H. Sigel; U.K. Haering *Angew. ; J. Am. Chem. Soc.*, **107**, (1985) 5137-5148.
 [12] Y. Fukuda, H. Sigel; *Helv. Chim. Acta* **61**, (1978) 638-647.

- [1] E. Frieden; *J. Chem. Educ.* **52**, (1975) 754-761.
 [2] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis; *Mol. Biol. Cell*, **3**, (1994) 89.
 [3] O. Yamauchi, A. Odani, H. Masuda, H. Sigel; *Met. Ions in Biol. Syst.* **32**, (1996) 207-270.
 [4] H. Sigel; *Angew. Chem.* **87**, (1975) 391-400.
 [5] O. Yamauchi, A. Odani; *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, (1985) 5938-5945.
 [6] H. Sigel; *Pure Appl. Chem.* **61**, (1989) 923-932.
 [7] O. Yamauchi; *Pure Appl. Chem.* **67**, (1995) 297-304.