



.....
: سرشناسه
عنوان و پدیدار آور :
مشخصات نشر : تهران : دعوت،
۱۳۸۷ .
مشخصات ظاهري :
شابك :
وضعیت فهرستنویسی : فیپا .
موضوع :
موضوع :
شناسه افزوده :
رده بندی کنگره :
رده بندی دیویی :
شماره کتابخانه ملی :

.....

.....

حلقه‌های جادویی در شیمی

(رمز پایداری در طبیعت)

جواد صفری

(عضو هیأت علمی دانشگاه کاشان)

مهندس امیر لندرانی اصفهانی، مهندس زهره زرنگار





حلقه‌های جادویی در شیمی
(رمز پایداری در طبیعت)

جواد صفری
امیر لندرانی اصفهانی، زهره زرنگار
آماده‌سازی: مهندس زهره زرنگار
ناظر چاپ: محمدعلی حیدری
چاپ و صحافی: الهادی
چاپ اول: ۱۳۸۷
شمارگان: ۱۰۰۰ نسخه
قیمت: ۳۵۰۰ تومان

شابک: ۹۷۸-۹۶۴-۲۹۰۹-۲۷-۸

© حقوق چاپ و نشر محفوظ است

نشر دعوت؛ تهران ۸۸۳۳۴۰۹۴ کاشان ۴۴۵۵۸۰۳ همراه
۰۹۱۳۲۷۶۳۶۶۸

www.davatpub.com Email: info@davatpub.com

فهرست

۹	پیش‌گفتار
۱۰	مقدمه
	فصل اول: بنزن (سمبل ترکیب‌های آروماتیک، معطر)
۱۳	بنزن؛ سمبل ترکیب‌های آروماتیک، معطر
۱۳	حلقه‌ی بنزن
۱۴	قدرت ندای درونی
۱۹	ساختار بنزن
	فصل دوم: نوار موبیوس (رمز پایداری)
۲۳	آروماتیک موبیوس؛ رمز پایداری
۲۴	نوار موبیوس
۲۵	عجیب‌ترین نوار دنیا
۲۶	ویژگی‌های نوار موبیوس
۲۷	بررسی کیفی نوار موبیوس
۲۸	تهیه‌ی هیدروکربن‌های آروماتیک موبیوس
	فصل سوم: روتاکسان‌ها و کاتنان‌ها (موتورهای مولکولی)
۳۵	روتاکسان‌ها و کاتنان‌ها؛ موتورهای مولکولی
۳۶	معرفی کاتنان‌ها و روتاکسان‌ها
۳۹	تهیه‌ی روتاکسان‌ها و کاتنان‌ها
۴۳	ماشین و موتور مولکولی
۴۵	بازوی مکانیکی - انقباض و انبساط
۴۶	سوئیچ یا کلیدهای متحرک مولکولی

۴۷	کلید متحرک مولکولی با نیروی محرکه‌ی الکترونی
۴۹	کلید متحرک مولکولی بر پایه‌ی نیروی محرکه‌ی pH
۵۰	سامان‌دهی ماشین‌های مولکولی با نیروی محرکه‌ی pH
۵۲	کلید متحرک مولکولی تحت تأثیر نیروی محرکه‌ی نور
۵۴	شبییه‌سازی حرکات بافت عضلانی
۵۶	ساخت اولین دریچه‌های نانومتری
۵۸	پلی‌کاتنان‌ها
۶۰	پلاگ و سوکت‌های مولکولی
۶۲	روتاکسان‌ها و رایانه‌های مولکولی
۶۴	نتایج و دورنمای نانوماشین و نانوموتورها
	فصل چهارم: فولرن‌ها (حقیقت بین ستاره‌ای)
۶۷	فولرن؛ حقیقت بین ستاره‌ای
۶۸	معرفی فولرن‌ها
۷۲	تهیه‌ی فولرن‌ها
۷۳	ساختار فولرن‌ها
۷۴	شیمی فولرن‌ها
۷۵	ترکیب C ₆₀ با فلزات قلیایی - ابررسانا
۷۷	واکنش فولرن‌ها
۷۸	تهیه‌ی مشتق‌های فولرن
۷۸	آزافولرن‌ها
۸۰	کورانولن‌ها
۸۲	تهیه‌ی الماس از فولرن C ₆₀
۸۳	سازوکار تبدیل فولرن به الماس
۸۴	ویژگی فولرن‌ها
۸۷	استفاده از فولرن در حافظه‌های فلاش
۸۸	تأثیر فولرن C ₆₀ و مشتق‌های آن، بر عملکرد بنزین

	فصل پنجم: کراون‌اترها (تاج‌گذاری یون‌های فلزی)
۹۳	کراون‌اترها (تاج‌گذاری یون‌های فلزی)
۹۳	کشف تصادفی
۹۶	کاربرد اترهای تاجی شکل
۹۶	اصلاح اترهای تاجی؛ کریبتانداها
۹۷	شیمی میزبان - میهمان
۹۸	سیستم‌های حلقوی با پیوند فلز - فلز
	فصل ششم: پورفیرین‌ها (الهام از طبیعت)
۱۰۳	پورفیرین‌ها؛ الهام از طبیعت
۱۰۴	معرفی پورفیرین
۱۰۵	کاربرد پورفیرین‌ها
۱۰۶	فن‌آوری نانو و پورفیرین
۱۰۸	پورفیرین - نانوذره در درمان سرطان
	فصل هفتم: توتومری، هیدروژن سرگردان (هیدروژن گم‌شده)
۱۱۱	توتومری (هم‌پاری متحرک)
۱۱۲	انواع توتومری
۱۱۲	کتو - انول
۱۱۲	نیتروزو - اکسیم
۱۱۳	ایمینول - کتیمین
۱۱۳	آزو - هیدرازون
۱۱۳	انامینون - کیتیمین
۱۱۳	زنجیر - حلقه
۱۱۴	هیدروژن سرگردان در حلقه‌های شش‌تایی
۱۱۴	توتومری N-H در پورفیرین‌ها
	فصل هشتم: مولکول‌های زیستی (شیمی حیات)
۱۱۷	پروتئین‌ها؛ شیمی حیات

۱۱۷	ساختار پروتئین
۱۱۹	انواع ساختار پروتئین‌ها
۱۲۲	طبقه‌بندی پروتئین‌ها
۱۲۳	α -کراتین
۱۲۴	فیبروئین
۱۲۵	هموگلوبین
۱۲۵	میوگلوبین
۱۲۷	تشابه ساختار هموگلوبین و میوگلوبین
۱۲۹	آنزیم‌ها یا جرقه‌های زندگی
۱۳۰	ساختار آنزیم‌ها
۱۳۰	تقلیب پروتئین
۱۳۲	فهرست منابع
۱۳۶	معرفی کتاب‌های منتشرشده

پیش‌گفتار

سلسله‌ی موی دوست حلقه‌ی دام بلاست
هر که در این حلقه نیست فارغ از این ماجراست
(حافظ)

اگر به پیرامون خود بنگریم و نگاهی موشکافانه و جستجوگر به طبیعت بیندازیم، توانایی دانش شیمی را در معرفی نظم حیرت‌آور هستی، هنوز هم ناتمام و ناقص می‌بینیم. نظمی که در هسته‌ی یک اتم تا دورترین کهکشان‌ها جلوه‌نمایی می‌کند. ردپای کوچکی از این نظم، در مولکول‌هایی مشاهده می‌شود که در ساختار حلقوی خود، هنر معماری خالق اثر را نشان می‌دهند.

در این کتاب قصد داریم برخی از این مولکول‌های حلقوی را معرفی نماییم. آنچه که شما در این کتاب می‌خوانید، کلامی بسیار مختصر در مورد این حلقه‌های جادویی است.

در پایان، از همه‌ی عزیزانی که در گردآوری و چاپ این کتاب تلاش و هم‌فکری نمودند، خالصانه تشکر و قدردانی می‌کنم. از معاونت پژوهشی و فن‌آوری دانشگاه کاشان که در چاپ این کتاب هم‌یاری و مساعدت لازم را نمودند، سپاسگزاری می‌نمایم.

جواد صفری

عضو هیأت علمی دانشگاه کاشان

مقدمه

ساختار بسیاری از مواد موجود در طبیعت یا ترکیب‌هایی که تهیه می‌شوند، از حلقه‌های کوچک و بزرگ مولکول‌ها شکل می‌گیرند. وجود پروتئین‌ها، قندها، چربی‌ها و رنگ سبز درختان و ... مدیون حلقه‌هایی است که در ساختار آن‌ها نظم یافته است.

دانشمندان نیز با الهام از طبیعت به ساختارهای حلقوی توجه ویژه‌ای دارند. صد سال پیش هرمان امیل فیشر، دومین جایزه‌ی نوبل را به خاطر ساختن مولکول‌های آلی پیچیده دریافت کرد. آن کار عظیم یک قرن طلایی را برای شیمی رقم زد. در سال ۱۹۸۷، کمیته‌ی نوبل با اهدای جایزه به دونالد کرام، ژان ماری لن و چارلز پدرسون به خاطر کار روی ساختن کمپلکس‌های مولکولی از مولکول‌های کوچک به کمک نیروی غیرکووالانسی، پیدایش عرصه‌ی تازه‌ای را در شیمی به نام شیمی ابرمولکول‌ها تصدیق کرد و راهبرد تازه‌ای را برای سازمان‌دهی ماده در مقیاس بزرگ‌تر به دانشمندان معرفی کرد.

زمینه‌های گوناگون علم، راه‌های متفاوتی را برای درک طبیعت و بهره‌گیری از آن برمی‌گزیند. شیمیدان‌ها تلاش می‌کنند با طراحی و ساختن سیستم‌های جدید، مسایل را حل کنند؛ فیزیکدان‌ها سیستم‌های موجود را بررسی می‌کنند و زیست‌شناسان با درهم آمیختن اجزای از پیش موجود، تغییراتی پدید می‌آورند. هر یک از این شیوه‌های مطالعاتی، می‌تواند به نحوی در دنیای مولکول‌ها اثرگذار باشد

فصل اول

بنزن

(سمبل ترکیب‌های آروماتیک، معطر)

۱- بنزن؛ سمبل ترکیب‌های آروماتیک، معطر

از تعریف ترکیب‌های آروماتیک آشکار می‌گردد که هر گونه مطالعه‌ای در شیمی آن‌ها، باید با مطالعه‌ی بنزن آغاز شود. بنزن از سال ۱۸۲۵ شناخته شد و ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی آن شاید بهتر از هر ترکیب دیگر آلی معلوم گردید. با وجود این، هیچ ساختمان قانع‌کننده‌ای تا حدود سال‌های ۱۹۳۱ برای آن ارائه نشده بود و ده‌الی پانزده سال طول کشید تا این ساختمان مورد استفاده‌ی شیمیدان‌های آلی قرار گرفت.

مشکل، پیچیدگی مولکول بنزن نبود، بلکه بیش‌تر محدودیت‌های نظریه‌ی ساختاری بود که در آن زمان توسعه‌ی زیادی داشت. نظر به این‌که ساختمان بنزن هم در مطالعه‌ی ترکیب‌های آروماتیک و هم در گسترش دانش ما از نظریه‌ی ساختاری اهمیت دارد، حقایقی را که بر اساس آن‌ها ساختار بنزن بنا گردیده است، بررسی می‌نماییم

۱-۱- حلقه‌ی بنزن^۱

بنزن جزو ساده‌ترین ترکیب‌های آلی معروف به هیدروکربن‌های حلقوی یا معطر است. مایعی بی‌رنگ و با بوی تند مخصوص، کمی سبک‌تر از آب که در ۸۰٫۱ درجه‌ی سانتی‌گراد به جوش می‌آید و در ۸٫۴۸ درجه‌ی سانتی‌گراد متبلور می‌شود. بسیار فرّار و قابل اشتعال است. فرمول شیمیایی بنزن C_6H_6 است و آن را از تقطیر تدریجی قطران زغال سنگ به دست می‌آورند.

1 - Benzene ring

بنزن در سال ۱۸۲۵ میلادی، توسط میکائیل فاراده کشف شد و او آن را بیکربورهیدروژن نامید. هشت سال بعد میچرلیش این ماده را در محصولات تقطیر بنزوئیک‌اسید به دست آورد و نام بنزن را بر آن نهاد. ولی نام بنزول که لیبیگ وضع کرد، جای آن را گرفت.

بنزن به سبب ویژگی‌های عجیبی که داشت، معماری نظری عمده‌ای در پیش روی شیمیدانان قرار داده بود. اکثر ترکیب‌هایی که فقط حاوی کربن و هیدروژن بودند و در آن نسبت اتم‌های هیدروژن به اتم‌های کربن کم بود، رفتاری متفاوت با بنزن داشتند. (در این مورد نسبت آنها ۱ به ۱ بود، چون مشخص شده بود که فرمول مولکولی بنزن C_6H_6 است).

مولکول‌های مزبور را نسبت به هیدروژن، غیراشباع می‌نامیدند؛ به عبارتی دیگر می‌شد چندین مولکول هیدروژن به آن‌ها اضافه کرد. اما در مورد بنزن چنین نبود؛ بنزن جنبه‌های غریب دیگری هم داشت. تا سال ۱۸۶۵ هیچ‌کس نتوانسته بود فرمول ساختاری مناسبی برای آن پیشنهاد کند. اما فریدریش آگوست ککوله^۱، مردی بود که در آن سال موفق به این کار شد.

۱-۲- قدرت ندای درونی؛ کشف ساختار بنزن

ککوله در سال ۱۸۲۹ در دارمشتات آلمان به دنیا آمد. او به قصد تحصیل در رشته‌ی معماری وارد دانشگاه گیسن شد. اما در گیسن تحت تأثیر یوستوس فون لایبیگ قرار گرفت و سخنرانی‌های جذاب او باعث شد عمرش را وقف شیمی کند.

از گیسن به پاریس رفت تا زیر نظر ژان باتیست آندره دوما و شارل آدولف وورتز به تحصیلات خود ادامه دهد. سپس به انگلستان رفت و با

1 - Friedrich August Kekule

بهترین شیمیدان‌های انگلیسی مشغول به همکاری شد. پس از بازگشت به آلمان، ابتدا در هایدلبرگ به تدریس پرداخت و سپس در سال ۱۸۵۸ به‌عنوان استاد شیمی به گنت بلژیک رفت. تا سال ۱۸۶۵ در گنت باقی ماند، تا سرانجام به بن دعوت شد تا کرسی خالی آ.و.هافمن را به عهده گیرد. ککوله در بن در همین مقام باقی ماند تا در سال ۱۸۹۶، سال فوت آلفرد نوبل، درگذشت. ککوله به‌عنوان یکی از بزرگترین استادان شیمی در سده‌ی نوزدهم شناخته شد.

با وجود شهرتی که در مقام استادی داشت، اما شیمیدان‌ها، ککوله را بیش‌تر به سبب نظریاتی که درباره‌ی ساختار مولکولی ترکیب‌های آلی ارایه داد، می‌شناسند. تا قبل از سال ۱۸۵۸، اگرچه متخصصان شیمی آلی به موفقیت‌های چشمگیری دست یافتند، اما در سطح مولکولی از ساختار موادی که با آن‌ها کار می‌کردند، هیچ تصور ذهنی نداشتند.

ارایه‌ی فرمول ساختاری قابل قبولی برای بنزن از جانب ککوله در سال ۱۸۶۵ بسیار پراهمیت بود. در فاصله بین سال‌های ۱۸۶۵ تا ۱۸۹۰ چندین ساختار احتمالی دیگر برای بنزن پیشنهاد شد؛ اما هیچ یک نتوانست مانند ساختار ککوله، امتحان خود را در برابر شواهد تجربی پس بدهد. گرچه تا سال‌ها پس از جشن بیست و پنجمین سالگرد ارایه‌ی فرمول ککوله، الکترون‌ها کشف نشده بودند (چه رسد به مکانیک کوانتومی)، اما دیدگاه ککوله در زمینه‌ی ساختار بنزن و هزاران ترکیب آروماتیک مشابه، با دیدگاه امروزی که بر مفهوم مکانیک کوانتومی اتصال الکترونی اتم‌ها مبتنی است، شباهت زیادی دارد.

برخی از مؤلفان از داستان ککوله درباره‌ی رؤیاهایی که دیده بود و نقشی که در پیشنهاد معماری مولکولی داشت، انتقاد و حتی آن را انکار کرده‌اند. ککوله در سال ۱۸۶۰ در نوشته‌های خود به نشأت‌گرفتن

نظریاتش از این رؤیاهای اشاره‌ای نکرد. با این حال، بسیاری از دانشمندان در نوشته‌های رسمی خود مشخص نمی‌کنند که نظرات آن‌ها از کجا ناشی شده است. حتی داده‌ها را به ترتیبی ارائه می‌دهند که تقریباً عکس ترتیب واقعی رویدادها است. نباید از این که ککوله مایل نبود در نوشته‌های اولیه‌اش تصریح کند که نظریاتش را در مورد ساختار مولکولی بنزن در خواب دیده بود و این که صبر کرد تا این مطلب را در جشن بیست و پنجمین سالگرد آرایه‌ی ساختار بنزن ابراز کند، تعجب یا تردید کرد. ککوله عقیده‌ی خود را این‌گونه بیان می‌کند: بیاموزیم که رؤیا ببینیم، شاید به حقیقت دست پیدا کنیم. اما مواظب باشیم که رؤیاهایمان را وقتی منتشر کنیم که آگاهی، بیداری آن‌ها را آزموده باشد. ککوله در این جشن، چگونگی کشف نظریه‌ی خود را این‌گونه شرح می‌دهد:



شکل ۱-۱: فردریش آگوست ککوله

به عقیده‌ی من نظریه‌ی بنزن تنها نتیجه، و در واقع نتیجه‌ی بسیار آشکار دیدگاه‌هایی بود که درباره‌ی ظرفیت اتم‌ها و ماهیت پیوندشان با یکدیگر در ذهن خود شکل داده بودم؛ یعنی دیدگاه‌هایی که به

همین سبب امروزه آن‌ها را نظریه‌ی ظرفیت و ساختار می‌نامیم. دیگر چه کاری می‌توانستم با آن ظرفیت‌های مصرف‌نشده بکنم؟ در زمان اقامت‌م در لندن در یکی از شب‌های مطبوع تابستان با آخرین اتوبوس از راه خیابان‌های خلوت شهر برمی‌گشتم و طبق معمول در طبقه‌ی بالا و سرباز آن نشستم. غرق خیالاتم بودم که ناگهان اتم‌ها در پیش چشمانم شروع به جست‌وخیز کردند. تا آن هنگام هر وقت این موجودات کوچک در نظرم پدیدار می‌شدند، همیشه در حرکت بودند؛ اما تا آن زمان هرگز نتوانسته بودم به ماهیت حرکتشان پی ببرم. ولی حالا می‌دیدم که چگونه در جای‌جای ذهنم دو اتم کوچک‌تر به کنار هم می‌آمدند و تشکیل جفتی را می‌دادند. این‌که چگونه اتم بزرگ‌تری دو اتم کوچک‌تر را دربر می‌گرفت و چگونه اتم‌های بزرگ‌تری بر سه یا حتی چهار اتم کوچک‌تر چنگ می‌انداختند؛ در حالی که مجموعه‌ی این‌ها به صورت رقصی گیج‌کننده به دور یک‌دیگر می‌چرخیدند. دیدم که چگونه بزرگ‌ترها تشکیل زنجیری را دادند و کوچک‌ترها را تنها در انتهای زنجیرها به دنبال خود می‌کشیدند. فریاد راننده مرا از رؤیاهایم بیدار کرد. اما تا پاسی از شب را به کشیدن نقشه‌هایی از این تصاویر رؤیایی گذراندم. این بود سرچشمه‌ی نظریه‌ی ساختاری.

در مورد نظریه‌ی بنزن هم اتفاق مشابهی روی داد. در مدتی که در گنت اقامت داشتم، در خوابگاه دلپذیری زندگی می‌کردم. مشغول نوشتن کتاب درسی‌ام بودم، اما کارها پیشرفت خوبی نداشت. افکارم متوجه‌ی جاهای دیگر بود. صندلی‌ام را مقابل آتش شومینه گذاشتم و به خواب رفتم. باز هم اتم‌ها در پیش چشمانم جست‌وخیز می‌کردند. این‌بار گروه‌های کوچک‌تر متواضعانه در پشت صحنه باقی ماندند. حال با چشم ذهنم که دیگر به این‌گونه مناظر عادت کرده بود، می‌توانستم

ساختارهای درشت‌تری را که آرایشی چندبعدی داشتند، تشخیص دهم. گاه ردیف‌های بلند به هم نزدیک‌تر می‌شدند و با حرکتی مارمانند درهم می‌پیچیدند. اما نگاه کنید! چه می‌دیدم؟ یکی از مارها دم خود را به دندان گرفته بود و در مقابل چشمانم به دور خود می‌چرخید. چنان از خواب پریدم که گویی صاعقه‌ای بیدارم کرده باشد و این بار نیز بقیه‌ی شب را به تنظیم جزییات فرضیه‌ام گذراندم.

رؤیاهای ککوله در طبقه‌ی بالای اتوبوسی در لندن و در کنار شومینه‌ای در گنت، منجر به ارایه‌ی نظریه‌های مهمی درباره‌ی ساختار مولکول‌های آلی شد که نقش به‌سزایی در گسترش این علم داشتند. رؤیای نخست، باعث شد ککوله این نظریه‌ی را عنوان کند که برخی از اتم‌های کربن در حالی که اتم‌های هیدروژن و اتم‌های دیگر به آن متصل هستند، به صورت زنجیره‌ایی به یک‌دیگر وصل می‌شوند. رؤیای دوم، که در آن ماری دم خود را گاز گرفته بود، سبب شد ککوله **ساختاری حلقوی** برای بنزن پیشنهاد کند که در آن شش اتم کربن به صورت حلقه‌ای به هم متصل شده بودند.

بسیار اتفاق افتاده است که تصادف‌ها، تخیلات و رؤیاهای نقش مهمی در اکتشافات بزرگ ایفا کرده‌اند. اما آن‌ها تنها سرآغاز اکتشافات بوده‌اند. ککوله رؤیای خود را در جهان واقعیت به اثبات رساند و این هنر اندیشیدن دانشمندی بود که به رؤیاهای خود جلوه‌ی حقیقت داد. ککوله نمی‌توانست برنده‌ی جایزه نوبل شود، چون این جوایز برای نخستین بار پس از مرگش اعطا شدند. اما او درست همان شخصیتی بود که نوبل در نظر داشت. نوبل چند ماه پیش از مرگش گفته بود: **می‌خواهم به رؤیاهایی که زندگی واقعی خود را به دشواری می‌گذرانند، کمک کنم.**

۳-۱- ساختار بنزن

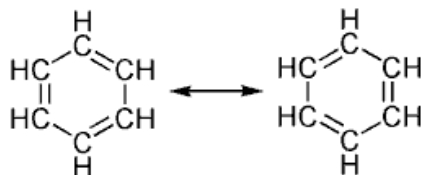
سرانجام ککوله در سال ۱۸۵۷ توانست ساختار حلقوی بنزن را شناسایی کند. او استدلال خود را بر پایه‌ی سه فرض زیر قرار داد:

۱- بنزن دارای فورمول C_6H_6 است.

۲- همه‌ی هیدروژن‌های بنزن یکسان هستند.

۳- هر کربن دارای چهار پیوند می‌باشد.

ککوله پیشنهاد خود را به این صورت اعلام کرد: شش اتم کربن بنزن برای تشکیل یک حلقه به یک‌دیگر متصل شده‌اند. بنزن مسطح است و اسکلت کربنی آن دارای شش ضلعی منظم می‌باشد. هیچ‌گونه شاهده‌ی برای این‌که پیوندهای ساده و دوگانه یک در میان باشند، وجود ندارد. در ساختار واقعی بنزن پیوند دوگانه و ساده وجود ندارد، بلکه تمام پیوندها یکسان و حدواسط ساده و دوگانه و طول آن‌ها برابر ۱۵۴ پیکومتر (pm) می‌باشد.

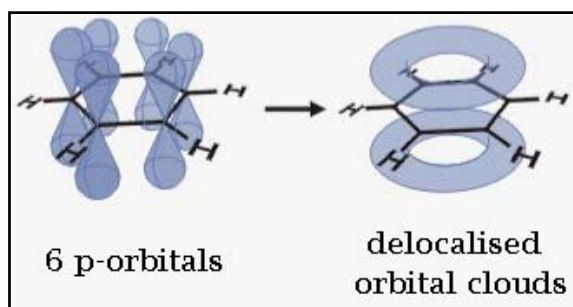


شکل ۱-۲: شکل‌های ککوله‌ی بنزن

اتم‌های کربن در بنزن دارای ساختار مسطح و هیبرید sp^2 می‌باشند. دو اوربیتال sp^2 با دو اتم کربن دیگر در تشکیل حلقه‌ی شش‌گوشه شرکت نموده، یک اوربیتال sp^2 دیگر با اتم H پیوند می‌دهد. به این ترتیب یک اوربیتال p برای هر اتم کربن باقی می‌ماند که به‌طور عمود بر مولکول مسطح بنزن و به فاصله‌ی مساوی از هم قرار گرفته و در نتیجه با هم موازی خواهند شد. هر یک از این اوربیتال‌ها می‌توانند

به‌طور یکسانی با اوربیتال سمت راست و چپ خود همپوشانی کرده، پیوند پای (π) تشکیل دهند؛ به‌طوری که در بنزن به جای سه پیوند دوگانه‌ی مجزا، یک پیوند پای شش‌مرکزی وجود دارد. ابرالکترونی پای (π) بر روی بنزن این پدیده را نشان می‌دهد.

وجود شش الکترون غیرمستقر بر روی حلقه‌ی بنزن، به‌طور یکنواخت بر روی شش کربن حرکت می‌نمایند (رزونانس) و پایداری زیادی در حدود ۴۰ کیلوکالری (152 KJ/mol) به بنزن داده‌اند؛ به‌طوری که علی‌رغم ساختار غیراشباع در بنزن، این مولکول حلقوی تمایلی به واکنش‌های افزایشی از خود نشان نمی‌دهد.



شکل ۱-۳: رزونانس در بنزن

فصل دوم

موبیوس

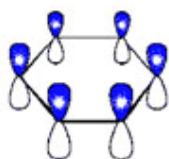
(رمز پایداری)

۲- آروماتیک موبیوس؛ رمز پایداری

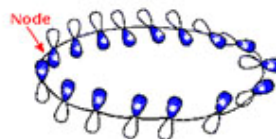
آروماتیک‌ها، دسته‌ی وسیعی از ترکیب‌ها را تشکیل می‌دهند که شامل بنزن و ترکیب‌هایی می‌باشند که از نظر رفتار شیمیایی مشابه بنزن هستند و پایداری ویژه‌ای در ساختار آن‌ها مشاهده می‌شود. مولکول‌هایی آروماتیک نامیده می‌شوند و خصالت آروماتیکی از خود نشان می‌دهند که:

- ۱- تعداد الکترون‌های سیستم π آن‌ها، ۲، ۴، ۶، ۱۰ و ... باشد. این ضرورت، قاعده‌ی هوکل^۱ یا $4n+2$ نامیده می‌شود.
- ۲- مولکول باید ساختمان مسطح داشته باشد.
- ۳- دارای جریان حلقه باشد

تمام ترکیب‌هایی که حداقل این سه شرط اساسی در آن‌ها رعایت شده باشد، آروماتیک هستند. زمانی که زوایای پیوندی در آن‌ها طبیعی، همپوشانی اوربیتال‌های π مناسب و غیرمستقرشدن الکترون‌ها به خوبی میسر باشد، پایداری مولکول‌ها بیش‌تر خواهد بود.



اربیتال هوکل: بدون گره



اربیتال موبیوس: دارای گره

شکل ۱-۲: تفاوت اربیتال‌های موبیوس و هوکل

سیستم‌های آروماتیک ضدهوکل نیز وجود دارند. چنین حالتی توسط هیلبرونر^۱ پیشنهاد گشت. وی زنجیر مزدوجی را مطرح کرد که پیش از اتحاد در اتم‌های کربن انتهایی برای تشکیل یک هیدروکربن مزدوج حلقوی، یک تاب‌خوردگی ۱۸۰ درجه در ساختار آن رخ می‌دهد یا دارای گره^۲ می‌شود. اربیتال حاصل دارای ساختار فضایی نوار موبیوس است. سیستم‌های آروماتیک موبیوس از قاعده‌ی 4n پیروی می‌کنند.

۲-۱- نوار موبیوس^۳

نوار موبیوس از به هم چسباندن دو انتهای یک نوار به طوری که یک نیم‌چرخش در آن داده شود، به دست می‌آید (مثل این که یک کمر بند را تاب‌خورده دور کمر ببندیم). در واقع نوار موبیوس برخلاف صفحه‌ی معمولی، یک سطح بیش‌تر ندارد. این‌گونه سطح‌ها را «سطح‌های جهت‌ناپذیر» می‌نامند.

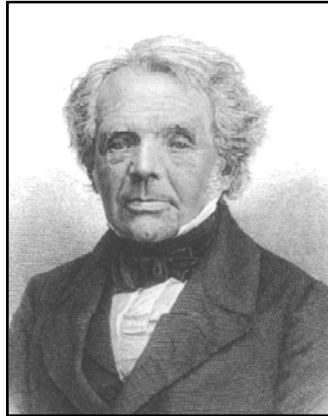


شکل ۲-۲: نوار موبیوس

1 - Heilbronner
2 - Node
3 - mobius strip

۲-۲- عجیب‌ترین نوار دنیا

نوار موبیوس در حین سادگی، از نظر ساخت به صورت عملی ویژگی‌های حیرت‌آوری دارد. این نوار به‌عنوان اولین جسم یک سطحی که کشف شد، توسط ریاضی‌دان آلمانی فردیناند موبیوس^۱ پرفسوری از دانشگاه لایپزیک در سال ۱۸۵۸ به ثبت رسید. او در سال ۱۸۴۸ رییس رصدخانه‌ی لایپزیک شد و کتاب‌های زیادی در زمینه‌ی نجوم و ریاضیات منتشر کرد. یادداشت‌های موبیوس نشان می‌دهند که او این سطح را در سپتامبر ۱۸۵۸ کشف کرد؛ اما پرده‌برداری او از سطحی که ما امروزه نوار موبیوس می‌نامیم، در سال ۱۸۶۵ و در مقاله‌ای به نام «ثابت کردن حجم چندوجهی» انجام گرفت. در آن مقاله، موبیوس هم‌چنین اعلام کرد که اجسامی وجود دارند که نمی‌توان برای آن‌ها حجم تعیین کرد. کشف اولین یک سطحی، یعنی نوار موبیوس، تغییراتی در ریاضیات ایجاد کرد. اما موبیوس، بیش از آن که در این تغییرات نقشی داشته باشد، خوش‌شانس بود.



شکل ۲-۳: فردیناند موبیوس

 1 - August Ferdinand Möbius

در حقیقت کشف نوار موبیوس را باید به نام ریاضی‌دان آلمانی‌تبار دیگری به نام «جان بندیکت لیستینگ^۱» نسبت داد. او این سطح را در جولای ۱۸۵۸ (تقریباً دو ماه قبل از موبیوس) کشف کرد. اما این که چرا این سطح به نام موبیوس نامگذاری شده، هنوز مشخص نیست. ویژگی مهمی که در این نوار توجه موبیوس را جلب کرد، یک‌طرفه و یک‌لبه بودن آن است. این نوار عجیب تنها یک سطح دارد؛ یک دایره که روی خودش تا شده است. در حقیقت این نوار اصلاً پشت ندارد.

۲-۳- ویژگی‌های نوار موبیوس

نوار موبیوس مثالی از یک سطح جهت‌ناپذیر در ریاضیات است. از ویژگی‌های حیرت‌آور این نوار آن است که فقط یک مرز دارد. مرز یک ناحیه، خط جداکننده‌ی آن ناحیه از ناحیه دیگر می‌باشد. در ریاضیات برای یک سطح سه مفهوم تعریف می‌شود:

۱- نقطه‌ی داخلی: نقطه‌ای که بتوان آن را داخل یک دایره روی سطح محصور کرد.

۲- نقطه‌ی خارجی: نقطه‌ای است که بتوانیم دایره‌ای حول آن رسم کنیم که متعلق به آن سطح نباشد.

۳- نقطه‌ی مرزی: نقطه‌ای است که هر دایره‌ای حول آن رسم شود، قسمتی از آن متعلق به سطح و قسمت دیگر آن متعلق به خارج آن سطح باشد.

با این تعریف نوار موبیوس فقط یک مرز دارد. یعنی با یک‌بار حرکت در کرانه‌های انتهای نوار، تمام مرز آن را می‌توانیم طی کنیم.

نوار موبیوس ویژگی‌های غیرمنتظره‌ی دیگری نیز دارد؛ به‌عنوان مثال هرگاه بخواهیم این نوار را در امتداد طولش ببریم، به جای این که

1 - Johann Benedict

دو نوار به دست بیاید، یک نوار بلندتر و با دو چرخش ایجاد می‌شود. هم‌چنین با تکرار دوباره‌ی این کار، دو نوار موبیوس درهم پیچ‌خورده به دست می‌آید. با بریدن پیاپی نوار، تصاویر غیرمنتظره‌ای ایجاد می‌شود که به حلقه‌های پارادرومویک^۱ موسوم هستند. هم‌چنین اگر این نوار را از یک‌سوم عرض نوار ببریم، در این حالت دو نوار موبیوس درهم گره‌شده با طول‌های متفاوت به دست می‌آید.

۲-۴- بررسی کیفی نوار موبیوس

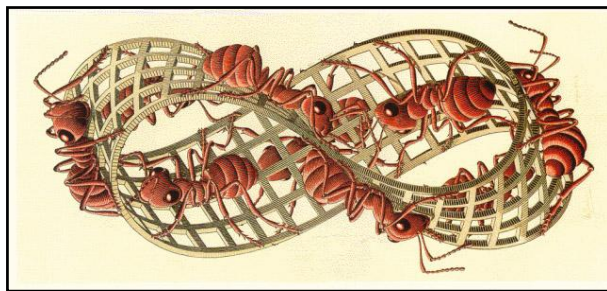
تعریف خاص ریاضی: دلیل یک‌سطح بودن این نوار، به شرح زیر است: در هر نقطه‌ی a از نوار موبیوس، می‌توان دو بردار با جهت‌های مختلف رسم کرد که بر نوار موبیوس در این نقطه عمود باشد. این بردارها را قائم‌های نوار موبیوس در نقطه‌ی a می‌نامیم. یکی از این بردارها را انتخاب و نقطه‌ی a را به تدریج روی نوار موبیوس، جابه‌جا می‌کنیم، در این صورت بردار ما هم همراه با نقطه‌ی a جابه‌جا می‌شود. بنابراین، روی نوار موبیوس، چنان مسیر بسته‌ای وجود دارد که اگر قائمی این مسیر را روی سطح بپییماید، به جای این‌که به وضع نخستین خود برسد، روی برداری که در جهت مخالف وضع نخستین آن است، قرار می‌گیرد.

خاصیت موبیوسی: ویژگی است که رابطه‌ی بین درون و بیرون را وارونه می‌کند. یعنی هر نقطه از یک سطح موبیوسی، در عین حال که درون است، بیرون نیز می‌باشد، بنابراین در یک تغییر پیوسته نوعی دگرگونی در ماهیت یک فضا صورت می‌گیرد. در واقع در این حالت، فضا خاصیت دوگانه اما پیوسته پیدا می‌کند. **خاصیت موبیوس**، گذر از درون به بیرون و از بیرون به درون را ممکن می‌کند. بنابراین، فضای

1 - paratromic rings

میان برون و درون، پیوستگی و تکرار با یک تعریف ریاضی به یک سطح هندسی تبدیل می‌شود. سطحی که بر آن در هر لحظه، هم داخل و هم خارج فضا هستیم.

موبیوس حاوی پیام‌های مهمی می‌باشد. بی‌مرزی و نامتناهی بودن فضا و کاینات، از مهم‌ترین این پیام‌ها می‌باشد. ساختار هندسی نوار موبیوس، درون و بیرون را تلفیق می‌کند و فضای سومی با کیفیتی جدید به وجود می‌آورد. این فضای سوم، فضایی است که هم‌زمانی، تبدیل، تکرار و ... در میان پدیده‌ها در آن رخ می‌دهد.



شکل ۲-۴: یک سطح بودن نوار موبیوس

۲-۵- تهیه هییدروکربن‌های آروماتیک موبیوس

پس از ۷۰ سال، سرانجام داریوش عجمی و راینر هرگس^۱ در دانشگاه کیل^۲ آلمان با تهیه‌ی اولین ترکیب آروماتیک پایدار با $4n$ الکترون نامستقر، موفق به کشف راهی برای رد قانون هوکل شدند. همان‌طور که در شکل ۲-۵ مشاهده می‌شود، برای سنتز ترکیب‌های آروماتیک موبیوس (ساختار C) باید ساختاری را به وجود آورد که از دو بخش تشکیل شده است: بخش مزدوج مسطح سه‌ضلعی نرمال که

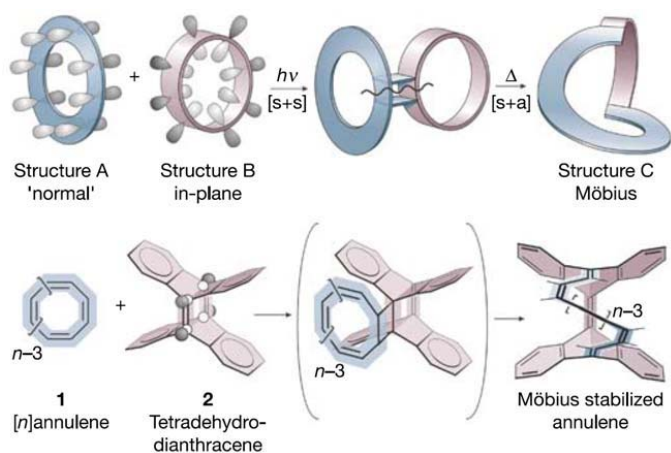
1 - Rainer Herges

2 - Kiel

اربیتال‌های p عمود بر صفحه‌ی حلقه‌ی بنزن است (ساختار A یا n-آنولن) و بخش دیگر ساختار مزدوج غیرمسطح^۱ هرمی است که اربیتال‌های p عمود بر سطح یک استوانه می‌باشد. بنابراین در آنولن‌های موبیوس دو نوع مزدوج شدن وجود دارد:

۱- اتم‌های هیبریدی sp^2 مسطح سه‌ضلعی که در بخش نرمال آروماتیک موبیوس می‌باشد.

۲- اتم‌های هیبریدی sp^2 هرمی با سیستمی شبیه یک کمر بند که فشار کششی باعث به وجود آمدن شکل هرمی می‌شود.

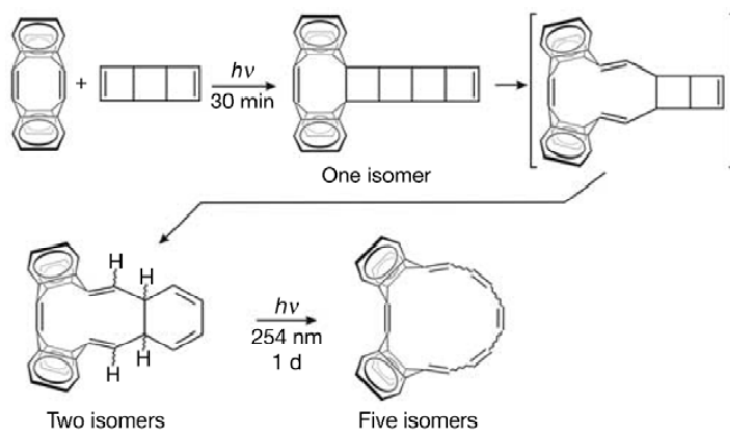


شکل ۲-۵: راه‌کاری برای تهیه‌ی آنولن‌های آروماتیک موبیوس

برای تهیه‌ی ترکیب آروماتیک موبیوس، از بی‌آنتراکوئینودی‌متان^۲ به‌عنوان ساختار صلب غیرمسطح با پیوندهای مزدوج انتخاب شد. ممانعت فضایی پروتون‌های ارتو داخلی واحدهای آنتراسن، به مرکز پیوند کینوئید شکل هرمی می‌دهد.

1 - in-Planer
2 - Bianthraquinodimethane

واکنش بین تترادهیدرودی‌آنتراسن (TDDA) و سیکلواکتاتتران، باید آنولنی با ساختار تاب‌خورده تولید می‌کرد. اما تمام تلاش‌ها بی‌فایده بود و واکنش با شکست مواجه می‌شد. بنزن با تعدادی از آلکن‌ها تحت تأثیر نور ($h\nu$)، واکنش جابه‌جایی^۱ را انجام می‌دهند ولی در واکنش سیکلواکتاتتران فقط واکنش دیلز آلدِر اتفاق می‌افتاد. به جای سیکلواکتاتتران از سین - تری‌سیکلوکتادی‌ان^۲ (TCOD) استفاده شد (شکل ۲-۶). TDDA و TCOD در حلال بنزن، تحت تأثیر نور ($h\nu$) با لامپ جیوه قرار گرفتند و دو ایزومر از مشتق‌های ۳،۱-سیکلوهگزا‌دی‌ان به‌عنوان محصول اصلی به دست آمد.

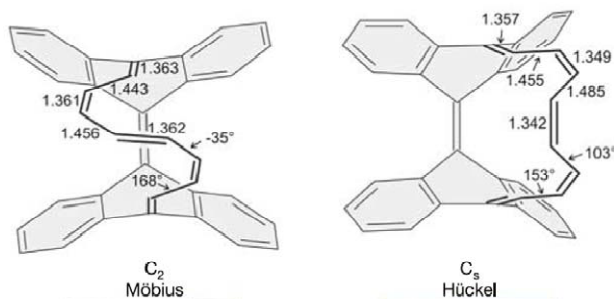


شکل ۲-۶: مراحل تهیه‌ی ترکیب آروماتیک موبیوس

در اولین مرحله، یک محصول حلقه‌افزایی $[2+2]$ تشکیل گردید که این محصول جداسازی و به وسیله‌ی NMR شناسایی شد. این ترکیب دارای چهار حلقه‌ی سیکلوبوتان بود. این محصول در یک واکنش عکس

1 - Metathesis reaction
2 - *syn*-tricyclooctadien

حلقه‌زایی^۱ حدواسط ناپایداری را تولید کرد. این حدواسط در یک واکنش الکتروسیکلیک باز شد و دو محصول از ۳،۱-سیکلوهمگزادی‌ان با تقارن C_2 و C_s را تولید کرد. هر دو ایزومر جداسازی و با x-ray شناسایی شد.



شکل ۲-۷: ایزومرهای موبیوس و هوکل

مخلوط واکنش برای ۲۴ ساعت در فشار کم تحت تأثیر نور ($h\nu$) قرار گرفت و چندین ایزومر به دست آمد. جداسازی ایزومرها با استفاده از ستون کروماتوگرافی انجام گردید و پنج محصول حلقه‌ی باز شده به دست آمد. دو تا از ایزومرها با تقارن C_2 و C_1 آروماتیک موبیوس شناخته شد و ساختار آن‌ها با NMR و x-ray تأیید گردید. ترکیب با تقارن C_s آروماتیک هوکل معرفی شد (شکل ۲-۷). ایزومر آروماتیک موبیوس با تقارن C_2 دارای مزدوج‌شدگی قابل توجهی بود.

بخش صلب بی‌آنتراکوئینودی‌متان در هر دو ایزومر یکسان است ولی ساختار فضایی پل‌های پلی‌ان با هم اختلاف دارند. برابری پیوندها که به‌عنوان یکی از ویژگی‌های آروماتیک بودن ترکیب بیان می‌شود، در ساختار موبیوس بیش‌تر مشاهده می‌گردد.

اگرچه در ۱۹۳۰ اریک هوکل^۱ با استفاده از مکانیک کوانتومی ثابت کرد که ترکیبات دارای $4n+2$ الکترون دارای پایداری زیادی هستند، اما آنولن‌های آروماتیک موبیوس نیز دارای پایداری زیادی می‌باشند؛ به طوری که آن‌ها را تهیه و جداسازی می‌کنند. **قانون $4n+2$ یا $4n$ فقط یک قانون است** (شکل ۲-۸). آروماتیسیته، یک ویژگی چندبعدی می‌باشد و سیستم‌هایی را شامل می‌شود که دارای الکترون‌های غیرمستقر در یک مدار بسته می‌باشند.



شکل ۲-۸: $4n+2$ یا $4n$ فقط یک قانون

فصل سوم

روتاکسانها و کاتنانها

(موتورهای مولکولی)

۳- روتاکسان‌ها و کاتنان‌ها؛ موتورهای مولکولی

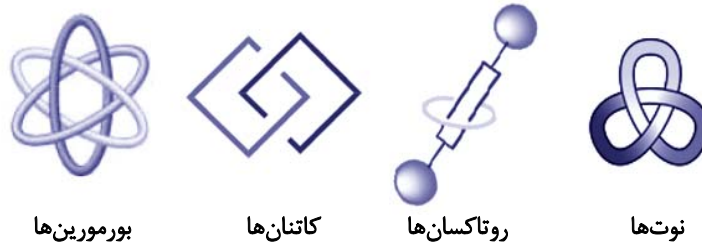
این روزها آرزوهای بشر در زمینه‌ی دست‌یابی به ماشین‌هایی در مقیاس نانو به واقعیت نزدیک شده است. به‌طور کلی ماشین وسیله‌ای است که برای یک هدف ویژه ساخته و یا اختراع شده است و می‌تواند خیلی بزرگ یا خیلی کوچک باشد. از ۵۰ سال قبل با استفاده از پیشرفت مینیاتوری اجزا برای ساخت وسایل ماشین، فن‌آوری‌های ارزشمندی حاصل شده که روزنه‌ی جدیدی را در زمینه‌های دارویی، انرژی و ماده گشوده است. بیش‌ترین توجهی که به سطح مولکولی می‌شود، از سوی پیشرفت‌های برجسته‌ی زیست‌شناسی می‌باشد که رازهای مولکول‌های طبیعی را فاش می‌نماید.

آرایش‌های مکانیکی به‌هم پیوسته، مانند روتاکسان‌ها^۱ (چرخنده‌ها) و کاتنان‌ها^۲ (زنجیرمانندها)، سیستم‌های امیدبخشی برای ساخت ماشین مولکولی مصنوعی به‌شمار می‌روند. علاقه‌ی شیمی‌دان‌ها برای جستجو و بررسی مولکول‌های گوناگون با گذشت زمان و تجهیز وسایل تجزیه‌ای متفاوت بوده است؛ به‌طوری‌که در اواخر سال ۱۹۷۰ شاخه‌ی جدیدی به نام «شیمی درشت‌مولکول‌ها»^۳ شکل گرفت و به سرعت گسترش یافت؛ تا این‌که در نوامبر ۱۹۸۷ پدرسن^۴ و همکارانش با طراحی ترکیب‌های اتر تاجی‌شکل، جایزه‌ی نوبل را به خود اختصاص دادند.

-
- 1 - Rotaxanes
 - 2 - Catenanes
 - 3 - Superstructure molecular chemistry
 - 4 - C.J.Pedersen

در سال‌های اخیر نمونه‌های متعددی از ماشین‌ها و موتورهای مولکولی طراحی و ساخته شده است. در چارچوب پژوهش‌های انجام شده بر روی شیمی درشت‌مولکول‌ها، در تعدادی از آزمایشگاه‌ها، مولکول‌ها - به‌عنوان قطعات ساختمانی - به جای اتم‌ها در نظر گرفته شد که توانایی ساخت وسایل در اندازه‌ی نانو را دارا می‌باشند. در این میان گونه‌ای از درشت‌مولکول‌ها به نام آرایش‌های به‌هم پیوسته‌ی مکانیکی، توانسته انتظار دانشمندان را در ساخت نانو ماشین و نانوموتورها برآورده سازد.

آرایش‌های مکانیکی به‌هم پیوسته خود به چهار گروه به نام‌های بومورین‌ها^۱، کاتنان‌ها، روتاکسان‌ها و نوت‌ها^۲ (ترکیب‌های گره‌خورده) که ویژگی‌های متفاوتی را دارا می‌باشند، تقسیم می‌شوند (شکل ۱-۳) و ما تنها در این مجال به معرفی، تهیه و کاربرد دو گونه‌ی مهم این گروه، یعنی کاتنان‌ها و روتاکسان‌ها خواهیم پرداخت.



شکل ۱-۳: آرایش‌های مکانیکی به‌هم پیوسته

۱-۳- معرفی کاتنان‌ها و روتاکسان‌ها

کاتنان‌ها (چرخنده‌ها)، زنجیره‌های پیچیده‌ای هستند که از به‌هم پیوستن انواع مختلف حلقه‌های مولکولی تشکیل می‌شوند. اتصال در

1 - Bormorins

2 - Knots

این زنجیره‌ها با پیوند کوالانسی انجام می‌گیرد، بنابراین ساختارهای پایداری هستند. پیشوند عددی داخل براکت، تعداد حلقه‌های به هم پیوسته را مشخص می‌کند ([۲] کاتنان، شامل دو حلقه) (شکل ۳-۲). کاتنان‌های دورشته‌ای ([۲] کاتنان‌ها) مفید می‌باشند؛ زیرا هر رشته می‌تواند حول دیگری بچرخد. کاتنان‌های به هم پیوسته‌ی زنجیری که تولید بسپارهای درشت‌مولکول را می‌کنند، پلی‌کاتنان نامیده می‌شوند.

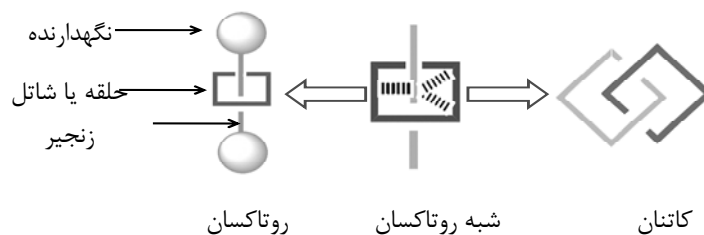


شکل ۳-۲: [۲] کاتنان

روتاکسان‌ها (زنجیرماندها)، به صورتی مشابه با کاتنان‌ها معرفی می‌شوند. یک روتاکسان از سه جزء زنجیر، نگه‌دارنده و حلقه تشکیل شده است و عدد داخل براکت تنها تعداد حلقه و زنجیر را در یک روتاکسان نمایان می‌سازد ([۲] روتاکسان، شامل یک زنجیر و یک حلقه) (شکل ۳-۳). روتاکسان‌ها، درشت‌مولکول‌هایی هستند که از یک ساختار چرخ‌مانند قابل حرکت ساخته شده‌اند که در اطراف یک محور همانند یک بازوبند حول یک بازو نگه‌داشته شده‌اند (چرخ و محور).



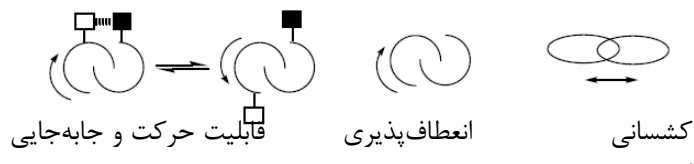
شکل ۳-۳: [۲] روتاکسان



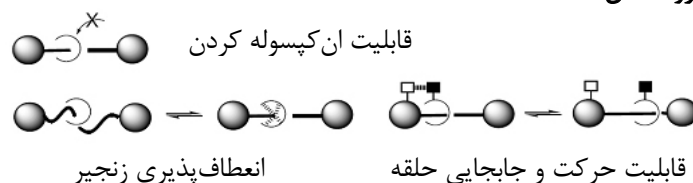
شکل ۳-۴: معرفی کاتنان و روتاکسان

ساختار حقوی روتاکسان‌ها را می‌توان با اندکی نیروی خارجی جابه‌جا کرد و حرکت داد. چنین مجموعه‌ای به‌عنوان کلید مولکولی به کار گرفته می‌شود. این مولکول‌ها به‌عنوان ماشین‌های مولکولی^۱ در فن‌آوری نانو مفید هستند. برخی از این ماشین‌ها ممکن است برای ساخت رایانه‌های شیمیایی به کار گرفته شوند.

کاتنان‌ها



روتاکسان‌ها



شکل ۳-۵: خواص مکانیکی روتاکسان‌ها و کاتنان‌ها

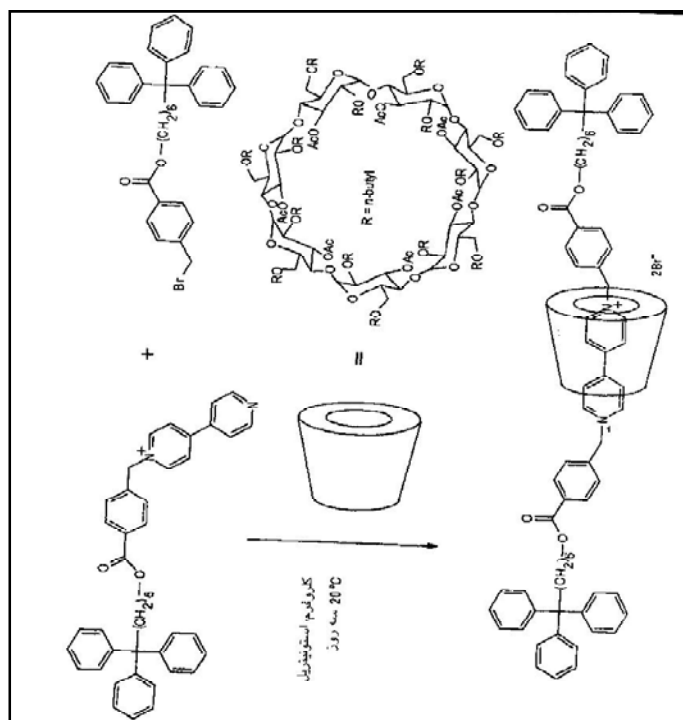
آنچه توجه پژوهشگران را به این ترکیب‌ها جلب کرده است، ویژگی‌های مکانیکی آن‌ها می‌باشد؛ به گونه‌ای که ویژگی‌های مکانیکی مشابهی، مانند انعطاف‌پذیری، خاصیت کشسانی، توانایی حرکت و جابه‌جایی اجزای این نوع ترکیب‌ها در یک‌دیگر را به نمایش می‌گذارند (شکل ۳-۵). علاوه بر خواص مکانیکی، یافت گونه‌های زیستی که نقش مهمی را ایفا می‌کند در سال‌های اخیر بر اهمیت آن‌ها افزوده است.

۳-۲- تهیه روتاکسان‌ها و کاتنان‌ها

فرایند تهیه و ساخت روتاکسان‌ها و کاتنان‌ها به دو قسمت تقسیم می‌شود:

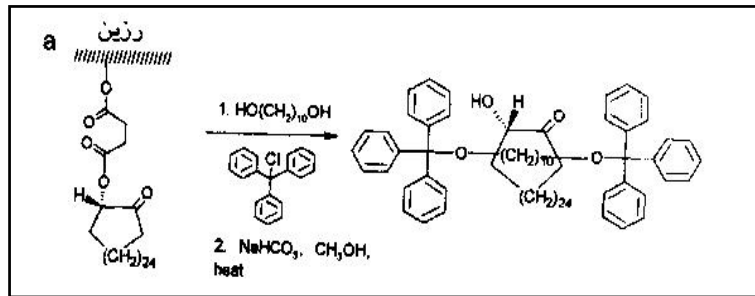
- ۱- فرایندهای ابتدایی که از زمان شناسایی این مولکول‌ها آغاز می‌گردد و بازدهی ناچیزی را به همراه داشته است. این فرایندها عبارتند از: روش آماری، روش نوار موبیوس و روش کنترل‌شده.
 - ۲- فرایندهای مؤثر که در تهیه این نوع از درشت‌مولکول‌ها استفاده می‌شوند و بر اساس قالب‌های مناسب با استفاده از تهیهی کمپلکس‌های لیگاند - فلز کنترل‌شده، پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش‌های π (دهنده - گیرنده)، قالب‌های پیوندی شیمیایی و یا مسیرهایی که به‌طور کامل بر اساس خودآرایی تکیه دارند، بنا شده و منجر به ساختارهای مولکولی زیبا و پیچیده‌ای می‌گردد.
- روتاکسان‌ها اغلب از طریق آماری تهیه می‌شوند. روش آماری بر تشکیل یک درشت‌مولکول از طریق بیرون آمدن یک مولکول از میان یک مولکول دیگر (مانند حدیده و قلاویز) متکی است. بازده محصول مطلوب به‌طور معمول پایین است. در هر صورت اگر یک سیکلودکسترین به‌عنوان چرخ در تولید روتاکسان به کار رود، این ساختار خودبه‌خود تجمع یافته، خودسازی و خودآرایی نموده و در نهایت خودناباشته می‌شود؛ زیرا سیکلودکسترین به آسانی دور می‌گیرد

و حلقه می‌زند تا به صورت شل و سفت^۱ به یک واکنشگر متصل گردد و میله‌ای را در ساختارش پدید آورد (شکل ۳-۶)

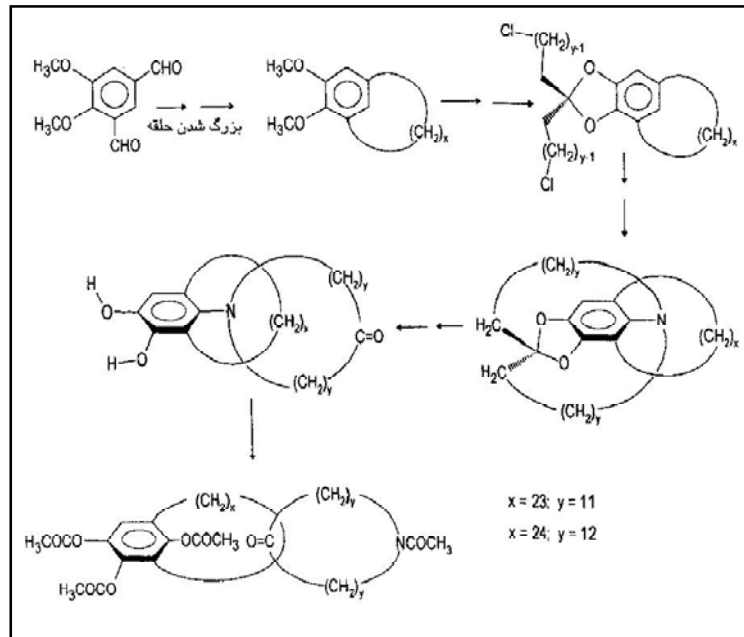


شکل ۳-۶: مسیر تهیه‌ی یک روتاکسان

گاهی اوقات یک گروه مسدودکننده در دو طرف آن قرار می‌گیرد یا قبل از قرارگیری دو کلاهک انتهایی از طریق اتصال به یک طرف یک رزین (شکل ۳-۷)، حول آن می‌چرخد و در اطراف آن حرکت می‌کند. در هر صورت، کلاهک‌های انتهایی یا می‌توانند به گروه‌های پس از خود بپیوندند یا گاهی اوقات چرخ به‌طور هم‌زمان بر روی میله سوار شده و مجموعه‌ای را پدید می‌آورد.



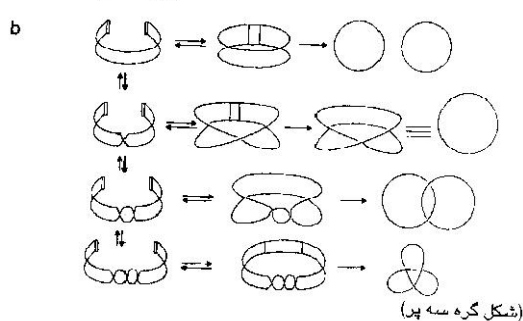
شکل ۳-۷: اتصال روتاگسان به رزین



شکل ۳-۸: تهیه‌ی کاتنان به روش مستقیم

کاتنان‌ها به روش متفاوتی ساخته شده‌اند. شکل ۳-۸ مثال واقعی از چگونگی تشکیل یک کاتنان را نشان می‌دهد که به روش مستقیم تهیه شده است. در این روش یک پیوند اولیه (کووالانسی یا غیرکووالانسی) جهت نگه‌داشتن اجزای تشکیل‌دهنده‌ی مولکول پدید می‌آید، سپس مولکول اصلی به‌طور کامل حول این پیوند موقت ساخته می‌شود. در ادامه، این اتصال موقت از بین می‌رود.

برخی از کاتنان‌ها به نسبت هوشمندتر و ظریف‌تر^۱، جورتر و مناسب‌تر بوده و بر پایه‌ی اصل خردشدن تا حد ریز شدن یک بیسکویت ترد و شکننده^۲ استوار هستند. به‌طور مثال، ممکن است مولکولی که در ساختارش یک پیچ و تاب دارد، شکسته و خرد شود تا یک کاتنان ایجاد گردد.



شکل ۳-۹: تهیه‌ی [۲] کاتنان و گره‌ی سه‌پر

شکل ۳-۹ مولکولی را نشان می‌دهد که در چندین مکان از طریق گروه‌های متصل‌شونده، در عرض حلقه دو سر آن به هم متصل گردیده‌اند. از طریق زنجیرهای در حال تعویض^۳ در هنگام گسستگی

-
- 1 - Rather clever
 - 2 - Pretzel
 - 3 - Swapping chains

مولکول، یک پیچ خوردگی یا تاب می‌تواند ایجاد شود که در اثر شکستن پیوندهای اولیه یا یک کاتنان و یا یک گروه سه‌پر^۱ (آخرین ساختار در شکل ۳-۹) بسته به تعداد پیچ خوردگی‌ها تشکیل می‌گردد. ویژگی بسیار نادر این ترکیب‌ها که از ساختار فضایی و حرکت، چرخش و انتقال مستقل حلقه سرچشمه می‌گیرد، مبنایی برای عملکرد وسایلی شده است که دارای قابلیت سویچ در مولکول‌های الکترونیک و ماشین‌ها می‌باشد.

۳-۳- ماشین و موتور مولکولی

یک ماشین را در سطح مولکولی می‌توان به‌عنوان مجموعه‌ای به هم مرتبط و به هم متصل از تعداد مجزا و معلومی از اجزای مولکولی دانست و تعریف کرد که به منظور پاره‌ای از حرکت‌ها و جابه‌جایی‌های ماشین‌گونه^۲ در نتیجه‌ی ورود برخی اطلاعات، طراحی شده است.

این مطلب را می‌توانیم به یاد آوریم که به‌طور معمول موتور، انرژی را به کار تبدیل می‌کند؛ در صورتی که ماشین وسیله‌ای است شامل قطعات موتوری که برای یک عمل طراحی شده است. به‌طور کلی موتور و ماشین ماکروسکوپی با این ویژگی‌ها شناخته می‌شوند:

- ۱- انرژی ورودی امکان انجام کار را فراهم می‌کند.
 - ۲- نوع حرکتی که انجام می‌دهد (چرخشی، خطی، لرزشی و غیره).
 - ۳- مسیری که عملکرد آن را نشان می‌دهد.
 - ۴- امکان تکرار عمل را فراهم می‌کند (فرایند چرخه‌ای).
 - ۵- جدول زمانی که برای کامل شدن چرخه‌ای نیاز دارد.
- به تازگی وجه جدیدی از سیستم مولکولی تحت واکنش با پیام‌های فوتوشیمیایی یا الکتروشیمی اضافه شده است. در واقع روتاکسان‌ها و

1 - Trefoil knot

2 - Machine – Like Movments

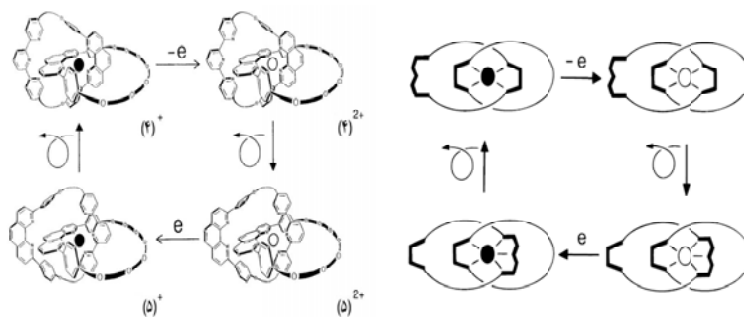
کاتنان‌ها فرایندهای ایده‌آلی برای ماشین‌های مولکولی به‌شمار می‌روند. اغلب سیستم‌های ارائه‌شده بر اساس پیام اکسایش - کاهش^۱ است. به این قبیل از مولکول‌ها، موتورهای الکترومکانیکی^۲ گفته می‌شود. پروتئین‌ها مثال زیست‌شناسی متناظر با سیستم‌های اکسایش - کاهش محسوب می‌شوند و با انجام این کار، امکان فرآیندهای باز و بسته‌شدن^۳ فراهم می‌گردد.

کمپلکس‌های معدنی که تغییر ایزومری آن‌ها به حالت اکسایش آن‌ها بنا شده است، مثال خوبی برای این نوع از سیستم‌ها می‌باشند. مثلاً فلز کاتیون مس (+۱) در یک کاتنان، به‌عنوان هسته‌ی مرکزی قرار گرفته، می‌تواند با عمل اکسایش - کاهش تمایل خود را برای کوردینه شدن تغییر دهد. این تغییرات در کمپلکس مس حتی با تغییر رنگ قابل رؤیت است؛ به گونه‌ای که مس (+۱) (سبز پررنگ) با اکسایش به مس (+۲) (سبز کم‌رنگ) تغییر خواهد کرد. دلیل این حرکت لیگاند که در این‌جا مثلاً کاتنان حلقوی است، تغییر میدان لیگاند در عدد کوردیناسیون چهار و عدد کوردیناسیون پنج در مس (+۱) و مس (+۲) است. به این صورت که تمایل مس (+۱) برای ساختار چهاروجهی بیش‌تر می‌باشد و مس (+۲) برای عدد کوردیناسیون پنج تمایل بیش‌تری را از خود نشان می‌دهد. حال این سؤال مطرح است که تفاوت سرعت تبدیل شدن مس (+۲) چهار کوردینه به مس (+۲) پنج کوردینه و مس (+۱) پنج کوردینه به مس (+۱) چهار کوردینه، چگونه است؟ پاسخ این تفاوت را از امکان انحراف یانتلر در مس (+۱) چهار کوردینه می‌توان یافت (شکل ۳-۱۰).

1 - Redox

2 - Electromechanical motors

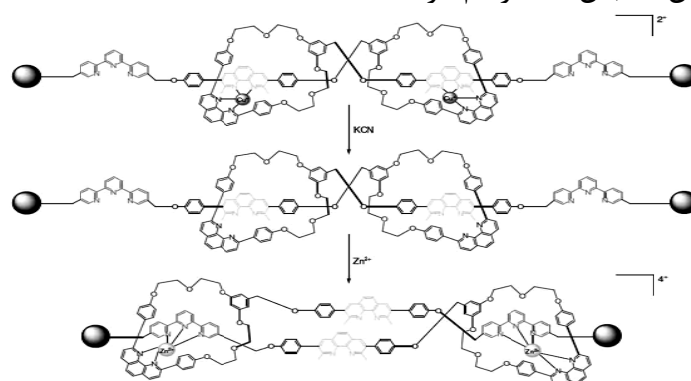
3 - Folding-unfolding processes



شکل ۳-۱۰: چرخش حلقه‌های کاتنان با تغییر عدد اکسایش فلز

۳-۴- بازوی مکانیکی - انقباض و انبساط

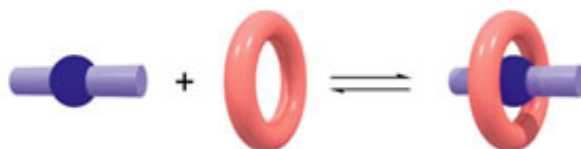
یکی از جلوه‌های زیبای این مولکول‌ها در این زمینه، استفاده از آن‌ها به‌عنوان بازوی مولکولی براساس مولکول روتاکسان و متناسب با تغییر فلز کاتیونی بنا نهاده شده است. همان‌طور که در شکل نمایش داده شده، دو فلز مس (+۱) و روی (+۲) تمایل متفاوتی در عدد کوردیناسیون دارند و به همین دلیل دو رشته به‌گونه‌ای آرایش گرفته‌اند که در حضور مس (+۱)، عدد کوردیناسیون چهار و منبسط‌شده باشد و در حضور روی (+۲)، عدد کوردیناسیون پنج و آرایش منقبض‌شده فراهم گردد.



شکل ۳-۱۱: بازوی مکانیکی

۳-۵- سویچ یا کلیدهای^۱ متحرک مولکولی (قطارهای مولکولی)

اصلی که استفاده از روتاکسان‌ها را به‌عنوان کلید مولکولی توجیه می‌کند، این است که در این ترکیب‌ها، بخشی از مولکول که به‌عنوان چرخ عمل می‌کند، می‌تواند تحت تأثیر نیروی خارجی کوچکی حرکت کند. با حرکت چرخ از محل اولیه‌ی خود به جلو یا عقب، به صورت یک کلید یا سویچ عمل می‌کند.



شکل ۳-۱۲: روتاکسان کلید متحرک مولکولی

تعداد مکان‌هایی را که در آن چرخ می‌تواند متوقف شود، با احداث چند ایستگاه که در آن‌جا می‌خواهیم چرخ بایستد، می‌توان افزایش داد؛ بنابراین این ساختارها می‌توانند به خطوط راه‌آهن مولکولی^۲ تبدیل شوند و در نتیجه چرخ را می‌توان به صورت یک قطار در نظر گرفت. ممکن است بتوان بیش از یک قطار را روی خط راه‌آهن قرار داد و قطارهایی را هم طراحی کرد که فقط در ایستگاه‌های خاصی متوقف شوند. هدف این ساختارها که متغیر هستند و می‌توانند قطار یا چرخ را متوقف سازند و یا آن‌ها را دوباره به حرکت درآورند، به طبیعت چرخ یا قطار بستگی دارد. انواع گوناگونی از چرخ وجود دارد؛ ولی به دلیل امکان تهیه و دسترسی آسان‌تر به ترکیب‌های معطر نیتروژن‌دار و هیدرات‌های کربن، بیش‌تر به‌عنوان چرخ (شاتل) مورد استفاده قرار می‌گیرند.

1 - Switch

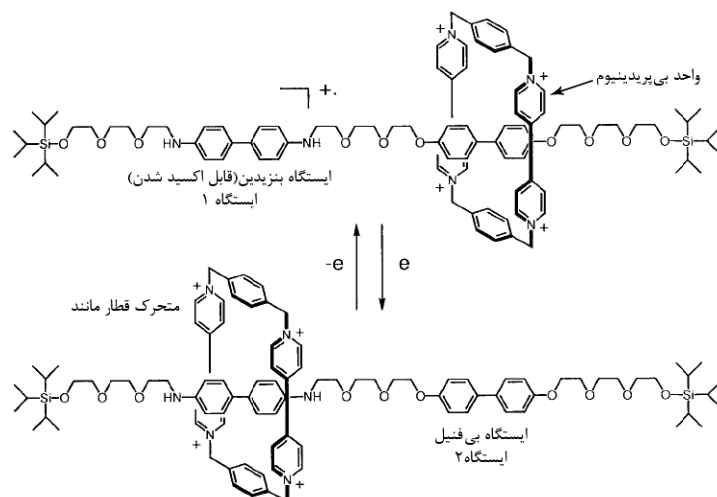
2 - Molecular railway lined

کلیدهای مولکولی در برابر الکترون‌ها، نور یا گرما به آسانی از خود واکنش نشان می‌دهند. به طوری که تعدادی از حسگرهای سودمند را با استفاده از این روش‌ها می‌توان تهیه نمود؛ به ویژه اگر کلیدها را بتوان طوری ساخت که در مقیاس بزرگ‌تر و به‌طور ردیفی و پشت سرهم^۱ کار کنند. هرگاه تعداد زیادی از روتاکسان‌ها روی یک سطح و در یک مسیر قرار گیرند، با حرکت همه‌ی چرخ‌ها، می‌توانند ویژگی‌های ماکروسکوپی را تحت‌الشعاع قرار دهند و در نتیجه یک تغییر مولکولی را می‌توان به وسیله‌ی یک اندازه‌گیرنده که می‌تواند تغییر را آشکار سازد، منتقل کرد. آن‌گاه یک نانوماشین تهیه شده است که مشاهده‌ی آن در سطحی که بشر بتواند مشاهده و کنترل کند، آسان می‌باشد.

۳-۶- کلید متحرک مولکولی^۲ با نیروی محرکه‌ی الکترونی

هرگاه قسمتی از روتاکسان را بتوان طوری طراحی کرد که الکترون‌ها را از دست بدهند (فرایند اکسایش) یا الکترون‌ها را بگیرند (کاهش یا احیا)، این فرایند مبادله‌ی الکترون، می‌تواند نیروی محرکه یا عاملی را پدید آورد که از آن طریق قطاری مجبور به حرکت شود و یک ایستگاه را ترک کرده، به ایستگاه بعدی برسد. به این ترتیب یک نانوماشین به وجود می‌آید که تحت تأثیر نیروی محرکه‌ی الکتریکی^۳ کار می‌کند؛ چون الکترون‌ها باید در طول مسیر حرکت جابه‌جا شوند. نوع کار کردن یک کلید متحرک مولکولی با نیروی محرک الکترون، به‌واسطه‌ی تأثیر متقابل انتقال بار بین یک واحد بی‌پریدینوم حلقوی^۴ عمل می‌کند که چرخ و محور را تشکیل می‌دهد (شکل ۳-۱۳).

1 - In tandem
 2.- Molecule Shuttle Switch
 3.- Electro driven nanomachine
 2.- Cyclic bipyridinium



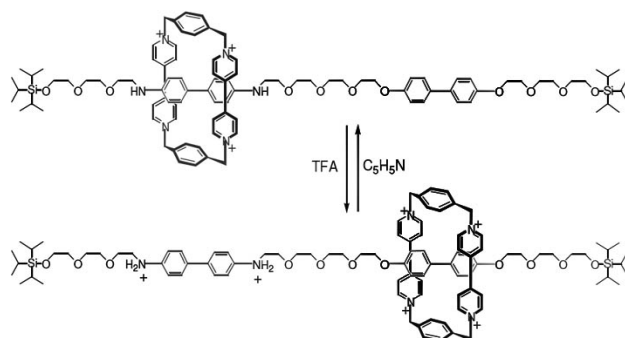
شکل ۳-۱۳: کلید مولکولی تحت تأثیر نیروی محرکه‌ی الکتریکی

یک واحد بنزیدینی قابل اکسایش یک ایستگاه (ایستگاه ۱) را پدید می‌آورد و یک گروه بی‌فیل ایستگاه دیگر (ایستگاه ۲) را روی میله‌ی روتاکسان تشکیل می‌دهد. هنگامی که مولکول در حالتی غنی از الکترون خودش (در حالت اکسیدنشده) قرار دارد، متحرک یا شاتل قطارمانند، روی ایستگاه بنزیدین (ایستگاه ۱ در شکل ۳-۱۳) قرار گرفته و مستقر می‌شود. به هنگام جدا شدن الکترون از ایستگاه بنزیدینی، متحرک قطارمانند در امتداد میله‌ی روتاکسان جابه‌جا می‌شود تا روی ایستگاه ۲ مستقر گردد. این فرایند برگشت‌پذیر است و هنگامی که یک الکترون به ایستگاه بنزیدین باز گردد، متحرک دوباره به طرف ایستگاه بنزیدین حرکت می‌کند. در نتیجه هرگاه به یک سیسم مولکولی متصل گردد، این ساختار می‌تواند به‌عنوان یک کلید متحرک الکتریکی عمل نماید که با یک جریان الکتریکی کار می‌کند.

این ساختار منحصر به فرد و بی نظیر است، برخی از مولکول‌های دیگر را نیز می‌توان برای اکسید شدن و احیا به کار برد؛ از این رو ترکیب‌های ختم شده به متوقف کننده‌هایی بر پایه‌ی تتراآریل‌متان، دارای زنجیرهای پلی‌اتری، واحدهای مرکزی ۹ و ۱۰ یا ۶،۲-دی‌اکسی‌آنتراسن و ساختار ۴،۱-دی‌اکسی بنزن ایستگاه‌های قطار هستند.

۳-۷- کلید متحرک مولکولی بر پایه‌ی نیروی محرکه‌ی pH

وسیله‌ی بنزیدین - بی‌فنیل (شکل ۳-۱۴) می‌تواند از طریق تغییر pH رانده شود و حرکت کند؛ چون نیتروژن را می‌توان پروتون دار کرد. در محلول قلیایی مانند پیریدین، مشابه فرایند احیا، متحرک بر روی ایستگاه بنزیدین مستقر می‌گردد (حرکت از ایستگاه ۲ به ۱). اما با اضافه شدن یک اسید (تری‌فلوئوراستیک‌اسید) متحرک در طول میله‌ی روتاکسان جابه‌جا می‌شود تا مشابه با فرایند اکسایش بر روی ایستگاه بی‌فنیل مستقر گردد (حرکت از ایستگاه ۱ به ۲).

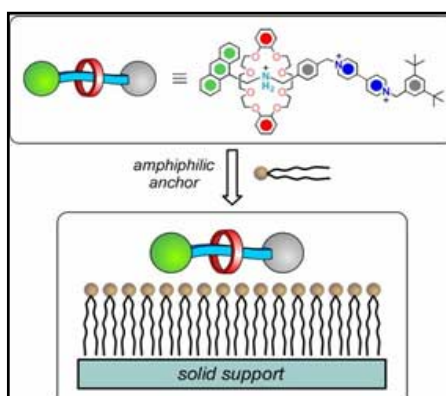


شکل ۳-۱۴: کلید مولکولی تحت تأثیر نیروی محرکه‌ی pH

این کلید متحرک مولکولی می‌تواند در آشکارسازی عدم تعادل‌های اسیدیته‌ی مولکولی، خیلی حساس باشد.

۳-۷-۱- سامان‌دهی ماشین‌های مولکولی با نیروی محرکه‌ی pH

پژوهشگران دانشگاه‌های بولوگنای ایتالیا، بیرمنگام انگلیس، پال ساباتیر فرانسه و کالیفرنیا‌ی آمریکا به روشی برای قرار دادن آرایه‌هایی از ماشین‌های مولکولی بر روی سطح یک ماده‌ی جامد دست یافته‌اند. در این روش از لایه‌هایی از مولکول‌های روتاکسان با قابلیت تبدیل شیمیایی روی زیرلایه‌ی اکسید قلع - ایندیم و یا کلسیم‌فلورید استفاده کرده‌اند (شکل ۳-۱۵).



شکل ۳-۱۵: روتاکسان روی زیرلایه‌ی اکسید قلع - ایندیم

روتاکسان به صورت یک ماشین مولکولی که با pH (محلول) کنترل می‌شود، عمل می‌کند. فیلم‌های نازک حاوی این مولکول‌ها، وقتی که تحت تأثیر اسید یا باز قرار گیرند، رفتار برگشت‌پذیری در پتانسیل اکسید - احیاء از خود نشان می‌دهند که می‌توان آن را به حرکت مکانیکی حلقه‌ی نگه‌دارنده در راستای محور قسمت دمبل‌شکل مربوط دانست.

به گفته‌ی آلبرتو کردی^۱ از دانشگاه بولوگنا، لازم است در بسیاری از کاربردها به سامان‌دهی ماشین‌های مولکولی در میان لایه‌ها پرداخته شود و یا آن‌ها را روی سطح رسوب داد تا بتوان آرایش فضایی آن‌ها را کنترل کرد. با این سامان‌دهی که به‌عنوان مثال در ساخت ماهیچه‌های مصنوعی مبتنی بر کار جمعی تعداد زیادی از ماشین‌های مولکولی، اهمیت دارد؛ تعداد زیادی از سیستم‌های مولکولی می‌توانند در کنار هم کار کنند.

به‌طور عادی در روش لانگمیر برای ساخت یک تک‌لایه‌ی مولکولی در فصل مشترک آب - هوا، به مولکول‌های آمفی‌فیلیک^۲ که دو بخش آب‌دوست و آب‌گریز داشته باشند، نیاز داریم. اگرچه مولکول‌های روتاکسان آمفی‌فیلیک نیستند، اما پژوهشگران توانسته‌اند با ایجاد بار مثبت در مولکول‌های روتاکسان، از آن‌ها به صورت یک قلاب الکتروستاتیکی روی تک‌لایه‌ی ساخته‌شده با آنیون‌های آمفی‌فیلیک مناسب استفاده نمایند. این تک‌لایه‌های شامل روتاکسان را می‌توان در مرحله‌ی بعد، روی سطوح جامدی مانند فلز یا شیشه منتقل کرد.

جالب توجه‌ترین مفهوم این سیستم‌ها آن است که روتاکسان در محلول به‌عنوان یک ماشین مولکولی با پایه‌ی اسیدی کنترل‌شده عمل می‌کند. یعنی حلقه‌ی موجود در این مولکول می‌تواند با تغییر pH در راستای محور دمبلی شکل حرکت کند. پژوهشگران پی برده‌اند با قرار دادن این لایه‌ها در محلول اسیدی یا بازی، پتانسیل اکسید - احیا آن‌ها تغییر می‌کند. البته دانشمندان هنوز مطمئن نیستند که آیا این تغییرات به حرکت مکانیکی قسمت حلقوی مولکول روتاکسان مربوط می‌شود یا این‌که ناشی از بازآرایی ساختار این فیلم‌ها است.

1 - Alberto Credi

2 - Amphiphilic

پژوهشگران در تلاش هستند تا سیستم‌های مولکولی را روی سطوحی که بتوان به جای تحریک‌های الکتریکی یا شیمیایی، در آن‌ها از تحریک نوری استفاده نمود، سامان‌دهی نمایند. این پژوهشگران در حال حاضر به نمونه‌هایی از چنین ماشین‌های مولکولی که در محلول کار می‌کنند و نیروی آن‌ها با نور خورشید تأمین می‌شود، دست یافته‌اند. اما در عین حال کار این سیستم‌ها در محیط‌های غیرهمگن همچنان چالشی بزرگ برای دانشمندان است.

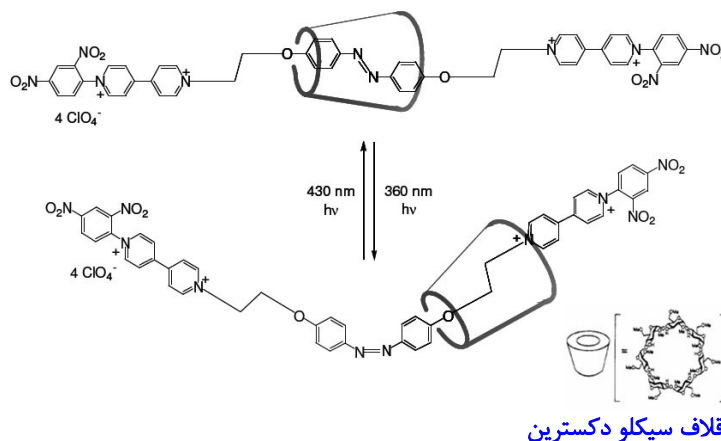
۳-۸- کلید متحرک مولکولی تحت تأثیر نیروی محرکه‌ی نور^۱

بعضی ساختارهای دارای پیوند دوگانه تحت تأثیر نور هستند، گاهی اوقات در ناحیه‌ای مریی از آرایش هندسی و شیمی فضایی، ترانس به سیس و سیس به ترانس تبدیل می‌شوند. برخی دیگر در حضور نور فرابنفش دست‌خوش چنین تغییرات ساختاری می‌گردند. ناکاشیما^۲ و همکاران یک کلید متحرک مولکولی بر پایه‌ی روتاکسان‌ها را که تحت تأثیر نیروی محرکه‌ی نور کار می‌کنند، ابداع نمودند که شامل یک مولکول آزوبنزن متصل به واحدهای دی‌پریدیل^۳ همراه با فواصل فضایی از گروه‌های متیلن و نیمه‌هادی^۴ به صورت ۲،۴-دی‌نیتروبنزن به‌عنوان کلاهک‌های انتهایی و دارای قلاف سیکلودکسترین در بیرون است (شکل ۳-۱۶). یک سیکلودکسترین، یک مولکول هیدرات کربنی است که شکل یک شوینده‌ی چربی را دارد، از این رو یک چرخ عالی را پدید می‌آورد.

مولکول آزوبنزن می‌تواند به وسیله‌ی نور، به دو شکل سیس و ترانس تبدیل شود. در شکل ترانس، سیکلودکسترین در ساختار

-
- 1 - Light Driven Molecular Shuttel Switch
 2. Nakashima
 - 3 . Diprydyl
 - 4 . Moieties

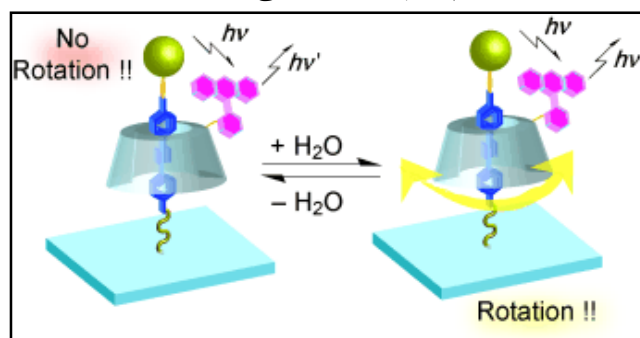
آزوبنزن می‌نشینند؛ اما طوری جابه‌جا می‌شود که در شکل سیس، ساختار متیلن را محاصره کند. حرکت قلاف سیکلودکسترین میان اتم‌های نیتروژن دارای بار مثبت، نیتروژن (N^+) و اکسیژن (O) در ساختار مولکولی به وقوع می‌پیوندد و موجب تبدیل آرایش سیس و ترانس می‌شود (شکل ۳-۱۶) و در نتیجه این ساختار می‌تواند به‌عنوان یک کلید الکتریکی مولکولی کنترل‌شده از طریق نور عمل کند.



شکل ۳-۱۶- اثر نور بر حرکت حلقه (تبدیل سیس و ترانس)

گروهی از پژوهشگران ژاپنی در دانشگاه‌های اوزاکا و توکیو توانسته‌اند یک نمونه از این ماشین‌ها را بسازند. آن‌ها دسته‌ای از مولکول‌های روتاکسان را تهیه کرده‌اند. این مولکول‌ها از دو قسمت تشکیل شده است: یک بخش میله‌ای که یک مولکول خطی می‌باشد و در انتهای آن بخش بزرگ‌تری به‌عنوان نگهدارنده قرار دارد. یک بخش حلقوی نیز وجود دارد که به دور این مولکول خطی پیچیده شده است. انتهای دیگر مولکول خطی را به یک پایه‌ی شیشه‌ای پیوند زده‌اند.

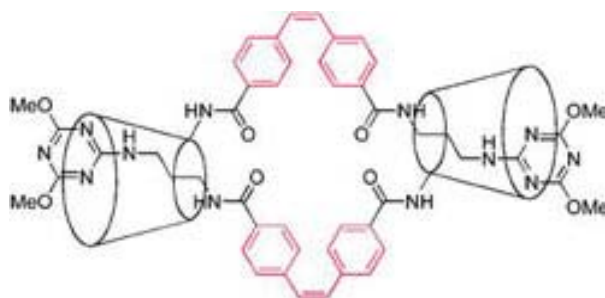
برای مشخص شدن گردش بخش حلقوی، یک جذب و نشرکننده تابش (دارای خاصیت فلورسانسی) به این بخش حلقوی پیوند زده‌اند. برای مشاهده چرخش نیز از یک روش طیف‌بینی ویژه فلورسانس استفاده شد. مشخص شد فقط هنگامی این مولکول به چرخش می‌افتد که یک مولکول آب داخل سیستم گردد و با خارج شدن مولکول آب سیستم از چرخش باز می‌ایستد (شکل ۳-۱۷).



شکل ۳-۱۷: چرخش روتاکسان در حضور آب

۳-۸-۱- شبیه‌سازی حرکت بافت عضلانی

اصل پشتوانه‌ی حاکم بر استفاده‌ی روتاکسان‌ها به‌عنوان کلیدهای مولکولی، توانایی حرکتی آن‌ها است. با توجه به این‌که در دسته از درشت‌مولکول‌ها، یک بخش مولکول خطی از داخل یک بخش حلقوی عبور کرده است، می‌توانند انقباض و انقباض‌های ماهیچه‌ای را شبیه‌سازی نمایند. پژوهشگران استرالیایی در دانشگاه آدلاید، مولکول روتاکسانی تهیه‌ی کردند که دارای دو بخش مشابه هست که به‌طور کلی از سر تا ته به هم قفل شده است (شکل ۳-۱۸).



شکل ۳-۱۸: روتاکسان در شبیه‌سازی بافت عضلانی

هر بخش دارای گروه استیلینی است که می‌تواند بر اثر تابش نور، فرایند ایزومری شدن را انجام دهد. هنگامی که گروه استیلین به شکل ترانس است، در گروه حلقوی سیکلودکسترین جا می‌گیرد، اما هنگامی که به فرم سیس تبدیل می‌شود، محدودیت‌های فضایی باعث می‌شود سیکلودکسترین، استیلین را جابه‌جا نموده، در مکان‌های دیگری از مولکول، پیوندها شکل گیرد. این جابه‌جایی باعث می‌شود کل مولکول روتاکسان منقبض شود. تبدیل ایزومرهای استیلینی، نیاز به نوری با طول موج‌های متفاوت دارد. ساختار هر دو ایزومر سیس و ترانس از یکدیگر جداسازی شد و به وسیله‌ی طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) مورد بررسی و تشخیص قرار گرفت.

پژوهشگران دانشگاه ادینبوروی اسکاتلند، ماشین مولکولی ساخته‌اند که حرکت می‌کند و قطرات مایع را جابه‌جا می‌نماید. در این روش یک قطره‌ی میکرولیتری دی‌یدومتان (CH_2I_2) را در یک سطح شیب‌دار با زاویه‌ی ۱۲ درجه، ۳۸٫۱ میلی‌متر بالا برده‌اند. این حرکت، معادل جابه‌جایی‌هایی است که یک ماشین معمولی انجام داده و یک جسم را تا ارتفاع بیش از دو برابر بلندترین ساختمان دنیا بالا می‌برد.

دیویدلی و همکاران تعدادی مولکول روتاکسان تهیه‌ی کردند و اجازه دادند روی یک سطح طلا، یک تک‌لایه از این مولکول‌ها پدید بیاید. سپس با پرتو ماورای بنفش با طول موج ۴۰۰-۲۴۰ نانومتر، بخش‌هایی از مولکول را چرخاندند. این کار با فرایندی به نام ایزومری شدن نوری ممکن شد. ایزومری شدن باعث گردید بخش‌های کوتاه فلئوئوروالکان روی مولکول روتاکسان، پنهان شوند و زاویه‌ی تماس سطح با مایعات قطبی و غیرقطبی کم شود. برای حرکت دادن قطر مایع، این گروه پژوهشی، به یک سمت قطره، نور تاباندند تا انرژی آزاد سطحی در طول قطره یکسان نباشد و قطره حرکت کند.

پژوهشگران می‌گویند در این فرایند، جسم می‌تواند در مقیاسی میلیون‌ها برابر بزرگ‌تر از تغییرات اولیه‌ای که در اثر تحریک نوری در ساختار مولکولی ایجاد می‌شود، حرکت کند. این روش می‌تواند کاربردهای زیادی در آزمایشگاه‌های تراشه، واکنش‌های شیمیایی در مقیاس بسیار کوچک و بدون نیاز به ظرف آزمایش، دارورسانی، مواد هوشمند و ماهیچه‌های مصنوعی داشته باشد.

۳-۸-۲- ساخت اولین دریچه‌های نانومتری

شیمیدان‌های دانشگاه UCLA^۱ نخستین ریزدریچه‌ی جهان یا نانودریچه را ساختند که می‌تواند با باز و بسته شدن، مولکول‌ها را به دام انداخته و آزاد کند. این نانودریچه مانند یک سیستم مکانیکی قابل کنترل است و می‌توان به عنوان یک دریچه‌ی تحویل مولکول‌ها از آن استفاده کرد. این نانودریچه از بخش‌های متحرکی تشکیل شده است که حاوی مولکول‌های قابل تبدیل روتاکسان می‌باشد. این مولکول‌ها به یک بخش شیشه‌ای مرتبط هستند که حاوی

1 - University of California at Los Angeles (UCLA)

مولکول‌های سیلیکا است. این نانودریچه، قطری در حدود ۵۰۰ نانومتر دارد. این کشف توسط بنیاد ملی علوم آمریکا به دست آمده است. با این دریچه‌های نانومتری می‌توان مولکول‌ها را به دام انداخت و یا عبور داد. هم‌چنین می‌توان مولکول‌ها را در مقیاس نانو کنترل کرد. لذا چنین دریچه‌های نانومتری قابلیت کاربرد در سیستم‌های دارورسانی را دارند. این دریچه‌ها شبیه سیستم‌های مکانیکی هستند که می‌توان آن‌ها را مثل شیر آب کنترل کرد. مشکلی که پیش از این در چنین سیستم‌هایی وجود داشت، تراوش مقداری از مولکول‌ها، هنگام بسته شدن دریچه‌ها بود. دیگر پژوهشگران ضمن تمجید از این کار، آن را لوله‌کشی در مقیاس نانو نامیده‌اند، چون از تراوش مولکول‌ها به وسیله‌ی یک دریوش محکم جلوگیری شده است.

این دریچه‌های نانومتری شامل یک قسمت متحرک (مولکول روتاکسان با قابلیت کلیدزنی) هستند و به یک شیشه‌ی کوچک (سیلیکای متخلخل) متصل شده و قطر حفره‌های آن ۵۰۰ نانومتر است که در این پژوهش این مقدار کم‌تر نیز شده است. اندازه‌ی حفره‌های ریز در این شیشه تنها چند نانومتر است. این مقدار به اندازه‌ی کافی برای رفت و آمد مولکول‌ها بزرگ است و از طرفی این سوراخ‌ها آن‌قدر کوچک هستند که مولکول‌های روتاکسان بتوانند آن‌ها را به راحتی ببندند. این دریچه، طراحی منحصر به فردی دارد؛ چون یک انتهای آن به ابتدای حفره متصل می‌شود و می‌تواند حفره را باز کند یا ببندد و انتهای دیگر آن مولکول روتاکسان قابل کلیدزنی می‌باشد و جزو متحرک آن، حفره را در موقعیت پایینی قفل و در موقعیت بالایی باز می‌کند. پژوهشگران برای باز و بسته کردن دریچه‌ها، از انرژی شیمیایی یک تک‌الکترون به‌عنوان منبع تغذیه استفاده می‌کنند و یک مولکول پرتوافشان، به دام افتادن یا آزاد شدن مولکول‌ها را با پرتوافشانی اطلاع می‌دهد.

روتاکسان‌های قابل کلیدزنی، مولکول‌هایی متشکل از یک جزء دمبلی با دو جزء حلقه‌ای هستند که هر کدام در یک مسیر خطی جلو و عقب می‌روند. پیش از این نشان داده شده بود که روتاکسان‌های قابل کلیدزنی، می‌توانند در الکترونیک مولکولی استفاده شوند و به تازگی پژوهشگران از آن‌ها در ساختمان ماشین‌های مولکولی استفاده کرده‌اند. این واقعیت که یک مولکول دووضعیتی می‌تواند در پایه‌ی سیلیکون به‌عنوان کلید در وسایل الکترونیک نانومتری عمل کند، ساخت آن را برای استفاده در دریچه‌های نانومتری سیلیکای متخلخل ممکن می‌سازد. دانشمندان در تلاش هستند تا با بستن حفرات بزرگ‌تر، مولکول‌های بزرگ‌تری مثل آنزیم‌ها را به دام اندازند.

۳-۹- پلی‌کاتنان‌ها

به گزارش سایت «انجمن سلطنتی شیمی»^۱ فریزر استودارت^۲ و همکاران در دانشگاه کالیفرنیا، لس‌آنجلس، کاتنان‌هایی ساخته‌اند که خودبه‌خود جفت می‌شوند. سه مولکول درشت حلقه به هم می‌چسبند و زنجیره‌ی کوتاهی تشکیل می‌دهند. هدف نهایی ساختن پلی‌کاتنان‌هایی است که انتظار می‌رود ویژگی‌های بسیار متفاوتی نسبت به بسپارهای امروزی داشته باشند.

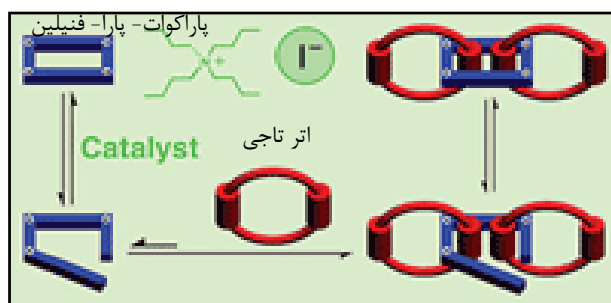
مقایسه‌ی بین بسپارهای کلاسیک و بسپارهای زنجیره‌ای مکانیکی آموزنده است. هر دو بادوام هستند؛ ولی بسپار زنجیره‌ای انعطاف‌پذیر و نرم است و قابلیت سازگار شدن با تغییرات بزرگ‌تر را دارد؛ در حالی که تمامیت و استحکام خود را حفظ می‌کند.

درشت‌حلقه‌ی سیکلوبیس (باراکوات- پارا- فنیلین) دو حلقه‌ی درشت اترتاجی را به هم وصل کرده و زنجیره را ساخته است. کاتنان

1 - RSC (Royal Society of Chemistry)

2 - Fraser Stoddart

ساخته شده از یک درشت مولکول حلقوی مرکزی الکترون گیرنده تشکیل شده است که تحت شرایط آزمایش می شکند و قبل از این که بسته شود، به اترهای الکترون دهنده اجازه پیچ خوردن درون خود را می دهد. این فرآیند تحت کنترل ترمودینامیکی انجام می شود و در نتیجه تعادلی و برگشت پذیر است. مخلوط تعادلی به دلیل برهم کنش های پیوندی در میان حلقه ها - برای بسته شدن زنجیر - به شدت تمایل به محصول زنجیری دارند.



کل ۳-۱۹: تهیه ی پلی کاتنان

محصول کاتنان با بازده ۹۱ درصد جداسازی شده است و این بازده، برای ساخت درشت مولکول ها بسیار مناسب است. گسترش الگوهای دینامیک شیمی کوالانسی برای این سیستم ها فرصت های بسیار جدیدی برای ساخت مولکول های حلقوی و دستگاه های مولکولی با بازده بالا باز می کند. جیمز ویسنر^۱ که در دانشگاه وسترن انتاریو^۲ در کانادا بر روی کاتنان ها کار می کند، می گوید: این کار نشان می دهد که سیستم های چند محتوایی با این الگوهای بزرگ امکان تهیه ی مواد کاتنانی با بازده بسیار بالا را ایجاد می کند. استودارت می گوید:

1 - James Wisner
2 - Western Ontario

امیدواریم زمانی که حلقه‌های بزرگ‌تری تولید می‌کنیم، یک فوق پایداری در فعل و انفعال بسیاری از پیوندها وجود داشته باشد. زمانی که به ساختارهای بزرگ‌تر و پیچیده‌تر می‌رسیم - اگر طراحی را درست انجام داده باشیم - این حق را داریم که بگوییم: بزرگ‌تر بودن به معنی سخت‌تر بودن نیست.

۳-۱۰- پلاگ و سوکت‌های مولکولی

الکترونیک مولکولی نه تنها می‌تواند از انواع ترانزیستورها، سی‌م‌ها، یک‌سوکننده‌ها و سویچ‌ها بهره‌مند شود، بلکه می‌تواند از کابل‌هایی با پلاگ و سوکت که امروزه شیمی‌دان‌ها نمونه‌ای از آن را ساخته‌اند، نیز سود ببرد.

شیمی‌دان‌ها موفق به ساخت گروهی از مولکول‌ها شده‌اند که می‌توانند به یک‌دیگر متصل شده، یک الکترون را از طریق زنجیر خود عبور دهند (مشابه انتقال الکترون از طریق کابل‌های برق). این کار، قدمی سودمند در جهت تولید ابزار الکترونیک مولکولی به‌شمار می‌رود. این کابل مولکولی توانایی انجام دو عمل را دارد:

۱- اتصال قابل کنترل به چشمه و درین

۲- هدایت الکترون بین این دو

این ساختار مولکولی مبتنی بر روتاکسان‌ها و کاتنان‌ها می‌باشد. مولکول‌هایی که می‌توانند مانند نخ و مهره و نیز از طریق اتصال حلقه‌های زنجیر، از درون هم رد شوند. این عملیات می‌تواند جهت ایجاد گروه‌های ابرمولکولی که اجزاء آن‌ها از طریق پیوندهای کووالانسی به یک‌دیگر متصل نیستند، به کار رود. با این وجود بدون شکستن آن‌ها نمی‌توان این اجزاء را از هم جدا کرد.

ساخت چنین ساختارهایی با بهره‌مندی از فعل و انفعالات ضعیف دوران مولکولی مانند پیوندهای هیدروژنی، تعاملات دهنده و گیرنده یا اتصال π - π امکان‌پذیر است. برای مثال، یک مولکول خطی شامل گروه دی‌آلکیل‌آمونیم (2NH^+) به دلیل پیوند هیدروژنی اتم‌های اکسیژن سر اتر، به‌طور خودبه‌خود وارد سر تسمه‌مانند آن خواهد شد. کابل مولکولی طوری طراحی شده است که می‌تواند به چشمه وصل شده یا از آن قطع شود. این کابل یک مولکول خطی است که دارای پلاگ در دو سر می‌باشد که می‌تواند به سوکت‌های تسمه‌مانند چشمه و درین متصل گردد.

هر چند در روتاکسان حقیقی، اتصال گروه‌های توده‌ای به انتهای دوک‌مانند، مانع از رها شدن مولکول‌ها و شکستن پیوند آن‌ها می‌شود، اما پژوهشگران چنین چیزی را برای کابل‌های خود در نظر نگرفته‌اند. کابل آن‌ها یک روتاکسان ساختگی است که اتصال آن به واسطه‌ی فعل و انفعالات درون مولکولی پایدار می‌ماند، اما با متوقف ساختن این فعل و انفعالات، این اتصال می‌تواند گسسته شود.

دو انتهای کابل کاملاً متفاوت است و به سوکت‌های مختلفی متصل می‌شود. در یک انتها گروه دی‌آلکیل‌آمونیم وارد حلقه‌ی اتر در چشمه می‌شود و در سر دیگر، گروه بی‌پیریدیوم، پیوند π و فعل و انفعالات دهنده - گیرنده را با گروه‌های نفتالین که به یک حلقه‌ی اتر بزرگ‌تر در ناحیه‌ی درین متصل شده‌اند، به وجود می‌آورد. در اصل، هر پلاگ می‌تواند در یک سوکت وارد شود، اما در هر دو مورد، فعل و انفعالات بسیار ضعیف و این اتصالات بسیار شکننده است.

قطع و وصل شدن می‌تواند به وسیله‌ی علم شیمی یا الکتروشیمی کنترل شود. فعل و انفعالات کابل در طرف چشمه با افزودن "باز" جهت انتقال پروتئین از گروه دی‌آلکیل‌آمونیم متوقف می‌شود. اتصال کابل در ناحیه‌ی درین به وسیله‌ی احیای

الکتروشیمیایی بی‌پیریدیوم قطع می‌شود. این فعالیت‌ها مستقل هستند و دانشمندان نشان دادند که می‌توانند هر یک از اتصالات را به دلخواه قطع و وصل نمایند.

انتقال الکترون چگونه صورت می‌گیرد؟ مولکول چشمه، دارای ترکیبی حساس به نور از روتنیوم بی‌پیریدیوم می‌باشد که به سر سوکت مانند آن متصل است. زمانی که این ترکیب توسط نور تحریک می‌شود، به یک دهنده‌ی الکترون قوی تبدیل می‌شود. هنگام اتصال کابل به چشمه، این الکترون که با نور تحریک شده است، می‌تواند از طریق گروه بی‌پیریدیوم به ناحیه درین منتقل شود. در این موقعیت، انتشار فلورسنت از ترکیب روتنیوم به دلیل انتقال الکترون و بازگشت آن به وضعیت قبل از تحریک متوقف می‌شود.

در حال حاضر این موضوع از کاربردهای عملی فاصله دارد، زیرا الکترون به اتصال کابل درین می‌رسد، اما درون مولکول درین وارد نمی‌شود. این امکان وجود دارد که سیستم را به گونه‌ای طراحی کرد که الکترون به سادگی بتواند با سویچ کردن اجزاء در سر کابل - درین جریان یابد. به عبارت دیگر سوکت نفتالین - اتر، درون کابل جاگذاری خواهد شد و گروه بی‌پیریدیوم نیز اتصال درین را ایجاد خواهد کرد. به این ترتیب کابل مولکولی با داشتن پلاگ در یک سر و سوکت در سر دیگر، بیش از پیش به کابل‌های معمولی شباهت می‌یابد.

۳-۱۱- روتاکسان‌ها و رایانه‌های مولکولی

پیشرفت در مینیاتورسازی، اثرات چشمگیری در فن‌آوری اطلاعات داشته است و پیش‌بینی می‌شود که با کاهش اندازه، قدرت رایانه‌ها افزایش می‌یابد. در سال ۲۰۰۱ زمینه‌ای به نام الکترونیک مولکولی شکل گرفت و گروهی از دانشمندان، پژوهش‌های خود را بر روی سیم‌های مولکولی که به‌عنوان دیود، ترانزیستور و دیگر قطعاتی که در

قلب تراشه‌ی^۱ رایانه‌ها به کار رفته‌اند، آغاز کردند. در همان سال با رایانه پژوهش‌های ابتدایی در قالب مقاله‌ای در نشریه‌ی علوم^۲ با عنوان «پیشرفت غیرمنتظره‌ی سال^۳، آینده‌ی روشنی را برای رایانه‌ها پیش‌بینی نمودند.

وسایل ورودی منطقی، ابزارهای شمارشگر رایانه‌ها به حساب می‌آیند؛ این وسایل بر پایه‌ی ابزارهای ریز سیلکونی استوار هستند که تراشه‌های سیلیکونی^۴ نامیده می‌شوند. دیدن این که چگونه یک ردیف از روتاکسان‌ها را می‌توان به‌عنوان یک چرتکه و در نتیجه به‌عنوان یک وسیله‌ی ورودی منطقی بر پایه‌ی مولکول‌ها مورد استفاده قرار دارد، قوه‌ی تصور یا تخیل زیادی را نمی‌طلبد. در واقع نشان داده شده است که آن‌ها قادر به انجام همان کاری هستند که سیلیکون انجام می‌دهد. وسایل شمارشگر روتاکسان، رایانه‌ی شیمیایی نامیده شده‌اند که مشکلات ناشی از نقص انباشتگی را که معمولاً در فن‌آوری بر پایه‌ی سطح به چشم می‌خورند، نخواهند داشت. برخلاف فن‌آوری مبتنی بر سیلیکون، هر مولکول یک وسیله‌ی شمارشگر نامیده می‌شود. در یک مول از روتاکسان، به اندازه‌ی عدد آووگادرو از واحدهای در حال شمارش وجود دارد، در نتیجه حتی یک‌هزارم روتاکسان هم می‌تواند محاسبات را در سطح غیرقابل‌تصوری از طریق ابزارهای متداول انجام دهد.

رایانه‌های مولکولی نسبت به رایانه‌های بر پایه‌ی سیلیکون امروزی، قیمت بسیار کم‌تری دارند، بسیار کوچک و سریع‌تر هستند و امکان دارد که صد میلیارد برابر بهتر عمل کنند. مادامی که تراشه‌های بر پایه‌ی سیلیکون بیش‌تر از ده برابر بهبود نمی‌یابند، با رایانه‌های

1 - Chip
2 - Science
3 - Break through of year
4 - Silicon chips

مولکولی به‌طور بالقوه می‌توانیم، قدرت محاسبه‌ی صد ایستگاه کاری را، براساس اندازه‌ی یک دانه‌ی شن به دست آوریم. هم‌چنین رایانه‌های بر پایه‌ی الکترونیک مولکولی تا حد زیادی مصرف انرژی را کاهش داده‌اند.

۳-۱۲- نتایج و دورنمای نانوماشین و نانوموتورها

آزمایش‌ها و نتایج به دست آمده در این زمینه، همه نمایانگر جذابیت و منحصربه‌فرد بودن نقش کاتنان‌ها و روتاکسان‌ها به‌عنوان نانوماشین‌ها و نانوموتورها می‌باشد و انتظار ما را در جهان ماکروسکوپی از یک ماشین یا موتور در ابعاد نانومتر امکان‌پذیر ساخته است. مولکول‌ها اشیایی در اندازه‌ی نانومتر هستند که شکل و خواص منحصربه‌فردی دارند.

در سال‌های گذشته شیمی درشت‌مولکول‌ها به سرعت رشد کرده و بررسی مفهوم مولکول‌ها را با استفاده از روش‌های جدید و قوی امکان‌پذیر ساخته است. منطقی به نظر می‌رسد که مجموعه‌ی درشت‌مولکول‌ها، می‌توانند عملکردی مناسب در علم نانو داشته باشند و ما می‌توانیم آن‌ها را به‌عنوان یک واسطه به جهان ماکروسکوپی مرتبط سازیم. به‌کارگیری آن‌ها در صنعت و استفاده‌ی تجاری، بر اهمیت و نقش آن‌ها در فن‌آوری نانو افزوده است. در پایان شایان ذکر است که تصور وسیله‌ای در اندازه‌ی مولکولی به‌عنوان وسایل کار در سطح نانو، آرزوی بلندمدتی در این مسیر نبوده و پژوهش‌ها و دست‌آوردهای گوناگونی را در فن‌آوری نانو نمایان ساخته است.

فصل چهارم

فولرنها

(حقیقت بین ستاره‌ای)

۴- فولرن؛ حقیقت بین ستاره‌ای

اتم‌های کربن می‌توانند به یک‌دیگر متصل شوند. گستره‌ی اتصال آن‌ها به هم، به اندازه‌ای است که برای اتم‌های هیچ یک از عناصر دیگر ممکن نیست. اتم‌های کربن می‌توانند زنجیره‌هایی به طول هزارها اتم یا حلقه‌هایی با ابعاد گوناگون تشکیل دهند. این زنجیرها ممکن است شاخه‌دار و دارای پیوندهای عرضی باشند. به اتم‌های کربن در این زنجیرها و حلقه‌ها، اتم‌های دیگری به‌ویژه هیدروژن، فلوئور، کلر، برم، ید، اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، فسفر و سایر اتم‌ها متصل می‌شوند. سلولز، کلروفیل و اکسی‌توسین مثال‌هایی از این دسته هستند.

هر آرایش متفاوتی از اتم‌ها با یک ترکیب معین تطبیق می‌کند و هر ترکیب دارای مجموعه‌ای از ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی مخصوص به خود است. شگفت‌انگیز نیست که امروزه بیش از ده میلیون ترکیب کربن می‌شناسیم و این که بر این تعداد، همه ساله نیم میلیون افزوده می‌شود. هم‌چنین شگفت‌آور نیست که مطالعه و بررسی شیمی آن‌ها به تخصصی ویژه نیاز دارد.

کربن در طبیعت دارای پنج آلوتروپ (دگرشکل) الماس، گرافیت، نانولوله، کربن بی‌شکل و فولرن است که همگی جامد هستند. در الماس که از سخت‌ترین اجسام طبیعی است، هر اتم کربن با چهار اتم کربن دیگر پیوند دارد و هیبریداسیون اتم‌های کربن در این ساختار به شکل sp^3 است. در گرافیت شش ضلعی‌های منتظم کربنی لایه‌هایی^۱ را ایجاد کرده‌اند که بر روی یک‌دیگر انباشته شده و هر لایه از طریق

1 - Graphene

پیوندهای ضعیف واندروالس به لایه‌ی زیرین متصل می‌شود. فولرن، نخستین مولکول کربن کروی هست که با کربن‌های مرتب‌شده، در قالب کره‌ای به شکل توپ فوتبال می‌باشد.

پایه‌ی فولرن‌ها صفحات موجود در گرافیت می‌باشد، با این تفاوت که در ساختار اتمی فولرن‌ها به جای شش‌ضلعی‌های منظم موجود در صفحات گرافیت، یک‌سری شش‌ضلعی و پنج‌ضلعی منظم وجود دارد که به صورت یک در میان در کنار هم قرار گرفته، کره‌ی فولرن را تشکیل داده‌اند. قرارگیری این پنج‌ضلعی و شش‌ضلعی‌ها در کنار هم، برای شکل‌دادن یک ساختار کروی ضروری است. در حقیقت بدون حضور پنج‌ضلعی‌ها در ساختار گرافین نمی‌توان از صفحات گرافین، ساختارهای کروی به دست آورد.

هنگامی که لایه‌های گرافیتی درهم پیچیده شوند، نانولوله‌های کربنی را تشکیل می‌دهند. در واقع نانولوله، گرافیتی است که به شکل لوله در آمده باشد.

۴-۱- معرفی فولرن‌ها^۱ (مولکول‌های توپی شکل)

فولرن‌ها، مولکول‌های قفس‌مانندی هستند که شکل هندسی بیست‌وجهی برش‌خورده دارند. این مولکول‌ها می‌توانند به شکل C_{60} ، C_{70} و C_{78} ... باشند.

در سال ۱۹۶۶ دانشمندی به نام دالس برای اولین بار در مورد توانایی تولید ساختارهای کروی بسته‌ای از اتم‌های کربن بحث نمود. در ابتدا این پیشنهاد مورد توجه دانشمندان وقت قرار نگرفت. چهار سال بعد در سال ۱۹۷۰، دانشمندی به نام اوساوا در پژوهش‌های خود راجع به ساختارهای کربنی موجود در طبیعت، یک مولکول کربنی C_{60} را با

1 - fullerenes

ساختاری شبیه توپ فوتبال متصور شد. تا این که در سال ۱۹۸۴ در اثر تبخیر لیزری گرافیت، خوشه‌های بزرگ کربنی C_n در آزمایشگاه مشاهده شد (n مقادیری بین ۳۰ تا ۹۰ دارد).

کشف اصلی فولرن در سال ۱۹۸۵ رخ داد. در این سال سه دانشمند به نام‌های کروتو^۱، اسمالی^۲ و کارل^۳ بر روی فرایندی برای تولید کلاسترهای کربنی ستاره‌ای شکل مطالعه می‌کردند. این روش به‌وسیله‌ی متمرکز کردن لیزر روی یک گرافیت انجام شد. بعد از انجام این آزمایش‌ها و طی انجام یک‌سری آزمایش‌های طیف‌بینی روی محصول‌های به دست آمده، مولکول‌های C_{60} در مواد تولیدشده کشف شدند. این مولکول به افتخار باک مینستر فولر، مهندس و معمار آمریکایی که گنبد ژئودزیک را اختراع کرد، نامگذاری شده است. گنبدهای طراحی‌شده توسط فولر، به‌طور کامل پایدار هستند و می‌توانند نیروهای سخت محیطی را تحمل کنند. دانشمندان مذکور به خاطر این کشف در سال ۱۹۹۶ جایزه‌ی نوبل سال را دریافت نمودند.

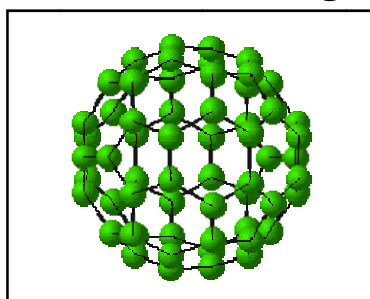
در سال ۱۹۹۰، ولفگانگ کراچمر^۴ در مؤسسه‌ی ماکس پلانک هایدلبرگ و دونالد هافمن^۵ در دانشگاه آریزونا، روشی برای تهیه‌ی C_{60} ارائه دادند. به این ترتیب که در هواکره، هلیم با جرقه‌ای در ولتاژ بالا، باعث تغییر گرافیت می‌شد و از این راه اسکلت کروی به نام فولرن را به دست آوردند که در بردارنده‌ی مولکول‌های تشکیل‌یافته از کربن بود. به C_{60} که از بیست حلقه‌ی شش‌عضوی و دوازده حلقه‌ی پنج‌عضوی تشکیل شده، نام باک مینستر فولرن را دادند. نظر به این که شکل و

1 - Korto
 2 - Smalley
 3 - curl
 4 - Wolfgang Kratschmer
 5 - Donald Huffman

رفتار مولکول‌های باک مینستر فولرن مانند توپ فوتبال است، این مولکول‌ها به باکی‌بال^۱ نیز مشهور شده‌اند.

فولرن ویژگی‌های بسیار جالبی دارد. بار الکتریکی آن به شکل منحصر به فردی در مرکز کره قرار دارد که تعادل کره‌ی متشکل از ۶۰ کربن را در مقابل فشارها و ضربه‌های سنگین به شکل تحسین‌برانگیزی افزایش داده است. بعدها بر تعداد کربن‌ها افزوده شد و فولرن‌هایی با ۷۰ کربن ساخته شد که بعدها تا ۵۶۰ کربن نیز افزایش یافت.

ساختار مولکول C_{60} پایدار است. پایداری آن به اندازه‌ای است که مولکول C_{60} پس از برخورد با صفحه‌ی فولادی با سرعت ۷۰۰۰ متر بر ثانیه، شکل اولیه‌ی خود را به دست می‌آورد. در واقع، تعداد زیادی خوشه‌های اتم کربن در این ساختار وجود دارد که تعداد اتم‌های کربن در آن زوج است. مولکولی که ۳۲ وجه دارد، توخالی است و شاید گردترین مولکولی است که می‌تواند وجود داشته باشد! این مولکول‌ها را در مجموع فولرن می‌نامند. مولکول C_{60} مورد توجه خاص دانشمندان است؛ زیرا اتم‌های کربن در آن زوج است و ویژگی‌های جالب توجه و مفید زیادی دارد؛ مانند خاصیت مغناطیسی و ابررسانایی که ناشی از ساختار این مولکول می‌باشد.



شکل ۴-۱: مولکول فولرن

اگرچه تهیه‌ی شیمیایی مولکول‌های جدید، امری عادی است، در این مورد ساختار پیشنهادی، کره‌ای با تقارن زیبا بود، در نتیجه کشف مذکور اهمیت فراوان پیدا کرد. کروتو، اسمالی و کرل در دانشگاه رایس تگزاس، مولکول‌های C_{60} و C_{70} را از تبخیر لیزری گرافیت به دست آوردند. در این واکنش‌ها، انتهای زنجیرهای کربن دوباره به هم متصل شده و خوشه‌هایی را ایجاد می‌کنند که به‌وسیله‌ی طیف‌بینی جرمی ماهیت این خوشه‌ها شناسایی می‌شود.

تا مدت‌ها کروتو و همکارانش هیچ توصیف منطقی یا ساختار قابل قبولی نتوانستند جهت توجیه وجود چنین مولکول‌های بزرگی از کربن ارائه کنند. تا این‌که در یکی از زستوران‌های شهر هوستون ایالت تگزاس آمریکا، اتفاق جالبی برای کروتو و همکارانش رخ داد. کروتو یک‌بار به یاد مدلی از اسباب‌بازی افتاد که پسرش در خانه ساخته بود که ساختار قفسی با صفحات پنج و شش‌ضلعی داشت. در این مدل، شکل ساختمان شبیه گنبد‌های مساحی یک معمار آمریکایی به نام باک مینستر فولر بود. کروتو نتایج کار خود را با شکل فوق مقایسه کرد و نام فولرن‌ها را برای آن برگزید. پس از نامگذاری این مولکول جدید کربن توسط کروتو و همکارانش، مشاهدات طیف‌بینی جرمی و پراش پرتو ایکس نیز وجود چنین مولکولی با ساختاری شبیه توپ فوتبال دارای اشکال پنج و شش‌ضلعی را تأیید کرد.

C_{70} شبیه توپ فوتبال است و دارای ۲۵ وجه شش‌گوش می‌باشد. پس از ساخت چنین مولکول‌هایی، دانشمندان دیگر موفق شدند فولرن‌های سنگین‌تری هم‌چون C_{84} و C_{74} و ... را بسازند. البته C_{60} در طبیعت هم وجود دارد. در میانه‌ی سال ۱۹۹۲ این ترکیب با درصد بالا در یک معدن ۵۰۰ میلیون ساله در یکی از جمهوری‌های شوروی سابق کشف شد. تا سال ۱۹۹۷ در حدود ۹۰۰۰ ترکیب فولرن شناخته شد.

فولرن‌ها را با توجه به تعداد اتم‌های موجود در ساختمان آن‌ها شناسایی می‌کنند. برای نامگذاری فولرن‌ها از یک حرف C استفاده می‌شود که بیانگر اتم کربن موجود در ساختار آن‌ها است. بعد از حرف C تعداد اتم‌های کربن موجود در واحد شبکه‌ی کروی فولرن ذکر می‌شود. مثلاً مولکول C_{60} دارای ۶۰ اتم کربن است. تعداد اتم‌ها در فولرن‌های تولیدشده تاکنون از ۲۸ عدد تا صدها اتم کربن است.

۴-۲- تهیه‌ی فولرن‌ها

همان‌طور که اشاره شد، فولرن‌ها را می‌توان از تاباندن پرتو لیزر بر گرافیت به دست آورد. همچنین هلیوم می‌تواند در ولتاژ بالا به کمک یک جرقه باعث تغییر گرافیت و تشکیل فولرن شود. پژوهشگران ژاپنی توانسته‌اند از الیاف‌های کربنی، فولرن‌ها را تهیه کنند. این الیاف‌ها در صنعت به دلیل سبکی و مقاومت ویژه‌ای که دارند، کاربرد فراوانی پیدا کرده‌اند. آن‌ها شامل یک بدنه‌ی کربنی بی‌شکل پیچیده در پوسته‌ی گرافیت می‌باشند که باعث مقاومت و انعطاف‌پذیری الیاف می‌شوند.

یکی از راه‌های تهیه‌ی فولرن، سوزاندن بنزن است که ماده‌ای به دست می‌آید که نیمی از آن فولرن و نیم دیگرش دوده‌ی معمولی است. روش رایج برای خالص‌سازی این مخلوط، گذراندن یک گرم از آن از یک ستون کروماتوگرافی در زمان مناسب است. در حال حاضر پژوهشگران روسی در به‌کارگیری این روش زمان‌بر، تخصص یافته‌اند. با این روش می‌توان فولرن‌ها را در محموله‌های بزرگ خالص‌سازی کرد. مدت‌ها قبل پژوهشگران مؤسسه‌ی فن‌آوری ماساچوست (ام.آی.تی) کشف کردند که دی‌ان‌ها به فولرن‌ها در دمای اتاق پیوند می‌خورند و با گرم شدن، آن‌ها را آزاد می‌کنند. فولرن‌های دودی را با سیلیکاژل

محتوی دیان مخلوط می‌کنند. توپ‌های باکی به دیان‌ها متصل می‌شوند و دوده‌ی باقی‌مانده شسته می‌شود. زمانی که سیلیکاژل تا ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گرم شود، پیوندها می‌شکنند و فولرن‌های خالص آزاد می‌شوند.

۴-۳- ساختار فولرن‌ها

پیوندهای شیمیایی اتم کربن در الماس و گرافیت، دو حالت الکترونی ارجح با اربیتال‌های هیبریدی SP^2 و SP^3 دارند که اربیتال‌های هیبریدی SP^2 در گرافیت و SP^3 در الماس یافت می‌شوند. مولکول‌های فولرن دارای مخلوطی از هیبریدهای SP^2 و SP^3 هستند؛ آن‌ها تعداد ثابتی پنج‌ضلعی دارند (۱۲ تا) که تعداد متغیری شش‌ضلعی به آن‌ها متصل شده است. زوایای شش‌ضلعی‌ها ۱۲۰ درجه است و هیبرید کربن SP^2 دارند. در حالی که در پنج‌ضلعی‌ها زاویه‌ها ۱۰۸ درجه بوده و هیبرید کربن به SP^3 بسیار نزدیک می‌باشد.

ساختار فولرن C_{20} که از ساده‌ترین نوع فولرن‌ها می‌باشد، فقط از پنج‌ضلعی تشکیل شده است، لذا پیکربندی آن چهاروجهی و شبیه الماس می‌باشد، باید توجه داشت برای پایدار نگه‌داشتن آن لازم است به هر اتم کربن، یک اتم هیدروژن متصل شود. در مورد C_{60} که از دوازده پنج‌ضلعی و ۲۰ شش‌ضلعی تشکیل یافته، هر یک از شصت اتم کربن آن، به یک پنج‌ضلعی و دو شش‌ضلعی متصل شده است. بنابراین دارای هیبرید sp^3 و sp^2 هستند.

مطالعات پرتو ایکس در مورد C_{60} ، وجود دو نوع پیوند کربن - کربن را نشان می‌دهد. پیوند دوگانه $C=C$ با طول ۱۳۹ آنگستروم و انرژی پیوندی $612 \frac{KJ}{mol}$ (کیلوژول بر مول) که لبه‌های شش‌ضلعی را به هم متصل می‌کند و پیوندهای یگانه $C-C$ به طول ۱۴۳ آنگستروم و انرژی

۳۴۸ $\frac{kJ}{mol}$ (کیلوژول بر مول) که لبه‌های پنج و شش‌ضلعی را به هم متصل می‌کند.

فولرن شکل جدیدی از کربن چگال است که مطالعات گسترده‌ای بر روی آن انجام شده است. از جمله جنبه‌های مورد مطالعه، تعیین ساختار هندسی و تعیین قطر این مولکول‌ها می‌باشد. جنبه‌ی دیگر مطالعه بر روی فولرن‌ها، تعیین پایداری این مولکول‌ها است. از میان روش‌های نظری، روش شبیه‌سازی با استفاده از دینامیک مولکولی تنگ - بست یکی از مؤثرترین روش‌ها می‌باشد. در این روش ابتدا با استفاده از ره‌یافت تنگ- بست، انرژی کل را به صورت تابعی از مکان اتم‌ها به دست می‌آورند. سپس با دیفرانسیل‌گیری از انرژی کل نسبت به مکان اتم‌ها، نیروی وارد بر هر اتم در گام زمانی تعیین می‌شود. زمانی که نیروی وارد بر هر اتم صفر شود، دستگاه به تعادل رسیده است. ونگ و همکاران با به‌کاربردن این روش برای فولرن‌ها، پایداری آن‌ها را بررسی کردند.

عوامل مؤثر در پایداری فولرن‌ها گاف انرژی HOMO - LUMO و انرژی دوپاره‌شدن (دیمرشدن) است. در میان فولرن‌ها C_{60} به دلیل دارا بودن گاف HOMO - LUMO و انرژی دوپاره‌شدن بزرگ، پایدارترین فولرن است.

۴-۴- شیمی فولرن‌ها

شیمی فولرن‌ها حتی از تهیه‌ی آن‌ها جالب‌تر است. مولکول‌های C_{60} متراکم می‌شوند و جامدی تشکیل می‌دهند که مولکول‌های آن با یکدیگر دارای پیوندی سست هستند. این حالت بلورین، افزون بر شکل‌های الماس و گرافیت که از دیرباز شناخته شده‌اند، شکل تازه‌ای از کربن جامد است که فولریت نام دارد. بعد از تأیید نظریه‌ی ساختار

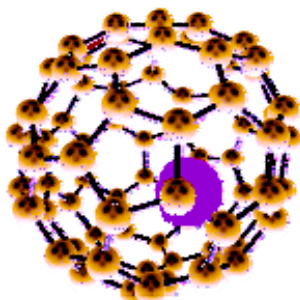
قفس بسته، برخی از ویژگی‌های مولکول پیش‌بینی شد (بین سال‌های ۱۹۹۰ - ۱۹۸۵). در همین زمان، با توجه به تقارن بیست‌وجهی C_{60} پیش‌بینی شد که باید این مولکول دارای چهار نوار فعال ارتعاشی در طیف فروسرخ باشد.

فولرن‌ها که پس از الماس و گرافیت، شکل سوم کربن به‌شمار می‌روند، آینده‌ی روشنی برای رسیدن به نانوالکترونیک باز کرده‌اند. از زمان کشف باکی‌بال‌ها، نانولوله‌ها و نانومخروط‌ها ساخته شده‌اند. با توجه به شکل هندسی، تاب‌خوردگی و نوع ماده‌ی پرکننده، این مولکول‌ها طیف گسترده‌ای از خواص فیزیکی را از خود نشان می‌دهند؛ از فلز گرفته تا نیم‌رسانا، از ماده‌ی مغناطیسی تا ابر رسانا.

۴-۵- ترکیب C_{60} با فلزات قلیایی - ابررسانا

ساختار بلوری مکعبی C_{60} وجه مرکزدار می‌باشد، در این ساختار تعداد حفره‌های چهاروجهی دو برابر تعداد مکان‌های مکعبی وجه مرکزدار است و تعداد حفره‌های هشت‌وجهی با تعداد مکان‌های وجه مرکزدار برابر است. از این رو پیش‌بینی می‌شود که در ساختار بلوری C_{60} سه اتم فلزی تک‌ظرفیتی با فرمول عمومی M_3C_{60} بتواند قرار گیرد. پژوهش‌ها نشان داده، این سری ترکیب‌ها قادر هستند در دماهای بالا، از خود خصلت ابررسانایی نشان دهند؛ به‌طور مثال ترکیب‌های K_3C_{60} در دمای ۱۷ درجه‌ی کلوین، Rb_3C_{60} در ۲۸ درجه‌ی کلوین و Cs_3C_{60} در ۲۳ درجه‌ی کلوین از خود خصلت ابررسانایی نشان می‌دهند. خواص ابررسانایی و مغناطیسی فولرن‌ها را نمی‌توان تنها به‌وسیله‌ی هیبریداسیون توضیح داد، بلکه باید تحلیل‌های نظری مربوط به برهم‌کنش بسیار قوی میان الکترون‌ها و هسته را نیز مد نظر قرار داد.

چون باکی‌بال ساختاری توخالی دارد، می‌توان مواد را داخل آن‌ها به دام انداخت. نظریه‌پردازان پیش‌بینی می‌کنند که C_{60} با مواد به‌دام‌افتاده در قفس مولکولی خود واکنش نمی‌دهد و مولکول‌ها C_{60} را به‌عنوان محفظه‌ی واکنش مولکولی مجسم می‌کنند. مواد به‌دام‌افتاده در داخل مولکول‌های C_{60} را می‌توان با فشردن این مولکول‌ها، وادار به انجام واکنش شیمیایی کرد. پس از برداشتن فشار، محصولات از درون مولکول‌های دست‌نخورده‌ی C_{60} استخراج می‌شوند.



شکل ۴-۲: فولرن حاوی فلزات قلیایی

چندی پیش گروه مارتن ساندرز در دانشگاه یال، روشی را ارایه داد که به کمک آن می‌توان مولکول‌های C_{60} شامل یک اتم گازی خنثی مانند هلیوم، نئون، کریپتون و ... را با بهره‌ی یک درصد تهیه کرد. ترکیب‌هایی که در آن یک اتم ایزوتوپ هلیوم ۳ در مولکول C_{60} به دام افتاده، از همه جالب‌تر هستند. هلیوم در طبیعت دارای دو ایزوتوپ ۳ و ۴ است. ایزوتوپ هلیوم ۴ بیش از ۹۹٫۹ درصد کل را تشکیل می‌دهد. اگرچه در طبیعت، فراوانی هلیوم ۳ کم است، اما می‌توان آن را به نسبت زیادی به دست آورد. هسته‌ی هلیوم ۳ دارای اسپین ۱/۲ است و برای NMR، هسته‌ی خوبی به‌شمار می‌رود. بسامد رزونانسی هسته‌ی هلیوم ۳ در یک طیف‌سنج ۵۰۰ مگاهرتز، در حدود ۳۸۱ مگاهرتز است. به

این ترتیب با استفاده از $^3\text{HeNMR}$ می‌توان به بررسی فولرن نهایی پرداخت که هلیوم در درون آن به دام افتاده است؛ یعنی از هلیوم ۳ به‌عنوان محکی برای تعیین چگونگی اثرهای الکترون‌های π قفس بر محیط مغناطیسی درون مولکول استفاده کرد. از سوی دیگر، می‌توان با اندازه‌گیری جابه‌جایی شیمیایی هسته‌ی هلیوم، تغییر در این محیط مغناطیسی را از یک فولرن به فولرن دیگر مورد بررسی قرار داد.

در سطح یک مولکول C_{60} وضع فرق می‌کند. پژوهشگران از واکنش باک مینستر فولرن با فلئوئور تر کیب $\text{C}_{60}\text{F}_{60}$ را جدا کرده‌اند. با امکان وجود ۶۰ محل برای تشکیل پیوند روی هر مولکول، شیمییدان‌ها پیش‌بینی می‌کنند که بتوانند گروه‌هایی از اتم‌ها را در مکان‌های مختلف روی سطح این مولکول بچسبانند. این ترکیب‌ها را می‌توان طوری طراحی کرد که خواص شیمیایی و فیزیکی خاصی داشته باشند.

۴-۶- واکنش فولرن‌ها

شکل زیبا و بی‌سابقه‌ی فولرن‌ها و ویژگی‌های شگفت‌انگیز این مولکول‌ها، توجه بسیاری از دانشمندان را به خود معطوف کرده است. پایدارترین و فراوان‌ترین فولرن‌ها انواع C_{60} و C_{70} هستند. بنابراین بیش‌تر ویژگی‌های ذکرشده در مورد فولرن‌ها نیز روی این دو نوع متمرکز شده است. فولرن‌ها به شدت الکترون‌خواه هستند و به آسانی با هسته‌دوست‌ها واکنش می‌دهند، این واکنش‌ها عبارتند از:

۱- واکنش افزایشی: تشکیل برون‌وجهی با افزایش هسته‌دوست‌ها یا رادیکال‌ها، حلقه‌زایی و ایجاد کمپلکس با فلزات واسطه.

۲- واکنش‌های انتقال الکترون: کاهش شیمیایی فولرن‌ها به راحتی به‌وسیله‌ی واکنش با فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی یا مولکول‌های آلی الکترون‌دهنده امکان‌پذیر است.

- ۳- تشکیل ناجور فولرن‌ها: جانشین کردن اتم‌هایی مانند نیتروژن یا بور به جای اتم کربن در اسکلت فولرن.
- ۴- واکنش‌های باز شدن حلقه: تولید یک حفره در اسکلت با شکستن تعداد مشخصی از پیوندها.
- ۵- تشکیل درون‌وجهی‌ها: وارد کردن و به تله انداختن اتم‌ها در داخل قفس کروی شکل.
- نیم‌رسانایی با مقاومت الکتریکی بسیار بالا همراه است، اما با وارد کردن فلزات قلیایی، قلیایی خاکی یا گونه‌های الکترون‌دهنده‌ی دیگر درون انتقال بار حاصل، مقاومت الکتریکی را به شدت کاهش می‌دهد که در برخی موارد می‌تواند منجر به رسانایی فلزی شود؛ به این مواد متافولرن‌ها گفته می‌شود.

۴-۷- تهیه‌ی مشتق‌های فولرن

پژوهشگران با افزودن یک استخلاف دی‌فنیل‌آزومتان به C_{60} ، مولکول دیگری به نام فولرینید را تهیه‌ی کرده‌اند که در $pH=7$ محلول در آب می‌باشد. پژوهش‌های بیش‌تر نشان داده است که این ترکیب جدید می‌تواند ویروس مولد ایدز (پروتئاز ۱-HIV) را به‌طور مؤثری از بین ببرد.

۴-۸- آزا فولرن‌ها: توپ‌های باکی جدید

دانشمندان به امید گسترش منابع و کشف شیمی جدید این ترکیب‌ها، از طریق کاربردهای عملی، خویشاوند شیمیایی توپ‌های باکی موسوم به آزا فولرن‌ها را ساخته‌اند. این مولکول‌ها به جای یکی از کربن‌ها نیتروژن حمل می‌کنند و طبق نظر پژوهشگران دانشگاه ساسکس انتظار می‌رود این تغییر ماهرانه به‌طور اساسی بر ساختار

فولرن و ویژگی‌های الکترونی آن اثر بگذارد. این پژوهشگران به همراه پژوهشگران کالیفرنیا، ویژگی‌های آزا فولرن‌های جامد را شناسایی کردند و اظهار نمودند که آزا فولرن‌ها در حالت جامد، به شکل گوی درگویی درمی‌آیند. آزا فولرن $(C_{59}N)_2$ موقع انجماد به شکل بی‌نظیری دست‌خوش سازمان‌دهی خودبه‌خود می‌شود و گوی‌های توخالی به قطر $5-10 \mu m$ (میکرومتر) به وجود می‌آورد که از صدها توپ باکی آزا ساخته شده‌اند.

برای ساخت این توپ‌ها، پژوهشگران از طریق تبخیر سریع حلال، $(C_{59}N)_2$ جامد را از یک محلول آزا فولرن در ارتودی کلروبنزن به دست آوردند. سپس نمونه‌ها را در خلأ و در دمای $140^\circ C$ درجه‌ی سانتی‌گراد گرم و به مدت یک شب خشک کردند. از بمباران سریع با فراصوت و قراردادن جامد در یک شبکه‌ی کربنی، ماده‌ی جامدی تولید شد که برای آزمایش با میکروسکوپ الکترونی پویشی آماده بود.

نتایج نشان داد آزا فولرن‌ها به گونه‌ای انباشته می‌شوند که گوی‌های میکروسکوپی از ماده به دست می‌آید. بررسی دقیق این گوی‌ها نشان داد که توخالی هستند و قطر حفره‌ی مرکزی آن‌ها $2 \mu m$ است. همه‌ی ذرات آزمایش‌شده توخالی بودند و مطالعه از طریق میکروسکوپ الکترونی عبوری نیز تصویر مشابهی را ارائه داد. هر چند نمونه‌ی خیلی بلورین نبود، ولی اندازه‌گیری پراش پرتو ایکس هنوز یک الگوی منطقی نشان می‌داد. این الگو نشان داد که گوی‌ها تقریباً مثل آرایش شش گوشه‌ای تنگ‌چین به هم بسته شده‌اند. این ذرات از واحدهای مولکولی کروی تشکیل شده‌اند و نباید آن‌ها را با ذرات دوده اشتباه کرد. این گوی‌ها به ظاهر بر اثر تبخیر سریع حلال از محلول تشکیل می‌شوند.

پژوهشگران بیان می‌دارند که به دلیل فرار سریع آخرین مولکول‌های حلال، آزا فولرن‌ها به این شکل یخ می‌زنند و توخالی می‌مانند. طبیعت متخلخل جامد گوی‌های آزا فولرن‌ها، آن‌ها را برای کاربردهای احتمالی در فرایندهای جداسازی یا در صافی‌ها همانند زغال فعال مناسب کرده است.

۴-۹- کورانولن‌ها

تغییر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی توپ‌های باکی برای استفاده در یک کاربرد ویژه مشکل است. مشکل اصلی در مورد توپ‌های باکی آن است که در نور قوس الکتریکی ساخته می‌شوند و هیچ شانس برای تغییر ساختار آن‌ها هنگام شکل‌گیری وجود ندارد. اکنون متخصصان شیمی آلی در دانشگاه کالیفرنیا در سن‌دیگو، روش دیگری ابداع کرده‌اند که ممکن است زنبیل باکی نامیده شود. آن‌ها با یک مولکول به نام کورانولن شروع کردند که شکلی مانند کلاهک دارد و می‌توان آن را جزیبی از یک توپ باکی تصور کرد. مولکول کورانولن، پنج مولکول بنزن شش ضلعی جوش خورده به شکل یک حلقه است که در وسط آن یک پنج ضلعی ایجاد می‌شود. این مولکول شکل کلاهک به خود می‌گیرد؛ چون وقتی لبه‌ها روی هم قرار می‌گیرند، یک حلقه‌ی متشکل از پنج شش ضلعی نمی‌تواند تخت بنشیند.

برخی از خواصی که فولرن‌ها را جالب توجه می‌کند، مانند الکترو شیمی آن، در کورانولن وجود دارد. پژوهشگران در نظر دارند با بستن حفره و تشکیل کورانولن سیکلوفان ویژگی‌های جالب‌تری از آن بگیرند. به این ترتیب پژوهشگران چند ایده برای ایجاد پل مولکولی برای اتصال کلاهک کورانولن و ایجاد حفره‌های مناسب ارایه کرده‌اند.

آن‌ها برای جستجوی واکنشگرهای ساده‌تر برای ساخت پل و چگونگی اتصال آن‌ها به بالای لگن، از ره‌یافته‌های استاندارد در روش تهیه‌ی آن بهره جستند. اولین پلی که ساختند از یک حلقه‌ی بنزن با دو شاخه‌ی گوگرددار تشکیل شده بود که مانند لنگر روی کلاهک کورانولن عمل می‌کرد. آن‌ها هم‌چنین دهانه را با یک پل هیدروکربنی زنجیربلند به هم متصل و در نتیجه لگن را به یک زنبیل دسته‌دار تبدیل کردند.

پژوهشگران در حال حاضر مشغول بررسی ترفندهای شیمیایی برای اتصال دو مولکول کورانولن هستند تا شکل توپ باکی را خلق کنند. بنا به نظر پژوهشگران به تله انداختن چیزی درون زنبیل و کشف تغییر ویژگی‌های آن قابل توجه است. این موضوع مقوله‌ای فراتر از یک علاقه‌ی علمی است. در بسیاری از کاربردهای فولرن‌ها، می‌توان از یک مولکول کورانولن پل‌دار به جای فولرن استفاده کرد و با توجه به سختی کار با فولرن‌ها، این موضوع حایز اهمیت است. در صورتی که اندازه‌ی مولکول برای سرخوردن به داخل حفره‌ی کورانولن-سیکلوپان مناسب باشد، از این ترکیب می‌توان در غربال کردن مولکول‌های خاص از یک محلول چندجزیی استفاده کرد.

بدیهی است که مولکول‌های بزرگ‌تر مناسب حفره نیستند و در عین حال مولکول‌های کوچک‌تر هم بدون برخورد به حفره از آن می‌گذرند. یک نشانگر فلئورسان متصل به کورانولن با درخشش خود حضور یک مولکول میهمان داخل حفره را نشان می‌دهد؛ یعنی ترکیب را به یک حسگر تبدیل می‌کند. هم‌چنین حفره‌های کورانولن می‌توانند با به تله انداختن مولکول‌های بزرگ، کشیدن پیوندهای آن‌ها و تسهیل واکنش شیمیایی نقش کاتالیزگر را ایفا نمایند. پژوهشگران قصد دارند پس از آن که یک کورانولن-سیکلوپان دوتایی

ساختند، یک توپ باکی بسازند. به‌عنوان یک روش برای ساخت توپ‌های باکی چنین تهیه‌ی شیمیایی ممکن است کارا تر و مؤثرتر از تهیه‌ی قوسی باشد. بنا به نظر گروهی از شیمیدان‌ها، برای ساخت توپ‌های باکی کروی به مقدار کافی با این روش دست‌کم ۵ سال زمان لازم است. ولی هدف برخی از شیمیدان‌ها ساخت ترکیب‌هایی است که ضمن تقلید رفتار فولرن‌ها، تنوع بیش‌تری در ساختار و شیمی آن‌ها ارائه دهند.

۴-۱۰- تهیه‌ی الماس از فولرن C₆₀

الماس شکلی از کربن است که روش تهیه‌ی بسیار مشکلی دارد؛ اما به دلیل سختی زیاد و رسانایی گرمایی بالا که از ویژگی‌های استثنایی در ترکیب‌های کربن می‌باشد، همواره مورد توجه پژوهشگران بوده و آنان در جستجوی روش تهیه‌ی ساده‌تری در این زمینه بوده‌اند.

الماس مصنوعی اولین بار در ۱۹۹۵ میلادی توسط شرکت جنرال الکتریک در شرایط فشار حدود ۶۰۰۰۰ اتمسفر و دمای حدود ۱۰۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تهیه شد. در روش‌های جدیدتر، متان در ۲۰۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و فشار کم تجزیه شده و تولید لایه‌های بسیار نازک الماس با ضخامت ده‌ها میکرون می‌کند.

روش جدید ارائه‌شده در این زمینه، تهیه‌ی الماس از C₆₀ در دمای اتاق می‌باشد. در این روش مولکول‌های C₆₀ را تحت فشار ناهمگن کم‌تر از ۱۵۰۰۰۰ اتمسفر قرار می‌دهند که تولید فازی با ساختار متفاوت می‌کند. آن‌گاه برای جداسازی این فاز جدید، آن را در محفظه‌ی فشار که شامل سندان‌های الماس تک‌بلورین سنباده‌ای است، قرار می‌دهند. در این محفظه، میان دو سندان الماس را که تقریباً گنجایش ۱۰۰ میکروگرم نمونه را دارد، پر از فولرن می‌کنند. به

دلیل عدم وجود محیط منتقل‌کننده‌ی فشار، تغییرات شدیدی روی نمونه ایجاد می‌شود.

فشرده‌شدن سریع (۱۰۰۰ اتمسفر در دقیقه) در دمای اتاق موجب فروریختن نمونه شده و ایجاد قرص شفاف و درخشان می‌نماید. بررسی نمونه از طریق پراش پرتو ایکس و هم‌چنین میکروسکوپ الکترونی پویشی، ثابت می‌کند که نمونه، یک الماس چندبلوری پوشیده‌شده از کربن بی‌شکل است. مقدار کربن بی‌شکل و اندازه‌ی بلورهای الماس به یکنواختی فشار بستگی دارد و اندازه‌ی آن‌ها بین ۱۰ تا ۱۰۰۰ آنگستروم متغیر می‌باشد.

۴-۱۰-۱- سازوکار تبدیل فولرن به الماس

الماس را نمی‌توان از گرافیت به دست آورد. تهیه‌ی الماس در دمای اتاق از گرافیت غیرممکن است؛ زیرا سطوح گرافیت باید به اندازه‌ی کافی به هم نزدیک شوند تا چین‌خوردگی‌هایی ایجاد کنند. یعنی سطوح مسطح SP^2 گرافیت، باید به چهاروجهی پشت سر هم SP^3 تبدیل شوند که با عبور از سد انرژی بسیار زیادی همراه است و لازمه‌ی آن تجزیه‌ی گرافیت در یک فلز مذاب در فشار بالا و سپس انجام فرایند رسوب‌گیری برای به دست آوردن بلورهای الماس است.

با توجه به هیبرید مختلط اتم‌های کربن در C_{60} ، این کار تا نیمی از مرحله انجام شده است و تنها کافی است فشاری در دمای اتاق به آن وارد شود تا مولکول‌ها با هم تماس بیش‌تری پیدا کنند؛ یعنی شش‌ضلعی‌ها در کنار شش‌ضلعی‌های دیگر قرار می‌گیرند و به احتمال زیاد شبکه‌ای که به‌طور عمده SP^3 است، ساخته می‌شود. اما این ساختار متراکم که تنها متشکل از گونه‌های C_{60} شبیه ساختار الماس است، ناپایدار می‌باشد و نیاز به فشارهایی بسیار بالایی دارد تا

به‌طور کامل ساختار الماس را پیدا کند؛ بنابراین تحت فشار بسیار بالا قرار می‌گیرد و بر حسب شرایط آزمایش مقداری الماس و کربن بی‌شکل می‌دهد.

۴-۱۱- ویژگی فولرن‌ها

۱- استحکام مکانیکی؛ به‌عنوان تقویت‌کننده در نانوکامپوزیت‌ها:

فولرن‌ها از نظر مکانیکی مولکول‌های بیش از حد قوی هستند و تحمل فشارهای بسیار زیاد را دارند، به‌طوری که پس از تحمل فشاری حدود ۳۰۰۰ اتمسفر به شکل اولیه‌ی خود (ساختار کروی فولرن) برمی‌گردند. به تازگی از این ویژگی در تولید نانوکامپوزیت‌ها استفاده شده است. به این ترتیب که فولرن‌ها را به‌عنوان ماده‌ی پرکننده وارد ماده‌ی زمینه کرده و تنش تسلیم کامپوزیت‌ها را بهبود می‌بخشند.

۲- ویژگی روان‌سازی بالا؛ روان‌کاری در مقیاس نانومتری:

مولکول‌های فولرن به وسیله‌ی پیوندهای ضعیفی که ناشی از نیروهای واندروالس بین آن‌ها است، به هم می‌چسبند. این نیروهای نگه‌دارنده‌ی فولرن‌ها؛ در کنار هم مشابه نیروهای موجود بین لایه‌های گرافیت هستند. بنابراین برخی از ویژگی فولرن‌ها شبیه گرافیت است. به‌عنوان مثال به تازگی از فولرن‌ها به جای گرافیت در کاربردهای روان‌کاری در مقیاس نانومتری استفاده شده است.

۳- حساس در برابر نور؛ کاربردهای فوتونیک:

فولرن‌ها در برابر نور بسیار حساس بوده، با تغییر طول موج نور خواص الکتریکی این مواد به شدت تغییر می‌کند. بنابراین کاربردهای فوتونیک زیادی برای این مواد در آینده پیش‌بینی شده است.

۴- ساختار توخالی؛ مکانی برای قرارگیری عناصر:

می‌توان درون مولکول‌های توخالی فولرن‌ها را توسط عناصر دیگر پر کرد. به‌عنوان مثال با قراردادن برخی عناصر فلزی درون فولرن‌ها

خواص الکتریکی آن‌ها بهبود یافته است. به تازگی از چنین ساختارهایی در تولید دستگاه‌های تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI) در پزشکی استفاده شده است.

۵- ویژگی زیست‌سازگاری؛ دارورسانی:

درون فولرن‌ها می‌توان برخی آنزیم‌ها و یا داروها و هورمون‌های مورد نیاز بدن را قرار داد. به این ترتیب در نانوپزشکی می‌توان از این مواد استفاده نمود. در یکی از جدیدترین کاربردهای فولرن‌ها برای مبارزه با ویروس ایدز، آنزیم ضد این ویروس درون فولرن‌ها قرار داده شده و وارد بدن می‌شود. مداوای بیماری ایدز با چنین روشی امیدوارکننده است. علاوه بر این احتمال می‌رود فولرن‌ها برهم‌کنش‌های زیست‌شناختی با ویروس HIV داشته باشند و بتوانند در مبارزه با این ویروس، به آنزیم‌های دیگر کمک کنند.

کم‌حلال بودن فولرن‌ها در سیالات، کاربرد این مواد را به‌عنوان مواد مؤثر دارویی محدود می‌کند. ولی اندازه‌ی آب‌گریزی، سه‌بعدی بودن و خواص الکترونی آن، باعث کنار نگذاشتن آن به‌عنوان دارو می‌شود. برای مثال، شکل کروی آن‌ها باعث ایجاد توانایی و قرار گرفتن مولکول‌های فولرن در محلول‌های آب‌گریز آنزیم‌ها یا سلول‌ها می‌شود و این عمل، باعث ایجاد خواص دارویی جالب می‌گردد.

با پیدایش فولرن‌ها برای شیمیدان‌های آلی، راه برای عملیات جادویی باز شد. از کاربردهایی که از نظر صنعتی جالب است، می‌توان به نمونه‌های زیر اشاره کرد:

تولید حس‌گرهای و ابزارهای شیمیایی جداسازی، تولید الماس‌ها و کاربردها برای تراشکاری، به‌عنوان عامل سخت‌کننده، در باتری‌ها و دیگر کاربردهای الکتروشیمیایی از جمله ظرف‌های نگهداری هیدروژن، سیستم‌های انتقال دارو و کاربردهای پزشکی دیگر و نیز به‌عنوان پلاستیک‌های جدید و کاتالیزورها کاربرد دارند.

در واقع، با توجه به تلفیق ساختار سخت و فعالیت زیاد، به نظر می‌رسد که کاربرد طبیعی فولرن‌ها به‌عنوان کاتالیزگر باشد. آزمایش‌ها نشان می‌دهد فولرن‌هایی که در آن‌ها فلزهای قلیایی گنجانده شده است، دارای ویژگی کاتالیزگری مانند پلاتین هستند. مولکول C_{60} می‌تواند بدون گسیختگی ساختار باکی‌بال، تعداد زیادی اتم‌های هیدروژن (تقریباً یک هیدروژن به ازای هر کربن) جذب کند. این ویژگی نشان می‌دهد که فولرن‌ها می‌توانند نسبت به هیدریدهای فلزی، جای ذخیره‌ی بهتری برای هیدروژن باشند. بنابراین ممکن است عامل کلیدی در ارایه‌ی باتری‌های تازه و حتی در خودروهای غیرآلاینده‌ای باشد که بر اساس سلول‌های سوختی کار می‌کنند.

فولرن‌ها دارای خواص الکترون‌خواهی بالا بوده، می‌توانند از فلزهای قلیایی الکترون بگیرند و فاز فلزی تازه‌ای ایجاد کنند. اگر برخی اتم‌های قلیایی (A) به C_{60} افزوده شوند، ترکیب تازه‌ای مانند A_3C_{60} تشکیل می‌شود (فولریدهای عجین‌شده با قلیا). اگر A پتاسیم یا روبیدیم باشد، این ترکیب‌ها ابررسانا خواهند بود؛ به این معنی که در زیر دمای بحرانی (T_c)، جریان الکتریکی را بدون هیچ‌گونه مقاومتی هدایت می‌کنند. فولریدهای عجین‌شده با قلیا، در مقایسه با ابررساناهای معمول دارای T_c بالایی هستند (۲۰-۴۰ درجه‌ی کلوین).

پژوهشگران تصمیم دارند از توپ‌های باکی به‌عنوان روان‌کار، کاتالیزگر، ماده‌ی اولیه‌ی بسپارها، رسانای الکتریکی و نوری و حتی تونر ماشین‌های کپی استفاده کنند. یک روز توپ‌های باکی داغ، می‌توانند ماهواره‌ها را در مدار قرار دهند. شکل معروف C_{60} می‌تواند یک سوخت ایده‌آل برای موتورهای بالابرنده‌ی کم‌قدرت و بادوام باشد که ماهواره‌ها از آن برای حرکت در فضا استفاده می‌کنند. جدیدترین این موتورها نیروی رانش خود را با یونیدن یک گاز و به‌طور معمول با

مصرف کردن آن و سپس از طریق شتابدهی یون‌ها در یک میدان الکترومغناطیس تولید می‌کند. زنون متداول‌ترین گاز مصرفی است؛ ولی ضمن نیاز به انرژی زیاد، برای یونیدن، نیروی رانش به نسبت کمی تولید می‌کند که دلیل آن جرم اتمی ناچیز آن است.

جیوه با با جرم اتمی ۲۰۰، سنگین‌تر ولی بخارهای آن سمی است و امکان ایجاد اتصال کوتاه در چنین وسیله‌ای انتظار می‌رود. C₆₀ گرم‌شده تا دماهای ۴۰۰ و ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌تواند سوخت بهتری نسبت به زنون یا جیوه باشد. توپ‌های باکی با جرم مولکولی ۷۲۰ ساده‌تر از زنون یونیده می‌شوند. موتوری که با توپ باکی کار می‌کند، برای رسیدن به سرعت خروجی یکسان نسبت به موتور زنونی، به ولتاژ پنج برابر نیاز دارد، در عوض نیروی رانش آن ۳۰ برابر بیش‌تر است. در عمل موتورهایی که با توپ باکی کار می‌کنند در ولتاژ پایین‌تری عمل می‌کنند و نسبت به موتورهای زنونی کارایی بالاتری دارند.

تنها یک مسأله در مورد این موتورها وجود دارد؛ در انرژی‌های پایین، C₆₀ یون‌های منفی بیش‌تری نسبت به یون‌های مثبت به وجود می‌آورد. شتابدهی این یون‌ها سخت‌تر است و می‌تواند موتور بالابرنده را مسدود کند. ولی پژوهشگران روی طراحی موتوری با پیچک‌های شتابده چندگانه برای تولید یک میدان چرخان کار می‌کنند که قادر است هر دو یون‌های مثبت و منفی را شتاب دهد.

۴-۱۱-۱- استفاده از فولرن در حافظه‌های فلاش

پژوهشگران آمریکایی موفق شدند با استفاده از ماده‌ی کربنی فولرن قدرت حافظه‌های فلاش را در مراحل نوشتن و یا حذف اطلاعات تقویت کنند. حافظه‌های فلاش به حافظه‌هایی می‌گویند که در

تلفن‌های همراه، دوربین‌های دیجیتالی و در بسیاری دیگر از دستگاه‌های الکترونیکی مصرفی به کار می‌روند. دانشمندان دانشگاه کورنل در ایالت نیویورک نشان دادند که با کمک فولرن می‌توان تا حد چشمگیری قدرت این حافظه‌ها را افزایش داد.

حافظه‌ی فلاشی که با قطع جریان الکتریکی پاک نمی‌شوند، حتی بدون جریان برق نیز عمل می‌کنند. صفر و یک‌هایی که واحدهای اطلاعات دوگانه‌ی "صفر و یک" را نشان می‌دهند، در مداری که محتوی یک ترانزیستور جزیره‌ای است و با یک لایه‌ی نازک اکسید سیلیسیم عایق شده است، حرکت می‌کنند.

برای نوشتن و یا پاک کردن این اطلاعات در حافظه، جریان برق با فشار زیاد، باعث جریان یافتن الکترون‌ها در ترانزیستور می‌شود. اما با گذشت زمان بخشی از این الکترون‌ها می‌توانند بدون از استفاده شوند، به طوری که در حال حاضر سازندگان حافظه‌های فلاش برای این محصولات یک تضمین ده ساله می‌دهند. جریان برق لازم برای عملیات پاک کردن و یا نوشتن اطلاعات به نسبت بالا است و به پتانسیل‌های مختلفی برای عملکرد آن‌ها نیاز می‌باشد. مرحله به مرحله این فشار می‌تواند مدارهای حافظه‌ی فلاش را ضعیف کند.

اکنون این دانشمندان موفق شدند با استفاده از این فولرن‌ها، رزونانس‌هایی ایجاد کنند که جریان برق را در طول مراحل نوشتن و یا پاک کردن اطلاعات در فشار بالا تقویت می‌کند. به این ترتیب فشار به کار رفته می‌تواند کم شود و در نتیجه عملکرد، توان و عمر این حافظه‌ها افزایش یابد.

۴-۱۱-۲- تأثیر فولرن C_{60} و مشتق‌های آن، بر عملکرد بنزین

پژوهشگران پژوهشگاه صنعت نفت با بهره‌گیری از فن‌آوری نانو توانستند میزان مصرف بنزین در خودرو را تا ۶ درصد کاهش دهند.

برای اولین بار در خاورمیانه، نانساختار فولرن در کشور ساخته شد و برای اولین بار در جهان فولرن به گونه‌ای مشتق‌سازی و وارد بنزین و روغن موتور شد که علاوه بر کاهش مصرف سوخت خودرو، سبب کاهش قابل ملاحظه‌ی مواد و ترکیب‌های آلاینده‌ی خروجی از اگزوز می‌شود.

کربن به‌عنوان عنصر تشکیل‌دهنده‌ی فولرن و شکل کروی آن، باعث می‌شود این ماده تحمل فشارهای بالا تا حد سه هزار اتمسفر را داشته باشد. این نانوذره می‌تواند مانند یک ساچمه بین سطوح متحرکی که در تماس با هم است، قرار گیرد و سبب کاهش اصطکاک شود. پژوهشگران کشورمان با آگاهی از این ویژگی فولرن، آن را وارد روغن و بنزین کردند.

بخش عمده‌ای از سوختی که توسط قطعات موتور مصرف می‌شود، برای غلبه بر نیروی اصطکاک قطعاتی است که دایم در حال برخورد با یکدیگر و سایش هستند. به‌طور معمول وظیفه‌ی کاهش نیروی اصطکاک را روغن‌های روان‌کننده بر عهده دارند؛ ولی چون جنس این روغن‌ها از هیدرات کربن است، به راحتی اکسید می‌شوند و پس از اکسیدشدن قابلیت خود را از دست می‌دهند. نانوذره‌ی فولرن پس از پخش یا حل شدن در روغن یا بنزین، در تمام سطوح آن قرار می‌گیرد و به نقاط مختلف موتور خودرو منتقل می‌شود و وظیفه‌ی روان‌کاری و غلبه بر اصطکاک را انجام می‌دهد. وقتی فولرن در سوخت وارد می‌شود، از آن‌جا که سوخت به‌طور مستقیم با این قطعات در تماس است، با قرار گرفتن فولرن بین این قطعات، حرکت آن‌ها نسبت به هم تسهیل شده، در نتیجه باعث کاهش مصرف سوخت توسط موتور خودرو می‌شود. زمانی‌که فولرن به بنزین افزوده شد با ۳٫۵ درصد کاهش و وقتی هم در سوخت و هم در روغن موتور (خودرو) از فولرن استفاده شد، با ۶ درصد کاهش مصرف سوخت مواجه شدند.

یکی دیگر از ویژگی‌های قابل توجه افزودن فولرن به سوخت و روغن، کاهش قابل توجه مواد و ترکیب‌های آلاینده‌ی منتشرشده از آگزوز خودروها است. فولرن یک ساختار کروی از نانوکربن است که به‌طور معمول در بنزین یا روغن حل نمی‌شود و باید با مشتق‌سازی که طی فرآیندهای شیمیایی روی آن صورت می‌گیرد، ویژگی حلالیت را در آن ایجاد کرد. بنابراین با آزمایش‌های متعدد از میان مشتق‌های زیادی که وجود دارد، می‌توان بهترین آن را به دست آورد که در ترکیب با فولرن و حل شدن در بنزین باعث بیش‌ترین کاهش سوخت و تولید کم‌ترین آلاینده‌ها می‌شود. مشتق فولرن با حل شدن در روغن موتور، سبب کاهش دمای ریزش روغن می‌شود و در نتیجه خودرو در زمستان و دمای پایین به راحتی روشن شده، نیازی به استارت زدن‌های متوالی ندارد.

فصل پنجم

کراون اترها

(تاج گذاری یون های فلزی)

۵- کراون اترها؛ تاج‌گذاری یون‌های فلزی

اترهای تاجی شکل^۱ (کراون اترها)، پلی‌اترهای حلقوی هستند که متجاوز از یک دهه است که شیمیدان‌ها به اهمیت آن‌ها پی برده‌اند. این درشت‌مولکول‌ها با فرمول عمومی Y-Crown-X عنوان می‌شوند که در آن X مجموع اتم‌های حلقه و Y تعداد هترواتم‌ها را نشان می‌دهد. اهمیت عمده‌ی اترهای تاجی ناشی از توانایی فوق‌العاده‌ی آن‌ها در حلال‌پوش کردن کاتیون‌های فلزی از راه در میان گرفتن فلز در مرکز حفره‌ی پلی‌اتر است.

۵-۱- کشف تصادفی

از زمان کشف اترهای تاجی شکل در سال ۱۹۶۷ حلقه‌های مولکولی بزرگ، شیمیدان‌ها را مجذوب خود کرده است. پیشگامان این زمینه چارلز جی. پدerson^۲، جی. ام. لن^۳ و دونالد جی. کرایم^۴ جایزه‌ی نوبل شیمی را به‌طور مشترک در سال ۱۹۸۷ به خاطر کشف خود دریافت کردند. پدerson، فوق لیسانس شیمی را در سال ۱۹۲۷ از مؤسسه‌ی فن‌آوری ماساچوست گرفت؛ دونالد ج. کرام، دکتری شیمی را در سال ۱۹۴۷ از هاروارد دریافت کرد؛ و ژان ماری لن، دکتری شیمی را در سال ۱۹۶۳ از دانشگاه استراسبورگ گرفت.

1 - Crown Ethers
2 - Charles J. Pederson
3 - J.M. Len
4 - Donald J. Cram

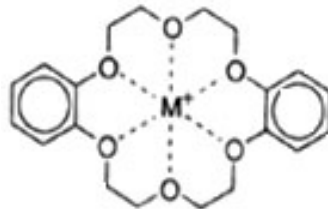
پدرسن به صورت تصادفی در دهه‌ی ۱۹۶۰، کشف بنیادینی کرد و دو نفر دیگر بعدها مبتکرانه کار او را در کاربردهای زیستی و آلی توسعه دادند. کشف پدرسن از این‌جا ناشی شد که به‌طور تصادفی، یکی از مواد شیمیایی او که ضمن آزمایش از آن استفاده می‌کرد، به ماده‌ی دیگری آلوده شد. پدرسن با مشاهده‌ی ظهور نامنتظره‌ی یک محصول جانبی سفید، لیفی، و بلورین، به جداسازی و بررسی آن پرداخت و سرانجام شناسایی ویژگی‌های عجیبش، این تصادف را به کشفی بسیار مهم تبدیل کرد. وی دریافت که این ماده با نمک‌های غیرآلی نظیر سدیم کلرید و پتاسیم کلرید ترکیب می‌شود، و آن‌ها را به نحوی که تا آن هنگام ممکن نبود در مایعات آلی محلول می‌کند.

پس از آن که پدرسن این محصول جانبی^۱ را به دست آورد، به دنبال آن مجموعه‌ای از ترکیب‌های مشابه دیگر را نیز به وجود آورد. این ترکیب‌های جدید اترهای حلقوی بودند، که از لحاظ ساختاری هم‌خانواده‌ی دی‌اتیل‌اتر (داروی بیهوشی معروف) هستند. اما به جای آن که هر مولکول یک اتم اکسیژن داشته باشد، چندین اتم اکسیژن دارد، که با دو یا چند اتم کربن در یک حلقه چند ضلعی از یک‌دیگر جدا شده‌اند.

وقتی این اترهای حلقوی با نمک‌های غیرآلی ترکیب شوند، کمپلکسی تشکیل می‌دهند که در آن اتر حلقوی مانند تاجی که دور سر قرارگیرد، به دور جزء فلزی نمک، محکم می‌شود. بنابراین پدرسن این اترهای حلقوی جدید را اترهای تاجی نامید. نخستین اتر تاجی را که پدرسن کشف کرد، نشان می‌دهد که در حال تاج‌گذاری یون فلزی M^+ (جزء مثبت نمک که معمولاً یون Na^+ یا K^+ است) است. در این شکل تنها اتم‌های اکسیژن و کاتیون فلزی با حروف نمایش داده

1 - by-product

شده‌اند؛ هر رأس شکل نمایانگر یک اتم کربن با یک یا دو اتم هیدروژن متصل به آن است. این شکل مبتنی بر تصویر سه‌بعدی بلور کمپلکس است که با تابش پرتو ایکس به اثبات رسیده است. اندازه‌ی حلقه، اندازه یون‌های فلزی، و تعداد اتم‌های اکسیژن در حلقه‌ی پلی‌اتر تعیین‌کننده‌ی پایداری کمپلکس می‌باشد.

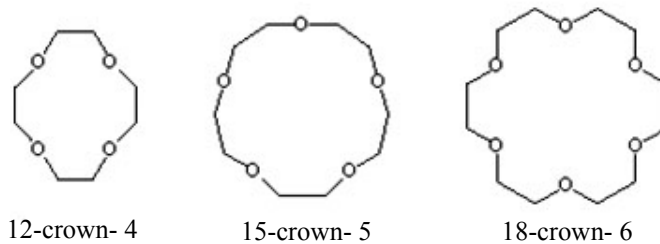


شکل ۵-۱: اولین کراون اتر تهیه‌شده

گرچه تشکیل نخستین اتر تاجی تصادفی بود، اما پدرسن ذهن مستعدی را که برای تبدیل این تصادف به یک اکتشاف عمده لازم بود، داشت. او در پژوهش‌های خود در دوپون، سال‌ها توانایی انواعی از مولکول‌های آلی را برای کی‌لیت‌شدن با فلزات بررسی و از عوامل کی‌لیت‌کننده برای جدا نمودن مقادیر اندک فلزی که بنزین و دیگر فرآورده‌های نفتی را آلوده می‌کنند، استفاده کرده بود. وی عوامل ضد اکسیدکننده، تثبیت‌کننده، و مهارکننده‌های متعددی را بر اساس کی‌لیت‌شدن فلزات با ترکیب‌های آلی به نام خود ثبت کرده بود. بنابراین طبیعی بود که به ویژگی‌های کمپلکس‌شوندگی اتر تاجی با فلزات توجه کند و به تهیه‌ی اترهای تاجی مصنوعی مشابه و مقایسه‌ی آن‌ها با نمونه‌ی اول بپردازد.

۵-۲- کاربرد اترهای تاجی شکل

کراون‌اترها برای جداسازی کاتیون‌ها، حل کردن نمک‌های معدنی در حلال‌های آلی، آماده‌سازی کاتالیزگرهای انتقال فاز^۱ استفاده می‌شود. کراون‌اترها برای مخلوط‌های راسمیک یا جداسازی ایزومرها به وسیله کروماتوگرافی کایرال به کار می‌رود. بیش‌ترین کاربرد اترهای تاجی شکل که با آن آشنا هستیم، کمپلکس شدن با انواع یون‌های فلزی است. این درشت‌مولکول‌ها به صورت گزینشی با انواع کاتیون‌های کمپلکس می‌دهند که بستگی به اندازه، تعداد و نوع هترواتم کراون‌اتر دارد. به‌طور مثال 12-crown-4 با Li^+ و 18-crown-6 با K^+ کمپلکس می‌دهد.



شکل ۵-۲: انواع اترهای تاجی

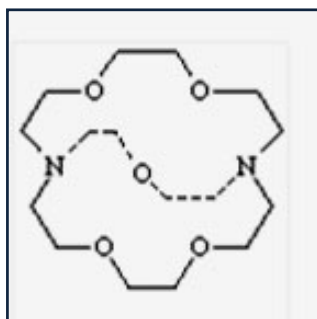
۵-۳- اصلاح اترهای تاجی؛ کریپتاند^۲

واکنش پژوهشگران سراسر جهان در نخستین شرح منتشرشده پدرسن از اترهای تاجی (در سال ۱۹۶۷) سریع و شورانگیز بود. ژان ماری لن فرانسوی کمپلکس‌های پدرسن را به سه‌بعد تعمیم داد و عناصری غیر از اکسیژن را (نظیر نیتروژن) در حلقه‌ها داخل کرد. شکل سه‌بعدی مولکول‌های لن استحکام بیش‌تری به آن‌ها می‌داد و باعث می‌شد دامنه‌ی مواد اولیه‌ای که به آن متصل می‌شدند، گسترش یابد.

1 - Phase-transfer catalysts
2 - Cryptands

وی نام‌های جدیدی برای کمپلکس‌هایش وضع کرد و این کمپلکس‌های سه‌بعدی را کریپتات‌ها و مولکول‌های ایجادکننده‌ی آن‌ها را کریپتاند‌ها نامید؛ او این نام‌ها را از کلمه‌ی یونانی کریپتوس به معنای پنهان اقتباس کرد.

حضور اتم نیتروژن سه ظرفیتی، به مولکول‌های کریپتاند ویژگی سه‌بعدی می‌دهد. اگر اترهای تاجی‌شکل به صورت مسطح به نظر برسند، کریپتاند‌ها به شکل یک جام هستند. در نتیجه این سیستم‌های حلقوی، تله‌های مولکولی هستند که برای گیرانداختن اتم‌ها و مولکول‌ها به کار می‌روند. سطح خارجی کریپتاند‌ها مانند غشاهای دورن بدن می‌باشد، بنابراین به راحتی می‌توانند از خلال غشا بگذرند و وارد سلول‌های بدن شوند. بنابراین با استفاده از کریپتاند‌ها می‌توان مولکول‌های کوچک مانند داروها را به درون سلول‌ها برد.



شکل ۵-۳: کریپتاند

۵-۴- شیمی میزبان - میهمان^۱

دونالد ج. کرام در دانشگاه کالیفرنیا کارهای پدرسن را توسعه داد و رشته‌ی جدیدی بنا نهاد و آن را شیمی میزبان - میهمان نامید که میزبان، مولکول گیرنده و میهمان، ماده‌ی اولیه‌ای است که در برگرفته می‌شود. اگرچه لن و کرام از دیدگاه‌های متفاوتی به مسأله پرداختند،

اما هر دو از مفهوم واحدی برای تهیهی مولکول‌های آلی مصنوعی استفاده کردند که استحکام کافی و حفره‌هایی را به شکل مناسب داشته باشند و با برخی مواد اولیه‌ی مورد نظر سازگار باشند. به‌عنوان نمونه، به فکر تهیهی کاتالیزگرهای ساده‌ای (برخلاف مولکول‌های بزرگ آنزیم‌های زیست‌شناختی) افتادند که اعمالی نظیر شکستن مولکول‌های پروتئین به آمینواسیدهای تشکیل‌دهنده‌شان (که آنزیم‌ها در یاخته‌ها انجام می‌دهند) را تقلید کنند.

در شیمی آلی این رشته از شناسایی مولکولی هم در زمینه‌های پژوهش‌های پایه و هم کاربردی در حال رشد است. دیدگاه‌های مهمی بر انواعی از واکنش‌های شیمیایی عرضه کرده است که در یاخته‌های انسان صورت می‌گیرند و پایه‌گذار رشته‌ای از پژوهش‌های زیست‌پزشکی شده است که به سرعت رشد کرده‌اند.

۵-۴-۱- سیستم‌های حلقوی با پیوند فلز - فلز

سیستم‌های حلقه‌ای مولکولی نقش مهمی در جستجو برای مواد کارکردی و فن‌آوری نانو ایفا می‌کنند. تهیهی سیستم‌های حلقه‌ای در کنار هم با استفاده از پیوندهای فلز-فلز هم‌چنان به‌عنوان یک چالش باقی مانده است. دانشمندان از اترهای تاجی برای رسیدن به این هدف استفاده کرده‌اند.

دانشمندان دانشگاه پکن، هنگ‌کنگ و نانجینگ یک تاج طلائی با قطر تنها کم‌تر از چند نانومتر تولید کردند که شامل ۳۶ اتم طلا می‌باشد. این حلقه‌ی مولکولی به‌طور ویژه‌ای توسط پیوندهای طلا-طلا در کنار هم قرار گرفته‌اند. حلقه‌های کوچک ساخته‌شده از اتم‌های طلا با بار مثبت، مدتی است که شناخته شده است، اما تنها گروهی از پژوهشگران چینی توانسته بودند یک حلقه با ۱۶ اتم طلا

تولید کنند. اکنون این پژوهشگران توانسته‌اند بزرگ‌ترین حلقه‌ی طلا حاوی ۳۶ اتم طلای تک‌ظرفیتی را تهیه نمایند.

پژوهشگران ساخت این حلقه را با یک حلقه‌ی شش اتمی آغاز کردند. سه اتم طلا به صورت یک مثلث در کنار هم قرار گرفتند. هر یک از این اتم‌ها به اتم طلای دیگری که از گوشه‌ی مثلث بیرون زده، چسبانده می‌شود. سپس سه لیگاند آلی به این مثلث‌های دوتایی مسطح پیوند می‌خورند تا مولکولی شبیه به یک پروانه‌ی سه‌پره تشکیل دهند. با استفاده از فرآیند خودآرایی، شش عدد از این پروانه‌ها به هم چسبیده و یک حلقه بزرگ‌تر شکل می‌گیرد. در این حلقه اتم‌های طلا به شکل یک تاج آرایش یافته‌اند و شش مثلث دوتایی که هریک از دو گوشه به دیگری متصل هستند، در آن قرار دارند. گوشه‌ی دوتایی آزاد نیز به سمت بیرون صفحه قرار دارد که به صورت یک در میان، بالا و پایین صفحه حرکت می‌کنند. این ساختار بزرگ‌ترین حلقه‌ی ساخته‌شده از اتم‌های طلا تاکنون است.

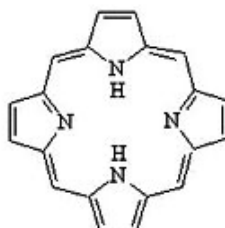
فصل ششم

پورفیرین‌ها

(الهام از طبیعت)

۶- پورفیرین‌ها؛ الهام از طبیعت

پورفیرین یکی از درشت‌مولکول‌های ناجورحلقه‌ای است که از چهار حلقه‌ی پیرول (با ویژگی آروماتیکی ضعیف) تشکیل شده است که به وسیله‌ی اتم‌های کربن آلفای پل‌های متین ($=CH-$) به هم متصل شده‌اند. همه‌ی پورفیرین‌ها حلقه‌ی ساختمانی زیر را دارند.



شکل ۶-۱: حلقه‌ی پورفیرین

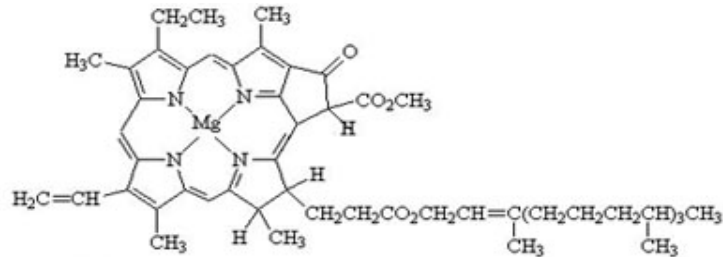
پورفیرین‌ها آروماتیک هستند و از قانون هوکل پیروی می‌کنند. ۲۲ الکترون π در این سیستم درشت‌حلقه غیرمستقر هستند و سیستم مزدوجی را به وجود می‌آورند که باعث رنگی شدن این ترکیب‌ها می‌شوند. به همین دلیل است که این ترکیب‌ها پورفیرین نام گرفتند. نام پورفیرین از لغت یونانی Purple به معنی رنگ ارغوانی گرفته شده است.

منشأ پورفیرین، پورفین^۲ است. به پورفین‌های استخلاف‌دار، پورفیرین می‌گویند. برخی از پورفیرین‌ها در طبیعت یافت می‌شوند؛ مانند: پورفیرین موجود در برگ سبز درختان و یا سلول‌های بدن.

1 - Porphyrin
2 - Porphine

۶-۱- معرفی پورفیرین

پورفیرین اولیه در برگ‌ها، رنگ‌دانه‌ی سبز و معروف کلروفیل است. این رنگ‌دانه، به شکل‌های گوناگون شیمیایی وجود دارد (مثلا کلروفیل نوع a و کلروفیل نوع b) که مسؤول عمل فتوسنتز و تولید هیدرات‌های کربن در گیاه هستند. کلروفیل در نور آفتاب به وجود می‌آید.

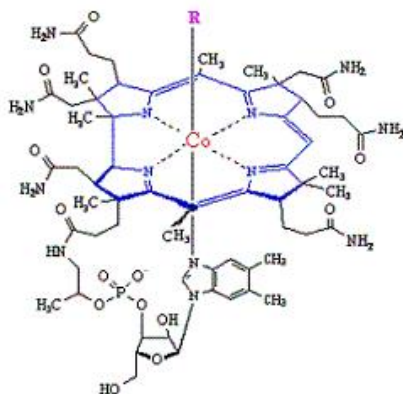


شکل ۶-۲: کلروفیل a

پورفیرین‌هایی که دارای آهن هستند، هم^۱ نامیده می‌شوند. پروتئین‌های دارای هم یا هموپروتئین‌ها در طبیعت یافت می‌شود. هموگلوبین و میوگلوبین دو پروتئینی هستند که پورفیرین موجود در آن‌ها با یون آهن (II) کمپلکس داده‌اند.

در ساختار ویتامین‌ها نیز پورفیرین سهم مهمی دارد. ویتامین B₁₂ یکی از ویتامین‌های محلول در آب است. این ویتامین که کوبالامین نیز نامیده می‌شود، برای کمک به رشد و عملکرد طبیعی سلول‌های بدن نیاز است. از نظر ساختمان شیمیایی، شباهت خاصی به هسته‌ی تتراپیرولی پورفیرین در هموگلوبین دارد. با این تفاوت که کبالت جایگزین آهن شده است. هم‌چنین دو حلقه از حلقه‌های پیروولی به جای این‌که توسط یک اتم کربن و یا یک ریشه‌ی متین به هم اتصال

یابند، به‌طور مستقیم با یک‌دیگر پیوند حاصل می‌کنند و به علت وجود این اختلافات این هسته را کورفیرین می‌نامند.



شکل ۶-۳: ساختار ویتامین B₁₂

یکی از عمومی‌ترین روش‌های تهیه‌ی پروفیرین‌ها، بر اساس کار پاول روتموندا^۱ است. در این روش پورفیرین در محیط اسیدی از پیرول و آلدهید استخلاف‌دار به دست می‌آید.

۶-۲- کاربرد پروفیرین‌ها

پروفیرین‌ها نقش مهمی در فرایندهای زیست‌شناختی دارند. این ملکول‌ها به‌عنوان یک واحد بنیادی در هموگلوبین و میوگلوبین‌ها، مسؤلیت انتقال اکسیژن و ذخیره‌سازی آن را در بافت‌های حیاتی به عهده دارند. اگرچه کمپلکس پروفیرین‌های طبیعی برای زندگی ضروری است، اما تهیه‌ی آن‌ها محدود می‌باشد. پروفیرین‌ها توانایی کمپلکس‌شدن با یون‌های فلزی را دارند. یون‌های فلزی به‌طور معمول بارهای مثبت دارند که در مرکز حفره‌ی N₄ قرار می‌گیرند؛ در این

1 - Paul Rothmund

حالت مولکول حلقوی دو هیدروژن خود را از دست می‌دهد. برخی از این پورفیرین‌ها به‌عنوان کاتالیزگر واکنش‌های آلی هستند. این ترکیب‌ها در محدوده‌ی گسترده‌ای می‌توانند در واکنش‌های شیمیایی به‌عنوان کاتالیزگر شرکت کنند. این ویژگی متالوپروپیرین‌ها از شبکه‌ی متخلخل آن‌ها و توانایی انتخاب‌گری این مواد از نظر شکل و اندازه می‌باشد.

علاوه بر این، پورفیرین‌ها دارای کاربردهای دیگری نیز می‌باشند. در پزشکی برای تشخیص و درمان سرطان، عفونت‌های ویروسی و باکتریایی و معالجه‌ی بیماری‌های پوستی استفاده می‌شوند. متالوپروپیرین‌ها به‌عنوان گیرنده‌های شیمیایی جهت شناسایی گازهایی چون O_2 ، CO_2 و NO به کار می‌رود.

ساختارهای ابرمولکولی مانند فتالوسیانین‌ها که از نظر ساختاری به پورفیرین‌ها وابسته هستند، از نظر تجاری به‌عنوان رنگ و کاتالیزگر کاربرد دارند. رنگ‌های پورفیرینی در طراحی سلول‌های خورشیدی^۱ به کار می‌رود.

۶-۲-۱- فن‌آوری نانو و پورفیرین

پورفیرین‌ها و ترکیب‌های وابسته‌ی درشت‌حلقه همواره به‌واسطه‌ی ویژگی اندازه‌ی مولکولی مورد توجه شیمیدان‌های علم کوانتوم و فن‌آوری نانو بوده است.

دانشمندان نانوذراتی مانند پلاتین را بر پایه‌ی پورفیرین‌ها تهیه کرده‌اند. ساختار نانومتری این ذرات، اندازه، تخلخل، ترکیب گونه‌های سطحی، انحلال‌پذیری، دوام و سایر ویژگی‌های آن‌ها را می‌توان کنترل کرد. چنین کنترلی به این معنی است که نانوذرات با طراحی جدید

می‌تواند در بسیاری از کاربرد از جمله کاتالیزگرها، حسگرها، الکترونیک نوری و ابزارهای مغناطیسی به کار رود.

به‌طور مثال فوتوکاتالیزگر پورفیرین نازکی را برای آغاز سریع واکنش احیای نمک‌های پلاتین به وسیله‌ی اسکوربیک‌اسید در حضور نور و فعال‌کننده‌های سطحی به کار رفته است. پژوهشگران هم‌چنین دریافته‌اند که نانوساختار پلاتین که به صورت چسبیده به فوتوکاتالیزگر پورفیرین باقی می‌ماند، می‌تواند تولید تدریجی هیدروژن از آب را در حضور نور تسریع نماید. چنین واکنش‌هایی می‌تواند مورد توجه تولیدکنندگان خودروهایی باشد که روی پیل‌های سوختی هیدروژن کار می‌کنند.

یکی از مهم‌ترین کاربرد پورفیرین‌ها، در الکترونیک مولکولی^۱ است. دانشمندان ثابت کرده‌اند که این مولکول‌ها می‌توانند از نظر پایداری با نیمه‌هادی‌ها رقابت کنند. این یافته می‌تواند کاربردهایی در توسعه‌ی قطعات ترکیبی مولکول- نیمه‌هادی داشته باشد.

استفاده از این مولکول‌ها به‌عنوان مخازن ذخیره‌ی بار، متفاوت از اکثر روش‌های الکترونیک مولکولی است که تمایل به استفاده از مولکول‌ها به‌عنوان عناصر کلیدزنی دارند. پورفیرین‌ها محیط‌های ذخیره‌ی بار تقریباً خوبی هستند. استحکام این مولکول‌ها، در چرخه‌های متوالی اکسایش و احیاء آزمایش شده است. پژوهشگران چرخه‌ی مذکور را بعد از ۱۰۱۰ چرخه متوقف کردند، سیستم هیچ علامتی از تخریب را نشان نمی‌داد. در واقع، خصوصیات ذخیره‌ی بار در پورفیرین در طول آزمایش چرخه، با پاسخ ولتامتریک پایدار شده، بعد از حدود ۱۰۷ چرخه، تنها چند درصد تغییر کرد.

۶-۲-۲- پورفیرین - نانوذره در درمان سرطان

پژوهش‌های جدید نشان داده است اگر رنگ‌دانه‌ی پورفیرین به داخل بافت بیمار به‌طور مثال یک غده‌ی سرطانی تزریق شود، می‌توان با فعال کردن این رنگ‌دانه در حضور نور، بافت سرطانی را منهدم کرد. این روش درمان فوتودینامیک (PDT) نامیده می‌شود.

روش درمان فوتودینامیک نوعی درمان سرطان است که از تلفیق یک ماده‌ی شیمیایی به نام حساس‌کننده‌ی نوری و نوع خاصی از پرتو که باعث کشتن سلول‌ها می‌شود، به وجود می‌آید. اگرچه روش PDT به‌طور گسترده‌ای جهت درمان سرطان پوست مورد استفاده قرار گرفته است، اما با این حال استفاده از آن برای درمان سرطان‌های عمیق‌تر یکی از مشکلات عمده است؛ چرا که نور لازم جهت انجام PDT قادر به نفوذ به مناطق عمقی بافت‌ها نمی‌باشد. جهت رفع این مشکل پژوهشگران دانشگاه تگزاس نوع جدید PDT را عرضه کرده‌اند که در آن نور به کمک نانوذرات درخشان که به آن‌ها مواد تحریک‌شونده با نور (پورفیرین) متصل می‌شوند، ایجاد خواهد شد. موقعی که ترکیب نانو ذره- پورفیرین به سمت یک تومور هدایت می‌شوند و به کمک پرتو X یا سایر منابع تابش تحریک می‌شوند، ذرات شروع به تولید نور کرده و مواد تحریک‌شونده با نور (پورفیرین‌ها) فعال می‌شوند.

با استفاده از این ایده‌ی جدید درمانی، هیچ‌گونه نور خارجی برای فعال کردن ماده‌ی تحریک‌شونده با نور (پورفیرین‌ها) در درون تومورها نیاز نیست و از این رو ضخامت بافت‌ها یک عامل محدودکننده برای استفاده از PDT نخواهد بود و تخریب تومور به‌صورت مؤثرتری اتفاق خواهد افتاد. با توجه به این‌که پرتو X قادر به نفوذ به بافت‌های عمقی است، از آن می‌توان برای درمان تومورهای عمقی استفاده کرد. به این دلایل، روش مذکور راه‌کاری ساده اما مؤثر برای درمان سرطان ارایه کرده است.

فصل هفتم

توتومری

هیدروژن سرگردان (هیدروژن گم شده)

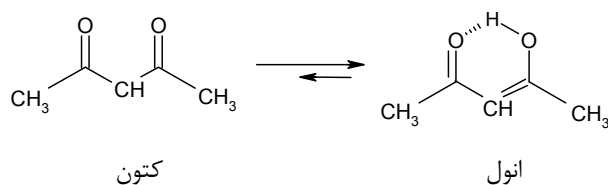
۷- توتومری^۱ (هم‌پاری متحرک)

پدیده‌ی توتومری در بسیاری از ترکیب‌ها از جمله آلدئیدها، کتون‌ها و انامینون‌ها مشاهده شده است. توتومری اغلب می‌تواند حلقه‌های شش‌تایی به وجود آورد و ویژگی‌های جالبی به مولکول بدهد. در این بخش برخی از این توتومری‌ها که باعث تشکیل حلقه‌های جادویی می‌شود، به اختصار بیان می‌گردد.

۷-۱- انواع توتومری

الف) کتو - انول

این نوع توتومری در ترکیب کربونیل‌داری که دارای یک هیدروژن آلفا است، مشاهده می‌شود و شکل انول آن بسیار متداول می‌باشد. از زیباترین نمونه‌های توتومری در β -دی‌کتون‌ها مانند استیل استون دیده می‌شود.

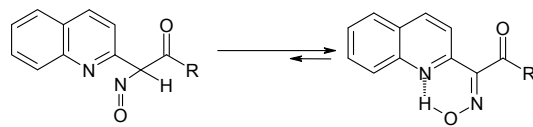


شکل ۷-۱: توتومری کتو - انول

ب) نیتروزو - اکسیم

این تعادل بیش‌تر به سمت راست متمایل است. ترکیب‌های نیتروزو وقتی پایدارند که هیدروژن آلفا نداشته باشند.

¹ Tautomerization

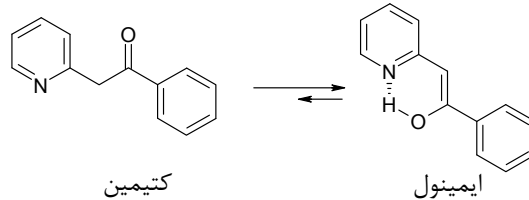


نیتروزو

اکسیم

شکل ۷-۲: توتومری نیتروزو - اکسیم

پ) ایمینول - کتیمین



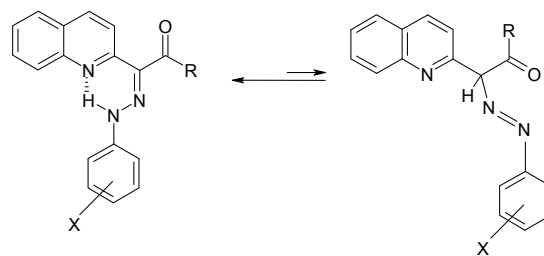
کتیمین

ایمینول

شکل ۷-۳: توتومری ایمینول - کتیمین

ت) آزو - هیدرازون

برای فنیل‌هیدرازون‌های آلدهیدها و کتون‌ها، دو شکل توتومری ممکن است وجود داشته باشد. در محیط خنثی تبدیل دو توتومر در عرض چند دقیقه صورت می‌گیرد؛ در حالی که در محیط قطبی، حتی بعد از چهار ساعت هم توتومری صورت نمی‌گیرد.

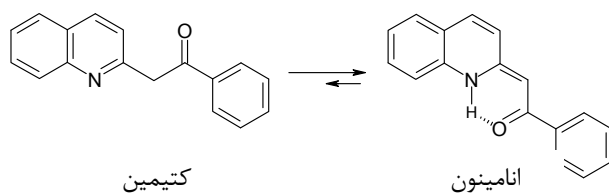


هیدرازون

آزو

شکل ۷-۴: توتومری آزو - هیدرازون

ث) انامینون - کیتیمین

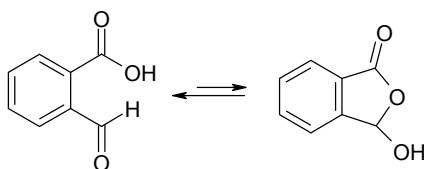


شکل ۵-۷: توتومری انامینون - کیتیمین

نکته‌ی جالب این‌که هیچ‌یک از هیدروژن‌های سرگردان در این حلقه‌های شش‌تایی جادویی، در HNMR در کم‌تر از ۱۴٫۵ ppm ظاهر نمی‌شوند.

ج) زنجیر - حلقه

این نوع توتومری بیش‌تر از نوع مهاجرت پروتون می‌باشد. توتومری در قندهای آلدوزی (مثل پیرانوز و فورانوز) نیز از این نوع می‌باشد.



شکل ۶-۷: توتومری والانس

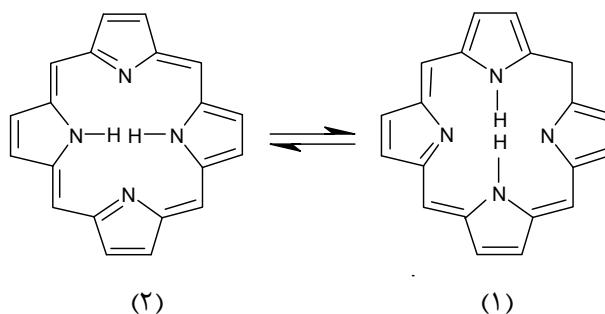
چ) و ...

تعداد زیاد دیگری نیز وجود دارند که برای آشنایی با آن‌ها می‌توان به کتاب‌های مرجع مراجعه کرد.

۲-۷- هیدروژن سرگردان (هیدروژن گم‌شده) در حلقه‌های شش‌تایی تا سال ۱۹۵۳ تصور بر این بود که موقعیت اتم‌های هیدروژن موجود در بازهای پورین و پیریمیدین ثابت نبوده، دایم از اتمی به اتم دیگر منتقل می‌شوند. این نقل و انتقالات اتم‌های هیدروژن به نام شیفت توتومری خوانده می‌شود. ولی آن‌ها جایگاه‌های ترجیحی خاصی دارند؛ به عبارت دیگر به اتم‌های خاصی متصل باقی می‌مانند. مثلاً اتم‌های نیتروژن که به حلقه‌های پورین و پیریمیدین متصل هستند، معمولاً به شکل آمین (NH_2) و به ندرت به شکل ایمن (NH) می‌باشد

۳-۷- توتومری N-H در پورفیرین‌ها

توتومری N-H در ترکیب‌های پورفیرین همیشه مورد توجه بوده است. روش‌های طیف‌بینی و روش‌های شیمیایی گوناگونی در تعیین منطقی‌ترین ساختار پورفیرین به کار رفتند تا این‌که ساختارهای ۱ و ۲ در شکل (۶-۷)، به‌عنوان مناسب‌ترین ساختارهای پورفیرین معرفی شدند و امروزه پس از سال‌ها مطالعه و پژوهش، دانشمندان دریافتند که این دو ساختار پیشنهادی نیز به سرعت در حال تعادل با یک‌دیگر می‌باشند.



شکل ۷-۷: توتومری در پورفیرین

فصل هشتم

مولکول‌های زیستی

(شیمی حیات)

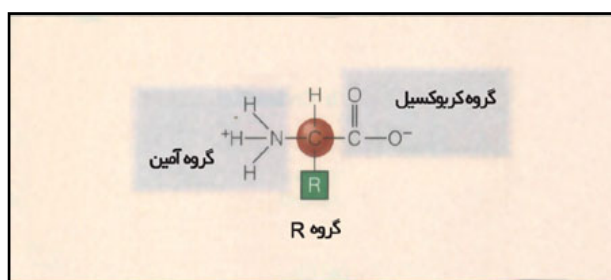
۸- پروتئین‌ها؛ شیمی حیات

پروتئین‌ها مولکول‌های زیستی بزرگی هستند که در تمام اندامگان (ارگانسیم‌های) زنده وجود دارند. پروتئین‌ها بسیار متنوع هستند و کاربردهای زیست‌شناختی گوناگونی دارند. کراتین پوست و ناخن، فیبروئین ابریشم و تار عنکبوت و اغلب آنزیم‌هایی که هزاران واکنش را درون سلول کatalیز می‌کنند، همگی پروتئین هستند.

۸-۱- ساختار پروتئین

پروتئین‌ها چنان بزرگ هستند که واژه‌ی ساختار در مورد آن‌ها معنای گسترده‌تری نسبت به سایر ترکیب‌های آلی پیدا می‌کند. پروتئین‌ها مواد آلی بزرگ و یکی از انواع درشت‌ملکول‌های زیستی هستند که از زیرواحدهایی به نام آمینواسید ساخته شده‌اند. پروتئین‌ها مانند زنجیری از یک کلاف سه‌بعدی بسپارهایی هستند که از ترکیب آمینواسیدها حاصل می‌شوند. آمینواسیدها مثل یک زنجیر خطی توسط پیوندهای پپتیدی میان گروه‌های کربوکسیل و آمینوی مجاور به یک‌دیگر متصل می‌شوند تا یک پلی‌پپتید را به وجود آورند. با توجه به این‌که در جانداران انواع و اقسام پروتئین‌های گوناگون وجود دارد، تعجب‌آور نیست که در تهیه‌ی زنجیره‌های پلی‌پپتیدی تنها ۲۰ نوع آمینواسید مختلف شرکت می‌کند. ولی باید توجه داشت اگر یک زنجیره‌ی پلی‌پپتیدی را که دارای ۵۰ آمینواسید است در نظر بگیریم، تنها با تغییر ترتیب قرار گرفتن این آمینواسیدها می‌توان تهیه‌ی ۲۰۵۰ زنجیر پلی‌پپتیدی را پیش بینی نمود.

شیمیدان آلمانی گ.ت.مولدر، در سال ۱۸۳۵، برای نخستین بار متذکر شد که رابطه‌ی نزدیکی میان پروتئین‌ها و موجودات زنده وجود دارد. او نام پروتئین‌ها را از واژه‌ی یونانی Proteios به معنی نخستین گرفت. زیرا چنین می‌اندیشید که پروتئین‌ها نقطه‌ی شروعی برای فهم شیمی حیات هستند. پیوند پپتیدی در ساختار پروتئین‌ها از ترکیب عامل کربوکسیل یک آمینواسید و عامل آمین آمینواسیدی دیگر با از دست دادن یک مولکول آب به وجود می‌آید.



شکل ۸-۱: ساختار آمینواسید

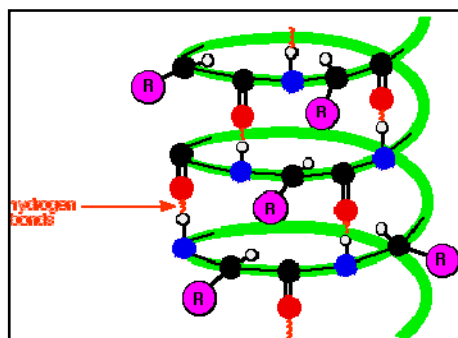
همان طور که از نام آمینواسیدها استنباط می‌شود این گونه مواد شامل یک گروه آمین (-NH_2) و یک گروه کربوکسیل اسیدی (-COOH) هستند. اغلب آمینواسیدها یک گروه آمین و یک گروه اسیدی دارند که به همان اتم کربن پیوند یافته‌اند. فرمول عمومی آمینواسیدها در شکل ۷-۱ مشاهده می‌شود. R گروه مشخصه‌ی هر آمینواسید است. در واقع تفاوت ۲۰ نوع آمینواسید به کار رفته در ساختار پروتئین‌ها، در همین گروه R است و از نظر بقیه‌ی بخش‌ها، مثلا گروه‌های آمین و کربوکسیل، همه‌ی آمینواسیدها مشابه یک‌دیگر هستند.

۲-۸- انواع ساختار پروتئین‌ها

در ساختار پروتئین‌ها چند ویژگی مشخص وجود دارد:

۱- ساختار اولیه پروتئین‌ها، به پیوندهای بین آمینواسیدها و ترتیب آن‌ها در مولکول مربوط است. آمینواسیدهایی که به صورت یک زنجیر به یکدیگر پیوند یافته‌اند، ساختار نوع اول را تشکیل می‌دهند.

۲- زنجیر آمینواسیدهایی که بر اثر چرخش، به شکل مارپیچ در می‌آیند، ساختار نوع دوم را به وجود می‌آورند. این مارپیچ‌ها با پیوندهای هیدروژنی در جای خود می‌مانند؛ پیوندهای هیدروژنی، یک اتم هیدروژن را به اتم اکسیژنی که در سومین آمین زیرین زنجیر است متصل می‌کند. پیوندهای هیدروژنی ممکن است بین دو ناحیه از همان زنجیر پلی‌پپتیدی یا بین دو زنجیر مجاور به وجود آیند. چنین پیوندهایی ساختار دوم پروتئین را ایجاد می‌کنند که ممکن است بر دو نوع ساختار مارپیچی (هلیکسی)^۱ و ساختار ورقه‌ای (صفحه‌ای)^۲ باشند. ساختار مارپیچی به وسیله پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و ساختار ورقه‌ای به وسیله پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی پایدار می‌گردد.

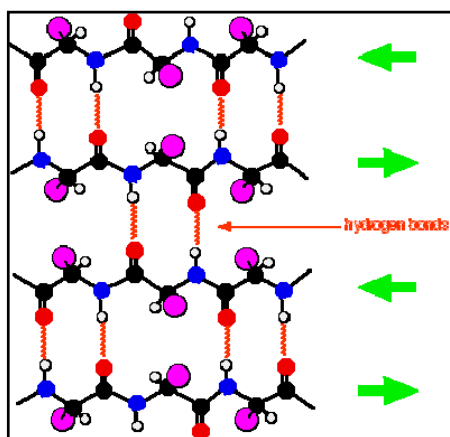


شکل ۲-۸: ساختار مارپیچی هلیکس

-
- 1 - Helix
2 - β - Sheet

مدل هلیکس شامل انتقال ۵ر۴ آنگستروم در هر دور در امتداد محور مرکزی می‌باشد. هر دور کامل از ۳٫۶ر۳ باقی‌مانده‌ی آمینواسید ساخته شده است. الزامی نیست که تمام قسمت‌های پروتئین در آرایش هلیکس کامل باشند و ممکن است فقط بخشی از زنجیر پپتیدی به صورت مارپیچی و بقیه به صورت آرایش‌های کم و بیش نامنظم تر باشند.

پروتئین‌هایی با ساختار هلیکسی ممکن است به دو شکل کروی و رشته‌ای باشند. در ساختار صفحه‌های موازی پیوندهای هیدروژنی نسبت به محور زنجیر پپتیدی عمود هستند. چنین ساختارهایی در حلال‌های آبی نامحلول هستند و در طبیعت به صورت رشته‌ای می‌باشند. ساختار نوع دوم دیگری از پروتئین‌ها شبیه یک ورقه است که در آن چند زنجیر آمینواسید در کنار یک‌دیگر با پیوندهای هیدروژنی به هم متصل شده‌اند. اغلب ویژگی‌های ابریشم را با این ساختار شبه‌ورقه‌ای می‌توان توضیح داد.



شکل ۸-۳- ساختار ورقه‌ای β

۳- شکل تابدار یا تاشده‌ی مارپیچ، ساختار نوع سوم است ساختار سوم پروتئین کرولی است که در آن زنجیر مارپیچ به صورت یک الگوی هندسی معینی تا شده و به هم تابیده شده است. ساختار سوم پروتئین‌ها وقتی ایجاد می‌شود که زنجیرها در یک ساختار فشرده، روی هم قرار بگیرند و به وسیله پیوندهای هیدروژنی، پل‌های دی‌سولفید (S-S) و نیروهای واندروالسی پایدار گردند.

ساختار نوع سوم تشکیل شکل سه‌بعدی می‌دهد. بسیاری از آنزیم‌ها پروتئین‌های کرولی هستند. یک نوع از ساختار سوم در کلاژن که یک بافت لیفی است، یافت می‌شود. سه زنجیر آمینواسیدی که به صورت مارپیچ‌های چپ - دست تابیده شده‌اند و سپس باهم به صورت یک ابرمارپیچ راست - دست تابیده شده است، یک لیف فوق‌العاده محکم ایجاد می‌کند. دسته‌هایی از این الیاف، کلاژن را به وجود می‌آورد.



شکل ۸-۴: ساختار سه‌بعدی پروتئین

۴- ساختار نوع چهارم پروتئین‌ها درجه‌ی تجمع واحدهای پروتئینی است. مولکول‌های بزرگ با وزن مولکولی حدود ۵۰۰۰۰، ممکن است ساختار چهارم را به وسیله‌ی پیوستن زیرواحدها تشکیل

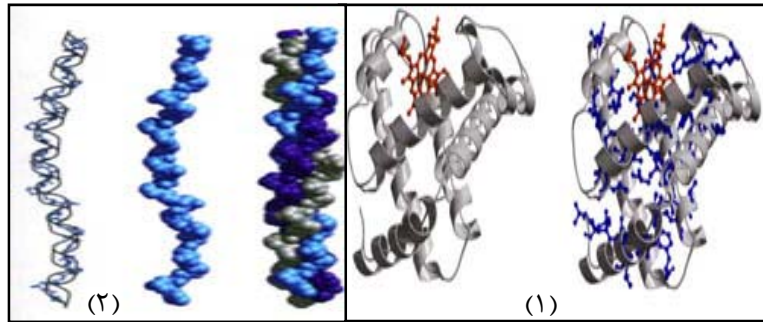
می‌دهند. هموگلوبین انسان که یک پروتئین کروی با وزن مولکولی ۶۸۰۰۰ است، باید چهار زنجیر آمینواسید به‌طور مناسبی تجمع یافته باشند تا هموگلوبین فعالی تشکیل شود. انسولین نیز ترکیبی است که در آن زیرواحدهایی از پروتئین به‌طوری مناسب، در یک ساختار نوع چهارم آرایش یافته‌اند.

برای آن که بدانیم مسأله ساختار در مورد پروتئین‌ها تا چه حد اهمیت دارد، هموگلوبین را در نظر بگیرید. اگر هموگلوبین به علت قرار گرفتن یک آمینواسید نادرست در موضع معین، ساختار نوع اول، دوم، سوم یا چهارم غیرعادی داشته باشد، ممکن است نتواند اکسیژن را در گردش خون منتقل کند. فقط تغییر یک آمینواسید خاص از ۱۴۶ آمینواسید موجود در یک تک‌زنجیر هموگلوبین سبب بیماری کم‌خونی می‌شود. تصور می‌شود که ساختارهای دوم و سوم و چهارم به‌طور مستقیم از ساختار اولیه نشأت می‌گیرند. این بدین معنی است که ترکیب آمینواسیدها خودبه‌خود پایدارترین و ممکن‌ترین نوع ساختار را تعیین می‌کنند.

۸-۳- طبقه‌بندی پروتئین‌ها

پروتئین‌ها را بر اساس شکل سه‌بعدی آن‌ها طبقه‌بندی می‌کنند که به دو شکل رشته‌ای^۱ و کروی^۲ تقسیم می‌شوند. پروتئین‌های رشته‌ای مانند کراتین شامل زنجیرهای پپتیدی هستند که به صورت رشته‌هایی در کنار یک‌دیگر قرار دارند. کلاژن و کراتین از این گروه می‌باشند. پروتئین‌های کروی به‌طور معمول پیچ‌خورده هستند و به صورت مجموعه‌ای فشرده و تقریباً کروی درآمده‌اند. هموگلوبین، میوگلوبین و آنزیم‌ها از نوع پروتئین‌های کروی می‌باشند.

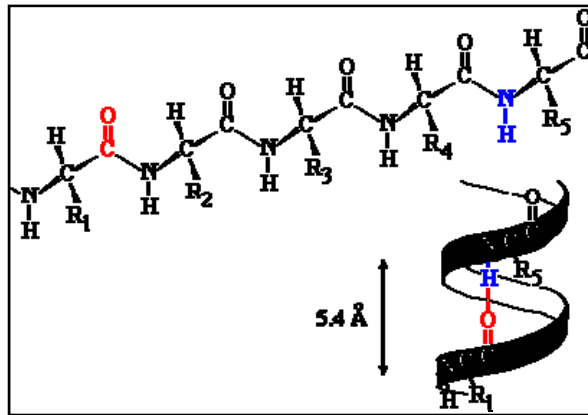
1 - Fibrous proteins
2 - Globular proteins



شکل ۸-۵: (۱) ساختار پروتئین کروی (۲) ساختار پروتئین رشته‌ای

۸-۳-۱- α -کراتین

α -کراتین پروتئین ساختار رشته‌ای است که در پشم، مو، ناخن و پر وجود دارد. مطالعات پرتو ایکس نشان داده است که بخش‌هایی از زنجیر α -کراتین به صورت مارپیچ‌های راست‌دست پیچ خورده‌اند و ساختار دوم شکلی مانند سیم گوشی تلفن پیدا کرده‌اند.

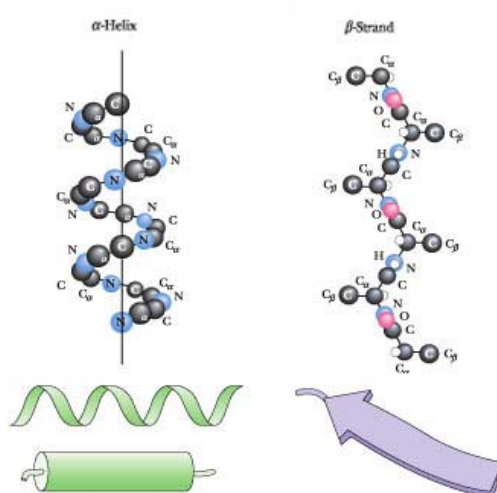


شکل ۸-۶- ساختار α -هلیکس

این مارپیچ به وسیله پیوندهای هیدروژنی بین گروه N-H و گروه‌های کربونیل مربوط به چهار باقی‌مانده‌ی بعدی پایدار شده است. هر یک از پیچ‌های این مارپیچ شامل ۳٫۶ آمینواسید است و فاصله‌ی بین پیچ‌ها (فاصله‌ی بین تکرار) حدود ۵٫۴۰ آنگستروم است. در زنجیر تمام پروتئین‌های کروی بخش‌های مارپیچ وجود دارد.

۸-۳-۲- فیبروئین

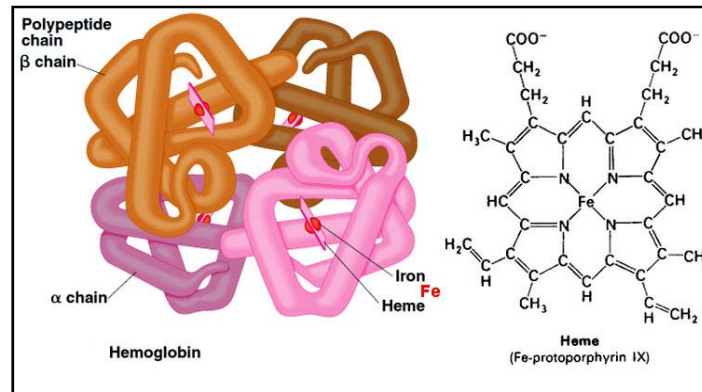
فیبروئین دارای ساختار دوم مرسوم به صفحه‌ی چین‌دار- β است که در آن زنجیرهای پلی‌پپتیدی به وسیله پیوندهای هیدروژنی در کنار یک‌دیگر قرار گرفته‌اند. نواحی کوچک صفحه‌ی چین‌دار- β در پروتئین‌های بافت باعث می‌شوند که زنجیر تاخوردگی داشته باشند و چنین وضعیتی به اندازه‌ی مارپیچ- α متداول نیست.



شکل ۸-۷: مقایسه‌ی ساختار α -هلیکس و صفحه‌ی چین‌دار- β

۸-۳-۳- هموگلوبین

هموگلوبین دارای چهار زنجیر پروتئینی است. دو زنجیره α هر یک با ۱۴۱ باقی مانده و دو زنجیر β هر یک با ۱۴۷ باقی مانده. هر زنجیر دارای گروه هم خاص خود می باشد و ساختمان سوم مشابهی با ساختار سوم میوگلوبین دارد. گرچه برهم کنش ضعیفی بین دو زنجیر α و دو زنجیر β وجود دارد، اما تماس های زیادی بین آمین ها ایجاد می گردد.



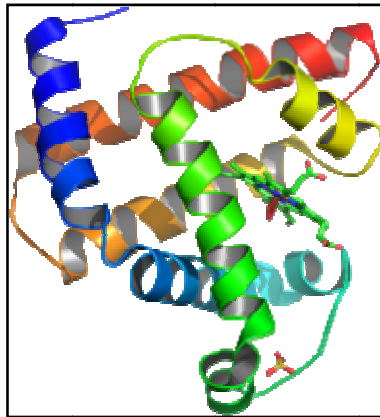
شکل ۸-۸: ساختار هموگلوبین

۸-۳-۴- میوگلوبین

میوگلوبین، یک پروتئین کروی کوچکی شامل ۱۵۳ آمینواسید در یک رشته است که ساختار اولیه میوگلوبین شناخته می شود. میوگلوبین در ماهیچه فعال است، جایی که اکسیژن را ذخیره می کند و هنگامی که مورد لزوم باشد، اکسیژن را رها می نماید. مشاهدات پرتو ایکس توسط سرجان کندرو و ماکس کروتز نشان داده است که میوگلوبین شامل هشت بخش مارپیچی α است که از اتصال آن ها به یکدیگر، ساختار سوم فشرده و تقریباً کروی به دست آمده است. ساختمان سوم دارای خمشی است که به میوگلوبین شکل سه بعدی می دهد.

راستی چرا میوگلوبین چنین شکلی پیدا کرده است؟ نیروهای تعیین‌کننده‌ی ساختار سوم میوگلوبین و سایر پروتئین‌های کروی، همان نیروهای ساده‌ای هستند که در تمام مولکول‌ها صرف نظر از اندازه‌ی آن‌ها، وجود دارند و بیش‌ترین پایداری را به آن‌ها می‌بخشند. برهم‌کنش‌های آب‌گریز (هیدروفوبی) زنجیرهای جانبی هیدروکربنی بر روی آمینواسیدهای خنثی، به ویژه نقش مهمی دارند. آمینواسیدهای دارای زنجیرهای جانبی خنثی و غیرقطبی دارای میل شدیدی به تجمع در بخش هیدروکربن گونه‌ی درونی مولکول پروتئین و دور شدن از محیط آبی دارند. آمینواسیدهای بازی یا اسیدی دارای زنجیرهای اسیدی باردار نیز میل به تجمع در بخش بیرونی پروتئین و حلال‌پوش شدن به‌وسیله‌ی آب را دارند.

تشکیل پل‌های دی‌سولفید، پیوند هیدروژنی و برقرارشدن جاذبه‌های یونی بر روی زنجیرهای گوناگون آمینواسیدی در پروتئین، نقش مهمی در پایداری ساختار نوع سوم دارند.

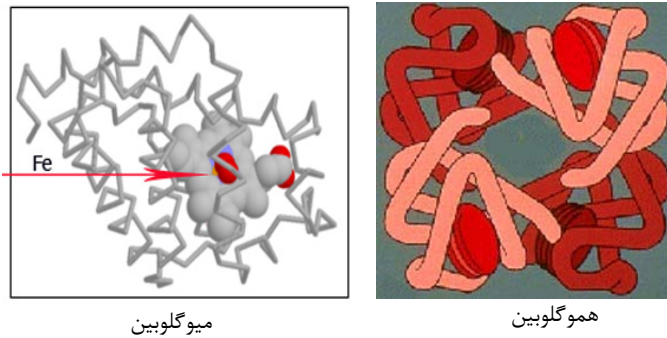


شکل ۸-۹: نمایشی سه‌بعدی از ساختار میوگلوبین

۸-۴- تشابه ساختار هموگلوبین و میوگلوبین

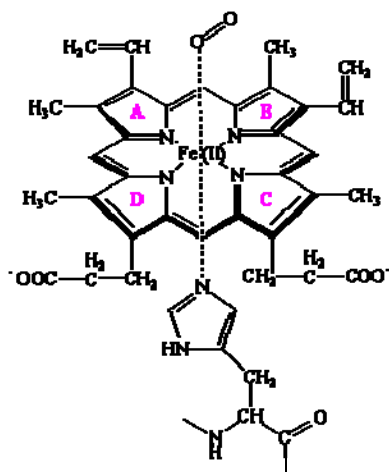
چین خوردن هموگلوبین و میوگلوبین در چندین نمونه‌ی زنده، علی‌رغم ترتیب‌های گوناگون آمینواسید، بسیار مشابه است. این وضعیت نشان می‌دهد که این ساختار سوم ویژه، یک پیکربندی بهینه در اطراف گروه هم است.

آهن هسته‌ی اصلی مولکول‌های هموگلوبین خون و میوگلوبین عضلات را تشکیل می‌دهد و ناقل اکسیژن از خون به بافت‌ها است. آهن برای تشکیل هموگلوبین، میوگلوبین و مواد دیگر اهمیت دارد. لذا ضروری است که روش مورد استفاده‌ی قرار گرفتن آن در بدن درک شود. مقدار کل آهن بدن به‌طور متوسط ۴ تا ۵ گرم است که حدود ۶۵٪ آن به شکل هموگلوبین و ۴٪ آهن به شکل میوگلوبین وجود دارد.



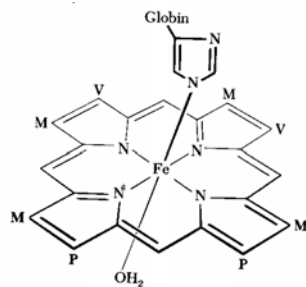
شکل ۸-۱۰: مقایسه‌ی هموگلوبین و میوگلوبین

میوگلوبین در ماهیچه فعال است، جایی که که اکسیژن را ذخیره می‌کند و در زمان لازم، اکسیژن را رها می‌نماید. هموگلوبین در گلبول‌های قرمز خون وجود دارد و انتقال اکسیژن را تسهیل می‌کند. راز توانایی حمل اکسیژن به‌وسیله‌ی میوگلوبین و هموگلوبین در وجود واحد ویژه‌ی غیرپپتیدی موسوم به گروه هم، متصل به پروتئین نهفته است.



شکل ۸-۱۱: چگونگی حمل اکسیژن به وسیله مولکول هم

در هم، حلقه‌های پیرول در پورفیرین به اتم آهن اتصال دارند. این کمپلکس قرمز است و به خون رنگ قرمز ویژه‌ای می‌بخشد. اتم آهن در هم به چهار نیتروژن متصل است که می‌تواند دو گروه اضافی دیگر در بالا و پایین سطح حلقه‌ی پورفیرین اسکان دهد. در میوگلوبین یکی از این گروه‌ها، حلقه‌ی ایمیدازول یک واحد هیستین است که به یکی از بخش‌های مارپیچ- α پروتئین متصل می‌باشد. میوگلوبین و هموگلوبین مثال قابل توجهی را برای چهارمین سطح ساختاری پروتئین‌ها ارائه می‌نماید.



شکل ۸-۱۲: مولکول میوگلوبین

۸-۵- آنزیم‌ها یا جرقه‌های زندگی

مهم‌ترین گروه از پروتئین‌ها هستند که انجام واکنش‌های زیست‌شیمیایی و سرعت بخشیدن به آن‌ها را بر عهده دارند و به همین دلیل این ترکیب‌ها کاتالیزگرهای زیستی نامیده می‌شوند که به‌عنوان کاتالیزگرهای یاخته‌ای نیز معروف هستند. دکتر ادوارد هاول که پزشک و پیش‌گام در پژوهش‌های آنزیمی است، از آنزیم‌ها به‌عنوان **جرقه‌های زندگی** یاد می‌کند. هر سلول دارای بیش از ۱۰۰،۰۰۰ آنزیم است که برای پیشبرد روند سوخت‌وساز بدن لازم هستند. هر روند سوخت‌وساز در هر سطحی وابسته به عمل حیات‌بخش آنزیم است.

آنزیم، یک مولکول بزرگ پروتئینی است که حاوی ویتامین‌ها، آمینواسیدها و مواد معدنی مانند روی، سلنیم، منگنز و مس است. آنزیم‌ها، ترکیب‌هایی هستند که می‌توانند سرعت واکنش را تا حدود 10^7 برابر افزایش دهند. آنزیم مانند یک کاتالیزگر غیرآلی میزان واکنش را با پایین آوردن انرژی فعال‌سازی، تسریع می‌کند. انجام سریع یک واکنش در موقعیت آزمایشگاهی به شرایط ویژه‌ای مانند دما و فشار بالا نیاز دارد. لذا باید در یاخته که شرایط محیطی در آن کاملاً ثابت است و انجام چنین واکنش‌هایی بسیار کند است، سازوکاری دقیق وجود داشته باشد. این عمل به‌وسیله‌ی آنزیم‌ها صورت می‌گیرد.

کاتالیزگرها در واکنش‌ها بدون تغییر می‌مانند، ولی آنزیم‌ها مانند سایر پروتئین‌ها تحت شرایط مختلف پایدار نمی‌مانند. این مواد در اثر حرارت بالا، اسیدها و قلیاها تغییر می‌کنند. کاتالیزگرها تأثیری در تعادل واکنش برگشت‌پذیر ندارند، بلکه فقط سرعت واکنش را زیاد می‌کنند تا به تعادل برسند. آنزیم‌ها با کاهش انرژی فعال‌سازی سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهند.

برخلاف کاتالیزورهای غیرآلی، فعالیت آنزیم اختصاصی است، یعنی هر آنزیم می‌تواند بر سوبسترای مشخصی اثر کند. علت اختصاصی

بودن آنزیم‌ها را باید در ساختار فضایی آن جستجو کرد. بعضی از آنزیم‌ها می‌توانند نه تنها بر روی یک سوبسترای معین اثر کنند، بلکه می‌توانند بر روی تمام موادی که دارای یک عامل شیمیایی هستند، مؤثر باشند.

آنزیم‌ها مولکول‌های پروتئینی هستند که دارای یک یا چند محل نفوذ سطحی (جایگاه‌های فعال) هستند که سوبسترا یعنی ماده‌ای که آنزیم بر آن اثر می‌کند، به این نواحی متصل می‌شود. تحت تأثیر آنزیم‌ها، سوبسترا تغییر می‌کند و به یک یا تعدادی محصول تبدیل می‌شود.

۸-۵-۱- ساختار آنزیم‌ها

آنزیم‌ها ماهیتی پروتئینی دارند و ساختار برخی ساده یعنی از یک زنجیر پلی‌پپتیدی ساخته شده‌اند و برخی دیگر الیگومر هستند. ساختار بعضی از آنزیم‌ها فقط از واحدهای آمینواسید تشکیل یافته است اما تعدادی دیگر برای فعالیت خود نیاز به ترکیب‌های غیرپروتئینی دارند که به نام گروه پروستتیک معروف است و این گروه می‌تواند یک فلز یا یک کوآنزیم باشد و با آنزیم اتصال محکمی را برقرار می‌کنند. بخش پروتئینی آنزیم (بدون گروه پروستتیک) آپوآنزیم نام دارد و مجموع آنزیم فعال از نظر کاتالیزگری و کوفاکتور مربوط به آن هولوآنزیم نام دارد.

۸-۵-۲- تقلیب پروتئین

ساختار سوم یک پروتئین کروی، با ظرافت تمام به وسیله‌ی جاذبه‌های درون‌مولکولی ضعیف فراهم آمده است. اغلب با اندک تغییری در دما و pH، ساختار سوم به هم می‌ریزد و پروتئین تقلیب^۱

1 - Denatured

می‌شود. فرایند تقلیب در چنان شرایط ملایمی صورت می‌گیرد که ساختار اول دست‌نخورده باقی می‌ماند؛ اما ساختار سوم از حالت ویژه‌ی کروی شکل تا می‌خورد و زنجیر به صورتی تصادفی پیچ‌وتاب برمی‌دارد. تقلیب در پروتئین با تغییرهای در خواص فیزیکی و شیمیایی آن همراه است. انحلال‌پذیری به شدت کاهش می‌یابد و تمام فعالیت کاتالیزگری خود را از دست می‌دهند. اگرچه اغلب تقلیب‌ها برگشت‌ناپذیرند، در برخی موارد بازگشت خودبه‌خودی یک پروتئین تقلیب‌شده و پیدایش ساختار سوم پایدار آن مشاهده شده است. بازگشت ساختار سوم با بازگشت تمام فعالیت‌های زیست‌شناختی همراه است.

فهرست منابع

1. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.
2. Cram, D. J.; Cram, Accts. *Chem. Res.* **1978**, 11, 8.
3. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6700.
4. Martell and Smith Critical Stability Constants, vol 5, 1st Supplement, Plenum Press, **1982**, pp 368-370.
5. D. G. Stewart. D. Y. Waddan and E. T. Borrows, *British Patent* **19577**, 85, 229.
6. J. L. Down, J. Lewis, B. Moore and G. W. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 209; *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3767.
7. C. J. Pedersen, *Org. Synth.* , **1988**, Vol. 6: 395.
8. V. J. Gatto, S. R. Miller, and G. W. Gokel. *Org. Synth.; Coll.* **1988**, Vol. 8: 152.
9. P. Rothemund. *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**. 58 (4), 625–627. doi:10.1021/ja01295a027.
10. P. Rothemund. *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**. 57 (10), 2010–2011. doi:10.1021/ja01313a510.
11. A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour and L. Korsakoff. *J. Org. Chem.* 1967, 32 (2), 476–476. doi:10.1021/jo01288a053.
12. Falvo, RaeAnne E.; Mink, Larry M.; Marsh, Diane F. *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 237.
13. Destiny Pharma - XF-73
14. BBC NEWS | Health | Hope for new way to destroy MRSA
15. T.R. Martínez; S. Moyano; Del Río, J. ; *Frechilla, D. Neuroscience Letters*, **2006**, 402, 126-130.
16. S. Bexis, B. D. Phillis; *J. Ong. White., J. M. ; Irrine*, **2004**, 74, 89-96.
17. M. Murray,. *Current Drug Metabolism*, **2000**, 1, 67-84.
18. J.M. Rees and B.S. Worthington-Roberts, *Pediatrics*. **1987**, 79, 218.
19. J.V. Brady,; and M.W. Fischman. *Pharmacol Biochem Behav* **1986**, 25, 577-582.
20. D. Walsh; P. Deeter. and F. A. Sheehan. (Review). *J Palliat Care*, **1994**, 10(1), 14-18.

21. J. Kuehnle; J.H. Mendelson.; and J.G. Bernstein. *Psychopharmacology*, **1976**, 49, 79-84.
22. Nis. Peter. AMPHETAMINE Rising. ABC television documentary. **2004**-01-04.
23. David. Truth about AMPHETAMINE 's unlikely trip from lab to dance floor: Pharmaceutical company unravels drug's chequered past. Guardian Unlimited. **2006**-08-18.
24. R. Harry. & J.C. Cole., *Journal of Psychopharmacology* , **2005**, 19(1), 84-92.
25. Olmer. Grit. "Crossing the Barrier". Scientific American Mind. *June/July* **2006**, 34-39.
26. Jared et al. *Journal of Adolescent Health*, **2002**, 30, 64-72.
27. Matthew. and J. Mendelson. *The Complete Guide. Ed. Julie Holland*. Spring **2001** from www.erowid.com.
28. la Torre. Rafael et al, *J Clin Pharmacol*. **2000**; 49(2), 104-9 .
29. owid. Earth. "Do Antioxidants Protect Against COCAINE. Tolerance. and Neurotoxicity?" *Erowid Extracts*. Dec **2001**; 2, 6-11.
30. "Effects of Salicylate on NICOTINE toxicity in Rats". *Pharmacology Biochemistry and Behavior*. **1997**; Vol. 58, No. 3, 701-708.
31. -Hofmann. Albert. LSD—My Problem Child (McGraw-Hill, **1980**).
32. J.R. Maclean.; D.C. Macdonald.; F. Ogden.; E. Wilby, "LSD-25 and mescaline as therapeutic adjuvants." In: Abramson. H. . Ed. . The Use of LSD in Psychotherapy and Alcoholism. *Bobbs-Merrill*: New York, **1967**, pp. 407-426; Ditman. K.S.; Bailey. J.J. . "Evaluating LSD as a psychotherapeutic agent." pp.74-80; Hoffer. A. . "A program for the treatment of alcoholism: LSD. malvaria. and nicotinic acid." pp. 353-402.
33. S. J. Minogue., *The Medical Journal of Australi*, **1948**, 586-587.
34. Goldsmith. Neal M. (**1995**). " the Multidisciplinary Association for Psychedelic Studies 6 (1). Retrieved A Review of "LSD : Still With Us After All These Years" Newsletter of

35. J.C. Galland, PhD Thesis, Universite' P. et M., Paris 6 (Janvier 1999).
36. Greiner T, Burch NR, Edelberg R (1958). "Psychopathology and psychophysiology of minimal LSD-25 dosage; a preliminary dosage-response spectrum". *AMA Arch Neurol Psychiatry* 79 (2): 208–10.
37. B. Ajami, O. Oeckia, A. Simon & R. Herges, *Letters to nature* , 2003, 819-821.
38. R. E. Dawson , S. F. Lincoln & .C. J .Easton ,The foundations of a light driven molecular muscle based on stilbene and β -cyclodextrin .*Chem. Commun* .doi: 10.1039/b809014a, 2008. (Article)
39. A.Hirsch, M.Brettreich, *Fullerenes: Chemistry and Reactions, Willey VCH Verlag GmbH, 2005.*
40. P.Holister, C.Roman, T.Harper, *Fullerenes, Cientifica Ltd., 2003.*
41. L.K.Panina, V.E.Kurochkin, E.V.Bogomolova, A.A.Evstrapov, N.G.Spitsyna, *Doklady Biological Science, 1997, 357, 530.*

منابع اینترنتی

- 1) <http://www.cipmetalworking.com>
- 2) <http://en.wikipedia.org>
- 3) www.ui.ac.ir
- 4) <http://www.nano.ir>
- 5) www.hamshahri.org/hamnews
- 6) www.mollasadra.persianblog.com
- 7) worldofnano.persianblog.com
- 8) <http://edu.tebyan.net>
- 9) <http://www.police.ir>
- 10) <http://asemandailynews.blogfa.com>
- 11) <http://satcoiran.blogfa.com>
- 12) <http://www.congress60.org>
- 13) <http://www.parsiblog.com>
- 14) <http://www.mavademokhader2.blogfa.com>

- 15) <http://www.jazirehdanesh.com>
- 16) <http://www.gsinet.ir>
- 17) <http://hotsprit.mihanblog.com>
- 18) <http://www.javannewspaper.com>
- 19) <http://mathman.blogfa.com>
- 20) <http://mathestuni.blogfa.com>
- 21) <http://www.karnikan.com>
- 22) <http://forum.p30world.net>
- 23) <http://reyazipooya.persianblog.ir>
- 24) <http://www.cafedexign.com>
- 25) <http://daneshnameh.roshd.ir>
- 26) <http://www.civilmaster.ir>
- 27) <http://www accurapid.com>
- 28) <http://www.parishchemical.com>
- 29) <http://www.usm.maine.com>
- 30) <http://scidiv.bcc.ctc.ed>
- 31) <http://dochost.rz.hu-berlin.de>
- 32) <http://images.google.com>
- 33) <http://www.daviddarling.info>
- 34) <http://www.chembio.uoguelph.ca>
- 35) <http://www.biog1105-1106.org>
- 36) <http://www.sussex.ac.uk>

معرفی کتاب‌های منتشرشده

نشر دعوت تا کنون مجموعه‌ای از کتاب‌های علمی در زمینه‌ی شیمی را به چاپ رسانده است که برای آشنایی با آن‌ها در این‌جا عنوان می‌شود:

۱. شیمی از کلام تا کمال (از دبیرستان تا دکتری)
۲. همراه با کارآگاهان شیمی در هزاره‌ی سوم
۳. تحولی در مواد زیست‌سازگار
۴. چشم‌اندازی در صنعت پوشش
۵. توانایی و هوش NMR و MRI
۶. شیمی در زندگی روزمره و کشف تقلب در مواد غذایی
۷. آزمایش‌های جذاب در شیمی (هیجان را در شیمی تجربه کنید)
۸. سراب (کراک، خلسه‌ی مرگ)
۹. حلقه‌های جادویی در شیمی (رمز پایداری طبیعت)
۱۰. سلاح پنهان (مرگ خاموش)
۱۱. آزمایشگاه شیمی آلی ۲ و سنتز (تهیه‌ی) مواد آلی
۱۲. روش استفاده از متون شیمی
۱۳. آزمایشگاه سبز؛ دفع ضایعات آزمایشگاهی
۱۴. آزمایشگاه جداسازی و شناسایی مواد آلی
۱۵. حقیقت شب قدر و سرنوشت نانو
۱۶. نانوکاتالیزورها
۱۷. آزمایشگاه شیمی و فن‌آوری رنگ
۱۸. آزمایشگاه شیمی و فن‌آوری مواد غذایی
۱۹. آزمایشگاه شیمی آلی ۱
۲۰. کاربرد فراصوت در فن‌آوری نانو
۲۱. کاربرد ریزموج در فن‌آوری نانو