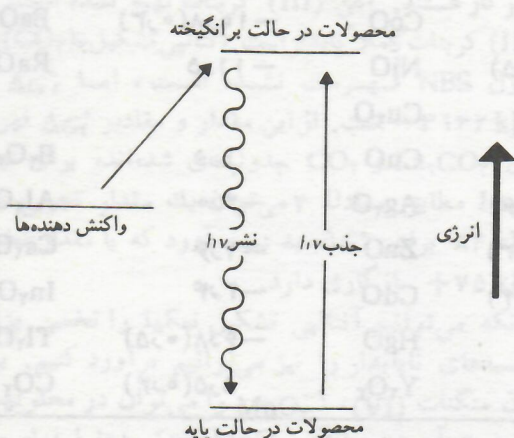


لومینسانس شیمیایی

هیو کارترایت

یک بخش مهم و جالب شیمی، لومینسانس شیمیایی یا تولید «نور سرد» به وسیله یک واکنش است. انجام دادن آزمایشهای لومینسانس شیمیایی ضمن آنکه آسان است زمینه مفیدی برای بحث و بررسی روشهای تجزیه شیمیایی و زیست شیمیایی فراهم می کند.



شکل ۱. تشکیل و تلاشی محصولاتی که در یک واکنش لومینسانس شیمیایی از لحاظ الکترونی برانگیخته شده اند. با جذب انرژی نیز ممکن است از حالت پایه به همین حالت برانگیخته رسید.

$$\Phi = \frac{\text{تعداد فوتونهای منتشر شده}}{\text{تعداد مولکولهای برانگیخته}}$$

Φ معیاری از بازده تبدیل انرژی برانگیختگی به نور می باشد و در اکثر سیستمهای زیست شناختی به نحو قابل توجهی بزرگ است (اگر چه Φ برای لومینسانس شیمیایی کرم شب تاب به حدود یک می رسد، اما نوعاً حدود ۰٫۳ است).

اجزای اصلی اکثر لومینسانس های زیستی، لوسیفیرین و لوسیفراز است. این دو نام در برگیرنده طیف وسیعی از انواع مولکولهاست، ولی نوع ترکیب خاصی را مشخص نمی کند. بنابراین در حالی که تمام لوسیفرازها مولکولهای پروتئینی بزرگی با RMM هایی حدود ۱۵۵ دالتون می باشند، ساختار شیمیایی این ترکیبات از نوعی به نوع دیگر متفاوت است. به همین صورت در حالی که تمام لوسیفیرین هایی که تا کنون شناخته شده اند مولکولهای بالنسبه ساده

تولید «نور سرد» توسط یک واکنش شیمیایی را لومینسانس شیمیایی می نامند. چنین واکنشهایی به طور گسترده در طبیعت انجام می شوند: علاوه بر کرم شب تاب*، بعضی از باکتریها، آغازیان، کرمها و قارچها هم به طریق زیست شناختی نور تولید می کنند که به آن لومینسانس زیستی می گویند. تخمین زده می شود که بیش از نود درصد تمام موجوداتی که در اقیانوسهای عمیق زندگی می کنند لومینسانس زیستی دارند.

در دهه گذشته واکنشهایی که خاصیت لومینسانس شیمیایی دارند به صورت یک وسیله منحصر به فرد برای مطالعه سیستمهای زیست شناختی در خارج و در داخل اندام موجودات زنده و همچنین برای سنجش دقیق شیمیایی بعضی از انواع مواد مرکب و یونهای فلزی توسعه یافته است.

در واکنشهای لومینسانس شیمیایی مقادیر معتدایی انرژی رها می شود، ولی، برخلاف اکثر واکنشهای شیمیایی، تقریباً تمام این انرژی به صورت نور ظاهر می گردد و فقط بخش بسیار کوچکی از آن به گرما تبدیل می شود. به همین دلیل این واکنشها را واکنشهای خود سرد می نامند. امروزه دسترسی به شمارگرهای فوتونی که بتوانند شارهای فوتونی بسیار کم را آشکار نمایند آسان است، از این رو می توان، واکنشهای مذکور را با توجه به نشر لومینسانس شیمیایی، حتی زمانی که ماده مورد تجزیه در حد مقادیر پیکومول وجود دارد، دنبال کرد.

تمام واکنشهای لومینسانس شیمیایی، محصولاتی در حالت برانگیخته تولید می کنند (شکل ۱). این محصول ممکن است با نشر یک فوتون ($h\nu_{em}$) به حالت پایه برگردد، یا انرژی برانگیختگی را از طریق برخوردهای غیر فعالسازی به مولکولهای مجاور خود منتقل کند. نسبت تعداد مولکولهای برانگیخته که فوتون منتشر می سازند به کل تعداد مولکولهای برانگیخته را بهره کوانتومی Φ می نامند.

* لاروسوسک Lampyrus noctiluco

نمایش لومینسانس شیمیایی

نمایش آزمایشهای لومینسانس شیمیایی در کلاس درس ویا سالن سخنرانی آموزنده است و به سادگی انجام می شود. لومینسانس شیمیایی کرم شب تاب را به کمک دم کرم شب تاب و یا مواد استخراج شده از آن، آدنوسین ۵' - تری فسفات (ATP) و یک محلول بافر مناسب می توان نمایش داد. به هر صورت، مواد زیست شیمیایی گران اند و به همین دلیل دستور کار دو آزمایش ارزاتر که به یک اندازه مؤثرند، در اینجا داده می شود.

۱- ۴g سدیم هیدروکسید را در یک لیتر آب حل کنید (محلول ۱M NaOH) به آن ۱۵g ربه لومینول اضافه کنید و خوب بهم بزنید. به ۲۰۰ میلی لیتر از این محلول، در یک بشر، به سرعت چند میلی لیتر محلول تجزاتی سفیدکننده یا محلول ۵% سدیم هیپوکلریت اضافه کنید. در موقع مخلوط شدن محلولها یک نور درخشان لحظه ای (یک ثانیه) ظاهر می گردد. اضافه کردن بیشتر ماده سفیدکننده سبب تولید نور بیشتری می شود، تا اینکه تمام لومینول مصرف شود.

۲- در داخل یک بطری دهان گشاد مواد شیمیایی زیر را وزن کنید:

۴g هموگلوبین (نوع گرد شده گاوی آن ارزاتر است)،
۳۰g تری سدیم فسفات، ۵g لومینول، ۴g سدیم پرورات،
۳۰g شکر متیلور.

درب بطری را بسته و محتوی آن را با چرخاندن و برگرداندن بطری خوب بهم بزنید. ۱۰g از این مخلوط را به ۶۰۰ میلی لیتر آب موجود در داخل یک ارلن مایر بزرگ اضافه کنید، درب آن را بسته و خوب تکان دهید تا حل شود. یک لومینسانس درخشان با طول عمر چندین دقیقه تولید می گردد. اگر نمایش در اتاق تاریک انجام شود، مؤثرتر خواهد بود.

رنگ نور تولید شده در هر دو نمایش را می توان با اضافه کردن مقدار کمی از فلئورسین (نور سبز) یا رودامین B (نور قرمز - صورتی) به محلول سدیم هیدروکسید - لومینول یا به ۱۰g از مخلوط جامد، تغییر داد. درحالی که مخلوط نمایش شماره ۲ برای چندین ماه در جای خشک و خنک پایدار می ماند، محلول نمایش شماره ۱ باید در روزی که به کار برده می شود، تهیه گردد. البته مقادیر مواد داده شده در هر نمایش ممکن است در صورت لزوم بیشتر و یا کمتر باشد.

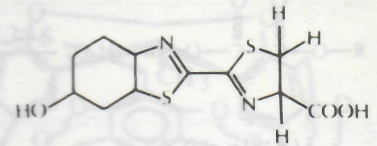
لومینول در pH ۱۰ الی ۱۱ یعنی شرایطی که برای کاربرد بسیاری از مواد زیست شیمیایی محیط قلیایی شدیدی است، بیشترین بازده تابش را دارد. علاوه براین، بهره کوانتومی نشر لومینول بیست الی سی بار کمتر از بهره کوانتومی اکثر سیستمهای طبیعی لومینسانس است. با وجود این، لومینول ارزان است و به همین دلیل در حال حاضر در سنجشهای لومینسانس شیمیایی کاربرد فراوانی دارد.

لوسیفیرین کرم شب تاب

[۴، ۵-دی هیدرو-۲-

(۶'-هیدروکسی بنزتiazول-۲'-یل)-

تiazول-۴-کربوکسیلیک اسید]



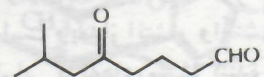
لوسیفیرین باکتریایی

[تتراد کانال]



لوسیفیرین کرم خاکی

[۵-اکسو-۷-متیل اکتانول]



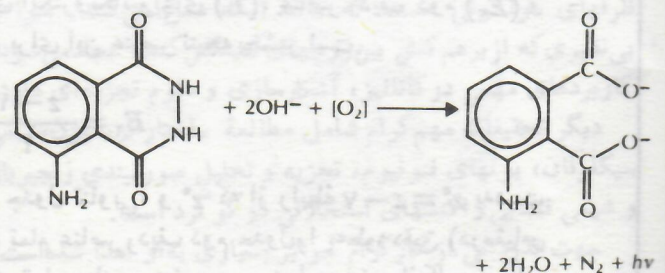
شکل ۲. بعضی از انواع لوسیفیرین ها

و کوچکی می باشند (شکل ۲) تشابه کمی بین ساختار شیمیایی لوسیفیرین های استخراج شده از منابع مختلف وجود دارد.

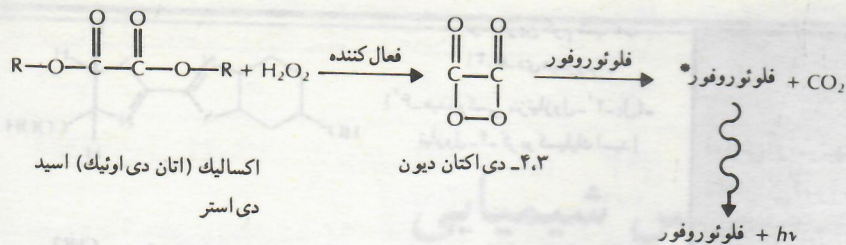
لومینسانس شیمیایی سنتزی

بسیاری از سیستمهای لوسیفیرین - لوسیفراز برای تولید نور نیاز به حضور اکسیژن، پروکسید، یا یونهای فلزی دارند. این امر، پایه ابداع چند روش سنجش بسیار حساس برای مولکولهای ATP، NADH، Mg^{2+} ، پروکسید، پروکسیداز، گلوکوز و سایر مولکولهای مهم زیست شناختی بوده است. چنین روشهایی این امتیاز برجسته را دارند که اغلب می توانند با کمترین اختلال در فرایندهای زیست شیمیایی معمولی در نمونه های زنده به کار برده شوند.

متأسفانه واکنشگر لوسیفیرین - لوسیفراز مورد نیاز باید از منبع مناسبی در طبیعت استخراج شود و این عمل فرایندی خسته کننده و گران است؛ به همین دلیل کوشش فراوانی به عمل آمده است تا مولکولی که خاصیت لومینسانس شیمیایی داشته باشد و بتواند جانشینی برای لوسیفیرین - لوسیفراز باشد، از طریق سنتز تولید شود. نخستین جانشین مؤثر برای ماده شیمیایی طبیعی مذکور لومینول [۵-آمینو-۲،۳-دی هیدرو-۱،۴-فتالازیندیون] بود (شکل ۳). لومینول در محیطهای فاقد پروتون فقط به اکسیژن و یک باز قوی برای تولید نور نیاز دارد و در محیطهای پروتون دار مثل آب، به یک باز و یک عامل اکسنده قوی و یکی از دو عامل اکسیژن یا پروکسید نیازمند است.



شکل ۳. واکنش لومینول در محیط بی پروتون



اکسالیك (اتان دی اونیك) اسید
دی استر

شکل ۴. لومینسانس شیمیایی پروکسی اکسالات: نشر نور توسط فلوئورفور تولید می شود. انتخاب این رنگینه به منظور نشر نور با رنگ مورد نظر است.

$h\nu$ + فلوئورفور

مکانیسم

خاصیت لومینسانس شیمیایی پروکسی اکسالات اولین بار در سال ۱۹۶۳ گزارش شد. تجزیه اگزالیك اسید (اتان دی اونیك اسید) دی استر در حضور هیدروژن پروکسید، به کمک ماده فعال کننده ای مثل لیتیم سالیسیلات یا تری اتیل آمین انجام می گیرد. دیون به شدت ناپایداری که از این عمل تولید می گردد، خود نور منتشر نمی کند؛ بلکه به دو مولکول CO_2 تبدیل می شود و انرژی خود را به یک فلوئورفور منتقل می کند و این فلوئورفور برانگیخته به نوبه خود انرژی دریافتی را به صورت فوتون از دست می دهد (شکل ۴).

چون برای انجام این واکنش یک حلال آلی مورد نیاز است، این واکنش در سیستمهای زیستی به طور گسترده به کار برده نشده است. اما، این واکنش برای هر نوع مولکول سنتزی که خاصیت لومینسانس شیمیایی داشته باشد با بیشترین بهره کوانتومی ($\Phi \sim 0.3$) انجام می شود و رنگ تابش منتشر شده را می توان با انتخاب یک فلوئورفور مناسب قابل تنظیم کرد. این سیستم که به طور گسترده ای توسط مؤسسه سیانامید آمریکا بررسی شده است موارد استفاده تجارتي وسیعی پیدا کرده است.

سؤال اصلی در لومینسانس شیمیایی این است که چرا یک واکنش شیمیایی در حالی که احتمالاً می تواند یک مولکول را در حالت پایه تولید کند، آن را در حالت برانگیخته تولید می کند؟ جواب مسلماً پیچیده است و هنوز هم به طور کامل روشن نگردیده است. در

بسیاری از واکنشهای لومینسانس شیمیایی، گونه ای که نور تابش می کند حتی در حالت پایه هم ناپایدار است و بعد از انتشار واکنشهای دیگری انجام می دهد. بنابراین، شناسایی گونه های منتشر کننده نور آسان نیست. مع هذا، به نظر می آید که نشر نور خیلی سریع است و احتمالاً در طول مدت یک ارتعاش مولکولی تنها صورت می گیرد. این بدان معنی است که واکنش اصلی یک واکنش تک مولکولی و احتمالاً ساده از قبیل گسسته شدن گرمایی دیوکتانهاست. ارتباط بین پیچیدگی مرحله اصلی و بهره کوانتومی لومینسانس شیمیایی هنوز مشخص نیست، اما به نظر می آید که نشر سریع یک فوتون برای اجتناب از تلف شدن انرژی از طریق برخورد با سایر مولکولها و در نتیجه کاهش بهره کوانتومی، ضروری است.

از تحقیقاتی که در دست اقدام است ممکن است درک بهتری از این فرایند که توسط آن محصولات در حالت برانگیخته تولید و سپس متلاشی می شوند، حاصل آید. این امر، به نوبه خود بسط دامنه روشهای سنجش حساس را در حوزه مسائل فراگیرتر شیمیایی و زیست شناختی ممکن می سازد.

ترجمه کاظم کارشا

● Chemiluminescence

Hugh Cartwright

Education in Chemistry, May 1985

الکترون گاتیوی: قاعده ای ذهنی

الکترون گاتیوی نظریه ای بسیار سودمند در شیمی است. این نظریه، اساساً به «تفسیر» و یا پیشگویی ماهیت پیوند شیمیایی، با استفاده از تفاوت میان دو عدد ساده، کمک می کند: این اعداد الکترون گاتیویهای اتمهای شرکت کننده در پیوند مورد نظر می باشند.

هدف از این یادداشت پیشنهاد قاعده ذهنی ساده ای برای الکترون گاتیویهای (E)، عناصر ردیف دوم (E_2) و سوم (E_3) جدول تناوبی است. کاربرد اندیشه الکترون گاتیوی برای این عناصر نتیجه بخشتر است.

$$E_2 = \frac{z-1}{2} \quad \text{و} \quad E_3 = \frac{z^*-1}{3}$$

z عدد اتمی عنصر، ۲ و ۳ به ترتیب، عناصر ردیف دوم و سوم جدول تناوبی، و z^* که از رابطه $z^* = z - \gamma$ به دست می آید، یک عدد اتمی مؤثر است. فرمول E_2 الکترون گاتیویهای تمام عناصر ردیف دوم جدول را به طور دقیق (در مقیاس پائولینگ) پیشگویی می کند. مقادیر حاصل از فرمول E_3 برای تمام عناصر ردیف سوم جدول، به غیر از کلر، همواره ۱٫۰ یا ۲٫۰ واحد بزرگترند. برای عنصر اخیر، عدد پائولینگ دقیق به دست می آید.

ترجمه افسانه صدی

● Journal of Chemical Education, November 1987.